



COMPORTAMENTO E APLICAÇÕES DE MATERIAIS PLÁSTICOS: RESISTÊNCIA TERMOXIDATIVA DO POLIETILENO PARA TUBAGEM TERMOPLÁSTICA

Luis E. Pimentel Real¹

¹Laboratório Nacional de Engenharia Civil
Departamento de Materiais, Núcleo de Materiais Orgânicos
Av. do Brasil, 1700-066 Lisboa, Portugal
luis.pimentel@lnec.pt

Palavras-chave: Polietileno; Termoxidação; Estabilização; Calorimetria diferencial de varrimento (DSC).

Sumário: Este documento apresenta o resumo do trabalho de investigação realizado no âmbito do estudo relativo à resistência termoxidativa do polietileno estabilizado para tubagens de plástico, usadas para a distribuição de água, drenagem, saneamento, e canalização de gás. Neste estudo, avalia-se a resistência termoxidativa de vários tipos de polietileno, correntemente usados na constituição de tubagem aplicada no interior e no exterior de edifícios. Determina-se também a energia de activação da reacção de oxidação e prevê-se o tempo de vida nas condições de serviço.

1. INTRODUÇÃO

Devido à estrutura de moléculas lineares o polietileno de alta densidade (PEAD) tem uma elevada cristalinidade, de que resulta uma elevada rigidez e uma baixa permeabilidade. Devido a estas características e a uma excelente resistência à corrosão, este material é muito utilizado para o fabrico de tubagem para canalizações de água e gás natural.

Porém, para estas aplicações, há que assegurar a estabilidade termoxidativa do polietileno, pois a degradação termo-oxidativa diminui a regularidade da estrutura química do polímero, mediante rotura das cadeias poliméricas, através da criação de ramificações e por reticulação das moléculas do polímero, diminuindo a cristalinidade e, conseqüentemente, diminuindo também os valores das propriedades mecânicas do polímero.

O grau de estabilidade termoxidativa do PEAD é influenciado pelo grau de envelhecimento, qualidade do fabrico, teor de aditivos antioxidantes e presença de reciclados..

A determinação da estabilidade termoxidativa faz-se por calorimetria diferencial de varrimento (DSC), através de dois parâmetros distintos [1]: o tempo de indução à oxidação (OIT estático), ao qual corresponde um método mais lento e menos económico, e a temperatura de indução à oxidação (OIT dinâmico), que é determinado de forma rápido e expedita, portanto também mais económica. Porém, as normas de produto [2, 3] dão preferência para o 1º destes métodos [4], estabelecendo um requisito mínimo de OIT > 20 min a 200°C, com o objectivo de garantir que a tubagem resiste à oxidação durante o processo de fabrico e durante o seu tempo de utilização em serviço [5].

Importa determinar uma correlação entre os dois métodos e confirmar a sua fiabilidade e, sob esse ponto de vista também a fiabilidade de cada um deles.

2. RESULTADOS

Utilizando cerca de 30 tipos diferentes de PEAD, disponíveis no mercado para o fabrico de tubagem, determinaram-se ambos os parâmetros (OIT e OIT*). Estabeleceu-se uma correlação para cada temperatura isotérmica de determinação do OIT (200, 210 e 220°C). Os resultados são bem ajustados por intermédio de um polinómio de grau 2. Fez-se uma análise residual aos ajustes e determinou-se a incerteza da regressão, utilizando o método matricial para cálculo da matriz de variâncias e co-variâncias. Os resultados apresentam-se na figura 1.

Assumindo para o início da reacção de oxidação uma reacção de ordem zero, pode assumir-se a lei de Arrhenius (eq. 1):

$$\ln\left(\frac{1}{OIT}\right) = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{eq. 1})$$

O que permite obter uma representação gráfica de $\ln(OIT^{-1})$ em função de $1/T$, e conseqüentemente determinar a energia de ativação (E_a) da reacção de oxidação para cada tipo de PE (Quadro 1). A partir desta mesma expressão e conhecendo a E_a , pode-se determinar-se, por extrapolação, o tempo de vida para a temperatura de serviço.

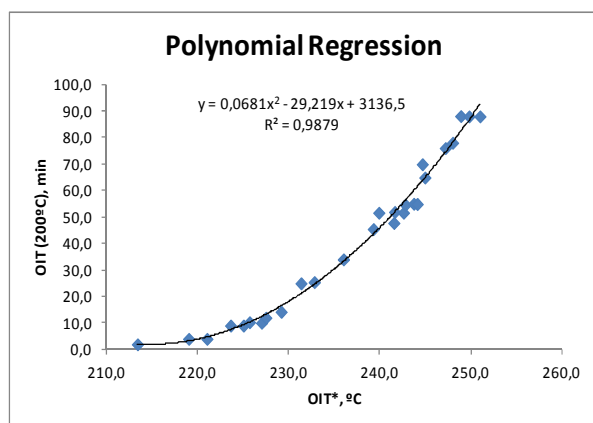


Figura 1: relação entre os parâmetros OIT estático e dinâmico à temperatura de 200°C

Quadro 1: Energias de ativação para vários polietilenos

PE	Ea, kJ/mol	$U_{95\%}$, kJ/mol	PE	Ea, kJ/mol	$U_{95\%}$, kJ/mol
9	156	11	19	180	5
10	163	28	20	183	15
13	162	12	21	175	14
14	179	8	22	185	2
15	181	12	23	168	3
16	178	4	24	178	6
17	180	5	25	177	15
18	175	21	26	167	7

3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ISO 11357 Plastics -- Differential scanning calorimetry (DSC) -- Part 1 (2009): General principles; Part 6 (2008): Determination of oxidation induction time (isothermal OIT) and oxidation induction temperature (dynamic OIT)
- [2] EN 12201:2003 Plastics piping systems for water supply - Polyethylene (PE) - Part 1: General; Part 2: Pipes
- [3] EN 1555:2010 Plastics piping systems for the supply of gaseous fuels - Polyethylene (PE) – Part 1: General; Part 2: Pipes
- [4] EN 728:1997 Plastics piping and ducting systems -Polyolefin pipes and fittings - Determination of oxidation induction time
- [5] Gedde J., Jansson J. F., "Determination of Thermal oxidation of HDPE pipes using differential scanning calorimetry"; Polymer Testing, Vol. 1, Issue 4, , 1980, p. 303-312