

## 4

# Elaboração e caracterização físico-química dos corpos de prova extraídos do tubo inicial de PEAD

### 4.1

#### Generalidades

O material avaliado no presente trabalho inicialmente encontrava-se na forma de um tubo de PEAD. Mas, essa geometria não é apropriada para algumas caracterizações previstas nesse estudo.

Por exemplo, as experiências reológicas necessitam de corpos de prova de geometria paralelepípedica para a determinação das características viscoelásticas no estado sólido.

Assim, este capítulo, detalha a metodologia da elaboração dos corpos de prova que foram extraídos do tubo inicial. Por outro lado, este capítulo também tratará da caracterização desses corpos de prova.

Em comparação aos resultados detalhados no capítulo II, essas análises nos permitirão conhecer as possíveis mudanças nas propriedades do PEAD devidas ao processo de transformação. De fato, temos que lembrar que a história térmica do PEAD pode afetar muito suas propriedades mecânicas, físicas e químicas, por ele ser um polímero semicristalino.

### 4.2

#### Elaboração dos corpos de Prova

O tubo inicial de PEAD será submetido a moldagem numa prensa hidráulica, empregando as seguintes etapas:

1. A primeira etapa consistiu em cortar o tubo de PEAD com uma serra equipada com um disco de diamante, em várias tiras e depois em pequenas peças (① a ⑥):



Figura 4.1: Etapas do corte do duto inicial

Na segunda etapa utilizou-se uma prensa hidráulica com uma temperatura de conformação de 210 °C, na qual o PEAD se encontra no estado fundido.[71, 72, 73] Para a obtenção dos corpos de prova foi empregada uma estrutura sandwich formada por :

- 2 placas de aço inoxidável (A),
- 1 placa de 10 cavidades com a geometria dos corpos de prova (B),
- 2 folhas de alumínio para permitir a desmoldagem (C).

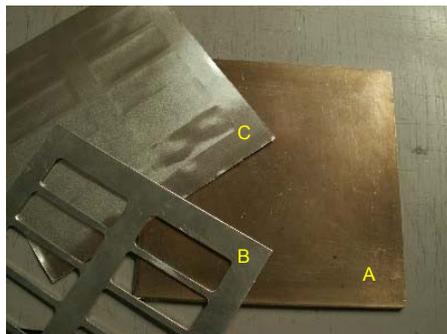


Figura 4.2: Material empregado para a elaboração dos corpos de prova

A estrutura sandiwch, foi assim formada pela superposição dos diferentes elementos A-C-B-C-A.

2. Colocou-se, então, as pequenas peças do PEAD até preencher ao máximo o espaço na placa B e, a seguir, se colocou uma folha de alumínio (C) e por último outra placa de aço inoxidável (A). Todas as etapas desta fase estão mostradas nas imagens ① a ⑥.
3. A estrutura sandwich foi colocada entre os pratos da prensa para a fabricação dos corpos de prova (⑦). Cada prato tem um sistema de regulação de temperatura própria (⑧).



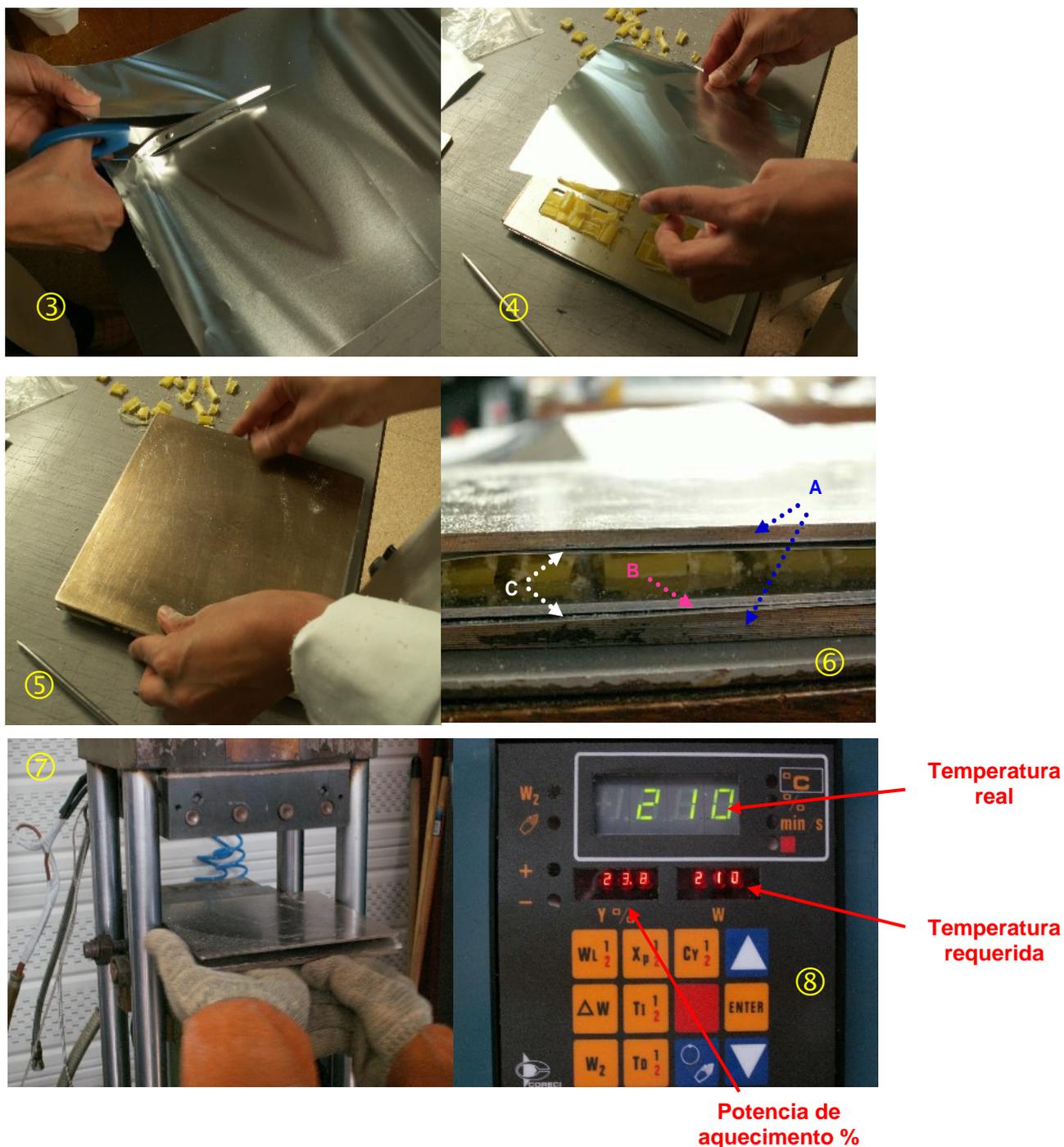


Figura 4.3: Etapas da manufatura dos corpos de prova

O ciclo térmico empregado para a manufatura dos corpos de prova pode ser separado em 3 etapas:

- **Aquecimento e degasagem:** Nesta fase o polímero é aquecido, desde a temperatura ambiente até a temperatura de trabalho (210 °C), sem aplicar pressão. Esta etapa permite 2 operações: i) fusão do polímero ii)

degasagem (eliminação de solventes residuais de síntese, umidade absorvida). A duração foi de cerca de 10 min, seguindo as informações técnicas de livros de transformação de plásticos [71, 72].

- **Moldagem:** Esta fase permitirá a conformação final dos corpos de prova por preenchimento das cavidades do molde, empregando uma pressão de 50 bars. O tempo de duração nesta fase é de 5 minutos [71, 72].
- **Resfriamento:** Para realizar o resfriamento do polímero a pressão foi retirada até a pressão ambiente. A duração é de 20 minutos, o resfriamento é lento até a temperatura ambiente.

As etapas mencionadas anteriormente são representadas esquematicamente da seguinte forma:

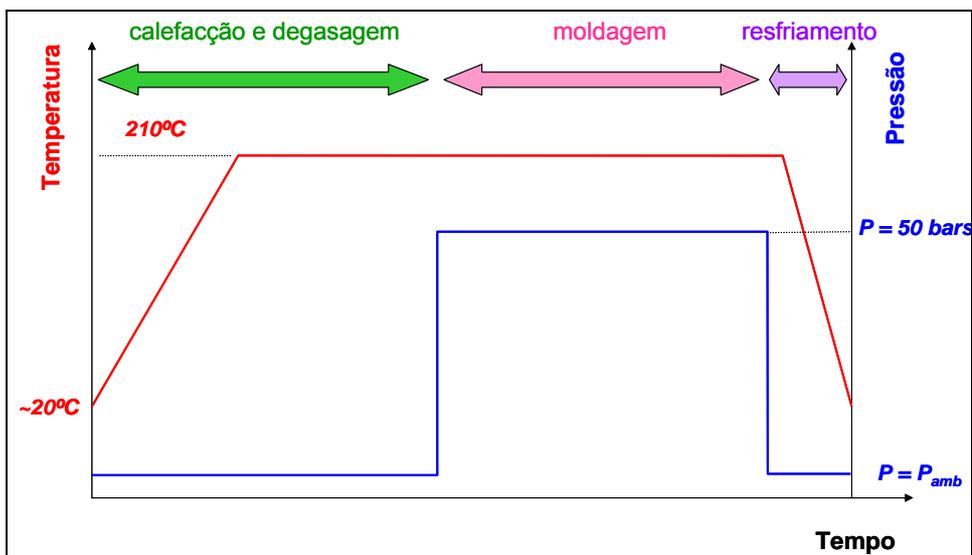


Figura 4.4: Esquema do ciclo térmico empregado na fabricação dos corpos de prova

Transcorrido o tempo de resfriamento, os corpos de prova foram retirados, e cortados, obtendo-se corpos de prova retangulares (① a ⑤).

4. Estas amostras foram novamente cortadas, para obter corpos de provas de menor tamanho. Para efetuar o corte final, se utilizou a mesma serra onde o duto original foi cortado, obtendo-se os corpos de prova mostrados na foto ⑥. É importante dizer que todos os defeitos de corte dos corpos de prova foram retirados para se ter uma superfície sem defeitos (fotos ⑦ e ⑧).

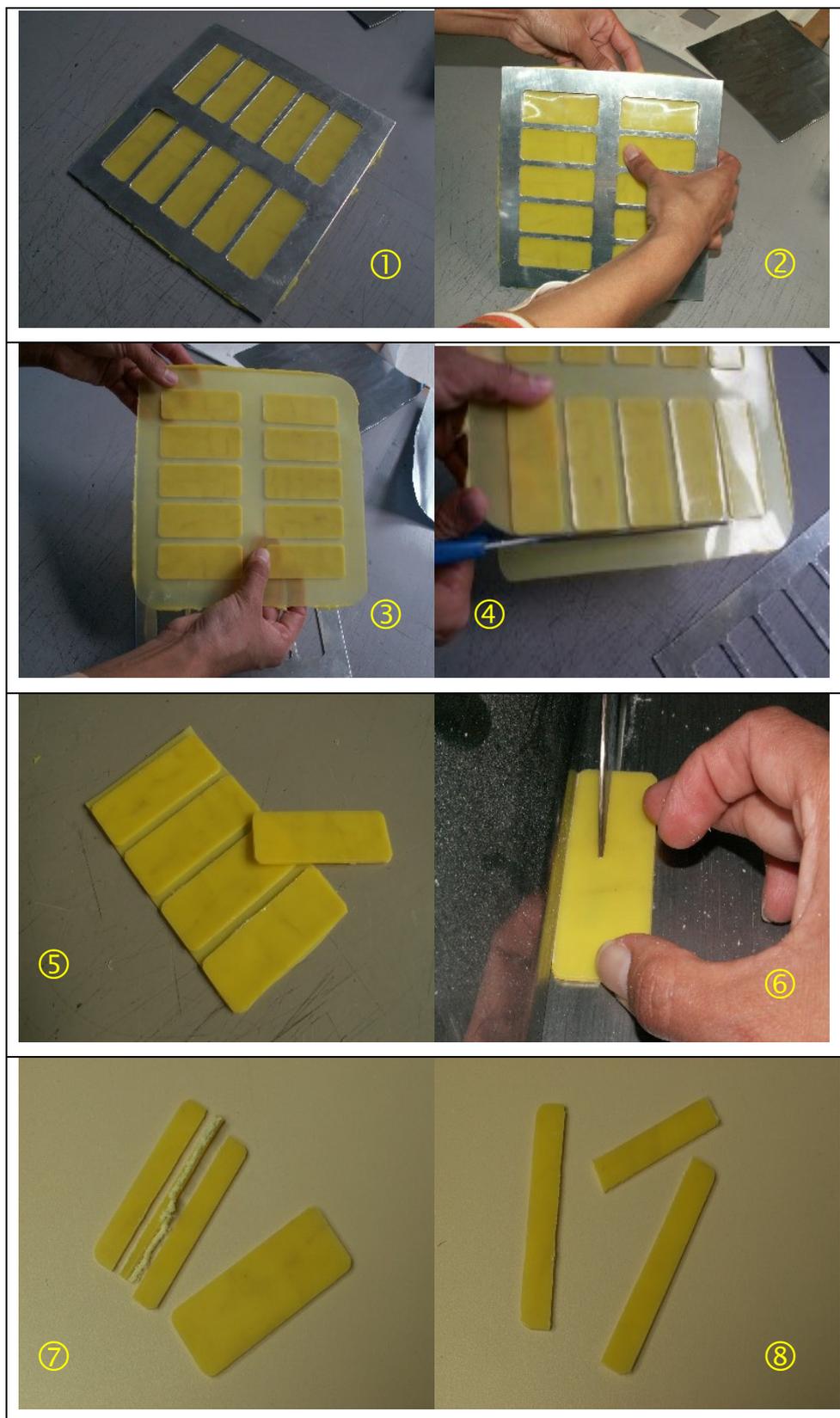


Figura 4.5: Corpos de prova a analisar

### 4.3

#### Análises químicas por espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier (FTIR)

Para conhecer a influência dos parâmetros impostos durante o processo de remoldagem sobre a morfologia e a estrutura química iniciais do PEAD-Brastubo, análises por FTIR dos corpos de prova foram realizadas no modo ATR. Os resultados obtidos foram comparados com o espectro característico de diferentes partes do duto realizados no capítulo II.

#### 4.3.1

##### Espectro FTIR do PEAD-Brastubo depois da moldagem

A análise FTIR em absorvância do PEAD-Brastubo depois da moldagem está apresentada na Figura 4.6

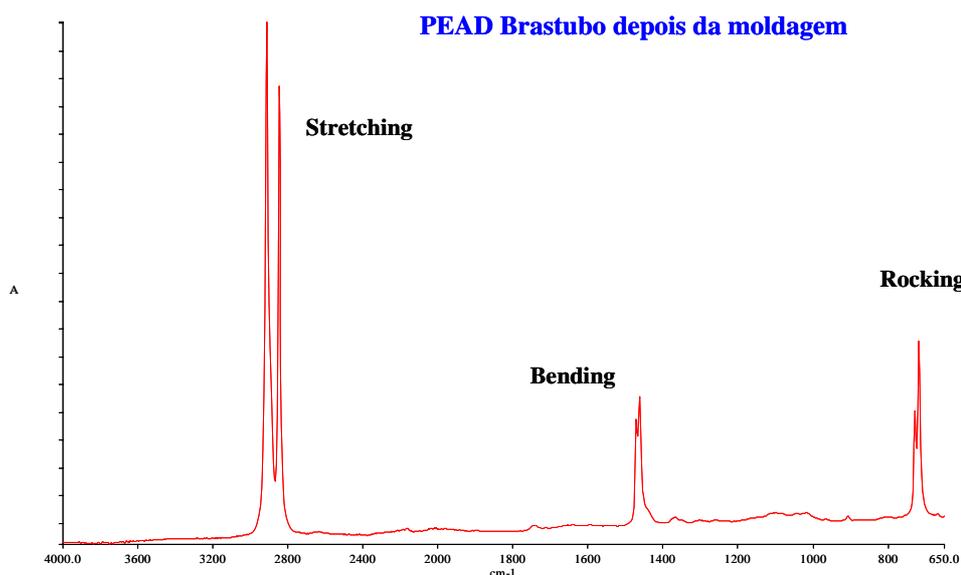


Figura 4.6: Espectro infravermelho do PEAD-Brastubo depois do moldagem

Podemos observar que o espectro do PEAD depois do moldagem, apresenta também as três regiões de absorção características das ligações simples C-H do tipo  $sp^3$ , já descritas no capítulo II. A cada uma corresponde um modo de vibração como mencionado no princípio do FTIR (Anexo I). Podemos observar, que os valores dos números de onda se situam nas regiões espectrais que foram citadas para o PEAD inicial (Tabela 4.1).

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Interpretação molecular
2840 e 2920	C-H ( <i>stretching</i> )
1465 e 1475	C-H ( <i>bending</i> )
715 e 732	C-H ( <i>rocking</i> )

Tabela 4.1, Interpretação das bandas de absorvância do PEAD moldado

De maneira geral, o espectro FTIR característico do PEAD pós-moldagem pode parecer semelhante a análise da parte interna do tubo inicial, descrita no capítulo III, (Figura 3.3). Mas, observamos o desaparecimento das duas regiões largas de absorvância encontradas na análise FTIR do tubo inicial:

- A primeira entre 3200-3400 cm<sup>-1</sup>, característica dos grupos OH (hidroxilas)
- A segunda presente entre 1550-1700 cm<sup>-1</sup>, revelou a existência de unidades carbonilas (C=O).

Para observar mais claramente esta diferença, a Figura 4.7 mostra os espectros do PEAD antes e depois da moldagem.

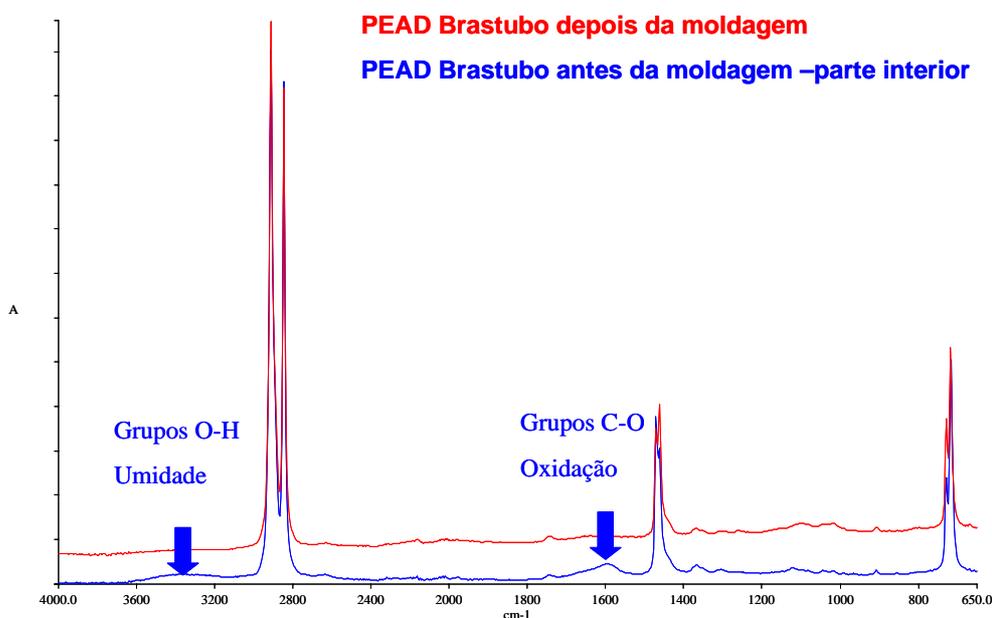


Figura 4.7: Espectro infravermelho do PEAD-Brastubo antes e depois da moldagem

A ausência dessas duas regiões é devido à moldagem dos corpos de prova realizada em alta temperatura, o que permitiu eliminar a água presa dentro do PEAD, eliminando assim os grupos OH e C-O do polímero. No mesmo tempo, é importante dizer que a combinação dos parâmetros temperatura-tempo não produz qualquer forma de degradação.

### **4.3.2 Análises Comparativas**

Como já é conhecida a origem de cada pico de absorvância do espectro do PEAD, será analisado, agora:

- a importância do tipo de polietileno (item 3.2.1)
- as consequências do resfriamento (item 3.2.2)
- outros efeitos da moldagem (item 3.2.3)

#### **4.3.2.1**

##### **Tubo PEAD depois da moldagem vs. PEAD virgem e PEBD virgem**

O polietileno Brastubo que serve de base a nosso estudo, é do tipo de alta densidade e está pigmentado, tendo cor amarela.

Afim de avaliar a influência desses parâmetros sobre o espectro FTIR do PEAD-Brastubo, descrito anteriormente, analisamos dois outros polietilenos. Um é de alta densidade e o outro de baixa densidade.

Ambos apresentam a característica de serem virgens. Os diferentes espectros obtidos estão ilustrados na Figura 4.8.

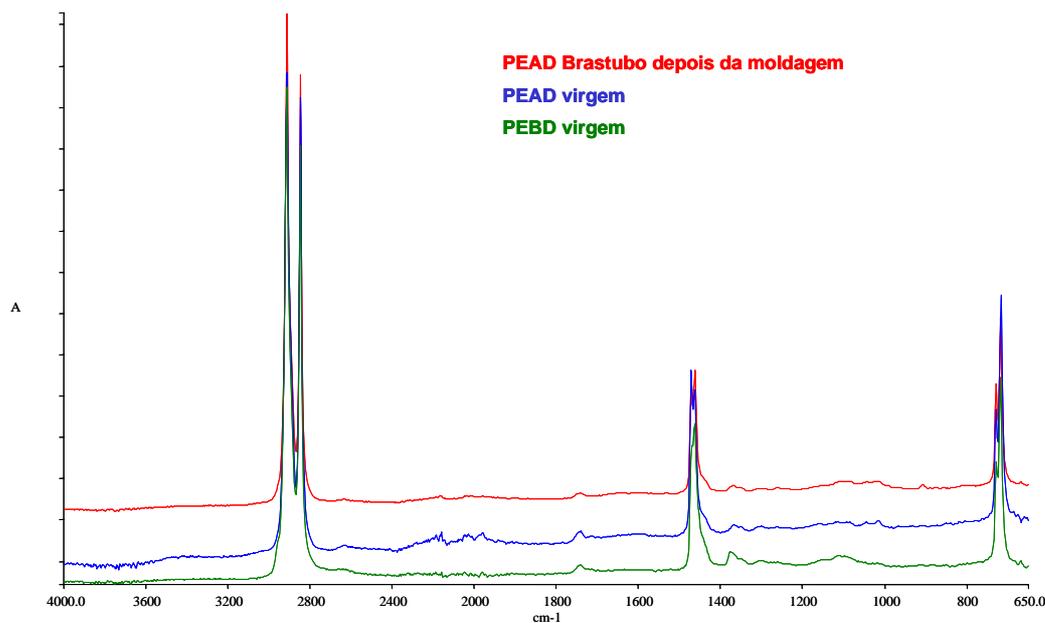


Figura 4.8: Espectros comparativos, PEAD-Brastubo, PEAD virgem e PEBD virgem

O exame desses resultados demonstra que a espectroscopia infravermelha não permite detectar o tipo de morfologia do polietileno. De fato, não é possível observar qualquer diferença entre o espectro do PEAD virgem e o do PEBD virgem.

A comparação do espectro do PEAD Brastubo com a análise do PEAD virgem indica também que não há a presença de picos resultantes do pigmento usado no duto. Diferentes hipóteses podem explicar esta ausência:

1. Uma concentração baixa de pigmento;
2. O pigmento não tem nenhuma função química no domínio do infravermelho. Em outras palavras não tem uma natureza orgânica, ou seja é de origem mineral;
3. As bandas de absorbância do pigmento estão ocultas pelas do polietileno. Mas, essa hipótese parece pouco provável porque significaria que o pigmento seria derivado de uma parafina.

### 4.3.2.2

#### PEAD Brastubo depois da moldagem com resfriamento

É sabido que as características estruturais de um polímero semicristalino dependem da sua história térmica. Por exemplo, o grau de cristalinidade depende da velocidade de resfriamento. Mais precisamente, um resfriamento rápido do estado fundido ao estado sólido, reduz o grau de cristalinidade de um polímero semicristalino. Isso influi sobre diferentes propriedades do material: mecânicas, térmicas, ópticas...

A análise comparativa de dois corpos de prova elaborados com duas histórias térmicas bem diferenciadas, nos mostra que o espectro infravermelho é pouco influenciado pelo grau de cristalinidade (Figura 4.9).

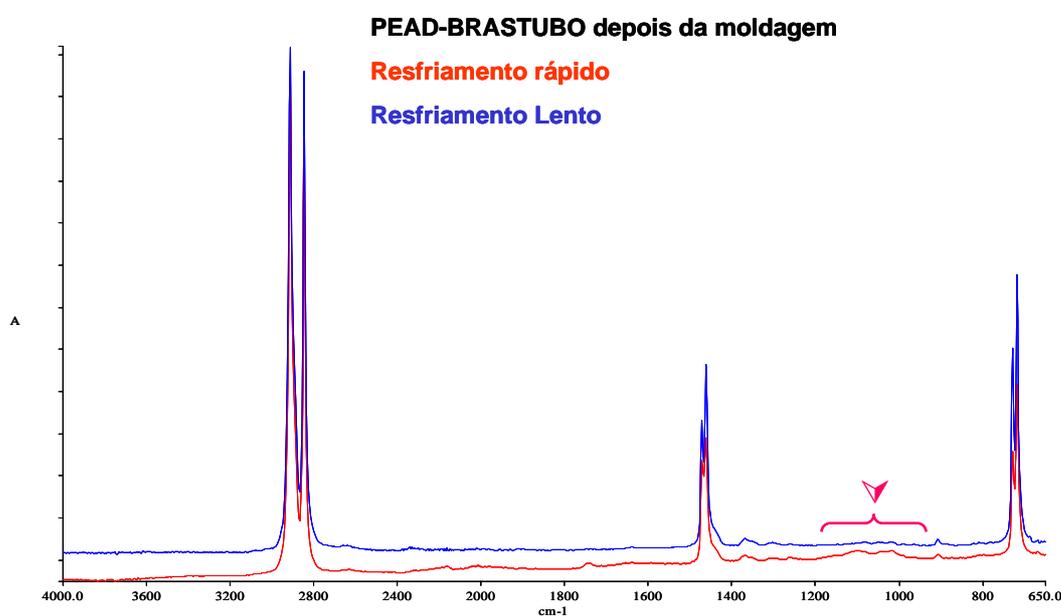


Figura 4.9: PEAD Brastubo depois da moldagem com resfriamento lento e rápido

A única zona espectral modificada foi a região de 1000 a 1200 cm<sup>-1</sup> (indicada pelo símbolo ▼). Esta apresenta uma amplitude maior no caso do polietileno Brastubo resfriado rapidamente, quer dizer menos cristalino. Isso parece indicar que as vibrações características das ligações C-C aparecem mais facilmente com uma redução da cristalinidade, que induz um aumento da mobilidade molecular. O mesmo fenômeno aparece logicamente no espectro do PEBD, descrito na Figura 4.8. De fato, com esse último polímero o volume livre é

maior pela presença das ramificações laterais: a mobilidade das cadeias aumenta e a ligação C-C aparece mais claramente.

#### 4.4 Análises reológicas

Os polímeros são materiais viscoelásticos que apresentam propriedades intermediárias entre as dos materiais elásticos, que recuperam instantaneamente suas dimensões e forma original após a deformação, e as dos materiais viscosos que fluem sob ação de uma força externa. O comportamento viscoelástico dos polímeros pode ser qualificado de complexo porque depende, além da composição química e estrutura molecular, da temperatura e da escala de tempo (quer dizer, da frequência de solicitação) e também do esforço ao qual ele está submetido.

A reologia é a ciência que permite o estudo das propriedades dos materiais viscoelásticos. No âmbito dessa ciência um material submetido a uma tensão  $\sigma$  será deformado com um valor  $\gamma$ . No modo de cisalhamento, esses dois parâmetros estão relacionados com a equação de Hooke  $\sigma = G \times \gamma$ , onde  $G$  é o módulo de cisalhamento (o anexo I, apresenta mais informações sobre a teoria da reologia).

As propriedades viscoelásticas (ou reológicas) de um polímero podem ser caracterizadas com um equipamento científico chamado “reômetro”. Essa máquina permite a realização de diferentes experiências que permitem conhecer os efeitos da temperatura, frequência, deformação ou tensão sobre a resposta viscoelástica do polímero. Em nosso trabalho, foi utilizado um reômetro a tensão controlada. O princípio deste equipamento é apresentado no Anexo I.

Em modo dinâmico, esta máquina submete o corpo de prova a uma tensão de cisalhamento alternada  $\sigma(\omega)$  e faz a medida da amplitude  $\gamma_0$  e da defasagem  $\delta$  da deformação resultante  $\gamma(\omega)$ . De todos estes parâmetros, pode-se calcular o módulo complexo de cisalhamento  $G^*(\omega)=G'+jG''$  do polímero.

A parte real  $G'$ , chamada “módulo de armazenamento” é característica da rigidez do material, quer dizer da energia elástica armazenada e depois restituída pelo polímero. A parte imaginária  $G''$ , é o “módulo de perda”. Ele é específico da “parte viscosa” do material, quer dizer da energia dissipada pelos movimentos macromoleculares.

■ Determinação do domínio linear do PEAD: análise com esforço variável

Qualquer experiência de reologia necessita inicialmente da determinação do domínio da reologia linear, onde o módulo de cisalhamento é independente da tensão (ou da deformação) imposta, para uma dada temperatura. De fato a lei de Hooke  $\sigma = G \gamma$  supõe uma mudança linear do esforço com a deformação imposta (ou vice-versa). Nessa mesma região, os módulos viscoelásticos têm que ficar constantes.

Concretamente, a determinação da região de reologia linear com um reômetro a tensão imposta consiste em submeter o material a diferentes valores de tensão e medir as deformações correspondentes.

A Figura 4.10 apresenta os resultados obtidos com o PEAD à temperatura de 25 °C e com uma freqüência de cisalhamento constante ( $\omega=10 \text{ rad.s}^{-1}$ ). Esta curva mostra que é mais fácil conhecer os limites do domínio da reologia linear através do exame das curvas de  $G'$  e  $G''$ .

De fato, a variação da deformação com o esforço imposto parece linear sobre a totalidade da região de análise. Mas, o exame das curvas dos módulos indica que o limite superior da região da reologia linear é  $\sigma \approx 10^6 \text{ Pa}$ . Em outras palavras, o esforço escolhido para o ensaio reológico, não deve exceder este valor pois, caso contrário, as medidas obtidas não terão significado científico.

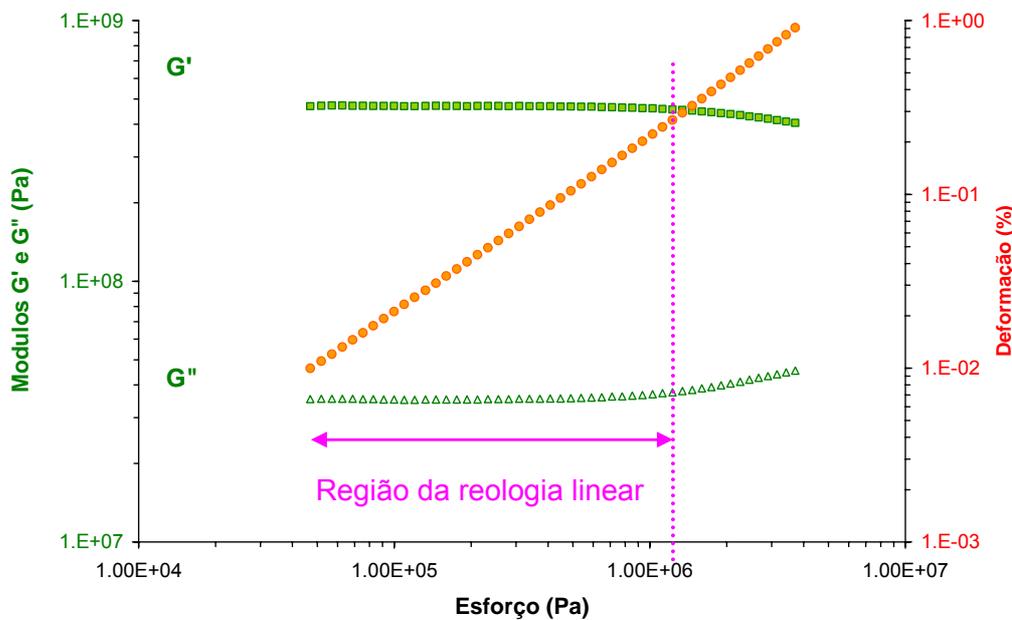


Figura 4.10: Evolução das propriedades viscoelásticas do PEAD com a deformação imposta a temperatura  $T=25 \text{ °C}$  e uma freqüência angular  $\omega = 10 \text{ rad s}^{-1}$

#### 4.4.1 Análise termomecânica do PEAD

A análise termomecânica de um polímero consiste em caracterizar a evolução das propriedades reológicas do material em função da temperatura, com uma frequência de cisalhamento constante.

Essa análise apresenta um grande interesse prático porque permite a descrição dos diferentes estados térmicos do polímero (vítreo, borrachoso, líquido).

Assim é muito útil para determinar as temperaturas características de fenômenos críticos (fusão, transição vítrea, degradação). O valor dos módulos elásticos indicam também o nível de cristalinidade, ou de forma geral, as mudanças estruturais. No caso particular de nosso estudo, a análise termomecânica do PEAD foi realizada no domínio de temperatura [-150 °C, 160 °C] com uma frequência angular de 10 rad.s<sup>-1</sup> e com o esforço imposto de 2.10<sup>5</sup> Pa.

Este último valor foi escolhido depois da determinação do domínio da reologia linear, a baixa temperatura (-150 °C). De fato, nessa temperatura, o polímero é muito mais rígido que a 25 °C: o domínio da reologia linear é menor.

A análise termomecânica tem como primeiro objetivo determinar, ou pelo menos verificar, a estrutura do polímero. O PEAD pertence à família dos polímeros semicristalinos, ou seja, são formados por zonas cristalinas e zonas amorfas.

As primeiras são caracterizadas por apresentarem uma disposição espacial ordenada das cadeias moleculares. As segundas são totalmente desordenadas.

A análise termomecânica do PEAD, apresentada na Figura 4.11, nos permitirá conhecer as temperaturas características deste polímero é prever a fusão das zonas cristalinas e a transição vítrea das zonas amorfas

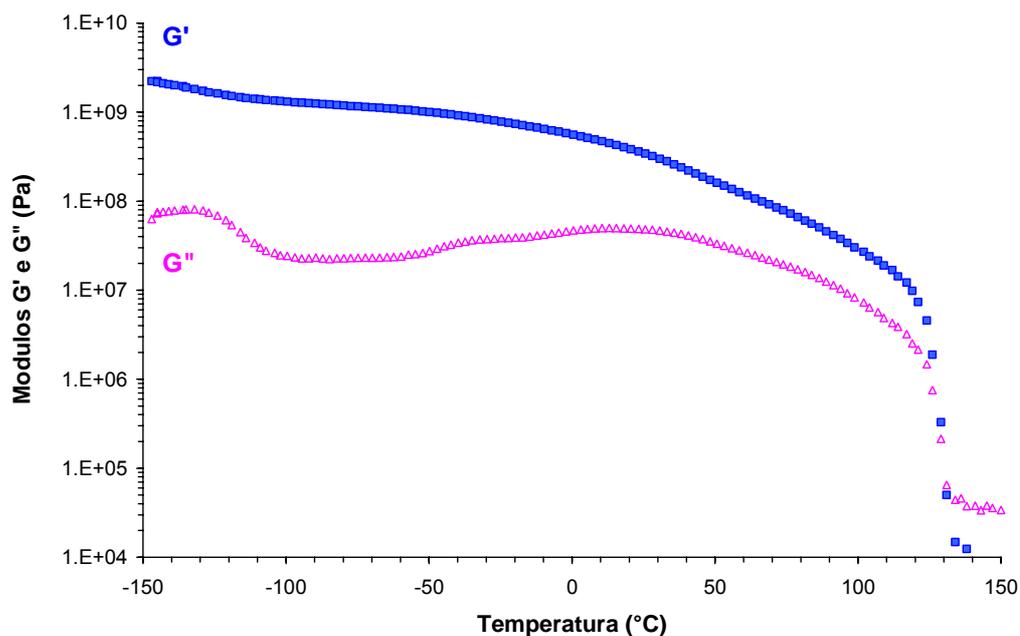


Figura 4.11: Evolução das propriedades termomecânicas do PEAD ( $\omega = 10 \text{ rad s}^{-1}$ )

1. Em baixas temperaturas, a predominância do valor do módulo elástico  $G'$  indica que o polímero está no estado vítreo.
2. Para uma temperatura próxima de  $-128 \text{ °C}$ , a curva do módulo elástico  $G'$  apresenta uma ligeira inflexão. Entretanto nessa mesma temperatura, a curva do módulo de perda  $G''$  descreve um pico. Ambos fenômenos são as ilustrações reológicas da transição vítrea do PEAD e são ligados à relaxão mecânica das cadeias na região amorfa do polímero.
3. A seguir podemos observar entre  $-120 \text{ °C}$  e  $120 \text{ °C}$ , uma nova zona. Neste domínio térmico, as zonas amorfas são móveis. Mas o polímero apresenta ainda uma rigidez mecânica alta porque as zonas cristalinas são quase imóveis.
4. Se examinamos com mais detalhe a curva do módulo de perda  $G''$  no mesmo domínio térmico, podemos observar a presença de um pico secundário muito largo entre  $-50 \text{ °C}$  e  $100 \text{ °C}$ . Este pico, já descrito na literatura científica, é chamado pico  $\alpha_c$  [74]. Corresponde a relaxação mecânica das zonas amorfas “forçadas”, ou seja na vizinhança imediata das zonas cristalinas e tem uma amplitude máxima perto de  $25 \text{ °C}$ . A presença

do pico  $\alpha_c$  é mais fácil de verificar pela forma da curva da  $\tan\delta=G''/G'$  em função da temperatura (Figura 4.12).

5. Ao final, podemos ver a 120°C, a fusão das regiões cristalinas do polímero, caracterizada por uma diminuição muito rápida dos módulos  $G'$  e  $G''$ .

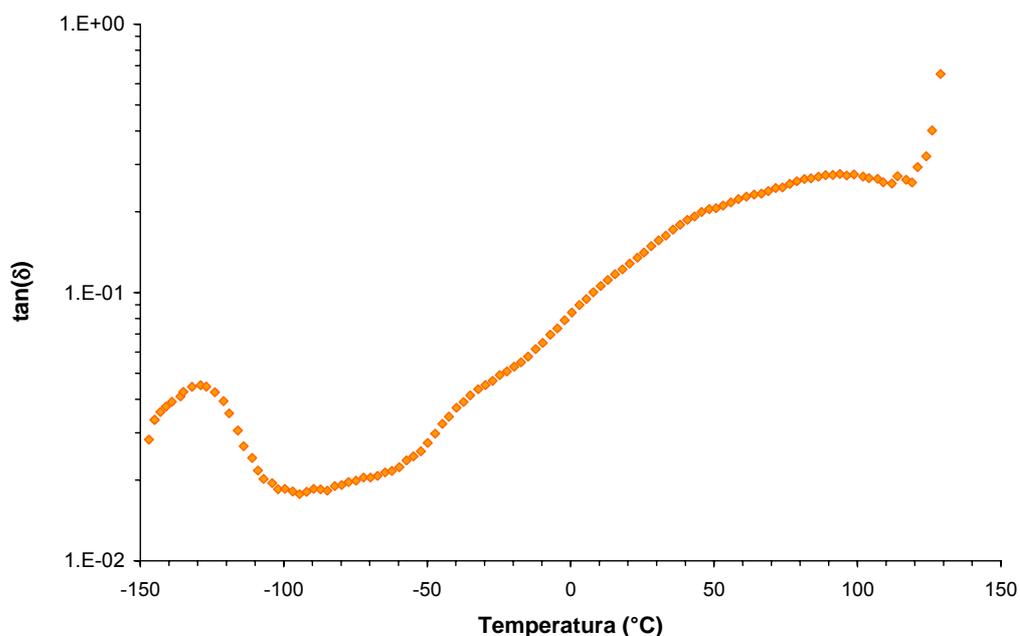


Figura 4.12: Evolução das propriedades termomecânicas do PEAD ( $\omega = 10 \text{ rad s}^{-1}$ )

Em conclusão, três temperaturas foram determinadas:

1. A temperatura de relaxação principal (a relaxação  $\alpha$  das zonas amorfas clássicas) nos permite ter uma boa estimativa da temperatura de transição vítrea a -128 °C (Figura 4.13-①).
2. As zonas amorfas forçadas, que relaxam a uma temperatura mais alta, com um máximo observado a 25 °C (Figura 4.13-②)
3. O ponto de fusão, característico das zonas cristalinas do PEAD, perto da temperatura  $T=125 \text{ °C}$  (Figura 4.13-③)

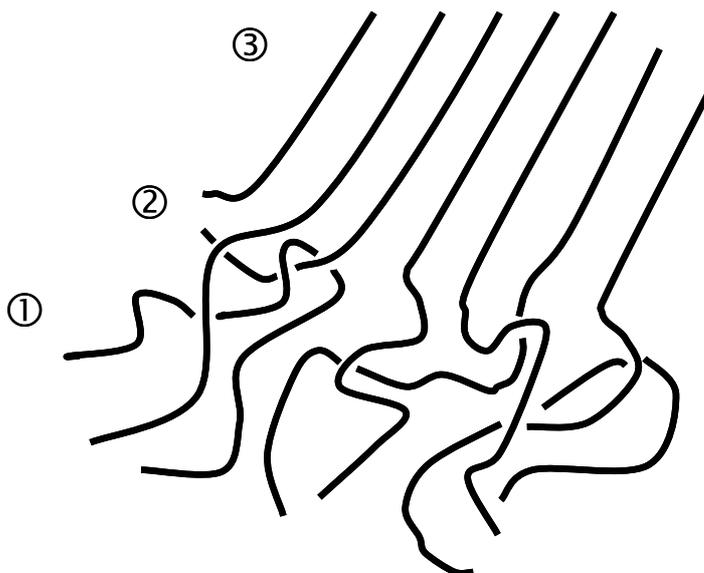


Figura 4.13: Representação esquemática da morfologia macromolecular do PEAD

#### 4.4.2 Análise espectromecânica do PEAD

Como mencionado anteriormente, o comportamento viscoelástico de um polímero é também afetado pela frequência de solitação mecânica. Em reometria, uma análise espectromecânica permite caracterizar a resposta viscoelástica de um material em função da frequência de oscilação e com uma temperatura constante. Como no caso da análise termomecânica descrita na parte 4.4.1, uma análise espectromecânica necessita conhecer, em uma primeira etapa, a região da reologia linear. Em nosso reômetro com esforço imposto, isso consiste em registrar a mudança da deformação em função da variação do esforço imposto, a uma frequência de cisalhamento e uma temperatura constantes.

Um exemplo é proposto na Figura 4.14 com a temperatura de 160 °C. Essa análise demonstra que até com um esforço de 100 Pa os módulos de armazenamento ( $G'$ ) e perda ( $G''$ ) ficam constantes. Esse último valor define o limite superior da região de viscoelasticidade linear. Em consequência, o esforço necessário para o ensaio espectromecânico realizado nessa mesma temperatura será escolhido a 80 Pa.

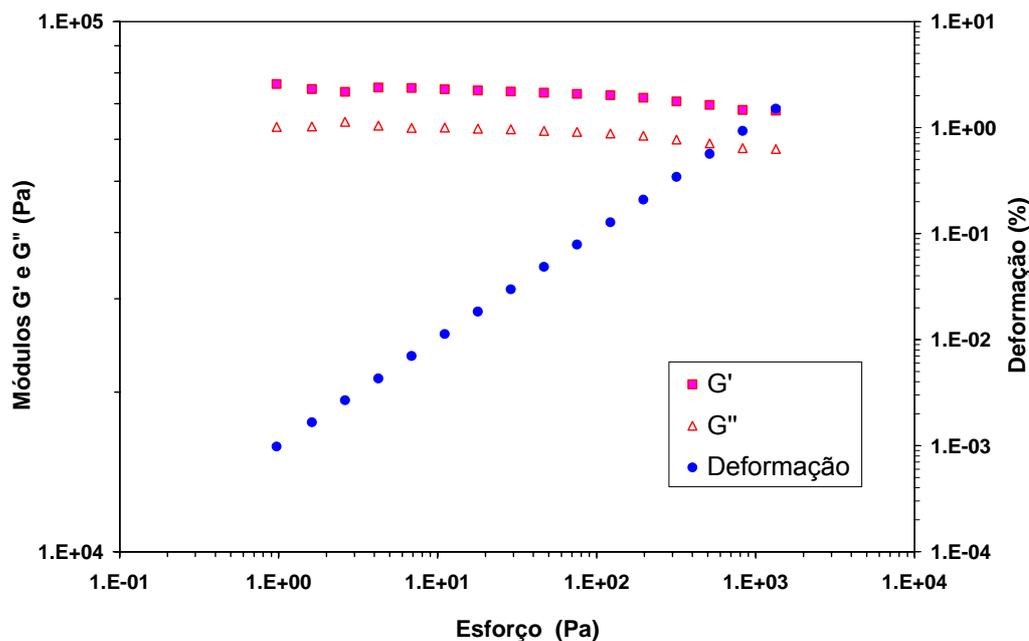


Figura 4.14: Determinação da região da reologia linear do PEAD ( $T= 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\omega=10\text{ rad s}^{-1}$ )

#### 4.4.2.1 Curva espectromecânica a $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$

A análise termomecânica do PEAD apresentada na Figura 4.11, mostrou que a  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  o polietileno de alta densidade encontra-se no estado sólido. A análise espectromecânica conduzida na mesma temperatura, confirma este resultado (Figura 4.15). De fato, podemos observar que o módulo elástico  $G'$  ( $\sim 10^8\text{ Pa}$ ) é superior ao módulo de perda  $G''$  em todo o domínio de frequência analisado. O resultado mais interessante a descrever é a diminuição dos valores dos módulos com baixa frequência de cisalhamento.

O resultado observado era esperado, pois o efeito do princípio de equivalência tempo-temperatura nos permite verificar que em baixa frequência, o polímero tem um comportamento comparável ao observado em temperatura mais alta. De fato, uma frequência baixa, que é equivalente a um tempo de análise longo, permite a medida de movimentos macromoleculares de longa amplitude como os observados a alta temperatura. Ao contrário, uma frequência reológica alta só permitirá detectar os pequenos movimentos moleculares semelhantes aos obtidos a baixa temperatura.

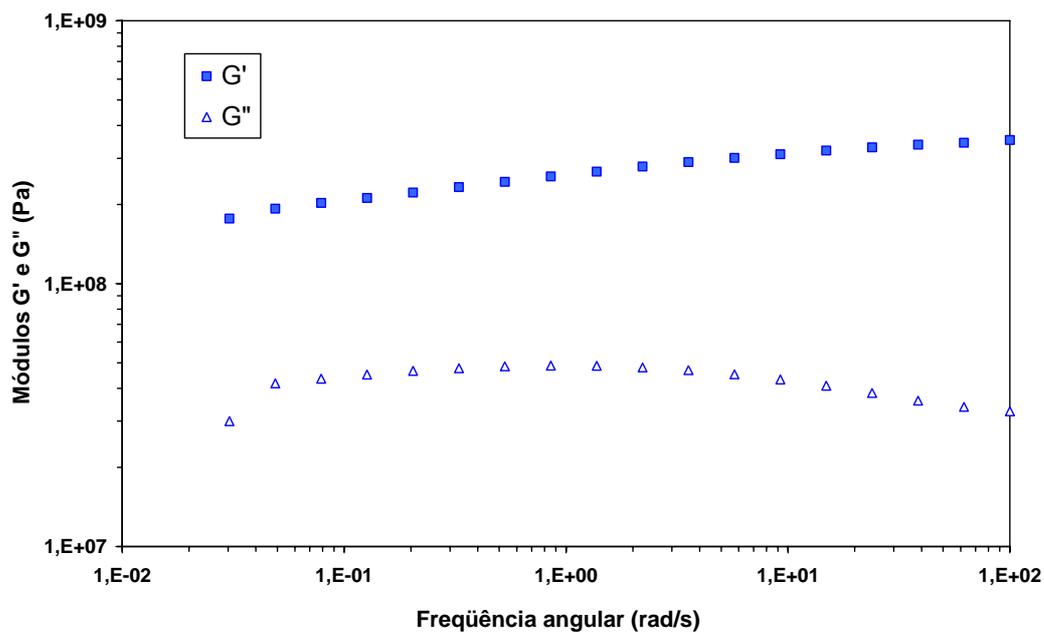


Figura 4.15: Curva espectromecânica do PEAD (T= 30 °C,  $\sigma$  =80 Pa)

Nessa mesma temperatura, o polímero tem um comportamento reológico estável. De fato, três análises reológicas consecutivas realizadas nessa temperatura mostraram uma boa reprodutibilidade das medidas científicas: os módulos encontram-se na mesma escala, como é ilustrado na Figura 4.16.

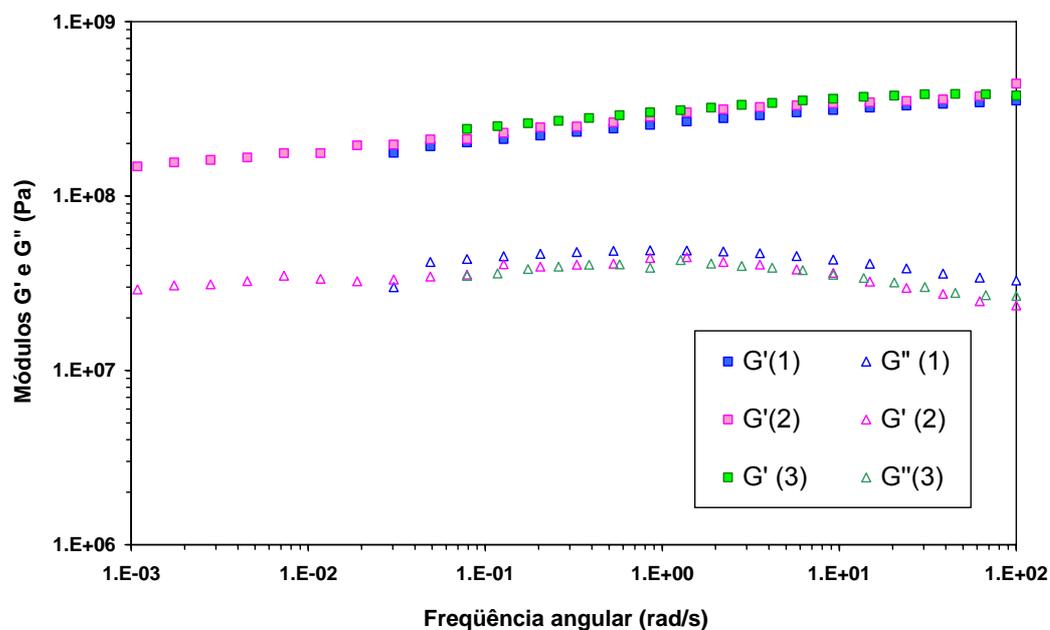
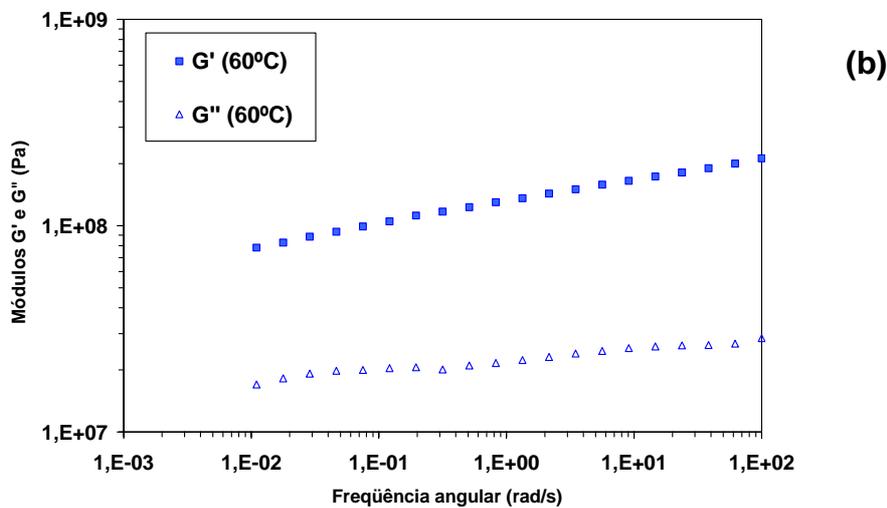
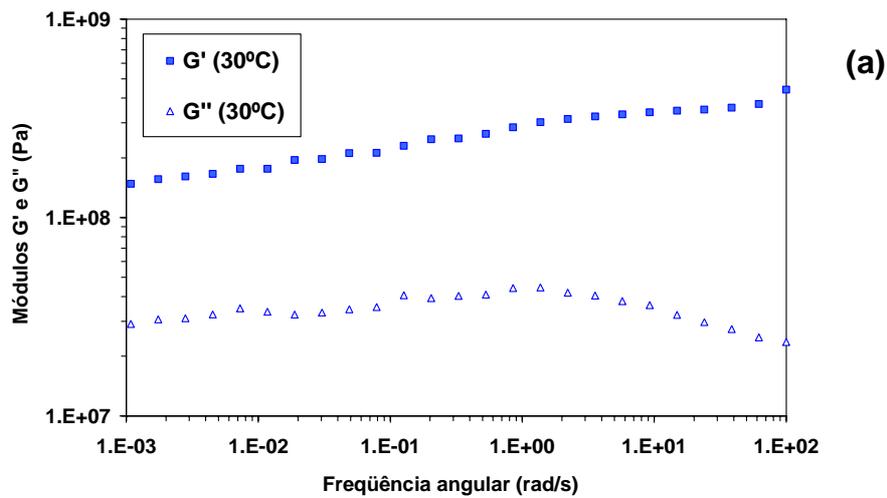
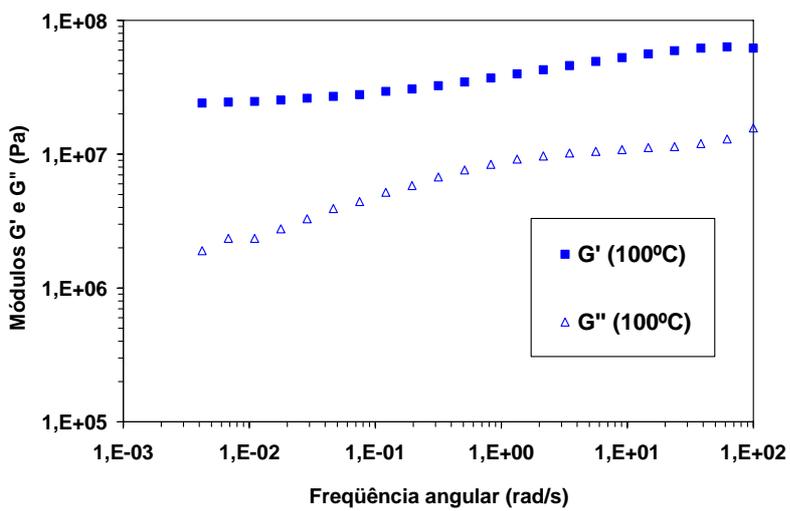
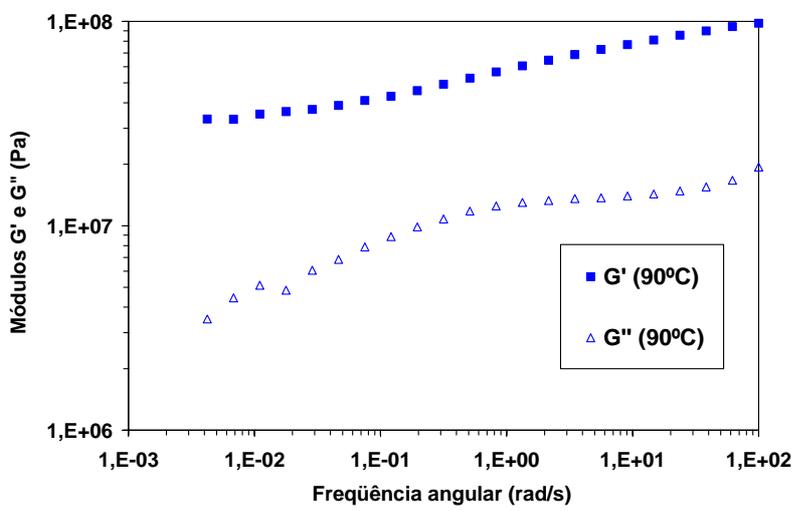
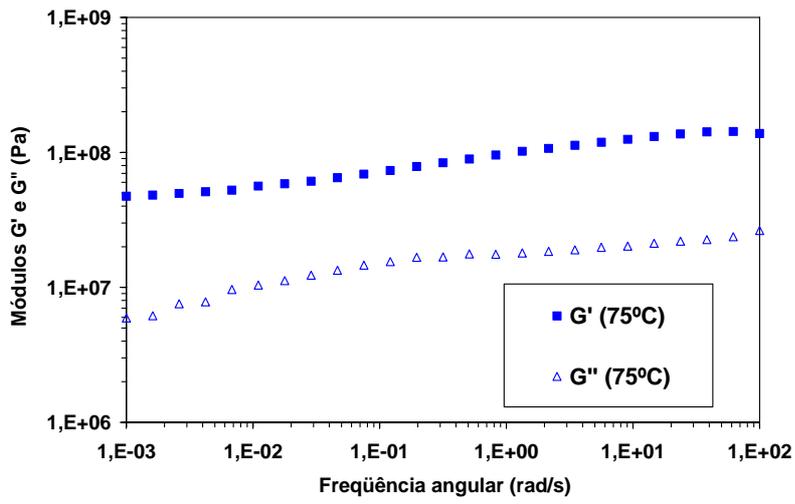


Figura 4.16: Curvas espectromecânicas do PEAD (T= 30 °C)

### 4.4.2.2 Curvas espectromecânicas entre T=60 °C e 110 °C

Nas análises feitas na faixa de temperaturas de 60 °C até 110 °C, o mesmo fenômeno descrito para a temperatura de 30 °C é observado: os módulos diminuem quando a frequência é menor (Figuras 4.17 a-f).





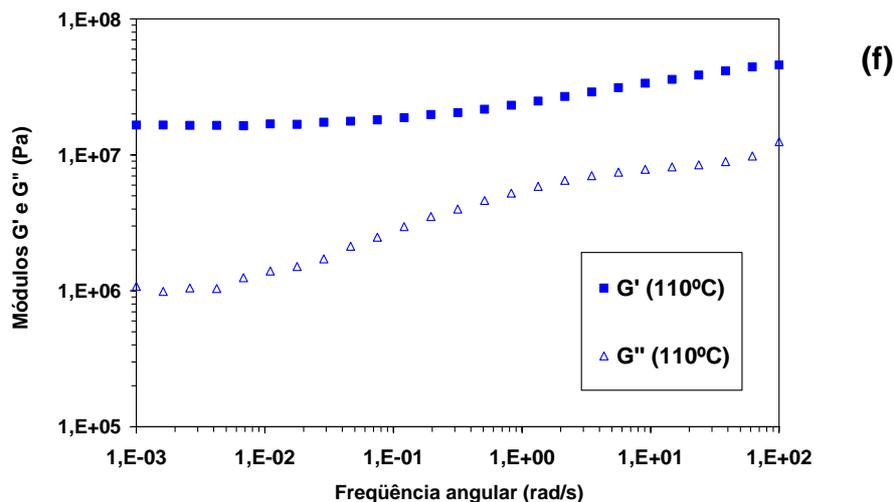


Figura 4.17: Curvas espectromecânicas do PEAD (T= 30 °C a 110 °C)

De forma geral, para uma mesma frequência, o nível dos módulos  $G'$  e  $G''$  diminui com a temperatura utilizada durante a análise espectromecânica. A Figura 4.18 mostra a diminuição do valor do módulo complexo de cisalhamento entre 30 °C e 110 °C. Este resultado está perfeitamente em acordo com as informações dadas pela análise termomecânica descrita anteriormente.

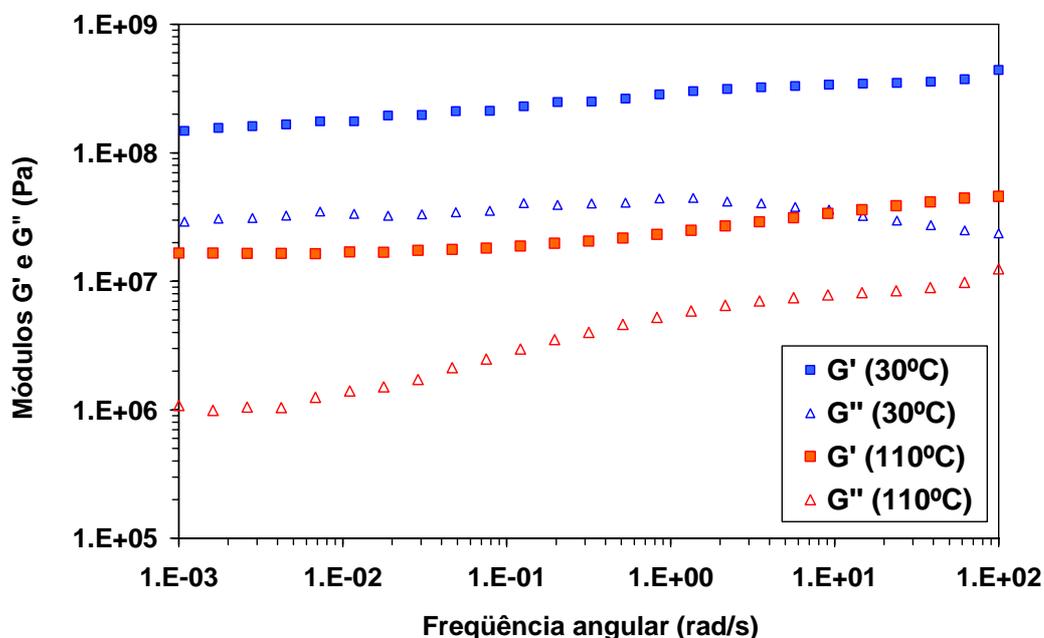


Figura 4.18: Comparação do comportamento espectromecânico do PEAD a T= 30 °C e T= 110 °C

Como mencionado anteriormente, em reologia, uma baixa da frequência da solicitação é equivalente a um aumento da temperatura.

Este princípio, denominado equivalência “tempo-temperatura” permite a construção de uma curva mestre a partir das diferentes curvas espectromecânicas feitas a várias temperaturas. Esta curva mestre necessita, em uma primeira etapa, da definição de uma temperatura de referência  $T_{ref}$ , quer dizer uma análise espectromecânica de base. Na aplicação da equivalência “tempo-temperatura”, as outras análises são transladadas ao longo do eixo das frequências até se encontrar a melhor superposição com a curva de base.

Em outras palavras, uma análise realizada a  $T > T_{ref}$  necessitará uma translação em direção das baixas frequências, entretanto uma análise conduzida a  $T < T_{ref}$  implicará um deslocamento até as frequências mais altas.

De uma maneira prática, a translação é obtida multiplicando-se a frequência do ensaio por uma fator  $a_T$  (Anexo I). De fato, as curvas espectromecânicas são todo o tempo desenhadas com uma escala temporal logarítmica. Em consequência:

$$\log(a_T \omega) = \log(a_T) + \log(\omega) \quad (1)$$

Em realidade, a mudança da densidade do polímero com a temperatura pode também induzir um ligeiro deslocamento vertical de um fator  $b_T$ . Assim,

$$\log(b_T G') = \log(b_T) + \log(G') \quad \text{e} \quad \log(b_T G'') = \log(b_T) + \log(G'') \quad (2)$$

Com a aplicação dessas regras, tentamos construir a curva mestre do PEAD entre  $T=30 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $T=110 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4.19.

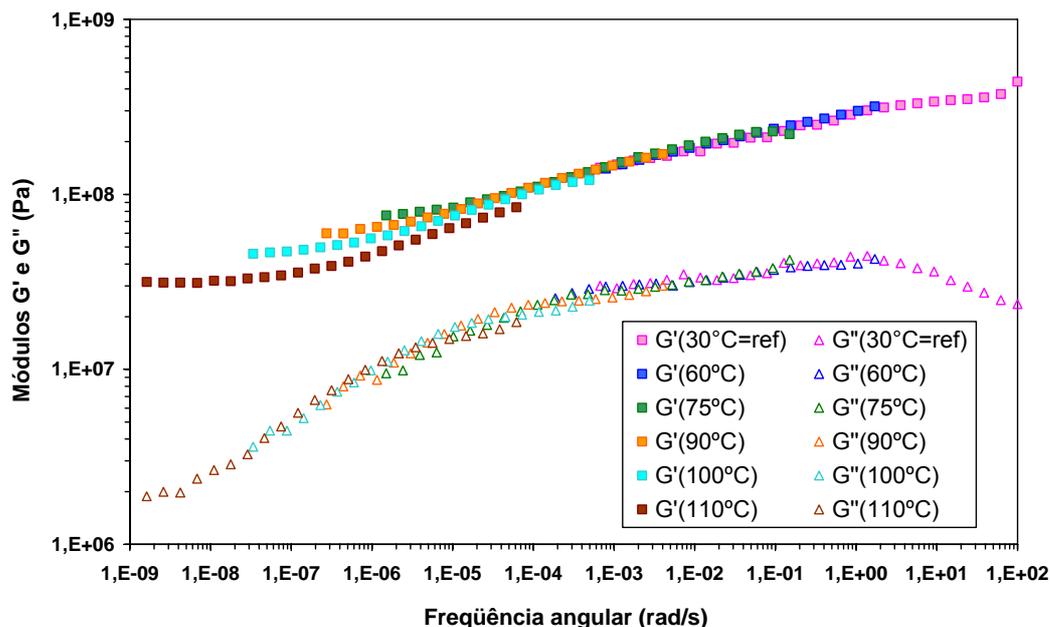


Figura 4.19: Tentativa de construção de uma curva mestra para 30 °C < T < 110 °C

A Figura precedente demonstra perfeitamente que a superposição é aceita para as temperaturas inferiores a  $T=75\text{ °C}$ . Para temperaturas  $T>75\text{ °C}$ , pode-se observar facilmente que a superposição não é possível nas duas curvas  $G'$  e  $G''$ . Este resultado parece indicar que o polímero observado não apresenta a mesma estrutura ou morfologia nestas diferentes temperaturas. A análise calorimétrica do PEAD com a temperatura permite verificar esta hipótese (Figura 4.20).

De fato, pode-se observar a presença de uma zona endotérmica ampla para  $65\text{ °C}<T<130\text{ °C}$ , característica da fusão lenta do PEAD. Assim, este fenômeno demonstra que nosso polímero apresenta uma distribuição larga de massas macromoleculares. Os resultados indicam também que a partir de  $65\text{ °C}$ , o grau de cristalinidade do PEAD diminui rapidamente. Para  $T>130\text{ °C}$ , o polímero está totalmente fundido, quer dizer é completamente amorfo.

Em conseqüência, a equivalência “tempo-temperatura” não pode ser aplicada na região térmica  $[65\text{ °C}-130\text{ °C}]$ , porque o polímero analisado não têm o mesmo nível de morfologia cristalina. A diminuição da cristalinidade pode ser verificada também com a redução da valor do módulo elástico observado na curva mestra (Figura 4.19)

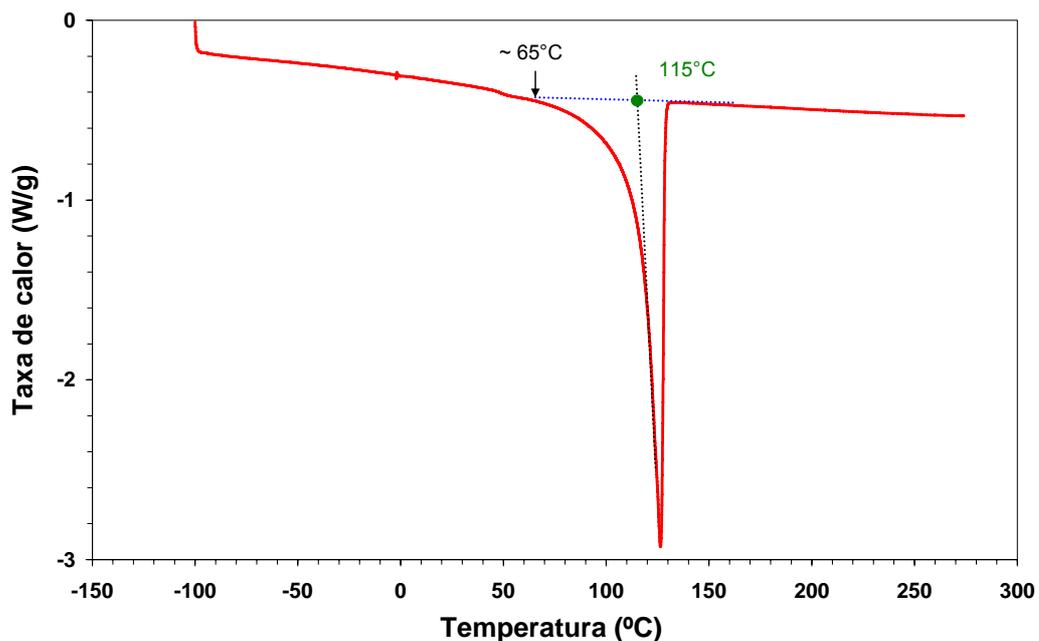


Figura 4.20: Análise calorimétrica do PEAD na região [-100 °C; 270 °C]

Além das informações anteriormente descritas, é interessante observar que a análise calorimétrica do PEAD permite confirmar diferentes resultados da análise termomecânica. Em particular, se a fusão começa lentamente a partir da 65 °C, a aceleração do fenômeno é percebida a 115 °C. Este ponto de fusão está de acordo com o valor obtido pela análise termomecânica (120°C).

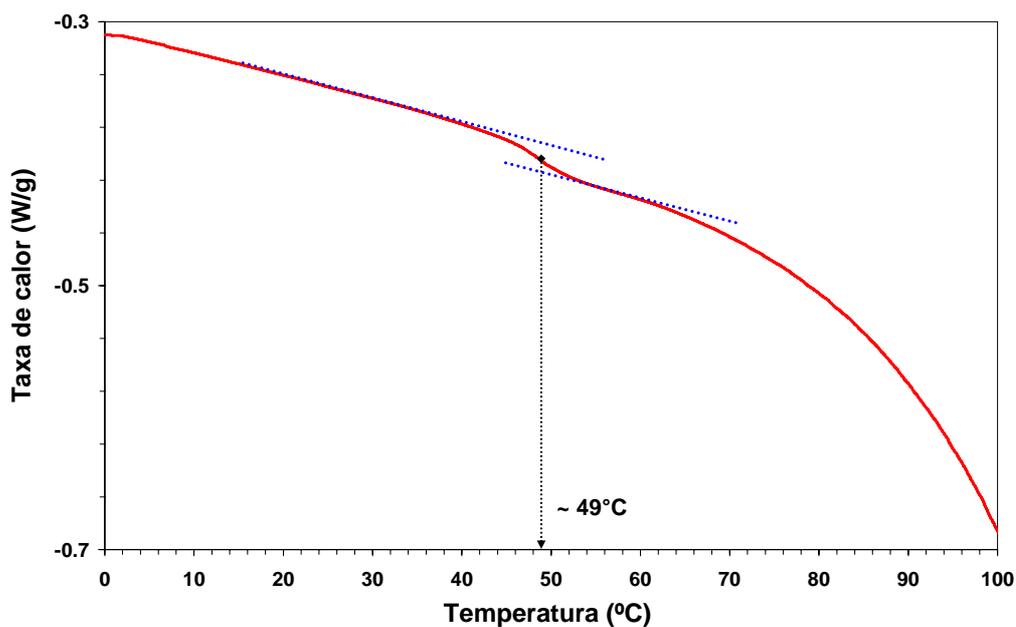


Figura 4.21: Detalhe da análise calorimétrica do PEAD na região [0°C; 100°C]

A observação mais precisa do sinal calorimétrico no domínio térmico [0 °C; 100 °C] permite encontrar outra boa correspondência dos resultados calorimétricos e reológicos (Figura 4.21). De fato, é possível ver a existência de uma discontinuidade muito nítida e que nos faz lembrar a presença de um fenômeno de transição vítrea. Esta hipótese parece válida porque nesta mesma região, a análise termomecânica mostrava a relaxação mecânica das zonas amorfas “forçadas” do PEAD, quer dizer, aquelas que estão na vizinhança das zonas cristalinas.

#### 4.4.2.3 Curvas espectromecânicas para $T > 120^{\circ}\text{C}$

Para temperaturas situadas na região endotérmica de fusão, as análises espectromecânicas do polímero, mudam rapidamente com uma alteração da temperatura. Um exemplo é apresentado na Figura 4.22, para duas temperaturas muito próximas. A  $127^{\circ}\text{C}$ , os dois componentes do módulo complexo de cisalhamento aproximam-se mais e a elasticidade ainda fica predominante, mostrando assim que o polímero não está totalmente fundido.

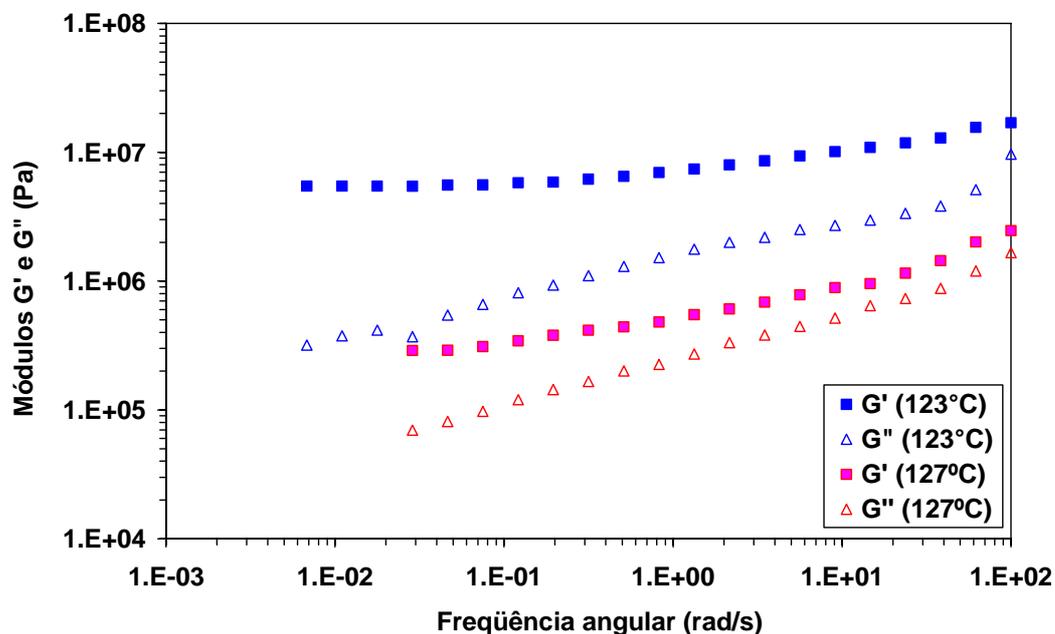


Figura 4.22: Análise comparativa dos comportamentos espectromecânicos do PEAD a  $T= 123^{\circ}\text{C}$  e  $T= 127^{\circ}\text{C}$

A 130 °C, o aspecto geral das curvas é muito diferente (Figura 4.23). A curva do módulo de armazenamento  $G'$  cruza a curva do módulo de perda  $G''$ . O ponto de interseção observado à frequência angular  $\omega_c$  permite a definição do tempo de relaxação terminal  $\tau$  do polímero com  $\tau = 1/\omega_c$ .

Este ponto particular define o limite entre as duas regiões. A alta frequência  $\omega$ , o aspecto elástico é mais importante que a contribuição viscosa, o polímero está na região borrachosa. A baixa frequência, ou seja para  $\omega < \omega_c$ , o polímero está na região de fluxo.

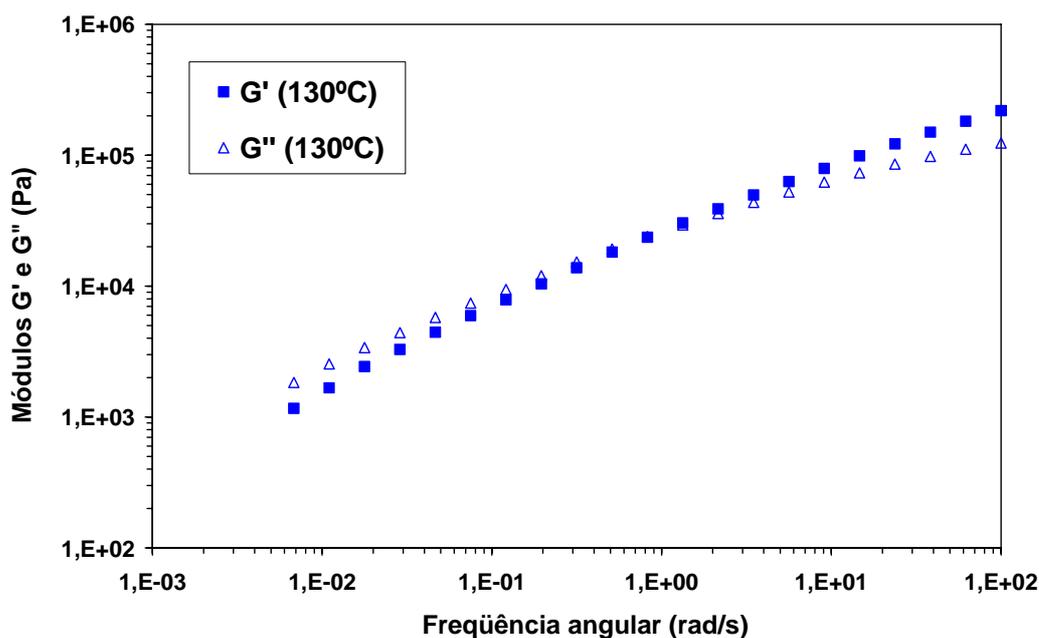


Figura 4.23: Análise espectromecânica do PEAD à 130 °C

Quando a temperatura aumenta mais, o cruzamento  $G'=G''$  desloca-se para frequências mais altas, isto é para tempos mais curtos. A zona de fluxo tem maior importância (Figura 4.24).

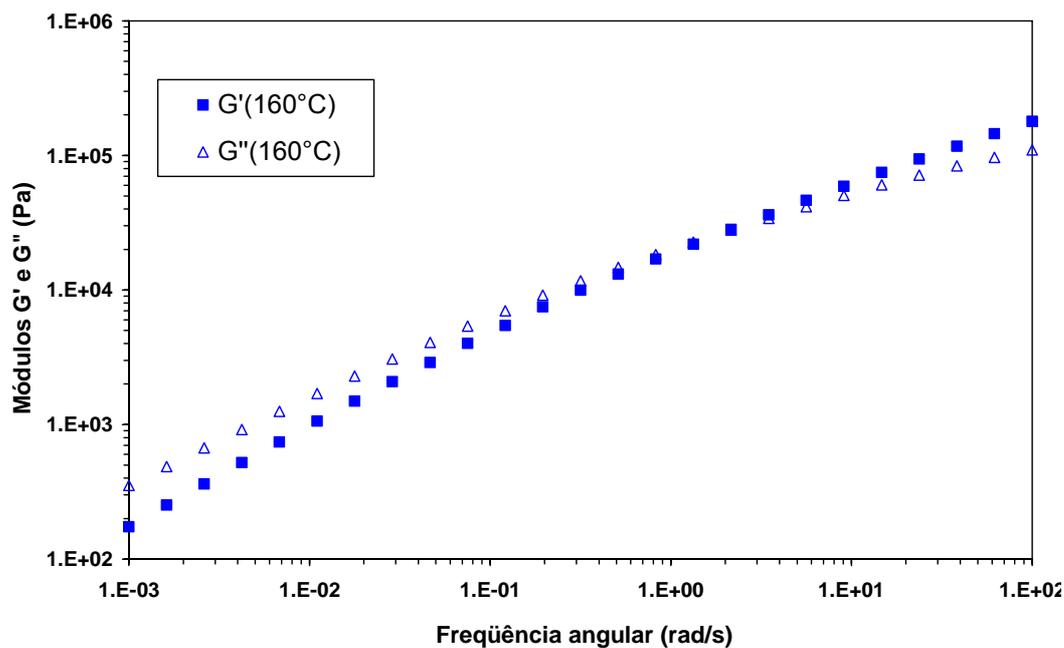


Figura 4.24: Análise espectromecânica do PEAD à 160 °C

A uma temperatura perto de 190 °C (Figura 4.25), um novo fenômeno aparece a baixas frequências: as curvas dos módulos formam um plateau quase horizontal.

Uma segunda análise conduzida sobre a mesma amostra permite entender que o polímero degrada-se pouco a pouco durante os ensaios reológicos realizados a alta temperatura.

Este fenômeno de degradação aparece em toda a região final da experiência, isto é, em baixa frequências onde o tempo de exposição térmica é importante.

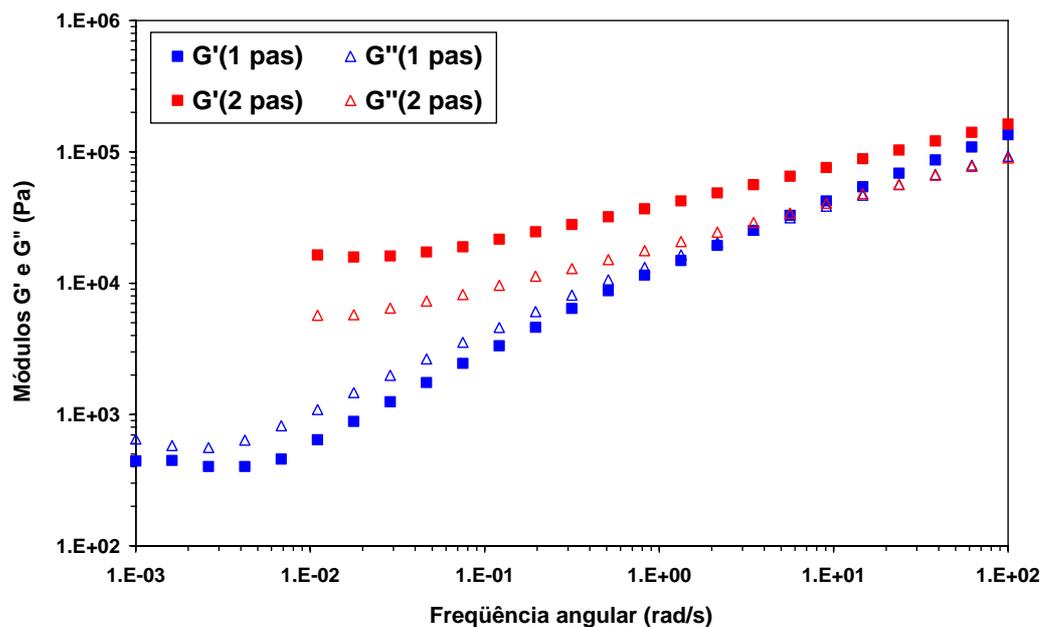


Figura 4.25: Análise espectromecânica do PEAD à 190 °C

A análise do polímero por espectroscopia infravermelho permite confirmar esta degradação (Figura 4.26). De fato, o PEAD depois das experiências reológicas a 190 °C, apresenta novas bandas de absorção características de um fenômeno de oxidação e que revelam a presença de:

1. ligações C-O à 1100-1200  $\text{cm}^{-1}$
2. unidades carbonilas (C=O) à 1700-1800  $\text{cm}^{-1}$
3. grupos hidroxilas (OH) à 3200-3500  $\text{cm}^{-1}$

De um ponto de vista mecânico, a presença de oxigênio na cadeia macromolecular do PEAD, provoca um aumento da rigidez do polímero porque esses grupos químicos são muito mais volumosos que as ligações C-H iniciais.

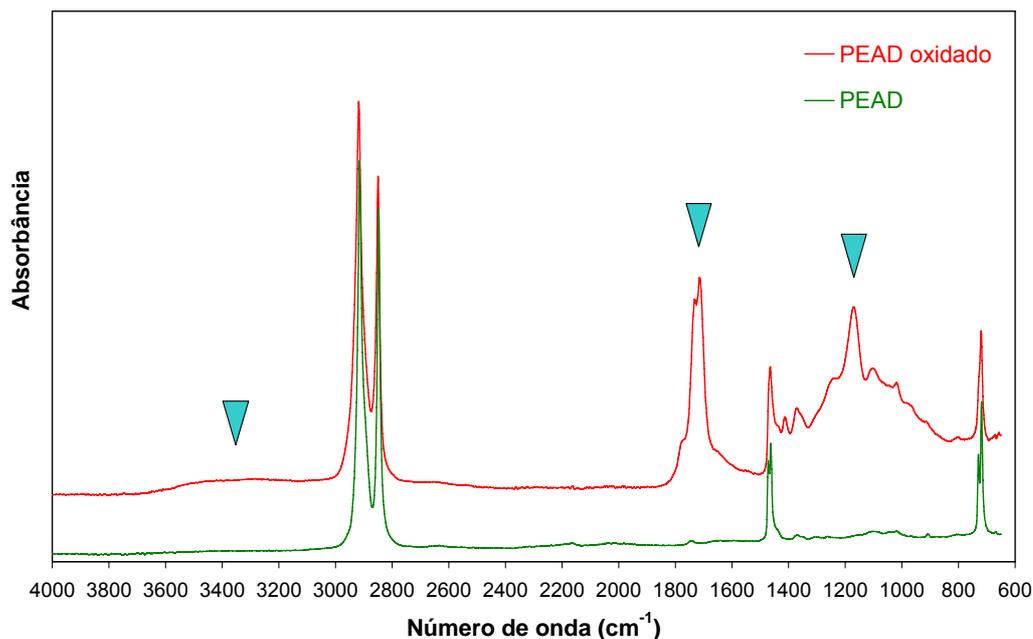


Figura 4.26: Análises Infravermelhas: efeitos da exposição termica do PEAD à 190 °C

#### 4.4.2.4

#### Curvas de equivalência tempo-temperatura na zona de fluxo

A análise DSC do PEAD, demonstra que para  $T > 130$  °C, o polímero está totalmente no estado fundido. Todas as cadeias apresentam então uma morfologia amorfa e um aumento de temperatura só produzirá uma melhor mobilidade macromolecular. Consequentemente, a equivalência “tempo-temperatura” introduzida anteriormente pode ser aplicada outra vez entre 130 °C e 190 °C, com a condição expressa de retirar os pontos experimentais influenciados pela degradação.

A análise espectromecânica de referência foi escolhida à 130 °C. A construção da curva mestre [75] foi obtida por translação das curvas espectromecânicas ao longo do eixo das freqüência (Figura 4.27).

O factor de translação “ $a_T$ ” é definido por:

$$G'(T, \omega a_T) = G'(T_{ref}, \omega) \quad ; \quad G''(T, \omega a_T) = G''(T_{ref}, \omega) \quad \text{com } a_T < 1 \text{ dado que } T > T_{ref}$$

O principal interesse desta curva mestre é de permitir o conhecimento da reposta espectromecânica do PEAD sobre um amplo domínio de freqüência, e em particular até valores de freqüência muito baixas, sem risco de degradação térmica.

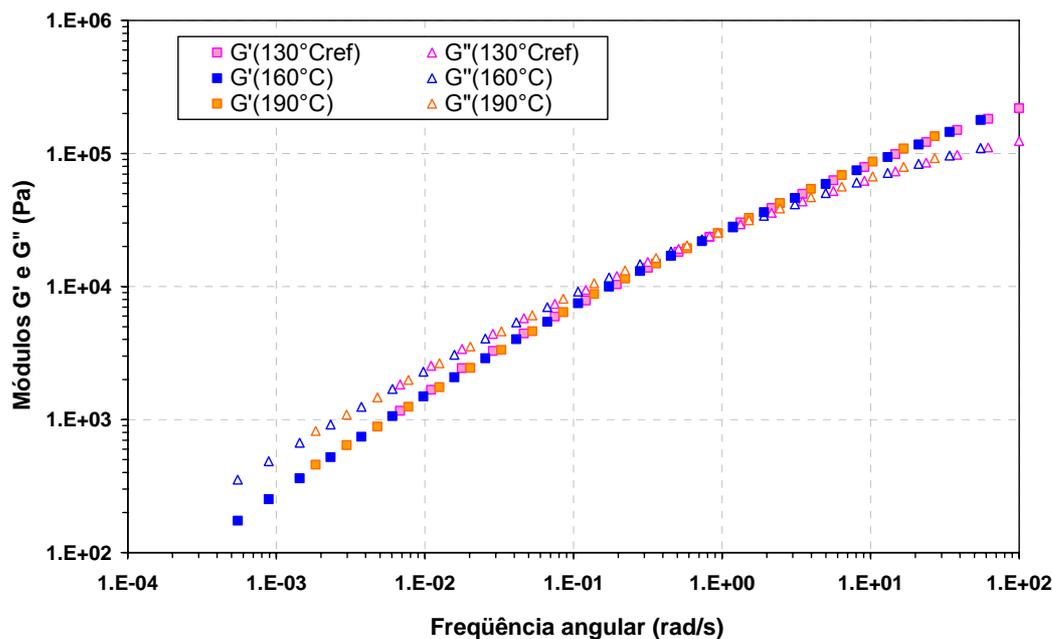


Figura 4.27: Curva mestre do PEAD na zona de fluxo (Tref=130 °C)

No estado fundido muitos polímeros apresentam um comportamento viscoelástico que pode ser descrito pelo modelo analítico de Maxwell (Anexo I), constituído pela associação em série de uma mola e um amortecedor. Esse modelo propõe que os módulos viscoelásticos podem ser descritos pelas equações teóricas:

$$G' = \frac{G_0 \omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \tag{3}$$

$$G'' = \frac{G_0 \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \tag{4}$$

onde:  $G_0$  é a amplitude do módulo de cisalhamento,

$\tau$  é o tempo terminal de relaxação,

$\omega$  é a frequência angular,

$\eta_0 = G_0 \tau =$  viscosidade no estado fundido.

Se deduz das formulas precedentes que a baixa frequência:

$$\log G' \sim 2 \log \omega + \log G_0 \tau^2$$

$$\log G'' \sim \log \omega + \log G_0 \tau$$

Consequentemente, um polímero que obedece ao modelo do Maxwell apresentará, em representação log-log e a baixa frequência, curvas  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$  que serão retas de inclinações 2 e 1, respectivamente.

No caso do PEAD estudado, as inclinações das curvas  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$  são menores que os valores propostos pelo modelo de Maxwell. Em outras palavras este modelo simple não permite a descrição do comportamento espectromecânico do polietileno caracterizado. Isto demonstra outra vez que nosso PEAD é feito de cadeias macromoleculares de pesos muito diferentes. Ou seja, apresenta uma distribuição ampla de pesos moleculares [76, 77].

O traçado da viscosidade imaginária ( $=G''/\omega$ ) em função da viscosidade real ( $G'/\omega$ ) em uma representação Cole-Cole confirma este último resultado. De fato, no caso de polímeros monomoleculares, o gráfico obtido é um segmento de círculo centrado sobre o eixo horizontal. Nosso caso é evidente que o centro do círculo é localizado muito abaixo. Isso é característico da existencia de cadeias de pesos moleculares muito diferentes[78]

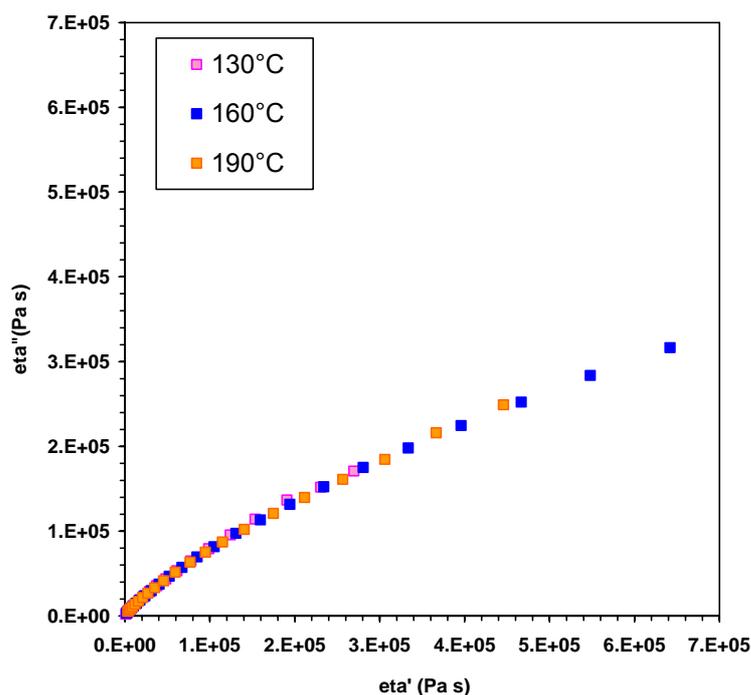


Figura 4.28: Representação da curva mestra do PEAD no diagrama Cole-Cole (Tref=130 °C)

Diferentes modelos existem para representar o comportamento espectromecânico de um polímero que apresenta uma distribuição longa de tempos de relaxação [78]. A grande maioria expressa a viscosidade complexa  $\eta^*(\omega)$  no lugar do módulo complexo de cisalhamento, mas as duas quantidades são relacionadas por:

$$G^*(\omega) = \frac{\eta^*(\omega)}{j\omega}.$$

1. A primeira possibilidade consiste em utilizar a associação de modelos do tipo Cole-Cole. Em geral, o uso de 2 termos pode ser suficiente. Assim:

$$\eta^*(\omega) = \frac{\eta_1}{1 + (j\omega\tau_1)^{\alpha_1}} + \frac{\eta_2}{1 + (j\omega\tau_2)^{\alpha_2}} \quad (5)$$

onde:

$\eta_1$  e  $\eta_2$  são as viscosidades limites

$\tau_1$  e  $\tau_2$  são os tempos de relaxação.

$\alpha_1$  e  $\alpha_2$  são os índices de distribuição.

O resultado está apresentado na Figura 4.29 e já pode ser qualificado de satisfatório. Os melhores parâmetros do modelo são:

$$\eta_1 = 1.04 \cdot 10^5 \text{ Pa s} ; \tau_1 = 9 \text{ s} ; \alpha_1 = 0.61$$

$$\eta_2 = 1.12 \cdot 10^6 \text{ Pa s} ; \tau_2 = 1612 \text{ s} ; \alpha_2 = 0.58$$

$$\text{coeficiente de correlação } r = 0.994$$

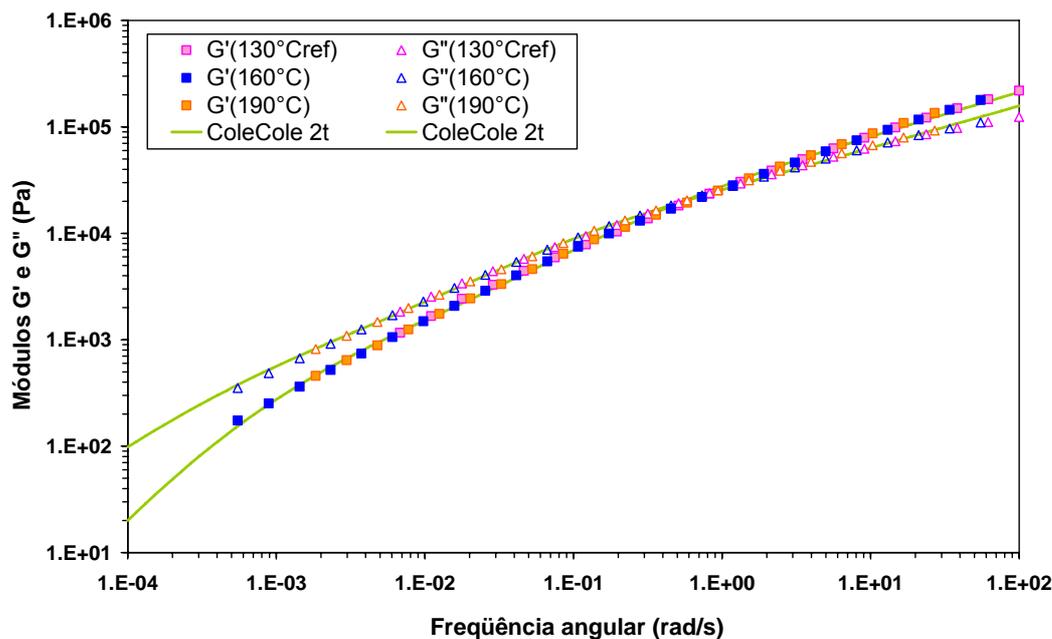


Figura 4.29: Curva mestre do PEAD: aplicação do modelo a de Cole-Cole (Tref=130 °C)

2. Outra opção propõe o uso de um modelo de tipo Havriliak e Negami [78]. Sua expressão é

$$\eta^*(\omega) = \frac{\eta_0}{(1 + (j\omega\tau)^\alpha)^\beta} \quad (6)$$

O resultado da aplicação desta última equação aos dados experimentais é apresentado na Figura 4.30. A relação entre o modelo e o resultado experimental é muito boa.

A estimação dos parâmetros deste último modelo produz os seguintes valores:

$$\eta_0 = 1.48 \cdot 10^7 \text{ Pa s} ; \tau = 0.046 \text{ s} ; \alpha = 0.11 ; \beta = 11.2$$

coeficiente de correlação r=0.999

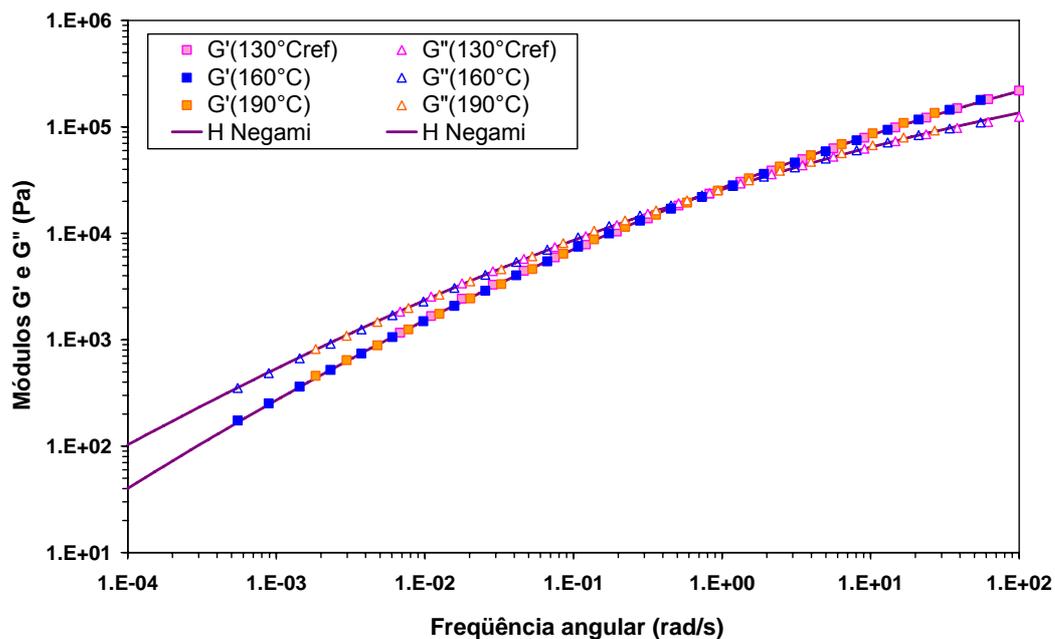


Figura 4.30: Curva mestre do PEAD: aplicação do modelo Havriliak-Negami ( $T_{ref}=130\text{ °C}$ )

## 4.5 Análises de Fluência

O emprego de tubos de plástico será uma realidade econômica e técnica em diversas aplicações de engenharia se os tubos poliméricos tiverem a capacidade de combinar uma boa resistência química com estabilidade mecânica. Consequentemente, no âmbito de nossa pesquisa é indispensável conhecer o comportamento mecânico do polietileno após longo tempo de solicitação.

Mais particularmente, para avaliar o comportamento dinâmico-mecânico do PEAD serão usados ensaios de fluência mecânica. Esta experiência consiste em registrar ao longo do tempo e a uma temperatura fixa, a evolução da deformação de uma amostra do material submetida a uma tensão constante.

### 4.5.1 Método de ensaio

Antigamente, este ensaio consistia em suspender uma massa à extremidade de um corpo de prova. Durante este ensaio de tração, a mudança das dimensões do corpo de prova era medida regularmente; mas isso não

oferecia uma boa precisão do resultado porque era baseado sobre uma metodologia “manual”.

Agora, é mais prático e confiável programar uma análise de fluência usando um reometro com tensão imposta. Este aparelho impõe ao corpo de prova uma tensão constante  $\sigma_0$  e faz a medida contínua da deformação resultante  $\gamma(t)$  ao longo do tempo.

O modo de manipulação dessa análise está detalhado no Anexo I.

Uma experiência de fluência necessita uma temperatura e uma tensão fixas em relação ao tempo. Os parâmetros empregados para realizar as diferentes análises de fluência foram os seguintes:

1. Temperaturas: 30, 50, 100 e 120 °C
2. Tensões impostas: 5 kPa, 10 kPa, 50 kPa, 0,1 MPa, 0,5 MPa, e 1 MPa.
3. Duração total da fluência: 1800 s.
4. Controle da força normal aplicada (0 N).

As análises termomecânicas do PEAD, mostraram que nesse domínio de temperatura o polietileno está no estado sólido. Portanto a geometria empregada para a realização dessa análise em nosso trabalho, foi do tipo torção retangular. As amostras utilizadas em nosso estudo têm uma espessura média de 2 mm, uma largura de 10 mm e um comprimento de 40 mm.

É importante mencionar que cada análise de fluência é seguida de uma medida de recuperação da deformação da amostra empregando uma tensão de 0 Pa.

#### **4.5.2 Análise de fluência do PEAD**

A Figura 4.31 apresenta as mudanças da deformação  $\gamma(t)$  do PEAD para diferentes valores de tensão imposta.

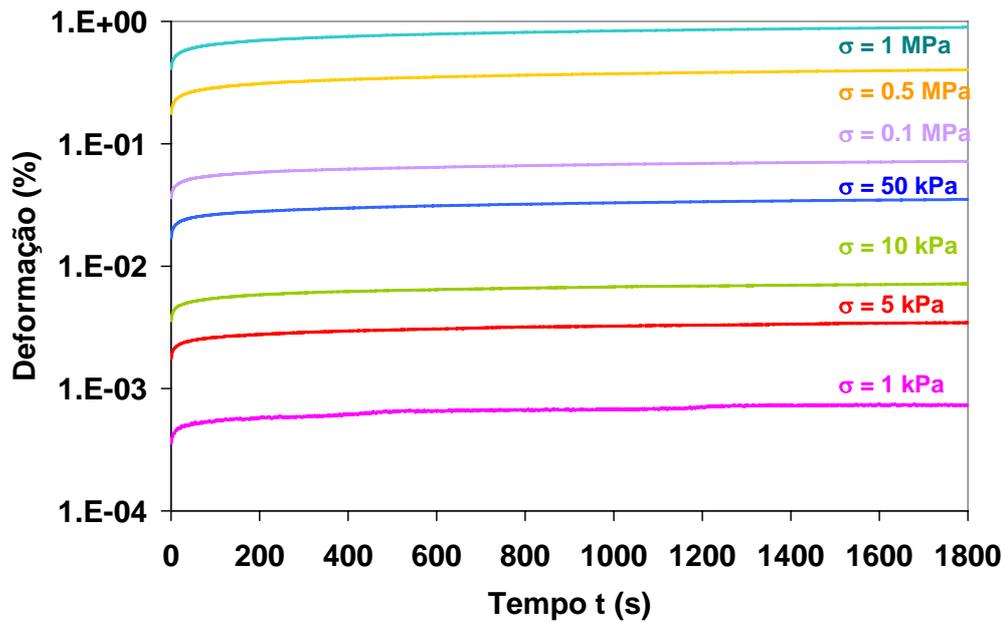


Figura 4.31: Curvas de deformabilidade do PEAD para varias tensões (T=30 °C)

Pode-se observar facilmente que a deformação aumenta regularmente com o tempo até alcançar um valor limite. Este último valor depende da tensão aplicada durante o ensaio, como afirmado pela lei de Hooke, e que demonstra que a deformação e a tensão são dois parâmetros relacionados [79].

Para avaliar a fluência do PEAD é necessário introduzir uma nova função  $J(t)$  denominada compliância (ou flexibilidade) definida por:

$$J(t) = \frac{1}{\sigma_0} \cdot \gamma(t) \quad (7)$$

As variações da função reologica  $J(t)$  do PEAD a 30 °C são apresentadas na Figura 4.32.

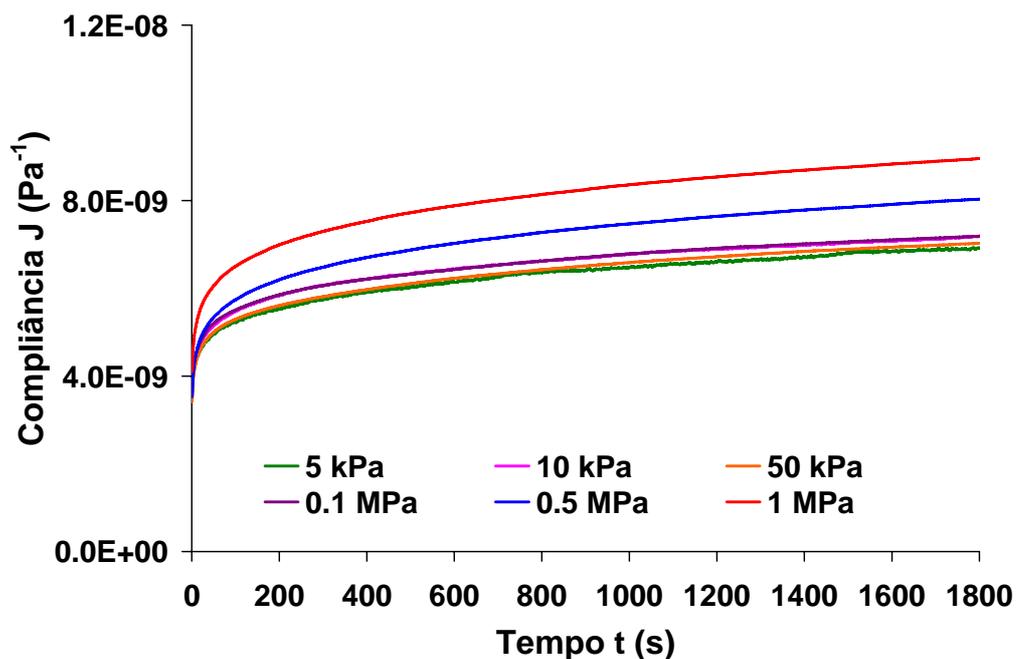


Figura 4.32: Curvas de fluência do PEAD a T=30 °C

Para pequenos valores de deformação aplicada é possível superpor as diferentes curvas  $J(t)$ . Esta região definida por  $\sigma_0 \leq 0.1$  MPa, é característica do domínio da reologia linear onde a resposta mecânica do polímero é pouco dependente da tensão imposta. Mas, para  $\sigma_0 > 0.1$  MPa, a função de fluência é mais afetada pelo valor do esforço  $\sigma_0$  aplicado durante o ensaio.

Essa nova zona de maior deformabilidade define o domínio da reologia não linear, ou seja uma região onde a deformação não aumenta linearmente com a tensão imposta.

Os mesmos fenômenos foram encontrados a maiores temperaturas. Dois exemplos são mostrados, o primeiro a T=100 °C (Figura 4.33), e o último a T=120 °C (Figura 4.34).

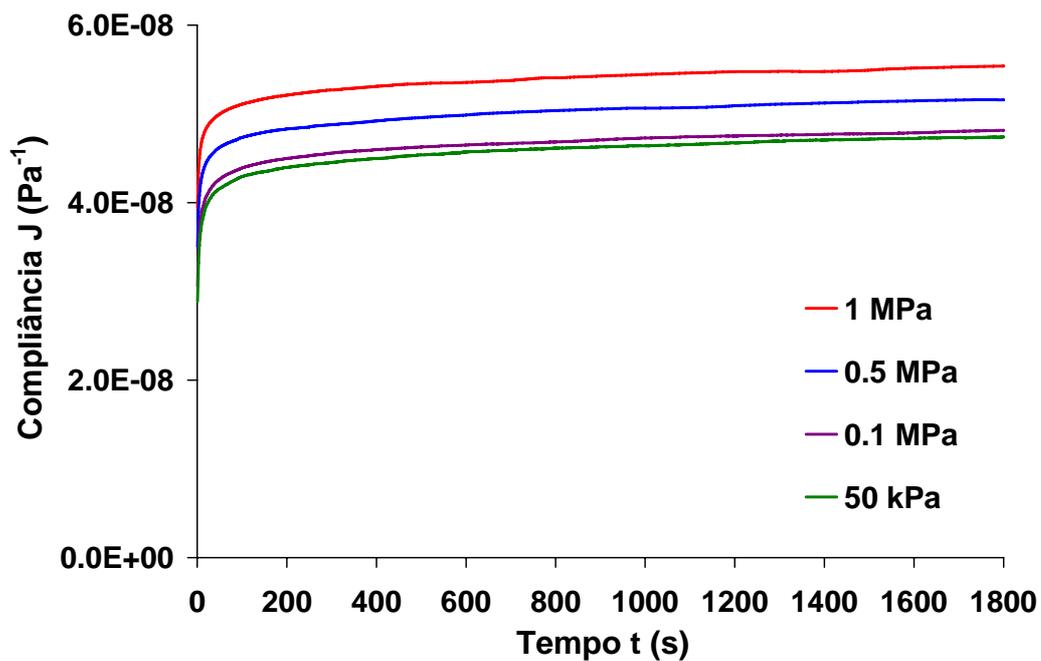


Figura 4.33: Curvas de fluência do PEAD a  $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$

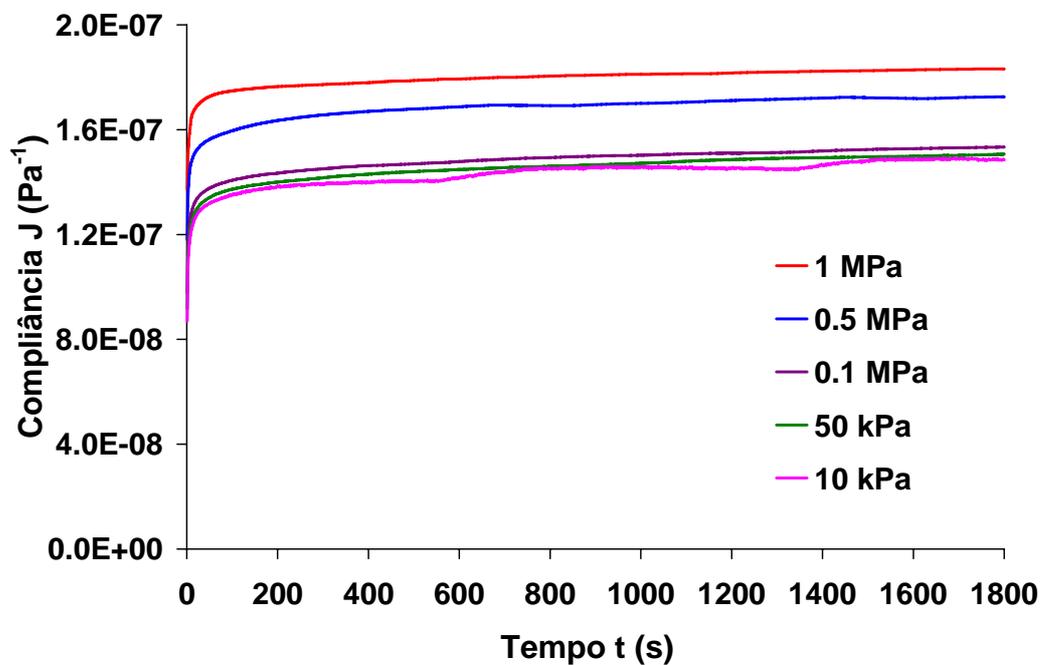


Figura 4.34: Curvas de fluência do PEAD a  $T=120\text{ }^{\circ}\text{C}$

O valor crítico da tensão que define o limite entre o domínio da reologia linear e não linear parece pouco afetado pelo aumento da temperatura.

Mas, a representação gráfica das curvas de fluência a um mesmo esforço e a diferentes temperaturas mostra que o polímero é mais flexível a medida que a temperatura aumenta. As Figuras 4.35 a 4.37, ilustram este fenômeno para diferentes esforços impostos.

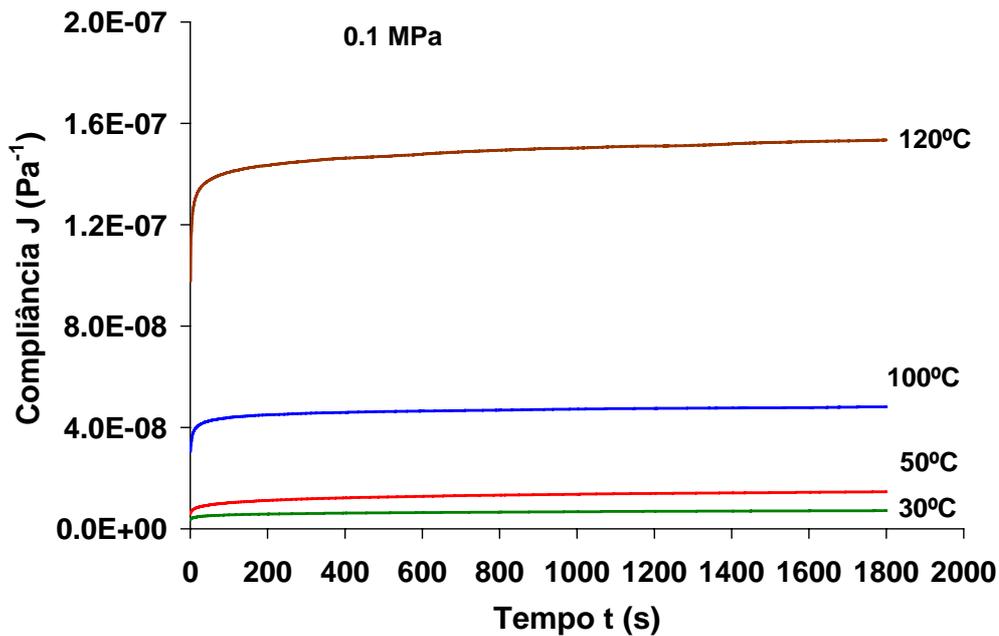


Figura 4.35: Efeitos da temperatura nas curvas de fluência do PEAD com  $\sigma_0 = 0.1$  MPa

Observamos claramente que um mesmo aumento de temperatura não produz os mesmos efeitos sobre a flexibilidade do PEAD.

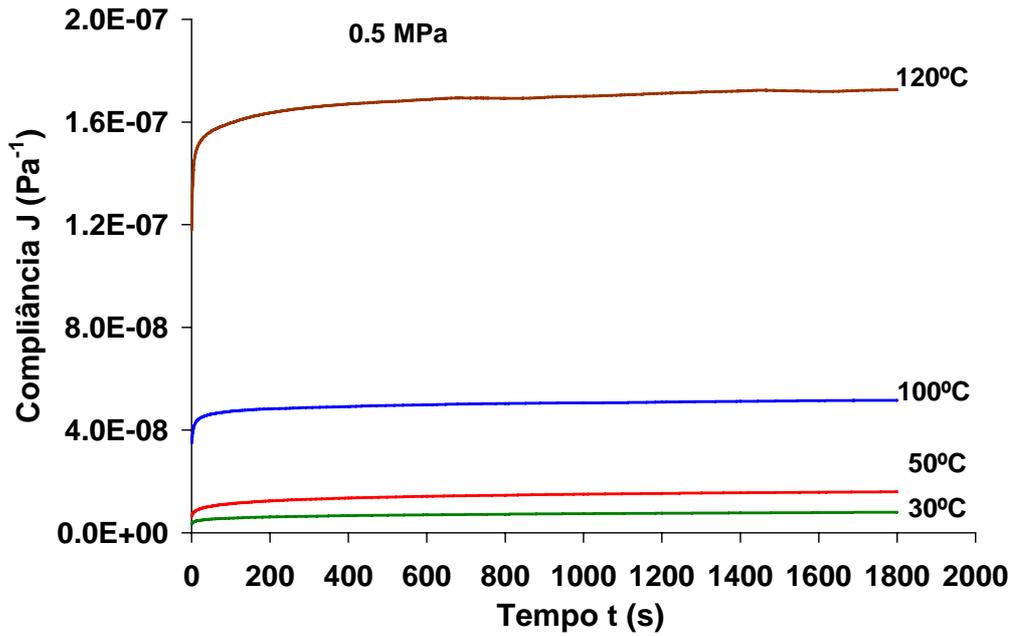


Figura 4.36: Efeitos da temperatura nas curvas de fluência do PEAD com  $\sigma_0 = 0.5 \text{ MPa}$

Entre 30 e 50 °C ( $\Delta T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ), a flexibilidade do PEAD aumenta ligeiramente, mas seu aumento é mais marcado entre 100 e 120 °C. Este fenômeno é devido a que nesta faixa de temperatura o polímero está perto de seu ponto de fusão.

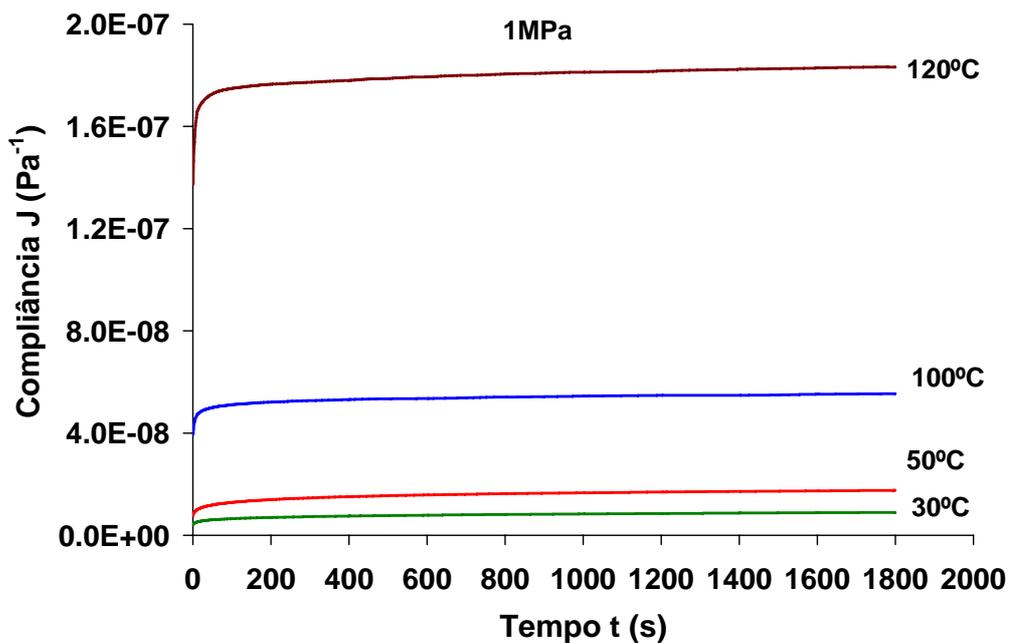


Figura 4.37: Efeitos da temperatura nas curvas de fluência do PEAD com  $\sigma_0 = 1 \text{ MPa}$

### 4.5.3 Modelização da fluência do PEAD

Como visto anteriormente, o comportamento reológico dos polímeros pode ser descrito usando modelos analíticos baseados na associação em série ou em paralelo de molas e amortecedores (ver anexo I para maior detalhes).

O modelo mais simples para representar as propriedades viscoelásticas de um polímero no estado sólido é chamado modelo de Kelvin-Voigt. É constituído pela associação em paralelo de uma mola de rigidez  $G$  e de um amortecedor de viscosidade  $\eta$ . Neste modelo, a tensão total é dada pela soma das tensões nos elementos e a deformação é considerada a mesma em cada elemento do sistema.

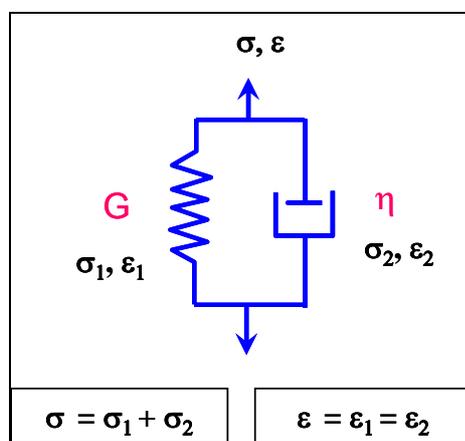


Figura 4.38: Representação analítica do modelo de Kelvin-Voigt

A equação reológica que relaciona o esforço com a deformação tem a seguinte forma:

$$\sigma = \gamma \times G + \eta \frac{d\gamma}{dt} \quad (8)$$

Em um ensaio de fluência  $\sigma = \sigma_0 = \text{constante}$  e  $\gamma = f(t)$ . A solução da equação (8) é dada por:

$$\gamma(t) = \frac{\sigma_0}{G} \left( 1 - \exp\left(-\frac{G t}{\eta}\right) \right) \quad (9)$$

A função de fluência  $J(t)$  é obtida a partir da função deformação  $\gamma(t)$  dividida por  $\sigma_0$ :

$$J(t) = \frac{1}{G} \left( 1 - \exp\left(-\frac{G t}{\eta}\right) \right) \quad (10)$$

Comparado a um sólido elástico um polímero descrito pelo modelo de Kelvin-Voigt apresentará uma “elasticidade atrasada” [80, 81, 82]. O tempo de retardo da função fluência neste modelo é igual a  $\eta/G$  (Figura 4.34).

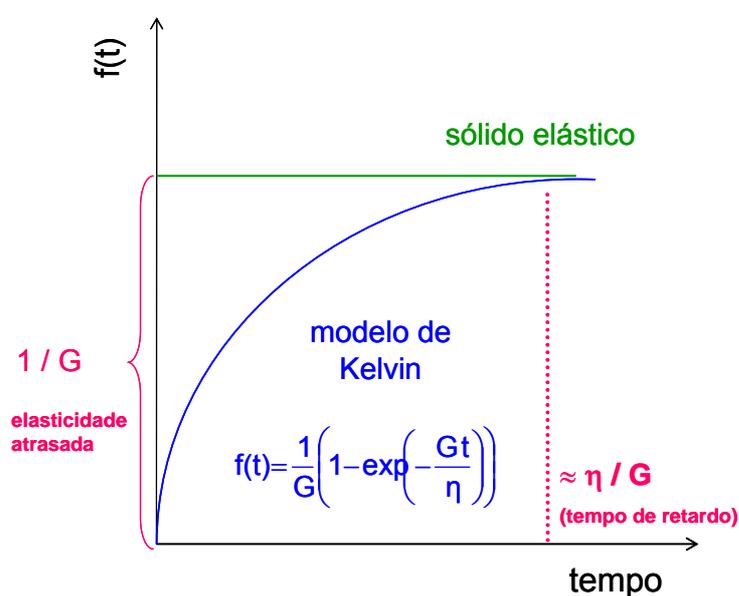


Figure 4.39: Comparação das curvas de fluência de um sólido elástico e de um material viscoelástico descrito por o modelo de Kelvin-Voigt

No caso de nossa pesquisa, tentamos aplicar esse modelo simples às curvas de fluência do PEAD. Para qualquer temperatura ou esforço estudado, o modelo não permite a descrição dos dados experimentais. Este resultado não é surpreendente pois já sabemos que o PEAD estudado apresenta cadeias moleculares de pesos moleculares muito diferentes.

Em uma segunda etapa, examinamos a possível aplicação do modelo de Kelvin-Voigt generalizado, representado pelo esquema da Figura 4.40.

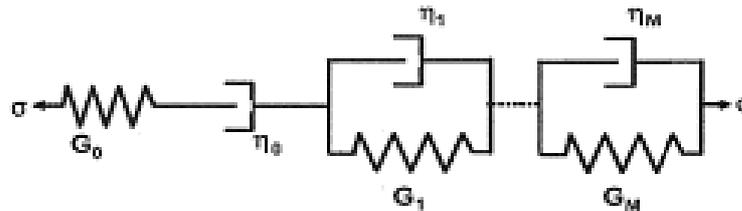


Figura 4.40: Modelo de Kelvin-Voigt generalizado

No âmbito deste modelo a função fluência é definida por:

$$f(t) = J_0 + \frac{t}{\eta_0} + \sum_{i=1}^n J_i (1 - e^{-t/\theta_i}) \quad (11)$$

$J_0$  é a compliância instantânea do material – traduz a elasticidade instantânea –  $\eta_0$  é a viscosidade limite (fluxo a tempo longo). Como o polietileno está no estado sólido podemos simplificar o modelo precedente considerando o primeiro amortecedor com uma viscosidade infinita ( $\eta_0 = \infty$ ). Assim, a equação (11) se reduz a:

$$f(t) = J_0 + \sum_{i=1}^n J_i (1 - e^{-t/\theta_i}) \quad (12)$$

No caso mais simples, este modelo só apresenta uma mola em série com uma associação paralela mola-amortecedor (quer dizer  $i=1$ ). Em outras palavras:

$$f(t) = J_0 + J_1 (1 - e^{-t/\theta_1}) \quad (13)$$

A otimização dos diferentes parâmetros do modelo (compliâncias  $J_0$  e  $J_1$ , tempo de retardo  $\theta_1$ ) permitiu obter uma melhor descrição das curvas experimentais. Um exemplo está mostrado na Figura 4.41 para a tensão imposta de 1 MPa e duas temperaturas (30 e 50 °C).

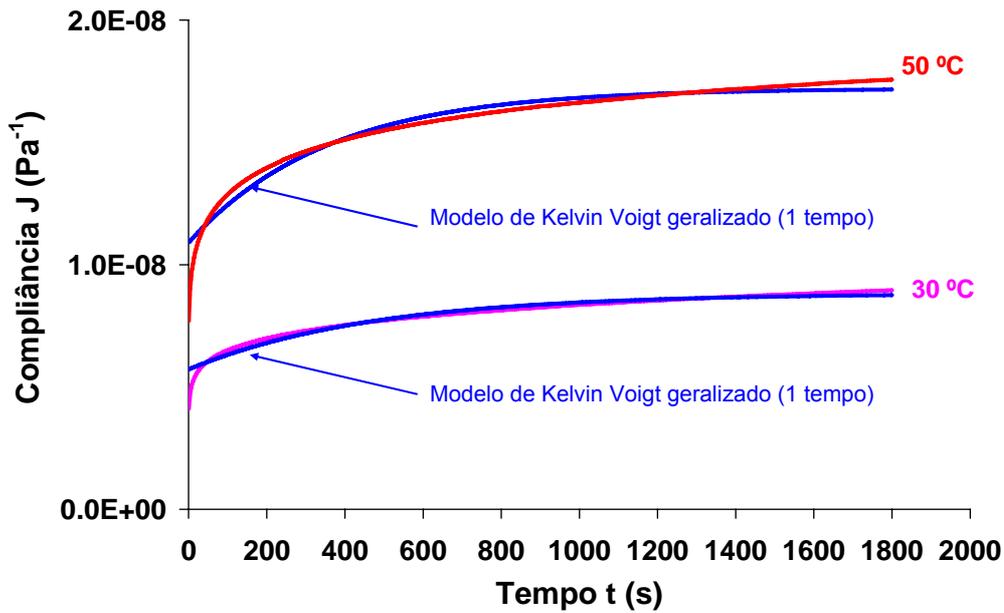


Figura 4.41: Aplicação do modelo de Kelvin-Voigt generalizado a 1 tempo.

Os valores do modelo estão reunidos na tabela 4.2 para diferentes temperaturas.

Temperatura	$J_0$ ( $\text{Pa}^{-1}$ )	$J_1$ ( $\text{Pa}^{-1}$ )	$\theta_1$ (s)
30 °C	$5.71 \cdot 10^{-9}$	$3.10 \cdot 10^{-9}$	466
50 °C	$1.09 \cdot 10^{-8}$	$6.32 \cdot 10^{-9}$	355
100 °C	$4.87 \cdot 10^{-8}$	$6.20 \cdot 10^{-9}$	308

Tabela 4.2: Parâmetros do modelo de Kelvin-Voigt generalizado a 1 tempo para  $\sigma = 1$  MPa.

Mesmo que a correspondência teoria-experiência não seja perfeita é interessante notar que o modelo produz boas tendências. Por exemplo, o tempo de retardo diminui com o aumento de temperatura. Esta evolução é lógica. De fato, a mobilidade molecular aumenta com a temperatura, isso implica uma redução do tempo característico de retardo.

Melhores resultados podem ser obtidos empregando um modelo semelhante, porém com 2 tempos. Neste caso a função fluência tem a seguinte forma:

$$f(t) = J_0 + J_1(1 - e^{-t/\theta_1}) + J_2(1 - e^{-t/\theta_2}) \quad (14)$$

Este último modelo permite uma descrição muito boa dos dados experimentais (Figura 4.42).

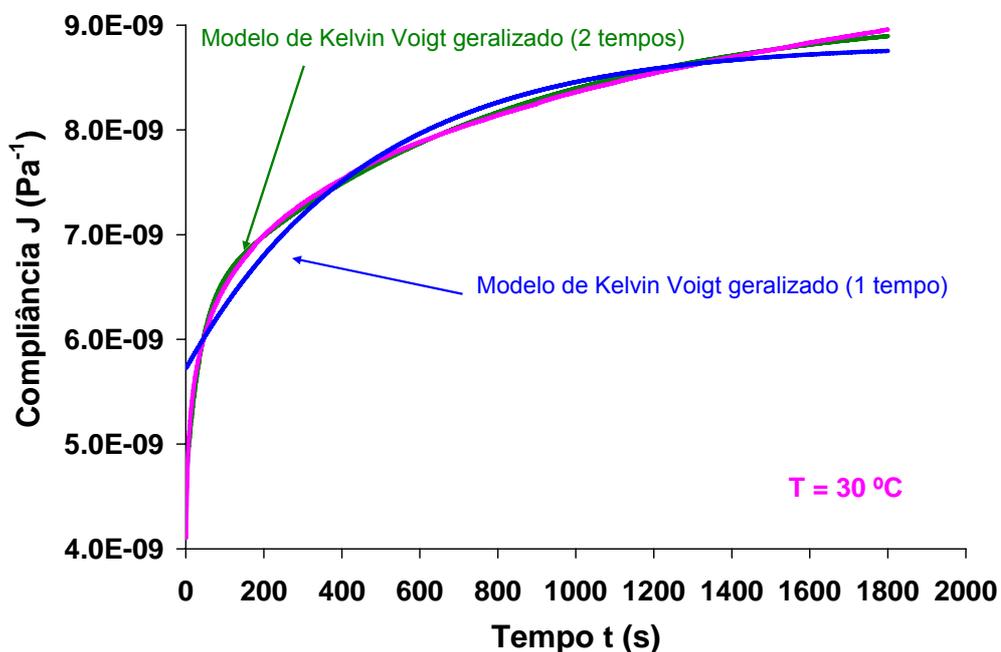


Figura 4.42: Análise comparativa dos modelos de Kelvin-Voigt generalizado a 1e 2 tempos (os dados experimentais são representados de cor rossa).

Os parâmetros relativos à otimização da curva de fluência ( $T = 30\text{ °C}$  e com um esforço de 1 MPa) estão agrupados na tabela 4.3. Nesse último modelo os dois tempos são muito diferentes. O tempo único do primeiro modelo generalizado ( $\theta_1 = 466\text{ s}$ ) está situado entre os valores de tempo do modelo generalizado a 2 tempos.

Temperatura	$J_0\text{ (Pa}^{-1}\text{)}$	$J_1\text{ (Pa}^{-1}\text{)}$	$J_2\text{ (Pa}^{-1}\text{)}$	$\theta_1\text{ (s)}$	$\theta_2\text{ (s)}$
30 °C	$4.61 \cdot 10^{-9}$	$1.74 \cdot 10^{-9}$	$2.82 \cdot 10^{-9}$	36.2	773

Tabela 4.3: Parâmetros do modelo de Kelvin-Voigt generalizado a 2 tempos para  $\sigma = 1\text{ MPa}$ .

## 4.6 Conclusão

Este capítulo permitiu a caracterização físico-química dos corpos de prova de PEAD obtidos por moldagem do tubo inicial. As análises espectroscópicas FTIR foram úteis para demonstrar que o processo empregado para a elaboração das amostras de PEAD não produziu qualquer forma de degradação. Assim, os corpos de prova apresentam características muito semelhantes as do duto industrial.

A caracterização termomecânica do PEAD moldado foi útil para determinar as temperaturas de transição vítrea ( $T_g = -128\text{ }^\circ\text{C}$ ) e de fusão ( $T_f = 130\text{ }^\circ\text{C}$ ) do polímero estudado. As experiências espectromecânicas conduzidas em uma ampla faixa de temperaturas serviram para construir a curva mestre deste PEAD e assim conhecer o comportamento viscoelástico do PEAD sobre uma ampla escala de tempo.

A análise da curva mestre indica que o polietileno estudado é constituído por cadeias de pesos moleculares muito diferentes.

A ampla distribuição dos pesos moleculares é confirmada pela modelagem das curvas de fluência com um modelo de Kelvin-Voigt generalizado.

A melhor concordância entre experiência e teoria foi obtida com uma descrição teórica a 2 tempos de retardo. O tempo curto é característico das cadeias de baixo peso molecular, enquanto o valor maior é significativo das cadeias poliméricas de maior peso molecular. Será interessante, no âmbito do capítulo IV destinado ao envelhecimento físico-químico do PEAD, examinar as mudanças dessas características reológicas em complemento às informações obtidas pelas outras técnicas (gravimetria, TGA, espectroscopia FTIR).

A confrontação dos diferentes resultados permitirá estabelecer relações estrutura-propriedades fiáveis e assim qualificar o emprego do PEAD para o transporte e a distribuição de derivados de petróleo.