

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia – Depto. de Engenharia Química  
Trabalho de Conclusão em Engenharia Química

Estudo da influência da tensão de compressão  
sobre as propriedades finais do PET

Aluno: Rafael Guzatto

Cartão: 129926

Orientador: Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

Co-Orientador: Prof. Dr. Dimitrios Samios

Porto Alegre, novembro de 2007.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família e amigos pelo apoio e compreensão, aos colegas do Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular (LINDIM – IQ/UFRGS) pela ajuda nas análises e discussão sobre técnicas, ao Prof. Nilo pela orientação e auxílio na interpretação dos resultados, ao Prof. Dimitrios pelo aprendizado e oportunidade de realização deste estudo e a todos pelos conselhos e amizade.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	iv
LISTA DE TABELAS .....	v
RESUMO.....	vi
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	2
2.1. Compressão Plana em Plásticos .....	2
2.1.1. Importância e Fundamentos Teóricos .....	2
2.1.2. Revisão Bibliográfica.....	4
2.1.3. O Polímero .....	7
2.2. Métodos Utilizados Para Caracterização de Amostras Deformadas Por Compressão Plana .....	7
2.2.1. Relaxação da Tensão.....	7
2.2.2. Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS).....	8
2.2.3. Resistência ao Impacto .....	10
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	11
3.1. O Polímero .....	11
3.2. Preparo dos Corpos de Prova Para Compressão .....	11
3.3. Deformação dos Corpos de Prova .....	12
3.4. Estudo de Propriedades Após Deformação .....	14
3.4.1. Relaxação da Tensão.....	14
3.4.2. Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS).....	14
3.4.3. Testes de Resistência a Impacto .....	17
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	18
4.1. Deformação dos Corpos de Prova .....	18
4.2. Estudo de Propriedades Após Deformação .....	19
4.2.1. Relaxação da Tensão.....	19
4.2.2. Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS).....	23
4.2.3. Testes de Resistência ao Impacto.....	26
5. CONCLUSÕES .....	29
REFERÊNCIAS.....	30

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Exemplo de curva típica de tensão-deformação para amostras de PET deformadas por compressão plana. ....	2
Figura 2.2: Período longo lamelar. ....	4
Figura 2.3: Unidade monomérica do PET. ....	7
Figura 2.4: Visão esquemática da montagem experimental de SAXS. ....	9
Figura 3.1: Visão geral do método de preparação das amostras de PET. ....	12
Figura 3.2: Tensiômetro e câmara de deformação posicionada para o início do ensaio. ....	13
Figura 3.3: Amostra posicionada para análise no interior do canal de compressão. ....	13
Figura 3.4: Representação do sistema de coordenadas para a amostra (A) e a câmara de compressão (B): DF (eixo X): direção de fluxo de escoamento do polímero deformado; DT (eixo Y): direção transversal ao escoamento; DC (eixo Z): direção de compressão, aplicação da carga. ....	15
Figura 3.5: Diferentes períodos longos lamelares, conforme as direções de deformação dos corpos de prova. ....	16
Figura 4.1: Curvas de tensão-deformação para os seis pontos finais de ensaio (47; 118; 150; 230; 315 e 630MPa). ....	18
Figura 4.2: Curvas de tensão-tempo para amostras deformadas variando-se a tensão final (entre 47 e 630 MPa), posteriormente submetidas a relaxação durante cinco minutos. ....	19
Figura 4.3: Curvas de relaxação de tensão para todas as amostras deformadas nos seis pontos finais de ensaio (A-47; B-118; C-150; D-230; E-315 e F-630 MPa). ....	20
Figura 4.4: Curvas de variação dos fatores pré-exponenciais e dos tempos característicos de relaxação segundo a tensão máxima aplicada. ....	21
Figura 4.5: Difrátogramas bidimensionais de SAXS. ....	23
Figura 4.6: Perfis equatoriais de SAXS obtidos para o plano ZX das amostras deformadas. ....	24
Figura 4.7: Resistência ao impacto para as amostras de PET (A-G). ....	27

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Pontos de final de ensaio de compressão: .....	13
Tabela 4.1: Parâmetros da Equação 4.1: .....	21
Tabela 4.2: Tensão residual após relaxação: .....	22
Tabela 4.3: Período longo lamelar (L) das amostras submetidas ao SAXS: .....	25
Tabela 4.4: Resistência ao impacto:.....	27

## RESUMO

O entendimento do comportamento de materiais poliméricos semicristalinos submetidos à deformação por compressão é um aspecto de interesse para o entendimento do efeito de diferentes etapas de processamento desses materiais sobre a sua estrutura final, visto que estudos prévios mostraram que a deformação por compressão plana causa alterações morfológicas importantes nestes materiais (Bodor, 1991; Garcia & Samios, 1998).

O objetivo deste trabalho foi estudar as características do Poli(tereftalato de etileno) (PET), um polímero de grande aplicação comercial, durante um processo de compressão plana. Para tanto, as amostras de PET previamente submetidas a um processo de *annealing* foram deformadas a seis diferentes valores de tensão final (47MPa, 118MPa, 150MPa, 230MPa, 315MPa e 630MPa), comparando-se os valores obtidos entre as amostras e também com amostras não deformadas.

As curvas de tensão-deformação por compressão de amostra de Poli(tereftalato de etileno) apresentaram três regiões características de comportamento deformacional e duas regiões de transição entre elas conhecidas como ponto de escoamento e *strain-hardening*, respectivamente.

Analisaram-se as características da deformação, bem como o processo de relaxação de tensão apresentados pelo PET após a deformação em temperatura ambiente. A técnica de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS), utilizando luz síncrotron, permitiu a avaliação da orientação das lamelas e do período longo lamelar (L). Os resultados obtidos indicaram significativa alteração da estrutura cristalina em função da tensão final aplicada e, para tensões elevadas, foi possível estabelecer uma correlação entre a orientação lamelar e o processo de relaxação, bem como com a resistência ao impacto do material deformado.

# 1. INTRODUÇÃO

O consumo de materiais poliméricos e sua produção em larga escala promoveram e aceleraram a investigação de suas propriedades ao longo do último século. Estes estudos sempre focaram a compreensão do comportamento e propriedades destes materiais. Essa pesquisa culminou com o desenvolvimento de novos polímeros e com a produção de materiais capazes de competir com os tradicionais produtos da indústria como vidro, metal, papel e cerâmica. Este crescimento foi alavancado também pelo desenvolvimento da indústria petrolífera, fazendo com que alguns destes polímeros viessem a se tornar *commodities*.

Devido a esta utilização cada vez maior de polímeros, torna-se cada vez mais necessário o entendimento do comportamento dos polímeros a fim de serem desenvolvidos produtos de qualidades cada vez melhores e mais competitivos. Neste trabalho serão avaliadas modificações estruturais e seus resultados sobre características físicas do poli(tereftalato de etileno) (PET) submetido a deformação por compressão plana.

O PET foi escolhido para este estudo pois materiais com características de cristalinidade submetidos a deformação por compressão plana tem suas modificações estruturais melhor visualizadas e estudadas. Observando os inúmeros termoplásticos semicristalinos utilizados no nosso cotidiano e verificando a disponibilidade dos mesmos para realização do estudo, restaram duas alternativas: polipropileno (PP) e poli(tereftalato de etileno) (PET).

Após esta verificação observou-se um maior número de estudos sobre propriedades de compostos de PP, além da constatação do crescimento cada vez mais acelerado da produção e consumo de PET e, portanto, optou-se por estudar o comportamento deste material devido à necessidade de um maior entendimento de suas propriedades concomitantemente com a maior escala de produção do mesmo. Além disso, cabe citar a fácil reciclabilidade do PET, o que ajudou a alavancar a sua utilização.

A fim de caracterizar-se o comportamento do PET submetido a compressão plana foi estudado o comportamento da relaxação da tensão armazenada durante compressão. Para avaliar as características estruturais foram realizados ensaios de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS). E, por fim, foram realizados teste de resistência ao impacto para determinação de propriedades físicas do material submetido a compressão.

Com esta gama de testes pretendeu-se fazer a correlação entre as características estruturais e as propriedades físicas resultantes da deformação do polímero a diferentes tensões finais. Através destes diferentes métodos de caracterização das amostras objetivou-se correlacionar as variações ocorridas a nível molecular com as propriedades físicas finais do material deformado.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Para propiciar um melhor entendimento do processo utilizado e de sua importância, faz-se necessária uma definição prévia de alguns conceitos teóricos e a apresentação de estudos realizados na área de compressão plana.

### 2.1. Compressão Plana em Plásticos

A compressão plana em materiais poliméricos visa estudar o comportamento do material deformado e a sua conseqüente orientação. O estudo deste processo de tratamento objetiva o desenvolvimento de materiais com características específicas resultantes da sua orientação preferencial em determinadas direções.

#### 2.1.1. Importância e Fundamentos Teóricos

A aplicação de força mecânica sobre materiais provoca deformação, descrita segundo o comportamento tensão-deformação do material. Este comportamento quantifica a tensão ( $\sigma$ ) necessária para atingir uma determinada deformação ( $\epsilon$ ), como uma função da deformação e de variáveis como a temperatura (T) e a taxa de deformação ( $\phi$ ).

A Figura 2.1 apresenta uma curva típica de tensão-deformação para amostras deformadas por compressão.

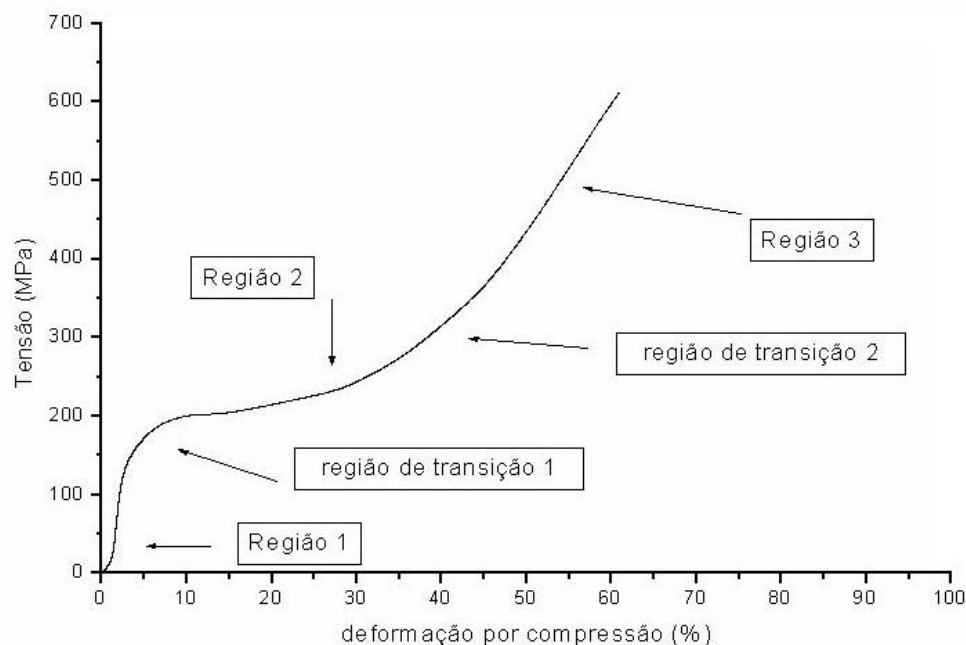


Figura 2.1: Exemplo de curva típica de tensão-deformação para amostras de PET deformadas por compressão plana.



A curva pode ser dividida em três regiões separadas por duas regiões de transição. A região 1 corresponde à deformação elástica e é caracterizada por um aumento linear da curva de tensão-deformação. Nesta região, o polímero tende a voltar a sua forma original se for interrompida a aplicação de carga. A 2ª região apresenta um considerável aumento da deformação e uma pequena elevação da tensão, característica da deformação plástica. A 3ª região tem um forte aumento linear da curva de tensão-deformação, conhecido como enrijecimento. A 1ª região de transição corresponde ao ponto de escoamento onde tem início a deformação plástica. Em materiais deformados por estiramento (tensão) esta região é caracterizada pela presença de estrangulamentos (*necks*), os quais ocasionam cavitações nos materiais. Uma das vantagens do estudo de deformações por compressão plana está na não formação de cavitações durante o processo de deformação. A 2ª região de transição é conhecida como enrijecimento por deformação (*strain-hardening*), pois representa um rápido aumento da tensão com a deformação.

O comportamento do material no enrijecimento assemelha-se a redes elastoméricas. Esta similaridade tem estimulado o desenvolvimento de modelos para descrever o enrijecimento por deformação de termoplásticos dúcteis baseados na teoria da elasticidade de borrachas. Conforme Haward (1993), essa semelhança ocorre mesmo na ausência de reticulações (*crosslinks*) e de cristalização induzida pela deformação, atributos típicos de elastômeros.

Diversos processos de fabricação têm objetivado a alta orientação em materiais mais espessos que fibras. Alguns desses métodos foram adaptados do processamento em metais, enquanto outros foram elaborados especificamente para deformação e orientação de polímeros. A extrusão hidrostática proveniente da moldagem de metais continua a ser utilizada nos dias atuais (Taraiya *et al.*, 2000), apesar de ter sido um dos primeiros métodos aplicados a polímeros. Outro método de deformação plástica para obtenção de orientação é o método de rolos (*rolling*) que, em razão da alta pressão obtida, evita a formação de cavidades.

O método de deformação por compressão plana (com molde tipo canal, resultando em um escoamento unidimensional), o qual produz uma textura cristalina nos materiais comprimidos (Llana & Boyce, 1999; Galeski, 2003) também é utilizado com a finalidade de orientar o material. A restrição lateral promove uma deformação com a mínima (ou até mesmo sem) alteração de volume, produzindo um componente de pressão positiva alta. O processo de cavitação é fortemente inibido devido a não alteração de volume e a presença de restrições altera o processo de deformação plástica, pois não há formação de estrangulamentos (*necks*) e, apesar da resposta elástica permanecer em um nível similar, uma posterior deformação do polímero necessita de cargas muito mais elevadas (Morawiec *et al.*, 2001). Estudos efetuados por Bartczak *et al.* (1996) referentes a polietileno submetido

a altas deformações por compressão plana resultaram em um ordenamento da fase amorfa com o eixo orientado na direção do fluxo.

### 2.1.2. Revisão Bibliográfica

Garcia & Samios (1998) submeteram polietileno de alta densidade (HDPE) e poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) a deformação por compressão plana e observaram que o processo de deformação afeta as propriedades termodinâmicas dos polímeros e, durante deformação plástica, um comportamento de expansão térmica irregular pode ser verificado na direção deformada, mostrando que os materiais poliméricos semicristalinos, quando submetidos a deformação por compressão plana, apresentam mudanças morfológicas relativas à variação da cristalinidade.

Bartczak, Argon & Cohen (1992) pesquisaram a resistência à deformação plástica e os mecanismos de deformação cristalográfica, submetendo o HDPE à deformação por compressão plana, tração e deformação tangencial. Nos experimentos de compressão, com o eixo de compressão fazendo um pequeno ângulo com o eixo do sistema, há a formação de bandas proeminentes da própria movimentação das cadeias.

Galeski *et al.* (1992) estudaram a deformação do HDPE por compressão plana e observaram mudanças na morfologia das esferulitas do material devido à deformação plástica. Os estudos demonstraram que enquanto a parte amorfa do material ligada às lamelas tende a rotacionar na direção de carga, um novo período longo lamelar ( $L$  – distância média entre as partículas, sendo a soma dos períodos cristalino e amorfo; Figura 2.2) começa a se direcionar para a direção de fluxo. Esse novo período longo lamelar é formado por uma aparente difusão das lamelas estiradas e translação das interfaces, tornando-se cada vez mais definido com o aumento da deformação. Os autores sugerem que a quebra das lamelas delgadas deve-se a uma instabilidade na deformação, relacionada com o aumento da resistência à tração da interface entre as camadas cristalinas e amorfas, iniciadas por irregularidades na espessura. Há também a evidência de formação de fissuras e falhas em planos perpendiculares a direção de carga.

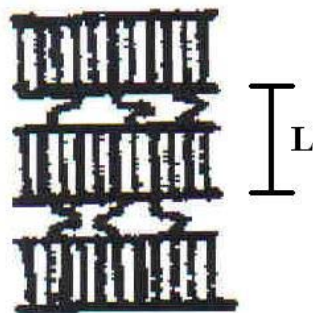


Figura 2.2: Período longo lamelar.

Boontongkong *et al.* (1998) estudaram o polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) por compressão plana e compararam os resultados com estudos prévios sobre o HDPE sob mesmas condições de compressão, verificando que muitos mecanismos de deformação apresentados pelo UHMWPE haviam sido previamente observados no HDPE. No entanto, a textura em UHMWPE apresenta orientação molecular ao longo da direção de fluxo. O HDPE apresenta maior cristalinidade quando comparado ao UHMWPE, sendo o mesmo mecanismo de deformação cristalográfica atuante em ambos os polímeros. O UHMWPE exibiu uma maior resistência à deformação por compressão plana e também uma maior recuperação de tensão quando comparado ao HDPE. Os pesquisadores atribuíram estas diferenças no comportamento do UHMWPE e do HDPE durante a deformação ao fato do UHMWPE apresentar maior número de moléculas entrelaçadas e um maior grau de emaranhamento com a fase amorfa, um efeito diretamente relacionado ao alto peso molecular deste polímero.

Arruda, Boyce & Jayachandran (1995) verificaram os efeitos da taxa de deformação por compressão e temperatura na resposta inelástica do poli(metacrilato de metila) (PMMA). Foi registrado um aumento da temperatura com a deformação, o que produziu um amolecimento térmico das amostras. O modelo proposto diz que parte da deformação inelástica responsável pelo enrijecimento fica armazenada como uma tensão de reserva interna e não é dissipativa.

Pluta *et al.* (2000) estudaram a morfologia, o desenvolvimento da textura e os mecanismos envolvidos na deformação plástica do polipropileno isotático (i-PP) via compressão plana a altas temperaturas (110°C). Foi proposto um esquema das mudanças morfológicas em todos os níveis estruturais, sendo encontrado que a morfologia esferulítica inicial fora destruída e transformada em pequenos blocos de empilhamentos cristalinos lamelares com rotação na direção de compressão, enquanto o eixo da cadeia apresentou rotação na direção do fluxo. O principal mecanismo de deformação encontrado foi o de deslizamento cristalográfico ao longo da cadeia, o que resulta na deformação do material amorfo por cisalhamento interlamelar. As propriedades mecânicas das amostras deformadas seguem a evolução da sua estrutura, com aumento do módulo de armazenamento e diminuição de  $\tan \delta$ , atribuída a uma organização de parte da fase amorfa, com o aumento da deformação. Este comportamento de perda mecânica evidencia um enrijecimento da fase amorfa com o aumento da deformação.

Estudos realizados por Machado *et al.* (2005) em amostras de i-PP submetidas à deformação por compressão plana revelaram que o aumento da deformação resultou numa grande redução da cristalinidade aparente. Enquanto que o material não deformado não apresenta nenhuma orientação preferencial de suas estruturas esferulíticas, foi observado pelos autores que a ampliação da deformação resulta num significativo aumento do grau de

orientação das esferulitas, sendo esta orientação mais pronunciada na direção de fluxo. Já a nível lamelar ocorre um aumento da orientação a pequenas deformações, seguido por uma grande desordem e diminuição da orientação para grandes deformações. Além disso, ocorre também a quebra das estruturas lamelares em pequenos blocos cristalinos, o que aumenta o grau de desordem com o aumento da deformação, explicando a redução da cristalinidade no material deformado.

Bellare, Cohen & Argon (1993) investigaram alterações morfológicas induzidas pelo processo de deformação por compressão plana no PET. Foi verificado que a morfologia inicialmente esferulítica transforma-se em um empilhamento de lamelas cristalinas fragmentadas e orientadas na direção do fluxo, devido a deformação por compressão. Para altas taxas de compressão, o mecanismo de deslizamento de cadeias orienta as lamelas na direção do eixo de compressão. Contudo, a deformação pode causar a fragmentação das lamelas e uma reordenação se faz necessária, sendo as lamelas orientadas na direção do fluxo.

Zaroulis & Boyce (1997) estudaram o comportamento mecânico e de cristalização do PET sob taxas de compressão variando entre  $0,005$  e  $0,5s^{-1}$  e temperaturas entre  $25$  e  $80^{\circ}C$ , em condições de deformação plana. Foi observada uma diminuição da tensão de escoamento e do módulo de enrijecimento com o aumento da temperatura e diminuição da taxa de deformação. Foi verificado também que a deformação via compressão plana abaixo e na região da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) induz uma orientação da rede, mas sem cristalização. Já a compressão na região elastomérica (acima da  $T_g$ ) demonstrou um maior enrijecimento. A compressão plana resultou numa orientação e cristalização em todas as temperaturas, contribuindo com o enrijecimento do material por compressão.

Denardin & Samios (2005) observaram o efeito da temperatura sobre o comportamento da curva tensão-deformação obtida durante compressão plana de PET. A superposição do sistema Tensão – Deformação – Temperatura (Stress – Strain – Temperature; SST) demonstrou-se eficaz na descrição do sistema estudado. A história termo-mecânica das amostras submetidas ou não a *annealing* revelou transições na temperatura de transição vítrea e cristalização das amostras estudadas.

A deformação de PET via compressão plana resulta em uma fragmentação das lamelas, seguida pela orientação das mesmas na direção do fluxo de polímero. A compressão realizada a altas temperaturas (acima da  $T_g$ ) resulta numa maior orientação. O processo de cristalização é favorecido em amostras deformadas a altas temperaturas e/ou altas pressões, o que contribui com o enrijecimento do material.

### 2.1.3. O Polímero

O material a ser estudado neste trabalho, o poli(tereftalato de etileno) (PET), foi produzido pela primeira vez por J.R. Whinfield e J.T. Dickson (Calico Printers Association), em 1941, na forma de fibras e recebeu o nome comercial de Terylene® (Gorni, 2003).

O PET é um termoplástico semicristalino e transparente pertencente a família dos poliésteres (Bodor, 1991). Sua unidade estrutural básica é formada pela reação entre ácido tereftálico e etileno glicol (Figura 2.3). Estudos realizados por Gorni (2000) definem o PET como sendo um material de alta resistência mecânica (impacto), térmica e química. Sendo que, além destas propriedades, o que o tornou largamente utilizado em garrafas e embalagens para bebidas e alimentos foram suas boas propriedades de barreira para gases e odores. Além disso, é utilizado pela indústria têxtil na produção de fibras, devido suas boas propriedades mecânicas.

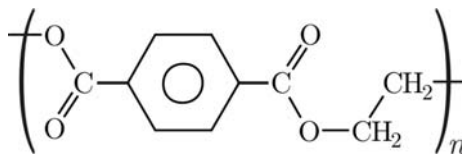


Figura 2.3: Unidade monomérica do PET.

Segundo Gorni (2000), uma macromolécula típica de PET é constituída por 130 a 155 meros de tereftalato de etileno, mas este dificilmente é utilizado na forma de homopolímero, pois cristaliza facilmente, prejudicando a transparência, necessária em uma de suas principais aplicações, garrafas. As condições de processamento devem ser bastante precisas para evitar este problema, ou então, como geralmente ocorre, são usados copolímeros de PET, que cristalizam mais lentamente.

## 2.2. Métodos Utilizados Para Caracterização de Amostras Deformadas Por Compressão Plana

As amostras deformadas foram submetidas a diferentes testes para determinação do comportamento do material deformado a diferentes tensões finais. Buscando-se fazer uma correlação entre características estruturais e mecânicas, as amostras foram submetidas a ensaios de relaxação da tensão armazenada durante compressão, espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) e testes de resistência ao impacto.

### 2.2.1. Relaxação da Tensão

A relaxação de tensão é devida à combinação entre características elásticas e viscosas. Uma relaxação lenta indica um material com alta elasticidade, enquanto uma

relaxação rápida indica alta viscosidade. A relaxação de tensão está relacionada à estrutura molecular do polímero, como a distribuição do peso molecular e a ligação molecular, e pode ser utilizada para definir características de moagem e processamento.

Williams *et al.* (1971) sugeriram que a relaxação seria composta pelo somatório de funções de decaimento exponencial, ao invés de somente uma função, conforme era considerado até o momento. A função desenvolvida foi estudada por outros pesquisadores e ficou conhecida como função de William-Watts. Estudos similares foram realizados por Narayanaswamy (1971), também relacionando a dependência com o tempo das propriedades físicas durante transformação vítrea, encontrando também um modelo de multiparâmetros para descrever a relaxação estrutural, levando em conta o efeito de memória do material e a não-linearidade inerente da relaxação.

Para estudo do efeito da relaxação da tensão aplicada sobre o material mediu-se a diminuição da tensão com o tempo a partir do instante em que foi cessada a deformação.

### **2.2.2. Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS)**

O espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) utilizando luz síncrotron permite o estudo de estruturas em escala entre 10 e 5000Å, segundo Bras & Ryan (1998). A utilização desta técnica fornece importantes informações referentes às propriedades mecânicas das amostras em estudo, já que estas são influenciadas pela formação de defeitos e mudanças na conformação das moléculas dos materiais, demonstrando assim a importância da utilização do SAXS na correlação entre propriedades e deformação de polímeros (Blundell *et al.*, 1996).

Conforme estudos realizados por Lima, Vasconcellos & Samios (2002), métodos baseados no espalhamento e difração de luz são mais precisos na determinação de variações estruturais e, conseqüentemente, na cristalinidade de materiais poliméricos submetidos a grandes deformações quando em comparação a técnicas que envolvam aquecimento das amostras, como o DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial).

O espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) ocorre quando um feixe de raios-X atravessa e interage com os elétrons da amostra. A radiação reemitida pelos elétrons de cada átomo é espalhada e estas ondas interferem umas com as outras, cancelando-se em uma direção. A curva de espalhamento em relação ao ângulo tem um máximo em zero devido ao feixe incidente, onde todas as ondas estão exatamente em fase, e decresce com o aumento do ângulo.

Supondo que os centros espalhadores estejam no vácuo, a amplitude de espalhamento é proporcional à densidade eletrônica (número de mols de elétrons por unidade de volume). Se eles estiverem imersos em outro meio, apenas a diferença de

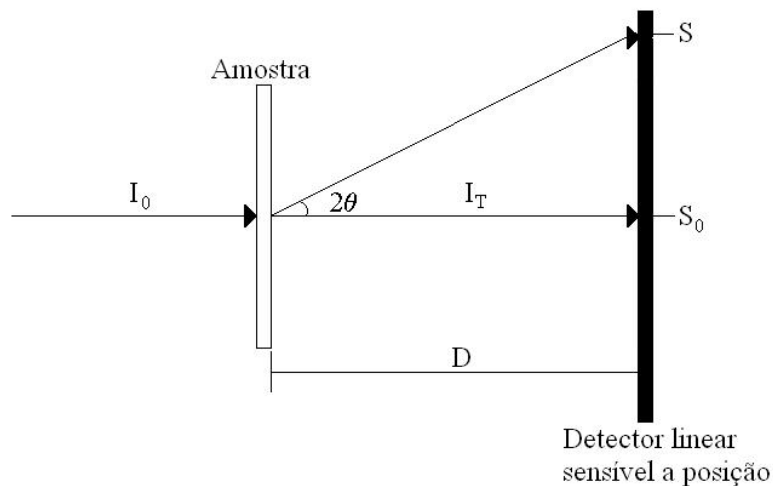


Figura 2.4: Visão esquemática da montagem experimental de SAXS.

As variáveis apresentadas no esquema são:

- $I_0$  - intensidade de luz incidente;
- $I_T$  - intensidade de luz transmitida;
- $2\theta$  - ângulo de espalhamento;
- $D$  - distância amostra-detector;
- $S$  - vetores unitários na direção dos feixes difratados;
- $S_0$  - vetores unitários na direção dos feixes incidentes.

Sabendo-se que se as cadeias de polímero estão arranjadas de forma regular o ângulo de espalhamento  $2\theta$  estará relacionado pela distância entre os planos ( $d$ ) pela equação de Bragg (Equação 2.1), esta expressão indicará a existência de uma relação recíproca entre a distância interatômica,  $d$  e o  $\text{sen } \theta$ .

$$n\lambda = 2d(\text{sen } \theta) \quad (2.1)$$

A intensidade do espalhamento a baixos ângulos aumenta com o grau de contraste entre as densidades eletrônicas de diferentes regiões que produzem a heterogeneidade.

Como já foi dito, a intensidade será máxima quando  $2\theta=0^\circ$  e aproximar-se-á de zero quando  $2\theta$  for da ordem de  $\lambda/D^*$  (sendo  $D^*$  a dimensão das heterogeneidades, denominadas centro espalhadores).

A intensidade espalhada é determinada experimentalmente como uma função do espalhamento, onde o vetor de espalhamento ( $q$ ) é definido a seguir (Equação 2.2) (Kjaer *et al.*, 1987).

$$q = 4\pi(\sin\theta)/\lambda \quad (2.2)$$

De posse do vetor de espalhamento pode-se calcular o período longo lamelar ( $L$ ), parâmetro estrutural correspondente à distância média entre as partículas, definido como sendo a soma do período cristalino e da fase amorfa localizada entre as lamelas, e obtido a partir da equação 2.3.

$$L = 2\pi/q_{\max} \quad (2.3)$$

Segundo Glatter e Kratky (1982),  $q_{\max}$  é o valor de  $q$  correspondente ao máximo de intensidade de espalhamento.

### 2.2.3. Resistência ao Impacto

Os ensaios de impacto são importantes pois avaliam a resposta do material em uma solitação que produz uma deformação extremamente rápida e, portanto, tem características muito importantes para determinadas aplicações. O problema deste tipo de testes é que normalmente fornecem resultados com maior dispersão que, por exemplo, ensaios de tração (Strapasson, 2004).

As células de carga de impacto são usadas no cálculo de parâmetros que caracterizam a deformação e a fratura de partículas individuais, incluindo a resistência, a energia específica de fratura e a rigidez de partícula (Tavares & Lima, 2006).

Normalmente são reportados dados obtidos experimentalmente através da média aritmética, e às vezes, do desvio padrão. Esta é uma análise simplificada que não consegue verificar se ocorrem diferenças significativas entre diferentes populações de amostras. Para se conferir maior confiabilidade aos valores relatados faz-se importante e interessante a realização de uma análise estatística comparativa de médias (Strapasson, 2004).



### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

A definição do procedimento experimental requereu a análise das seguintes etapas: escolha do polímero, preparo das amostras, deformação dos corpos de prova e estudo de propriedades após deformação.

#### 3.1. O Polímero

O polímero escolhido para a realização dos estudos foi o poli(tereftalato de etileno) (PET), marca EASTAPAK 9921 W (Eastmann Chemical Corporation). A massa molar ponderal média ( $M_w$ ) dos grânulos é de 47400g/mol. O material, após injeção e tratamento térmico (*annealing*), apresentou uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de 76°C e uma temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) de 251°C.

#### 3.2. Preparo dos Corpos de Prova Para Compressão

O preparo das amostras foi realizado de acordo com a seqüência apresentada na Figura 3.1. Os grânulos de PET foram secos em estufa à 150°C durante 6 horas para remoção da umidade, já que esta ocasiona durante o processamento a quebra hidrolítica das cadeias poliméricas, diminuindo a qualidade do material final. As amostras foram produzidas numa injetora modelo BATTEN FELD PLUS 350 na forma de barras com a temperatura do molde ajustada em 60°C, a fim de serem obtidas barras livres de bolhas e sulcos.

Antes de serem realizadas as análises, as barras de PET foram submetidas a um tratamento térmico (*annealing*) durante duas horas em estufa a temperatura de 167±2°C e, após, resfriadas a temperatura ambiente. Este processo foi realizado antes das amostras serem cortadas nas dimensões em que os ensaios são realizados e é explicado pelo fato de reduzir ou remover tensões armazenadas no material, aumentar sua estabilidade dimensional e melhorar propriedades físicas e mecânicas. A temperatura escolhida foi de 167°C devido ao fato desta localizar-se acima da temperatura de cristalização do PET ( $T_c = 135^\circ\text{C}$ ), o que tornou possível a cristalização.

As placas poliméricas moldadas na injetora e submetidas ao *annealing* foram cortadas nas dimensões de análise de 30mm de comprimento (comprimento superior ao do êmbolo, que mede 10mm), 6,35mm de largura (largura da câmara) e ±3,3mm de espessura (espessura dos moldes injetados), a fim de serem colocadas no canal do molde para a realização dos ensaios de compressão.

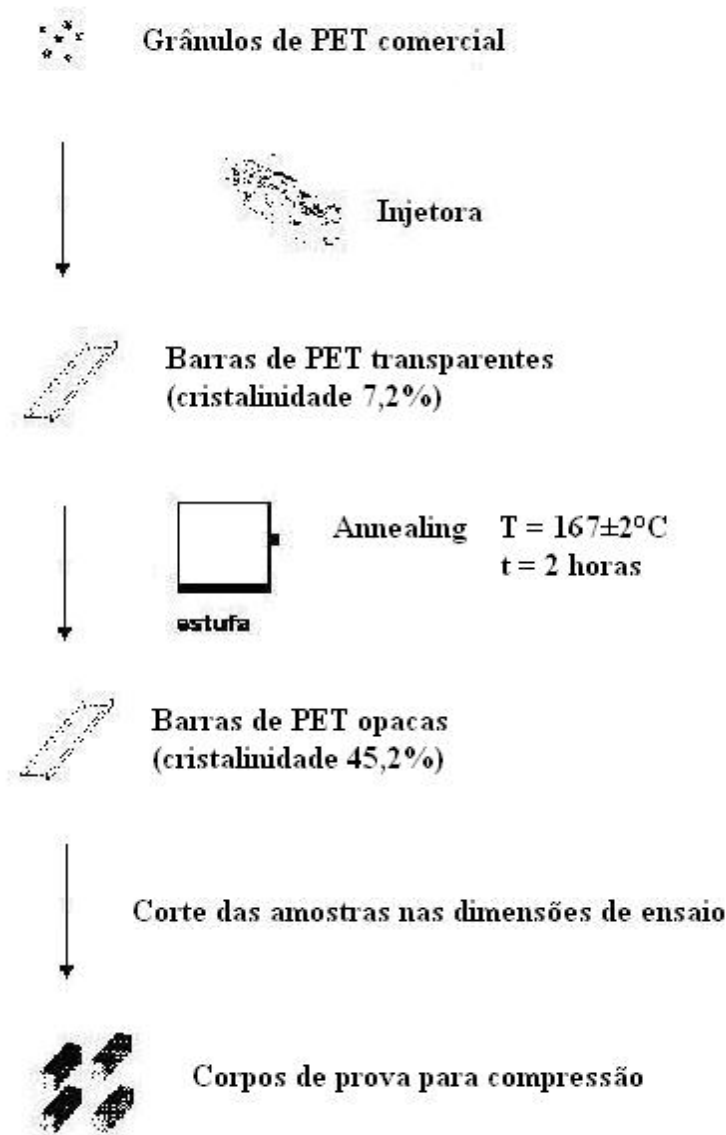


Figura 3.1: Visão geral do método de preparação das amostras de PET.

### 3.3. Deformação dos Corpos de Prova

Os corpos de prova foram deformados em uma câmara de compressão constituída por um canal de aço inoxidável altamente polido. As dimensões internas do canal são: 6,35mm de largura, 20mm de altura e 100mm de comprimento, com as extremidades longitudinais abertas, conforme pode ser observado nas Figuras 3.2 e 3.3. A câmara de compressão foi montada em uma máquina universal de ensaios (tensiômetro) EMIC<sup>®</sup> modelo DL10000, acoplado a uma célula de carga de 100kN. As condições de compressão foram:

- Temperatura:  $T = 25^\circ\text{C}$ ;
- Velocidade de deslocamento da célula de carga:  $\phi = 2,7$  mm/min.



Figura 3.2: Tensiômetro e câmara de deformação posicionada para o início do ensaio.

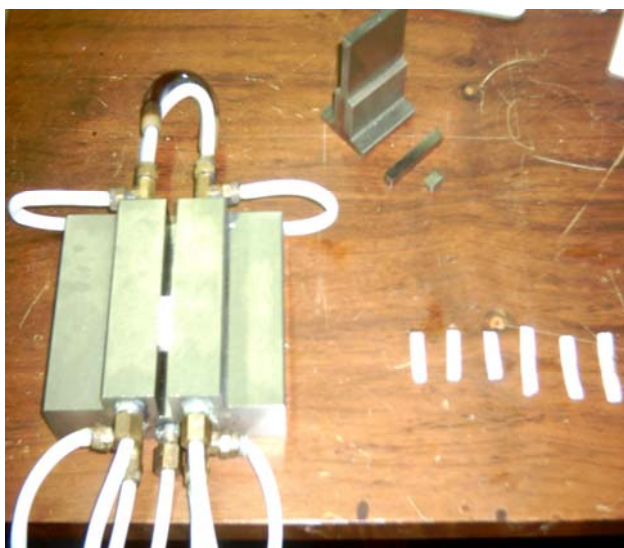


Figura 3.3: Amostra posicionada para análise no interior do canal de compressão.

Além da temperatura e da velocidade de deslocamento da célula de carga, cujos valores utilizados foram os mesmos para todos os corpos de prova, para cada análise foi necessário definir o ponto final do ensaio a fim de se obterem pontos com deformação final em todas as regiões da curva tensão-deformação (ver Seção 2.1.1). Com o intuito de abranger as cinco regiões da curva, estipulou-se a deformação de seis amostras a diferentes valores de tensão final, buscando-se obter um ponto para cada uma das quatro primeiras regiões e dois pontos para a região de enrijecimento, sendo um deles no início da região e outro nas proximidades do ponto de colapso do material.

O ponto final de ensaio foi estipulado conforme a facilidade de reprodutibilidade nos ensaios, escolhendo-se o parâmetro que apresentasse uma variação mais significativa. Os valores utilizados estão apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Pontos de final de ensaio de compressão:

Ponto	Variável Estipulada	Tensão Final (MPa)	Região Esperada da Curva
A	F = 3kN	47	Elástica
B	F = 7,5kN	118	1ª Transição
C	D = 1mm	150	Plástica
D	D = 2,4mm	230	2ª Transição
E	F = 20kN	315	Enrijecimento
F	F = 40kN	630	Enrijecimento
G	-	Não deformada	-

Onde: F – Força (kN); D – deformação (mm).

Para as regiões de deformação elástica e de enrijecimento a variável estipulada foi a tensão final, enquanto que para os pontos da região de deformação plástica, estipulou-se a deformação final. Essa diferenciação foi necessária para garantir que cada conjunto de amostras fosse deformado na mesma região da curva tensão-deformação, estipulando-se o ponto final de ensaio através do parâmetro com variação mais significativa em cada região da curva.

Tomando como base a área da peça que fica em contato com o corpo de prova ( $63,5\text{mm}^2$ ), a determinação dos valores de tensão final foi feita a partir da especificação da força final como parâmetro do teste.

As amostras deformadas foram armazenadas para posterior utilização nos testes de resistência ao impacto e espalhamento de raios-X.

### 3.4. Estudo de Propriedades Após Deformação

Para análise dos parâmetros estruturais foram feitas análises de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS). Para verificar as modificações mecânicas resultantes da deformação foram realizados testes de resistência ao impacto. Além disso, foi estudado o efeito da relaxação da tensão armazenada nos corpos de prova durante a deformação.

#### 3.4.1. Relaxação da Tensão

Os testes de relaxação de tensões também foram realizados na mesma máquina universal de ensaios EMIC<sup>®</sup> modelo DL10000, acoplado a uma célula de carga de 100kN. Para a análise do efeito de relaxação da tensão, o tensiômetro (Figura 3.2) foi ajustado para permanecer na deformação final durante cinco minutos, medindo-se a diminuição da tensão com o tempo a partir do instante em que se atinge o final da compressão.

#### 3.4.2. Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS)

Os dados do espalhamento foram coletados por um detector Image Plate 2D (bidimensional) colocado a uma distância  $D=149,24\text{cm}$  da amostra. O comprimento de onda utilizado foi de  $\lambda=1,608\text{Å}$ .

Devem-se referenciar as direções da placa polimérica para que seja evitada a troca de eixos na imagem resultante das medidas de espalhamento de raios-X (SAXS). Para isso, tomam-se como base as direções da câmara de deformação para denominar os eixos da amostra, conforme estipulado no sistema representado na Figura 3.4.

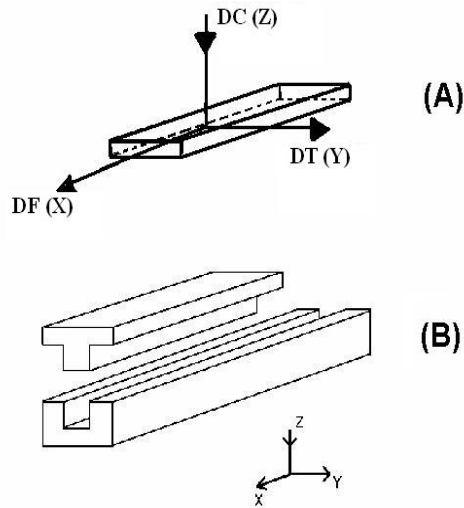


Figura 3.4: Representação do sistema de coordenadas para a amostra (A) e a câmara de compressão (B): DF (eixo X): direção de fluxo de escoamento do polímero deformado; DT (eixo Y): direção transversal ao escoamento; DC (eixo Z): direção de compressão, aplicação da carga.

Seguindo este sistema de eixos, definidos com base no sistema de deformação, para facilitar a discussão de resultados, a diferenciação das imagens obtidas por espalhamento de raios-X baseou-se na especificação de duas letras (que podem ser X, Y ou Z), sendo que a primeira representa a direção paralela ao feixe de luz incidido e a segunda, o eixo paralelo à direção horizontal de espalhamento, restando a direção vertical de espalhamento para o eixo não especificado.

Os dados obtidos através do espalhamento foram inseridos no programa Image J<sup>®</sup> (Scion Corporation), onde cada *pixel* apresenta uma intensidade diferente, relacionada com a luz espalhada e estes localizam-se a uma determinada distância do centro da figura. Através do programa supracitado foram traçadas duas retas passando pelo centro da imagem, uma vertical e outra horizontal (corte meridional e equatorial, respectivamente). Este corte nos fornecerá duas coordenadas, sendo uma correspondente à distância  $d$  para cada *pixel* em relação ao centro da imagem e a outra representando a intensidade da luz espalhada (proporcional à tonalidade de cada *pixel*).

Utilizando-se a distância  $d$  (*pixel*) e a distância  $D$  (entre amostra e detector), obtém-se o ângulo de espalhamento através da equação 3.1.

$$\frac{d}{D} = \operatorname{tg} 2\theta \quad (3.1)$$

A partir do ângulo de espalhamento  $\theta$ , têm-se o valor do vetor de espalhamento  $q$ , através da equação 2.2, apresentada na seção 2.2.2.

Com o valor do vetor de espalhamento  $q$  utiliza-se a intensidade de espalhamento através de um gráfico que relaciona a intensidade com o vetor de espalhamento, possibilitando a posterior análise morfológica do material. Para análise dos perfis de SAXS foram construídos gráficos do tipo  $I(q) \cdot q^2$  versus  $q$ , analisados na faixa de  $q$  entre 0,0200 e 0,2000  $\text{\AA}^{-1}$ . Com os gráficos de intensidade gerados foram localizados os picos de intensidade de espalhamento e o valor de vetor de espalhamento nesse ponto, o qual corresponde ao valor de  $q_{max}$ . A partir da obtenção dos vetores de espalhamento no ponto de maior intensidade foram determinados os valores de período longo lamelar ( $L$ ), utilizando-se a equação 2.3.

Cabe mencionar que o período longo lamelar é avaliado com relação aos eixos do sistema de deformação, em função da direção do raio incidente, obtendo-se medidas representativas desta variável nas três direções do sistema de coordenadas, designadas com  $L_x$ ,  $L_y$  e  $L_z$ . Estas três medidas são representadas esquematicamente na Figura 3.5. Observe-se que quando o raio incide em uma determinada direção obtêm-se os valores de  $L$  correspondentes às duas direções que formam o plano perpendicular à direção de incidência. Além da informação sobre a dimensão das lamelas, os valores de  $L_x$ ,  $L_y$  e  $L_z$  permitem fazer inferências qualitativas sobre a orientação das lamelas na amostra e a modificação da estrutura cristalina durante o processo de deformação. Assim, por exemplo, uma amostra sem orientação preferencial deveria apresentar valores de  $L_x$ ,  $L_y$  e  $L_z$  aproximadamente iguais.

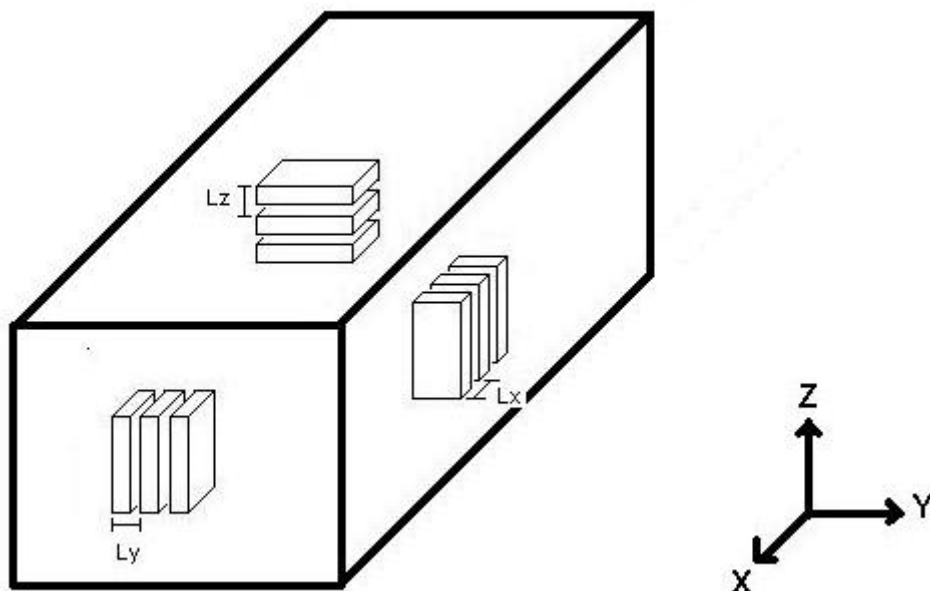


Figura 3.5: Diferentes períodos longos lamelares, conforme as direções de deformação dos corpos de prova.

### 3.4.3. Testes de Resistência a Impacto

Os testes de resistência ao impacto das amostras deformadas foram realizados em um equipamento EMIC<sup>®</sup> para ensaios de impacto modelo AIC 1, com um pêndulo de carga de 2,7J. Primeiramente fez-se o pêndulo girar livremente para medir a energia gasta devido à resistência do ar e outras possíveis forças opositoras e obteve-se um valor de 0,02J, o qual foi descontado em todas as amostras submetidas ao teste.

Para realização dos ensaios, os corpos de prova provenientes dos ensaios de deformação tiveram suas bordas cortadas, restando para o teste somente a parte da placa polimérica submetida à deformação por compressão plana. Estes corpos de prova foram posicionados na máquina e o pêndulo foi solto, registrando-se o valor da energia dissipada através de um ponteiro arrastado. Estes valores de energia (em J) foram convertidos em valores de resistência ao impacto (J/m) através do conhecimento da espessura das amostras, o que possibilitou a comparação entre as amostras deformadas a diferentes tensões finais. Para cada tensão final de ensaio foram submetidas ao teste de impacto um conjunto de nove amostras.

A análise estatística para descarte de *outliers* foi feita utilizando-se o software MATLAB 5.3<sup>®</sup> para construção de gráficos de probabilidade normal.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os dados obtidos através da deformação das amostras e a discussão dos resultados provenientes dos estudos pós-compressão.

### 4.1. Deformação dos Corpos de Prova

Os resultados dos ensaios de compressão são apresentados na Figura 4.1, com as curvas típicas de tensão-deformação encontradas para cada tensão final aplicada.

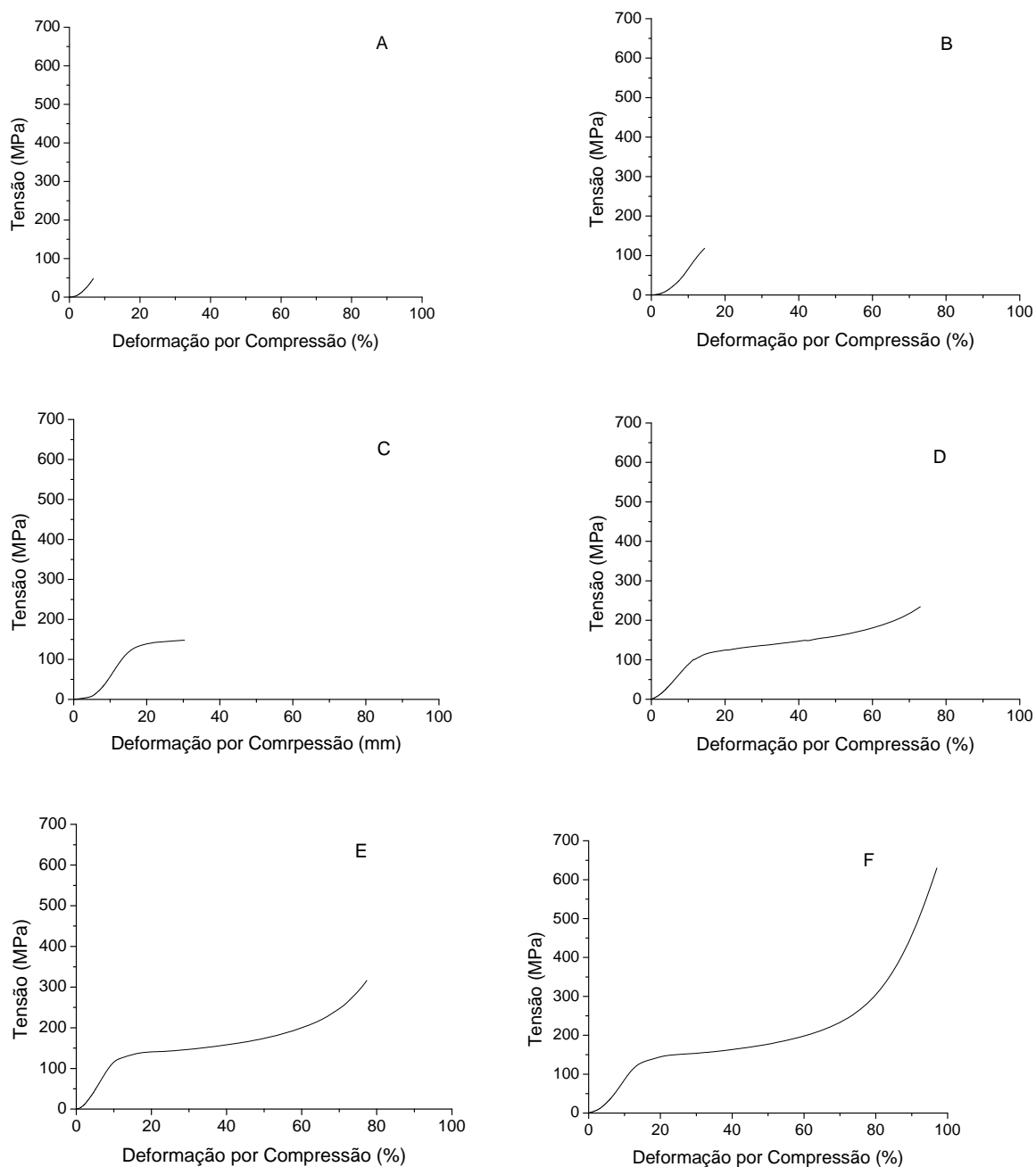


Figura 4.1: Curvas de tensão-deformação para os seis pontos finais de ensaio (47; 118; 150; 230; 315 e 630MPa).



Pode-se observar que o comportamento das amostras da Figura 4.1 está de acordo ao que se pretendia ao selecionar os valores de tensão final (ver Tabela 3.1): a amostra deformada até uma tensão final de 47MPa corresponde à região 1 (deformação elástica); o corpo de prova de 118MPa assinala a 1ª região de transição (ponto de escoamento – início da deformação plástica); a amostra submetida à tensão de 150MPa representa a região 2 (deformação plástica); a amostra deformada a 230MPa representa a 2ª região de transição, conhecida como enrijecimento por deformação (strain-hardening); e, finalmente, as amostras de 315 e 630MPa correspondem à região 3, apresentando um grande aumento da tensão com a deformação, característico do enrijecimento do material.

## 4.2. Estudo de Propriedades Após Deformação

Para avaliar o comportamento do material deformado foram analisados os dados obtidos através dos três processos descritos na Seção 3.4.

### 4.2.1. Relaxação da Tensão

A Figura 4.2 apresenta os resultados dos testes de relaxação de tensões, relacionando a tensão aplicada e residual com o tempo.

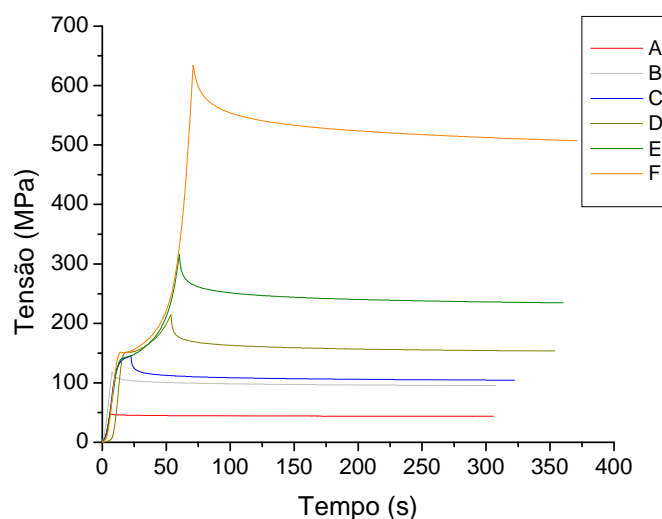


Figura 4.2: Curvas de tensão-tempo para amostras deformadas variando-se a tensão final (entre 47 e 630 MPa), posteriormente submetidas a relaxação durante cinco minutos.

Os dados de relaxação da Figura 4.2 foram analisados por meio de regressão não linear para identificação do modelo de decaimento que descreve o processo. Através da visualização do gráfico foi intuído que a relaxação assemelhava-se a uma curva exponencial e através do ajuste de decaimentos compostos por uma, duas e três exponenciais

determinou-se que o modelo que melhor descreve o comportamento de relaxação das amostras é um modelo bimodal de decaimento exponencial da forma:

$$\frac{\sigma}{\sigma_{\max}} = \frac{\sigma_{\text{relax}}}{\sigma_{\max}} + A_1 \exp\left(-t/\lambda_1\right) + A_2 \exp\left(-t/\lambda_2\right) \quad (4.1)$$

Onde:

- $\sigma/\sigma_{\max}$  – fração de tensão residual restante;
- $\sigma_{\text{relax}}/\sigma_{\max}$  – fração de tensão residual no tempo infinito;
- $A_1$  e  $A_2$  – coeficientes pré-exponenciais;
- $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  – tempos característicos de relaxação.

O modelo de decaimento composto por somente um termo exponencial não descrevia qualificadamente o processo. Com dois termos a curva de regressão assemelhava-se bastante aos dados obtidos e a relaxação com três termos não demonstrou melhoras substanciais a esse ajuste, evidenciando a necessidade de apenas dois decaimentos exponenciais para descrever o processo de relaxação ocorrido.

A equação de relaxação foi ajustada através da sobreposição dos dados de todos os ensaios realizados para cada diferente deformação final e definiram-se os tempos de relaxação, coeficientes pré-exponenciais e tensão residual no tempo infinito para cada ponto final de ensaio. A comparação entre os valores experimentais de decaimento e os ajustes da Equação 4.1 é apresentada na Figura 4.3, enquanto os resultados da estimação dos parâmetros são apresentados na Tabela 4.1.

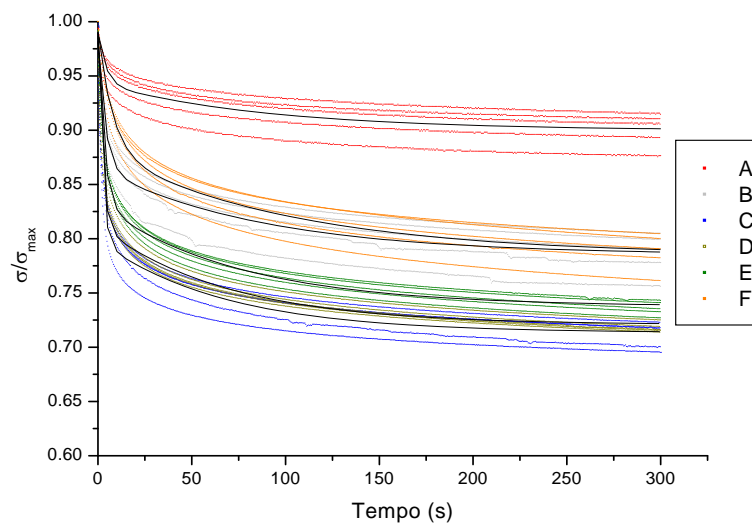


Figura 4.3: Curvas de relaxação de tensão para todas as amostras deformadas nos seis pontos finais de ensaio (A-47; B-118; C-150; D-230; E-315 e F-630 MPa).

Os decaimentos exponenciais representados pela equação 4.1 podem ser descritos como sendo uma exponencial ( $\lambda_1$ ) que descreve um caráter rápido e imediato de relaxação da tensão após a deformação e o outro tempo de relaxação ( $\lambda_2$ ) com comportamento lento. Segundo (Schultz, 1984), estes decaimentos estariam relacionados com a relaxação de tensão da fase amorfa livre do material e a fase intracristalina (entre as lamelas).

Tabela 4.1: Parâmetros da Equação 4.1:

Ponto	$\sigma_{relax}/\sigma_{max}$	$A_1$	$\lambda_1$ (s)	$A_2$	$\lambda_2$ (s)	$r^2$
A	$0,900 \pm 9 \times 10^{-4}$	$0,046 \pm 3 \times 10^{-3}$	$4,22 \pm 0,62$	$0,043 \pm 1 \times 10^{-3}$	$90,26 \pm 7,56$	0,5150
B	$0,785 \pm 1 \times 10^{-3}$	$0,116 \pm 3 \times 10^{-3}$	$3,86 \pm 0,28$	$0,080 \pm 2 \times 10^{-3}$	$88,30 \pm 4,80$	0,7634
C	$0,713 \pm 5 \times 10^{-4}$	$0,191 \pm 3 \times 10^{-3}$	$2,16 \pm 0,07$	$0,085 \pm 1 \times 10^{-3}$	$67,16 \pm 2,00$	0,9211
D	$0,721 \pm 2 \times 10^{-4}$	$0,174 \pm 1 \times 10^{-3}$	$2,32 \pm 0,04$	$0,092 \pm 5 \times 10^{-4}$	$68,37 \pm 0,86$	0,9820
E	$0,737 \pm 3 \times 10^{-4}$	$0,153 \pm 1 \times 10^{-3}$	$3,30 \pm 0,07$	$0,094 \pm 7 \times 10^{-4}$	$75,38 \pm 1,17$	0,9738
F	$0,785 \pm 1 \times 10^{-3}$	$0,109 \pm 3 \times 10^{-3}$	$7,80 \pm 0,48$	$0,097 \pm 2 \times 10^{-3}$	$102,36 \pm 5,14$	0,8567

A variação dos tempos de relaxação e dos fatores pré-exponenciais com a tensão aplicada pode ser observada nos gráficos (Figura 4.4) e na Tabela 4.1.

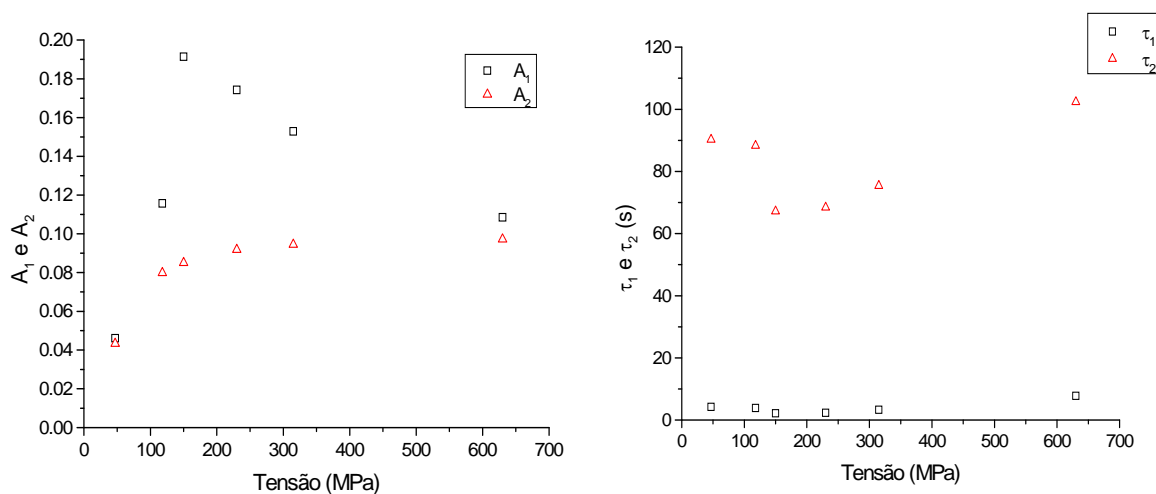


Figura 4.4: Curvas de variação dos fatores pré-exponenciais e dos tempos característicos de relaxação segundo a tensão máxima aplicada.

A partir da Tabela 4.1 e dos gráficos da Figura 4.4 foi feita a análise dos parâmetros que descrevem a equação de relaxação. Primeiramente, a análise do fator  $\sigma_{relax}/\sigma_{max}$ , onde visualizamos o percentual de tensão residual no tempo infinito, demonstra uma menor relaxação das amostras deformadas na região elástica (47MPa), onde 90% da tensão aplicada permanece armazenada pelo material. Este fato pode ser explicado pelo fato do polímero não sofrer alterações morfológicas significativas para pequenas deformações, e devido à baixa movimentação de cadeias, lamelas e esferulitas, a liberação de tensões é

consideravelmente baixa. Conforme a deformação avança pela curva tensão-deformação percebe-se uma diminuição no percentual de tensão residual, chegando a valores próximos de 70% da tensão aplicada para a região elástica, onde as cadeias poliméricas apresentam maior mobilidade. A partir do início da compressão do material na região de enrijecimento temos um acoplamento das cadeias e, conseqüentemente, o polímero volta a apresentar menor mobilidade estrutural, o que explica o aumento da tensão residual, chegando a valores próximos a 80% para a amostra deformada próxima ao colapso do material (630MPa).

Outro fato que explica este aumento na porcentagem de tensão residual para altas deformações é que a própria força aplicada é maior para estas amostras, fazendo com que a tensão armazenada também seja maior, conforme pode-se visualizar na tabela 4.2. Como esta tensão aplicada durante a compressão aumenta consideravelmente na região de enrijecimento (chegando a duplicar entre as últimas duas deformações) tem-se uma quantidade de tensão armazenada muito maior que para pontos anteriores e devido a pequena superfície da amostra a liberação de tensão também torna-se limitada. A comparação dos valores de tensão liberada pelo material durante o processo de relaxação confirma esta diferença entre o comportamento da relaxação de tensão para os seis pontos monitorados da curva tensão-deformação.

Tabela 4.2: Tensão residual após relaxação:

$\sigma_{\max}$ (MPa)	$\sigma_{\text{relax}}/\sigma_{\max}$ (MPa)	Tensão residual (MPa)	Tensão liberada (MPa)
47	0,900	42,3	4,7
118	0,785	92,6	25,4
150	0,713	107,0	43,0
230	0,721	165,8	64,2
315	0,737	232,2	82,8
630	0,785	494,5	135,5

A análise dos fatores pré-exponenciais ( $A_1$  e  $A_2$ ) demonstra que para todos os pontos finais de ensaio a relaxação rápida prevalece sobre o processo lento de relaxação. Para a região de deformação elástica os processos tem contribuição quase equivalente ( $A_1=0,046$ ;  $A_2=0,043$ ) e este comportamento volta a aparecer nas proximidades da quebra do material por compressão ( $A_1=0,109$ ;  $A_2=0,097$ ), quando a contribuição de ambos processos para a relaxação do material tende ao valor de 10% da tensão aplicada.

A diferença é que o processo de relaxação rápida apresenta um pronunciado crescimento de sua contribuição até a região de deformação elástica, chegando a ser responsável por 20% da tensão, mas quando atinge-se a região de enrijecimento sua

contribuição passa a decrescer, tendendo ao valor de 10%. Enquanto isso, a relaxação lenta apresenta um aumento menos pronunciado de sua contribuição, a qual parte de 4,3% e tende assintoticamente ao valor de 10% da tensão aplicada para o ponto comprimido a uma tensão de 630MPa.

Este aumento da contribuição do processo de relaxação lenta, juntamente com a diminuição da contribuição da relaxação rápida, pode ser explicado pelo fato da tensão armazenada para grandes deformações ser muito maior que para pontos do início da curva tensão-deformação e, portanto, haveria um limite de tensão a ser liberada rapidamente, fazendo com que quando este limite fosse atingido a contribuição do processo de relaxação lenta aumente, pois ter-se-ia uma maior quantidade de tensão a ser liberada e que não fora absorvida pelo material.

A comparação dos tempos característicos de relaxação ( $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ ) demonstra que, apesar da diferença entre os dois, a evolução de ambos conforme a deformação é muito parecida, já que mantêm-se constantes até o ponto de escoamento, sofrendo uma queda na região elástica, mantida até a segunda região de transição (*strain-hardening*), seguida por um aumento considerável de ambos tempos característicos com o enrijecimento do material até o ponto deformado a 630MPa.

#### 4.2.2. Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS)

A Figura 4.5 apresenta as imagens obtidas através da inserção dos dados de espalhamento de raios-X a baixo ângulo no programa Image J® (Scion Corporation).

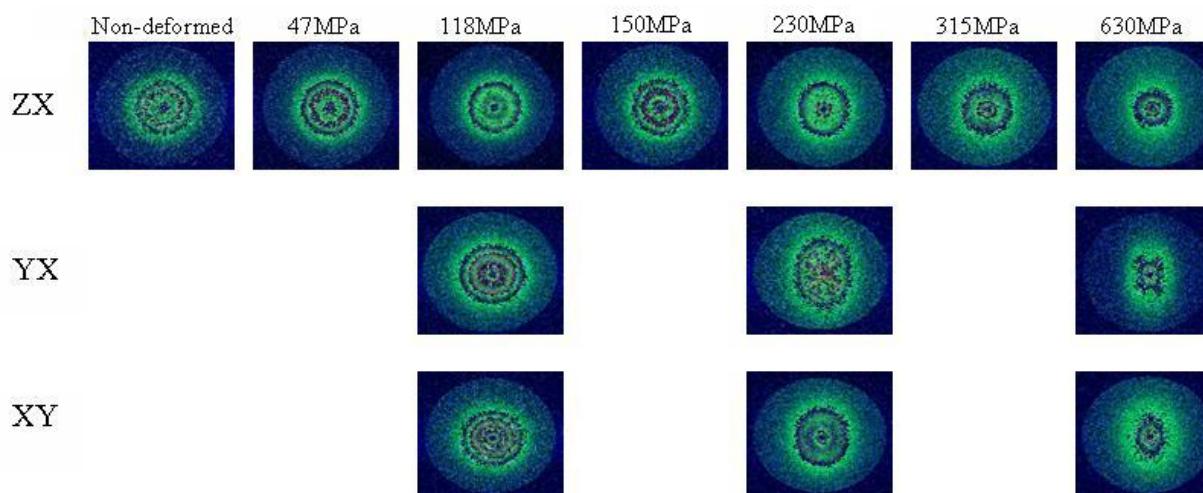


Figura 4.5: Difratomogramas bidimensionais de SAXS.

Na primeira linha de difratogramas, identificada pelo código ZX, temos as imagens correspondentes ao feixe de luz sendo emitido paralelamente ao eixo Z (direção de compressão) da amostra, com a direção de fluxo do PET (eixo X) localizada horizontalmente

e a direção transversal ao escoamento (eixo Y) localizada verticalmente, conforme descrito na seção 3.4.2.

A presença de diversos anéis no mesmo difratograma representa espalhamento aleatório, o que indica que não há uma orientação preferencial das lamelas do material. Essa situação pode ser visualizada com nitidez nas amostras deformadas a 47 e 150MPa e não deformada (ZX) e deformadas a 118MPa (YX e XY).

Após a realização dos cortes equatorial e meridional nas imagens, são construídos gráficos como os apresentados na Figuras 4.6, relacionando o vetor de espalhamento ( $q$ ) com a intensidade da luz espalhada.

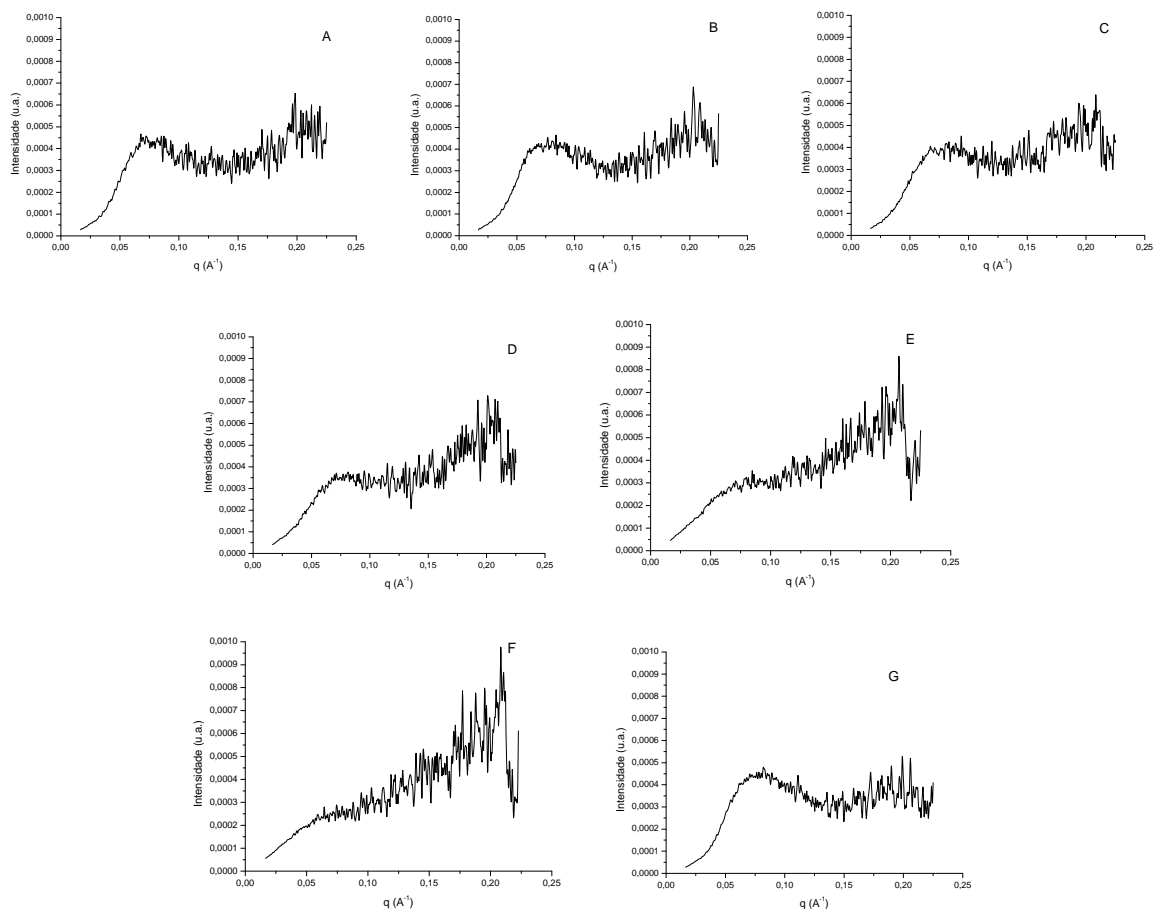


Figura 4.6: Perfis equatoriais de SAXS obtidos para o plano ZX das amostras deformadas.

Foram obtidos gráficos semelhantes aos da Figura 4.6 para o corte meridional do plano ZX e também para os cortes equatoriais e meridionais relativos aos outros planos (YX e XY) de espalhamento.

A partir dos valores de  $q_{max}$ , retirados dos gráficos de intensidade de espalhamento, foram calculados os valores de período longo lamelar para a direção equatorial e meridional de todos os planos submetidos ao espalhamento de raios-X. Estes valores são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Período longo lamelar (L) das amostras submetidas ao SAXS:  
Imagem ZX – eixo X (equatorial) e eixo Y (meridional)

Amostra	Tensão (MPa)	$L_x$ (Å)	$L_y$ (Å)
A	47	79,5	80,0
B	118	78,7	77,4
C	150	82,8	84,8
D	230	80,8	74,5
E	315	87,3	67,2
F	630	79,5	63,8
G	Não deformada	78,7	78,9

Imagem YX – eixo X (equatorial) e eixo Z (meridional)			
Amostra	Tensão (MPa)	$L_x$ (Å)	$L_z$ (Å)
B	118	84,2	75,2
D	230	82,2	60,9
F	630	81,4	55,3

Imagem XY – eixo Y (equatorial) e eixo Z (meridional)			
Amostra	Tensão (MPa)	$L_y$ (Å)	$L_z$ (Å)
B	118	78,7	76,9
D	230	75,2	63,2
F	630	73,4	58,3

Os dados de período longo lamelar demonstraram que para a direção de escoamento do polímero (eixo X) há pequenas oscilações no valor de L para pequenas deformações, mas a partir da deformação plástica este sofre um aumento, demonstrando uma orientação do material no sentido do fluxo, altamente pronunciada na amostra deformada a 315MPa. Quando o material atinge a deformação próxima ao colapso é registrada uma diminuição do período longo, resultado de uma possível quebra das lamelas ou de uma reorientação das mesmas na direção de fluxo. Os dados de espalhamento referentes à incidência de raios-X paralelamente ao eixo Y confirmam a orientação preferencial das lamelas na direção de escoamento, pois os valores registrados de  $L_x$  são maiores do que para a amostra não deformada e do que os valores de  $L_y$  e  $L_z$  a grandes deformações.

Para o período longo lamelar relativo ao eixo transversal ao escoamento verificou-se uma oscilação entre valores semelhantes ao do material não deformado para amostras localizadas antes da região plástica, onde temos um aumento no valor de  $L_y$  seguido pela

diminuição do período longo para grandes deformações (enrijecimento), confirmando a orientação das lamelas na direção de escoamento com a deformação.

A diminuição dos valores de período longo lamelar  $L_Y$  e  $L_X$  para grandes deformações pode ser atribuída ao deslizamento das lamelas com a aplicação da carga, fazendo com que haja rotação, deslizamento e destruição das lamelas orientadas perpendicularmente ao eixo de compressão. A diminuição da intensidade dos picos de espalhamento para as direções de fluxo e transversais confirma esta análise

Para a direção de compressão (eixo Z) é registrada uma grande diminuição dos valores de período longo lamelar tanto pelo espalhamento paralelo ao eixo de escoamento quanto ao paralelo ao eixo não deformado, resultado previsível pelo fato de ocorrer o achatamento das lamelas na direção de carga, ocasionando a redução no valor de  $L_Z$ .

A comparação dos parâmetros obtidos a partir da relaxação de tensão (Seção 4.2.1) para as amostras submetidas a grandes deformações (D, E e F) com os respectivos resultados da análise de espalhamento de raios-X para estas amostras, sugere a existência de uma correlação entre a orientação do material na direção de fluxo e a variação parâmetros da equação de relaxação (Equação 4.1). Quanto maior a orientação do material, maiores foram os tempos característicos, tanto para o processo lento de relaxação ( $\lambda_2$ ) quanto para a relaxação rápida ( $\lambda_1$ ). Além disso, evidencia-se uma maior contribuição do modo lento de relaxação à medida que a tensão aplicada aumenta; tal afirmação é feita com base no fato que o aumento da tensão causou aumento do fator pré-exponencial  $A_2$  (contribuição do processo de relaxação lento) e diminuição do valor de  $A_1$  (contribuição do processo de relaxação rápido). Verifica-se ainda que, para grandes deformações, uma maior parte da tensão fica armazenada no material devido ao aumento do fator  $\sigma_{relax}/\sigma_{max}$  (fração de tensão residual no tempo infinito), o que pode ser atribuído ao aumento da energia absorvida pelo material durante a reorganização de suas lamelas, que reorientam-se na direção de escoamento do polímero.

### **4.2.3. Testes de Resistência ao Impacto**

A primeira etapa da análise dos dados obtidos dos testes de resistência ao impacto foi estatística, onde foram verificados os pontos representativos dos ensaios através do traçado de curvas de probabilidade normal. Após a exclusão dos pontos estatisticamente discrepantes, foram calculados os valores médios de resistência ao impacto para as amostras de A a G e os mesmos são apresentados na Tabela 4.4 juntamente com seu desvio padrão.



Tabela 4.4: Resistência ao impacto:

Amostra	Resistência ao Impacto (J/m)	Desvio Padrão (J/m)
A	142.7	40.2
B	94.8	28.1
C	165.9	30.1
D	179.3	63.9
E	445.2	147.4
F	383.0	97.6
G	112.2	48,7

Com os dados acima foi construído o gráfico a seguir (Figura 4.7) onde observa-se o aumento da resistência ao impacto conforme a deformação.

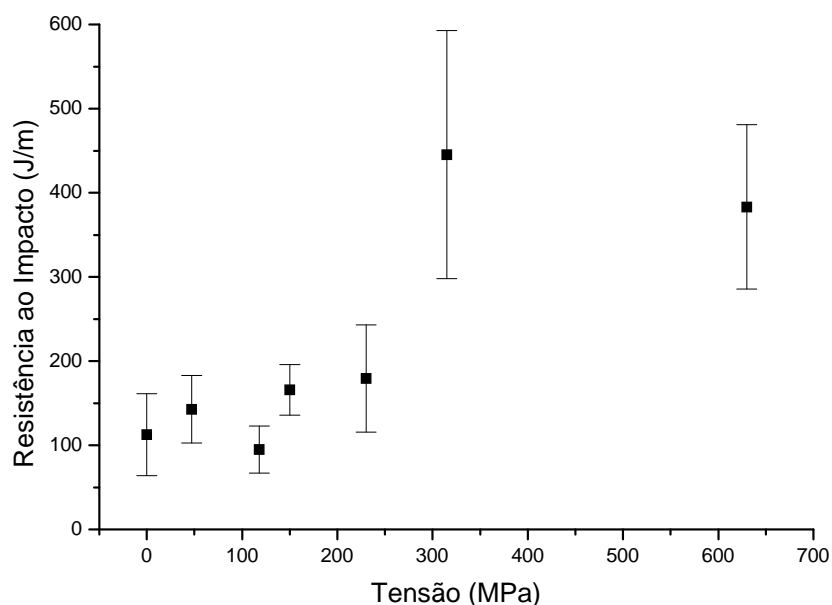


Figura 4.7: Resistência ao impacto para as amostras de PET (A-G).

A menor resistência ao impacto registrada pelas amostras deformadas a 118MPa pode ser explicada pelo início do escoamento do material, onde o mesmo perde parte de sua rigidez e ainda não adquiriu uma orientação considerável para conferir-lhe uma resistência que substitua o efeito perdido pelo escoamento do material.

A maior resistência registrada pelas amostras deformadas a 315MPa pode ser explicada pelos altos níveis de orientação conferidos ao material durante a deformação. Uma pequena queda na resistência ao impacto para as amostras deformadas a 630MPa é explicada pela quebra das lamelas do material que anteriormente estavam orientadas (Ver a Seção 4.2.2).

A maior resistência ao impacto registrada para as amostras E e F, deformadas a altas tensões finais é explicada pelo fato dos testes serem realizados com o pêndulo incidindo paralelamente ao eixo Z da amostra que, para grandes deformações, corresponde a maior área superficial de lamelas, o que confere uma maior resistência ao material contra esforços sobre o plano XY da amostra.

## 5. CONCLUSÕES

A compressão de PET a diferentes tensões finais permitiu a caracterização do material em todas as regiões da curva tensão-deformação resultante dos ensaios de compressão plana.

O acompanhamento da relaxação da tensão armazenada durante a deformação sob condições isotérmicas permitiu o ajuste deste processo como função exponencial do tempo. Há fortes indícios da presença de dois processos exponenciais de relaxação da tensão, com tempos característicos significativamente diferentes. O percentual de tensão residual armazenada pelo material decresce com o aumento da tensão final aplicada até que este passe a ser deformado na região de enrijecimento (*strain-hardening*), onde volta a apresentar cada vez mais tensão residual armazenada. Os fatores pré-exponenciais associados a cada um dos modos de relaxação também variam com a tensão aplicada e, após serem semelhantes no começo da deformação e distanciarem-se com o aumento desta, acabam tendendo ao mesmo percentual final para grandes deformações, permitindo a avaliação da contribuição de cada processo de relaxação sobre a tensão liberada.

Os resultados obtidos demonstraram que o material deformado sofre modificações sistemáticas nas suas características estruturais (orientação e tamanho lamelar) em função da tensão final aplicada. As análises obtidas através da técnica de SAXS demonstram a relação existente entre morfologia, tensão final aplicada e processo de relaxação. Foi registrada uma orientação preferencial das lamelas no sentido de escoamento do polímero com o aumento da deformação e uma conseqüente diminuição do período longo lamelar na direção de compressão.

As amostras deformadas apresentaram um aumento da resistência ao impacto para os pontos localizados na região de enrijecimento, resultado da maior orientação das lamelas na direção de escoamento.

As informações obtidas neste trabalho com relação às variações estruturais ocorrentes durante um processo de compressão podem ser de utilidade para a análise e compreensão do comportamento estrutural de PET na produção de peças injetadas.

## REFERÊNCIAS

1. ARRUDA, E.M., BOYCE, M.C., JAYACHANDRAN, R. *Effects of strain rate, temperature and thermomechanical coupling on the finite strain deformation of glassy polymers*. Mechanics of Materials, v.19, n.2, p.193-212, Jan. 1995.
2. BARTCZAK, Z., ARGON A.S., COHEN R.E. *Deformation mechanisms and plastic resistance in single-crystal-textured high-density polyethylene*. Macromolecules, v.25, n.19, p. 5036-53, Sep. 1992.
3. BARTCZAK, Z., GALESKI, A., ARGON, A.S., COHEN. R.E. *On the plastic deformation of the amorphous component in semicrystalline polymers*. Polymer, v.37, n.11, p.2113-24, May 1996.
4. BELLARE, A., COHEN, R.E., ARGON A.S. *Development of texture in poly(ethylene terephthalate) by plane-strain compression*. Polymer, v.34, n.7, p. 1393-1403, 1993.
5. BLUNDELL D.J., MACKERRON D.H., FULLER W., MAHENDRASINGAM A., MARTIN C., OLDMAN R.J., RULE R.J., RIEKEL C. *Characterization of strain-induced crystallization of poly(ethylene terephthalate) at fast draw rates using synchrotron radiation*. Polymer, v.37, n.15, p.3303-12, 1996.
6. BODOR, G. *Structural Investigation of Polymers*. New York, Elis Horwood, 1991, 454 p.
7. BOONTONGKONG, Y., COHEN, R.E., SPECTOR, M., BELLARE, A. *Orientation of plane strain-compressed ultra-high-molecular-weight polyethylene*. Polymer, v.39, n.25, p.6391-6400, Dec. 1998.
8. BRAS, W., RYAN, A.J. *Sample environments and techniques combined with small angle X-ray scattering*. Advances in Colloid and Interface Science, v.75, n.1, p.1-43, Mar. 1998.
9. DENARDIN, E.L.G., SAMIOS, D. *Stress - strain behavior of poly(ethylene terephthalate) (PET) during large plastic deformation by plane strain compression. Part II: The stress - strain - temperature (SST) superposition principle*. Journal of Polymer Engineering, v.25, n.5, p. 421-434, 2005.
10. GALESKI, A., BARTCZAK, Z., ARGON A.S., COHEN R.E. *Morphological alterations during texture-producing plastic plane strain compression of high-density polyethylene*. Macromolecules, v.25, n.21, p.5705-18, Oct. 1992.
11. GALESKI, A. *Strength and toughness of crystalline polymer systems*. Progress in Polymer Science. v.28, n.12, p.1643-99, Dec. 2003.
12. GARCIA, I.T.S., SAMIOS, D. *Thermomechanical behaviour of semicrystalline polymers submitted to plane-strain compression*. Polymer, v.39, n.12, p.2563-69 June 1998.

13. GLATTER, O., KRATKY, O. *Small Angle X-Ray Scattering*. New York, Academic Press, 1982, 515 p.
14. GORNI, A.A. *Guia do Pet - Os fornecedores de resinas, aditivos, máquinas e periféricos para processamento de PET*. Plástico Industrial, n.22, p.48-61, Junho/2000.
15. GORNI, A.A. *A Evolução dos Materiais Plásticos ao Longo do Tempo*. Revista Plástico Industrial. [http://www.gorni.eng.br/hist\\_pol.html](http://www.gorni.eng.br/hist_pol.html), disponível online em 10/09/2003.
16. HAWARD, R.N. *Strain Hardening of Thermoplastics*. *Macromolecules*, v.26, n.22, p.5860-69, Oct. 1993.
17. KELLER, A. *Polymer crystals*. *Reports on Progress in Physics*, v.31, n.2, p.623-704, July 1968.
18. KJAER, K., ALS-NIELSEN, J., HELM C.A., LAXHUBER L.A., MÖHWALD, H. *Ordering in lipid monolayers studied by synchrotron X-ray diffraction and fluorescence microscopy*. *Physical Review Letters*, v.58, n.21, p.2224-2227, May 1987.
19. KOVACS, A.J., AKLONIS, J.J., HUTCHINSON, J.M., RAMOS, A.R. *Isobaric Volume and Enthalpy Recovery of Glasses (II) A Transparent Multiparameter Theory*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v.34, n.15, p.2467-2532, 1996.
20. LIMA M.F.S., VASCONCELLOS M.A.Z., SAMIOS D. *Crystallinity changes in plastically deformed isotactic polypropylene evaluated by X-ray diffraction and differential scanning calorimetry methods*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v.40, n.9, p.896-903, Feb. 2002.
21. LLANA, P.G., BOYCE, M.C. *Finite strain behavior of poly(ethylene terephthalate) above the glass transition temperature*. *Polymer*, v.40, n.24, p.6729-51, Nov. 1999.
22. MACHADO, G., DENARDIN, E.L.G., KINAST, E.J., GONÇALVES, M.C., DE LUCA, M.A., TEIXEIRA, S.R., SAMIOS, D. *Crystalline properties and morphological changes in plastically deformed isotactic polypropylene evaluated by X-ray diffraction and transmission electron microscopy*. *European Polymer Journal*, v.41, n.1, p.129-38, Jan. 2005.
23. MORAWIEC, J., BARTCZAK, Z., KAZMIERCZAK, T., GALESKI, A. *Rolling of polymeric materials with side constraints*. *Materials Science and Engineering*. v.317, n.1-2, p. 21-27, Oct. 2001.
24. NARAYANASWAMY, O.S. *A Model of Structural Relaxation in Glass*. *Journal of the American Ceramic Society*, v.54, n.10, p.491-8, Oct. 1971.

25. PLUTA, M., BARTCZAK, Z., GALESKI, A. *Changes in the morphology and orientation of bulk spherulitic polypropylene due to plane-strain compression.* Polymer, v.41, n.6, p.2271-88, Mar. 2000.
26. SCHULTZ, J.M. *Microstructural aspects of failure in semicrystalline polymers.* Polymer Engineering and Science, v.24, n.10, p.770-785, 1984.
27. STRAPASSON, R. *Valorização do Polipropileno Através de sua Mistura e Reciclagem.* Curitiba, Dissertação de Mestrado, Engenharia Mecânica, UFPR, 2004, 94 p.
28. TARAIYA A.K., NUGENT M., SWEENEY J., COATES P.D., WARD I.M. *Development of continuous die drawing production process for engineered polymer cores for wire ropes.* Plastics, Rubber and Composites, v.29, n.1, p. 46-50, Jan. 2000.
29. TAVARES, L.M.M., LIMA, A.S. *Célula de carga de impacto na caracterização de materiais para a cominuição. Parte 2: fratura de partículas.* Revista Escola de Minas, v.59, n.2, Apr./June, 2006.
30. WILLIAMS, G., WATTS, D. C., DEV, S. B., NORTH, A. M. *Further considerations of non symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function.* Transactions of the Faraday Society, v.67, p.1323-35, 1971.
31. ZAROULIS J.S., BOYCE, M.C. *Temperature, strain rate, and strain state dependence of the evolution in mechanical behaviour and structure of poly(ethylene terephthalate) with finite strain deformation.* Polymer, v.38, n.6, p. 1303-1315, Mar. 1997.