

X

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ESTUDO DO COMPORTAMENTO TERMOMECÂNICO
DE MATERIAIS POLIMÉRICOS COM CARACTERÍSTICAS DE "MEMÓRIA"
EM ESTADO DE NÃO EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO

T
541.1
L732e

MARTHA FOGLIATTO SANTOS LIMA

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Rio Grande do Sul para a obtenção do
título de Mestre em Química.

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Química e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação em Química.

Orientador: Dimitrios Samios
Doutor em Físico-Química
Universidade de Bielefeld - RFA

Banca Examinadora:

Dra. Glaucione Barros
Instituto de Química - Universidade Nacional de Brasília - UNB

Dra. Marly Maldaner Jacobi
Instituto de Química - UFRGS

Dra. Denise Shermann Azambuja
Instituto de Química - UFRGS

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado entre março de 1990 e janeiro de 1992 no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a orientação do Prof. Dr. Dimitrios Samios, inteiramente pela autora, salvo eventuais agradecimentos que apareçam no texto.

Martha Fogliatto Santos Lima

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Dimitrios Samios, meu sincero agradecimento pela orientação, interesse, incentivo e amizade durante a realização deste trabalho.

- Aos meus queridos pais e irmãos pelo apoio, carinho e amizade sempre presentes.

- Ao Adalberto, companheiro ao vivenciar este trabalho e ao colaborar para a sua realização.

- Aos colegas do Laboratório de Instrumentação Analítica e Dinâmica Molecular pelo companheirismo e amizade compartilhados.

- Aos colegas e professores do Curso de Pós-Graduação e funcionários do Instituto de Química da UFRGS pela amizade e apoio durante a realização deste trabalho.

- À Profa. Dra. Marly M. Jacobi pelo empréstimo da prensa utilizada na preparação de amostras durante a realização deste trabalho.

- Ao Prof. Dr. Yoshio Kawano, da Universidade de São Paulo, pelos espectros Raman dos materiais poliméricos estudados.

- À Cia. Industrial de Polipropileno - PPH pela concessão de algumas amostras de polipropileno utilizadas neste trabalho.

- Ao CNPq, pela concessão da bolsa de estudos.

- A todos aqueles que, de alguma forma, colaboraram para que este trabalho fosse realizado.

OBSERVAÇÃO

Partes deste trabalho foram apresentadas e publicadas:

- D.SAMIOS, M.F.S.LIMA and A.NUCCI . " *Thermomechanical Memory Behaviour of Polymers in Temperatures above T_g* " . Apresentado no Congresso Latino Americano de Polímeros - "SLAP 90", México, outubro de 1990.

- D.SAMIOS, M.F.S.LIMA and A.NUCCI . " *A Study of the Thermomechanical Memory Behaviour of Polypropylene and Polyethylene Probes* " . Apresentado no 4^o Colóquio de Macromoléculas, Freiburg-Porto Alegre, Gramado, outubro de 1990.

Ao Bernardo,
cuja saudade misturou-se
com este trabalho.

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS UTILIZADOS

TMA - Análise Termomecânica

DSC - Análise Calorimétrica Diferencial de Varredura

PP IF=35-Polipropileno com índice de fluidez igual a 35 g/min

PP IF=1,8-Polipropileno com índice de fluidez igual a 1,8 g/min

PEAD - Polietileno de alta densidade

T_g - temperatura de transição vítrea

T_m - temperatura de fusão

C_p - capacidade térmica à pressão constante

v - volume macroscópico total de uma amostra

v_o - volume efetivamente ocupado pelas moléculas

v_f - "volume livre"

f - fração de volume livre a uma temperatura $T > T_g$

f_g - fração de volume na T_g

α_f - coeficiente de expansão térmica volumétrico da fração de volume livre acima da T_g

G - energia livre

S - entropia

V - volume

T - temperatura

P - pressão

β - coeficiente de compressibilidade

α_v - coeficiente de expansão térmica volumétrico

F - força

t - tempo

W - energia mecânica fornecida ao sistema durante a aplicação de uma força de compressão

Q - calor dissipado pelo sistema

E_p - energia armazenada pelo sistema como energia potencial que é empregada na recuperação do material, logo que a força é removida

$E_a(t)$ - energia armazenada pelo sistema devido a transformações de fase irreversíveis provocadas pela deformação

α_l - coeficiente de expansão térmica linear

ΔL - variação da dimensão linear da amostra

L_i - dimensão linear inicial da amostra

ϕ - velocidade de aquecimento

dQ_p/dt - taxa de variação da quantidade de calor liberada ou absorvida pelo sistema à pressão constante

H - entalpia

L_o, D_o - dimensões iniciais de um pelet

L, D - dimensões finais de um pelet, após deformação

α_{l1} - coeficiente de expansão térmica linear do sistema relativamente relaxado

α_{l2} - coeficiente de expansão térmica linear aparente durante o processo de recuperação termomecânica

ÍNDICE GERAL

1. INTRODUÇÃO	1
2. ASPECTOS TEÓRICOS	13
2.1 COMPORTAMENTOS IDEALIZADOS DA MATÉRIA:	
O SÓLIDO ELÁSTICO E O LÍQUIDO VISCOSO	14
2.1.1 O Sólido Elástico	15
2.1.2 O Líquido Viscoso	17
2.2 VISCOELASTICIDADE	18
2.2.1 Comportamento Viscoelástico Linear	20
2.2.2 Comportamento Viscoelástico não Linear	21
2.3 TRANSIÇÃO E RELAXAÇÃO EM POLÍMEROS	23
2.3.1 A Transição Vítreas	24
2.3.1.1 Principais Teorias sobre a Transição Vítrea	27
a. A Teoria do Volume Livre	27
b. A Teoria Termodinâmica	29
2.3.1.2 Alguns Métodos de determinação da T_g ..	34
2.3.2 Transições Secundárias	37
2.3.3 Transições Artificiais Irreversíveis induzidas por Força de Compressão	38

3. PARTE EXPERIMENTAL	42
3.1 PRINCÍPIOS DAS TÉCNICAS EXPERIMENTAIS UTILIZADAS	43
3.1.1 Análise Termomecânica (TMA)	43
3.1.2 Análise Calorimétrica Diferencial de Varredura (DSC)	47
3.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	51
3.3 MATERIAIS UTILIZADOS	52
3.3.1 Polietileno	54
3.3.2 Polipropileno	55
3.4 EXPERIMENTOS E RESULTADOS	56
3.4.1 Experimento 1 - "Comportamento Força <i>versus</i> Deformação do Polipropileno quando submetido a diferentes Forças de Compressão	57
a. Sistemas estudados	57
b. Preparação das amostras	57
c. Procedimento experimental	58
d. Resultados	59
3.4.2 Experimento 2 - "Comportamento de Expansão Térmica dos Sistemas Poliméricos após Deformação"	63

a. Sistemas estudados	63
b. Preparação das amostras	63
c. Técnica utilizada	63
d. Procedimento experimental	63
e. Resultados	64
3.4.3 Experimento 3 - "Ciclos de Relaxação"	77
a. Sistema em estudo	77
b. Preparação da amostra	77
c. Técnica utilizada	77
d. Procedimento experimental	77
e. Resultados	78
3.4.4 Experimento 4 - "Estudo do Comportamento Térmico, via DSC, dos Sistemas Poliméricos após Deformação"	81
a. Sistemas estudados	81
b. Preparação das amostras	81
c. Técnica utilizada	81
d. Procedimento experimental	82
e. Resultados	82
 4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	 86
4.1 EXPERIMENTO 1	87

4.2	EXPERIMENTO 2	89
4.3	EXPERIMENTO 3	94
4.4	EXPERIMENTO 4	96
4.5	CONCLUSÕES FINAIS	102
4.6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	104
5.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106
6.	APÊNDICE	113

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 3.1 - Características dos materiais utilizados, além de outros possíveis materiais a serem estudados futuramente	53
TABELA 3.2 - Dados referentes a $(L_o - L)/L_o$, correspondente à força aplicada, para os sistemas PP IF=35 g/min e PP IF=1,8 g/min	60
TABELA 3.3 - Dados referentes à $(D - D_o)/D_o$, correspondente à força aplicada, para os sistemas PP IF=35 g/min e PP IF=1,8 g/min	60
TABELA 3.4 - Coeficientes de expansão térmica linear do sistema PP IF=35 g/min, em vários ciclos térmicos de varredura, submetido a uma força de compressão de 3,0 kN	68
TABELA 3.5 - Coeficientes de expansão térmica linear do sistema PP IF=35 g/min, em vários ciclos térmicos de varredura, submetido a uma força de compressão de 8,0 kN	68

TABELA 3.6 - Coeficientes de expansão térmica linear do sistema PP IF=35 g/min, em vários ciclos térmicos de varredura, submetido a uma força de compressão de 30,0 kN	68
TABELA 3.7 - Coeficientes de expansão térmica linear do sistema PP IF=1,8 g/min, em vários ciclos térmicos de varredura, submetido a uma força de compressão de 3,0 kN	72
TABELA 3.8 - Coeficientes de expansão térmica linear do sistema PP IF=1,8 g/min, em vários ciclos térmicos de varredura, submetido a uma força de compressão de 8,0 kN	72
TABELA 3.9 - Coeficientes de expansão térmica linear do sistema PP IF=1,8 g/min, em vários ciclos térmicos de varredura, submetido a uma força de compressão de 30,0 kN	72
TABELA 3.10- Coeficientes de expansão térmica linear do sistema PEAD, em vários ciclos térmicos de varredura, submetido a uma força de compressão de 3,0 kN	76

TABELA 3.11- Coeficientes de expansão térmica linear do sistema PEAD, em vários ciclos térmicos de varredura, submetido a uma força de compressão de 8,0 kN	76
TABELA 3.12- Coeficientes de expansão térmica linear do sistema PEAD, em vários ciclos térmicos de varredura, submetido a uma força de compressão de 30,0 kN	76
TABELA 3.13- Ciclos térmicos de varredura no intervalo de (30 - 70)°C	79
TABELA 3.14- Ciclos térmicos de varredura no intervalo de (30 - 100)°C	79
TABELA 3.15- Ciclos térmicos de varredura no intervalo de (30 - 130)°C	79
TABELA 4.1- Variação aproximada dos coeficientes $\alpha_{l1} \cdot 10^5$ e $\alpha_{l2} \cdot 10^5$ para os sistemas PP IF=35, PP IF=1,8 e PEAD quando submetidos a prensagens de 3,0, 8,0 e 30,0 kN	92

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1 - Representação esquemática da dependência da temperatura com o volume específico a duas velocidades de resfriamento	34
FIGURA 2.2 - Representação esquemática da dependência da capacidade térmica com a temperatura a duas taxas de resfriamento	35
FIGURA 3.1 - Análise Termomecânica (TMA); a) expansão/ penetração, b) extensão, c) flexão, d) torção	45
FIGURA 3.2 - Curva de TMA típica de expansão até a penetração para o sistema PP IF=35 g/min, prensado a 8,0 kN	46
FIGURA 3.3 - Análise Calorimétrica Diferencial de Varredura (DSC); a) Calorímetro, b) Curva de DSC típica	47
FIGURA 3.4 - Transições típicas, obtidas via DSC, encontradas em materiais poliméricos	49

FIGURA 3.5 - Curva experimental de DSC para o sistema PP IF=35 g/min	50
FIGURA 3.6 - Dimensões iniciais, L_0 e D_0 , de um pelet	58
FIGURA 3.7 - Gráfico $F(\text{kN}) \times (L_0 - L)/L_0$ para os siste- mas PP IF=35 g/min e PP IF=1,8 g/min	61
FIGURA 3.8 - Gráfico $F(\text{kN}) \times (D - D_0)/D_0$ para os siste- mas PP IF=35 g/min e PP IF=1,8 g/min	62
FIGURA 3.9 - Curvas de expansão térmica do sistema PP IF=35. Força de compressão: 3,0 kN	65
FIGURA 3.10- Curvas de expansão térmica do sistema PP IF=35. Força de compressão: 8,0 kN	66
FIGURA 3.11- Curvas de expansão térmica do sistema PP IF=35. Força de compressão: 30,0 kN	67
FIGURA 3.12- Curvas de expansão térmica do sistema PP IF=1,8. Força de compressão: 3,0 kN	69
FIGURA 3.13- Curvas de expansão térmica do sistema PP	

IF=1,8 . Força de compressão: 8,0 kN	70
FIGURA 3.14- Curvas de expansão térmica do sistema PP	
IF=1,8. Força de compressão: 30,0 kN	71
FIGURA 3.15- Curvas de expansão térmica do sistema PEAD.	
Força de compressão: 3,0 kN	73
FIGURA 3.16- Curvas de expansão térmica do sistema PEAD.	
Força de compressão: 8,0 kN	74
FIGURA 3.17- Curvas de expansão térmica do sistema PEAD.	
Força de compressão: 30,0 kN	75
FIGURA 3.18- Curvas de relaxação do sistema PP IF = 35	
prensado a 30,0 kN	80
FIGURA 3.19- Análise via DSC do sistema PP IF=35 defor-	
mado (F=40,0 kN)	83
FIGURA 3.20- Análise via DSC do sistema PP IF=35 relaxado	83
FIGURA 3.21- Análise via DSC do sistema PP IF=1,8 de-	
formado (F=40,0 kN)	84

FIGURA 3.22- Análise via DSC do sistema PP IF=1,8 relaxado	84
FIGURA 3.23- Análise via DSC do sistema PEAD deformado (F=40,0 kN)	85
FIGURA 3.24- Análise via DSC do sistema PEAD relaxado	85
FIGURA 4.1 - Representação esquemática dos processos decorrentes de aquecimento, nos diversos intervalos arbitrados, dos materiais defor- mados (curvas B ₁ , B ₂ , B ₃ e B ₄) e dos mate- riais relaxados (curvas D ₁ , D ₂ , D ₃ e D ₄) após terem sido aquecidos até a fusão (curva C)	97
FIGURA 4.2 - Diagrama esquemático da dependência de C _p com a temperatura a duas velocidades de resfriamento	100

RESUMO

O presente trabalho pode ser considerado como uma primeira tentativa de investigar e caracterizar um material polimérico com "energia armazenada" e também de observar, através de técnicas de TMA e DSC, o "comportamento de memória" e as características de estado termodinâmico em não equilíbrio de um material com memória.

A metodologia utilizada para viabilizar este trabalho foi primeiramente o estudo dimensional da deformação de pequenas amostras de polietileno (PE) e polipropileno (PP) seguida por estudo de múltiplos ciclos térmicos, utilizando TMA e DSC como técnicas de caracterização. Observou-se que a deformação não linear destes polímeros, por aplicação de forças de compressão, na região intermediária entre suas T_g e T_m respectivas, produz sistemas com energia armazenada. Foi possível observar, através deste procedimento, transições artificiais relacionadas à mudanças irreversíveis da capacidade térmica (C_p) e do coeficiente de expansão térmica linear (α_l). O processo de recuperação termomecânica e a "memória termomecânica" dos sistemas sob estudo foram aspectos também abordados neste trabalho. Os resultados obtidos através das técnicas de DSC e TMA permitiram uma clara diferenciação entre o comportamento dos materiais com energia armazenada devido à deformação mecânica e materiais relaxados através de aquecimento até a fusão, seguida por resfriamento até a temperatura inicial.

ABSTRACT

This study can be considered as a first attempt to investigate and characterize a polymeric material with "stored energy". The "memory behaviour" and the characteristics of the non-equilibrium thermodynamic state of materials with memory like polyethylene (PE) and polypropylene (PP) are investigated using TMA and DSC techniques.

The methodology used are the follows : first, the dimensional deformation study of small PP and PE probes produced through application of well defined forces and second, the study of the deformed probes through a series of consecutive cycles of the temperature scanning up to a maximum value and cooling it down the initial temperature using TMA and DSC techniques. It was found a nonlinear deformation of polymers like polyethylene and polypropylene, through application of pressure in the range between the glass transition and the melting temperature, produce systems with stored energy.

Studies of the deformed probes by the above procedure showed artificial transitions related to irreversible changes of the thermal capacity (C_p) and the linear thermal expansion coefficient. The thermomechanical recuperation process and the "thermomechanical memory" of the materials under investigation have been observed.

The results obtained by using TMA and DSC techniques allowed a very clear distinction between the behaviour of the materials with "stored energy" after mechanical deformation and relaxed materials obtained by heating up to melting point and cooling down to initial temperature.

1. INTRODUÇÃO

A história apresenta fatos marcantes que podem ser úteis para fazer-se uma analogia com o termo "memória" em materiais poliméricos, abordado neste trabalho.

Reportemo-nos, por exemplo, às explosões das bombas atômicas durante a segunda Guerra Mundial, ocorridas em Hiroshima e Nagasaki. Estudos baseados em dados obtidos de crianças nascidas de sobreviventes dos bombardeios¹ evidenciaram o aumento da taxa de mutações genéticas causadas pela radiação ionizante. Sabe-se que a taxa de mutação pode ser aumentada por certos agentes ambientais, especialmente a radiação e muitos produtos químicos².

As gerações subseqüentes das primeiras vítimas dos bombardeios possivelmente terão alguma alteração em sua bagagem genética, decorrente do alto índice de exposição de seus antepassados à radiação. Em outras palavras, houve um evento histórico que, de certa maneira, pode-se dizer que ficou "gravado" no DNA das células das vítimas da radiatividade como uma forma de "memória biológica". Estas alterações foram sendo transmitidas hereditariamente em grau decrescente às gerações seguintes.

Paralelamente, considere-se um material viscoelástico, por exemplo um polímero, submetido momentaneamente a uma força de compressão. Sabe-se que uma pressão extrema pode causar efeitos interessantes na estrutura química dos materiais³. O grafite, por exemplo, pode ser convertido em diamante se pressões suficientes forem aplicadas. A aproximadamente 4 kbar mata-se o vírus, portanto a esterilização pode ser induzida por compressão.

No caso de polímeros cristalizáveis, como polietileno de alta densidade, a pressão pode induzir alterações significativas na morfologia do polímero⁴.

O polímero terá sua estrutura interna modificada devido à força de compressão nele aplicada. As cadeias poliméricas assumem uma nova organização. Com o decorrer do tempo, a tendência é a liberação da energia nele armazenada e o retorno à situação anterior à deformação. Entretanto, parte da energia é dissipada como calor durante a compressão e o material recupera apenas parcialmente sua forma original.

A elevação da temperatura do material, após a aplicação de uma força de compressão, constitui um parâmetro que permite acelerar o alívio das tensões do material com a liberação gradativa da energia armazenada. Foi possível, neste trabalho, monitorar este processo de alívio de tensões do material através da observação da variação de propriedades físicas com a temperatura, como coeficiente de expansão térmica e calor específico, por meio de técnicas de Análise Térmica como TMA e DSC.

As dificuldades em racionalizar o comportamento de um material não são realmente o problema da computação matemática, mas sim a formulação das equações que descrevem este comportamento; a descrição matemática de um problema prático depende também de uma decisão de quais são as características ou propriedades materiais que envolvem um determinado sistema. Estas características materiais devem ser reproduzidas através da equação da

matéria. A estrutura matemática do modelo adotado depende basicamente das características do material⁵.

A equação da matéria deve ter um caráter geral, de forma que todos os efeitos relacionados com esta matéria possam ser explicados através desta equação, além de que também possa descrever casos particulares.

As equações mais simples da matéria são estruturadas com base no modelo dos corpos elásticos: um corpo é dito elástico quando as tensões são representadas através das deformações momentâneas e quando tem-se linearidade entre tensão-deformação⁶.

O modelo dos corpos elásticos apresenta-se como não realístico em muitos casos. A descrição da equação da matéria para corpos não elásticos pode ser fornecida através de uma teoria mais geral⁷, que baseia-se no fato de os corpos incluírem a capacidade de memória. Esta teoria introduz o conceito de "material simples"; um corpo que inclui a capacidade de memória é dito um "corpo simples", no qual a situação atual de tensão presente neste corpo é função da história prévia das deformações sofridas pelo mesmo.

O modelo dos "corpos simples" inclui duas possibilidades: sistemas cuja memória vai perdendo-se com o tempo ("fading memory") ou um sistema com memória perfeita ou permanente.

No primeiro caso, o de perda gradual de memória, a hipótese é de que a situação das tensões atuais depende muito

pouco das deformações sofridas há um tempo muito longo, pois a tensão perde-se com o tempo e o sistema irá relaxar, "perdendo memória". Em outras palavras, a tensão é função de uma história mais recente da deformação.

No segundo caso, a hipótese é de que os materiais apresentam uma memória permanente ou perfeita, pois jamais retornam a sua forma original após serem deformados. É o caso, por exemplo, dos materiais metálicos que, em geral, só retornam à forma original se sofrerem deformações contrárias, exceto o caso de algumas ligas metálicas especiais que apresentam memória de forma.

Os materiais metálicos, quando deformados, em geral só voltam à forma original se sofrerem deformações contrárias. As ligas metálicas com memória de forma constituem uma exceção, pois são capazes de recuperar suas dimensões originais por meio de um aquecimento moderado, sem necessidade de aplicação de força^{8,9,10}.

A faixa de temperatura em que o efeito ocorre e sua intensidade variam conforme a liga e dependem fortemente de sua composição química. Por um simples ajuste desta composição, pode-se, portanto, obter materiais com efeito de memória, capazes de recuperar as mais diversificadas formas se levados às mais diferentes temperaturas - desde as próximas à do nitrogênio líquido (-196°C) até outras tão elevadas quanto 300°C .

O efeito despertou grande interesse no início dos anos 60, quando foi observado em liga níquel-titânio no Naval

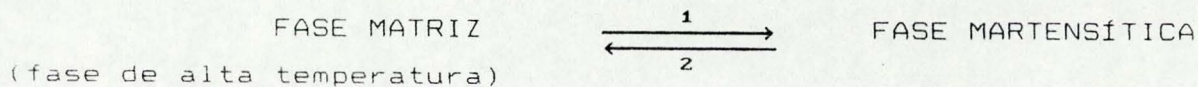
Ordnance Laboratory¹¹, da Marinha Americana - daí a designação nitinol para estas ligas. De fato, o efeito já era conhecido desde os anos 30^{12,13}, mas só após sua descoberta em ligas níquel-titânio pensou-se em dar-lhe aplicações tecnológicas devido às excelentes propriedades mecânicas do nitinol e alta resistência à corrosão e também porque o efeito manifesta-se de maneira apreciável nestas ligas. A partir de então, grande número de pesquisas foi realizado com os objetivos de compreender os mecanismos que governam este efeito e buscar aplicações tecnológicas para ele.

As pesquisas mostraram que grande variedade ligas, produzidas geralmente pela combinação de metais de transição e metais preciosos, apresentam o efeito de memória^{14,8}.

Em todas elas o efeito de memória está associado à ocorrência de um tipo especial de transformação de fase no estado sólido: a transformação martensítica, que promove um rearranjo da estrutura cristalina durante o resfriamento. A fase de alta temperatura, denominada matriz, transforma-se em martensita pelo crescimento de placas com diferentes orientações cristalográficas. Além do rearranjo típico das placas, a transformação martensítica em ligas com memória possui outra característica bastante interessante: há equivalência entre tensão mecânica e temperatura, ou seja, a transformação pode ser induzida tanto pelo abaixamento de temperatura quanto pela aplicação de um esforço mecânico. É nesta equivalência entre tensão e temperatura que reside a base do efeito de memória. Ao ser deformado numa temperatura em que a

matriz é a fase estável, o material se transforma em martensita e esta, ao ser aquecida posteriormente, reverte à fase matriz, anulando-se a deformação antes introduzida. É possível também que, se o material estiver inicialmente na condição martensítica, as placas se reorientem sob o efeito da tensão, produzindo deformação, que será então eliminada durante a transformação reversa.

A deformação induzida pela formação ou reorientação das placas de martensita é eliminada na transformação reversa porque a simetria da fase matriz é superior à da martensita. Assim, enquanto um monocristal da fase matriz pode transformar-se em placas de orientações diferentes, na transformação reversa todas estas placas só podem transformar-se no mesmo monocristal. Em outras palavras, a baixa simetria da martensita limita o caminho da transformação reversa, fazendo com que o efeito de memória ocorra.



1 : formação das placas de martensita

2 : reorientação das placas

Uma grande variedade de aplicações tecnológicas tem sido proposta para as ligas com memória. Algumas utilizações propostas voltaram-se para a indústria aeroespacial, medicina, realização de conexões sem solda, fabricação de sensores térmicos e elétricos. A deformação a ser recuperada via efeito de memória é limitada; no caso do nitinol, ela não deve ultrapassar 15%.

Apesar do considerável desenvolvimento dos estudos das ligas com memória desde a década de 1960, que permitiram compreender e controlar as propriedades dos metais e suas ligas, muitos fatores ainda dificultam a comercialização das ligas nos diversos campos de aplicação. O custo elevado do processo, o difícil controle da reprodutividade do efeito de memória no tempo e finalmente o fato de as ligas originalmente promissoras quanto ao efeito de memória de forma podem não possuir outras propriedades relevantes que viabilizem sua aplicação tecnológica.

Os materiais que apresentam efeito de memória de forma continuam sendo estudados quanto aos seus aspectos básicos e campo de aplicação. O efeito de memória de forma constitui um dos mais interessantes e complicados fenômenos e requer um estudo multidisciplinar, envolvendo teoria quântica, física do estado sólido, ciência dos materiais, engenharia de materiais, etc.

A história termodinâmica de um sistema polimérico afeta marcadamente o seu comportamento termomecânico. Neste trabalho será abordado também o comportamento de "memória" termomecânica de polímeros, tais como o polietileno e o polipropi-

leno, materiais de estruturas relativamente simples, após serem deformados por aplicação de determinadas forças de compressão.

Em nosso trabalho, os sistemas poliméricos em estudo são submetidos a uma força de compressão que é logo após removida. O resultado deste procedimento é um sistema em não equilíbrio que fica em contínuo processo de relaxação.

Os trabalhos apresentados até o presente momento na literatura, neste campo de estudo, buscam racionalizar o comportamento de sistemas viscoelásticos quando sujeitos a uma força permanente. Uma evidência direta deste comportamento é, por exemplo, a mudança muito lenta na forma do vidro das janelas de algumas catedrais antigas da Europa. Numa escala de tempo da ordem de muitos séculos, o vidro torna-se um líquido viscoso; a base destas janelas é muito mais larga que o topo devido a resposta do líquido viscoso a uma força permanente que é a força gravitacional. Numa escala de tempo da ordem de dias, no entanto, o material é rígido, suportando até forças ocasionais como vento e chuva sem sofrer alterações apreciáveis.

A termodinâmica clássica não é adequada para descrever o comportamento dos sistemas em estudo neste trabalho. Uma grande limitação da teoria termodinâmica clássica como uma ferramenta geral na descrição de processos físico-químicos macroscópicos é o fato de a teoria basear-se somente em conceitos tais como "processos reversíveis" e "estados de equilíbrio verdadeiros"¹⁵.

Em geral, um processo é dito reversível se as seguintes condições forem satisfeitas¹⁶:

- todos os estados ao longo de um processo de transformação podem ser ocupados pelo sistema na seqüência oposta ao longo do processo inverso:

- para cada variação infinitesimal de calor do processo direto existe uma correspondente variação em sentido oposto no processo inverso.

Um processo é irreversível se uma ou outra ou ambas as condições acima não forem satisfeitas. Sabe-se que em muitos importantes campos de pesquisa um verdadeiro estado de equilíbrio é alcançado somente em condições excepcionais¹⁵. A maioria dos fenômenos estudados no campo da Biologia, Meteorologia, Astrofísica e muitos outros constituem processos irreversíveis que ocorrem fora do estado de equilíbrio.

Voltando aos sistemas poliméricos, que serão estudados neste trabalho, verifica-se a necessidade do desenvolvimento de um tratamento teórico adequado a sistemas que se encontrem em contínuo processo de relaxação, para descrever-se o comportamento destes materiais frente a transições de primeira, segunda ou outra ordem.

Seria possível observar mudanças drásticas no coeficiente de expansão térmica, no coeficiente de compressibilidade e na capacidade térmica de um material viscoelástico em condições fora do equilíbrio ou em temperaturas que não coincidem com

as temperaturas de transição vítrea ?

Nossa problemática é exatamente esta, uma tentativa e um começo de explicar e sistematizar o comportamento de sistemas viscoelásticos em não equilíbrio através da observação da resposta destes materiais, já deformados com diferentes forças de compressão, com o auxílio de técnicas de Análise Térmica como TMA e DSC.

Os polímeros são materiais viscoelásticos que, ao serem deformados, possuem características de armazenar energia e também de dissipá-la na forma de calor. A parcela de energia dissipada como calor provoca um aumento significativo da temperatura do material, como resultado da conversão de energia potencial em energia térmica¹⁷. Entretanto, estudos realizados por meio de calorimetria¹⁸ sobre o problema do calor interno gerado no material, demonstram que nem toda a energia mecânica adicionada ao sistema durante o processo de deformação aparece na forma de calor.

Neste trabalho, o enfoque não é voltado para o fenômeno de "geração de calor". A filosofia deste estudo é completamente diferente. O propósito deste trabalho é primeiramente uma tentativa de investigar e caracterizar o material com "energia armazenada".

A relação entre o estado termodinâmico de um material polimérico deformado e a natureza da energia por ele armazenada ou as mudanças internas em sua conformação molecular caracterizam e determinam um "material com memória".

Este estudo pode ser considerado como uma primeira

tentativa de buscar evidências para relacionar o "comportamento de memória" e as características de estado de não equilíbrio termodinâmico de um material com memória.

2. ASPECTOS TEÓRICOS

2.1 COMPORTAMENTOS IDEALIZADOS DA MATÉRIA: O SÓLIDO ELÁSTICO E O LÍQUIDO VISCOSO

A natureza apresenta uma infinidade de materiais que no decorrer dos tempos tornou-se objeto de estudo dos pesquisadores. Numa tentativa de compreender e explicar como a natureza se comporta e seus processos de transformação, o cientista observa as características e o comportamento físico e químico de um material e concebe um modelo teórico para tentar explicá-lo. Seu próximo passo é formular uma linguagem matemática na forma de equações para descrevê-lo. A resolução destas equações e a comparação dos resultados obtidos com os observados na realidade confirma ou não a consistência do modelo concebido. Entretanto, um modelo idealizado é útil para explicar apenas parcialmente os fenômenos que ocorrem na realidade e dentro de uma limitada faixa de condições.

Dois exemplos típicos de modelos idealizados da matéria são o sólido elástico e o líquido viscoso.

2.1.1 O SÓLIDO ELÁSTICO

Um material é dito perfeitamente " elástico " (Hookeano) quando uma tensão σ aplicada é sempre diretamente proporcional à deformação ϵ sofrida uniaxialmente pelo corpo, segundo a equação:

$$\sigma = \text{constante} \cdot \epsilon$$

Esta definição é fornecida pela teoria clássica da elasticidade e a relação acima é conhecida como Lei de Hooke^o.

O sólido elástico possui uma forma definida e assume uma nova forma de equilíbrio quando deformado por forças externas. O sólido armazena toda a energia provinda do trabalho aplicado pelas forças externas durante a deformação; esta energia fica então disponível sob forma de energia potencial para restabelecer a forma original do corpo quando as forças externas são removidas.

A Lei de Hooke representa uma das equações mais simples para descrever o comportamento da matéria cuja hipótese básica é a relação linear entre uma tensão aplicada e a deformação sofrida uniaxialmente por um sólido elástico ideal. Observa-se, no entanto, que a Lei de Hooke apresenta-se insatisfatória em muitos casos reais, como por exemplo na descrição do comportamento mecânico de um polímero quando deformado, em que os seguintes aspectos devem ser considerados^{1o}:

- A Lei de Hooke é válida somente no caso de deformações infinitesimais; no caso de deformações muito grandes a equação matemática que descreve o comportamento do material não é linear;

- Em um sólido elástico ideal, todas as situações características à tensão e deformação podem ser reversíveis; isto nem sempre é válido no caso dos polímeros;

- A relação entre a tensão e a deformação é linear para o sólido elástico que obedece a Lei de Hooke: a tensão é diretamente proporcional à deformação. No caso dos polímeros, esta relação aplica-se somente para uma faixa muito estreita de deformações; em geral a relação não é linear;

- Em um sólido elástico ideal, as deformações provocadas pela aplicação de força são independentes do tempo ou velocidade de aplicação de uma carga, enquanto que num polímero as deformações podem ser drasticamente afetadas por tais considerações. Há, então, a necessidade de incluir variáveis como tempo ou frequência nas relações entre tensão e deformação.

Portanto, a Lei de Hooke é aplicável para descrever o comportamento de tensão-deformação dos polímeros somente com muitas aproximações, levando-se em conta os limites de validade do modelo teórico referidos acima. Principalmente, no caso de grandes deformações, outras teorias devem ser consideradas onde a tensão e a deformação podem estar relacionadas de maneira mais complexa.

2.1.2 O LÍQUIDO VISCOSO

Uma outra situação idealizada da matéria diz respeito ao comportamento dos materiais perfeitamente viscosos⁶.

Um material é dito perfeitamente " viscoso " (Newtoniano) quando uma tensão aplicada τ é sempre diretamente proporcional à velocidade de cisalhamento $d\gamma/dt$, porém independe da deformação γ em si. Este comportamento é descrito pela equação abaixo, conhecida como a Lei de Newton:

$$\tau = \text{constante} \cdot d\gamma/dt$$

Um fluido viscoso não possui forma definida e escoar irreversivelmente sob ação de forças externas. Além disto, um fluido viscoso ideal possui a capacidade de dissipar a energia, mas não de armazená-la.

2.2 VISCOELASTICIDADE

Os polímeros são exemplos de materiais viscoelásticos, os quais possuem características intermediárias entre um sólido elástico e um fluido viscoso. Uma das características mais importantes de certos polímeros é que podem exibir toda uma faixa de propriedades intermediárias entre estas duas situações limites²⁰.

Os materiais viscoelásticos possuem tanto a capacidade de armazenar energia como de dissipá-la, ocorrendo dependência das propriedades mecânicas com o tempo e a temperatura. Esta dependência é de grande magnitude se compararmos, por exemplo, o comportamento mecânico de um polímero com o de um metal.

A viscoelasticidade é um tema muito complexo, com algumas dificuldades conceituais. Pode-se distinguir duas abordagens básicas sobre o tema, uma designada de abordagem mecânica e a outra de abordagem molecular. A primeira tenta descrever o comportamento viscoelástico do material através de ferramentas matemáticas sem levar em conta a sua estrutura molecular, enquanto a última procura deduzir as propriedades viscoelásticas globais a partir da arquitetura macromolecular. A principal dificuldade encontrada na abordagem molecular é o fato de os materiais poliméricos serem constituídos de moléculas grandes de estruturas muito complexas, o que dificulta uma análise matemática de seu comportamento. Conseqüentemente, é necessário adotar-se o uso de modelos estruturais

simplificados, os quais possuem um limite de validade e por extensão os resultados a partir deles deduzidos.

Em geral, nos estudos sobre o comportamento de materiais viscoelásticos, procura-se estabelecer as relações entre a tensão, deformação e o tempo ou a temperatura para uma história termomecânica em particular. As equações que relacionam os parâmetros referidos são denominadas de "equações constitutivas" ou "equações reológicas de estado"²¹.

Se as deformações e/ou taxas de deformação sofridas por um material forem infinitesimais, a equação constitutiva que descreve seu comportamento é relativamente simples e corresponde a um comportamento viscoelástico linear. Por outro lado, se o material sofrer grandes deformações, a equação constitutiva que descreve seu comportamento é bem mais complicada e corresponde a um comportamento viscoelástico não linear.

2.2.1 COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICO LINEAR

As origens da teoria da viscoelasticidade linear surgiram na segunda metade do século passado com várias pesquisas isoladas sobre o assunto. Este estágio de desenvolvimento levou à teoria de Boltzmann²², em 1874, quem primeiro formulou uma teoria em três dimensões para um meio isotrópico, sendo posteriormente generalizada para sólidos anisotrópicos por V. Volterra²³.

Boltzmann sugeriu que o comportamento mecânico de um sólido viscoelástico é inteiramente uma função de sua história mecânica prévia e também assumiu que se um espécime sofresse uma seqüência de deformações, o efeito de cada deformação seria independente dos outros; então o comportamento resultante poderia ser calculado por simples adição dos efeitos.

O conceito de viscoelasticidade linear é um conceito matemático²⁴. Quando diz-se que um material apresenta um comportamento viscoelástico linear, significa que a sua resposta reológica a uma tensão nele aplicada pode ser prevista e descrita em termos de equações diferenciais lineares com coeficientes constantes. Entretanto, a teoria da viscoelasticidade linear é válida somente para o caso de deformações infinitesimais.

2.2.2 COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICO NÃO LINEAR

Existe uma série de problemas na Engenharia Mecânica e também na Engenharia de Construção que envolvem deformações muito grandes em materiais viscoelásticos e portanto não podem ser solucionados com base na teoria da viscoelasticidade linear. Um exemplo destes problemas envolve o cálculo analítico da capacidade de reservatórios construídos de elastômeros^{25,26,27}. O comportamento deformativo destes reservatórios é classificado como de grandes deformações.

Até o presente momento, não existe um modelo adequado que descreva o comportamento viscoelástico não linear e que explique o significado físico das origens deste comportamento¹⁹. Este é um tema onde a divergência entre o experimentalista e o teórico é bastante acentuada.

O experimentalista, ao deparar-se com um material cujo comportamento não se enquadra nas teorias propostas na literatura, realiza uma série de medidas e reduz seus dados empiricamente a uma série de equações relacionando a tensão, a deformação e o tempo. Embora estas equações possam ser extremamente úteis no tratamento dos dados experimentais, elas nada revelam sobre a natureza ou a essência do fenômeno da não linearidade e também podem estar incorretas na descrição do fenômeno.

O teórico, por outro lado, preocupa-se em formular uma equação constitutiva de caráter mais genérico para descrever o

comportamento de um material, de forma que todos os efeitos a ele relacionados possam ser explicados através desta equação, além de que também possa descrever casos particulares. Entretanto, existe o problema, para o teórico, de conciliar estes requisitos, pois uma equação de caráter muito geral dificulta a descrição de casos mais específicos.

2.3 TRANSIÇÃO E RELAXAÇÃO EM POLÍMEROS

O termo "transição" refere-se a uma mudança de estado de um sistema induzida por variação de temperatura ou pressão²⁰.

O termo "relaxação" refere-se ao tempo requerido pelo sistema para responder à variação de temperatura ou pressão nele induzida²⁰.

Os polímeros exibem uma série de mudanças de estado que afetam drasticamente suas propriedades físicas e mecânicas. Os principais fatores que determinam estas transições são a temperatura, tensão externa e o tempo ou a velocidade empregados no experimento que objetiva observar a transição em questão²⁴.

Nos itens subseqüentes, será abordada a transição vítrea, uma importante transição característica de polímeros amorfos e semi-cristalinos, além de alguns métodos para sua determinação e principais teorias propostas sobre o tema. Serão também discutidas brevemente as chamadas transições secundárias, que ocorrem no estado vítreo, e as transições artificiais irreversíveis induzidas por força de compressão em um polímero, na região intermediária entre a temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão.

2.3.1 A TRANSIÇÃO VÍTREA

As propriedades dos polímeros variam com a temperatura. A transição vítrea é uma propriedade física dos polímeros amorfos e semi-cristalinos. Esta transição é bem definida e geralmente ocorre dentro de um intervalo de poucos graus. Abaixo da T_g , ou na região vítrea, os polímeros comportam-se como vidros rígidos e possuem propriedades de maior dureza. Acima da T_g , ou na região elastomérica, os polímeros apresentam-se mais moles e flexíveis²⁰.

Na região vítrea, a energia térmica é insuficiente para vencer as barreiras de energia para ocorrerem movimentos de rotação e translação dos segmentos constituintes das moléculas poliméricas. Os segmentos das cadeias poliméricas encontram-se essencialmente "congelados" em posições fixas em uma rede desordenada, vibrando em torno destas posições fixas analogamente a moléculas de baixo peso molecular constituintes de um cristal molecular.

À medida que a temperatura se eleva, a amplitude do movimento vibracional vai aumentando até que eventualmente a energia térmica torna-se comparável às barreiras de energia potencial para haver rotação e translação segmental das cadeias. Especificamente nesta região de temperatura, o polímero está na temperatura de transição vítrea, onde iniciam-se movimentos difusionais de curto alcance. Os segmentos estão agora livres para "saltar" de uma posição para outra na rede; o vidro quebradiço torna-se um

material flexível.

Se a temperatura continua sendo aumentada, o movimento cooperativo dos segmentos da cadeia polimérica resulta num movimento translacional das macromoléculas como um todo, o qual é ainda amplamente restringido pela presença de fortes interações locais entre as vizinhanças da cadeia molecular. No caso de materiais reticulados, estas interações consistem de ligações químicas elementares. No caso de polímeros lineares, estes impedimentos no movimento segmental são conhecidos como entrelaçamentos entre as cadeias, cuja natureza não é perfeitamente conhecida. Em qualquer um dos casos, na região elastomérica, os segmentos das cadeias reorientam-se relativamente uns aos outros, mas não ocorre um movimento translacional em larga escala²⁰.

Muitas alterações nas propriedades mecânicas do material polimérico ocorrem nas vizinhanças de sua T_g , como por exemplo a notável diminuição dos módulos mecânicos ao passar-se para a região acima da T_g ²⁰.

As propriedades físicas também são afetadas nos arredores da T_g . Por exemplo, a largura da linha do espectro de um experimento de RMN sofre um estreitamento brusco nesta temperatura. O índice de refração sofre também uma variação abrupta na região de transição vítrea. Os coeficientes de expansão térmica e a capacidade calorífica mudam rapidamente com a temperatura na região da T_g . Todos estes efeitos têm sido utilizados na determinação da T_g e estão relacionados com a dinâmica molecular²⁰.

Uma vez que existem muitos métodos para determinar a T_g , diferentes valores são freqüentemente obtidos. É comum também que um mesmo método forneça resultados diferentes, dependendo do tempo experimental da medida. Se os experimentos são executados em tempos curtos, a T_g manifestada é maior comparativamente a ensaios mais longos. Portanto, a fim de comparar-se valores de T_g , deve-se considerar o método de medida e ainda a taxa de medição. Mesmo assim, levando-se em conta os parâmetros citados, a T_g não é um valor verdadeiramente constante, mas desloca-se com o tempo^{2º}.

Os valores da temperatura de transição vítrea de um polímero dependem de sua estrutura química. A flexibilidade da cadeia polimérica, o impedimento estérico e o volume dos grupos laterais ligados à cadeia afetam o valor da T_g . A simetria molecular também afeta o valor da T_g , pois um aumento da simetria contribui para diminuir o valor da temperatura de transição vítrea. O peso molecular também constitui um fator determinante da transição vítrea de um polímero.

2.3.1.1 Principais Teorias sobre a Transição Vítrea

a. A Teoria do Volume Livre

O volume livre é considerado como sendo o espaço não ocupado por uma amostra, decorrente do empacotamento ineficiente das cadeias desordenadas nas regiões amorfas do polímero. Este conceito pode ser representado pela seguinte expressão¹⁹:

$$v_f = v - v_o \quad ,$$

onde v é o volume macroscópico total da amostra, v_o é o volume efetivamente ocupado pelas moléculas e v_f a porção de espaços vazios entre os segmentos ou "volume livre".

Supõe-se que o volume livre alcance um valor constante na T_g , o qual é muito pequeno para permitir rearranjos conformacionais em larga escala das cadeias poliméricas. Acima da T_g , por outro lado, o volume livre aumenta e torna-se suficientemente grande para ocorrerem estes movimentos. Estas idéias encontram-se embutidas nas equações abaixo²⁰:

$$f = f_g + \alpha_f (T - T_g) \quad T > T_g$$

$$f = f_g \quad T \leq T_g$$

onde,

f = fração de volume livre a uma temperatura $T > T_g$;

f_g = fração de volume livre na T_g ;

α_f = coeficiente de expansão térmica da fração de volume livre acima da T_g .

A fração de volume livre alcança um valor limite f_g , à temperatura de transição vítrea e aumenta linearmente, acima da T_g , com o coeficiente de expansão térmica α_f . Esta fração f_g é aproximadamente constante²⁰ e considera-se um valor de 0,025, mas α_f varia de acordo com a natureza do polímero. É possível igualar-se α_f com $\Delta\alpha = \alpha_r - \alpha_g$, isto é, à diferença entre os coeficientes de expansão térmica volumétricos acima da T_g (α_r) e abaixo da T_g (α_g) .

A Teoria do Volume Livre encontra pronta aplicação na previsão do efeito da adição de plastificantes a um polímero e da massa molecular sobre o valor da T_g , entre outras²⁰ . A idéia geral é que a adição de plastificantes ao polímero abaixa a T_g pela introdução de volume livre no sistema e a T_g final fica sendo um valor intermediário entre a T_g do plastificante e a T_g do polímero. O volume livre ao redor das terminações de cadeia é considerado maior que o existente ao longo da cadeia polimérica, devido ao empacotamento defeituoso nas terminações. É esperado que a T_g torne-se independente do peso molecular para polímeros de

alto peso molecular devido a concentração negligenciável das terminações de cadeias nestes polímeros.

b. A Teoria Termodinâmica

As transições de equilíbrio de fase serão aqui abordadas segundo a teoria termodinâmica clássica^{20,31}.

Particularmente, fenômenos como fusão ou vaporização são caracterizados pela igualdade da energia livre de Gibbs, referentes a um mol de cada fase em equilíbrio, das duas fases consideradas à temperatura de transição:

$$G_1 = G_2$$

Também,

$$dG_1 = dG_2$$

No entanto, os volumes e as entropias das duas fases não são iguais:

$$S_1 \neq S_2$$

$$V_1 \neq V_2$$

Ehrenfest³² refere-se a este tipo de transição como sendo uma transição de primeira ordem, pois existem descontinuidades nas primeiras derivadas parciais da energia livre de Gibbs no ponto de transição.

Por exemplo,

$$dG = - S dT + V dP$$

Obtém-se desta equação:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad e$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$$

Esta noção é generalizada a transições de mais alta ordem. Portanto, uma transição de segunda ordem é aquela em que as segundas derivadas parciais da energia livre de Gibbs mostram descontinuidades no ponto de transição; uma transição de terceira ordem envolveria descontinuidades nas terceiras derivadas parciais e assim por diante.

Particularmente, para uma transição de segunda ordem, tem-se²⁰:

$$- \left[\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right]_P = \left[\frac{\partial S}{\partial T} \right]_P = \frac{C_p}{T}$$

$$\left[\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right]_T = \left[\frac{\partial V}{\partial P} \right]_T = -\beta V$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\partial G}{\partial P} \right]_T \right]_P = \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_P = \alpha_v V$$

onde C_p é a capacidade térmica à pressão constante; β é o coeficiente de compressibilidade isotérmica e α_v o coeficiente de expansão térmica volumétrico.

Então, numa temperatura de transição de segunda ordem, são observadas as seguintes descontinuidades:

$$\Delta C_p = C_{p_2} - C_{p_1}$$

$$\Delta \beta = \beta_2 - \beta_1$$

$$\Delta \alpha_v = \alpha_{v_2} - \alpha_{v_1}$$

São justamente estas as descontinuidades que ocorrem no caso da transição vítrea e, devido a este fato, a T_g é freqüentemente referida como sendo um ponto de transição de segun-

da ordem. Entretanto, a temperatura de transição vítrea observada é um fenômeno que depende da velocidade em que ocorre a transição³³. A análise termodinâmica feita acima refere-se somente a processos em equilíbrio e portanto não poderia ser aplicada diretamente à T_g observada experimentalmente. Em processos de resfriamento e aquecimento lentos pode-se realizar aproximações.

A natureza cinética da T_g observada não impede, no entanto, a existência de uma verdadeira temperatura de transição de segunda ordem. Conseqüentemente, considerando um experimento de dilatometria, quando um polímero é resfriado a partir do estado elastomérico ou do estado líquido, as contrações de volume decorrentes envolvem rearranjos conformacionais. A temperaturas bem acima da T_g , o equilíbrio térmico é mantido durante o processo de resfriamento; mas, à medida que a temperatura diminui, eventualmente é alcançado um ponto em que a taxa de contração de volume torna-se comparável à taxa de resfriamento. Abaixo desta temperatura, não são mais possíveis os rearranjos conformacionais ou a relaxação do material, em determinada velocidade do experimento, e então são observadas as descontinuidades ΔC_p , $\Delta \beta$ e $\Delta \alpha_v$. Uma análise como esta indica que uma taxa de resfriamento infinitamente lenta seria necessária para observar uma verdadeira transição de segunda ordem, se ela existir.

Gibbs e Di Marzio³⁴ sugeriram que um grande número de conformações é acessível para cada cadeia polimérica. Os autores assumem que, para cada segmento de cadeia, existe uma confor-

mação definida de mais baixa energia; então a baixas temperaturas existiria somente uma conformação disponível para todas as cadeias macromoleculares. Por conseguinte, à medida que as cadeias poliméricas fossem sendo resfriadas de altas para baixas temperaturas, as conformações de alta energia tornariam-se cada vez menos acessíveis até uma dada temperatura, onde somente um estado de mais baixa energia seria permitido.

Na realidade, existem tantos estados conformacionais acessíveis a altas temperaturas que a reorientação de um estado para outro estado em particular requereria algum tempo. Para assegurar-se de que todas as cadeias alcançariam a conformação de menor energia, o experimento deveria ser realizado a um tempo infinitamente longo.

2.3.1.2 Alguns métodos de determinação da T_g

O método clássico para a determinação da T_g é a dilatometria²⁰. Experimentalmente, demonstra-se que o coeficiente de expansão térmica volumétrico do material polimérico sofre uma variação brusca na região de transição vítrea.

A figura 2.1 ilustra a relação da temperatura com o volume específico das partes amorfas de um polímero. O volume da amostra é medido como função da temperatura, a duas diferentes taxas de resfriamento. As temperaturas onde ocorre mudança na declividade das curvas, devido às descontinuidades no coeficiente de expansão térmica volumétrico, são consideradas como as temperaturas de transição vítrea correspondentes a cada uma das velocidades de resfriamento.

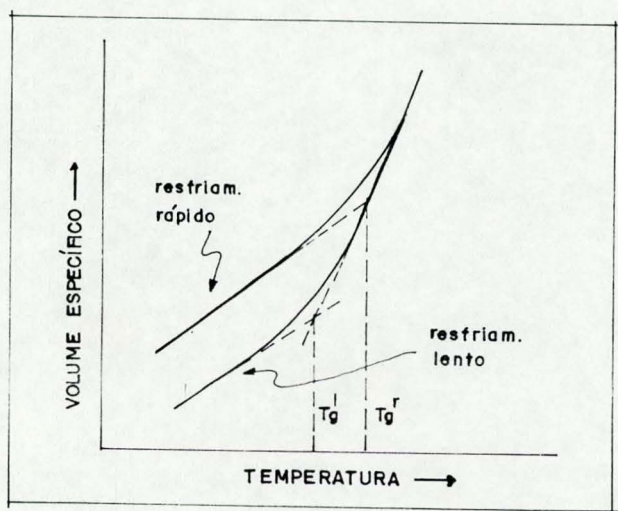


Figura 2.1 - Representação esquemática da dependência da temperatura com o volume específico a duas velocidades de resfriamento³⁹.

Além da dilatometria, as técnicas calorimétricas têm sido amplamente empregadas³⁵, onde uma descontinuidade na capacidade térmica é observada na região de transição vítrea. A figura 2.2 mostra a dependência da capacidade térmica com a temperatura a duas taxas de resfriamento.

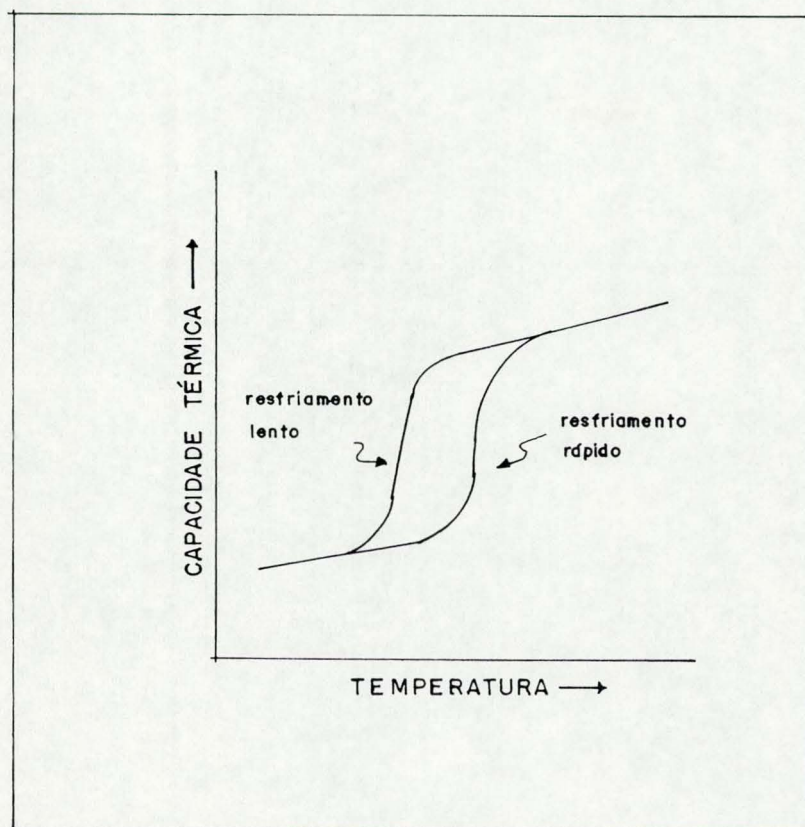


Figura 2.2 - Representação esquemática da dependência da capacidade térmica com a temperatura a duas taxas de resfriamento²⁰.

Todos estes efeitos, e muitos outros, podem ser utilizados para medir a T_g e todos provém das mudanças na dinâmica molecular que ocorrem nas vizinhanças da T_g .

Desta discussão fica evidenciado que cada método experimental irá fornecer um valor diferente para a T_g e que até mesmo um mesmo método pode fornecer diferentes resultados. Conseqüentemente, a fim de compararem-se valores de T_g , devem ser especificados o método experimental empregado e a velocidade de aquecimento e resfriamento em que foi realizado o experimento²⁰.

2.3.2 TRANSIÇÕES SECUNDÁRIAS

Além da transição vítrea, muitos polímeros apresentam transições secundárias. A natureza destas transições não é perfeitamente compreendida, mas sabe-se que relacionam-se com o movimento do polímero no estado vítreo. O movimento molecular no estado vítreo é restrito a vibrações, rotações e movimentos relativamente limitados de segmentos de cadeia²⁸.

Durante a transição vítrea, ocorrem movimentos moleculares do polímero em larga escala. Se a temperatura continua sendo abaixada, já na região vítrea, o polímero pode exibir várias transições. Comumente, a transição vítrea é designada de transição α e as transições sucessivas, à medida que a temperatura diminui, de transições β, γ, \dots ²⁸

As relaxações secundárias, ou no estado vítreo, são muito mais difíceis de serem observadas por calorimetria ou dilatometria. Existem poucos trabalhos que se utilizam destes métodos^{36,37}.

Por outro lado, é possível detectar-se facilmente as relaxações no estado vítreo através de métodos dinâmicos, tais como os métodos dinâmico-mecânicos, relaxação dielétrica, ressonância nuclear magnética e técnicas de espalhamento de luz^{38,39}.

2.3.3 TRANSIÇÕES ARTIFICIAIS IRREVERSÍVEIS INDUZIDAS POR FORÇA DE COMPRESSÃO

Sabe-se que os polímeros são materiais viscoelásticos que, ao serem deformados, possuem características de armazenar energia e também de dissipá-la na forma de calor^{20,29}.

Consideremos então um material polimérico, a uma temperatura intermediária entre sua T_g e sua T_m , sendo mecanicamente deformado por uma força de compressão que é logo removida após a aplicação.

A parcela de energia dissipada como calor provoca um aumento significativo da temperatura do material, como resultado da conversão de energia potencial em energia térmica^{17,18}.

Uma outra parcela da energia mecânica fornecida ao material converte-se em energia potencial e fica armazenada para recuperar o material à situação anterior à deformação, assim que a força é removida. Este processo de recuperação é rápido e a deformação correspondente é reversível.

Há, também, uma parte da energia que fica armazenada pelo sistema devido a alterações conformacionais nas cadeias poliméricas. Os polímeros caracterizam-se por estruturas internas complexas e mudanças de fase significativas ocorrem quando um polímero é deformado; estes processos internos podem absorver parte da energia mecânica que é adicionada ao sistema¹⁸. A situação de deformação imposta ao polímero fica "gravada" como uma forma de

"memória"; o resultado é um sistema em "não equilíbrio" que fica em contínuo processo de relaxação. A liberação desta energia em um tempo infinitamente longo aproximaria o material à sua situação original, anterior à deformação.

As idéias acima podem ser sintetizadas com o auxílio da expressão abaixo, que representa o balanço energético do sistema polimérico devido a aplicação de uma força de compressão:

$$W = Q + E_p + E_a(t)$$

Onde,

W = energia mecânica fornecida ao sistema durante a aplicação de uma força de compressão;

Q = calor dissipado pelo sistema;

E_p = energia armazenada pelo sistema como energia potencial que é empregada na recuperação do material, logo que a força é removida;

$E_a(t)$ = energia armazenada pelo sistema devido a transformações de fase irreversíveis provocadas pela deformação.

O esquema a seguir representa um processo de deformação de um polímero por uma força de compressão, que ocorre no intervalo de temperatura entre sua T_g e T_m .

PROCESSO DE DEFORMAÇÃO

$$T_g < T < T_m$$

TÉRMICO

MECÂNICO

- DISSIPAÇÃO DE ENERGIA:

Conversão de parte da energia mecânica em energia térmica.

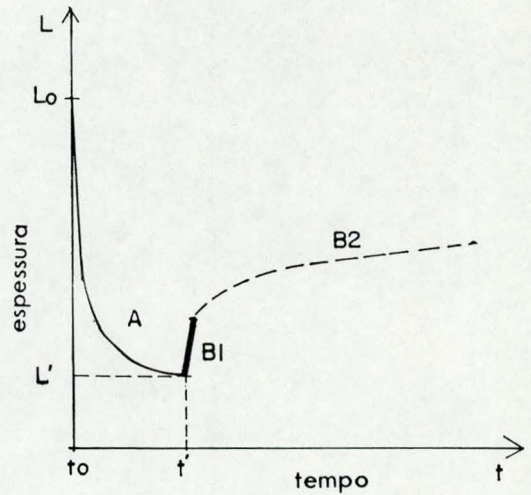
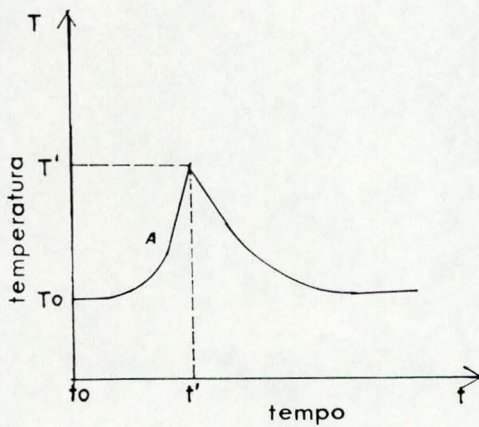
- PROCESSOS QUE ENVOLVEM ENERGIA ARMAZENADA:

A: Processo de deformação:

B_1 , B_2 : Processos de recuperação;

B_1 : Processo de relaxação rápido;

B_2 : Processo de relaxação lento.



Durante o processo de deformação, a força de compressão provoca mudanças nas características de conformação interna do polímero.

As mudanças na conformação interna dos polímeros, induzidas por força de compressão, causam transições artificiais irreversíveis em polímeros como polietileno e polipropileno, na região de temperatura intermediária entre respectivas T_g e T_m . Estas transições foram primeiramente observadas durante o desenvolvimento deste trabalho com o auxílio das técnicas de TMA e DSC.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 PRINCÍPIOS DAS TÉCNICAS EXPERIMENTAIS UTILIZADAS

3.1.1 ANÁLISE TERMOMECAÂNICA (TMA)

O sistema de Análise Termomecânica mede as variações dimensionais sofridas por uma amostra, quando esta é submetida a um programa de aquecimento ou resfriamento. Estas variações nas dimensões da amostra podem ser relativas, por exemplo, à expansão térmica, mudanças de fase e efeitos viscoelásticos. Tem-se a monitoração destes efeitos como função da temperatura⁴⁰.

É possível medir os diferentes tipos de variações dimensionais sofridas por uma amostra, no sistema de Análise Termomecânica, através da adaptação de uma sonda apropriada no equipamento. Assim, é possível, por exemplo, realizar medidas de expansão e penetração, torção e flexão. Neste trabalho, a parte referente à Análise Termomecânica inclui basicamente medidas de expansão.

A unidade de análise recebe a amostra, que é colocada suavemente em contato com uma sonda de quartzo, e mede a expansão da amostra durante o programa de aquecimento. A amostra e a sonda estão envoltas por um forno que pode alcançar temperaturas de até 725 °C⁴¹. A temperatura é monitorada por um termopar colocado próximo à amostra. O TMS-2 da Perkin-Elmer, utilizado neste trabalho, possui internamente um dispositivo (LVDT - Linear

Variable Differential Transformer) que converte o movimento da sonda em um sinal elétrico detectável e que pode ser registrado.

Um esquema do equipamento é apresentado sucintamente na figura 3.1.

Uma curva experimental obtida no TMS-2 Perkin-Elmer é mostrada na figura 3.2. Observa-se que o coeficiente de expansão térmica linear é obtido pela tangente da curva:

$$\Delta L = \alpha_l \cdot L_i \cdot \Delta T$$

Onde,

ΔL = variação da dimensão linear da amostra (mm);

α_l = coeficiente de expansão térmica linear ($^{\circ}\text{C}^{-1}$);

L_i = dimensão linear inicial da amostra (mm);

T = temperatura ($^{\circ}\text{C}$).

Então,

$$\alpha_l = \frac{1}{L_i} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T}$$

ANÁLISE TERMOMECÂNICA (TMA)

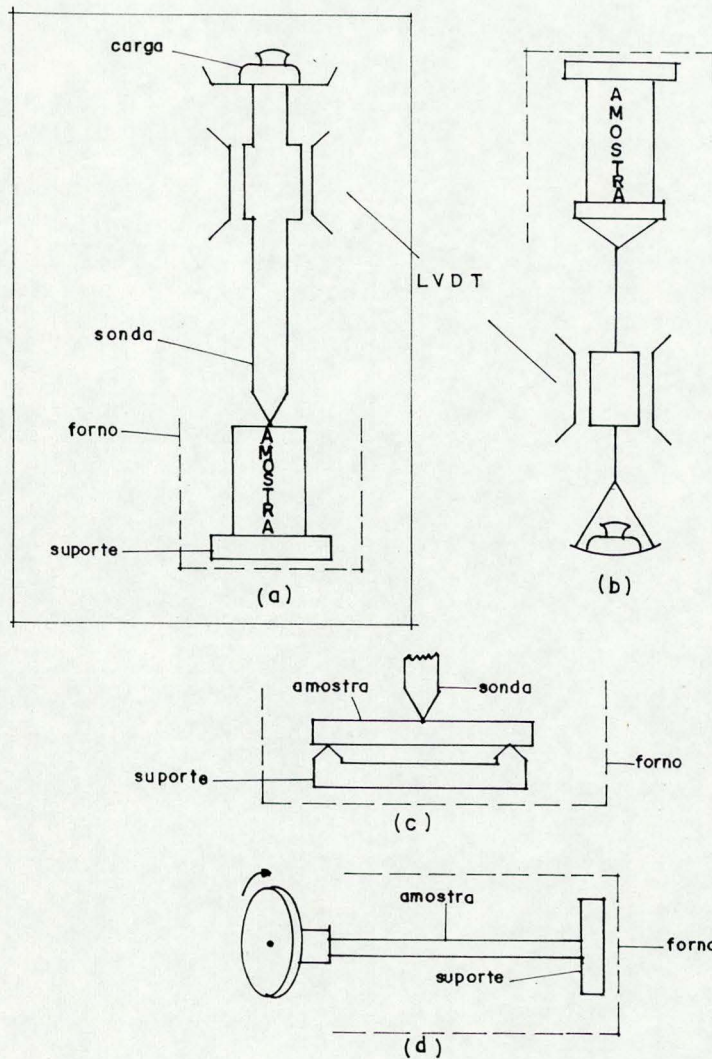


Figura 3.1 - Análise Termomecânica (TMA)⁴⁰;
a) expansão/penetração, b) extensão,
c) flexão e d) torção.

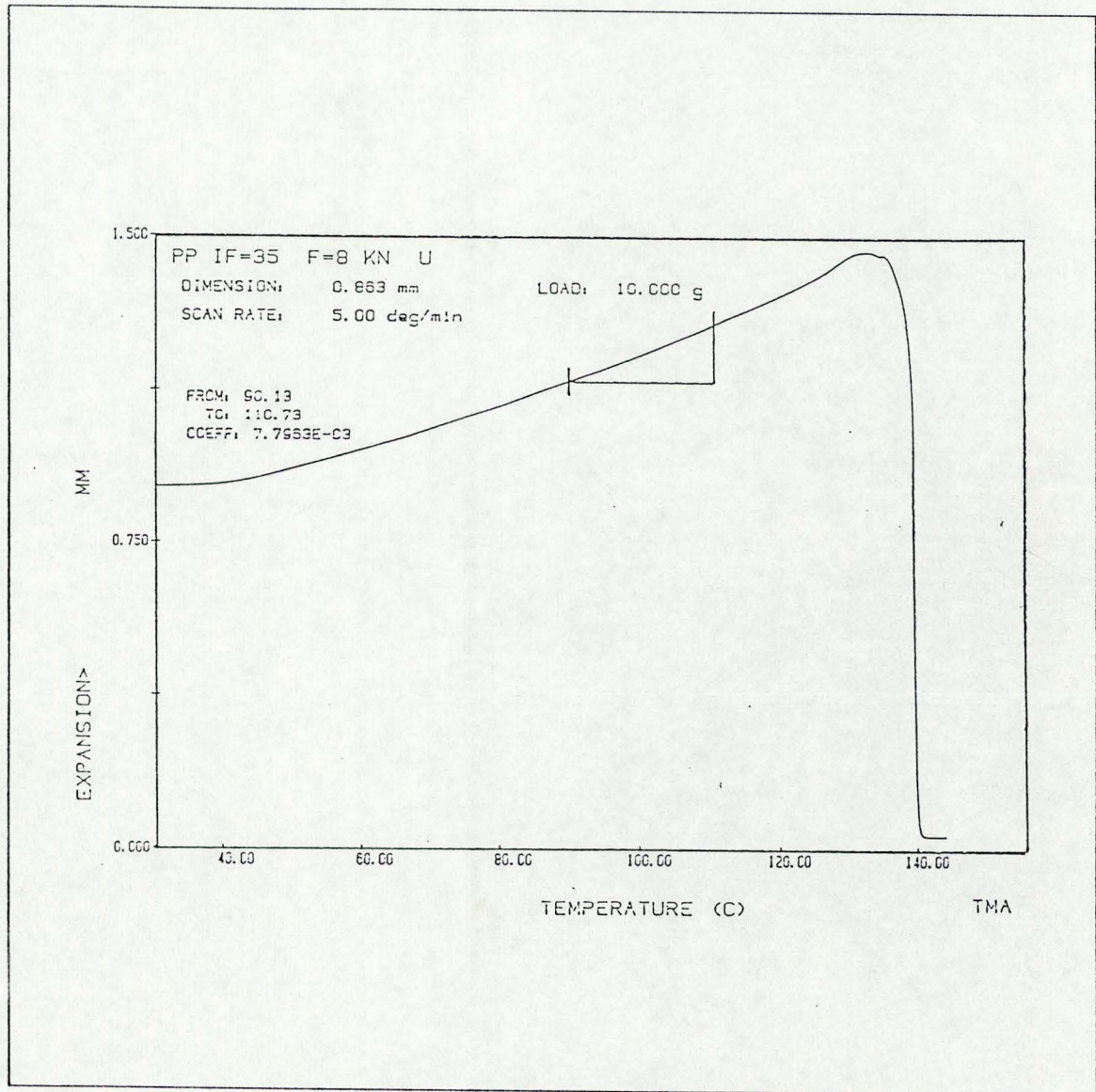


Figura 3.2 - Curva de TMA típica de expansão até a penetração para o sistema PP IF=35 g/min, prensado a 8kN.

3.1.2 ANÁLISE CALORIMÉTRICA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

O princípio da técnica de Análise Calorimétrica Diferencial de Varredura (DSC) consiste no registro sistemático da quantidade de calor requerida para manter a temperatura de uma amostra igual à temperatura de uma referência. Um esquema deste princípio é apresentado na figura 3.3.

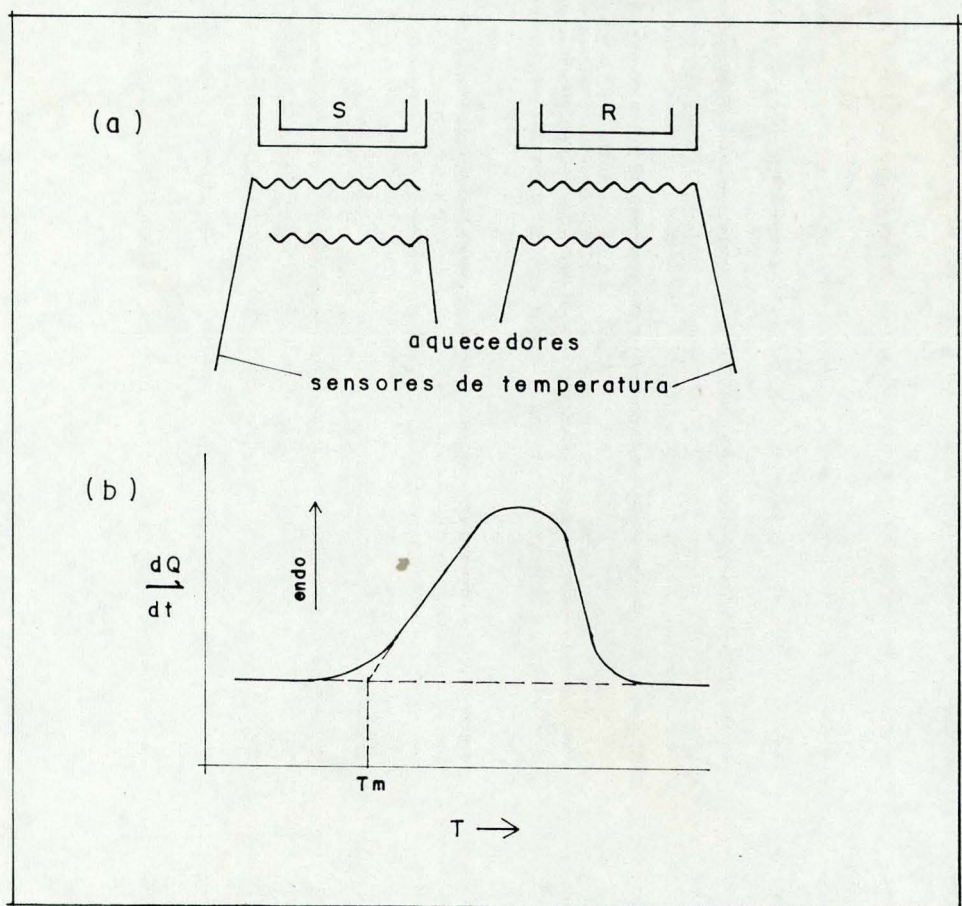


Figura 3.3 - Análise Calorimétrica Diferencial de Varredura (DSC) ⁴⁰. a) Calorímetro (S=amostra, R=referência); b) Curva de DSC típica.

Durante a varredura de uma determinada amostra, segundo os programas de aquecimento ou resfriamento previamente selecionados, podem ocorrer eventos térmicos, como por exemplo fusão, cristalização, desidratação, ebulição, resultantes de uma reação exotérmica ou endotérmica. Tais transições podem ser detectáveis e mensuráveis através do equipamento, que registra na ordenada a quantidade de energia liberada ou absorvida em milicalorias por segundo ao longo da temperatura, no eixo da abscissa. Uma taxa de aquecimento ou resfriamento é também previamente selecionada. O equipamento de DSC, utilizado neste trabalho, registra as transições endotérmicas acima da linha de base, enquanto que as transições exotérmicas são registradas abaixo da linha de base.

A figura 3.4 mostra transições típicas encontradas em materiais poliméricos obtidas via DSC. Observa-se que a quantidade de calor, medida à pressão constante e dada por Q_P , envolvida em processos tais como fusão e cristalização, é calculada pela área dos picos acima ou abaixo da linha de base:

$$dQ_P / dt = f(T) \quad \therefore \quad dQ_P = f(T).dt$$

$$\phi = dT / dt \text{ (} ^\circ\text{C/min)} \quad ; \quad dQ_P = f(T).dT / \phi$$

Como $dQ_P = dH$, nestas condições tem-se que:

$$\Delta H (T_1, T_2) = \int_{T_1}^{T_2} dQ_P = 1/\phi \int_{T_1}^{T_2} f(T).dT$$

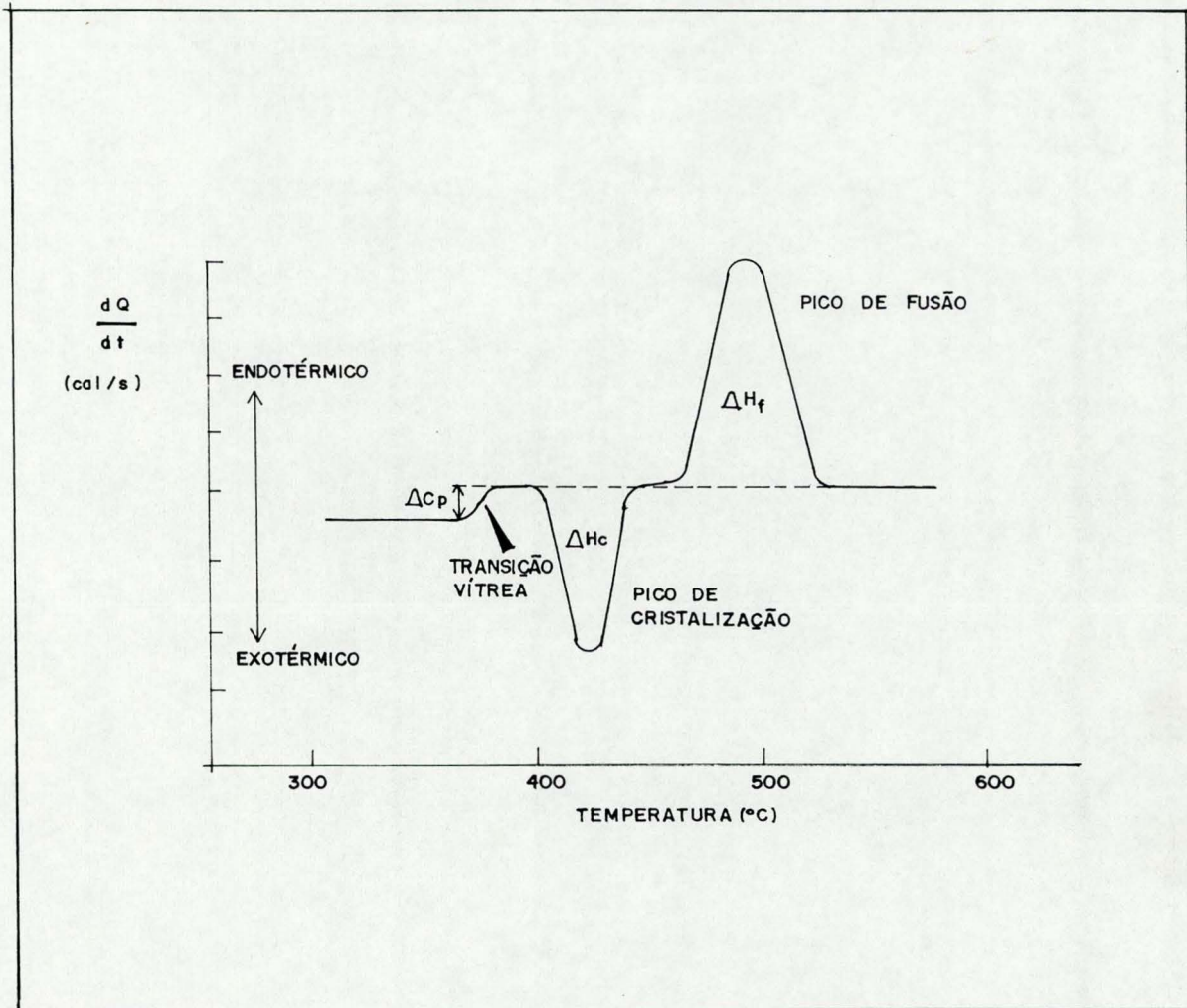


Figura 3.4 - Transições típicas, obtidas via DSC, encontradas em materiais poliméricos⁴¹.

Uma curva experimental obtida no DSC-4 Perkin-Elmer é mostrada na figura 3.5, a título de ilustração.

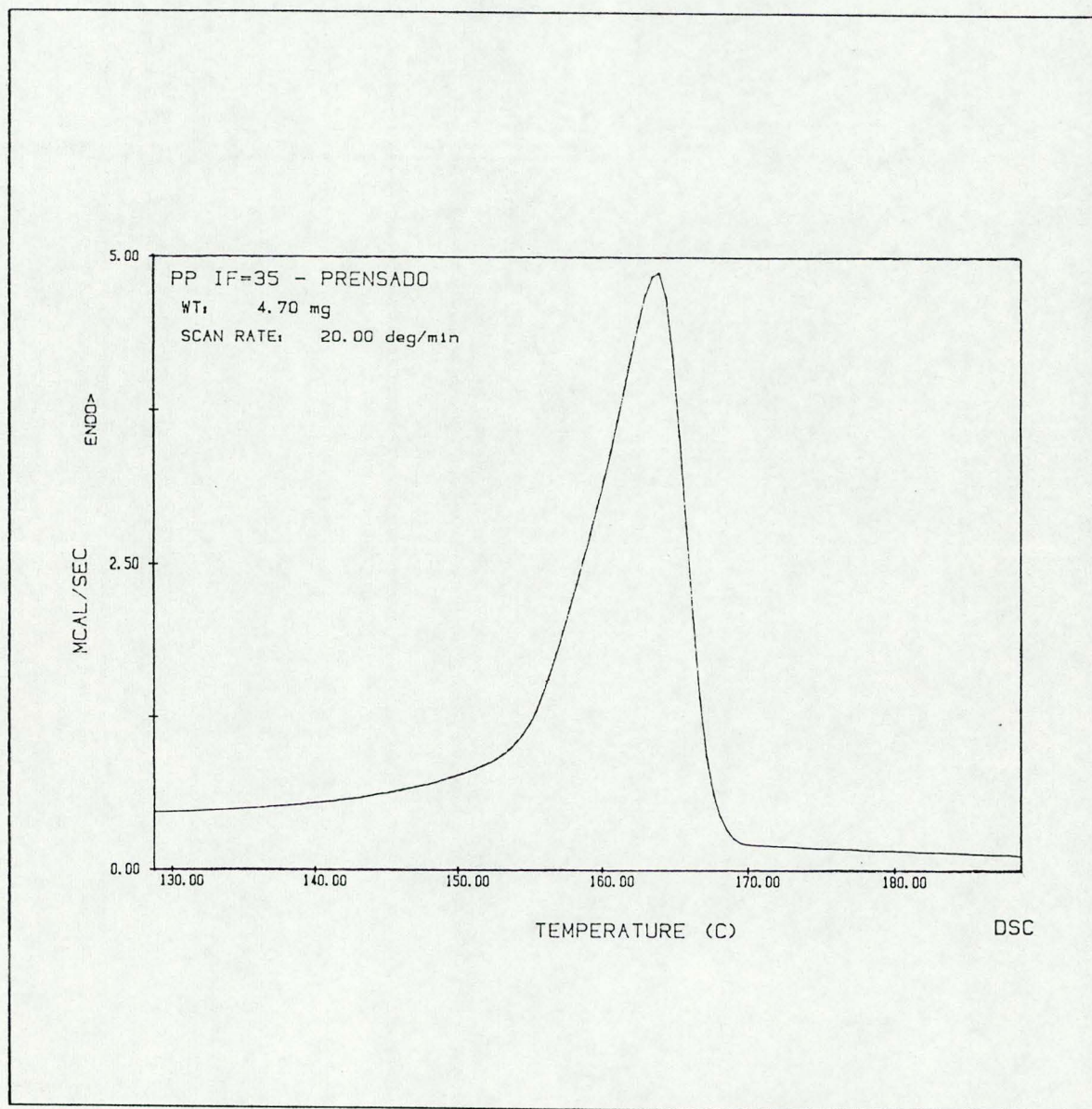


Figura 3.5 - Curva experimental de DSC para o sistema PP IF = 35 g/min.

3.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Os seguintes equipamentos foram utilizados neste trabalho:

- Prensa hidráulica manual de laboratório - modelo PW 10 - PW 40, fabricada pela Goerz Metrawatt GMBH (Hydraulische Laborhandpressen - Type PW 10 - PW 40), utilizada para compressão das amostras para análise;

- Sistema de Análise Termomecânica TMS-2 da Perkin-Elmer Corporation, que é composto por uma unidade de análise (Analyzer Unit), uma unidade de aquecimento (Heater Control Unit), uma unidade de controle do TMS-2 (TMS-2 Control) e um microprocessador para programação de modos de aquecimento ou resfriamento (System 4). O sistema é interfaciado com um módulo de processamento de dados (Data Station 3700) acoplado a um *Plotter*. Também acompanha o equipamento um *kit* de sondas para análise, além de um *kit de software* para cálculos e aquisição de dados;

- Sistema de Análise Calorimétrica Diferencial de Varredura, modelo DSC-4 da Perkin-Elmer Corporation, composto de um módulo DSC-4 (calorímetro diferencial), um microprocessador para programação dos modos de aquecimento ou resfriamento (System 4) interfaciado com um módulo de processamento de dados (Data Station 3700) ligado a um *Plotter*. Acompanha o equipamento um *kit* para preparação de amostras (cápsulas e prensas manuais) e ainda um *kit de software* com programas para cálculos e aquisição de dados.

3.3 MATERIAIS UTILIZADOS

Os materiais poliméricos utilizados neste trabalho apresentam uma T_g abaixo da temperatura ambiente e além disto uma T_m relativamente alta, condições necessárias para a realização do mesmo. Alguns exemplos de polímeros, com estas características, encontram-se na tabela 3.1. Foram utilizados, neste estudo, os polímeros polietileno e polipropileno, que possuem unidades estruturais mais simples, para futuramente expandir a pesquisa a outros materiais poliméricos com outros grupos substituintes, como os mostrados na tabela 3.1.

Especificamente, os materiais sob estudo foram os seguintes homopolímeros comerciais, a saber:

- Polietileno de alta densidade (PEAD), em forma de pó, fornecido pela POLIALDEN;
- Polipropileno com dois diferentes índices de fluidez (PP IF=1,8 g/min e PP IF=35 g/min), em forma de pelets, fornecidos pela Cia. Industrial de Polipropileno (PPH).

Espectros Raman destes materiais, antes de sofrer qualquer deformação, encontram-se no apêndice deste trabalho. A simples comparação destes espectros com a literatura⁴² confirma que trata-se de polietileno e polipropileno.

-Tabela 3.1 - Características dos materiais utilizados, além de outros possíveis materiais a serem estudados futuramente^{a,43}.

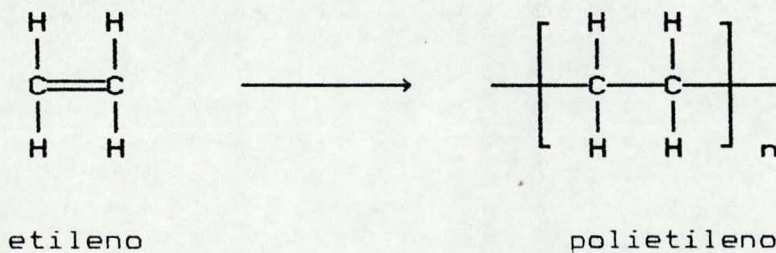
P O L Í M E R O	UNIDADE REPETIDA	T _g (°C)	T _m (°C)
POLIETILENO	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	-125 ⁴⁴	137
POLIPROPILENO (isotático)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	-10	176
POLI-1-BUTENO	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	-24	150
POLIFLUORETO DE VINILIDENO	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{F} \end{array}$	-40	180
POLITETRAFLUOR ETILENO	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	-73	340
POLICLORETO DE VINILIDENO	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$	-18	200

^a Os valores de T_g e T_m são valores aproximados e possuem uma faixa de variação para um mesmo polímero.

3.3.1 POLIETILENO

O polietileno é um termoplástico que pertence ao grupo das poliolefinas. A grande versatilidade deste polímero, que possui aplicações tanto em sacaria como em tubulações de alta pressão, destaca sua importância na indústria e na pesquisa com a crescente ampliação do espectro de sua utilização.

O etileno, componente básico do polietileno, é a olefina de estrutura mais simples:



As moléculas de etileno reagem entre si durante a polimerização, resultando em longas macromoléculas, de unidades idênticas, em forma de cadeias. As cadeias de polietileno podem apresentar ramificações: o grau de ramificação das cadeias e o comprimento das cadeias laterais têm influência decisiva sobre as características do polietileno.

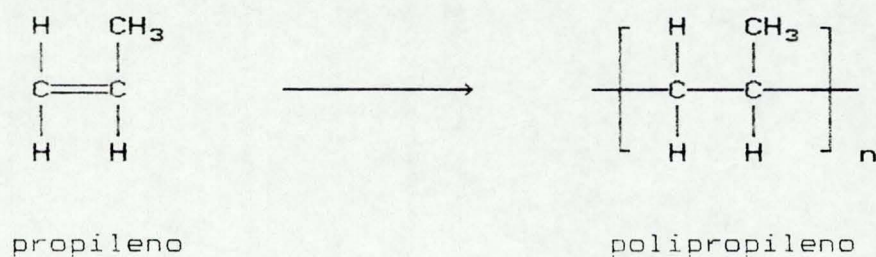
O polietileno de alta densidade (PEAD), caracteriza-se predominantemente pela estrutura não ramificada. É um

homopolímero sólido, parcialmente cristalino, com certa flexibilidade, cujas propriedades são fortemente influenciadas pelas quantidades relativas das fases amorfa e cristalina. Possui uma densidade na faixa de 0,960-0,970 g/cm³, alto peso molecular e uma cristalinidade em torno de 70-90%.⁴⁵

3.3.2 POLIPROPILENO

O polipropileno é também um termoplástico que pertence ao grupo das poliolefinas. Sua versatilidade, associada ao seu baixo custo, também encoraja o desenvolvimento de novas aplicações e à pesquisa propriamente dita.

O componente básico deste homopolímero é o propileno, que quando polimerizado dá origem ao polipropileno:



Existem diversos fatores que podem alterar as propriedades do polipropileno, tais como a influência da taticidade, o grau de cristalinidade e a distribuição de peso molecular.

Foram estudados polipropilenos com dois diferentes índices de fluidez: PP IF=1,8 g/min e PP IF=35 g/min. O índice de fluidez é uma medida que se relaciona inversamente à massa molecular ponderal do polímero, muito utilizada na indústria.

3.4 EXPERIMENTOS E RESULTADOS

A apresentação dos experimentos e de seus respectivos resultados foi subdividida em quatro partes, que correspondem aos diferentes experimentos realizados neste trabalho.

3.4.1 EXPERIMENTO 1 - "COMPORTAMENTO FORÇA x DEFORMAÇÃO DO POLIPROPILENO QUANDO SUBMETIDO A DIFERENTES FORÇAS DE COMPRESSÃO"

a) Sistemas estudados

PP IF=35 g/min e PP IF=1,8 g/min em forma de pelets.

b) Preparação das amostras

Selecionou-se inicialmente 39 pelets de cada um dos sistemas, com tamanhos semelhantes, e mediu-se com um paquímetro duas dimensões de cada pelet, antes de os mesmos terem sofrido qualquer deformação. De posse destes valores, calculou-se a média aritmética das dimensões iniciais, L_0 e D_0 , dos pelets de PP IF=35 g/min e PP IF=1,8 g/min. As dimensões médias iniciais, L_0 e D_0 , para o sistema PP IF=35 g/min situaram-se, respectivamente, em torno de $(3,23 \pm 0,09)$ mm e $(4,60 \pm 0,07)$ mm, enquanto que as dimensões médias iniciais encontradas para o sistema PP IF=1,8 g/min foram $(2,17 \pm 0,07)$ mm e $(4,40 \pm 0,05)$ mm, respectivamente.

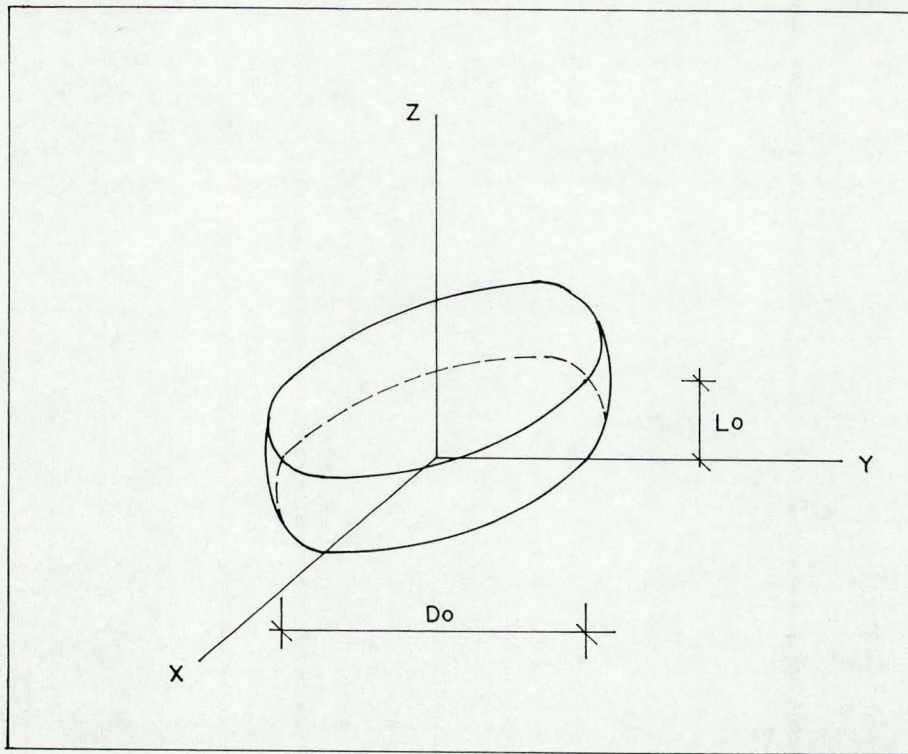


Figura 3.6 - Dimensões iniciais, L_0 e D_0 , de um pelet.

c) Procedimento experimental

Os 39 pelets, referentes a cada um dos sistemas PP IF=35 g/min e PP IF=1,8 g/min, foram separados em grupos de 3 pelets que, por sua vez, foram submetidos a forças de compressão de 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0, 10,0, 15,0 e 20,0 kN; cada força foi aliviada após 2 ou 3 segundos de prensagem.

A prensagem foi realizada à temperatura ambiente e a cada um dos pelets individualmente. Cada pelet, de um mesmo

grupo de 3, foi submetido à mesma força, sendo após medidas suas dimensões finais, L e D , e efetuada a média aritmética das dimensões finais, L e D , para aquele grupo.

Com os valores de L_0 , L , D_0 e D medidos, calculou-se $(L_0 - L)/L_0$ e $(D - D_0)/D_0$, correspondentes à força aplicada, para cada um dos sistemas.

d) Resultados

Os resultados obtidos, segundo o procedimento descrito, encontram-se nas tabelas 3.2 e 3.3. Estes resultados foram também plotados em gráficos $F(\text{kN}) \times (L_0 - L)/L_0$ e $F(\text{kN}) \times (D - D_0)/D_0$, para ambos os sistemas, que podem ser visualizados nas figuras 3.7 e 3.8, respectivamente.

TABELA 3.2

Dados referentes a $(L_o - L)/L_o$, correspondente à força aplicada, para os sistemas PP IF=35 e PP IF=1,8.

	PP IF=35	PP IF=1,8
F / kN	$(L_o - L)/L_o$	$(L_o - L)/L_o$
0,0	0,00	0,00
0,5	0,25	0,10
1,0	0,31	0,19
2,0	0,54	0,45
3,0	0,65	0,59
4,0	0,69	0,63
5,0	0,72	0,66
6,0	0,74	0,68
7,0	0,76	0,70
8,0	0,77	0,71
9,0	0,77	0,71
10,0	0,77	0,72
15,0	0,78	0,75
20,0	0,80	0,77

TABELA 3.3

Dados referentes à $(D - D_o)/D_o$, correspondente à força aplicada, para os sistemas PP IF=35 e PP IF=1,8.

	PP IF=35	PP IF=1,8
F / kN	$(D - D_o)/D_o$	$(D - D_o)/D_o$
0,0	0,00	0,00
0,5	0,11	0,05
1,0	0,19	0,08
2,0	0,32	0,16
3,0	0,44	0,27
4,0	0,52	0,39
5,0	0,55	0,48
6,0	0,58	0,52
7,0	0,60	0,55
8,0	0,62	0,58
9,0	0,63	0,60
10,0	0,65	0,63
15,0	0,70	0,66
20,0	0,72	0,68

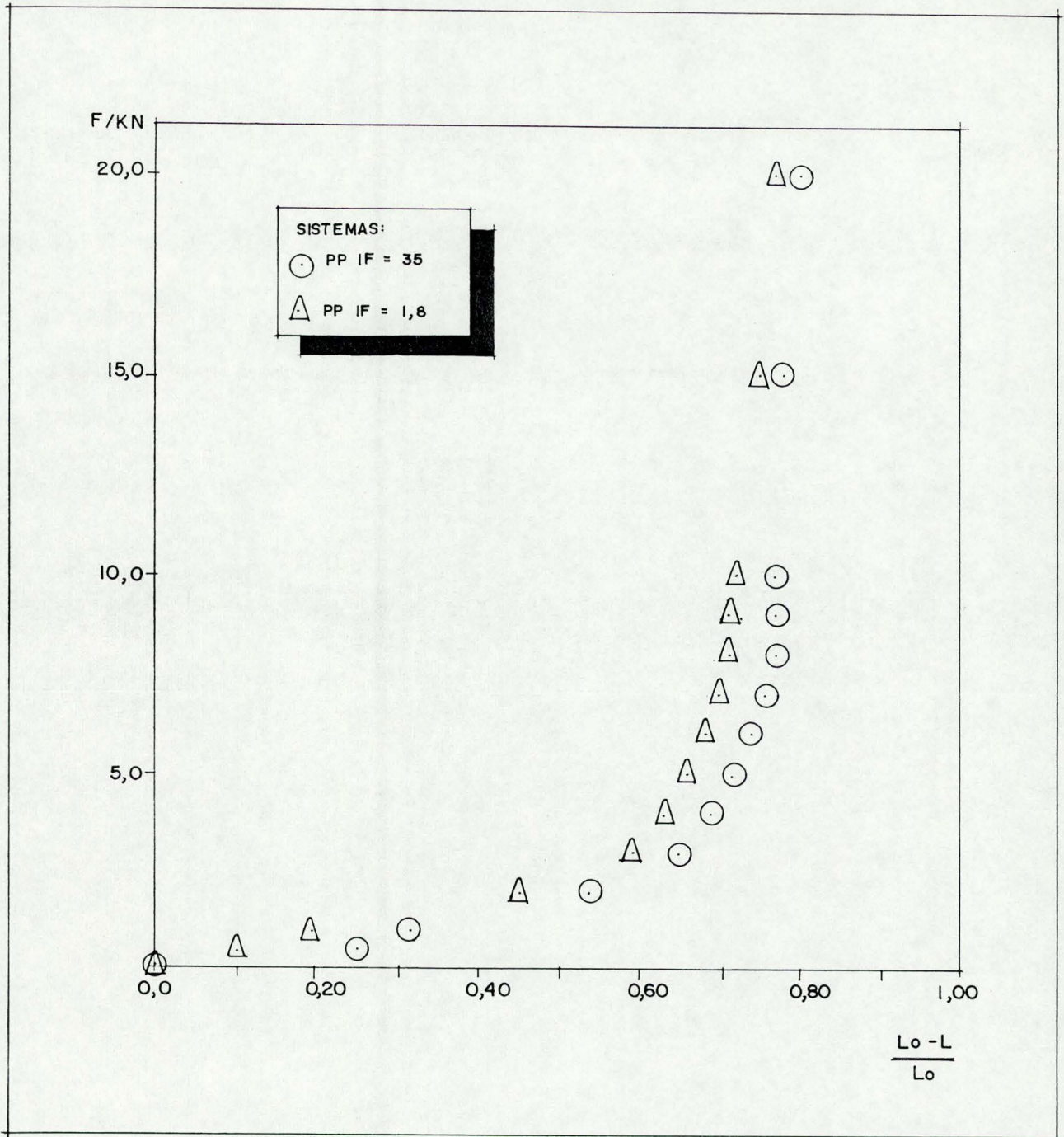


Figura 3.7 - Gráfico $F(\text{kN}) \times \frac{(L_0 - L)}{L_0}$ para os sistemas PP IF=35 g/min e PP IF=1,8 g/min.

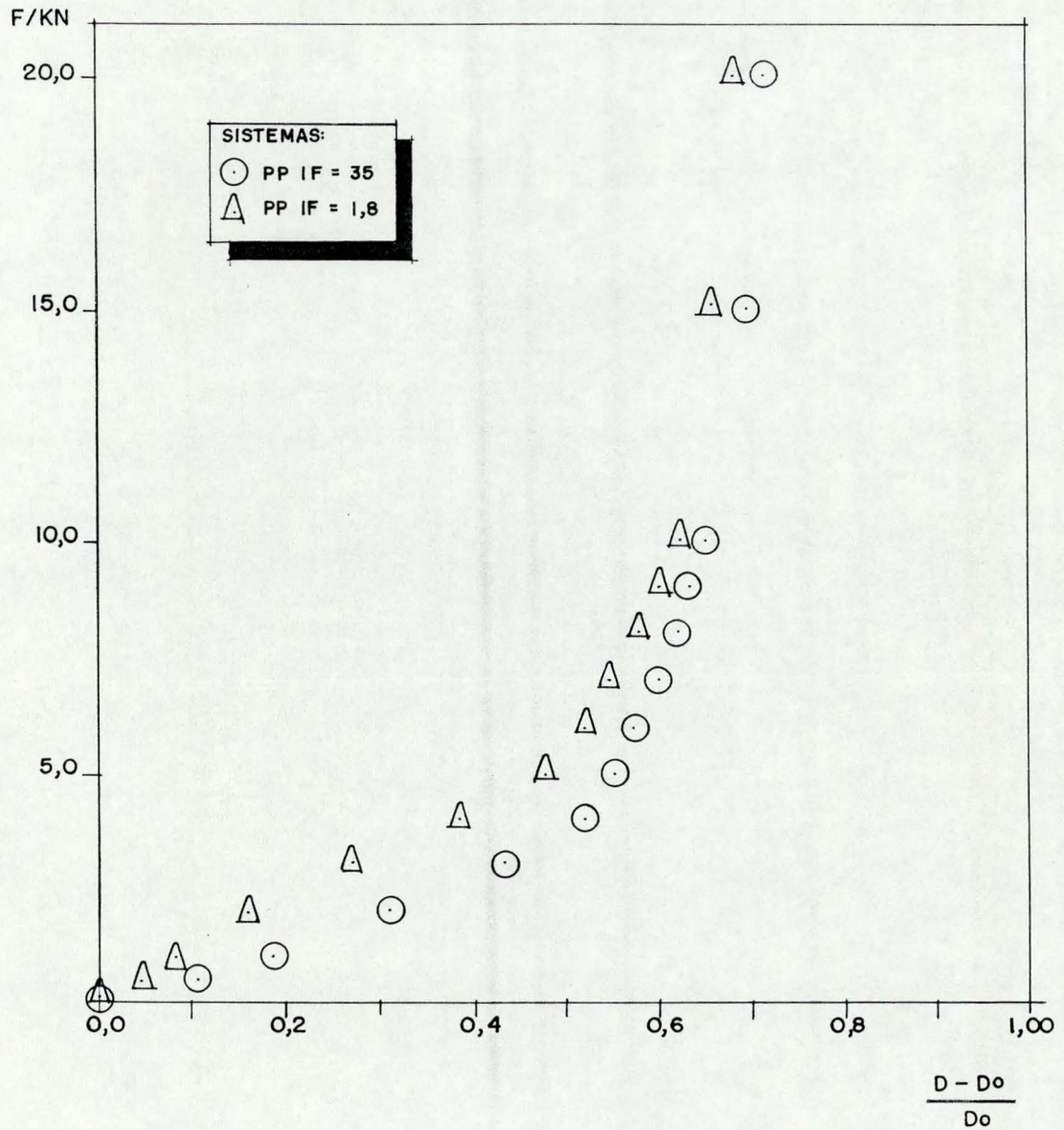


Figura 3.8 - Gráfico $F(\text{kN}) \times (D - D_0)/D_0$ para os sistemas PP IF=35 g/min e PP IF=1,8 g/min.

3.4.2 EXPERIMENTO 2 - "COMPORTAMENTO DE EXPANSÃO TÉRMICA DOS SISTEMAS POLIMÉRICOS APÓS DEFORMAÇÃO"

a) Sistemas estudados

PP IF=35, PP IF=1,8 e PEAD.

b) Preparação das amostras

Os pelets de polipropileno (PP IF=35 e PP IF=1,8) e pequenas frações de polietileno foram deformados, individualmente, aplicando-se forças de compressão de 3,0 , 8,0 e 30,0 kN. As prensagens foram realizadas a 25°C e rapidamente, ou seja, cada força aplicada a uma amostra em particular foi logo removida após a aplicação.

No caso do polietileno de alta densidade (PEAD), que encontrava-se originalmente em pó, realizou-se previamente a fusão do material na estufa. Pequenas frações do filme obtido foram também prensadas, nas mesmas condições, a 3,0 , 8,0 e 30,0 kN.

c) Técnica utilizada: Análise Termomecânica (TMA).

d) Procedimento experimental

O comportamento de expansão térmica dos materiais deformados foi caracterizado via TMA. O procedimento consistiu de uma série de ciclos consecutivos de varredura de temperatura, a

5 °C/min, elevando-a até um valor máximo e logo após resfriando-se rapidamente ao valor inicial de temperatura, através de purga com Nitrogênio gasoso. O processo de resfriamento não foi controlado porque o valor máximo da expansão alcançada em um ciclo é aproximadamente igual ao valor inicial no próximo ciclo. O valor máximo de temperatura em cada ciclo foi escolhido arbitrariamente. No primeiro ciclo, elevou-se a temperatura do material de 30 °C a 50°C e logo após resfriou-se à temperatura inicial de 30 °C. O segundo e demais ciclos subseqüentes foram caracterizados por temperaturas máximas de até 70, 90, 110 e 130 °C, sendo que nos casos de PP IF=35 g/min e PP IF=1,8 g/min de até 150 °C.

e) Resultados

As curvas experimentais obtidas mostram o comportamento de expansão térmica dos materiais deformados, segundo o procedimento descrito, e são apresentadas nas figuras 3.9 à 3.17.

As tabelas 3.4 à 3.12 apresentam, para cada sistema, a dimensão inicial da amostra em cada ciclo (L_i) e cálculos dos coeficientes de expansão térmica linear, calculados respectivamente nas faixas de temperatura inicial e final de cada ciclo (α_{l_1} e α_{l_2}).

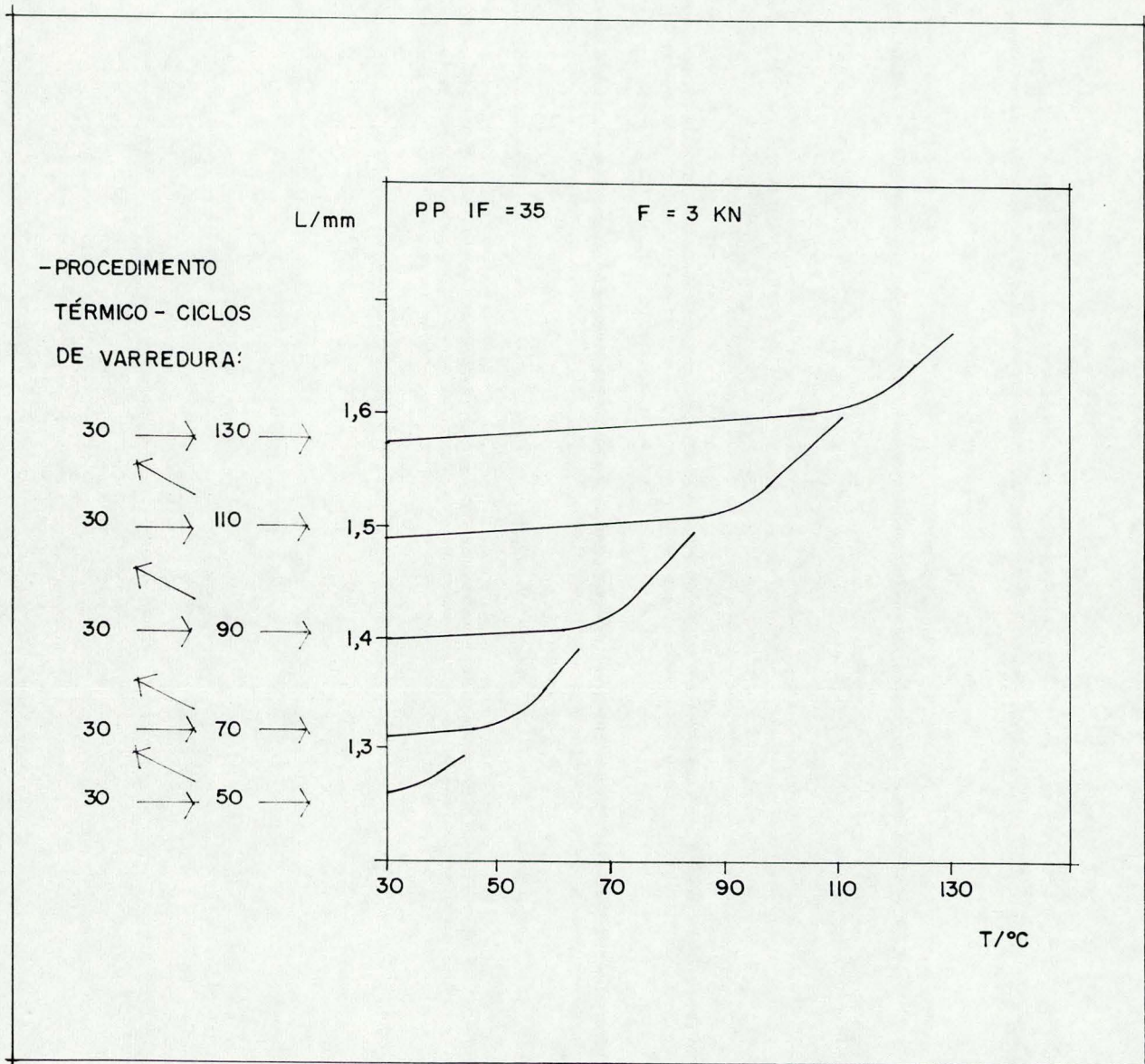


Figura 3.9 - Curvas de expansão térmica do sistema PP IF=35.
Força de compressão: 3,0 kN.

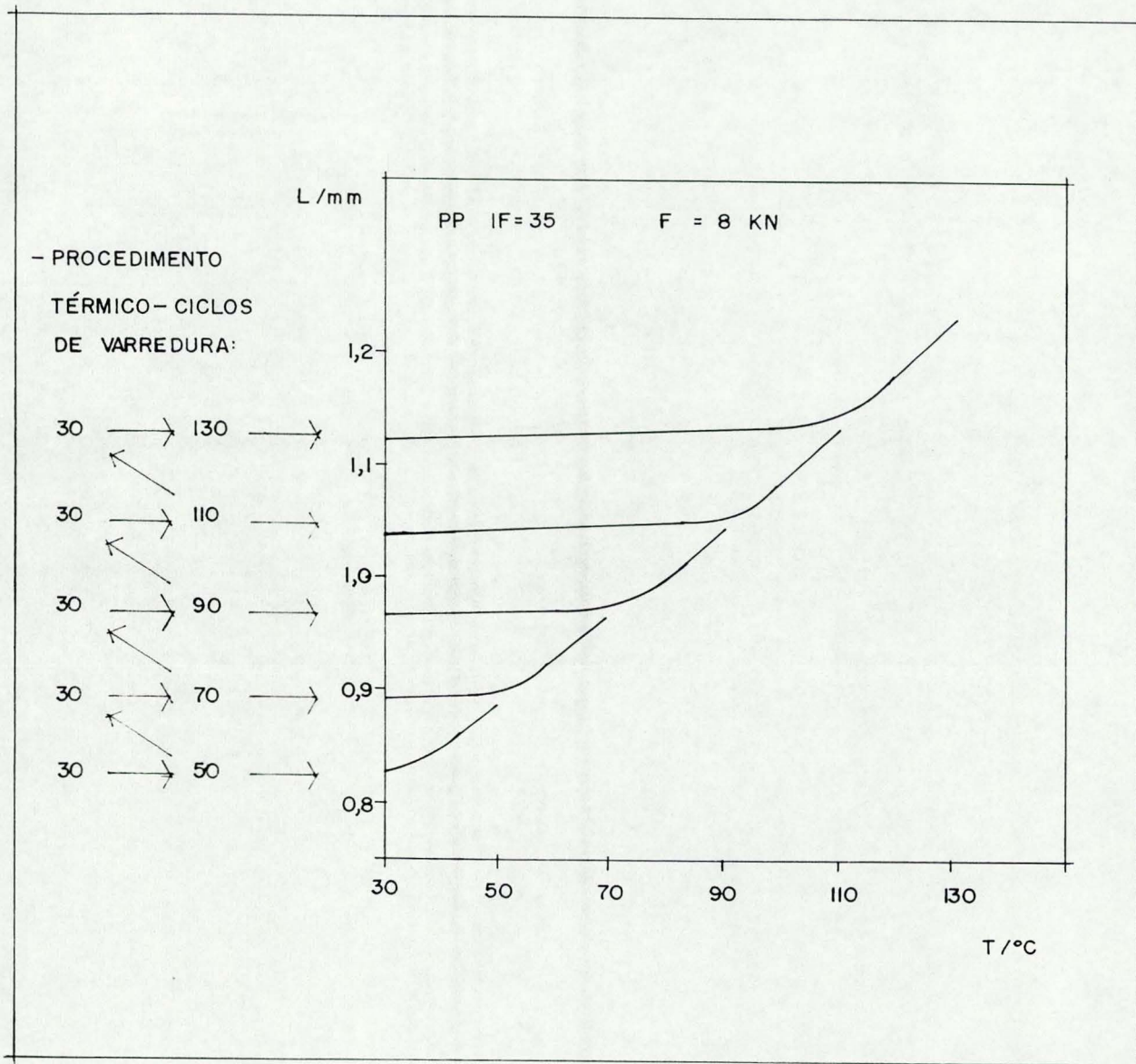


Figura 3.10 - Curvas de expansão térmica do sistema PP IF=35.
 Força de compressão: 8,0 kN.

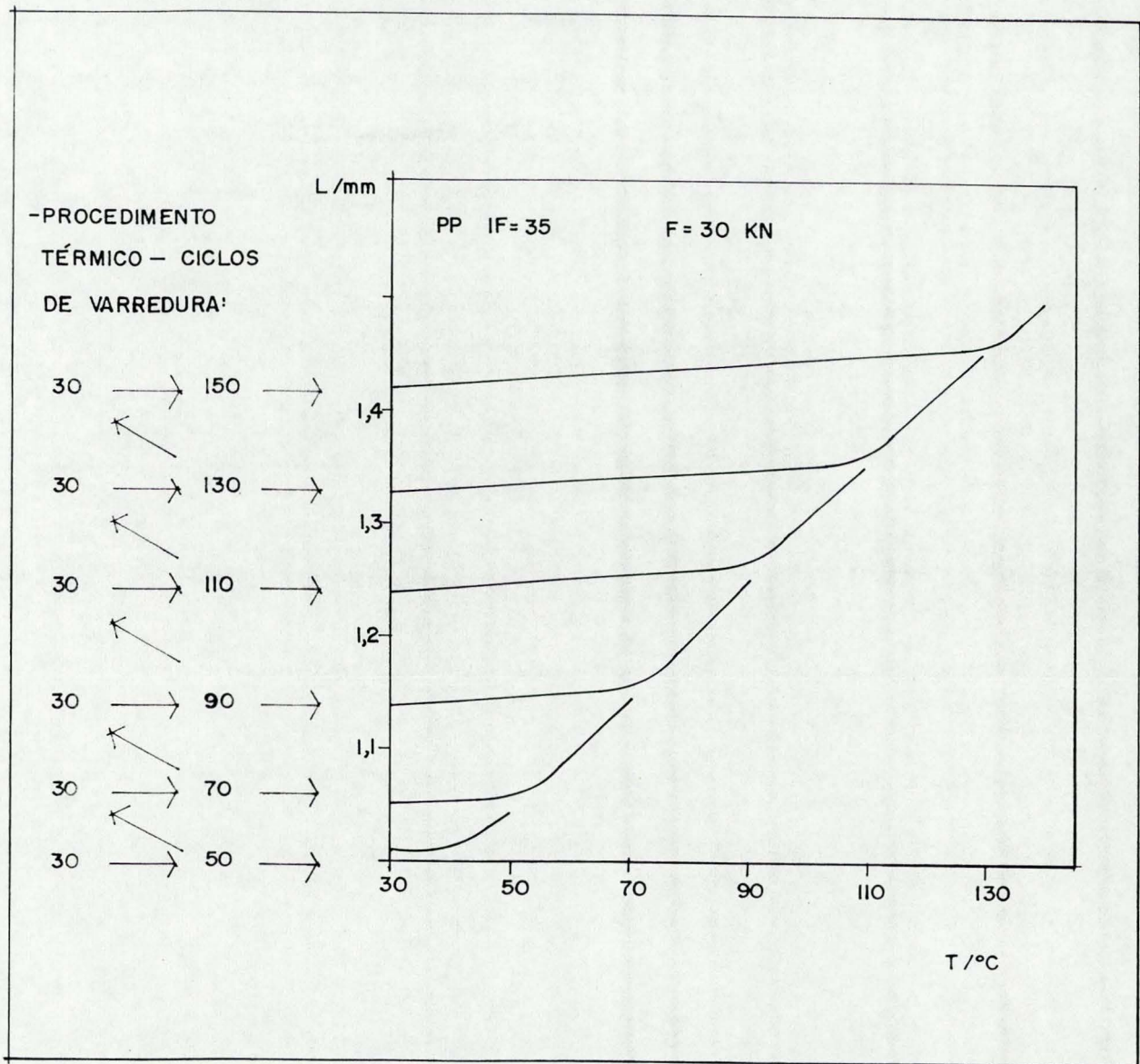


Figura 3.11 - Curvas de expansão térmica do sistema PP IF=35.
 Força de compressão: 30,0 kN.

TABELAS 3.4, 3.5 e 3.6 - Coeficientes de expansão térmica linear do sistema PP IF=35 g/min, em vários ciclos térmicos de varredura, submetido a forças de compressão de 3,0 , 8,0 e 30,0 kN, respectivamente.

-Tabela 3.4
(F=3,0 kN)

CICLO DE VARREDURA (°C)	L_i (mm)	$\alpha_{l1} \cdot 10^5$ °C	$\alpha_{l2} \cdot 10^5$ °C
(30 - 50)	1,262	-	300
(30 - 70)	1,310	22	389
(30 - 90)	1,397	17	385
(30 - 110)	1,491	21	344
(30 - 130)	1,576	21	232
(30 - 150)*	1,633	17	180

-Tabela 3.5
(F=8,0 kN)

CICLO DE VARREDURA (°C)	L_i (mm)	$\alpha_{l1} \cdot 10^5$ °C	$\alpha_{l2} \cdot 10^5$ °C
(30 - 50)	0,830	-	445
(30 - 70)	0,894	18	458
(30 - 90)	0,968	17	441
(30 - 110)	1,042	17	476
(30 - 130)	1,126	14	472
(30 - 150)*	1,194	10	555

-Tabela 3.6
(F=30,0 kN)

CICLO DE VARREDURA (°C)	L_i (mm)	$\alpha_{l1} \cdot 10^5$ °C	$\alpha_{l2} \cdot 10^5$ °C
(30 - 50)	1,008	-	433
(30 - 70)	1,050	10	522
(30 - 90)	1,138	15	508
(30 - 110)	1,241	14	416
(30 - 130)	1,329	13	418
(30 - 150)*	1,422	12	437

* Observou-se o início da penetração das amostras de PP IF=35 prensadas, em torno de 135 °C.

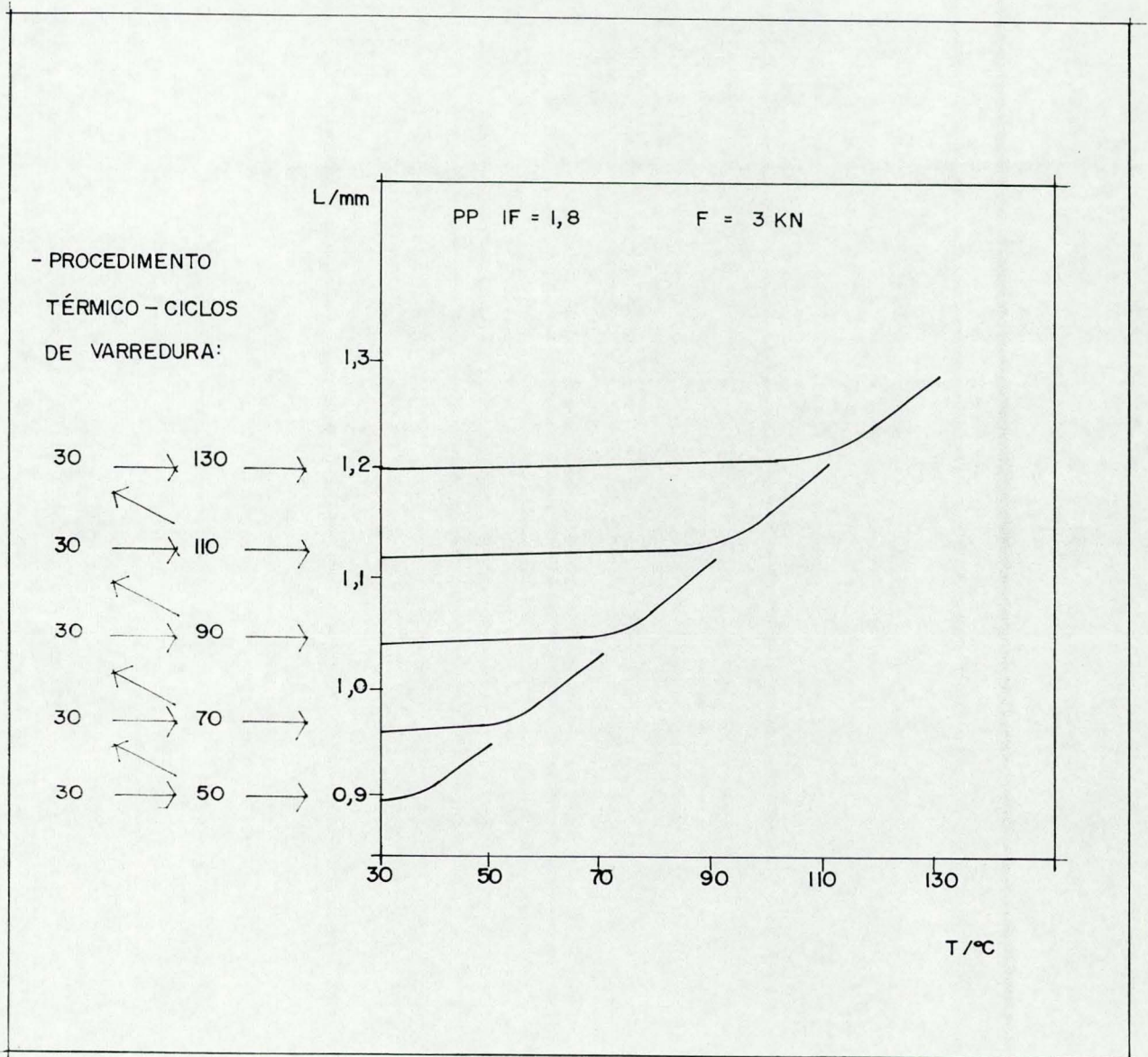


Figura 3.12 - Curvas de expansão térmica do sistema PP IF=1,8.
 Força de compressão: 3,0 kN.

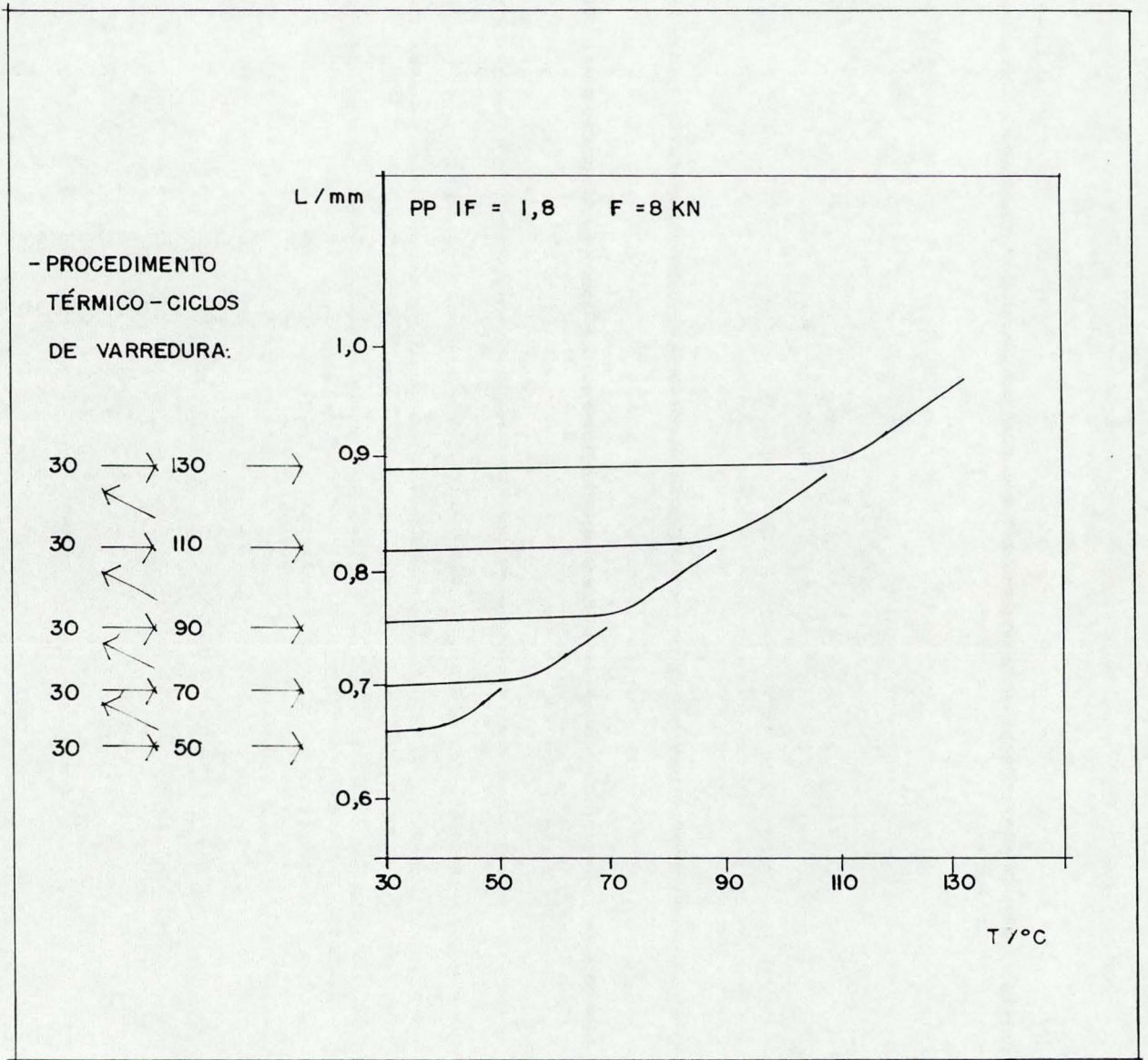


Figura 3.13 - Curvas de expansão térmica do sistema PP IF=1,8.
 Força de compressão: 8,0 kN.

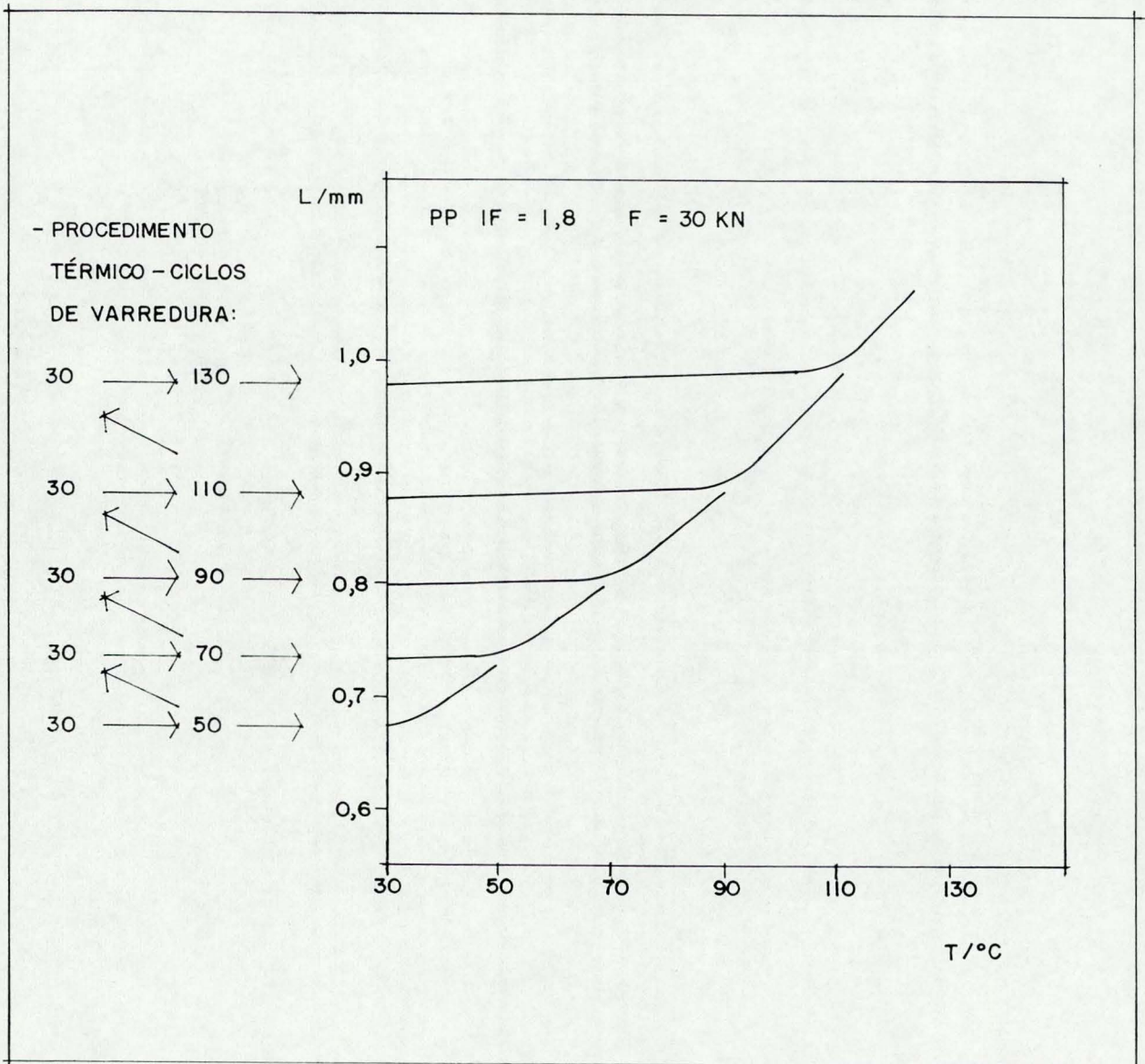


Figura 3.14 - Curvas de expansão térmica do sistema PP IF=1,8.
 Força de compressão: 30,0 kN.

TABELAS 3.7, 3.8 e 3.9 - Coeficientes de expansão térmica linear do sistema PP IF=1,8g/min, em vários ciclos térmicos de varredura, submetido a forças de compressão de 3,0 , 8,0 e 30,0 kN.

-Tabela 3.7
(F=3,0 kN)

CICLO DE VARREDURA (°C)	L_i (mm)	$\alpha_{l1} \cdot 10^5$ °C	$\alpha_{l2} \cdot 10^5$ °C
(30 - 50)	0,897	-	429
(30 - 70)	0,963	21	431
(30 - 90)	1,040	19	432
(30 - 110)	1,119	20	402
(30 - 130)	1,197	17	364
(30 - 150)*	1,260	14	341

-Tabela 3.8
(F=8,0 kN)

CICLO DE VARREDURA (°C)	L_i (mm)	$\alpha_{l1} \cdot 10^5$ °C	$\alpha_{l2} \cdot 10^5$ °C
(30 - 50)	0,659	-	420
(30 - 70)	0,697	24	476
(30 - 90)	0,756	17	488
(30 - 110)	0,821	15	480
(30 - 130)	0,891	17	485
(30 - 150)*	0,964	7	487

-Tabela 3.9
(F=30,0 kN)

CICLO DE VARREDURA (°C)	L_i (mm)	$\alpha_{l1} \cdot 10^5$ °C	$\alpha_{l2} \cdot 10^5$ °C
(30 - 50)	0,677	-	509
(30 - 70)	0,735	19	515
(30 - 90)	0,801	17	590
(30 - 110)	0,880	14	689
(30 - 130)	0,982	10	702
(30 - 150)*	1,080	8	852

* Observou-se o início da penetração das amostras de PP IF=1,8 prensadas, em torno de 140 °C.

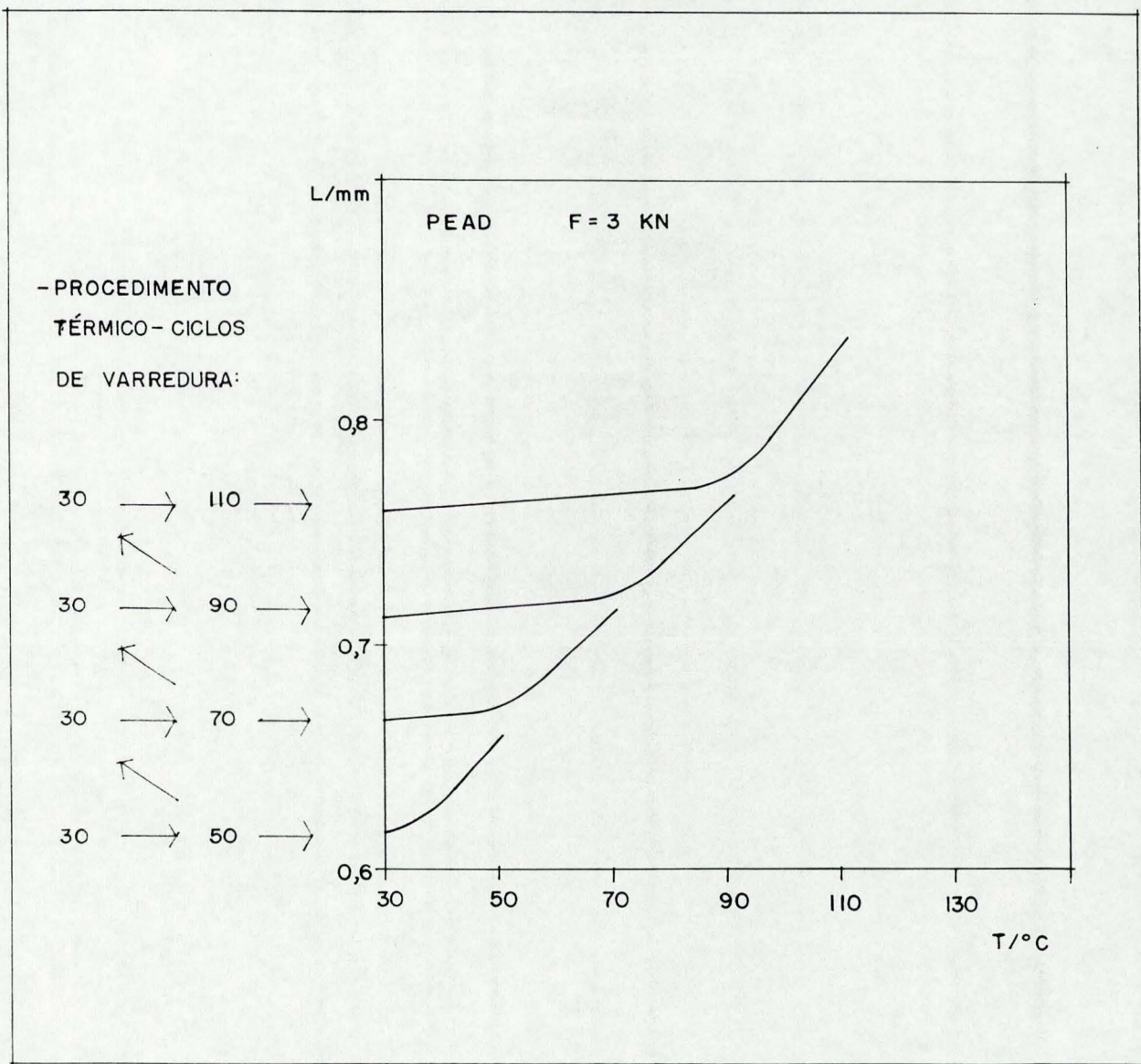


Figura 3.15 - Curvas de expansão térmica do sistema PEAD.
Força de compressão: 3,0 kN.

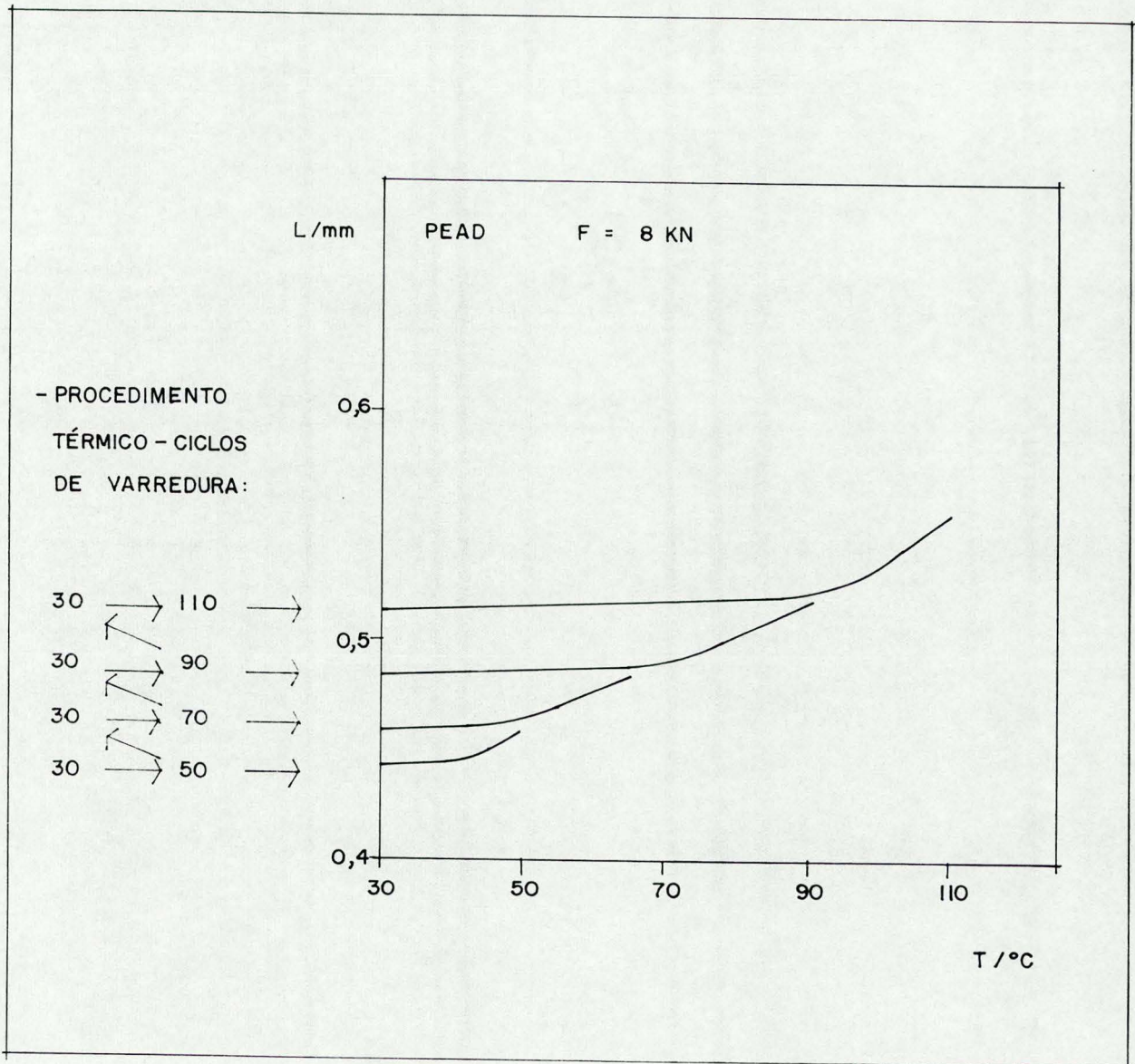


Figura 3.16 - Curvas de expansão térmica do sistema PEAD.
 Força de compressão: 8,0 kN.

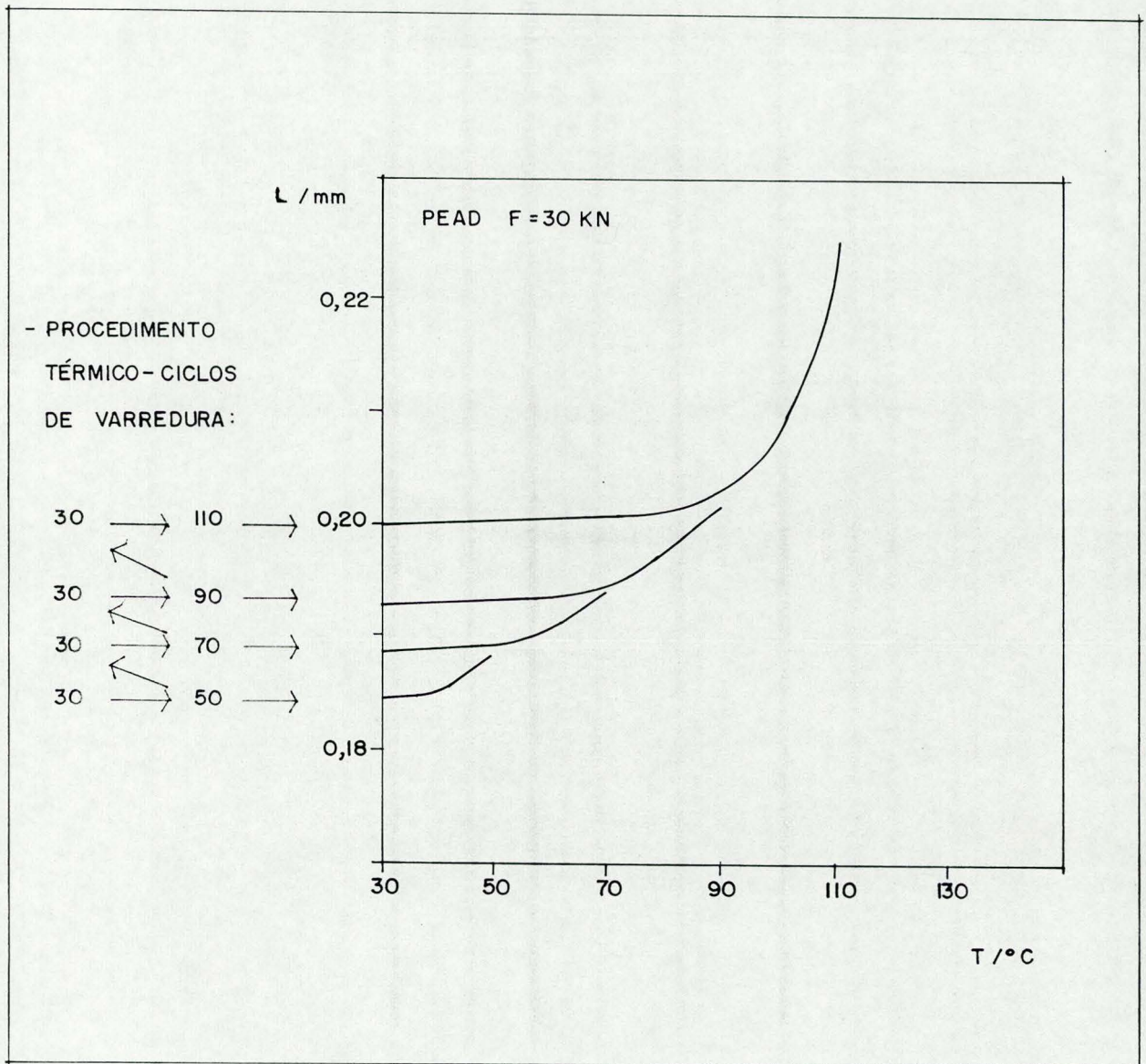


Figura 3.17 - Curvas de expansão térmica do sistema PEAD.
Força de compressão: 30,0 kN.

TABELAS 3.10, 3.11 e 3.12 - Coeficientes de expansão térmica linear do sistema PEAD, em vários ciclos térmicos de varredura, submetido a forças de compressão de 3,0, 8,0 e 30,0 kN.

-Tabela 3.10
(F=3,0 kN)

CICLO DE VARREDURA (°C)	L_i (mm)	$\alpha_{l1} \cdot 10^5$ °C	$\alpha_{l2} \cdot 10^5$ °C
(30 - 50)	0,635	-	397
(30 - 70)	0,675	25	304
(30 - 90)	0,712	26	305
(30 - 110)	0,749	25	629
(30 - 150)*	0,801	8	542

-Tabela 3.11
(F=8,0 kN)

CICLO DE VARREDURA (°C)	L_i (mm)	$\alpha_{l1} \cdot 10^5$ °C	$\alpha_{l2} \cdot 10^5$ °C
(30 - 50)	0,444	-	223
(30 - 70)	0,459	33	322
(30 - 90)	0,484	25	307
(30 - 110)	0,513	20	468
(30 - 150)*	0,546	25	1300

-Tabela 3.12
(F=30,0 kN)

CICLO DE VARREDURA (°C)	L_i (mm)	$\alpha_{l1} \cdot 10^5$ °C	$\alpha_{l2} \cdot 10^5$ °C
(30 - 50)	0,185	-	193
(30 - 70)	0,189	20	194
(30 - 90)	0,193	20	221
(30 - 110)	0,200	19	698
(30 - 150)*	0,207	55	1536

* Observou-se o início da penetração das amostras de PEAD prensadas, em torno de 116 °C.

3.4.3 EXPERIMENTO 3 - "CICLOS DE RELAXAÇÃO"

a) Sistema em estudo: PP IF = 35 g/min.

b) Preparação da amostra

Um pelet de PP IF=35 foi prensado à 25 °C, sendo submetido a uma força de 30,0 kN.

c) Técnica utilizada: Análise Termomecânica (TMA) .

d) Procedimento experimental

O procedimento consistiu em analisar a variação do coeficiente de expansão térmica linear da amostra devidamente prensada (F=30,0 kN), em três intervalos de temperatura: (30 - 70) °C, (30 - 100) °C e finalmente (30 - 130) °C, escolhidos arbitrariamente.

A amostra foi aquecida, à 5 °C/min , de 30 °C até a temperatura máxima do respectivo intervalo, e logo após rapidamente resfriada à temperatura inicial de 30 °C. Este processo de aquecimento e resfriamento foi realizado sete vezes consecutivas para cada intervalo de temperatura. O resfriamento das amostras, em cada ciclo, foi realizado através de purga com nitrogênio gasoso.

e) Resultados

As tabelas 3.13, 3.14 e 3.15 apresentam os coeficientes de expansão térmica linear, calculados em quatro intervalos de temperatura e para os diversos ciclos de varredura.

A figura 3.18 mostra o comportamento de relaxação do material nos diversos ciclos de varredura de temperatura, através de um gráfico construído com os dados das tabelas 3.13, 3.14 e 3.15.

TABELA 3.13-Ciclos térmicos de varredura no intervalo de (30-70)°C

CICLO	$\alpha_l \cdot 10^5 \text{ }^\circ\text{C}$ (30 - 35)°C	$\alpha_l \cdot 10^5 \text{ }^\circ\text{C}$ (67 - 70)°C
1	29	526
2	16	158
3	16	93
4	16	71
5	14	71
6	14	63
7	14	63

TABELA 3.14-Ciclos térmicos de varredura no intervalo de (30-100)°C

CICLO	$\alpha_l \cdot 10^5 \text{ }^\circ\text{C}$ (30 - 35)°C	$\alpha_l \cdot 10^5 \text{ }^\circ\text{C}$ (67 - 70)°C	$\alpha_l \cdot 10^5 \text{ }^\circ\text{C}$ (94 - 99)°C
8	14	61	487
9	9	28	84
10	9	25	74
11	9	24	64
12	9	25	55
13	10	26	49
14	10	26	52

TABELA 3.15-Ciclos térmicos de varredura no intervalo de (30-130)°C

CICLO	$\alpha_l \cdot 10^5 \text{ }^\circ\text{C}$ (30 - 35)°C	$\alpha_l \cdot 10^5 \text{ }^\circ\text{C}$ (67 - 70)°C	$\alpha_l \cdot 10^5 \text{ }^\circ\text{C}$ (94 - 99)°C	$\alpha_l \cdot 10^5 \text{ }^\circ\text{C}$ (125-128)°C
15	10	26	37	428
16	9	18	24	158
17	9	18	24	91
18	9	18	24	76
19	8	18	25	62
20	9	18	24	65
21	9	18	24	64

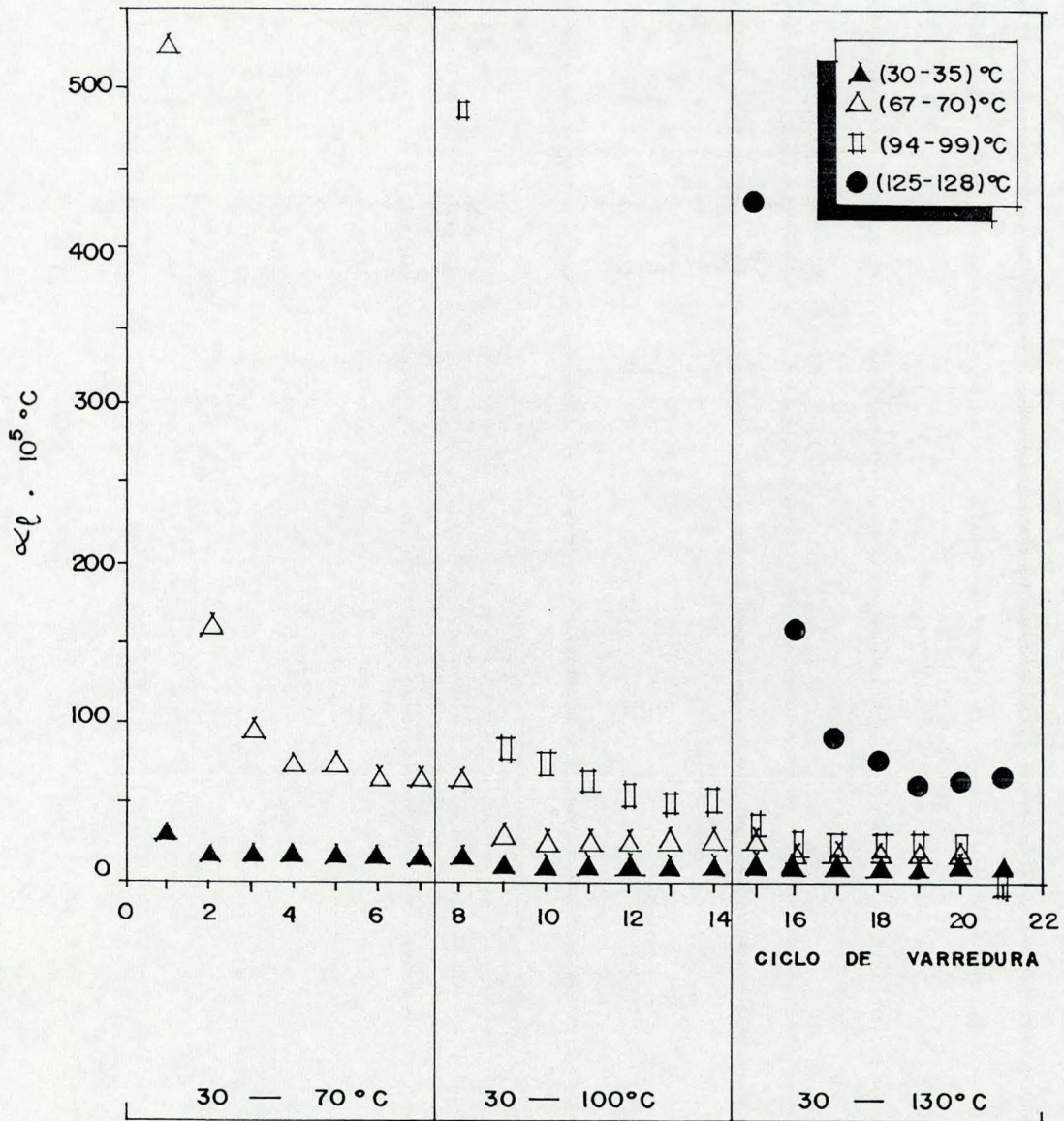


Figura 3.18 - Curvas de relaxação do sistema
 PP IF = 35 prensado a 30.0 kN.

3.4.4 EXPERIMENTO 4 - "ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO, VIA DSC, DOS SISTEMAS POLIMÉRICOS APÓS DEFORMAÇÃO"

a) Sistemas estudados

PP IF = 35 g/min, PP IF = 1,8 g/min e PEAD.

b) Preparação das amostras

As amostras de PP IF = 35, PP IF = 1,8 e PEAD foram prensadas individualmente, sendo deformadas por uma força de 40,0 kN.

Um fragmento de cada um dos sistemas foi seccionado e devidamente pesado (em torno de 4,0 a 5,0 mg cada um). As amostras foram então encapsuladas, a fim de serem analisadas no equipamento de DSC.

As amostras de PP IF=35 e PP IF=1,8 possuíam a forma original de pelets. A amostra de PEAD encontrava-se originalmente em pó; sendo este colocado em estufa até a fusão para ser posteriormente resfriado, prensado e submetido às mesmas condições impostas aos pelets de polipropileno.

c) Técnica utilizada: Análise Calorimétrica Diferencial de Varredura (DSC).

d) Procedimento experimental

As amostras prensadas ($F = 40,0 \text{ kN}$) foram submetidas a uma série de ciclos de aquecimento, a $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, e resfriamento com purga de nitrogênio gasoso, em intervalos arbitrados de $20 \text{ }^\circ\text{C}$; iniciando-se cada ciclo com a temperatura de $50 \text{ }^\circ\text{C}$. A temperatura máxima alcançada foi de $190 \text{ }^\circ\text{C}$ para as amostras de polipropileno e de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ para o polietileno. Durante estes ciclos térmicos, somente os processos de aquecimento foram registrados.

Ao final de cada intervalo de $20 \text{ }^\circ\text{C}$, escolhido arbitrariamente, a amostra sob estudo foi sempre resfriada rapidamente até a temperatura inicial de $50 \text{ }^\circ\text{C}$, porém neste experimento cronometrou-se um tempo de 30 segundos antes de proceder-se aos respectivos resfriamentos. Este procedimento em etapas foi prosseguindo até atingir-se o ponto de fusão da amostra em análise.

Após o relaxamento das tensões dos materiais (após a fusão), estudou-se o comportamento dos mesmos, repetindo-se o mesmo procedimento descrito.

e) Resultados

O comportamento das amostras deformadas, segundo o procedimento descrito, é apresentado nas figuras 3.19, 3.21 e 3.23.

O comportamento destes materiais já relaxados pode ser visualizado nas figuras 3.20, 3.22 e 3.24.

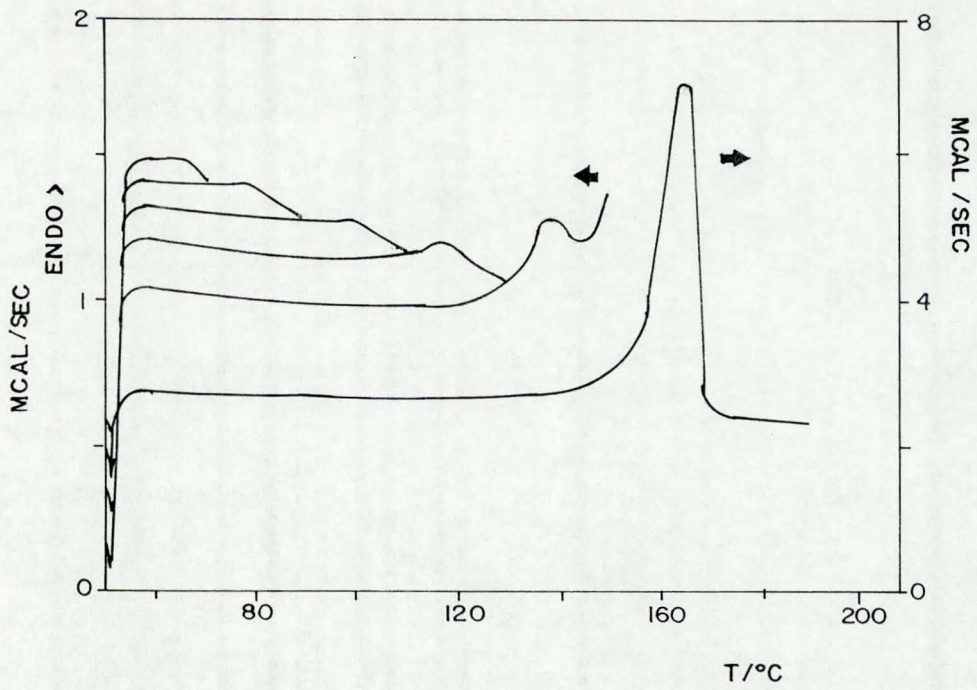


Figura 3.19 - Análise via DSC do sistema PP IF=35 deformado
(F = 40,0 kN).

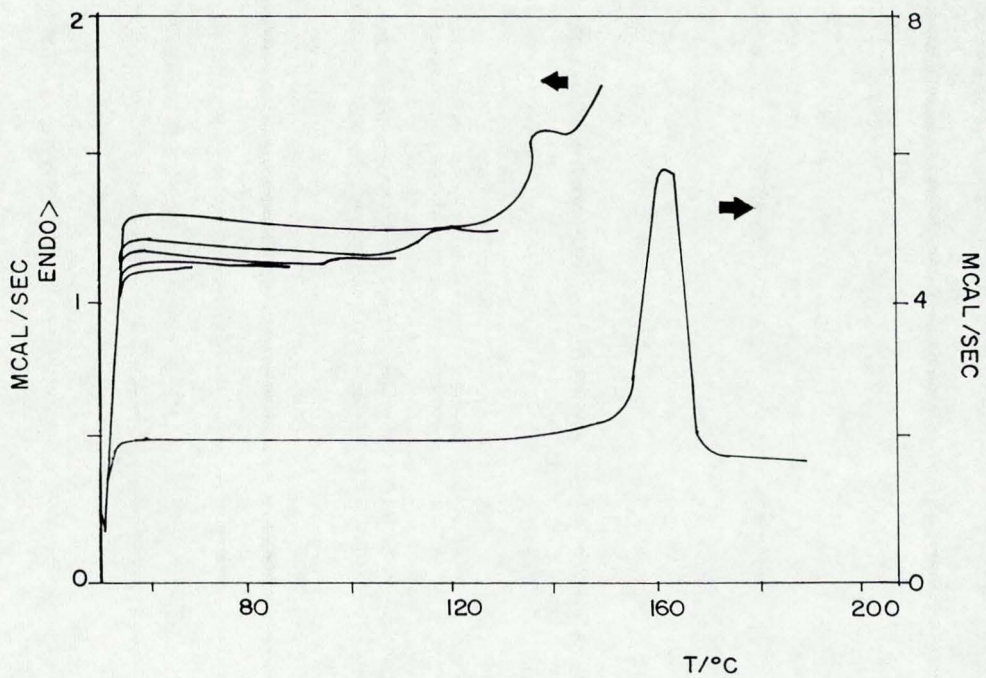


Figura 3.20 - Análise via DSC do sistema PP IF=35 relaxado.

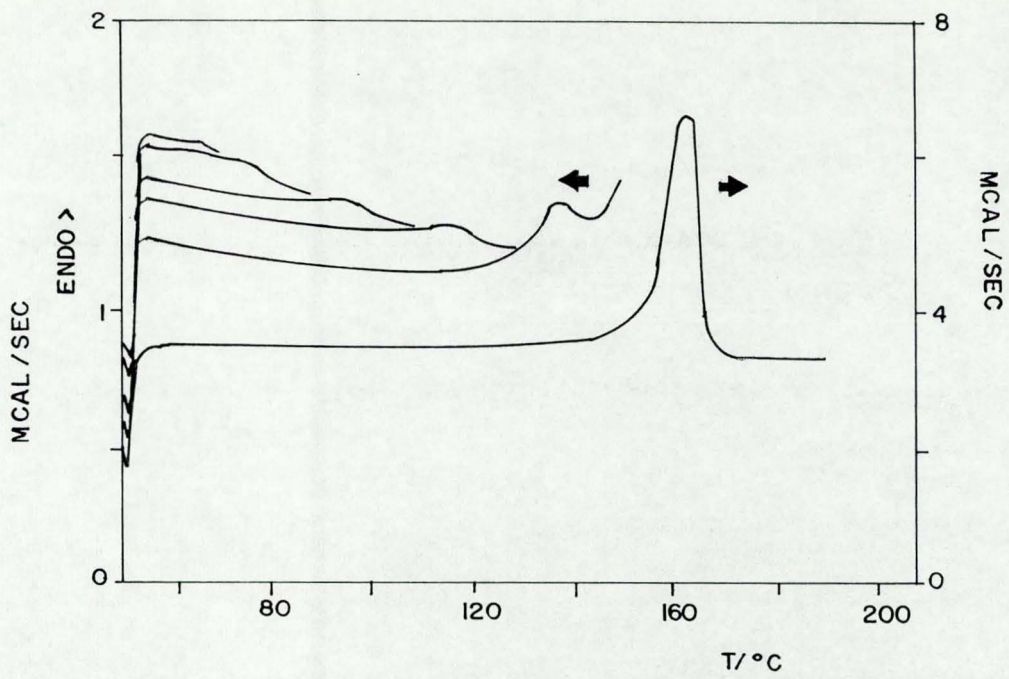


Figura 3.21 - Análise via DSC do sistema PP IF=1,8 deformado (F = 40,0 kN).

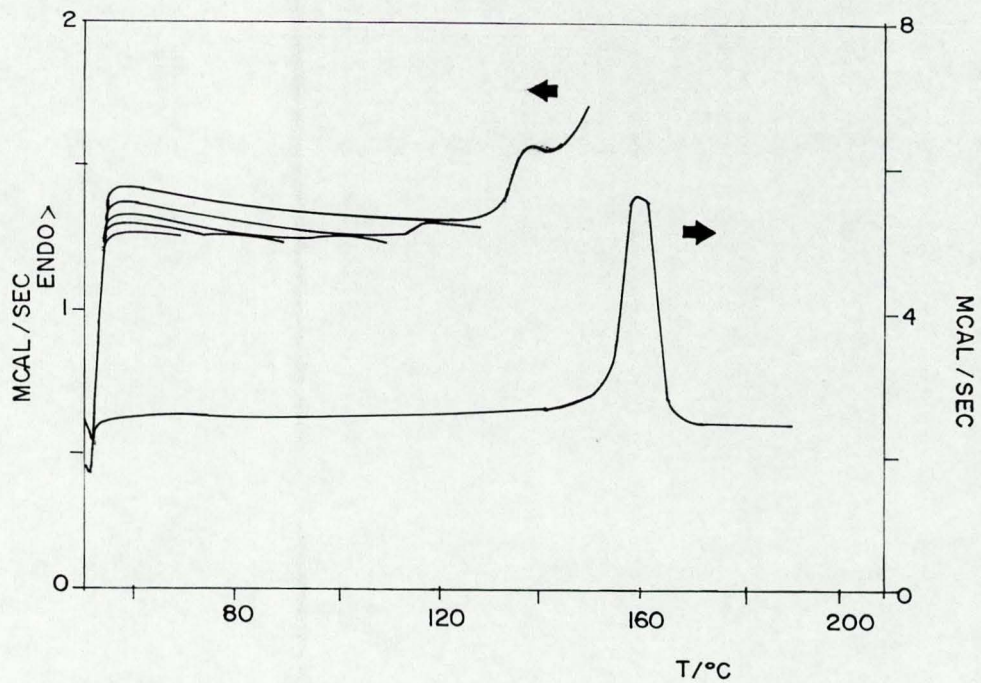


Figura 3.22 - Análise via DSC do sistema PP IF=1,8 relaxado.

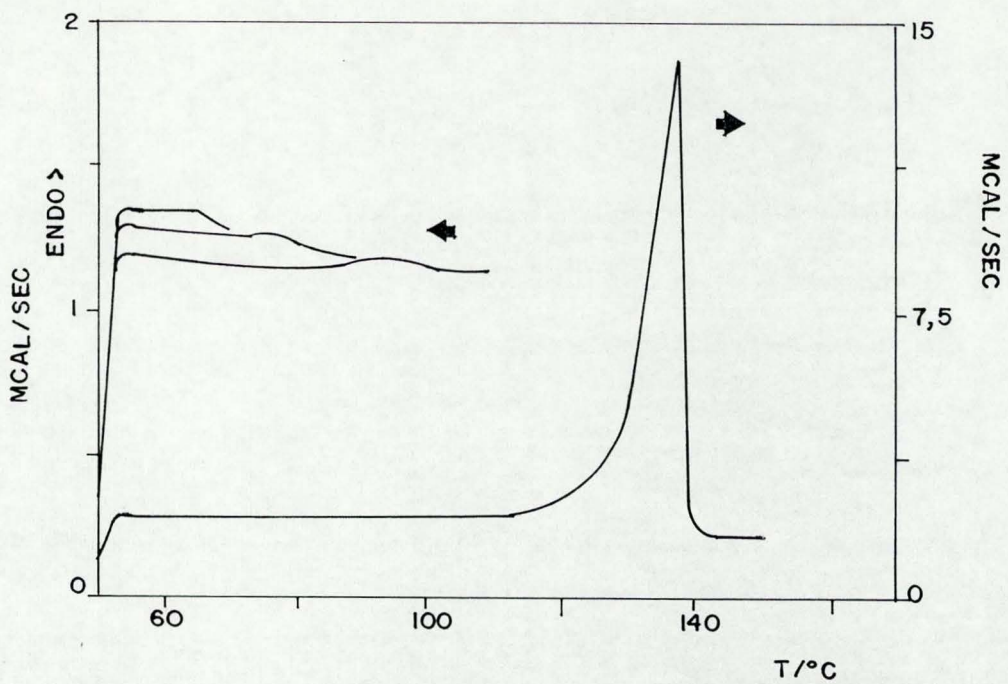


Figura 3.23 - Análise via DSC do sistema PEAD deformado
($F = 40,0 \text{ kN}$).

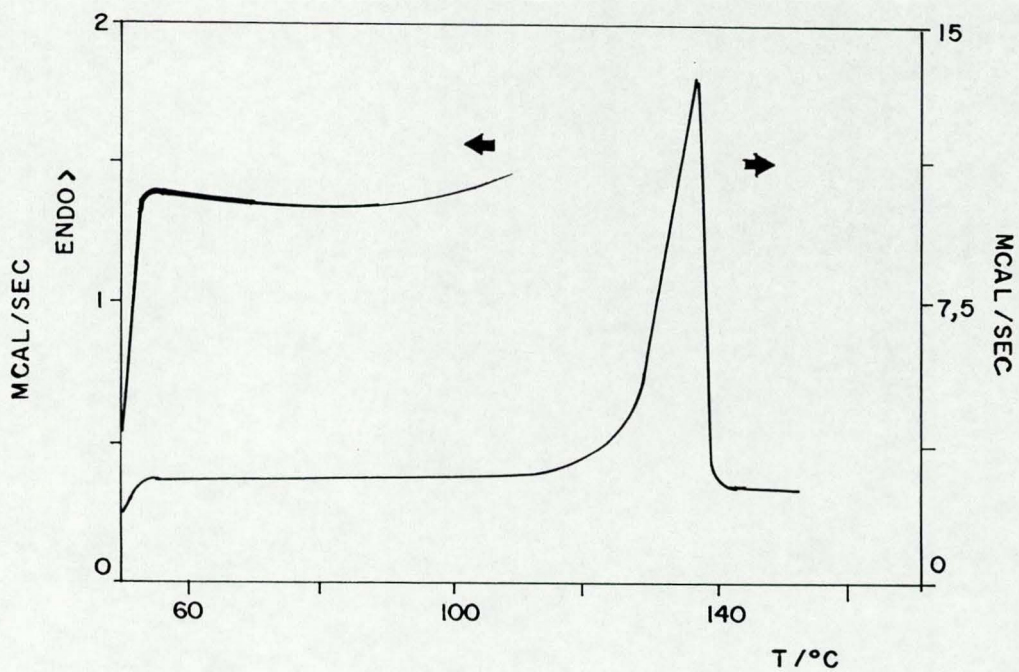


Figura 3.24 - Análise via DSC do sistema PEAD relaxado.

4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Este capítulo apresenta a discussão dos resultados obtidos nos quatro experimentos realizados neste trabalho, bem como um resumo das conclusões obtidas e também algumas sugestões para trabalhos futuros.

4.1 EXPERIMENTO 1 - "COMPORTAMENTO FORÇA x DEFORMAÇÃO DO POLI-PROPILENO QUANDO SUBMETIDO A DIFERENTES FORÇAS DE COMPRESSÃO"

A seção 3.4.1 do capítulo 3 do presente trabalho, nas páginas de número 57 a 62, descreve o experimento 1 e apresenta seus resultados que serão agora discutidos.

As figuras 3.7 e 3.8, contidas nas páginas 61 e 62, mostram o comportamento FORÇA x DEFORMAÇÃO, em relação a duas das dimensões de cada amostra, de dois sistemas de polipropileno: PP IF = 35, de menor peso molecular e PP IF = 1,8, de maior peso molecular. Em ambos os sistemas observou-se um comportamento tipicamente não linear das curvas obtidas, exceto na região de pequenas deformações, em que a força aplicada não ultrapassa 3,0 ou 4,0 kN. Nesta região os sistemas apresentam um comportamento aproximadamente linear; a partir destes valores, até 20,0 kN, as curvas demonstram que os sistemas apresentam um grande desvio da linearidade. Constatou-se, também, que o sistema de menor peso molecular (PP IF=35) possui maior tendência à deformação, em relação

às duas dimensões das amostras em estudo, que o sistema de maior peso molecular (PP IF=1,8).

Sabe-se que a Lei de Hooke⁶ é aplicável para descrever o comportamento tensão-deformação dos polímeros somente com muitas aproximações; principalmente, na faixa de grandes deformações, outras teorias devem ser consideradas a fim de descrever o comportamento destes materiais, conforme anteriormente referido na seção 2.1.1 do capítulo 2 deste trabalho. Descrever o comportamento viscoelástico de polímeros, deformados ao longo de uma grande região de extensão, através de uma equação constitutiva proveniente de uma teoria, que relacione a tensão, deformação e o tempo ou a temperatura correspondentes a uma determinada história termomecânica, é bastante complexo e tem sido objeto de muito estudo.

Os resultados apresentados neste experimento têm o objetivo de apenas demonstrar e caracterizar o comportamento viscoelástico não linear dos sistemas PP IF = 35 e PP IF = 1,8 que também fazem parte do estudo nos experimentos subsequentes. O polietileno de alta densidade (PEAD) não foi caracterizado neste experimento devido à dificuldade de obtenção de várias amostras com dimensões uniformes, pois encontrava-se originalmente em pó e não na forma de pelets.

4.2 EXPERIMENTO 2 - "COMPORTAMENTO DE EXPANSÃO TÉRMICA DOS SISTEMAS POLIMÉRICOS APÓS DEFORMAÇÃO"

Conforme foi apresentado na seção 3.4.1 referente à parte experimental deste trabalho, o comportamento de expansão térmica de amostras dos sistemas PP IF=35, PP IF=1,8 e PEAD foi observado pela técnica de Análise Termomecânica (TMA) após deformação das amostras, por forças de compressão de 3,0 , 8,0 e 30,0 kN, que foram sempre removidas após 2 ou 3 segundos do instante da aplicação, a uma temperatura intermediária entre a T_g e T_m correspondente a cada sistema em particular.

Os polímeros são materiais viscoelásticos que, ao serem deformados, possuem características de armazenar energia e também de dissipá-la na forma de calor^{20,29}.

A parcela de energia armazenada devido à deformação mecânica provoca mudanças nas características de conformação interna de um polímero. Verificou-se, neste experimento, que a deformação dos sistemas poliméricos sob estudo, na região intermediária entre suas T_g 's e T_m 's respectivas, provocou transformações de fase irreversíveis nos mesmos. Este experimento permitiu a observação das várias transições artificiais causadas pela deformação, através da técnica de TMA, quando as drásticas mudanças dos coeficientes de expansão térmica linear (α_{l1} e α_{l2}) referentes às curvas de número 3.9 a 3.17, dos três sistemas em estudo, delimitam claramente as várias regiões de transição criadas artificial-

mente. Deste modo, analogamente à transição vítrea, foi possível observar bruscas alterações no coeficiente de expansão térmica dos polímeros deformados, porém em temperaturas que não coincidem com as respectivas temperaturas de transição vítrea dos materiais poliméricos em questão.

A análise dos gráficos apresentados neste experimento, correspondentes aos procedimentos térmicos realizados, revelam curvas de natureza semelhante para os sistemas estudados segundo às condições experimentais já anteriormente descritas. As curvas apresentam duas partes distintas. Uma parte das curvas caracteriza-se por pequena expansividade térmica, em que o material encontrava-se relativamente relaxado e os coeficientes de expansão térmica linear são representados por α_{l1} . A outra parte das curvas foi delimitada por súbitos aumentos de inclinação das curvas, que apresentam uma expansividade muito superior ao correspondente material quando relativamente relaxado e os coeficientes de expansão térmica linear calculados nesta região são representados por α_{l2} .

As tabelas de número 3.4 a 3.12 deste experimento apresentam os diversos coeficientes de expansão térmica calculados, α_{l1} e α_{l2} , para os três sistemas em questão, quando submetidos às diferentes forças de compressão, referentes às duas partes das curvas já descritas.

Em todos os sistemas que foram estudados via TMA neste experimento, foi possível observar que o processo de aqueci-

mento causa uma "recuperação termomecânica" parcial das dimensões iniciais e da forma do material. Isto foi observado pelo aumento da dimensão linear, L_1 , sempre que iniciou-se um novo ciclo de aquecimento, como pode ser verificado em qualquer das tabelas ou figuras referidas neste experimento. Nas mesmas figuras o comportamento de "memória" dos polímeros é claramente descrito. Os materiais lembram-se perfeitamente da máxima temperatura alcançada no ciclo anterior. Abaixo desta temperatura, o coeficiente de expansão térmica linear é aproximadamente o mesmo que para o polímero relativamente relaxado. Acima desta temperatura, o material apresenta uma expansividade muito maior, característica de sua natureza e das condições de sua deformação. A elevação da temperatura constituiu um parâmetro que permitiu acelerar o processo de recuperação termomecânica ou de relaxação do material.

A tabela 4.1, a seguir, resume os resultados obtidos neste experimento, mostrando os valores mínimos e máximos observados dos coeficientes de expansão térmica linear α_{l1} (sistema relativamente relaxado) e α_{l2} (coeficiente de expansão térmica linear aparente durante o processo de recuperação termomecânica).

Tabela 4.1 - Variação aproximada dos coeficientes $\alpha_{l1} \cdot 10^5$ e $\alpha_{l2} \cdot 10^5$ para os sistemas PP IF=35, PP IF=1,8 e PEAD quando submetidos a prensagens de 3,0 , 8,0 e 30,0 kN.

F / kN	PP IF = 35		PP IF = 1,8		PEAD				
	α_{l1}	α_{l2}	α_{l1}	α_{l2}	α_{l1}	α_{l2}			
3,0	mín.	17	180	mín.	14	341	mín.	8	304
	máx.	22	389	máx.	21	432	máx.	26	629
8,0	mín.	10	441	mín.	7	420	mín.	20	223
	máx.	18	555	máx.	24	488	máx.	33	1300
30,0	mín.	10	416	mín.	8	509	mín.	19	193
	máx.	15	522	máx.	19	852	máx.	55	1536

Conforme foi discutido, as curvas apresentam natureza semelhante, porém observou-se variações diferentes na magnitude dos coeficientes α_{l2} em relação aos correspondentes α_{l1} . Estas diferenças foram justificadas pela natureza distinta dos

materiais, pela diferença de peso molecular para os sistemas de polipropileno e também da força que causou a deformação. Constatou-se que o polipropileno de maior peso molecular (PP IF = 1,8) apresentou sempre maior relação entre os coeficientes α_{l_2} e α_{l_1} quando comparada ao sistema de menor peso molecular (PP IF=35) e que a maior variação entre os coeficientes de expansão térmica foi proporcional à intensidade da força de compressão aplicada previamente ao material. Para os sistemas de polietileno (PEAD), observou-se uma variação muito mais acentuada nos valores de α_{l_2} , conforme pode ser visualizado nas tabelas 3.10, 3.11 e 3.12 deste experimento, para cada um dos sistemas prensados em relação aos sistemas de polipropileno. Na figura 3.17, correspondente ao sistema de PEAD prensado à 30,0 kN, observou-se que a curva correspondente ao ciclo de varredura de (30-110)°C não apresentou linearidade durante o processo de recuperação termomecânica, mostrando curvatura acentuada que a diferenciou dos outros outros sistemas prensados sob as mesmas condições.

Formular equações que descrevam o comportamento destes materiais, quando submetidos às condições deste experimento, e também explicar todos os efeitos relacionados com estes materiais através de uma equação de carácter geral e que também descreva casos particulares constitui tarefa bastante complexa.

Na literatura, até o presente momento, se desconhecem estudos semelhantes ao desenvolvido no presente trabalho na área de polímeros, onde a pressão é incluída na história prévia

dos materiais além da história térmica. Em trabalhos com alguns tipos de ligas metálicas, conforme foi referido na parte introdutória deste trabalho, verificou-se comportamento semelhante.

Este experimento possibilitou a observação de transformações de fase irreversíveis provocadas pela deformação dos sistemas poliméricos estudados e constituiu uma tentativa de investigar e caracterizar materiais com "energia armazenada" e seu processo de recuperação termomecânica. As situações de deformação impostas aos polímeros ficaram "gravadas" como uma forma de "memória"; o resultado foi a obtenção de sistemas em "não equilíbrio" em contínuo processo de relaxação.

Explicar e sistematizar o comportamento de sistemas viscoelásticos em condições fora do equilíbrio através da observação da resposta destes materiais, previamente deformados com diferentes forças de compressão, poderá ser tema de novos trabalhos que avancem nesta direção.

4.3 EXPERIMENTO 3 - " CICLOS DE RELAXAÇÃO "

Neste experimento, o comportamento de uma amostra prensada de PP IF=35 à 30,0 kN e à 25 °C foi analisado através da técnica de Análise Termomecânica (TMA). A variação do coeficiente de expansão térmica linear em três diferentes intervalos de tempe-

ratura, conforme o procedimento descrito na página 77 deste trabalho, encontra-se registrada nas tabelas de número 3.13 à 3.15 da página 78. Os dados obtidos nestas tabelas foram plotados em um gráfico α_l x CICLO DE VARREDURA, representado na figura 3.18, à página 80.

O registro de sete ciclos consecutivos de aquecimento, em cada um dos três intervalos de temperatura escolhidos arbitrariamente, permitiu a observação do processo de recuperação termomecânica ou relaxação do material. À cada novo ciclo de aquecimento o material relaxa, ou reage no sentido de aliviar as tensões nele armazenadas, impostas pelo processo de deformação. Isto fica evidenciado observando-se a diminuição dos coeficientes de expansão térmica linear a cada novo ciclo de varredura. Verificou-se que esta diminuição dos valores de α_l , obtidos nas diversas faixas de temperatura, foi sempre mais acentuada no segundo ciclo correspondente a cada um dos três intervalos de temperatura; no gráfico da fig. 3.18, estes ciclos são os de número 2, 9 e 16. A tendência das curvas foi a de atingir valores próximos ao α_l correspondente ao material relaxado, com a repetição do número de ciclos de varredura.

Este experimento demonstrou que a temperatura foi um fator que acelerou o processo de relaxação do material polimérico deformado.

4.4 EXPERIMENTO 4 - " ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO, VIA DSC, DOS SISTEMAS POLIMÉRICOS APÓS DEFORMAÇÃO "

Os sistemas de PP IF = 35, PP IF = 1,8 e PEAD prensados à 40,0 kN foram submetidos à análise via DSC, segundo o procedimento descrito, às páginas 81 e 82 deste trabalho. As figuras de número 3.19 a 3.24 referem-se ao comportamento dos materiais, analisados via DSC, logo após a deformação e também após os mesmos terem sido relaxados através de aquecimento até a fusão.

A figura 4.1, a seguir, caracteriza de uma maneira esquemática os diversos processos que ocorreram durante os intervalos de aquecimento da análise dos materiais deformados e materiais já relaxados após terem sido aquecidos até a fusão.

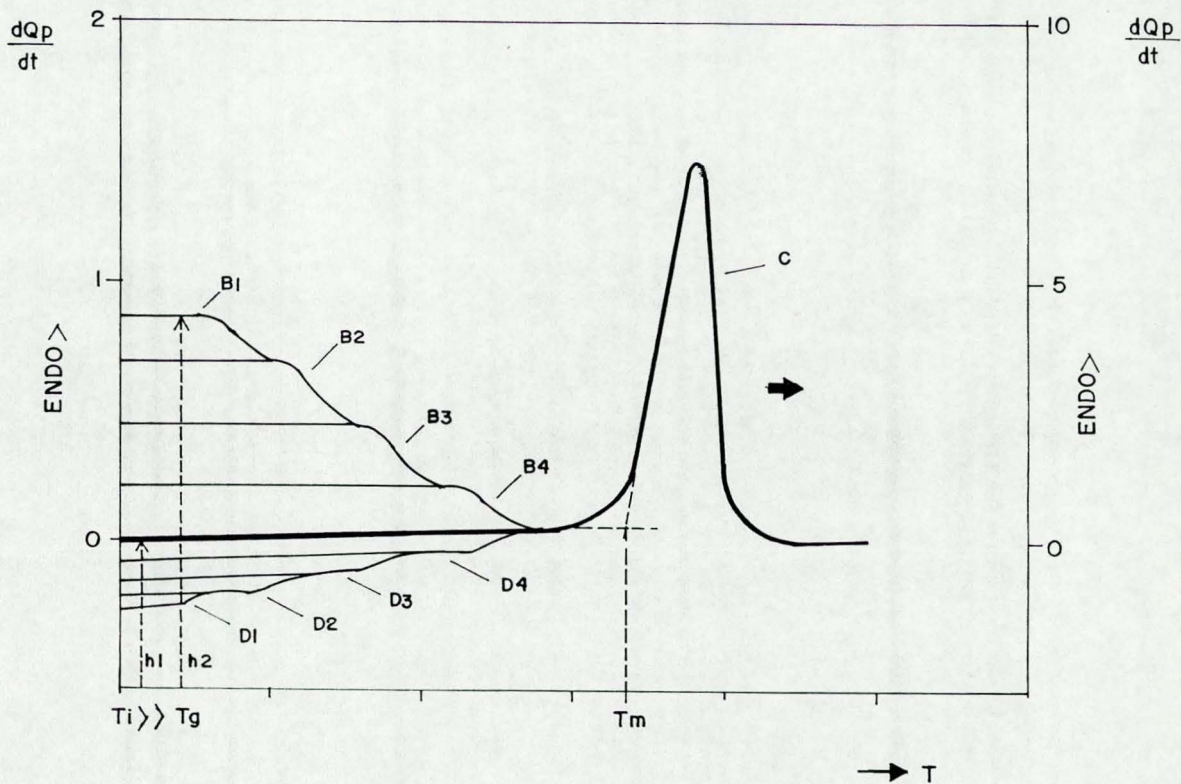


Figura 4.1 - Representação esquemática dos processos decorrentes de aquecimento, nos diversos intervalos arbitrados, dos materiais deformados (curvas B_1, B_2, B_3 e B_4) e dos materiais relaxados (curvas D_1, D_2, D_3 e D_4) após terem sido aquecidos até a fusão (curva C).

Onde.

h_2 , h_1 : relacionam-se, respectivamente, aos valores de C_p do material deformado e do material relaxado após aquecido até a fusão;

$(h_2 - h_1)$: processo de deformação;

B_i ($i = 1, n$) : processo de recuperação termomecânica durante o intervalo de aquecimento arbitrado;

D_i ($i = 1, n$) : comportamento do sistema relaxado ou após aquecido até a fusão, durante o intervalo de aquecimento arbitrado;

C : curva de fusão do material.

A análise das curvas de DSC, correspondentes às figuras 3.19, 3.21 e 3.23, para os três sistemas deformados, revela que os sistemas apresentaram um comportamento semelhante. O comportamento dos materiais deformados, segundo o experimento realizado, foi representado esquematicamente na figura 4.1 pelas curvas B_1 , B_2 , B_3 e B_4 .

De acordo com as equações de Einstein e Debye, da Termodinâmica Estatística⁴⁶, sabe-se que um aumento de temperatura provoca um aumento da capacidade calorífica do material. O aumento de pressão, a que foram submetidos os materiais poliméricos, na região de temperatura intermediária entre suas T_g 's e T_m 's respectivas, causa os seguintes fenômenos: aumento da temperatura dos sistemas, seguida por dissipação de calor e também armazenamento

de energia. A parcela de energia armazenada pelos sistemas pôde ser observada neste experimento pelo aumento do C_p do material, devido à deformação, relativamente ao C_p do material quando relaxado. Na figura 4.1, h_2 e h_1 correspondem, respectivamente, aos valores de C_p dos materiais deformados e relaxados. Em todos os sistemas estudados observou-se claramente a liberação da energia armazenada, devido ao processo mecânico de deformação, através da diminuição de C_p em cada ciclo até ocorrer a fusão do material. Observou-se também que o aumento da temperatura constitui um fator que acelera o processo de liberação desta energia armazenada ou o processo de relaxação dos materiais. Conseqüentemente, à medida que as tensões dos materiais foram sendo aliviadas nos diversos ciclos de aquecimento, os valores de C_p apresentaram a tendência de se igualarem ao valor de C_p do material relaxado ou já sem tensões provenientes do processo de deformação.

O comportamento dos sistemas relaxados, esquematicamente representado na figura 4.1 pelas curvas D_1 , D_2 , D_3 e D_4 , pode ser explicado com base nos seguintes aspectos. Resfriando-se um sistema polimérico rapidamente, partindo-se de temperaturas muito superiores à sua T_g , pode ocorrer o chamado fenômeno do "supercongelamento", conforme mostra o diagrama 4.2 a seguir. Em outras palavras, o processo de resfriamento rápido consegue determinar para o material valores de C_p iguais ou próximos àqueles correspondentes à região abaixo de sua T_g .

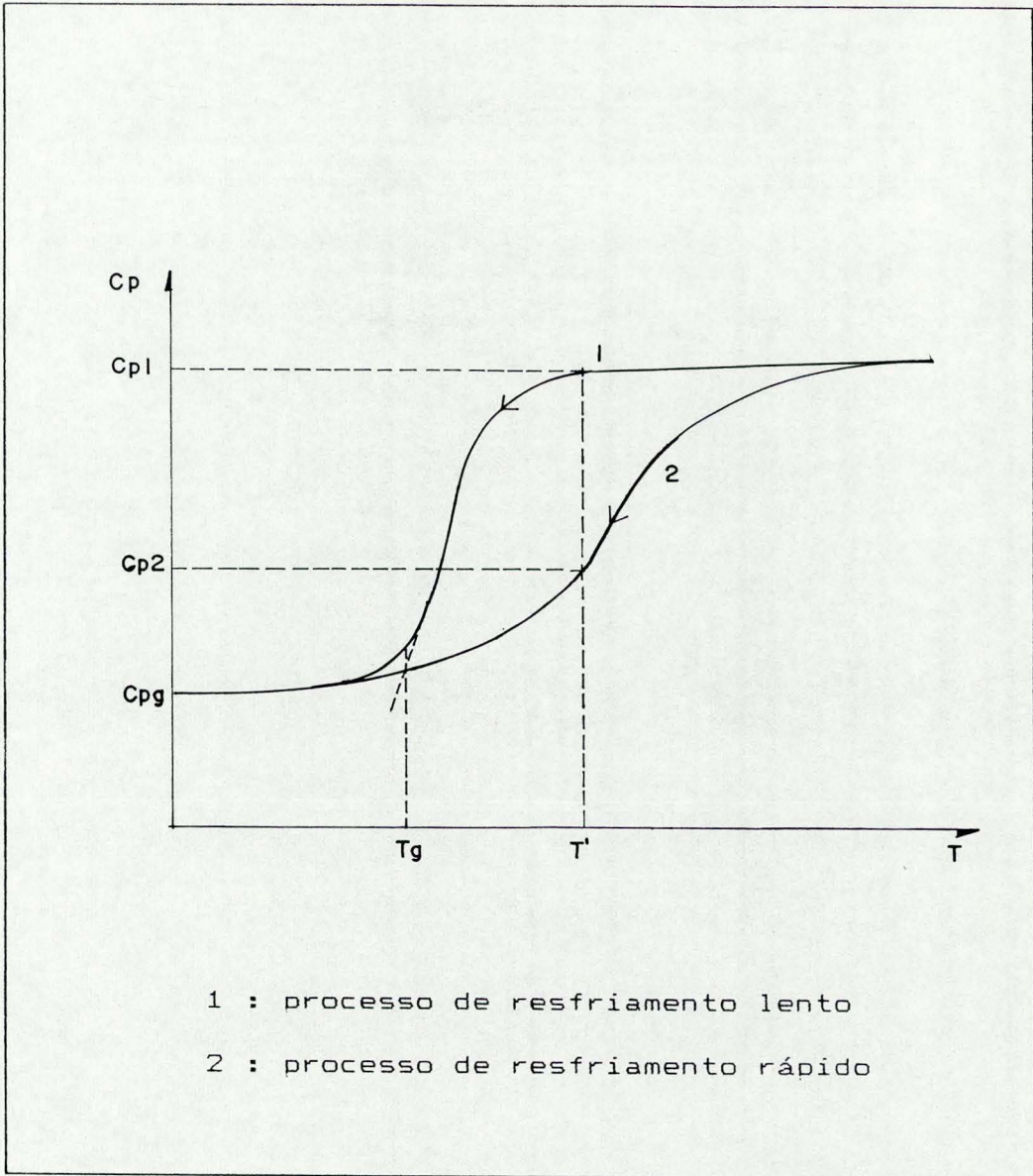


Figura 4.2 - Diagrama esquemático da dependência de C_p com a temperatura a duas velocidades de resfriamento.

O diagrama 4.2 demonstra claramente que durante o processo de resfriamento rápido (caminho 2) o material apresenta, na temperatura T' ($T' \gg T_g$), um valor de C_p inferior ao valor de C_p correspondente ao material em equilíbrio termodinâmico (C_{p_1}), ou observável através do resfriamento lento (caminho 1), e maior em relação ao C_p do material na região vítrea (C_{p_g}). A diferença entre os valores de C_{p_1} e C_{p_2} ($C_{p_1} - C_{p_2}$) aumenta com a velocidade de resfriamento e diminui à medida em que a T_g do material afasta-se da temperatura T' . Esta última observação foi justificada pela diferença de comportamento obtida para os sistemas de polipropileno (figuras 3.20 e 3.22), que possuem uma T_g em torno de -10°C , em relação ao polietileno (figura 3.24), cuja T_g situa-se na faixa de -125°C .

Este comportamento de sistemas que apresentam região vítrea foi tratado por vários autores^{20,38,47} e explica perfeitamente os resultados obtidos, neste experimento, no que diz respeito aos ciclos de aquecimento dos materiais após os mesmos terem sido relaxados através de aquecimento até a fusão (curva C do diagrama 4.1).

Um outro efeito que foi também observado neste experimento foi o efeito de "memória" dos materiais prensados durante os ciclos de aquecimento, conforme as figuras 3.19, 3.21 e 3.23: os materiais lembram-se da temperatura máxima alcançada no ciclo anterior, onde começa a ocorrer a mudança no C_p .

Este experimento evidenciou claramente a diferença

entre o comportamento de um sistema polimérico mecanicamente deformado por força de compressão e o de um sistema polimérico sem tensões mecânicas ou relaxado. Estas observações podem servir como bases de uma metodologia de caracterização de propriedades destes sistemas relativamente ao C_p .

4.5 CONCLUSÕES FINAIS

Este estudo foi uma tentativa de investigar e caracterizar um material polimérico com "energia armazenada" e também de monitorar o processo de recuperação termomecânica através do aquecimento. Pode-se concluir, portanto, que:

- A discussão anterior dos aspectos estudados neste trabalho demonstrou claramente que é de grande importância no estudo de materiais poliméricos sujeitos a grandes deformações, onde o comportamento viscoelástico não é linear:

- Foi possível observar-se transições artificiais na região intermediária entre as T_g e T_m dos sistemas poliméricos estudados, provocadas pela deformação, através das técnicas de TMA e DSC. Analogamente à transição vítrea, estas transições artificiais caracterizaram-se por bruscas mudanças no coeficiente

de expansão térmica e no C_p dos materiais, porém ocorrem em temperaturas que não coincidem com as temperaturas de transição vítrea correspondentes;

- As situações de deformação impostas aos polímeros ficaram "gravadas" como uma forma de "memória": o resultado foi a obtenção de sistemas em condições fora do equilíbrio em contínuo processo de relaxação;

- Apenas um ciclo de varredura de temperatura, nas condições do experimento 3, denominado "CICLOS DE RELAXAÇÃO", não foi capaz de eliminar as tensões mecânicas do material;

- A análise via DSC dos materiais poliméricos estudados, na região intermediária entre suas respectivas T_g e T_m permitiu a diferenciação entre sistemas com energia armazenada devido à deformação mecânica (sistemas com tensões mecânicas) e materiais relaxados através de aquecimento até a fusão.

4.6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Os resultados obtidos neste trabalho poderão servir como base para desenvolvimentos teóricos sobre o comportamento de sistemas poliméricos que apresentem história termomecânica, através de um estudo aprofundado sobre Teoria dos Funcionais.

- Sistematização do estudo realizado nos experimentos que se utilizam das técnicas de TMA e DSC, empregando-se diferentes velocidades de aquecimento, além da monitoração dos processos de resfriamento.

- Estudo do comportamento dos sistemas poliméricos, via TMA e DSC, submetidos à deformação prévia por aplicação de outras forças de compressão.

- O comportamento de expansão térmica dos materiais prensados poderá ser analisado via TMA também por ensaios dilatométricos e assim fornecer a variação dos coeficientes de expansão térmica volumétricos.

- Ampliação do estudo a outros sistemas poliméricos, além de polietileno e polipropileno, com outros

grupos substituintes laterais.

- O estudo, pelas técnicas de DSC e TMA, de amostras poliméricas com diferentes graus de cristalinidade e deformados por forças conhecidas poderá levar à criação de uma nova metodologia para caracterizar o grau de cristalinidade de sistemas poliméricos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

.

1. W.J. Schull, M. Otake and J.V. Neel, Science 213, 1220 (1981).
2. J.S. Thompson and M.W. Thompson, "Genética Médica", 4.ed., Guanabara, Rio de Janeiro, 1988.
3. A. Casale and R.S. Porter, "Polymer Stress Reactions" , v.1, Academic Press Inc., N. York, 1978.
4. R.H. Olley and D.C. Basselt, J.Polym.Sci.-Polym.Phys.Ed. 15, 1011 (1977).
5. P. Haupt, "Viskoelastizität und Plastizität" , Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1977.
6. R.W. Whorlow, "Rheological Techniques" , John Wiley & Sons, N.York, 1980.
7. W. Noll , Arch.Ratl.Mech.Anal. 2, 197 (1958).
8. M.S. Andrade, Ciência Hoje, v. 9, n. 54, p. 8 (1989).
9. L. Delaey, R.V. Krishnan and H. Tas, J.Mat.Sci. 9, 1521 (1974).
10. R.V. Krishnan, L. Delaey and H. Tas, J.Mat.Sci. 9, 1536 (1974).

11. F.E. Wang, W.J. Buehler and S.J. Pickart , J.Appl.Phys. 36, 3232 (1965).
12. A. Ölander, Zeit für Kristal 83A, 145 (1932).
13. A. Ölander, J.Am.Chem.Soc. 54, 3819 (1932).
14. C.M. Wayman and J.D. Harrison , JOM 41, n. 9, p. 26 (1989).
15. J. Prigogine, "Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes", 3.ed., John Wiley & Sons, N.York, 1967.
16. P.V.Rysselbergue, "Thermodynamics of Irreversible Processes", Hermann, Paris, 1963.
17. T.R. Tauchert and S.M. Afzal, J.Appl.Phys. 38, 12 (1967).
18. T.R. Tauchert, Intern.J.Eng.Sci. 5, 353 (1967).
19. I.M. Ward, " Mechanical Properties of Solid Polymers " , John Wiley & Sons, London, 1971.
20. J.J. Aklonis, W.J. Macknight and M. Shen , "Introduction to Polymer Viscoelasticity", John Wiley & Sons, N.York.

21. J.D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", John Wiley & Sons, N.York, 1970.
22. S. Boltzmann, Sitzber Akad. Wiss. Wien, Math. naturw. kl. 70, 275 (1874); Pogg. Ann. Phys. 7, 624 (1876).
23. V. Volterra, "Theory of Functionals", Dover Publications Inc., N.York, 1959.
24. W.J. Williams, "Polymer Science and Engineering", Prentice-Hall Inc., N. Jersey, 1971.
25. H. Eggert, J. Grote and W. Kauschke, Lager im Bauwesen, Bd.1: Entwurf, Berechnung, Vorschriften. Berlin-München, Ernst & Sohn, 1974.
26. H.M. Bock, Ein Beitrag zur Berechnung des ebenen Verformungszustandes von Elastomerlagern mit Hilfe der Methode der Finiten Elemente. Diss. TU.Berlin, 1976.
27. D. Lehmann, Anwendung der nichtlinearen Elastizitätstheorie und des Mehrstellen-Differenzenverfahrens zur Berechnung des ebenen Verformungszustandes von Elastomerlagern. Diss. TU.Berlin, 1976.

28. L.H. Sperling, "Introduction to Physical Polymer Science", John Wiley & Sons, 1986.
29. T. Murayama, "Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Materials", Elsevier, Amsterdam, 1978.
30. L.E. Nielsen, "Mechanical Properties of Polymers and Composites", Marcel Dekker, N. York, 1974.
31. G.M. Barrow, "Physical Chemistry", 4.ed., McGraw-Hill Inc., N. York, 1979.
32. P. Ehrenfest, Leiden Comm. Suppl., 756 (1933).
33. A. Kovacs, J.Polymer.Sci. 30, 131 (1958).
34. J.H. Gibbs and E.A. DiMarzio, J.Chem.Phys. 28, 373 (1958).
35. R.S. Porter and J.F. Johnson eds., "Analytical Calorimetry", Plenum Press, N.York, 1969.
36. R.A. Haldon, W.J. Schell and R. Simha, J.Macromol.Sci.Phys. B1, 759 (1967).
37. N. Lethersich, Brit.J.Appl.Phys. 1, 294 (1950).

38. G.P. Johari in "Molecular Dynamics and Relaxation Phenomena in Glasses", Lecture Notes in Physics, v. 277, p. 90 (1985).
39. Th. Dorfmüller and D. Samios in "Molecular Dynamics and Relaxation Phenomena in Glasses", Lecture Notes in Physics v. 277, p. 155 (1985).
40. M. Brown, "Introduction to Thermal Analysis", Chapman & Hall, London, 1988.
41. Perkin-Elmer, Instructions of Model TMS-2 and DSC-4, 1986.
42. E.B. Wilson Jr., J.C. Decius and P.C. Cross, "Molecular Vibrations-The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra". Dover, N.York, 1980.
43. J. Brandrup and E.H. Immergut, "Polymer Handbook", 3.ed., John Wiley & Sons, N. York, 1989.
44. F.C. Stehling and L. Mandelken, Macromolecules 3, 242 (1970)
45. H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger and G. Menges, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2. ed., v. 6, John Wiley & Sons Inc., N. York, 1989.

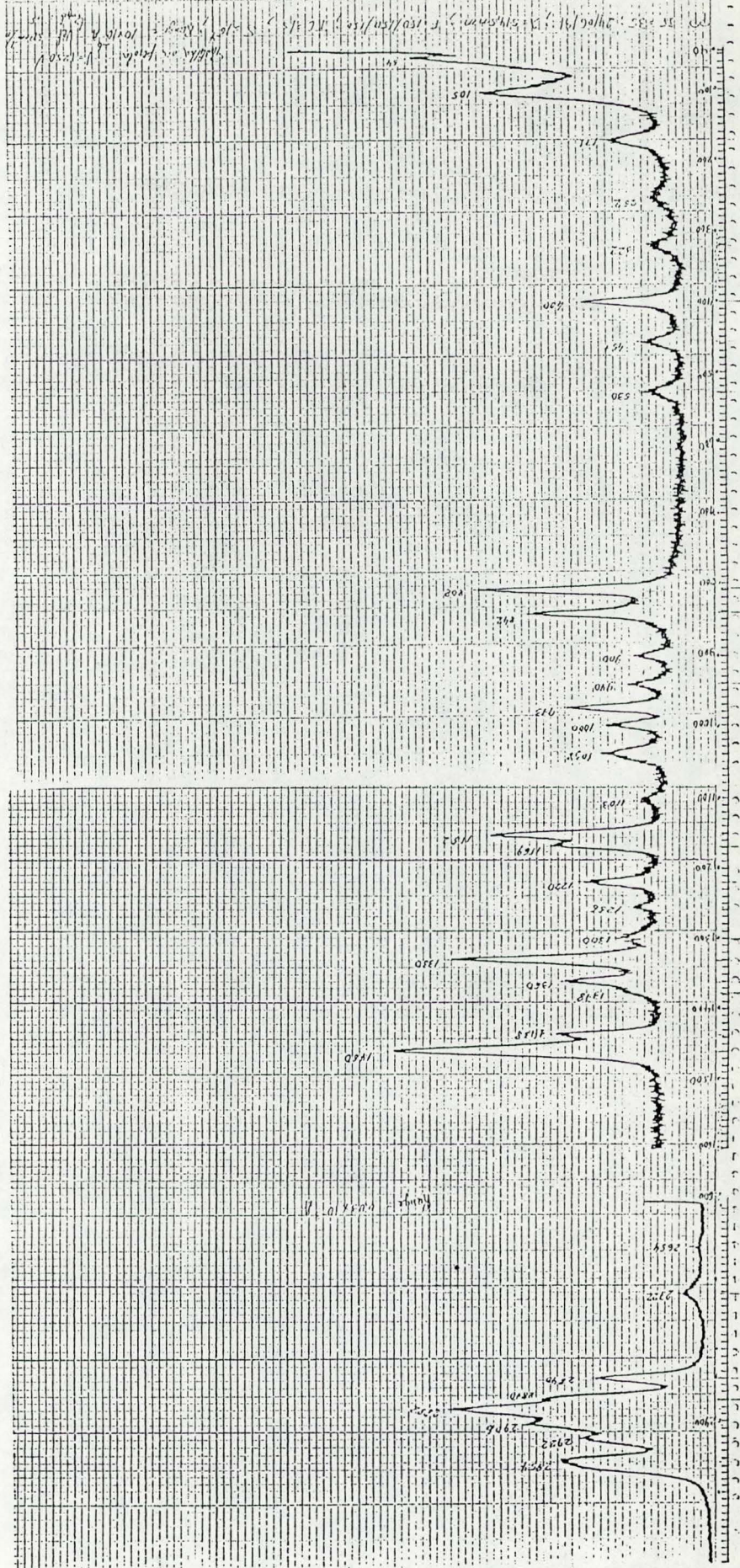
46. F.W. Sears and G.L. Salinger, "Termodinâmica, Teoria Cinética e Termodinâmica Estatística" .3. ed., Guanabara Dois, 1979.
47. A.J. Kovacs in "Molecular Dynamics and Relaxation Phenomena in Glasses", Lecture Notes in Physics, v. 277, p. 167 (1985).

6. APÊNDICE

ESPECTROS RAMAN DOS MATERIAIS POLIMÉRICOS ESTUDADOS :

- 1 - POLIPROPILENO COM IF=35 (PP IF=35)
- 2 - POLIPROPILENO COM IF=1,8 (PP IF=1,8)
- 3 - POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD)

1-POLIPROPILENO IF=35
 (PP IF=35)



3-POLIETILENO DE ALTA
DENSIDADE (PEAD)

