



APLICAÇÃO DO MODELO DE ARRHENIUS PARA A PREVISÃO DO TEMPO DE VIDA DE TERMOPLÁSTICOS DE ENGENHARIA

Elisabete Maria Saraiva Sanchez

Instituto de Química – UNICAMP e Instituto de Ciências Biológicas e Química – PUCCAMP
Caixa Postal 6088 – 13083-970 – Campinas – SP – betesan@iqm.unicamp.br

Clodoaldo Saron

Instituto de Química – UNICAMP – saron@iqm.unicamp.br

Resumo

A aproximação de Arrhenius tem sido utilizada há muitos anos para extrapolar dados de envelhecimento térmico acelerado para condições de temperaturas menores, referentes à aplicação do material e estimar o seu tempo de vida útil. Esse modelo pode ser assumido quando o processo de degradação é predominado por uma reação química que determina a velocidade da reação.

Nesse trabalho foram avaliados os termoplásticos de engenharia policarbonato (PC), politereftalato de butileno (PBT) e a blenda PC/PBT. Corpos de prova para ensaios de tração (ASTM D638) e impacto (ASTM D256) foram envelhecidos em estufas com circulação de ar em três temperaturas. As propriedades de alongamento na ruptura, resistência ao impacto e índice de amarelecimento e de fluidez foram avaliadas em quatro tempos de envelhecimento.

O PBT apresentou uma boa correlação entre o tempo de vida médio em função da temperatura, permitindo a estimativa do seu tempo de vida útil em longo prazo. A blenda PC/PBT mostrou uma boa correlação apenas para o índice de fluidez. Já o PC não apresentou correlações satisfatórias em nenhuma das propriedades analisadas. Esse fato pode ser atribuído a mudanças físicas (annealing), ocorridas em uma das temperaturas em que o material foi envelhecido (150°C) e mudanças no mecanismo de degradação da blenda a 170°C.

Palavras-chave: *Policarbonato, Politereftalato de butileno, Blenda PC/PBT, Envelhecimento térmico, Modelo de Arrhenius.*

1. INTRODUÇÃO

Ensaio acelerados são usados para se obter informações rápidas do tempo de vida de produtos e materiais e de processos degradativos. As condições de envelhecimento acelerado são mais severas que as condições normais de uso e portanto, reduzem o tempo de experimento. Esses resultados são então extrapolados para condições normais. Os ensaios acelerados são aplicados para se obter informações de várias condições de interesse observadas durante o uso. Podem ser reproduzidos nas unidades de teste altos níveis de temperatura, radiação luminosa, voltagem, pressão, vibração, ciclos, carga, etc., ou algumas combinações de situações encontradas no uso normal. O uso de determinadas variáveis de aceleração, como são chamadas essas condições, para um produto ou material específico são geralmente estabelecidas pela aplicação.

A aplicação da equação de Arrhenius para a previsão do tempo de vida de polímeros a baixa temperatura, a partir de dados obtidos a altas temperaturas, parece bastante simples, porém essa

extrapolação nem sempre é válida. Alguns materiais mostram desvios de linearidade a baixas temperaturas, como por exemplo, o polipropileno não estabilizado (Gugumus, 1999).

O modelo de Arrhenius é baseado em uma relação entre a velocidade da reação e a temperatura, por isso é geralmente utilizado para materiais que degradam e quebram como resultado de um processo químico (Nelson, 1971).

A equação para a velocidade da reação é dada pela Eq. (1).

$$k = D \exp (-E/RT) \quad (1)$$

onde,

k = velocidade específica da reação

E = energia de ativação (assumida constante), em J/mol

R = 8,314 J/mol/K

T = temperatura absoluta, em Kelvin

D = fator de frequência, uma quantidade que é assumida constante e que depende do número de colisões das moléculas da reação que produzem a deterioração química.

O cálculo da previsão do tempo de vida do material pode ser feito a partir da equação de Arrhenius. A meia vida L de um material com relação a uma determinada propriedade de interesse é assumida ser inversamente proporcional à velocidade da reação química. Desta consideração é possível obter uma equação que é baseada diretamente da Eq. (1), através da aplicação de \log_{10} em ambos os termos da equação (Machado, *et al.*, 1996):

$$\text{Log} (L) = \text{constante} + ((E/RT)/2,303) \quad (2)$$

A Eq. (2) possui a forma algébrica de uma equação de reta:

$$M(x) = A + BX \quad (3)$$

onde,

M (x) = log (L) = medida do log de meia vida

X = 1/T

A = constante característica da amostra, do método utilizado e da propriedade em análise

B = E/(2,303 R), constante que possui as mesmas dependências de A.

Os coeficientes A e B são estimados a partir da regressão linear da curva obtida com dados experimentais ou pelo método de mínimos quadrados.

Para a obtenção dos dados experimentais é necessário que o material seja submetido ao envelhecimento térmico em pelo menos três temperaturas diferentes e em intervalos de tempo determinados, sejam feitas medidas das propriedades de interesse que determinarão a vida útil do material. Com os dados de perda percentual de propriedade e do tempo de envelhecimento são montadas curvas de \log_{10} do tempo de envelhecimento em função da perda percentual da propriedade, obtendo-se uma reta de regressão linear para cada temperatura de envelhecimento (ANSI/IEEE, Std 101-1987).

Nas retas obtidas, a perda de propriedade correspondente a 50% equivale à meia vida do material na temperatura em questão. Assim, dos valores de \log_{10} do tempo de envelhecimento correspondente a 50% de perda de propriedade de cada reta em função do inverso das temperaturas em que o experimento foi conduzido, obtêm-se uma outra reta, cuja equação de regressão linear equivale à Eq. (3) (ANSI/IEEE, Std 101-1987).

A partir da Eq. (3) é possível estimar o tempo de meia vida para qualquer temperatura, desde que esteja dentro ou próximo do intervalo de temperaturas em que o experimento foi conduzido.

Teoricamente, a Eq. (3) é válida apenas para reações químicas simples. Em processos de degradação, diversas reações secundárias podem acontecer, porém se estas não forem dominantes, a aplicação da equação de Arrhenius deve ser válida. Na maioria das situações práticas a equação de Arrhenius é válida. O material também não deve apresentar mudanças morfológicas, como cristalização ou fusão, e transições vítreas que possam alterar o mecanismo e velocidade do processo degradativo (George, 1995).

Nesse trabalho avaliou-se a aplicabilidade do modelo de Arrhenius para o PC, o PBT e a blenda PC/PBT, envelhecidos termicamente analisando-se as propriedades mecânicas de tração e impacto e os índices de amarelecimento e de fluidez.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Os termoplásticos utilizados, PC (Lexan 923 AR), PBT (Valox 325 – 1001) e a blenda PC/PBT (Xenoy XD 1950 N – 721288), foram gentilmente cedidos pela GE Plastics South America na forma de corpos de prova (ASTM D256 e D 638) moldados por injeção, foram envelhecidos em estufas com circulação de ar em três temperaturas diferentes, sendo analisados quatro tempos de envelhecimento. Foram avaliados 10 corpos de prova para cada análise realizada.

Os ensaios de tração foram realizados segundo a norma ASTM D638 utilizando-se uma célula de carga de 2000 kgf. A velocidade de ensaio foi 50 mm/min e o equipamento utilizado foi a máquina de ensaios Kratos K2000 MP.

A resistência ao impacto foi determinada segundo a norma ASTM D256 (Izod com entalhe), à temperatura ambiente no equipamento TMI Testing Machines Inc. 43-01.

O índice de amarelecimento para o PBT não pigmentado foi determinado com o equipamento MacBeth Color-eye, segundo as especificações da norma ASTM D1925.

O índice de fluidez foi determinado segundo a norma ASTM D1238 no Plastômetro DSM MI3.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Figuras (1-3) mostram o comportamento da propriedade de alongamento na ruptura em função do tempo de envelhecimento, em diferentes temperaturas, para o PC, o PBT e a blenda PC/PBT, respectivamente (Sanchez *et al.*, 1997).

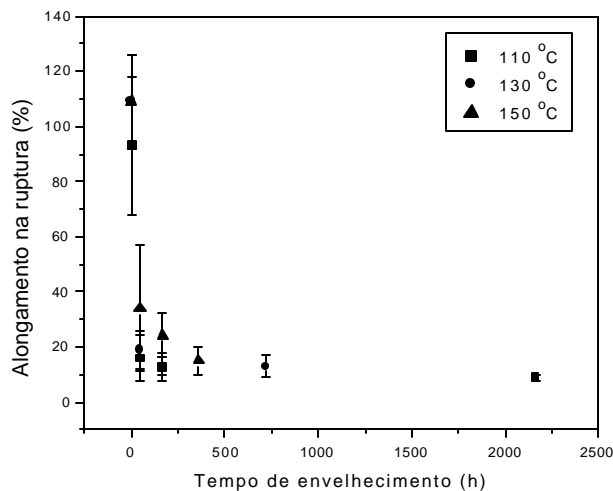


Figura 1. Alongamento na ruptura do PC em função do tempo de envelhecimento.

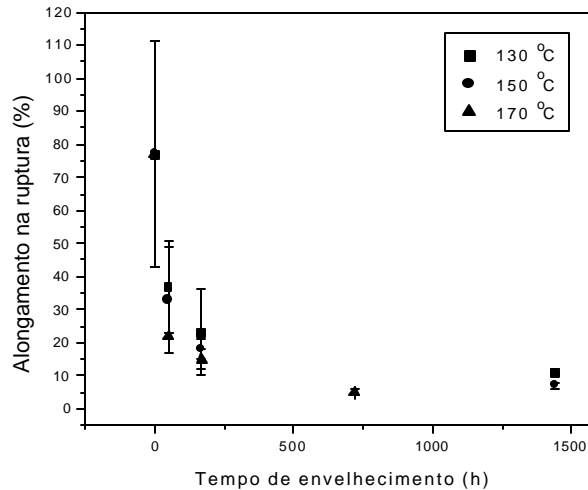


Figura 2. Alongamento na ruptura do PBT em função do tempo de envelhecimento.

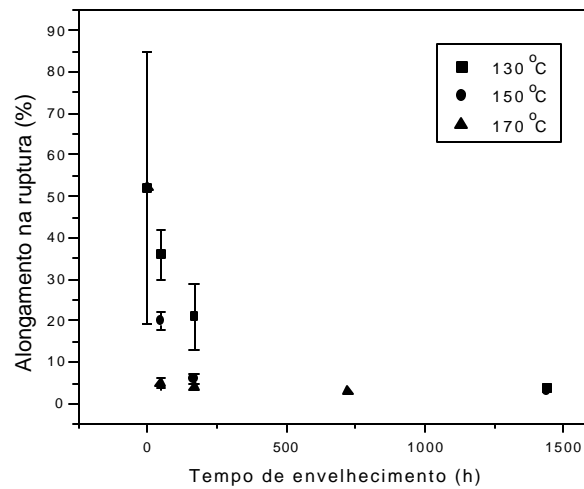


Figura 3. Alongamento na ruptura do PC/PBT em função do tempo de envelhecimento.

Para todos os materiais utilizados verificou-se uma diminuição acentuada do alongamento já nas primeiras horas de envelhecimento, tendendo à perda completa dessa propriedade. Porém, o PC envelhecido a 150°C, apresentou uma variação menos significativa que nas demais temperaturas. Como o modelo de Arrhenius prevê que a variação de propriedades deve ser proporcional ao aumento de temperatura, os resultados obtidos, para o PC não permitiram a aplicação do modelo. Isso se deve ao fato que essa temperatura é muito próxima da temperatura de transição vítrea do PC, causando um efeito de recozimento e aliviando as possíveis tensões ocasionadas durante o processamento do material. O PC/PBT envelhecido a 170°C apresentou uma queda de alongamento muito drástica nas primeiras horas, que pode ser associada a mudanças no mecanismo de degradação, também não permitindo a aplicação do modelo. Porém a variação do índice de fluidez da blenda mostrou boa correlação com o modelo para as temperaturas de 110, 130 e 150°C. O PBT mostrou boa correlação também para a resistência ao impacto e para os índices de amarelecimento e fluidez.

O primeiro passo para a aplicação do modelo de Arrhenius é a construção de curvas que relacionam o \log_{10} do tempo de envelhecimento em função da perda de propriedade. A Fig. (4)

ilustra essa relação para o alongamento na ruptura obtido para o PBT e para o índice de fluidez da blenda PC/PBT.

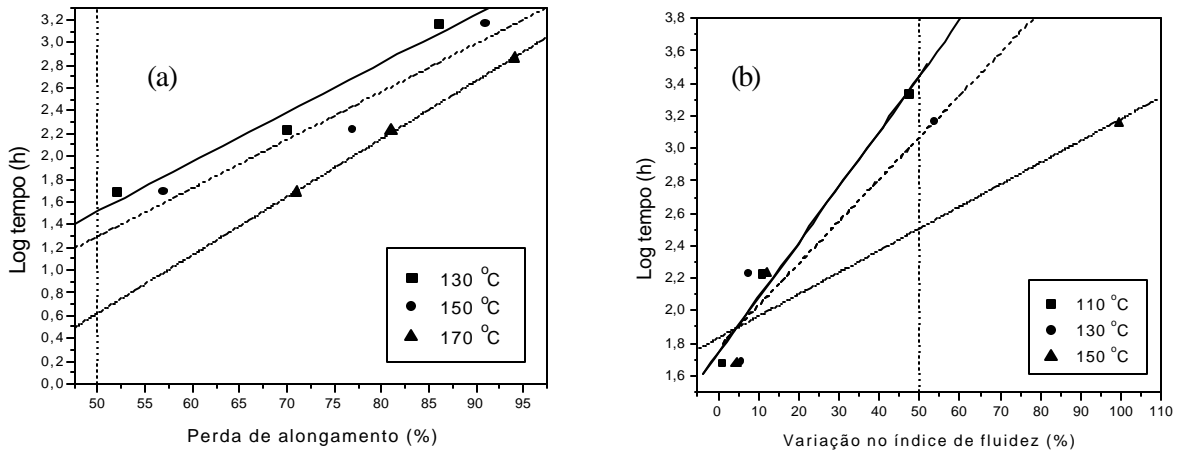


Figura 4. Curvas de Log do tempo em função da perda de alongamento para o PBT (a) e em função da variação do índice de fluidez para a blenda PC/PBT (b).

A Fig.(5) refere-se às curvas de meia vida para o alongamento na ruptura do PBT e o índice de fluidez do PC/PBT em função do inverso da temperatura e são obtidas a partir dos valores referentes a 50% de perda de propriedade para cada temperatura de envelhecimento conforme indicado nas setas verticais tracejadas da Fig. (4).

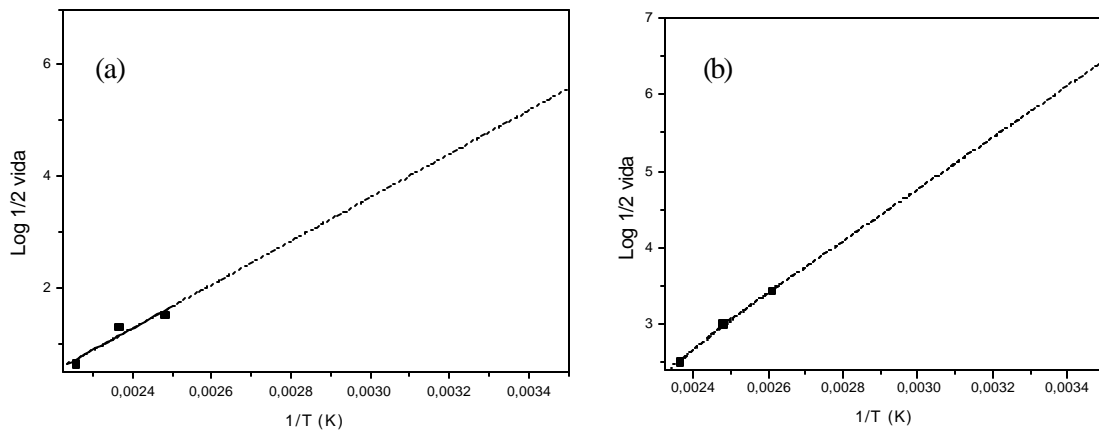


Figura 5. Previsão de meia vida para o alongamento na ruptura do PBT (a) e para o índice de fluidez do PC/PBT (b).

Figura (6) mostra as curvas de meia vida do PBT obtidas para a resistência ao impacto e para o índice de amarelecimento.

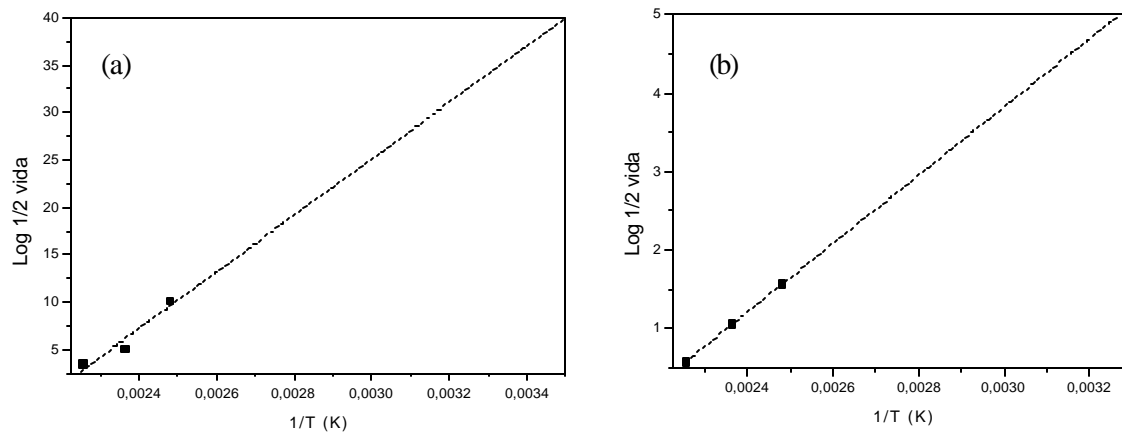


Figura 6. Previsão de meia vida para a resistência ao impacto (a) e para o índice de amarelecimento (b) do PBT.

A partir das equações de regressão linear das curvas das Figuras (5 e 6) é possível estimar o tempo de meia vida dos materiais em relação às propriedades analisadas para temperaturas menores que podem representar situações de aplicação do material. Na Tab. (1) são apresentados alguns valores estimados para propriedades do PBT e do PC/PBT.

Tabela 1. Tempo de meia vida em dias previsto para as temperaturas de 40 e 60 °C.

Propriedades	PBT		PC/PBT	
	40°C	60°C	40°C	60°C
Alongamento na ruptura	1044	174	-	-
Resistência ao impacto	∞	∞	-	-
Índice de amarelecimento	2114	287	-	-
Índice de fluidez	∞	∞	11524	2375

A estimativa para o tempo de meia vida dos materiais avaliados é muito dependente da propriedade analisada. Observa-se que o alongamento na ruptura e o índice de amarelecimento do PBT são mais sensíveis à temperatura que a resistência ao impacto e o índice de fluidez. Em temperaturas próximas da ambiente a estimativa para a resistência ao impacto e para o índice de fluidez tende a valores muito altos, por isso considerados como infinito (∞) na Tab. (1), ou seja, essas propriedades não são afetadas na faixa de temperatura próxima à ambiente.

O índice de fluidez da blenda PC/PBT é mais afetado nas temperaturas avaliadas que o PBT puro, mostrando que em temperaturas próximas da ambiente esse material tem um tempo limite de aplicação. O alongamento na ruptura e a resistência ao impacto da blenda não foram avaliados, pois não houve boa correlação.

4. CONCLUSÕES

O PBT é um material cuja maioria das propriedades analisadas permitiu a utilização do modelo de Arrhenius para a estimativa do tempo de vida. Para a blenda PC/PBT foi possível estimar o tempo de vida apenas para o índice de fluidez a baixas temperaturas.

A impossibilidade de se utilizar o modelo de Arrhenius a partir da avaliação das propriedades do PC nas temperaturas de envelhecimento utilizadas, mostra a importância da

escolha de uma faixa de temperatura adequada, evitando a ocorrência de processos físicos como recozimento ou químicos como alteração do mecanismo de degradação.

Para um mesmo material observou-se que o tempo de vida é bastante dependente da propriedade avaliada e, portanto dependente da aplicação.

A aplicação do modelo de Arrhenius para a previsão do tempo de vida de materiais poliméricos pode ser bastante útil desde que se faça uma escolha cuidadosa das condições experimentais.

5. AGRADECIMENTOS

À GE Plastics South America, à FAPESP e à Fundação CPqD.

6. REFERÊNCIAS

- ANSI/IEEE Std 1001-87, 1988, “IEEE Guide for the Statistical Analysis of Thermal Life Test Data”, Proc. IEEE Conf. on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, New York, pp. 7-28.
- George, G. A., 1995, “Weathering of Polymers”, Mater. Forum, Vol. 19, pp. 145-161.
- Gugumus, F., 1999, “Effect of Temperature on the Lifetime of Stabilized and Unstabilized PP films”, Polymer Degradation and Stability, Vol. 63, pp. 41-52.
- Machado, L. D. B., Chierice, G. O., Matos, J. R., 1996, Anais da Associação Brasileira de Química, Vol. 45:4, pp. 191-196.
- Nelson, W., 1971, “Analysis of Accelerated Life Test Data – Part I: The Arrhenius Model and Graphical Methods”, IEEE Transactions on Electrical Insulation, Vol. EI-6, pp. 165-181.
- Sanchez, E. M. S., Angelini, J. M. G., Gisolfi, P. C., 1997, “Avaliação da Degradação Térmica de Termoplásticos de Engenharia: 1. Policarbonato – PC”, *Anais do 4º Congresso Brasileiro De Polímeros - Associação Brasileira De Polímeros - CD*.
- Sanchez, E. M. S., Angelini, J. M. G., Gisolfi, P. C., Noronha, F., 1997, “Avaliação da Degradação Térmica de Termoplásticos de Engenharia: 2. Poli (tereftalato de butileno) – PBT”, *Anais do 4º Congresso Brasileiro De Polímeros - Associação Brasileira De Polímeros - CD*.
- Sanchez, E. M. S., Angelini, J. M. G., Gisolfi, P. C., 1997, “Avaliação da Degradação Térmica de Termoplásticos de Engenharia - 3. Blenda PC/PBT”, *Anais do 4º Congresso Brasileiro De Polímeros - Associação Brasileira De Polímeros - CD*.

7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no trabalho.

EVALUATION OF ARRHENIUS MODEL APPLICATION TO PREDICT LIFETIME OF ENGINEERING THERMOPLASTICS

Elisabete Maria Saraiva Sanchez

Instituto de Química – UNICAMP e Instituto de Ciências Biológicas e Química – PUCCAMP
Caixa Postal 6088 – 13083-970 – Campinas – SP – betesan@iqm.unicamp.br

Clodoaldo Saron

Instituto de Química – UNICAMP – saron@iqm.unicamp.br

Abstract

Arrhenius equation has been used for many years to predict the lifetime of polymer samples at low temperature from data generated at high temperature. The Arrhenius model is based on a theoretical relationship between chemical reaction rates and temperature. Thus it is commonly used for products and materials that degrade and fail as the result of a chemical process.

In this work, the engineering thermoplastics polycarbonate (PC), poly (butylene terephthalate) (PBT) and PC/PBT blend were aged in ovens with air circulation at three different temperatures. Tensile properties, impact resistance, melting flow index and yellowness index were evaluated at four aging times.

A good correlation between the middle lifetime and the temperature was found for PBT, allowing the lifetime prediction at smaller temperatures. The blend PC/PBT showed a good correlation only for the melting flow index. PC didn't show any apparent correlation for the analyzed properties. Physical changes (annealing) which occurred at 150°C for the PC and change of the blend degradation mechanism at 170 °C might be responsible for this behavior.

Keywords. *Polycarbonate, Poly (butylene terephthalate), PC/PBT blend, Thermal ageing, Arrhenius model.*