

↳ Polímeros que se degradam pelos mecanismos I e II, podem sofrer erosão superficial ou volumica

## TEORIA DE GÖPFERICH

### 1) Pressupostos da Teoria

- Os polímeros para os quais o modelo é válido são insolúveis em água
- A degradação dá-se por um mecanismo de erosão
- A degradação deve-se unicamente à hidrólise das ligações na cadeia polimérica

↳ Assumimos que a velocidade de degradação é uniforme dentro da matriz polimérica, então os processos que influenciam a cinética de erosão são:

- i) A velocidade de difusão da água para o interior do polímero;
- ii) A velocidade de hidrólise das cadeias poliméricas.

### 2) Constatações

↳ Se a velocidade de difusão da água para o interior do polímero é mais rápida que a velocidade de hidrólise das ligações:

EROSÃO VOLUMICA →  $v_{diff} > v_{deg}$ .

↳ Se a velocidade de hidrólise das ligações for superior à velocidade de difusão da água para o interior do polímero:

EROSÃO SUPERFICIAL →  $v_{deg} > v_{diff}$ .

### 3) Construção do Modelo

#### A- Velocidade de Difusão da Água

↳ Pode ser descrita segundo a aplicação da teoria de difusão

$$t_{diff} = \frac{\langle x \rangle^2 \cdot \pi}{4 \cdot D_{eff}}$$

, onde  $t_{diff}$  = tempo necessário à difusão da água para uma distância média  $\langle x \rangle$  no interior do polímero.

↳ Assumimos que a quebra de ligações por hidrólise numa molécula segue uma distribuição de Poisson  $f(t) = \lambda e^{-\lambda \cdot t}$  (\*)2

\* Desta forma a degradação segundo uma dada distância  $\langle x \rangle$  implica a quebra de  $u$  ligações por hidrólise.  $u$  pode ser estimado como

$$u = \frac{\langle x \rangle}{\sqrt[3]{\frac{\overline{M}_u}{N_A(N-1)\rho}}}$$

(\*)3

•  $\overline{M}_u \equiv$  peso molecular médio

•  $N \equiv$  grau de polimerização  $\rightarrow$  que é o número de monómeros por cadeia polimérica

$$\overline{M}_u = N \cdot M_0 \quad (*)3.1$$



$$\frac{\rho}{\text{mol}} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{cadeias}} \cdot \left( \frac{\text{cadeia}}{\text{monomero}} - 1 \right) \cdot \frac{\text{cm}^3}{\rho} = \frac{\text{cadeia}}{\text{ligação}}$$

\* Se a quebra de uma ligação segue uma distribuição de Poisson, então a quebra de  $u$  ligações segue também uma distribuição de Poisson. Assim, o tempo para hidrolizar  $u$  ligações vem como:

$$t_{deg} = \frac{1}{\lambda} \cdot \sum_{i=1}^u \frac{1}{i} \Rightarrow t_{deg} \approx \frac{1}{\lambda} \cdot \ln(u) \quad (*)4, \lambda \equiv \text{constante cinética de degradação}$$

• Fazendo (\*)3  $\rightarrow$  (\*)4, vem que:

$$t_{deg} = \frac{1}{\lambda} \cdot \ln \left( \frac{\langle x \rangle}{\sqrt[3]{\frac{\overline{M}_u}{N_A(N-1)\rho}}} \right) \Rightarrow t_{deg} = \frac{1}{\lambda} \cdot \left\{ \ln \langle x \rangle - \ln \sqrt[3]{\frac{\overline{M}_u}{N_A(N-1)\rho}} \right\} \quad (*)5$$

$\rightarrow$  Por fim avaliando o rácio velocidade de hidrólise pela velocidade de difusão temos que:

$$\begin{cases} v_{deg} \approx \frac{1}{t_{deg}} \\ v_{diff} \approx \frac{1}{t_{diff}} \end{cases}$$

Assim, pelas equações (\*)1 e (\*)5 virá que:

$$\varepsilon = \frac{v_{deg}}{v_{diff}} = \frac{t_{diff}}{t_{deg}} \Rightarrow \varepsilon = \frac{\langle x \rangle^2 \cdot \pi}{4 \cdot D_{eff} \cdot \frac{1}{\lambda} \left\{ \ln \langle x \rangle - \ln \sqrt[3]{\frac{\overline{M}_u}{N_A(N-1)\rho}} \right\}} \quad (*)6$$

## 4) Domínios de $\epsilon$

\*  $\epsilon \gg 1 \Rightarrow v_{deg} \gg v_{diff}$   
ou  
 $t_{diff} \gg t_{deg}$   $\rightarrow$  EROSÃO SUPERFICIAL

\*  $\epsilon \ll 1 \Rightarrow v_{diff} \gg v_{deg}$   
ou  
 $t_{deg} \gg t_{diff}$   $\rightarrow$  EROSÃO VOLUMICA

\*  $\epsilon = 1 \rightarrow v_{diff} = v_{deg} \rightarrow$  o mecanismo não pode ser antihado  
(mudança de mecanismo,  $1 < \epsilon < 10$ )

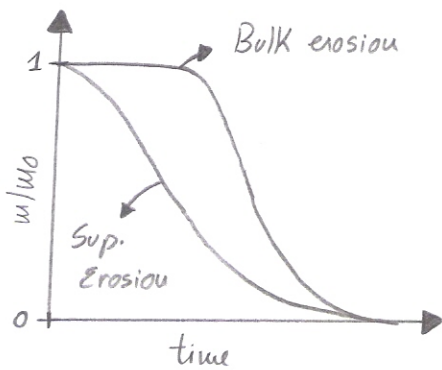
## 5) $\langle x \rangle_{critic}$

$\hookrightarrow$  Pela equação (\*)6 podemos ver que  $D_{eff}$ ,  $\langle x \rangle$  e  $\lambda$ , afectam o tipo de erosão.



Para sabermos quando um polímero que sofre erosão superficial passa a sofrer erosão volumica, podemos na equação (\*)6 fazer  $\epsilon = 1$  para um dado  $D_{eff}$  e  $\lambda$ . Resolvendo a ordem a  $\langle x \rangle$  vem que este é  $\langle x \rangle_{critic}$ , para o qual o mecanismo não se encontra bem definido.

## Perfis de Degradação



Perfil mássico

\* BULK EROSION  $\Rightarrow$  Volume mantém-se

• Os perfis de perda de massa consistem em duas partes:

- 1) Durante o período inicial não há perda de massa significativa.
- 2) Depois há uma perda de massa espontânea



• A maior ou menor extensão da fase I depende do maior ou menor peso molecular médio.

$\oplus PM \Rightarrow \oplus$  tempo