

3.

Revisão Bibliográfica

3.1

Polímeros

Os polímeros são macromoléculas, ou seja, substâncias de alta massa molar, formados pelo encadeamento de unidades repetidas. Essas unidades são geradas pela reação química de substâncias de menor massa molar, denominadas monômeros. As unidades repetidas se unem através de reações de polimerização para formar as macromoléculas. Ao longo das macromoléculas, as unidades repetidas são ligadas entre si através de ligações covalentes. Nos polímeros mais comuns, as cadeias são, preferencialmente, formadas por átomos de carbono e hidrogênio, além de outros elementos não metálicos. A Figura 3.1, mostra alguns exemplos de polímeros, como o polietileno e polipropileno. A figura 3.1 representa o monômero que dá origem ao polímero e a unidade repetida, ou mero, que se une para formar uma cadeia polimérica através do processo de polimerização. Nos polímeros formados, o subscrito n indica o grau de polimerização; isto é, o número de unidades repetidas, que constituem a macromolécula [7,8].

A estrutura de cada polímero tem influência direta nas propriedades dos polímeros, como por exemplo, na densidade e até mesmo nas suas propriedades mecânicas.

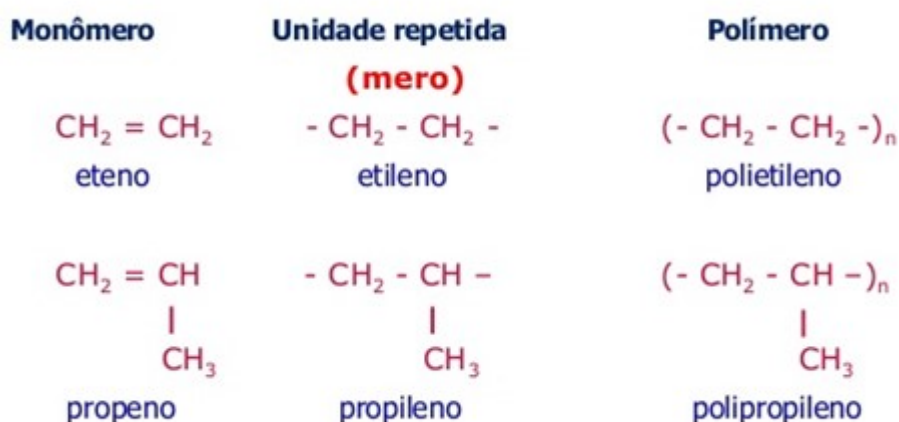


Figura 3.1 Fórmula química dos monômeros, unidade repetida e da macromolécula do polietileno e do polipropileno [8].

3.1.1 Polietileno

O polietileno é quimicamente o polímero mais simples, formado pela cadeia de $(-C_2H_2-)_n$. A formação desse polímero ocorre pela polimerização do etileno (C_2H_4), daí o nome polietileno. Esse polímero é um dos mais utilizados no mundo, pois possui fácil processabilidade e é de fácil fabricação, além de possuir baixo custo e ser quimicamente inerte, devido à sua natureza parafínica [6,9,10].

O polietileno é um polímero parcialmente cristalino. Ou seja, suas propriedades são influenciadas pela quantidade relativa da fase amorfa e da fase cristalina presentes em sua estrutura. A Figura 3.2 mostra, esquematicamente, obtenção do polietileno [8,10,11].

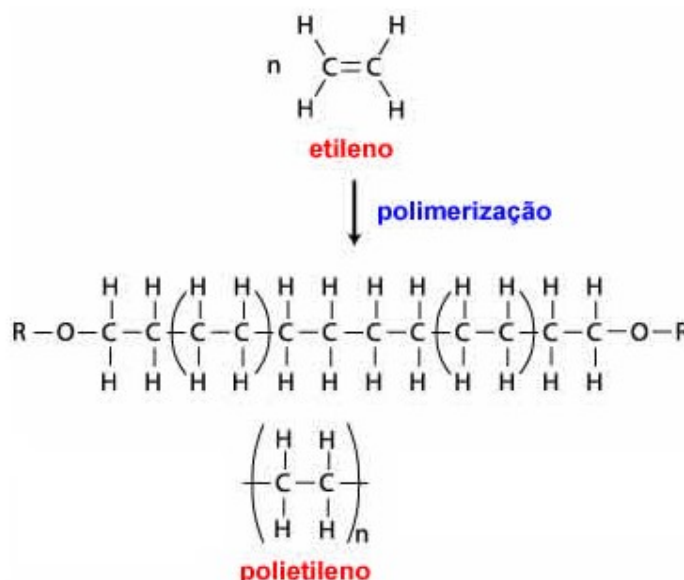


Figura 3.2 Representação esquemática da obtenção do polietileno a partir do monômero de etileno [11].

Dependendo da reação de polimerização podem ser produzidos cinco diferentes tipos de polietileno, a saber [6]:

- Polietileno de Baixa Densidade (PEBD ou LDPE)
- Polietileno de Alta Densidade (PEAD ou HDPE)
- Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD ou LLDPE)
- Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM ou UHMWPE)
- Polietileno de Ultra Baixa Densidade (PEUBD ou ULDPE)

A estrutura do polímero influencia diretamente suas propriedades. Sendo assim, cada polietileno terá propriedades diferentes de acordo com sua morfologia e características moleculares, isto é seu peso molecular, cristalinidade, densidade das ligações cruzadas e ramificações [6,10]. A tabela 3.1 compara algumas propriedades de alguns tipos de polietileno [10].

Tabela 3.1 Propriedades dos diferentes tipos de polietileno [10].

Propriedades	PEAD	PEBD	PELBD
Densidade	0,94 - 0,97	0,91 - 0,94	0,9 - 0,94
Grau de cristalinidade	62 - 82	42 - 62	34 - 62
Módulo à flexão (MPa)	1000 - 1551	241 - 330,9	275,7 - 1103,1
Módulo à tração (MPa)	1068,6 - 1379	172,4 - 344,7	262 - 896,3
Limite elástico (MPa)	18 - 31	9 - 19,3	7,6 - 19,3
Limite de Ruptura (MPa)	22,1 - 31	8,2 - 31	13,1 - 44,8
Alongamento (%)	10 - 1500	100 - 650	100 - 950
Temp de fusão (°C)	125 - 132	98 - 115	100 - 235
Calor de fusão (cal/g)	38 - 53	21 - 37	15 - 43

3.1.1.1

Polietileno de Alta Densidade (PEAD)

O PEAD é o tipo que mais se aproxima do polietileno teórico na sua estrutura molecular, pois sua cadeia principal quase não apresenta ramificações e nem defeitos, tornando-o linear. Assim, o polietileno de alta densidade é altamente cristalino, pois apresenta um baixo teor de ramificações [6,10].

Através dos processos de polimerização Ziegler – Natta, Phillips ou Unipol, que são processos que utilizam baixas pressões, pode-se obter o PEAD [6].

O PEAD vem sendo utilizado em diversas áreas da indústria de transformação de plásticos, como por exemplo: banheiras infantis, bandejas para pintura, potes para alimentos, embalagens para detergentes, isolamento para fios eletrônicos, dentre outras aplicações [6].

Além disto, os materiais poliméricos vêm ganhando um grande destaque no setor industrial, como por exemplo, em revestimento de tubulações metálicas, tubos para a rede de saneamento e de distribuição de gás, além de dutos para mineração e dragagem. Esses materiais vêm substituindo muitas vezes o aço, pois

além da perda de pressão devido à rugosidade interna, os aços sofrem com a corrosão. Além disso, o PEAD é inerte à maioria dos produtos químicos, além de possuir boa processabilidade, menor densidade e ter menor custo em termos de instalação e manutenção relação aos aços [12].

Na tabela 3.2 estão listadas as propriedades mecânicas e elétricas do polietileno de alta densidade obtido por dois processos diferentes. Pode-se ver claramente que algumas propriedades são muito afetadas pelo número de ramificações, enquanto outras são menos afetadas [6].

Tabela 3.2 Efeito das ramificações sobre as propriedades mecânicas do PEAD [6].

Propriedades	PEAD Linear ~ 1 CH ₃ / 1000 carbonos		PEAD Ziegler, poucas ramificações, ~ 3 CH ₃ / 1000 carbonos	
Índice de Fluidez (MFI)	5	11	6	0,9
Densidade (g/cm ³)	0,968	0,966	0,97	0,955
Limite de escoamento (MPa)	33	31	29	29
Def. no escoamento (%)	9	9	20	20
Resistência à tração (MPa)	20	30	22	30
Alongamento limite (%)	900	990	1000	1000
Módulo de elasticidade (MPa)	1550	1400	1000	900
Resistência ao impacto (kJ/m ²)	9	50	30	30

3.1.2 Poliamida

As poliamidas são polímeros que contém o grupo químico amida (-NH-CO-), podendo conter outros grupamentos. Na Figura 3.3 pode-se ver a estrutura química típica de uma poliamida. Através da polimerização de um ácido com a amida obtém-se esse polímero. Dentre os polímeros ditos “de engenharia”, as poliamidas são as mais utilizadas devido ao seu excelente equilíbrio entre custo e desempenho [13,14].

As aplicações desses polímeros são muito comuns na fabricação de carpetes, airbags, patins, calçados esportivos e até mesmo relógios [13].

As principais características das poliamidas são [13]:

- Alta resistência e rigidez
- Boa ductilidade a baixa temperatura
- Barreira alta ao oxigênio

- Boa relação custo/desempenho
- Boa resistência química
- Excelentes propriedades dielétricas
- Resistência ao envelhecimento a temperaturas elevadas e longos períodos de tempo.
- Alta fluidez



Figura 3.3 Estrutura química de uma poliamida [13].

3.1.2.1

Poliamida 12

A Poliamida 12 é um composto semicristalino, com características muito semelhantes à poliamida 11. Dentre todas as poliamidas é a que possui menor absorção a água, apresentando, ainda, alta resistência ao impacto, resistência a solventes polares e não polares e baixa fluência. Por isso esse polímero possui um excelente equilíbrio entre desempenho e custo. Na Figura 3.4 pode-se ver a estrutura química da poliamida 12. Dentre todas as poliamidas, a poliamida 12 é a que possui melhores propriedades mecânicas, combinando elevada ductilidade, elevadas propriedades de barreira, boa resistência mecânica, resistência à fadiga e resistência a deformação [15].

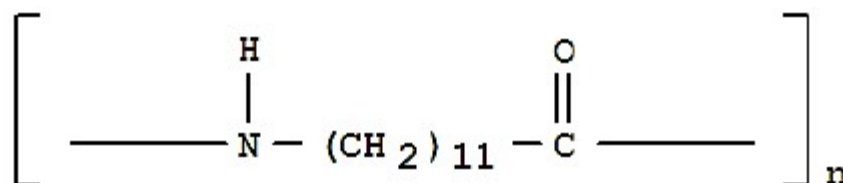


Figura 3.4 Estrutura química de uma poliamida 12 [16].

Na tabela 3.3 estão comparadas as propriedades da PA 12 com outras Poliamidas [17].

Tabela 3.3 Propriedades das Poliamidas [17].

Propriedades	Poliamida 6	Poliamida 6.6	Poliamida 6.10	Poliamida 11	Poliamida 12
Densidade [g/cm ³]	1,14	1,15	1,08	1,04	1,02
Resistência à tração [MPa]	83	83	62	55	52
Alongamento [%]	300	90	100	12	300
Módulo à flexão [MPa]	2758	2826	2413	1241	1172
Absorção de água [%]	1,7	1,5	0,5	0,3	0,25
Temperatura de fusão [°C]	215	252	215	185	177
Temperatura máxima de uso contínuo (°C)	80 - 100	80 - 120	80 - 120	70 -80	70 -80

3.1.2.2**Aplicações da Poliamida 12**

Esse material tem uma aplicação num campo bem vasto, o qual inclui componentes de engenharia de precisão. Dentre as suas muitas aplicações as poliamidas 12 vêm sendo muito empregadas em dutos flexíveis, formando barreiras no intuito de manter a estanqueidade da linha, impedido que o fluido entre em contato com outras camadas do duto. Desta forma, o material deve ser quimicamente resistente, formando uma barreira de vedação. Além disso, as poliamidas 12 são muito aplicadas no setor automobilístico. A seguir são citados alguns exemplos de aplicações desse material [15]:

- Revestimento para cabos
- Linhas de combustível automotivo
- Mangueira de extração de petróleo de baixo do mar
- Ventiladores para motores elétricos
- Tubulação de freio
- Tubos flexíveis para gás
- Componentes para dispositivos elétricos e cateteres
- Calçados esportivos

3.1.3

Comparação entre a Poliamida 12 e o Polietileno de Alta Densidade

Na tabela 3.4 estão listadas as propriedades da Poliamida 12 e do PEAD. Pode-se observar que, em comparação com o PEAD, a poliamida possui maior resistência mecânica e maior temperatura de transição vítrea, podendo suportar desta forma maiores temperaturas e pressões em serviço do que o PEAD [16,18].

Tabela 3.4 Comparação das propriedades da Poliamida 12 e do PEAD [3].

Propriedades	PA 12	PEAD
Densidade (g/cm ³)	1,02	0,94 - 0,96
Resistência à tração (MPa)	56 - 65	18 - 35
Alongamento na ruptura (%)	300	100 - 1000
Módulo de elasticidade (MPa)	1600	700 - 1400
Resistência ao impacto com entalhe (kJ/m ²)	10 - 20	Sem Ruptura
Absorção de água (24h) (%)	0,25	<0,01
Temperatura máxima de uso contínuo (°C)	70 - 80	70 - 80
Temperatura de transição vítrea (°C)	55	-123

3.2

Degradação dos materiais poliméricos

O conceito de degradação está relacionado com o rompimento das ligações covalentes nas cadeias poliméricas através de agentes físicos e químicos modificando, desta forma, as propriedades do material e diminuindo seu tempo de vida útil e muitas vezes deteriorando seu aspecto visual, principalmente a cor. Os tipos de processo de degradação são [19]:

- Térmica
- Mecânica
- Ultrassônica
- Química
- Biológica
- Radiação

Dependendo do tipo de degradação as mudanças podem ser físicas, como perda de resistência à tração, redução do alongamento, perda de brilho e

decréscimo na massa molar ou podem ser químicas, com a formação de insaturações e grupos funcionais.

Desta forma, os processos de degradação podem ser severos a ponto de alterar as propriedades mecânicas, térmicas e até mesmo elétricas de um polímero, comprometendo seu tempo de vida útil ou podem acarretar alterações menos severas como alteração do aspecto visual (cor).

3.3

Principais motivos das falhas nos materiais poliméricos

Uma das preocupações da utilização dos materiais poliméricos são suas falhas inesperadas em serviço, sendo de grande importância a compreensão desses incidentes de forma a minimizá-los ou até impedi-los. Dessa forma diversos estudos têm sido desenvolvidos nessa área, visando melhorar a compreensão dos mecanismos envolvidos, para minimizar a falha desses materiais [20].

A maioria das falhas ocorre por fragilização ou por fratura frágil, resultante da degradação lenta devido a um processo de deterioração, mesmo sendo o polímero um material dúctil.

Esses processos de deterioração são: environmental stress cracking (ESC), fadiga dinâmica, ruptura estática devido à presença de um entalhe, fluência ou relaxação, ataque químico, degradação por UV e degradação térmica, conforme mostrado na Figura 3.5 [20].

Já a Figura 3.6 mostra as falhas dos materiais poliméricos devido a falhas humanas. Pode-se observar que 85% das falhas estão relacionadas com a má especificação desses materiais, que inclui o projeto em si (design), a seleção equivocada do material e falhas no seu processamento. Apenas 15% das falhas estão relacionadas ao mau uso do material; isso é uso do material de forma excessiva (abusiva) sobrecarregando-o.

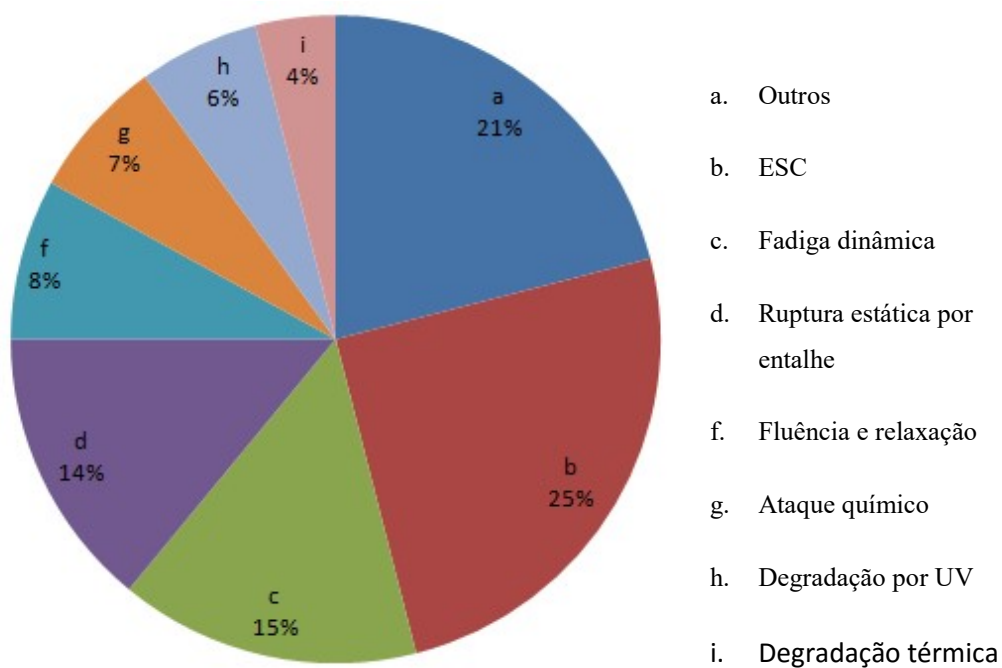


Figura 3.5 Principais causas de falhas nos materiais poliméricos [20].

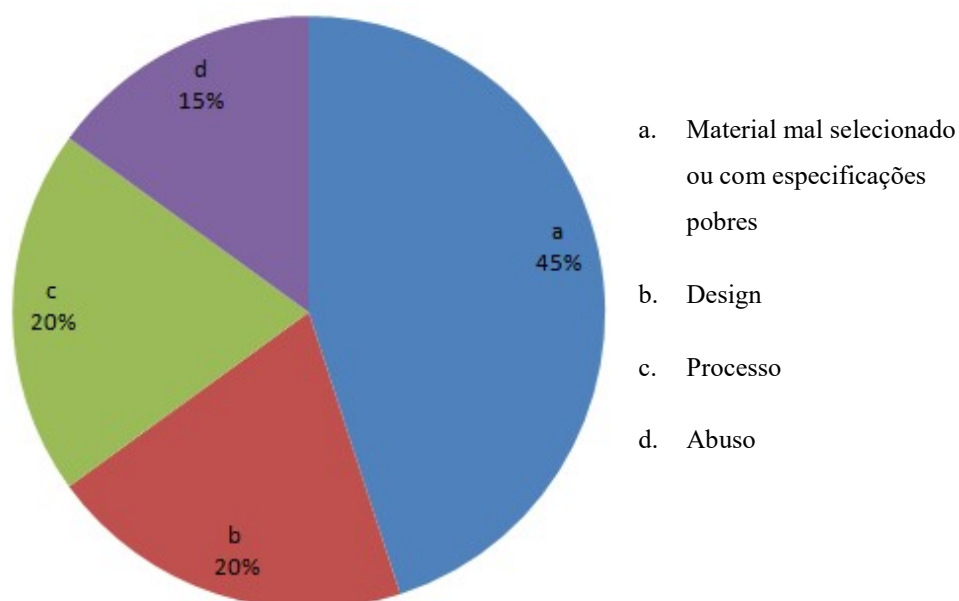


Figura 3.6 Falhas nos materiais poliméricos causadas pelo homem [20].

3.3.1

Environmental Stress Cracking (ESC)

ESC é o tipo de falha mais comum em polímeros, como foi mostrado na Figura 3.5. Esse tipo de processo de deterioração pode levar a falhas catastróficas, pois pode ocorrer em tensões muito abaixo a tensão de escoamento. O ESC ocorre devido à ação conjunta de um fluido, geralmente orgânico, com uma tensão aplicada. Esse efeito combinado é responsável pela degradação do polímero, causando a ruptura frágil do material. A Figura 3.7 mostra a interação entre esses fatores. O efeito do fluido não é o de causar um ataque químico e sim atuar nas regiões mais tensionadas do material plastificando-as ou reduzindo sua energia superficial. O fluido atua reduzindo as interações entre as cadeias. Assim, na região plastificada ocorre a formação de micro fibrilações (vazios), que, ao evoluírem, formam trincas e consequentemente levam à falha. Esse é um processo estritamente físico, onde os polímeros com um menor grau de cristalinidade são mais susceptíveis a essa falha, já que possuem um maior volume livre devido à maior porcentagem da fase amorfa [20].

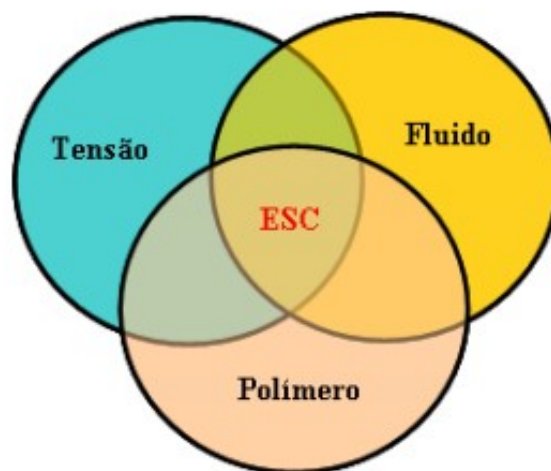


Figura 3.7 Agentes responsáveis pela falha ESC [21].

3.3.2

Fadiga Dinâmica

É uma falha que ocorre quando a estrutura está submetida a uma tensão cíclica. É uma falha de natureza frágil, onde não há quase deformação plástica

antes da ruptura, ocorrendo sem aviso prévio e repentinamente. Ocorre normalmente com tensões abaixo do limite de escoamento do material. Essa falha se inicia pela nucleação de uma trinca devido às cargas cíclicas. A propagação da trinca será lenta e como resultado final ocorrerá à fratura súbita do material [22].

Condições impróprias de processamento ou fabricação podem levar à falha por fadiga, já que uma estrutura ou componente ao ser submetido a uma tensão cíclica pode ter propagação desses defeitos (marca de usinagem, bolhas de ar, poros, cantos vivos), por serem concentradores de tensões, levando a falha do material, muitas vezes, num tempo menor do que o previsto [22].

3.3.3

Ruptura estática por entalhe

Essa é mais uma falha de natureza frágil, devido à concentração de tensões, geradas através de processos como: soldagem interna em processos de injeção, estrias através do processo de extrusão e cantos vivos [20].

3.3.4

Fluência e Relaxação

A fluência é a deformação permanente do material devido à aplicação de uma tensão ou carga constante ao longo do tempo. Já a relaxação de tensões está diretamente relacionada com a diminuição da tensão ao longo do tempo quando o material é submetido a uma deformação constante, como pode ser visto na figura 3.8. As falhas nos polímeros graças à fluência e a relaxação vão de flambagem retardada ao declínio de forças mecânicas em junções [20].

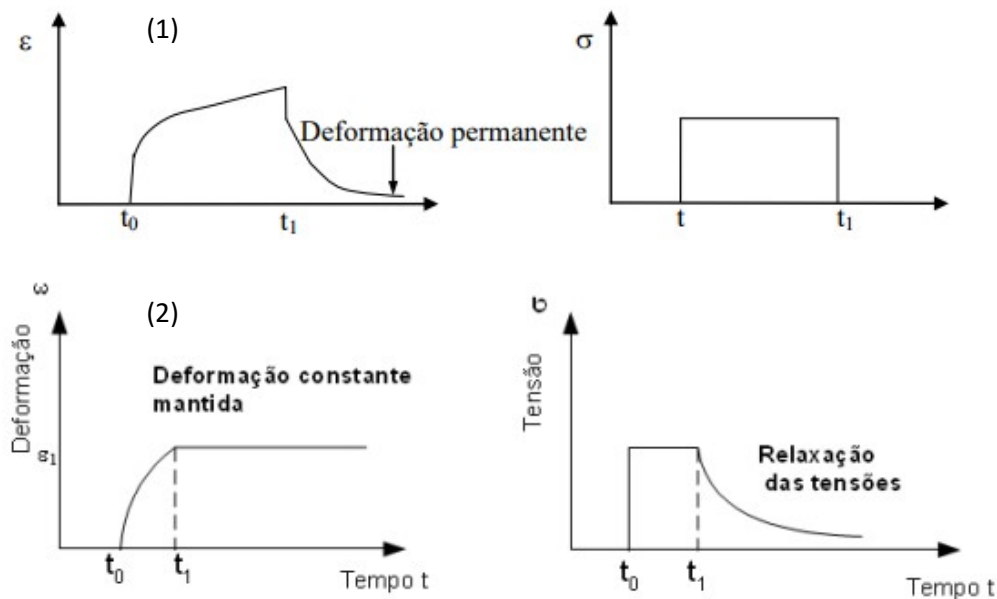


Figura 3.8 Fluência(1) vs. Relaxação (2) [23].

3.3.5 Ataque químico

Ocorre uma degradação do polímero através de uma cisão na cadeia polimérica, produzindo uma fragilização e até mesmo uma falha frágil. O exemplo mais comum é a hidrólise. No entanto, qualquer polímero industrial possui contaminantes que podem começar um ataque químico. A degradação química pode ser causada por agentes externos e agentes internos [24].

- Agentes externos: Ataque químico por óleos lubrificantes, combustíveis, poluentes atmosféricos, fluidos hidráulicos, hidrólise, dentre outros [24].
- Agentes internos: contaminações resultantes do processo de polimerização, resíduos de catalisador, aditivos, agentes de coloração e componentes da formulação em geral [24].

3.3.6 Degradação por UV

Alteração física e química quando exposto à radiação solar, onde o polímero absorve a radiação. A energia da radiação UV tem, normalmente, valores suficientes para causar ruptura de algumas das ligações principais presentes nas cadeias poliméricas. A magnitude da degradação é dependente do

tempo de exposição, da capacidade do material de absorver energia e do comprimento de onda. Pode-se ter dois tipos de degradação causada pela luz UV: fotolíticas e fotoquímicas. As reações fotolíticas são causadas apenas pelo excesso de luz, causando rupturas nas cadeias dos polímeros. As reações fotoquímicas são causadas pela exposição à luz combinada com um agente químico como o oxigênio, por exemplo, (foto-oxidação).

A energia necessária para causar quebra nas ligações é maior na reação fotolítica. Desta forma a radiação solar é uma importante fonte de energia degradativa. A tabela 3.5 mostra as consequências da degradação causada pela radiação UV [24].

Tabela 3.5 Consequências da ação da luz [24].

Fotodegradação	
Ação	Consequência
Quebra de ligações	Amarelecimento, superfície quebradiça, decaimento das propriedades mecânicas e de outras propriedades gerais.

3.3.7

Degradação térmica

Os polímeros são sensíveis à temperatura. No entanto, essa sensibilidade pode variar de acordo com sua estrutura química, isto é, sua sensibilidade dependerá da energia das ligações que formam o polímero, sendo influenciada pelo número de ramificações, pelos substituintes ao longo da cadeia, pelo grau de entrelaçamento entre as cadeias e interações inter e intra moleculares. A exposição a altas temperaturas pode levar a mudanças na propriedade do material. A tabela 3.6 mostra a consequência da ação da temperatura nos polímeros [24].

Tabela 3.6 Consequências da ação da temperatura [24].

Ação da temperatura	
Ação	Consequência
Quebra de cadeias	Fragilização Retração Microfissuras Perda de massa Liberação de Gases Amarelecimento
Evaporação de voláteis	
Indução de ligações cruzadas	Endurecimento

3.4

Envelhecimento dos materiais poliméricos

Os materiais poliméricos são submetidos a diversos fatores destrutivos, isto é: exposição à luz ultravioleta, alta temperatura, tensões mecânicas e agentes químicos. Esses agentes podem acarretar numa diminuição das propriedades mecânicas dos materiais, causando uma diminuição na vida útil. Sendo assim, qualquer processo físico ou químico causado pela interação do material com um ambiente físico ou químico (temperatura, umidade, radiação, poluentes, etc.) alterando sua composição química, sua estrutura e afetando, desta forma, suas propriedades, pode ser chamado de envelhecimento [19,25].

Esse fenômeno pode acarretar numa degradação dos polímeros, consequentemente acarretando numa mudança nas suas propriedades térmicas, químicas, mecânicas e elétricas. Assim, o envelhecimento dos polímeros pode ser sinônimo de degradação, sendo um fenômeno dependente do tempo [24,25].

Esses fatores afetam o desempenho do material, pois alteram a estrutura química e as propriedades físicas causadas por cisões nas cadeias, criação de ligações duplas e triplas na macromoléculas e criação de produtos menores como mostra a figura 3.9, o que leva materiais com características diferentes das iniciais [19,25].



Figura 3.9 Degradação do polímero [25].

Desta forma, é de extrema importância estudar-se esse fenômeno, já que ele pode diminuir o tempo de vida útil de um material, alterando suas propriedades e podendo causar falhas catastróficas. Isso mostra a importância de conhecer os diferentes mecanismos de envelhecimento de modo a evitar, prevenir e, se possível, controlar a falha [19,25].

A degradação pode ser química, térmica, fotoquímica e mecânica, gerada por reagente químicos, sendo os mais comuns oxidação, hidrólises e envelhecimento por reticulação, ocasionando variações nas propriedades físicas como a cor, resistência, flexibilidade, solubilidade, etc. [19,25]. Os diferentes tipos de envelhecimento podem ser caracterizados em:

- **Envelhecimento químico:** No qual a estrutura química do polímero é afetada.
- **Envelhecimento físico:** No qual a estrutura química do material não é afetada, sendo mantida a integridade das cadeias.

3.4.1

Envelhecimento químico

O envelhecimento químico ou a degradação química consiste na quebra de cadeias moleculares, modificando desta forma sua estrutura macromolecular, isto é: a modificação do comprimento das cadeias, criação de novas ligações, indução da quebra de cadeias moleculares e mudanças dimensionais, provocando uma mudança nas suas propriedades. Alguns exemplos de indutores, causadores do envelhecimento químico são:

- Oxidação
- Degradação térmica
- Radiação
- Intemperismo

3.4.1.1

Envelhecimento térmico

O envelhecimento térmico ou degradação térmica é um processo dependente da temperatura, isto é, quando expostos a altas temperaturas o processo de degradação (oxidação, corrosão, deformação mecânica, etc.) é acelerado, onde os polímeros vão começar a experimentar uma mudança química,

visto que quando a energia térmica for maior que as ligações químicas, essas ligações podem romper e levar a uma redução da massa molar. Sendo assim a degradação térmica é um processo físico e químico, no qual acarretará numa diminuição das propriedades dos polímeros [19,25].

Podem ocorrer duas reações em temperaturas elevadas, são elas:

a) Reações com ruptura da cadeia principal

Ocorre quando a energia térmica é superior a energia de ligação da cadeia C – C rompendo-a, geralmente ocorre quando o polímero é aquecido a 200 °C. A figura 3.10 nos mostra o processo de ruptura da ligação, ocorrendo na cadeia principal e liberando unidades de monômero, esse fenômeno é denominado de despolimerização, desta forma o polímero tem uma diminuição da sua massa molecular [25].



Figura 3.10 Ruptura da ligação [25].

b) Reação sem a ruptura da cadeia principal

Ao serem aquecidos muitos polímeros realizam reações em suas cadeias principais, onde os substituintes são eliminados criando ligações mais estáveis. A figura 3.11 mostra um exemplo de reação sem ruptura da cadeia. Desta forma as consequências são: formação de ligações cruzadas e substituição ou eliminação dos grupos laterais [25].

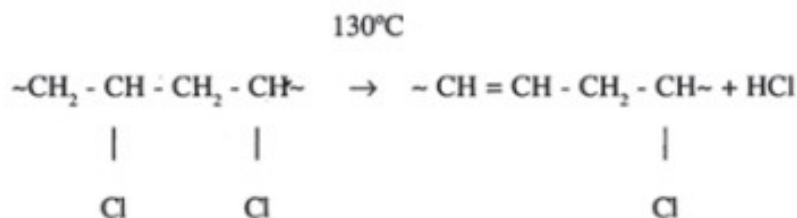


Figura 3.11 Reação sem ruptura da cadeia [25].

Visto que a degradação térmica é inevitável para materiais poliméricos em serviço, teremos o tempo como a variável do problema. Sendo de extrema importância, sabermos quanto tempo será necessário para que haja uma

diminuição nas propriedades a ponto de interferir no tempo de vida útil do material.

Para serviços a temperatura ambiente o processo de degradação é lento, visto que o material está submetido a baixas temperaturas, dessa forma suas propriedades se mantêm intactas por um longo período e não há cisão da cadeia principal. No entanto para serviços onde a temperatura é alta, há a cisão da cadeia principal formando ligações cruzadas (ligações duplas e triplas), além da substituição e/ou eliminação dos grupos laterais, alterando as propriedades iniciais dos materiais, fragilizando-o e reduzindo boa parte das suas propriedades mecânicas. A figura 3.12 esquematiza um rápido aumento da degradação térmica após um período indução, na qual é extremamente dependente da temperatura a qual o material está exposto [20, 25,26].

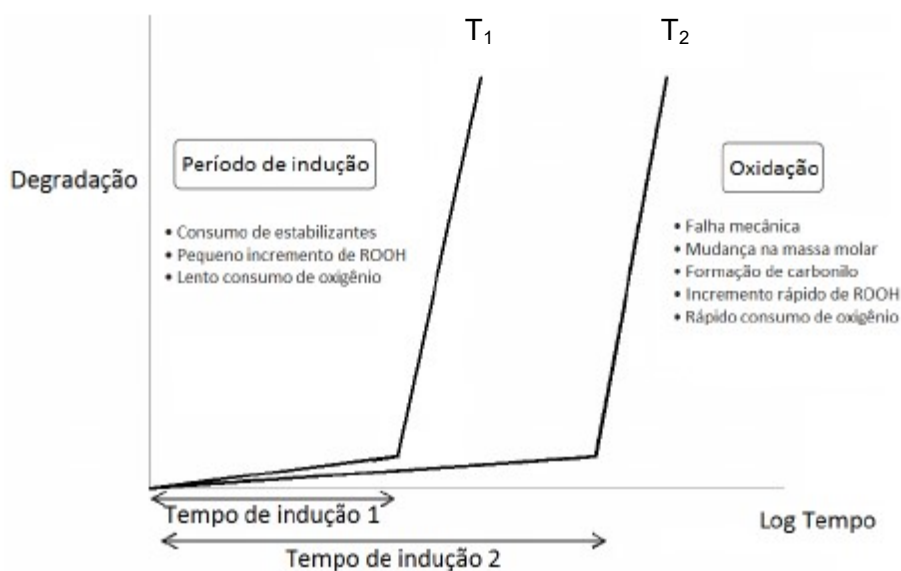


Figura 3.12 A degradação termo-oxidativa em função do tempo e temperatura. Temperatura (1) maior do que (2) [3].

Devido ao processo de polimerização os polímeros contêm radicais livres, no entanto o número de radicais pode ser aumentado devido à influência do calor e/ou a radiação UV. Conforme a figura 3.12 o processo de degradação dura um período de indução longo, onde podemos observar pouca degradação. No entanto, passado esse período há um rápido aumento no processo de degradação, levando por uma redução significativa nas propriedades mecânicas. É um período muito influenciado pela temperatura, conforme aumentamos essa temperatura menor o período de indução, onde podemos caracterizar esse período de indução como a vida útil do material [20,25,26].

O decréscimo nas propriedades mecânicas está diretamente relacionado à instabilidade dos radicais livres, reagindo de tal forma que geram cisão das cadeias, formando cadeias menores [20,25,26].

3.4.1.2 Oxidação

Uma das causas mais comuns do envelhecimento químico é a oxidação, o que faz com que a estabilidade a oxidação seja um critério importante.

O ataque é a reação ao oxigênio presente na atmosfera ou em um líquido. Inicia-se o processo de oxidação induzindo a produção de unidades secundárias como peróxido (-O-O-) ou os hidroperóxidos (-OOH). Os processos mais comuns são: termo-oxidação e a foto-oxidação, onde há a ação do oxigênio junto com a temperatura e com a radiação solar, respectivamente [25].

Os polímeros com estruturas insaturadas ou ligações duplas, presentes em sua estrutura, são os grupos mais suscetíveis ao processo de oxidação como os elastômeros. Já as estruturas saturadas como o polietileno apresentam maior resistência à oxidação, desta forma não sofrem oxidação a temperatura ambiente [25].

Já a poliamida sofre oxidação ao serem expostas a temperaturas prolongadas na faixa de (70 - 80°C), sendo susceptíveis a oxidar. Podemos ter duas formas de oxidação:

a) Oxidação direta

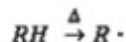
São reações espontâneas, ocorrendo na temperatura ambiente, sob condições de operação leve [25].

b) Auto-oxidação

O processo de auto-oxidação começa com o processo de quebra das ligações da cadeia principal, gerado por tensões mecânicas, luz UV, tensões elétricas, etc. onde serão gerados radicais livres e com a presença de oxigênio no ambiente, criam-se pontos reativos, onde torna-se mais fácil o oxigênio introduzir-se ao longo da cadeia formando produtos de baixo peso molecular e muito instáveis (peróxidos ou hidroperóxidos). Na última etapa, a etapa de terminação, os produtos gerados podem reagir entre si, formando grupos estáveis, a figura 3.13 mostra as etapas da oxidação [25].

Ao haver uma perda de peso molecular e perda de cor, a oxidação produz uma diminuição nas propriedades físicas e mecânicas do material.

INICIAÇÃO



PROPAGAÇÃO



TERMINAÇÃO



Figura 3.13 Representação esquemática o processo de oxidação dos polímeros [25].

Por meio de procedimentos padronizados (DSC) é possível determinarmos a estabilidade à oxidação através da temperatura de oxidação induzida. Desta forma através da aplicação de (DSC) calorimetria exploratória diferencial, podemos caracterizar e analisar a estabilidade e decomposição térmica de diferentes materiais, onde seu princípio básico consiste em obter informações através das mudanças de temperatura, utilizando-se de dois sensores, no qual um é usado como referência e a resposta depende da diferença desses dois sensores. É uma técnica que pode identificar transições de fase sem a variação da massa [25, 27,28]. A figura 3.14 mostra um breve resumo das técnicas termoanalíticas.



Figura 3.14 Técnicas termoanalíticas [29].

3.4.2

Envelhecimento físico

A difusão, sorção e a permeabilidade são processos de transporte que podem provocar um envelhecimento físico quando um polímero entra em contato com solventes orgânicos. Há espaços existentes entre as cadeias poliméricas, que são chamados de volume livre e na difusão, por exemplo, as moléculas do líquido se difundem para esse espaço, sendo assim a difusão pode ocorrer sem nenhuma reação química, logo a simples difusão caracteriza um envelhecimento físico. A representação dessa interação entre líquido e polímero está representada na figura 3.15 [30].

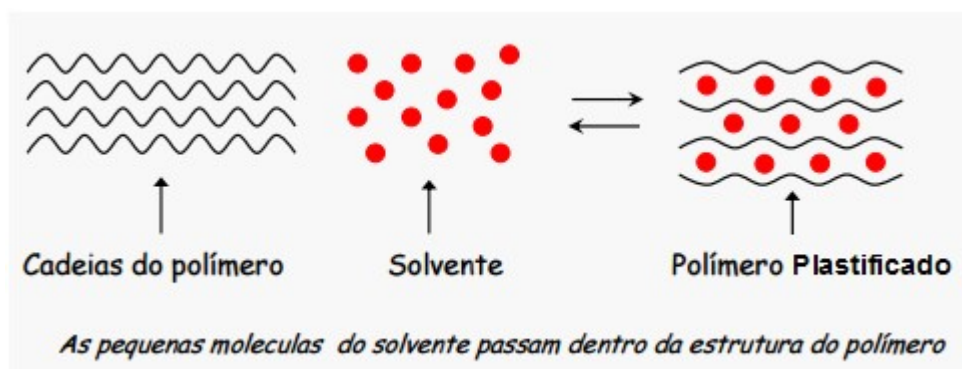


Figura 3.15 Representação da difusão de um líquido dentro de um polímero [30].

Porém essa difusão irá depender de alguns fatores como: Morfologia do polímero, interação líquido e polímero e polaridade da cadeia [30].

a) Morfologia do polímero:

A difusão está relacionada com o volume livre do polímero, isto é, quanto maior o grau de cristalinidade do polímero menor será o espaço livre diminuindo a difusão [30].

b) Polaridade da cadeia polimérica:

A assimetria da cadeia polimérica está relacionada com a polaridade da sua cadeia, sendo assim, um polímero polar possui uma cadeia assimétrica gerando um maior volume livre. Logo os polímeros apolares possuem uma cadeia simétrica, contendo menos espaço livre, logo são menos suscetíveis a sofrer difusão comparados aos polímeros polares [30].

c) Interação líquido-polímero

A interação entre um polímero e um líquido pode ser estimada pela equação de Flory-Huggins [30]:

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

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

V : Volume molar do solvente ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$).

R : Constante dos gases perfeitos ($\text{cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$).

T : Temperatura (K).

δ_s : Parâmetro de solubilidade do solvente ($\text{cal cm}^{-3})^{1/2}$.

δ_p : Parâmetro de solubilidade do polímero ($\text{cal cm}^{-3})^{1/2}$.

χ_s : Termo de entropia ($\cong 0.34$)

Resumidamente, se a diferença $(\delta_s - \delta_p)^2$ for pequena a interação líquido-polímero será alta, facilitando o fenômeno da difusão, no entanto se a diferença $(\delta_s - \delta_p)^2 \gg 0$ a difusão será reduzida. Logo quanto menor o valor de χ_{sp} , maior será a interação líquido-polímero e consequentemente o envelhecimento. O processo de difusão pode ser favorecido então tanto pelo aumento da temperatura como pela diferença de δ_s e δ_p [25].

3.4.3 Solvólise

É um fenômeno gerado pelas reações químicas pela presença de água, ácidos e bases fortes, ocorrendo uma interação entre o polímero e o líquido. Dois tipos de mecanismos ocorrem pela influência de produtos químicos. A influência física, na qual o produto químico não reage com o material, no entanto há um inchaço, podendo até ocorrer uma dissolução mesmo que sua estrutura molecular permaneça inalterada, são alterações reversíveis nas propriedades, já que o material tem sua elasticidade aumentada e uma diminuição na dureza. Existe também um mecanismo no qual o produto químico reage com o polímero, onde suas modificações são irreversíveis, causando uma perda de desempenho no material [25].

A difusão e solubilidade tem um papel importante na avaliação da compatibilidade química. A difusão do líquido dentro de um polímero causando seu inchaço é mostrado pela figura 3.15 [25]

A hidrólise ocorre no caso da água como solvente, onde as ligações C-X da cadeia molecular são rompidas, X representa um átomo diferente do carbono (O_2 , N, P, S, H ou halogênios) [25].

3.4.4 Hidrólise

A hidrólise é um exemplo de processo de difusão, os diferentes fatores da difusão de um solvente em um polímero já foram citados acima, em alguns casos as reações ocorrem na superfície, dependendo da capacidade do material em absorver água gerando a decomposição do material [31].

A hidrólise é induzida por água e pode ser acelerada por ácidos e bases. Abaixo podemos ver 2 exemplos, um de uma reação que ocorre na presença de água, onde as poliamidas são hidrolisadas na presença de um ácido atuando como um catalisador para a reação da etanamida (CH_3CONH_2) com a água, já o outro representa a hidrólise alcalina, onde a etanamida (CH_3CONH_2) reage com a solução de hidróxido de sódio ($NaOH$) [31].

- $CH_3CONH_2 + H_2O + HCl \rightarrow CH_3COOH + NH_4^+Cl^-$ (Hidrólise na presença de um ácido)
- $CH_3CONH_2 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + NH_3$ (Hidrólise alcalina)