

4 Envelhecimento

4.1. Mecanismos de envelhecimento de um polímero ^[40]

O envelhecimento de um polímero se refere a qualquer processo físico ou químico produzido pela interação entre o material e um ambiente físico ou químico (temperatura, umidade, poluentes líquidos ou gasosos, fontes de radiação, etc...). Em nível molecular esse fenômeno pode modificar a estrutura química do material, sua composição ou, mais simplesmente, sua morfologia.

Essas mesmas mudanças podem implicar, em nível macroscópico, diferentes efeitos, tais como a evolução da geometria do material ou a alteração de suas propriedades mecânicas, elétricas, químicas ou térmicas.

Assim, o envelhecimento dos polímeros é, às 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.

Além disso, conhecer os diferentes mecanismos é indispensável para prevenir, controlar ou prognosticar o modo e o momento de falha.

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

O outro tipo de envelhecimento compreende mecanismos que não tocam à integridade das cadeias poliméricas e são qualificados de físicos.

4.1.1. Envelhecimento Químico ^[40]

O envelhecimento químico inclui fenômenos variados que apresentam um ponto comum: induzem a quebra de cadeias moleculares e a formação de macro-radicais. Os principais tipos de envelhecimento químico são:

- Oxidação: que corresponde ao ataque e a reação do oxigênio presente na atmosfera ou em um líquido e que induz a produção de unidades secundárias chamadas peróxidos e hidroperóxidos.
- Degradação térmica: que é provocada por uma temperatura excessiva. Como todas as ligações químicas em um polímero têm uma dada energia, se a energia térmica (relacionada à temperatura, T , pela lei de Boltzmann: $E = k.T$) for maior que a energia de uma ligação, essa última se quebrará. Assim, pouco a pouco, o peso molecular diminui produzindo 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).
- Radiação: Como no caso da degradação térmica, a quebra da cadeia macromolecular ocorrerá sempre que a energia de uma dada radiação ultrapassar a de uma ligação. Assim, os raios UV, caracterizados por ter uma frequência alta ($\nu = 1,2 \times 10^{15}$ Hz) são muito agressivos aos polímeros.
- Intemperismo: Nesse caso, o fenômeno de degradação é baseado em uma combinação dos diferentes efeitos descritos anteriormente. Quer dizer, uma associação de oxidação, pela ação do oxigênio atmosférico, com fotodegradação, envolvendo fótons de luz ultravioleta solar. Além disso, essas reações podem ser aceleradas por temperaturas elevadas causadas pelo calor proveniente do sol, bem como pela presença de tensões (aplicadas externamente ou tensões residuais do processo de fabricação).

4.1.2. Envelhecimento Físico ^[40]

A difusão de um líquido dentro da matriz polimérica é um primeiro exemplo de envelhecimento físico. As moléculas do líquido são difundidas dentro do espaço existente entre as cadeias poliméricas, que é conhecido como volume livre, Figura 35.

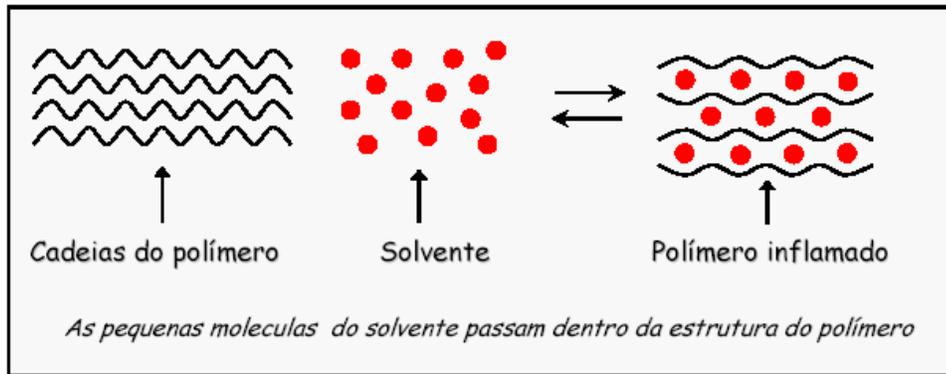


Figura 35 - Representação esquemática de difusão de um líquido dentro de um polímero^[40].

A difusão do solvente no polímero depende de diferentes fatores:

a) Morfologia do polímero: A difusão está relacionada com o espaço livre do polímero. Então, diminui com o grau de cristalinidade do polímero (caso dos polímeros termoplásticos semicristalinos) ou com o grau de reticulação (caso das borrachas e dos polímeros termorrígidos).

b) Polaridade da cadeia polimérica: A polaridade de um polímero está relacionada com a assimetria da estrutura molecular. Um polímero polar tem um esqueleto químico assimétrico que induz um volume livre elevado. Assim, os polímeros polares são mais sensíveis ao fenômeno de difusão de um líquido que os polímeros apolares, caracterizados por uma estrutura simétrica e um volume livre menor.

c) Interação líquido-polímero: A interação entre um polímero e um líquido pode ser estimada pela equação 1 de Flory-Huggins:

$$\chi_{sp} = \frac{V}{RT} (\delta_s - \delta_p)^2 + \chi_s \quad \text{Equação 1}$$

em que:

χ_{sp} : coeficiente de interação que traduz a afinidade de um polímero (P) com um solvente (S).

V : volume molar do solvente,

R : constante dos gases perfeitos,

T : temperatura (K),

χ_s : parâmetro de solubilidade do solvente, (Anexo 2)

χ_p : parâmetro de solubilidade do polímero, (Anexo 2)

ΔS : termo de entropia (0.34).

A equação acima nos mostra que a uma temperatura fixa, o coeficiente de interação depende da diferença dos parâmetros de solubilidade do solvente e do polímero. A regra prática é simples: se a diferença entre os parâmetros for pequena, a afinidade líquido-polímero será alta e o fenômeno de difusão do líquido dentro da matriz polimérica será favorecido. Se a diferença $\chi_p - \chi_s \gg 0$, 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.

De maneira geral, a velocidade de difusão das moléculas 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 descrito na lei de Fick.

Para conseguir avaliar as interações físico-químicas entre o PVC como recebido, em pó (Figura 36), e os fluidos, água, etanol e óleo diesel, empregando as técnicas de análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivativa (DTG); espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e difração de raios-X (DRX), foi preciso colocar o PVC em pó, dentro de um misturador, Fig. 37, construído para essa finalidade. O misturador esta constituído de duas partes: uma primeira parte mecânica – elétrica, composta pelo motor, ventilador e uma caixa de controle que permite regular a velocidade, o tempo de funcionamento a traves do marcador de tempo e também registra o tempo que o misturador fique parado (por causas como falta de energia elétrica, ou paradas para revisão), e uma segunda parte composta pelo deposito que será alimentado pelo PVC em pó, o qual posue um desenho de “Y” (ípsilon), desenho que gera uma mistura com melhor homogeneidade. Neste trabalho, uma velocidade de 64 rpm, foi experimentalmente determinada como suficiente para garantir uma boa interação polímero/fluido, sem que houvesse centrifugação do polímero. O PVC foi, submerso nos 3 fluidos, dentro do misturador, esta parte do trabalho

se divide em três etapas, uma etapa de 45 dias aproximadamente por cada fluido utilizado, assim foram retiradas amostras de cada etapa, após períodos de 10, 20 e 45 dias.

Como observação final, pode-se colocar que, dentro de uma formulação polimérica, aditivos (plastificante, lubrificante, pigmento) podem migrar do centro do corpo de prova até a sua superfície pela ação de um líquido (fenômeno de extração) ou de um gás (evaporação). Se essa 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 menor volume livre. Além disso, a temperatura poderá acelerar o fenômeno de perda de aditivos.

4.1.3. Metodologia utilizada para o envelhecimento do PVC

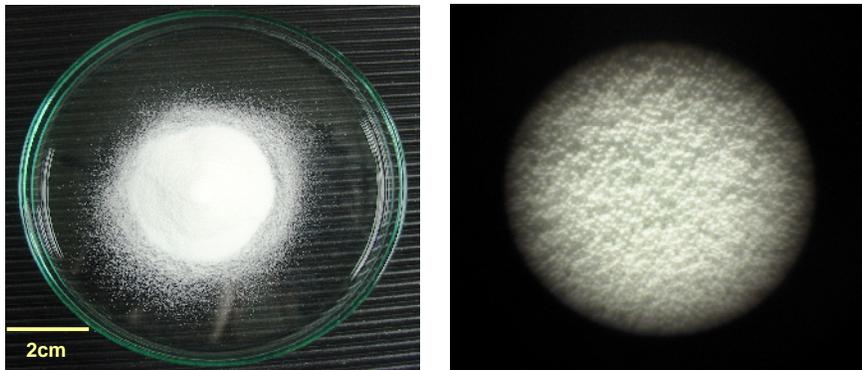


Figura 36 - PVC como recebido a) Tamanho real b) No microscópio com aumento de 35x.

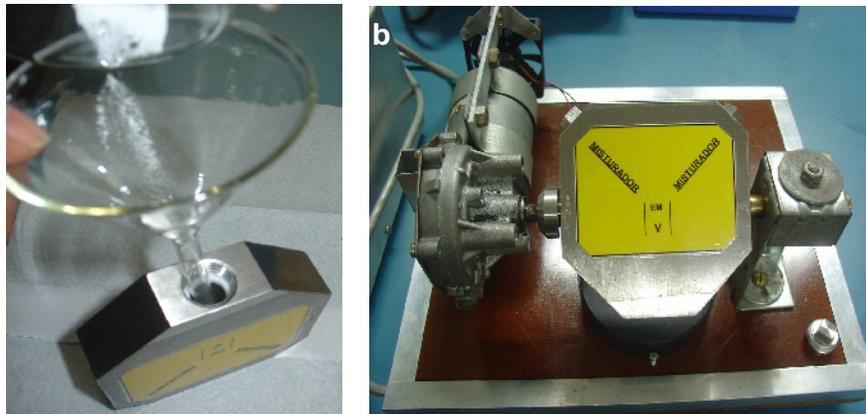


Figura 37 – a) Alimentação do misturador com o PVC; b) Misturador utilizado para o envelhecimento do PVC.

4.2. Análise de FTIR do PVC envelhecido

A análise FTIR, conforme já discutido anteriormente, permite identificar os grupos funcionais que constituem a cadeia polimérica do PVC, bem como observar as mudanças que nela acontecem devido ao contato com os fluidos, água, etanol e diesel.

4.2.1. FTIR PVC - Água

A utilização de água para o envelhecimento do PVC nesse trabalho é justificada devido ao fato que as tubulações de PVC vêm sendo utilizadas principalmente para transporte de água potável e de esgoto.

4.2.1.1. FTIR PVC - Água 10 – 20 – 45 dias

A Figura 38 apresenta o espectro infravermelho do PVC envelhecido em água durante 10 dias. Observamos que as bandas espectrais são muito próximas às observadas no espectro infravermelho do PVC como recebido, apresentado no item 3.2.1.2. Porém, é possível também observar algumas variações como a aparição de um pico na frequência de $2847,5\text{ cm}^{-1}$; sendo que essa frequência corresponderia a vibrações internas do grupo CH_2 , que são completamente análogas as das moléculas de H_2O ^[41]. Além disso, observam-se também picos em $2811,3\text{ cm}^{-1}$, $634,8\text{ cm}^{-1}$ e 610 cm^{-1} . Essas duas últimas frequências corresponderiam às regiões de vibração do C-Cl (estiramento: *stretching*), que podem ser definidas como bandas táticas e atáticas, respectivamente. A banda 610 cm^{-1} representa seqüências curtas de sindiotaticidade e a banda tática envolve seqüências longas de sindiotaticidade^[21]. Embora sendo considerado um polímero atático, o PVC tem uma clara tendência à sindiotaticidade, sendo possível que a água seja a responsável pela aparição desses picos na região $800\text{ e }500\text{ cm}^{-1}$ devido a um possível reordenamento na cadeia do polímero, já que essa região corresponde, como vimos anteriormente, precisamente às vibrações dos enlaces C-Cl, o que foi confirmado com a análise de TGA e será revisado posteriormente. Á aparente sobreposição dos dois sub-estágios na verdade indica a poderia indicar a presença de dois tipos de átomos de cloro.

As Figuras 39 e 40 apresentam os espectrogramas do PVC envelhecido em água durante 20 e 45 dias respectivamente, com frequências similares às do PVC envelhecido durante 10 dias.

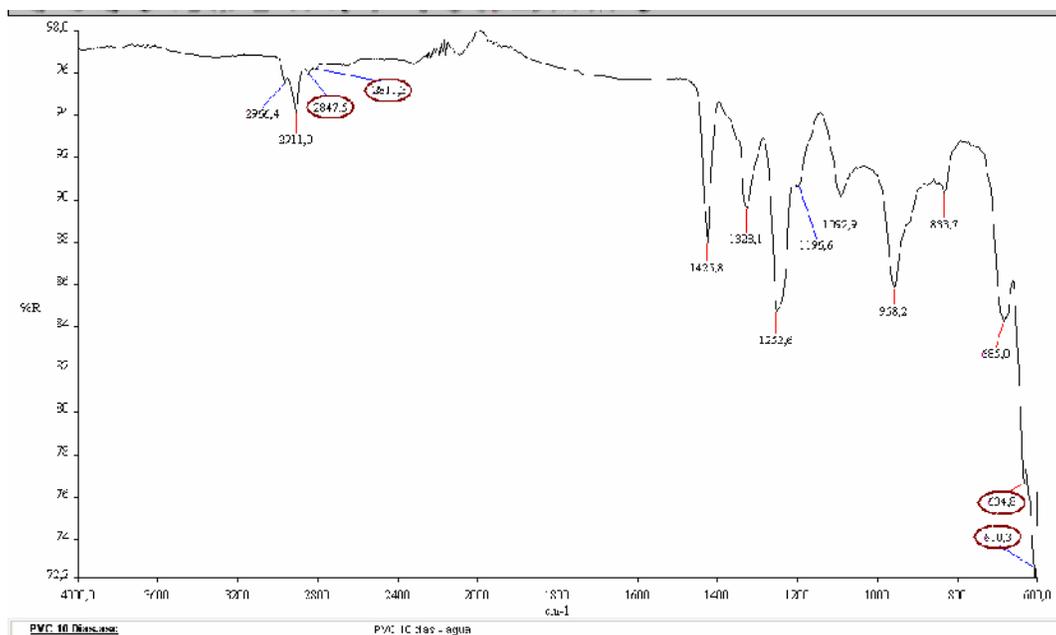


Figura 38 - Espectro IR do PVC envelhecido em água por 10 dias

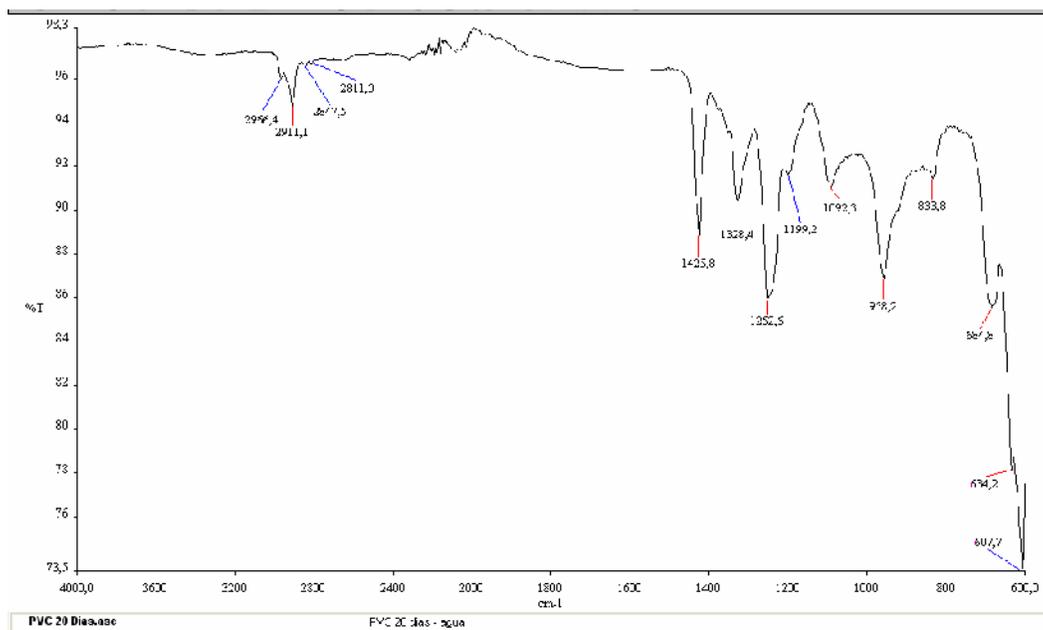


Figura 39 - Espectro IR do PVC envelhecido em água por 20 dias

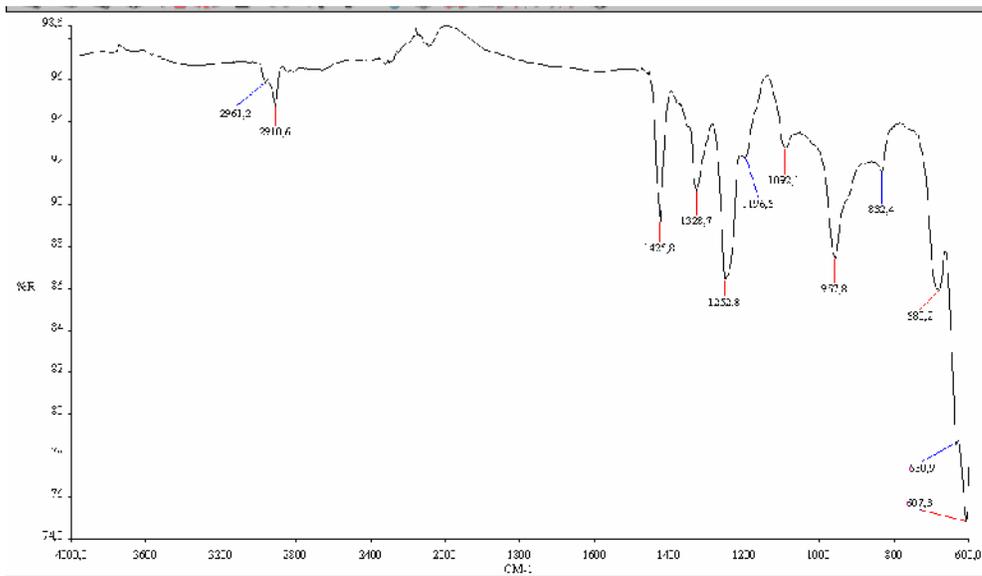


Figura 40 – Espectro IR do PVC envelhecido em água por 45 dias

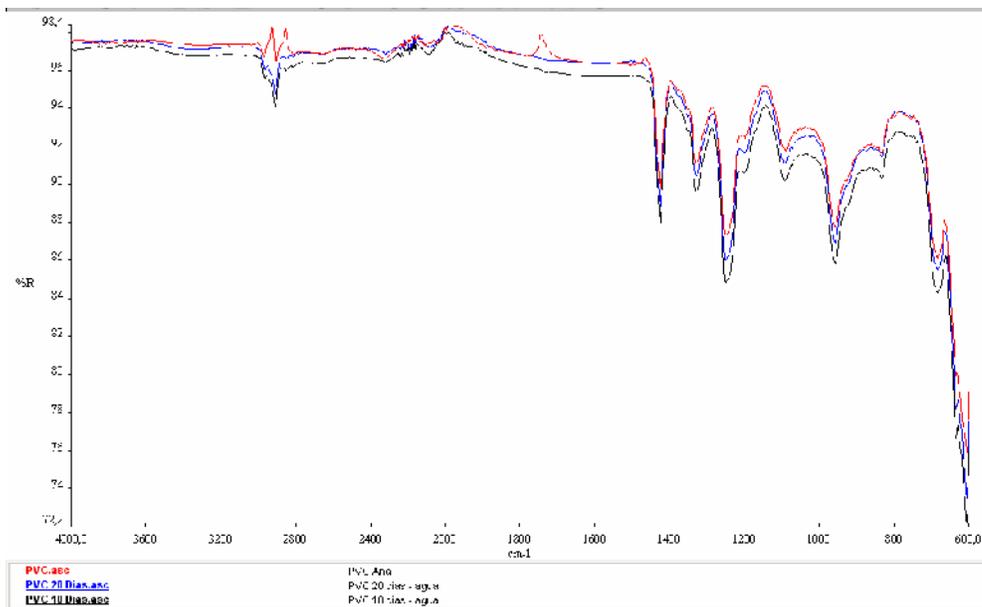


Figura 41- Comparação dos espectros IR do PVC envelhecido em água durante 10, 20 dias com o PVC como recebido.

A Figura 41 faz uma comparação dos espectros envelhecidos com o do PVC como recebido. A partir dessa figura podemos afirmar que, devido a não existirem diferenças significativas entre os espectrogramas depois do envelhecimento, a morfologia do PVC não foi afetada. Observa-se também

que houve difusão do líquido, pois o espectro apresenta os picos análogos às moléculas de água.

4.2.2. FTIR PVC - Etanol

A utilização de etanol para o envelhecimento do PVC em nosso trabalho visa observar o efeito do etanol sobre o PVC, devido ao interesse crescente da indústria do álcool para o emprego de novos materiais nos dutos de transporte desse produto entre a refinaria e distribuidoras.

4.2.2.1. FTIR PVC - Etanol 10 – 20 – 45 dias

A Figura 42 apresenta o espectro do PVC envelhecido em etanol durante 10 dias. Pode-se observar que ele contém as mesmas frequências que os espectros de PVC envelhecido em água, à exceção da aparição do pico de frequência 2816 cm^{-1} , ressaltado em vermelho escuro, que pode corresponder ao grupamento OH de um quelato^[42]. Ou seja, haveria a presença de um anel heterocíclico na estrutura.

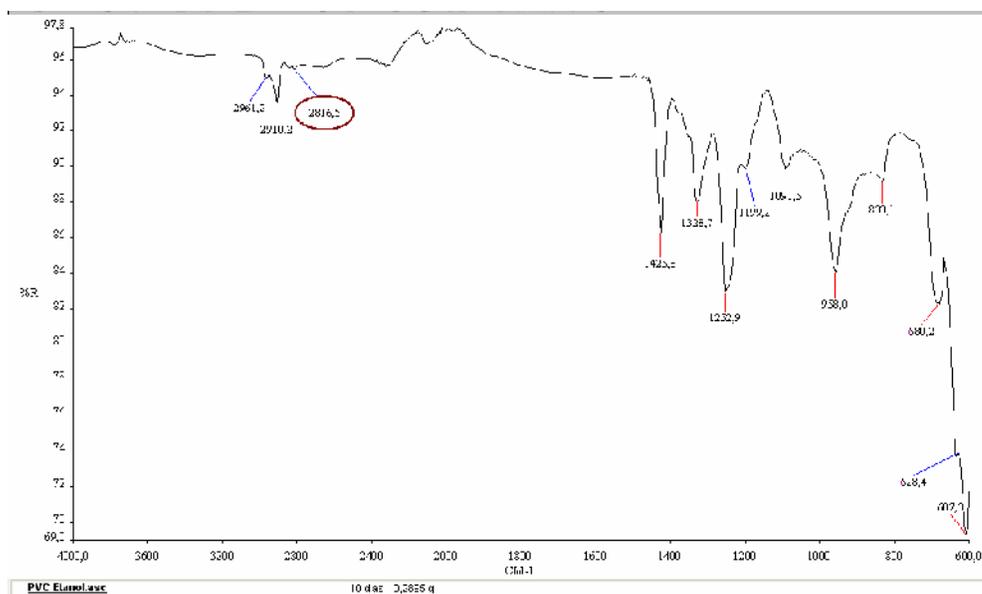


Figura 42 - Espectro IR do PVC envelhecido em etanol por 10 dias

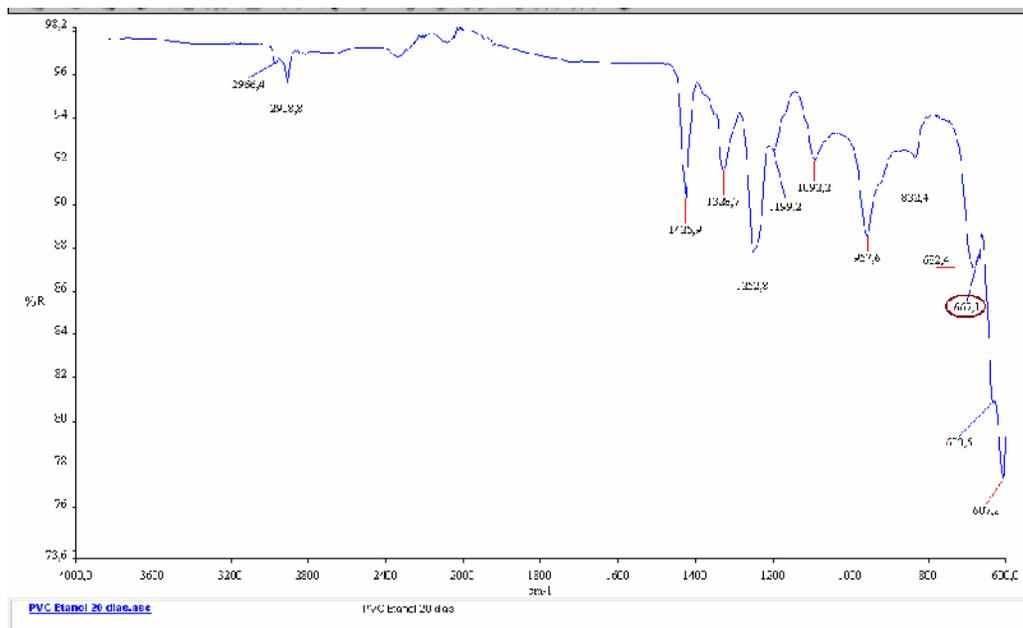


Figura 43 - Espectro IR do PVC envelhecido em etanol por 20 dias

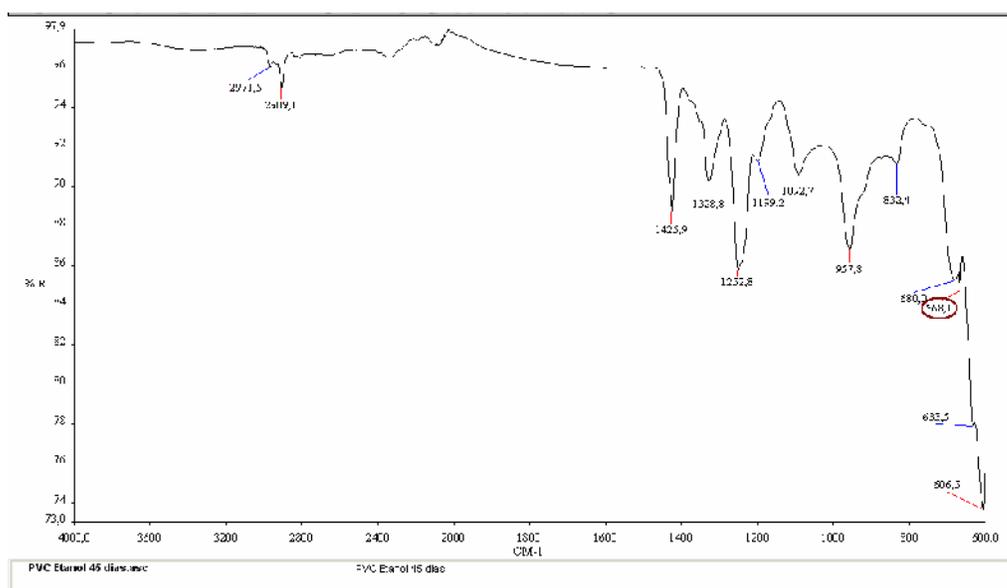


Figura 44 - Espectro IR do PVC envelhecido em etanol por 45 dias

As Figuras 43 e 44 ilustram os espectros do PVC envelhecido em etanol durante 20 e 45 dias, respectivamente. Neles observam-se os mesmos picos achados no espectro para o envelhecimento a 10 dias com a única exceção da aparição de um novo pico $667,1\text{cm}^{-1}$ na Figura 43 e $668,1\text{cm}^{-1}$ na Figura 44 na região do C-Cl.

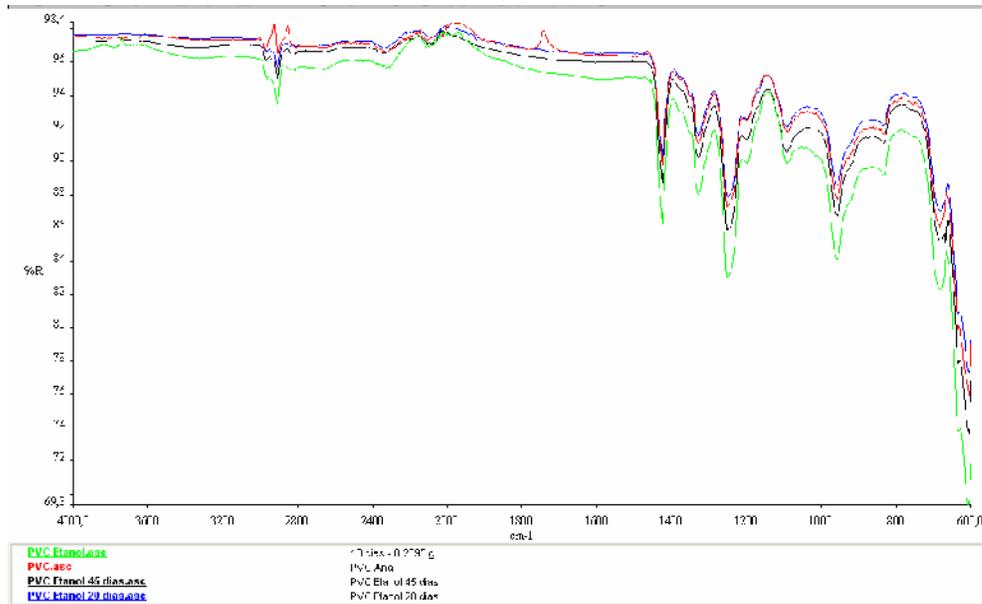


Figura 45 - Comparação dos espectros IR do PVC envelhecido em etanol durante 10, 20 e 45 dias com o PVC como recebido.

A escolha do diesel como fluido de envelhecimento nesse trabalho é devido à procura de novas alternativas de materiais para tubulações que substituam dutos metálicos, especificamente de aços, para o transporte de derivados de petróleo.

A Figura 45 apresenta os espectros do PVC como recebido comparado com o PVC envelhecido em etanol durante 10, 20 e 45 dias, esses últimos apresentam os mesmos picos que o PVC como recebido, mas se observa uma redução de intensidade, isso pode ter sua origem em mudanças nas condições do equipamento, seja calibração, operação ou operador.

4.2.3. FTIR PVC - Diesel

4.2.3.1. FTIR PVC - Diesel 10 - 20 dias

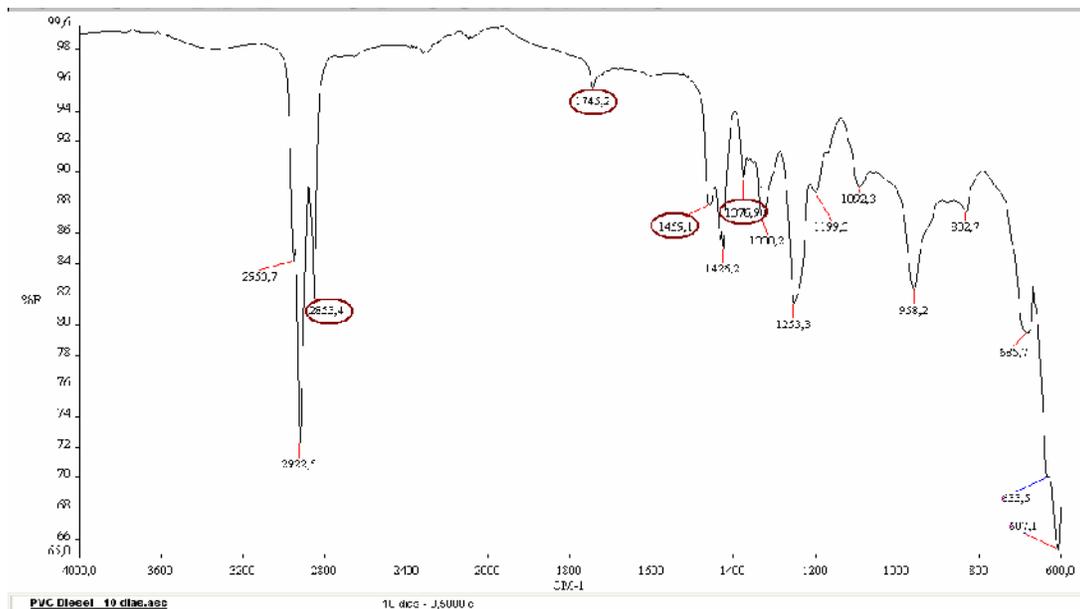


Figura 46 - Espectro IR do PVC envelhecido em diesel por 10 dias

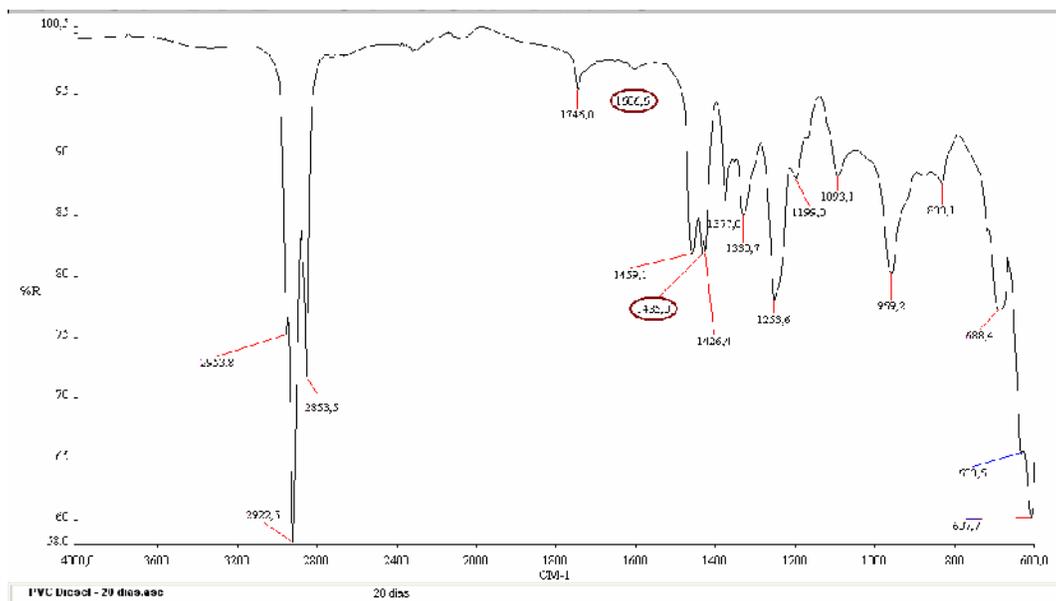


Figura 47 - Espectro IR do PVC envelhecido em diesel por 20 dias

As Figuras 47 e 48 apresentam os espectros de refletância do PVC envelhecido em diesel tanto em 10 como em 20 dias. É possível notar que

existem novos picos que poderiam corresponder, ao fluido de envelhecimento – diesel, pois na bibliografia [40] foi encontrado que as bandas características desse fluido se encontram nas faixas $2800 - 3200 \text{ cm}^{-1}$, $1200 - 1600 \text{ cm}^{-1}$, $650 - 800 \text{ cm}^{-1}$, que correspondem às bandas encontradas no PVC envelhecido em diesel visualizados nas figuras antes mencionadas, como também poderia ser um sinal de alguma alteração química na cadeia polimérica, pois foi achado ademais que os picos $2953,7 \text{ cm}^{-1}$, $2922,5 \text{ cm}^{-1}$ e $2853,4 \text{ cm}^{-1}$ são semelhantes aos picos de um PVC deuterado [26].

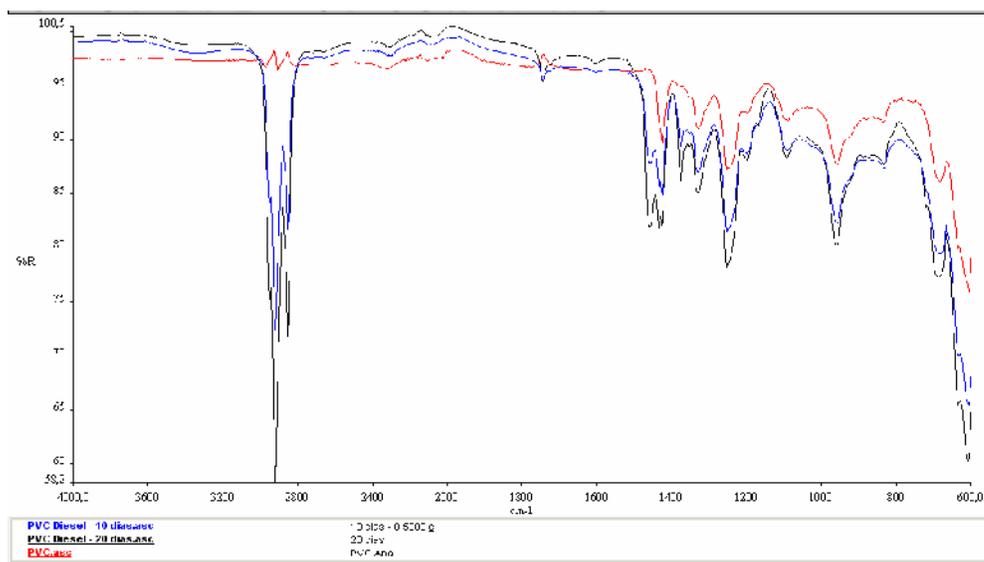


Figura 48 - Comparação dos espectros IR do PVC envelhecido em diesel durante 10 e 20 dias com o PVC como recebido.

4.3. Difração de Raios X (DRX) do PVC envelhecido

Macromoléculas e polímeros podem formar cristais da mesma forma que compostos inorgânicos, minerais, entre outras. Essa técnica utiliza o espalhamento coerente da radiação X por estruturas organizadas (cristais), permitindo realizar estudos morfológicos em materiais, determinando sua estrutura cristalina e sua fração (percentual) cristalina. Existem métodos alternativos para determinação percentual de cristalinidade, tais como densidade e calorimetria diferencial de varredura (DSC). A determinação da célula unitária (menor componente de um cristal), entretanto, é viável apenas por técnicas de difração [34].

4.3.1.

Difração de Raios X (DRX) PVC- Água 10 - 20- 45 dias

A Figura 49 apresenta a comparação dos difratogramas do PVC como recebido e o PVC envelhecido em 20 e 45 dias em água. Observa-se que as difrações apresentam muito ruído. Mesmo assim é possível verificar que não existem diferenças nos difratogramas destas amostras, pois os picos delas se superpõem perfeitamente. Fazendo em maior tempo de difração logra-se melhor intensidade dos picos embora eles continuem-se superpondo.

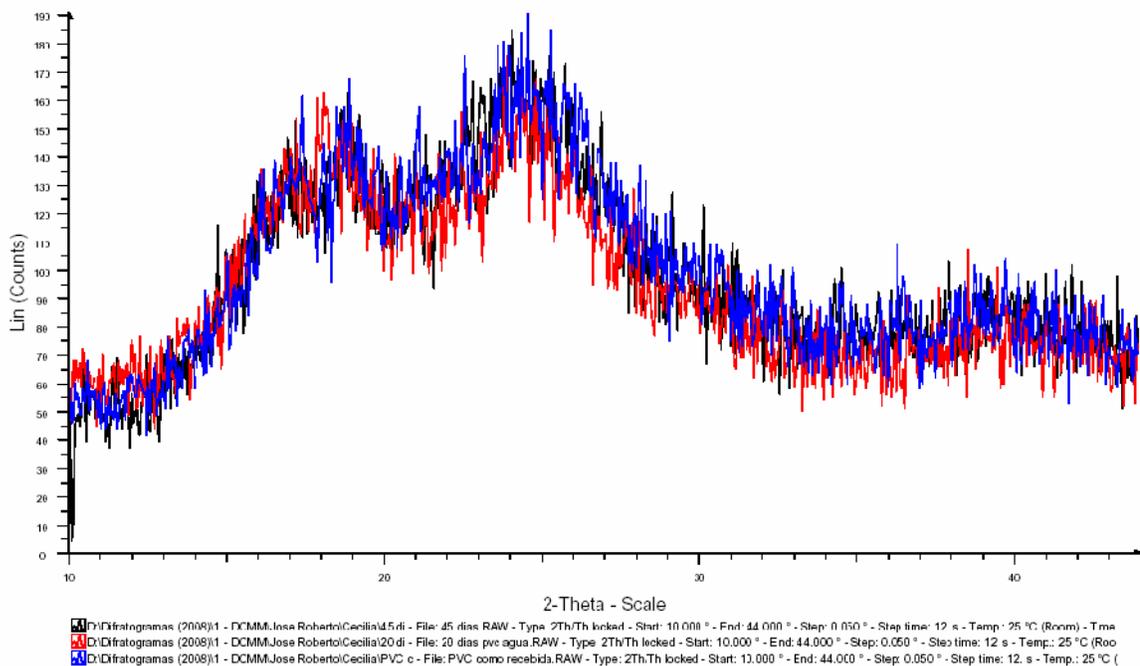


Figura 49 - Difratogramas do PVC: como recebido, 20 dias de envelhecido em água, 45 dias envelhecido em água.

4.4. Análise TGA do PVC envelhecido

Como foi mencionado anteriormente 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 nosso trabalho, as experiências de TGA

foram realizadas sobre o PVC em pó envelhecido nas condições anteriormente descritas no item 4.1.3.

4.4.1.

Caracterização TGA do PVC envelhecido em Água 10 - 20 - 45 dias

A Figura 50 apresenta as curvas TGA para o envelhecimento do PVC em água durante 10, 20 e 45 dias comparado com a curva TGA do mesmo material como recebido. A Figura 51 apresenta as curvas DTG dessas amostras nas mesmas condições, pois permitem uma melhor visualização dos dois estágios de degradação já discutidos no item 3.2.3.2

O primeiro estágio se divide em dois sub - estágios correspondentes ao processo de dehidrocloração que pode estar relacionado com a estereoregularidade do polímero. Esse fato esta em concordância com os resultados obtidos no FTIR principalmente para as bandas vibracionais correspondentes aos enlaces C-Cl, que indicam como foi mencionado anteriormente, que poderiam existir dois tipos de átomos de cloro presentes na estrutura do polímero, no caso do TGA, isso foi evidente desde a análise do PVC como recebido e confirmado no envelhecimento.

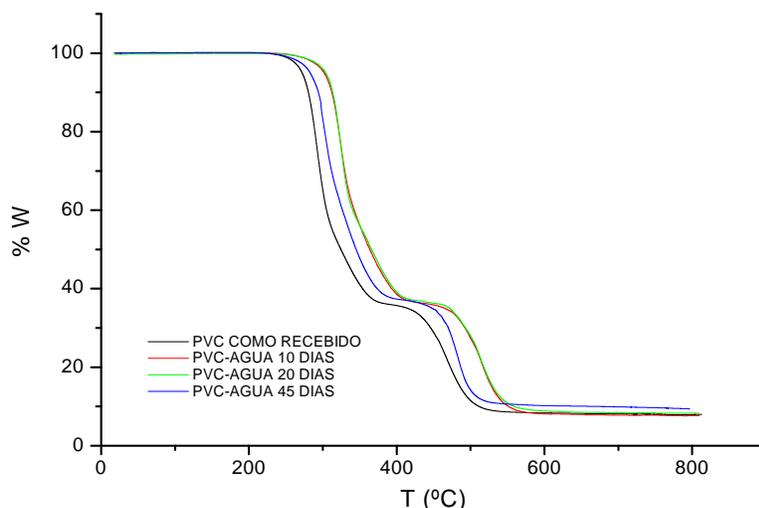


Figura 50 - Curvas TGA do PVC envelhecido em água (10, 20 e 45 dias) comparado com o PVC como recebido.

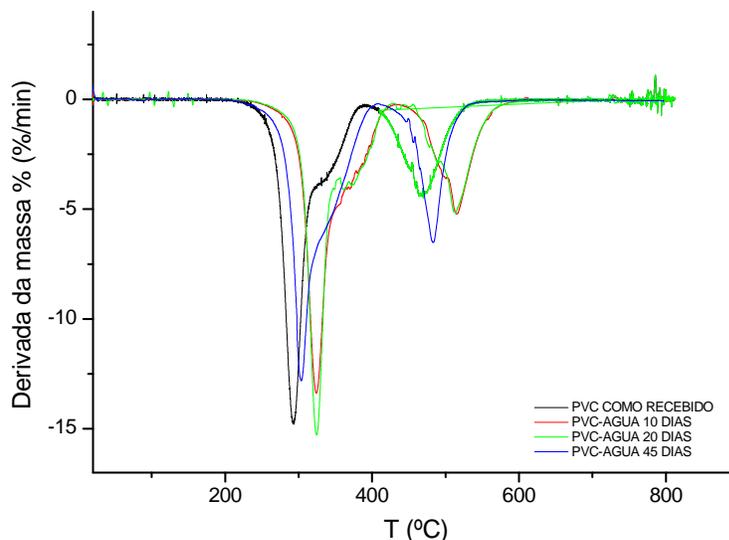


Figura 51 - Curvas DTG do PVC envelhecido em água (10, 20 e 45 dias) comparado com o PVC como recebido.

As energias de ativação obtidas para essas etapas estão listadas na Tabela 12, onde observamos que não existe uma correlação de incremento ou diminuição com o tempo de exposição. Também se observa que a E do primeiro sub-estágio é menor que do segundo sub-estágio e esse por sua vez, é menor que do segundo estágio, a exceção da E para 20 dias de envelhecimento que é semelhante à E do PVC como recebido. Assim, o segundo sub-estágio teria uma menor E que o primeiro sub-estágio. Essa falta de correlação se explica devido ao fato que os cálculos da energia precisariam de mais taxas de aquecimento para obter uma melhor informação na hora de fazer os cálculos.

Tabela 12 Energia de ativação para o envelhecimento do PVC em Água (kJ mol^{-1}) (ANEXO 3)

Tempo Estágios	10 dias	20 dias	45 dias
	Primeiro - sub	115,5	130,9
Segundo - sub	247,1	105,5	160,5
Segundo	257,3	240,1	190,8

4.4.2.

Caracterização TGA do PVC envelhecido em Etanol 10 – 20 dias

As Figuras 52 e 53 apresentam as curvas TGA e DTG respectivamente, para o PVC envelhecido em etanol, ambas com temperaturas de pirólise muito próximas ao PVC como recebido, sendo o teor de perda de massa, menor para o envelhecimento a 10 dias. As energias de ativação dessa etapa são mostradas na tabela 13, apresentando a mesma falta de correlação que para o envelhecimento em água. Persistimos então na hipótese mencionada no item 4.4.1, que seria necessário pegar mais pontos de referência para obter uma equação de reta confiável.

Tabela 13 Energia de ativação do PVC envelhecido em etanol (kJ mol^{-1})

Tempo	10 dias	20 dias
Estágios		
Primeiro - sub	152,8	125,2
Segundo - sub	101,4	115,5
Segundo	237,3	202,5

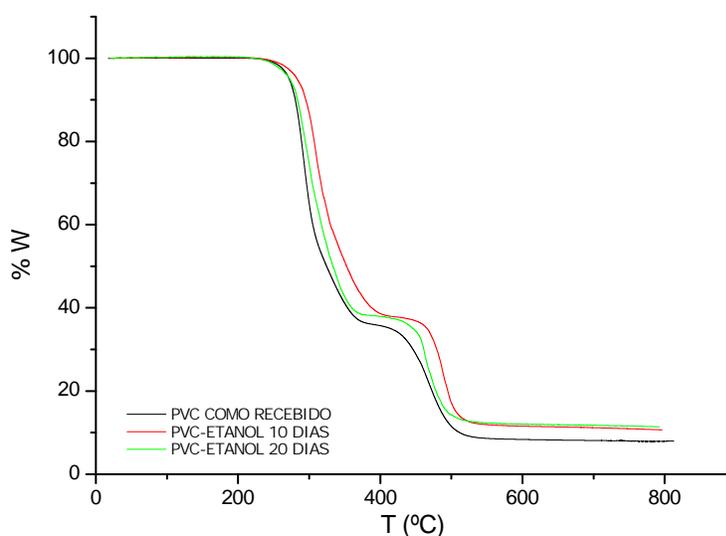


Figura 52 - Curvas TGA do PVC envelhecido em etanol (10, 20 dias) comparado com o PVC como recebido.

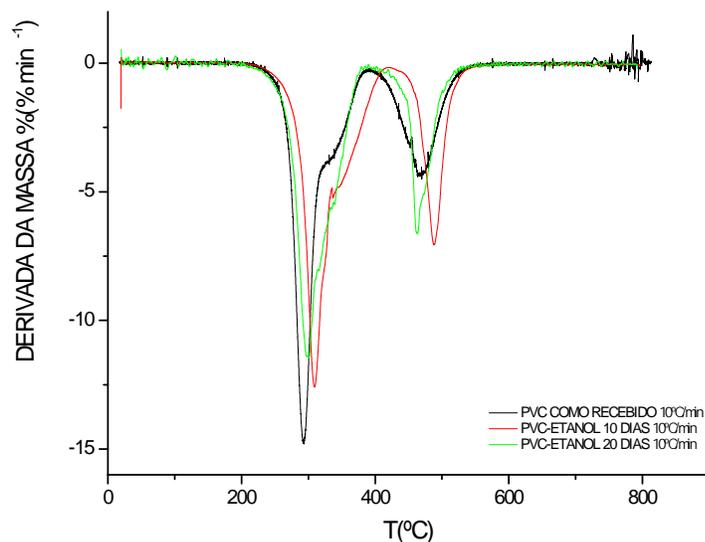


Figura 53 - Curvas DTG do PVC envelhecido em etanol (10, 20 dias) comparado com o PVC como recebido.

4.4.3.

Caracterização TGA do PVC envelhecido em Diesel 10 – 20 dias

As Figuras 54 e 55 apresentam as curvas TGA e DTG do PVC envelhecido em diesel durante 10 e 20 dias. Nessas figuras, ilustramos também as curvas do PVC como recebido, quer dizer antes do envelhecimento, que nos servirá para analisar o teor de solvente sorvido durante a etapa do envelhecimento. Dado que a volatilização do Diesel está na faixa de 58 a 250 °C ^[40], então, parece evidente dizer que esta primeira perda de massa como sendo característica da evaporação do Diesel difundido no polímero. Ao mesmo tempo podemos notar que a temperatura do PVC envelhecido em 10 e 20 dias, não é afetada pela presença inicial do Diesel. Apresentamos na tabela 14 as energias de ativação para esse envelhecimento.

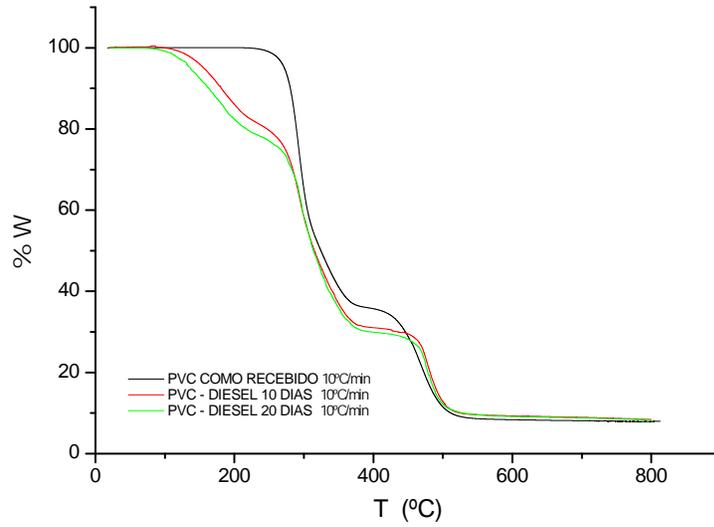


Figura 54 - Curvas TGA do PVC envelhecido em diesel (10, 20 dias) comparado com o PVC como recebido

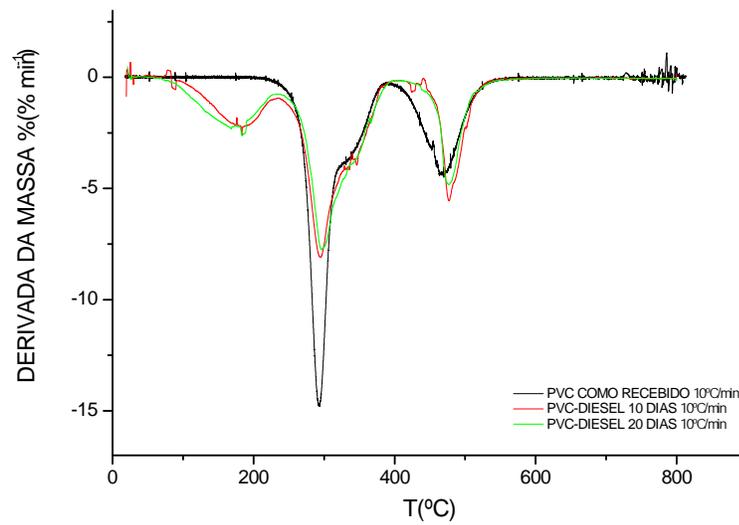


Figura 55 - Curvas DTG do PVC envelhecido em diesel (10, 20 dias) comparado com o PVC como recebido.

Tabela 14 Energia de ativação do PVC envelhecido em diesel (kJ mol^{-1})

Estágios \ Tempo	10 dias	20 dias
	Evaporação Diesel	57,8
Primeiro - sub	110,0	160,6
Segundo - sub	233,3	149,7
Segundo	141,6	202,5

4.4.4.

Comparação TGA do PVC envelhecido 10 dias em Água, 10 dias em Etanol, e 10 dias em Diesel.

A Figura 56 ilustra as curvas termogravimétricas do envelhecimento do PVC nos três fluidos durante 10 dias. Os dados da análise de termogravimetria demonstram a maior difusão do diesel no PVC. Os resultados indicam também que o começo da pirólise do PVC está se deslocando a temperaturas mais altas após a exposição aos fluidos etanol e água.

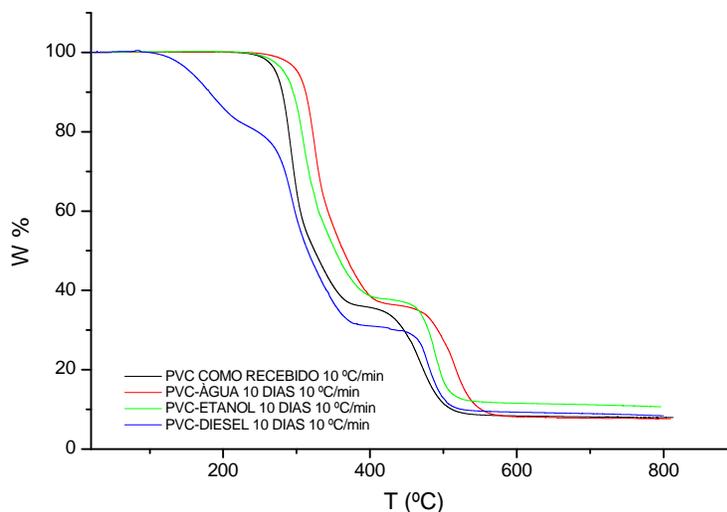


Figura 56 - Curvas termogravimétricas comparativas do PVC como recebido e envelhecido em água, etanol e diesel durante 10 dias.

A Figura 57 compara as curvas DTG do PVC como recebido e PVC exposto aos fluidos, após um envelhecimento de 10 dias. Ficando evidente que o pico da temperatura de degradação em diesel é semelhante à temperatura de degradação do PVC como recebido, e evidenciando ao mesmo tempo, o aumento das temperaturas de degradação do PVC envelhecido em água e etanol.

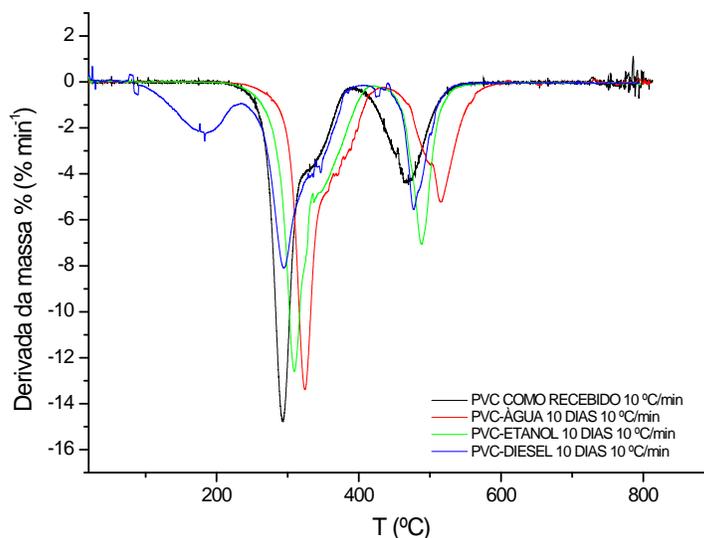


Figura 57 - Curvas DTG comparativas do PVC como recebido e envelhecido em água, etanol e diesel durante 10 dias.

4.4.5.

Comparação TGA do PVC envelhecido 20 dias em Água, 20 dias em Etanol, e 20 dias em Diesel.

As mesmas conclusões podem ser propostas para o PVC envelhecido nos três fluidos durante 20 dias, ilustrado nas Figuras 58 e 59. Porém é necessário colocar que o comportamento térmico do PVC envelhecido em etanol por mais tempo se assemelha muito ao PVC como recebido principalmente no primeiro estágio, e no segundo a temperatura de decomposição aumenta.

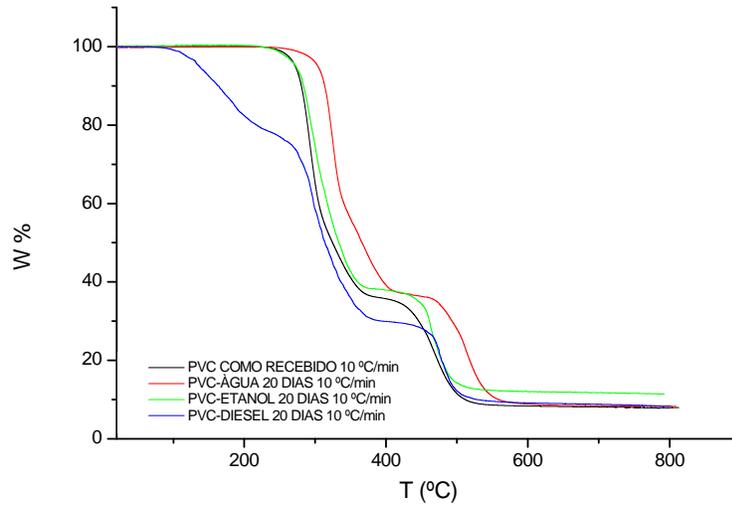


Figura 58 - Curvas termogravimétricas comparativas do PVC como recebido e envelhecido em água, etanol e diesel durante 20 dias.

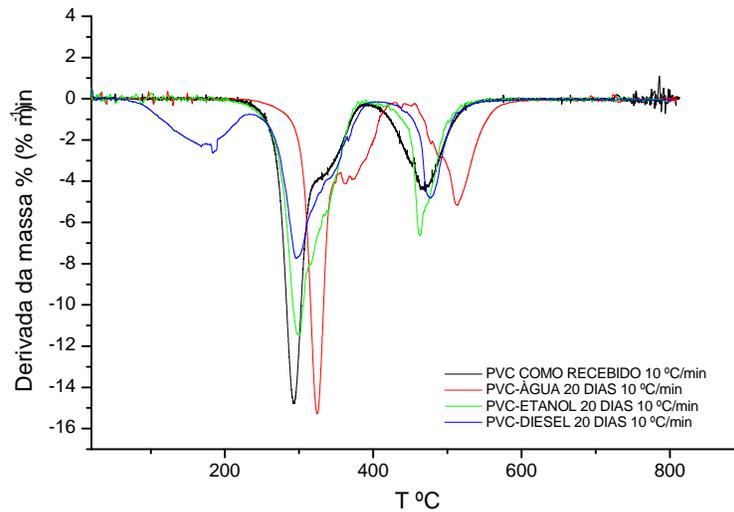


Figura 59 - Curvas DTG comparativas do PVC como recebido e envelhecido em água, etanol e diesel durante 10 dias.

4.5. Análise DSC

Essa técnica fornece, como já foi mencionado, informações sobre, as transições de fases, propriedades térmicas e grau de cristalinidade, em nosso trabalho o DSC foi utilizado para determinar o T_g . (ANEXO 4)

4.5.1. Análise DSC para o PVC envelhecido em água

A Figura 60 mostra os termogramas do DSC como recebido e os termogramas do PVC envelhecido em água em 10, 20 e 45 dias. A temperatura de transição vítrea, T_g , tem uma leve redução segundo o tempo de envelhecimento. Isso pode ser originado pela possível intervenção do fluido, que estaria plastificando o material. O PVC não apresenta pico de fusão em nenhum dos termogramas como já se viu no item 3.5.2.

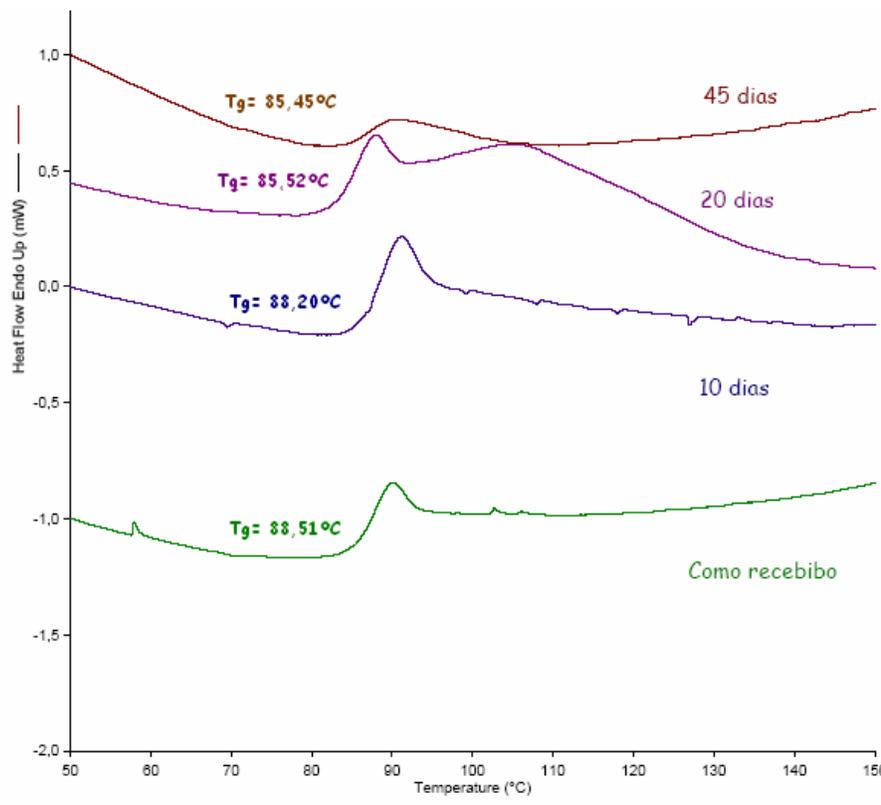


Figura 60 - Termogramas DSC do PVC como recebido e do PVC envelhecido em água durante 10, 20 e 45 dias.

4.5.2. Análise DSC para o PVC envelhecido em etanol

A Figura 61 mostra os termogramas do DSC como recebido e os termogramas do PVC envelhecido em etanol em 10 e 20 dias, sendo determinada a temperatura de transição vítrea T_g e esta apresenta um incremento com o tempo de envelhecimento.

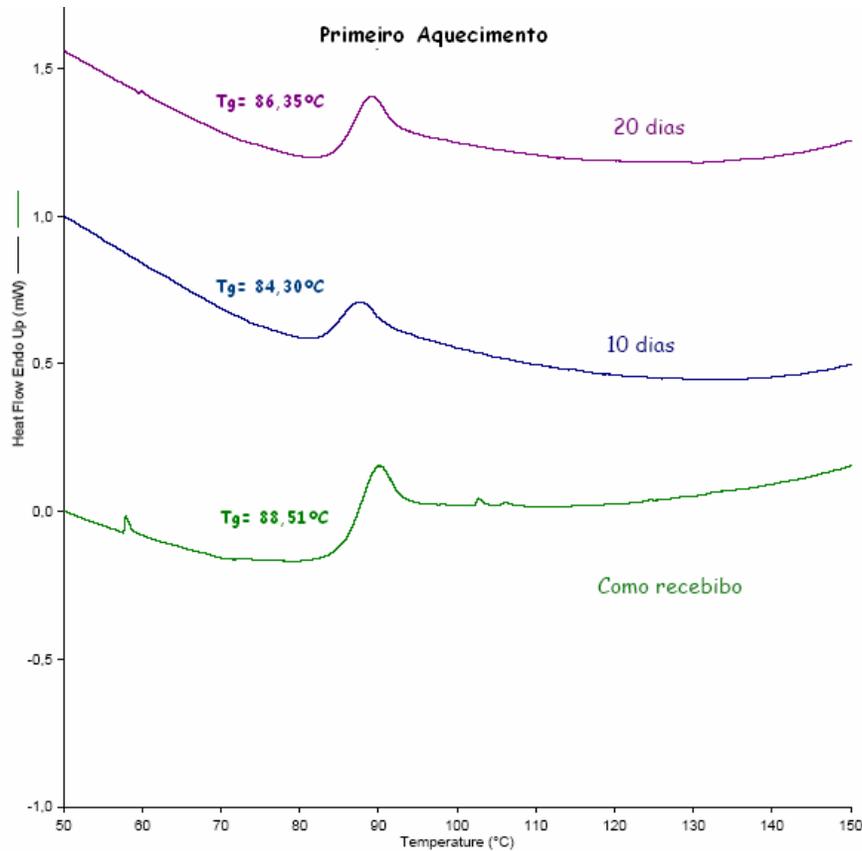


Figura 61 - Termogramas DSC do PVC como recebido e do PVC envelhecido em etanol durante 10 e 20 dias.

4.5.3. Análise DSC para o PVC envelhecido em diesel

A Figura 62 mostra os termogramas do DSC como recebido e os termogramas do PVC envelhecido em diesel em 10 e 20 dias, sendo determinada que a temperatura de transição vítrea T_g , tem uma leve redução segundo o tempo de envelhecimento, isso pode ser originado pela possível intervenção do fluido, que estaria plastificando o material. O PVC não

apresenta pico de fusão em nenhum dos termogramas como já se viu no item 3.2.5.2. Se apresenta o resumo das Tg na Tabela 15.

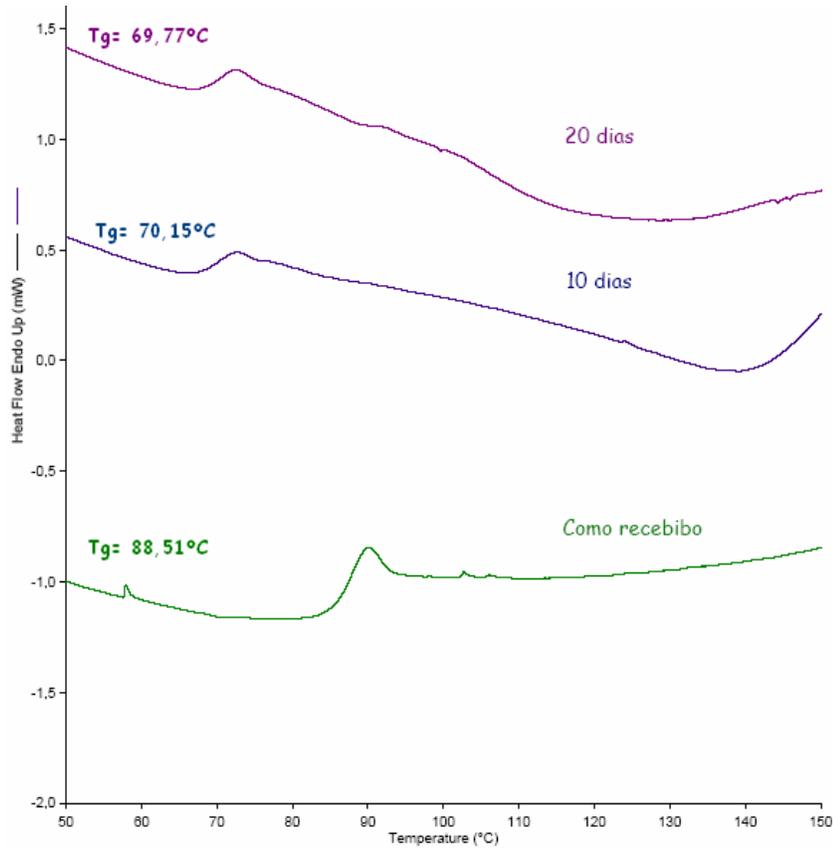


Figura 62 - Termogramas DSC do PVC como recebido e do PVC envelhecido em diesel durante 10 e 20 dias.

Tabela 15 Temperatura de transição vítrea (Tg) do PVC envelhecido em os três diferentes fluidos por 10, 20 e 45 dias (°C)

Tempo \ Fluidos	Como recebido	10 dias	20 dias	45 dias
Água	88,51	88,20	85,52	85,45
Etanol		84,30	86,35	----
Diesel		70,15	69,77	----

4.6. Conclusão

Este capítulo dedicado à caracterização do envelhecimento do PVC imerso em diferentes fluidos, nos forneceu várias informações devido à utilização de técnicas experimentais complementares. Primeiramente, os resultados obtidos pela técnica FTIR confrontados com os dados da TGA permitem revelar que o PVC apresentaria um ordenamento sindiotático, ordenamento que se procurou confirmar com a técnica de DRX, sendo que os resultados só para o envelhecimento em água forneceram informação que confirmou uma condição semiamorfa ou nanocristalina isso mesmo foi confirmado pela técnica de DSC.