Efeitos do envelhecimento sobre as propriedades fisicas equímicas dos corpos de prova de PEAD

5.1 Envelhecimento de um polímero

O envelhecimento de um polímero se refere a qualquer processo físico ou químico produzido pela interacção entre o material e um ambiente físico ou químico (temperatura, umidade, poluentes líquidos ou gasosos, fontes de radiação, etc...). Ao nível molecular esse fenômeno pode modificar a estrutura química do material, sua composição ou mais simplesmente sua morfología. Estas mesmas mudanças podem implicar, ao nível macroscópico, diferentes efeitos como a evolução da geometria do material ou a alteração de suas propriedades mecânicas, elétricas, químicas ou térmicas [83].

Assim, o envelhecimento dos polímeros é as vezes sinônimo de degradação. Por isso, esse tema tem uma fundamental importância na ciência dos materiais porque a mudança das características físicas e/ou químicas diminui o tempo de vida útil de uma peça polimérica em serviço. [84, 85, 86]. Além disso, conhecer os diferentes mecanismos é indispensável para prevenir, controlar ou prognosticar o modo e o momento de falha.

5.1.1 Mecanismos de envelhecimento

Os diferentes fenômenos de envelhecimento podem ser clasificados em dois tipos. O primeiro define os processos que afetam a estrutura química do polímero, e por tal razão são denominados envelhecimentos químicos.

A outra família de envelhecimento compreende mecanismos que não tocam à integridade das cadeias polimérica e são qualificados de físicos.

5.1.1.1 Envelhecimento químico

Inclui fenômenos variados que apresentam um ponto comum: induzem a quebra de cadeias moleculares e a formação de macro-radicais.

- A oxidação corresponde ao ataque e a reacção do oxigênio presente na atmosfera ou em um líquido e que induz a produção de unidades secundárias chamadas peróxidos e hidroperóxidos.
- A degradação térmica de um polímero é provocada por uma temperatura T excessiva. De fato, todas as ligações químicas constitutivas de um polímero, apresentam uma dada energía. Se a energia térmica (relacionada à temperatura T pela la ley de Boltzmann E=k.T) é maior que a energia de uma ligação, esta última se quebrará. Pouco a pouco o peso molecular diminui realizando um fenômeno semelhante a uma despolimerização. As ligações mais fracas são as ligações C-H e N-H (E ≅ 390 kJ/mol) enquanto as mais resistentes são as ligações C=C dos grupos aromáticos (E ≅ 650 kJ/mol).
- A lei de Planck nos indica que as ondas electromagnéticas caracterizadas por uma freqüência de radiação v, têm uma energia E (E = h.v, onde h é a constante de Planck). Como no caso da degradação térmica, a quebra da cadeia macromolecular será obtida sempre que a energia da radiação ultrapasse a de uma ligação constitutiva. Assim, os raios UV, caracterizados por ter uma freqüência alta (v = 1.2x10¹⁵ Hz) são muito agressivos com os polímeros [87, 88].

É bem sabido que os polímeros são susceptíveis a degradação proveniente de intemperismo. O fenômeno de degradação é baseado em uma combinação dos diferentes modos descritos anteriormente. Quer dizer, uma associação de uma oxidação pela ação do oxigênio atmosférico com uma fotodegradação envolvendo fótons de luz ultravioleta solar. Além disso, estas reações podem ser aceleradas por temperaturas elevadas causadas pelo calor proveniente do sol mas também pela presença de tensões (aplicadas externamente ou tensões residuais do processo de conformação) [89, 90, 91].

5.1.1.2 Envelhecimento físico

 A difusão de um líquido dentro da matriz polimérica é um primeiro exemplo de envelhecimento físico. As moleculas do líquido são difundidos dentro do espaço existente entre as cadeias poliméricas, que é conhecido como volumen livre (Figura 5.1).



Figura 5.1: Representação esquemática de difusão de um líquido dentro de um polímero

A difusão do solvente no polímero depende de diferentes fatores:

a) Morfología do polímero

A difusão é relacionada com o espaço livre do polímero. Então, diminui com o grau de cristalinidade do polímero (caso dos polímeros termoplásticos semicristalinos) o com o grau de reticulação (caso das borrachas e dos polímeros termofixos).

b) Polaridade da cadeia polimérica

A polaridad de um polímero está relacionada com a assimetria da estrutura molecular. Um polímero polar têm uma esqueleto químico assimétrico que induz um volumen livre importante. Assim, os polímeros polares são mas sensíveis ao fenômeno de difusão de um líquido que os polímeros apolares caracterizados por uma estrutura simétrica e um volumen livre reduzido.

c) Interação líquido-polímero

A interação entre um polímero é um líquido pode ser estimada pela equação de Flory-Huggins:

$$\chi_{sp} = \frac{V}{RT} (\delta_{5} - \delta_{P})^{2} + \chi_{s}$$
 (1)

onde:

- χ_{sp} : coeficiente de interação que traduz a afinidade de um polímero
 (P) com um solvente (S).
- V : volumen molar do solvente,
- R : constante dos gases perfeitos,
- T : temperatura (K),
- δ_s : parâmetro de solubilidade do solvente,
- δ_p : parâmetro de solubilidade do polímero,
- χ_s : termo de entropía (\cong 0.34).

A equação acima nos mostra que a uma temperatura fixa, o coeficiente de interação depende ante todo da diferença dos parâmetros de solubilidade do solvente e do polímero. A regra prática é simples: se a diferença entre os parâmetros é pequena, a afinidade líquido-polímero será alta e o fenômeno de difusão do líquido dentro da matriz polimérica será favorecido. Sim a diferença $\left|\delta_{\rm p} - \delta_{\rm s}\right| >> 0$, a difusão será, ao contrário, reduzida. Experiências de difusão da luz sobre um polímero em solução permitem a determinação empírica dos parâmetros de solubilidade do solvente e do polímero. Mas, é muito prático calcular esses parâmetros utilizando a teoria das contribuções dos grupos de Van Krevelen [92]

De maneira geral a velocidade de difusão das moleculas do solvente dentro do polímero depende de vários fatores externos tais como a temperatura (de acordo com a lei de Arrhenius a velocidade de difusão aumenta com a temperatura). A espessura do material tem também importância como é descrito na lei de Fick (anexoII).

Dentro de uma formulação polimérica, aditivos (plastificante, lubrificante, pigmento) podem migrar do centro do corpo de prova ate a sua superficie pela ação de um líquido (fenômeno de extração) ou de um gás (evaporação). Se esta **perda de aditivos** obedece a um processo inverso do mecanismo descrito anteriormente, as bases teóricas são iguais. Por exemplo, os polímeros de alta cristalinidade serão menos sensíveis que os polímeros amorfos devido ao volumen livre. Além disso, a temperatura poderá acelerar o fenômeno de perda de aditivos.

5.1.2 Metodología geral proposta para o envelhecimento do PEAD

O objetivo final de nossa pesquisa é avaliar o comportamento físicoquímico do PEAD em contato com derivados de petróleo. Os corpos de prova do PEAD caracterizado no capitulo II, foram separados em 4 grupos. Sabemos que dois fluidos modelos foram selecionados para realizar o envelhecimento: o líquido diesel permitirá examinar o efeito dos grupos aromáticos presentes no petróleo, enquanto o uso do Marcol permitirá avaliar a influência das unidades parafínicas. Por outro lado, duas temperaturas (20 °C e 50 °C) servirão para analisar a ativação térmica do envelhecimento. Cada grupo de amostras foi imerso em potes de vidro contendo um líquido modelo e foram fechados hermeticamente. Esses mesmos potes foram colocados em estufas para permitir a definição de um meio termo-químico especifico (tabela 5.1). As análises de envelhecimento foram realizadas até um tempo de 150 dias.



Figura 5.2: Imagen das amostras e do forno empregado para o evelhecimento

		Líquido de imersão	
		Marcol	Diesel
Temperatura	20 °C	x	x
	50 °C	x	x

Tabela 5.1: Parâmetros térmico-químicos de envelhecimento

A apresentação sucinta dos diferentes mecanismos do envelhecimento dos polímeros, proposta anteriormente, demostra que caracterizar o modo de falha de um material polimérico pode ser complexo. Em particular, é necessário combinar diferentes técnicas experimentais para descrever e compreender a natureza exata dos fenômenos implicados.

5.2 Avaliação do envelhecimento do PEAD mediante gravimetria

5.2.1 Preâmbulo

As analises espectroscopicas por FTIR apresentadas anteriormente no capitulo II demonstraram semelhanças fortes entre as estruturas químicas dos líquidos modelos com a do PEAD. Assim, é razoavél imaginar que a primeira ilustração do envelhecimento será detetada pela difusão do líquido dentro do volume do polímero. Esse fenômeno implicará um inchamento e um aumento da massa do corpo de prova. Para avaliar a quantidade de líquido absorbido pelo polímero, escolhemos utilizar a metodologia da gravimetria (Anexo I). Ela consiste em medir regularmente a masa M_w de um corpo de prova em função do tempo de imersão a uma temperatura dada (20 ou 50°C). Para obter resultados mais significativos temos que representar a variação relativa de massa e se utilizará a equação a seguir:

$$M_{s}(\%) = \frac{M_{w} - M_{o}}{M_{o}} \times 100$$
 (2)

onde :

M_w é a massa do polímero (PEAD) com o solvente

e M_o a massa inicial do PEAD.

A velocidade do aumento da massa relativa e o valor da masa limite M_∞ permitirão avaliar o nível de interação polímero-líquido. Por exemplo, uma afinidade forte entre o polímero e o líquido se traduz por um aumento de massa rápido e um valor de masa limite alta. A exploração mas rigorosa dos resultados segundo o formalismo da lei de Fick, descrita no anexo II, dará muitas informações para quantificar a difusão do líquido dentro da matriz polimérica.

5.2.1 Protocolo experimental

Para limitar as incertezas dos resultados das análises de gravimetria, selecionamos 4 corpos de prova, que nos serviram de referência ao longo de toda a fase de envelhecimento. As amostras foram pesadas em intervalos regulares de tempo com uma balança analítica de precisão de 0,0001g. Para obter dados gravimetricos confiáveis, uma metodologia rigorosa foi adoptada para cada medida:

- os corpos de prova foram retirados do fluído após de um determinado tempo de envelhecimento,
- 2. realizou-se a secagem dos corpos de prova com papel absorvente,
- 3. Posteriormente as amostras foram deixadas ao ar livre por 20 minutos. Este tempo de exposição ao ar foi determinado colocando uma amostra sobre um papel absorvente dentro da balança analítica. Uma vez obtido o peso exato fixamos a tara. Após poucos segundos observamos que o peso diminuía. Essa diminuição de peso deve-se à volatilização do solvente que ainda ficou na superficie da amostra. Passados 20 minutos, o peso da amostra ficou quase estável, o que significaria que o solvente da superfície desapareceu. Então, consideramos que esse seria o tempo necessário para que o solvente da superfície da amostra desapareça. Assim, apenas fica o solvente que foi difundido dentro da amostra,
- Em seguida, pesam-se as amostras para assim obter dados sobre a variação de massa das amostras em função do tempo.

5.2.3 Descripção dos resultados gravimétricos do PEAD no Diesel

A Figura 5.3 ilustra as curvas gravimétricas do PEAD imerso no diesel por um período de envelhecimento total de 150 dias a diferentes temperaturas, 50 e 20 °C. Como suposto anteriormente mediante as análises de FTIR, a difusão do diesel dentro do PEAD pode ser qualificada de importante devido à semelhança das estruturas químicas.

A 50 °C, o aumento relativo de massa do PEAD é significativo até 9 dias de envelhecimento e é devido à absorção do diesel pelo PEAD. A massa chega a um valor limite (8,4%) depois de 14 dias de imersão. Esse ponto crítico corresponde ao principio do fenômeno chamado "saturação". Ou seja, a quantidade máxima de fluido que o PEAD pode absorver. Este valor não pode

ser infinito porque está relacionado ao volume livre presente no polímero. O fenômeno de saturação é também qualificado de "equilibrio", porque o líquido absorvido não fica estático. Se estabelece uma circulação contínua com o líquido que envolve o PEAD.



Figura 5.3: Análise gravimétrica do PEAD-Diesel, a 50 e 20 °C em 150 dias de envelhecimento

Um novo fenômeno aparece depois de 45 dias de imersão: a massa relativa diminui de maneira significativa para chegar á valor de 6,8%. Diferentes hipóteses podem ser propostas para explicar este redução, seja um fenômeno de desorpção do solvente pelo PEAD, seja um fenômeno de solubilização de cadeias macromoleculares. A confrontação futura dos diferentes resultados obtidos por outras técnicas permitirá saber qual dessas hipóteses é válida.

Globalmente, os mesmos fenômenos podem ser observados no caso do PEAD envelhecido a 20 °C. Contudo, a influência determinante da temperatura é notável. De fato, a cinética de absorção do líquido é mais lenta. Em particular, se o fenômeno de saturação a 50 °C é obtido depois de 14 dias, no caso do envelhecimento a 20 °C é observado somente a partir de 45 dias de imersão. O valor da massa relativa ao punto de equilibrio é tambem menor a 20 °C, pois está perto de 6,8% contra 8,4% a 50 °C.

Diferentes fatores podem explicar que o envelhecimento a 50 °C apresenta maior intensidade. Em particular, a difusão do líquido será mais rápida porque a viscosidade do diesel diminui com o aumento de temperatura.

O volume livre maior do PEAD a 50 °C, dado pela dilatação da amostra, participa também da acelerão do fenômeno. Estes aspectos estão incluídos na lei de Fick que supõe uma ativação térmica do fenômeno de difusão [93, 94]. Por outro lado, pode-se notar que a redução da massa relativa começa mais tarde a 20 °C que a 50 °C (respectivamente 84 dias contra 45 dias). Apresenta também uma amplitude menor.

5.2.4 Análise de gravimetria do PEAD no Marcol 52®

A Figura 5.4 ilustra as curvas obtidas na análise de gravimetria do PEAD imerso no Marcol 52[®] nas temperaturas de 20 °C e 50 °C.



Figura 5.4: Analise gravimétrica do PEAD-Marcol 52[®] em 150 dias de envelhecimento.

Observando as curvas de gravimetria do Marcol 52[®], podemos perceber a mesma influência da temperatura que a descrita anteriormente no

caso do Diesel. A taxa de absorção dos corpos de prova imersos em Marcol 52[®] a 50 °C é maior quando comparada com a taxa observada a 20 °C.

De fato, a 50 °C, a difusão acontece nos primeiros 35 dias de envelhecimento e alcança o limite máximo de absorção no dia 44 (fenômeno de saturação ou equilíbrio). A 20 °C, o valor da massa aumenta mais lentamente com o tempo de imersão no Marcol. O ponto de equilibrio é mais difícil de ser determinado mesmo depois 150 dias de envelhecimento. No entanto, pode ser estimado razoavelmente perto de 4%.

O resultado o mais notável é a ausencia da redução da massa relativa mesmo para grandes tempos de exposição do PEAD ao Marcol. Esta diferença de comportamento com o Diesel é muito importante e será discutida mais tarde sobre a base de novas informações.

5.2.5 Análise comparativa das gravimétrias do PEAD

A Figura 5.5 reúne as curvas gravimétricas do PEAD imerso nos diferentes líquidos a temperatura de envelhecimento de 20 °C. As diferenças entre os dos meios de envelhecimento aparecem então de maneira muito nítida. A afinidade do PEAD com o Diesel é muito mais marcante que com o Marcol, seja ao nível da velocidade de difusão ou do valor máximo do ganho de massa.



Figura 5.5: Efeito da natureza do líquido modelo sobre a gravimétria do PEAD a 20 °C.

O mesmo comportamento pode ser observada a 50 °C (Figura 5.6). Observamos que com os mesmos tempos de imersão e temperatura de envelhecimento, o Diesel tem uma maior difusividade, com um ganho de massa em função do tempo maior que o Marcol 52[®]. Em outras palavras, podemos dizer que o solvente Marcol 52[®] é menos agressivo que o Diesel a qualquer temperatura estudada.



Figura 5.6: Efeito da natureza do líquido modelo sobre a gravimétria do PEAD a 50 °C

Os diferentes dados experimentais foram analisados usando-se o modelo de Fick. Em particular, na parte inicial das curvas, o ganho de peso do corpo de prova ($M_t = M_w-M_o$) é proporcional à raiz quadrada do tempo t de envelhecimento. Esta particularidade permite afirmar que a absorção do fluido é um processo controlado por difusão. Então, nessa mesma região, o coeficiente de difusão é definido por:

$$\mathsf{D} = \frac{\pi}{4} \frac{\mathsf{L}^2}{\mathsf{t}} \left(\frac{\mathsf{M}_{\mathsf{t}}}{\mathsf{M}_{\infty}} \right) \tag{3}$$

onde M_{∞} é o ganho de peso máxima (ponto de saturação)

A equação (3) é equivalente a:

$$\left(\frac{\mathsf{M}_{\mathsf{t}}}{\mathsf{M}_{\infty}}\right) = \sqrt{\mathsf{t}} \times \frac{2}{\mathsf{L}} \sqrt{\frac{\mathsf{D}}{\pi}} \tag{4}$$

Assim, o coeficiente de difusão será avaliado traçando as variações de M_t/M_{∞} vs \sqrt{t} pela determinação da inclinação P da reta:

$$\mathsf{D} = \frac{\pi \times (\mathsf{P} \times \mathsf{L})^2}{4} \tag{5}$$

A representação esquemática dos dados de M_t/M_{∞} vs \sqrt{t} para o envelhecimento do PEAD em Diesel e em Marcol são ilustradas, respectivamente, nas Figuras 5.7e 5.8.



Figura 5.7: Determinação prática dos coeficientes de difusão do Diesel no PEAD a 50 e 20 °C.



Figura 5.8: Determinação prática dos coeficientes de difusão do Marcol no PEAD a 50 e 20 °C.

Os valores dos diferentes coeficientes de difusão obtidos são apresentados na Tabela 5.2. De maneira muito lógica, os dados demostram que a uma mesma temperatura o coeficiente de difusão do Diesel é muito mais elevado que o valor especifico do Marcol. Além disso, o quociente (Diesel/Marcol) parece quase independente da temperatura. Ao final, o efeito acelerado da temperatura é tambem bem destacado.

	Diesel	Marcol 52	Diesel/Marcol
D a 20°C (10 ⁻¹² m ² .s ⁻¹)	1,06	0,207	5,3
D a 50°C (10 ⁻¹² m ² .s ⁻¹)	8,76	1,54	5,7

Tabela 5.2: Valores dos coeficientes de difusão do Diesel e Marcol/PEAD a 20 e 50 °C.

Para avaliar a significado científico dos coeficientes de difusão dos líquidos modelos no PEAD, foi feita uma pesquisa na literatura científica para obter elementos de comparação. Na tabela 5.3, foram reunidos os dados relativos à difusão de água no polipropileno PP. Este exemplo foi escolhido porque o PP tem uma estructura semelhante à do PEAD. Além disso, a porcentagem máxima de água que o PP pode absorver é facilmente encontrada na literatura.Esse

valor é próximo de 0.05%, ou seja, é um valor muito menor que os valores de saturação obtidos com os fluidos modelos e o PEAD. Além disso, o coeficiente de difusão da água é mais baixo (tabela 5.3). Conseqüentemente, a ordem de grandeza de nossos resultados parecem estar corretos.

	Água no PP
D a 20°C (10 ⁻¹³ m ² .s ⁻¹)	1,4
D a 50°C (10 ⁻¹³ m ² .s ⁻¹)	3,5

Tabela 5.3: Valores dos coeficientes de difusão de água no PP a 20 e 50 °C [95].

De acordo com as informações obtidas pelas análises FTIR, a difusão dos líquidos Diesel e Marcol no PEAD não são surpreendentes porque os fluidos e o polímero apresentavam semelhanças importantes nas suas estruturas químicas. Em contrapartida, a maior afinidade do Diesel é mais inesperada porque este líquido é constituído de unidades aromáticas que são normalmente mais volumosas que as unidades parafínicas. Além disso, não devemos esquecer que o Diesel foi também o único líquido capaz de induzir a redução da massa do PEAD depois do ponto do saturação. Para compreender melhor este particularidade, é necessário prosseguir nossas experiências com uma outra técnica: a termogravimetria.

5.3 Analise Termogravimetrica do PEAD envelhecido.

5.3.1 Preâmbulo

A termogravimetria (TGA) consiste em registrar a perda da massa de uma amostra durante um aumento de temperatura (em geral 10°C/min). Assim, permite, por exemplo, registrar as temperaturas de degradação de um polímero ou mais simplesmente o teor de um produto volátil (umidade, solvente...) No âmbito de nossa pesquisa, as experiências de TGA foram realizadas sobre os corpos de prova envelhecidos nas condicões térmicas e químicas anteriormente descritas (anexo I).

5.3.2 Caracterização por TGA do PEAD envelhecido no Diesel 20 °C

A Figura 5.9, apresenta a curva termogravimétrica do PEAD envelhecido durante 35 dias em Diesel a 20 °C. Nesta figura ilustramos também a curva termogravimétrica do PEAD antes do envelhecimento, que nos servirá como referência para assim poder analisar o teor de solvente sorvido durante a etapa de envelhecimento. Além disso, a curva termogravimétrica do Diesel nos servirá de base para poder determinar a faixa de temperaturas na qual o diesel volatiliza.



Figura 5.9: Curvas TGA do PEAD imerso no Diesel (ref e 35 dias de envelhecimento a 20 °C).

A curva termogravimétrica do PEAD envelhecido 35 dias no Diesel a 20 °C mostra uma perda de massa de 6,2%, entre as temperaturas de 58 a 250 °C.

Esta última temperatura está muito próxima da temperatura onde o Diesel desaparece totalmente.Então, parece evidente de interpretar esta primeira perda de massa como sendo característica da evaporação do Diesel difundido no polímero. Ao mesmo tempo, podemos notar que a temperatura do degradação do PEAD envelhecido 35 dias, não é afetada pela presença inicial do Diesel. De fato, a aceleração da degradação ocorre a 429 °C contra 434 °C no PEAD-referência.

A Figura 5.10 ilustra agora a análise termogravimétrica do PEAD envelhecido 84 dias no Diesel a temperatura de 20°C. A eliminação completa do Diesel, medida a 250°C é um pouco mais importante que a 35 dias. Isso está em bom concordância com as dados de gravimetria. Mas, é muito importante observar que a temperatura de degradação da amostra envelhecida se desloca para maiores temperaturas.

O ponto de aceleração da degradação térmica é medido a 449 °C contra 434 °C para o PEAD-referência. Temos que lembrar que para as mesmas durações de envelhecimento (t > 80 dias), a gravimetria tinha mostrado uma redução da massa do PEAD depois do ponto de saturação.

Duas hipóteses foram propostas. Por um lado, a desorpção do solvente e por outro lado, a solubilização e a extração de cadeias de baixa peso molecular pelo Diesel. Os resultados de TGA validam este último mecanismo. De fato, nesse caso, o PEAD se degradará a maior temperatura pois só ficam as grandes cadeias caracterizadas por uma maior estabilidade térmica.

Esse mecanismo está também de acordo com os resultados das análises reológicas do PEAD, que mostraram que o polímero apresentou inicialmente uma ampla distribuçao de massas macromoleculares.



Figura 5.10: Curvas TGA do PEAD imerso no Diesel (ref e 84 dias de envelhecimento a 20 °C).

As outras análises por TGA do PEAD envelhecido no Diesel em tempos maiores mostram, de novo, o aumento da temperatura de degradação do polímero. Assim, confirman a ocorrência do fenômeno de solubilzação e a extração das unidades poliméricas pequenas contidas no PEAD.

5.3.3 Comparação das TGA do PEAD envelhecido no Diesel a 20 e 50 °C

A Figura 5.11 apresenta uma análise comparativa das curvas termogravimétricas do PEAD imerso no Diesel a 20 e 50 °C com um mesmo tempo de envelhecimento (35 dias). Estes resultados ilustram a influência da temperatura no envelhecimento PEAD-Diesel. De fato, podemos observar que o teor de perda do PEAD-Diesel a 50°C (7,7%) é maior que a perda de massa do PEAD-Diesel a 20 °C (6,2%).



Figura 5.11: Curvas termogravimetricas comparativas do PEAD-Diesel a 20 e 50 °C

Este fenômeno é devido a que o coeficiente de difusão do Diesel a uma temperatura de 50°C é maior do que a 20 °C, de modo que uma maior quantidade de fluido é absorvida quando a temperatura é aumentada. Observese, entretanto, que a aceleração do processo de degradação foi afetado de maneira sensível. Se o valor do PEAD a 25 °C é semelhante ao do PEAD de referência, a curva especifica do PEAD envelhecido a 50 °C apresenta uma inflexão a maior temperatura. Os resultados gravimetricos da figura 5.3 nos mostram que o fenômeno de solubilização/extração a 50 °C acontece em um tempo de imersão próximo a 35 dias. A ligeira translação da temperatura de degradação térmica do PEAD envelhecido no Diesel a 50°C é de novo caracteristico da eliminação das unidades poliméricas de baixo peso molecular.

5.3.4 Comparação das TGA do PEAD envelhecido no Marcol a 20 e 50 °C

A Figura 5.12 apresenta as curvas termogravimétricas do envelhecimento do PEAD no Marcol a 20 °C e 50 °C para um mesmo periódo de envelhecimento (84 dias). A ativação térmica do fenômeno de difusão é de novo claramente mostrada. O nível de solvente eliminado é maior a alta temperatura (7.1% a 50 °C contra 4.7% a 20 °C). Mas, ainda em um tempo de imersão longo, não é posível detectar qualquer deslocamento da temperatura de degradação do PEAD. O fluido Marcol não apresenta a faculdade de solubilizar o polietileno ao contrario do Diesel. Esse resultado está em boa concordância com as informações de gravimetria.



Figura 5.12: Curvas TGA do PEAD-Marcol a 20 e 50 °C (84 dias)

5.3.5 Análise TGA comparativa do PEAD envelhecido em Marcol e Diesel

A Figura 5.13 ilustra as curvas termogravimétricas do envelhecimento do PEAD a 20°C nos dois fluídos. Os dados das análises de termogravimetría demonstran a superioridade da difusão do Diesel no PEAD em comparação do Marcol. Porém, os resultados indicam também que o começo do pirólise do PEAD está se deslocado para

temperaturas mais altas após a exposição no Diesel. Esta evolução nos mostra que só este líquido pode solubilisar e extrair cadeias de baixo peso molecular do PEAD.



Figura 5.13: Curvas termogravimetricas comparativas do PEAD depois imersão no Diesel ou Marcol a 20 °C

As mesmas conclusões podem ser propostas a 50 °C (Figura 5.14). Como precisado no capitulo II, as difusões do Diesel e do Marcol dentro do PEAD eram muito prováveis devido à semelhença das estruturas químicas dos fluidos com a do polímero. Baseando-nos em elementos meramente teóricos, teríamos prognosticado que o processo de difusão do diesel teria sido mais lento que o do Marcol. Porém, no mesmo capitulo II, a análise comparativa das curvas TGA dos líquidos modelos mostrou que o Diesel é feito de uma grande variedade de espécies químicas (lineares ou aromáticas). Esses resultados estão em acordo

com dados da literatura que detalham que o Diesel so possui 32 % (v/v) de grupos aromáticas, 67,7 % de estructuras lineares e 0,3 % de enxofre [96]. Além disso, essas moléculas apresentam um peso molecular mais baixo que as moléculas constituintes do Marcol. Assim, é lógico observar que o PEAD apresenta uma maior afinidade com o Diesel que com o Marcol. Em outras palavras, as pequenas moléculas no Diesel são responsáveis pela maior difusão assim como pelo fenômeno de solubilização-extracção das cadeias macromoleculares de baixo peso molecular.



Figura 5.14: Curvas termogravimetricas comparativas do PEAD depois imersão no Diesel ou Marcol a 20 °C.

5.4 Caracterização FTIR da estrutura química do PEAD envelhecido.

5.4.1 Preâmbulo

Como demonstrado no capitulos II e III, a espectroscopia FTIR permite analisar a composição química de um material. Além da simples indentificação dos grupos químicos constitutivos, a mesma técnica é muito útil para pesquisar as mudanças estruturais dentro da cadeia polimérica. No âmbito de nosso trabalho sobre o envelhecimento do PEAD, nos pareceu importante examinar, ao nível molecular, os efeitos causados pela imersão do PEAD em Diesel e Marcol.

5.4.2 Analise FTIR do PEAD envelhecido no Diesel e no Marcol

Os resultados de gravimetria e TGA anteriormente descritos mostraram que o envelhecimento do PEAD no Diesel a temperatura de 50 °C foi importante. Em particular, dois fenômenos foram detectados, a saber: a difusão do Diesel no polietileno, seguida por um proceso de solubilização e extracção das cadeias poliméricas de baixo peso molecular.

Em complemento, análises estruturais das amostras envelhecidas foram realizadas por espectroscopia de FTIR. Essas analises nos permitiram conhecer as posíveis mudanças na morfologia química do polímero devidas ao efeito do envelhecimento.



Figura 5.15: Espectros infravermelhos do PEAD-Diesel 50°C durante o envelhecimento

A Figura 5.15 ilustra os espectros de absorbância FTIR obtidos com o PEAD envelhecido no Diesel a 50 °C em diferentes intervalos de tempo a uma temperatura de 50°C. Como mencionado no capitulo II, os fluidos empregados para o envelhecimento apresentam um espectro FTIR semelhante ao do PEAD. Mas, existem três regiões onde o sinal do espectro do diesel difere um pouco ao do PEAD. A primeira se situa na região de número de onda de 2980 a 2950 cm⁻¹, a segunda entre 1360 a 1380 cm⁻¹, e a última a 800 e 600 cm⁻¹.

Na Figura precedente, podemos observar claramente dois efeitos:

- Primeiramente, não foi possivél observar mudanças no sinal do espectro do polímero após de ter sido envelhecido, quer seja pelo líquido de imersão ou pela temperatura. Ou seja, a morfologia do PEAD não foi afetada pelo envelhecimento.
- Segundo, se observa claramente o mecanismo de difusão. O espectro do PEAD envelhecido apresenta dois pequenos picos situados nas regiões espectrais características do fluido diesel. Este fenômeno é devido a presença do fluido dentro da matriz polimérica.

Uma visão mais detalhada do espectro nessas regiões está apresentada nas figuras 5.16 e 5.17.



Figura 5.16: Detalhe dos espectros FTIR do PEAD-Diesel 50°C na região 3000 a 2600 cm-1



Figura 5.17: Detalhe dos espectros FTIR do PEAD-Diesel 50°C na região 2000 a 1100 cm-1

Para o caso do envelhecimento no diesel a 20 °C, os mesmos fenômenos foram encontrados. Mas, sabemos por meio dos resultados de gravimetria, que nos mesmos intervalos de tempo de imersão, a difusão deste fluido é influenciada pelo efeito da temperatura de envelhecimento empregada.

Os análises de FTIR confirman esse resultado. Na Figura 5.18 observamos os espectro infravermelho do PEAD envelhecido no diesel a 20 e 50 °C em 12 dias de envelhecimento.



Figura 5.18: Espectros infravermelho mostrando o efeito da temperatura durante o envelhecimento do PEAD-Diesel na região 3100 e 2600 cm⁻¹.

Os espectros nos confirmam de novo que a difusão do Diesel é mais importante a 50 °C, pois o sinal dos espectros situados entre 2950 a 2980 cm⁻¹, apresenta um pico menor para o envelhecimento a 20°C. O mesmo fenômeno é encontrado na região situada entre 1360 a 1380 cm⁻¹.

Varios efeitos foram encontrados durante o envelhecimento do PEAD, um deles é o efeito da temperatura. Mas, também encontrarmos o efeito da afinidade fluido-polímero. Os resultados de gravimetria e TGA, indicaram que a afinidade entre o diesel-PEAD é maior que Marcol-PEAD mesmo na temperatura ambiente.

Os resultados de FTIR, mostraram os mesmos resultados. A Figura 5.19 ilustra o espectro infravermelho do PEAD envelhecido nos dois diferentes fluidos em um mesmo periódo de imersão.



Figura 5.19: Espectro infravermelho mostrando o efeito dos fluidos empregados para o envelhecimento do PEAD a 20 °C na região de 3100 e 2600 cm⁻¹.

Esses resultados mostran que o envelhecimento a 20 °C no fluido diesel é mais marcante que com o fluido Marcol. Uma vez mais, os resultados de FTIR estão de acordo com os obtidos por gravimetria e TGA.

Assim mesmo, esta análise nos mostra que a estrutura do polímero não sofre mudança alguma ainda que em periodos longos de envelhecimento.

Em qualquer espectro anteriormente descrito, nenhum novo pico de absorbância aparece. Esso significa que o Diesel ou o Marcol não producem qualquer alteração química das cadeias poliméricas.

Se a existência do fenômeno de difusão (em Marcol e Diesel) ou extracção das cadeias moleculares (só no Diesel) é indiscutível, os resultados FTIR nos demonstram que estos processos de envelhecimento são puramente de tipo físico.

5.5 Fluência do PEAD envelhecido.

5.5.1 Condições experimentais

Estas análises foram realizadas com o mesmo reômetro que aquele utilizado para a caracterização inicial do PEAD antes do envelhecimento. Cada corpo de prova envelhecido em meio térmico e químico determinado, foi analisado empregando os seguintes parâmetros:

- 1. Tensões impostas: 5 kPa, 10 kPa, 50 kPa, 0,1 MPa, 0,5 MPa, e 1 MPa
- Duração da fluência por cada tensão igual a 1800 s, seguido de uma medida de recuperação da deformação (σ = 0 Pa).
- 3. Controle continuo da força normal aplicada (0 N).

Assim, uma serie completa de fluência foi efeituada em um longo tempo de medida (5,5 h). É evidente que a realização das experiências a altas temperaturas não tem nenhum significado físico se o objetivo principal é de avaliar a difusão do solvente dentro da matriz polimérica. De fato, a evaporação do líquido será muito provavél e o material evoluirá durante a medida ciêntifica.

Para prever este fenômeno, todas as experiências de fluência foram efetuadas a baixa temperatura (30°C). Esta temperatura é também representativa da temperatura encontrada nas aplicações das tubulações de plástico destinadas ao transporte dos derivados do petróleo. Para evitar uma possível confusão com a temperatura de envelhecimento do PEAD, em particular nos títulos dos gráficos, a temperatura da analise não será mais recordada.

5.5.2 Fluência do PEAD depois do envelhecimento no Diesel

A Figura 5.20 apresenta as variações da função reológica J(t) do PEAD envelhecido no Diesel a 20 °C para uma tensão de 0.5 MPa. A curva do PEAD sem envelhecimento também está mostrada para permitir uma maior avaliação dos efeitos do envelhecimento. Na primeira etapa, ou seja, para tempos de imersão curtos (≅11 dias), a difusão do Diesel no PEAD induz un fenômeno de plastificação do polímero. O corpo de prova é mais deformável e assim os valores registrados para J(t) são maiores. Mas, para tempos longos de

envelhecimento (>100 dias), a flexibilidade da amostra diminui pouco a pouco. É importante observar que este fenômeno acontece para tempos de envelhecimento onde o mecanismo de solubilização/extracção ocorre. Assim, é claro que a eliminação das cadeias moleculares produz um efeito contrario (torna-se mais rígido) devido a difusão do Diesel no PEAD.



Figura 5.20: Efeito do tempo de envelhecimento sobre a curva de fluência do PEAD-Diesel-20 °C (σ = 0.5 MPa).

Fenômenos semelhantes são obtidos na maior temperatura de imersão (50 °C). Depois da plastificação do polietileno observada nos primeiros dias do envelhecimento, a função de fluencia J(t) do PEAD envelhecido, apresenta menores valores devido ao processo de extração das cadeias de baixo peso molecular (Figura 5.21).



Figura. 5.21: Efeito do tempo de envelhecido sobre a curva de fluência do PEAD-Diesel-50 °C (σ = 0.1 MPa)

As analises gravimétricas e termogravimétricas mostraram que a acção do Diesel é ativada termicamente quer seja ao nível do fenômeno de difusão ou do mecanismo de extração/solubilização.

Em particular, para tempos de imersão pequenos, a penetração do Diesel no PEAD é mais importante a 50°C que a 20°C. Assim, é lógico pensar que nesta escala de tempo, uma amostra de PEAD envelhecida a maior temperatura será mais flexível.

Esta hipótese é verificada pela experiência de fluência (Figura 5.22)



Figura 5.22: Influência da temperatura de envelhecimento no comportamento reológico do PEAD-Diesel em pequenos tempos de imersão (σ = 0.5 MPa)

Em maiores tempos de envelhecimento (137 dias), a hierarquia das curvas é invertida. O PEAD imerso no Diesel a 20 °C apresenta maior flexibilidade que o mesmo polímero envelhecido a 50 °C (Figura 5.23).



Figura 5.23: Influência da temperatura de envelhecimento no comportamento reológico do PEAD-Diesel a maiores tempos de imersão no (σ = 0.1 MPa)

Este resultado é surpreendente porque as analises de TGA e gravimétricas haviam mostrado que a porcentagem de solvente absorbido pelo PEAD é maior a 50 °C que a 25 °C. Então, os resultados de fluência parecem indicar que o fenômeno de extração das cadeias polimericas induz algumas conseqüências mecânicas importantes e capazes de contrabalançar os efeitos da difusão.

5.5.3 Fluência do PEAD depois envelhecimento no Marcol

A Figuras seguintes apresentam as curvas de fluência do PEAD envelhecido no Marcol a 20 °C (Figura 5.24) e a 50 °C (Figura 5.25). Ao contrário do caso do Diesel anteriormente detalhado, pode-se observar que o envelhecimento no Marcol só induz um fenômeno: os corpos de prova são mais e mais flexíveis ao longo de toda a fase de envelhecimento.



Figura 5.24: Efeito do tempo de envelhecimento sobre a curva de fluência do PEAD-Marcol-20 °C (σ = 1 MPa)

Estes resultados estão em acordo com os resultados obtidos com as técnicas de gravimetría ou de termogravimetría. De fato, o único mecanismo de interação detectado entre o Marcol e o PEAD foi o processo de difusão do

líquido modelo na matriz polimérica, mesmo nos tempos longos de envelhecimento.



Figura 5.25: Efeito do tempo de envelhecimento sobre a curva de fluência do PEAD-Marcol-50 °C (σ = 0.5 MPa)

Por último, a superposição das curvas de fluência das amostras envelhecidas no Marcol no mesmo periódo, mas a temperaturas diferentes confirmam de novo a ativação do fenômeno de difusão do Marcol. De fato, o corpo de prova envelhecido a maior temperatura apresenta uma maior flexibilidade devido ao maior teor do Marcol (plastificação).

5.6 Conclusão.

Este capítulo consagrado à caracterização do envelhecimento do PEAD imerso em fluidos modelos nos forneceu muitas informações práticas e científicas graças à utilização de técnicas experimentais muito complementares. Primeiramente, as medidas de gravimetria dos corpos de prova envelhecidos permitiram verificar hipóteses propostas no capitulo II sobre a provável difusão dos líquidos Diesel e Marcol na matriz polimérica. A correlação das curvas gravimétricas com o modelo de Fick foi útil para avaliar os coeficientes de difusão de cada líquido no PEAD a diferentes temperaturas. A ativação térmica do mecanismo foi claramente demonstrada.

A confrontação dos dados gravimétricos com os resultados obtidos por outras técnicas (TGA, reologia) permitiu revelar que cada fluido interage com o PEAD segundo mecanismos diferentes. Se o Marcol só é capaz de se difundir no material polimérico, o Diesel é capaz de solubilizar e extrair cadeias de baixo peso molecular.

Ao nível macroscópico, as conseqüências mecânicas de cada forma de envelhecimento serão muito diferentes. No caso do Marcol, o PEAD inchará ligeiramente e apresentará uma maior flexibilidade. Assim, sera muito sensível ao fenômeno de fluência. Ao contacto com o Diesel, o PEAD sofrerá, nos primeiros momentos do envelhecimento, um fenômeno de plastificação. Mas, pouco a pouco, a perda das cadeias de baixo peso molecular, induzirá a rigidez progressiva do material. É lógico pensar que este mesmo mecanismo poderá provocar, ao final, o aparecimento de fissuras na peça plástica.