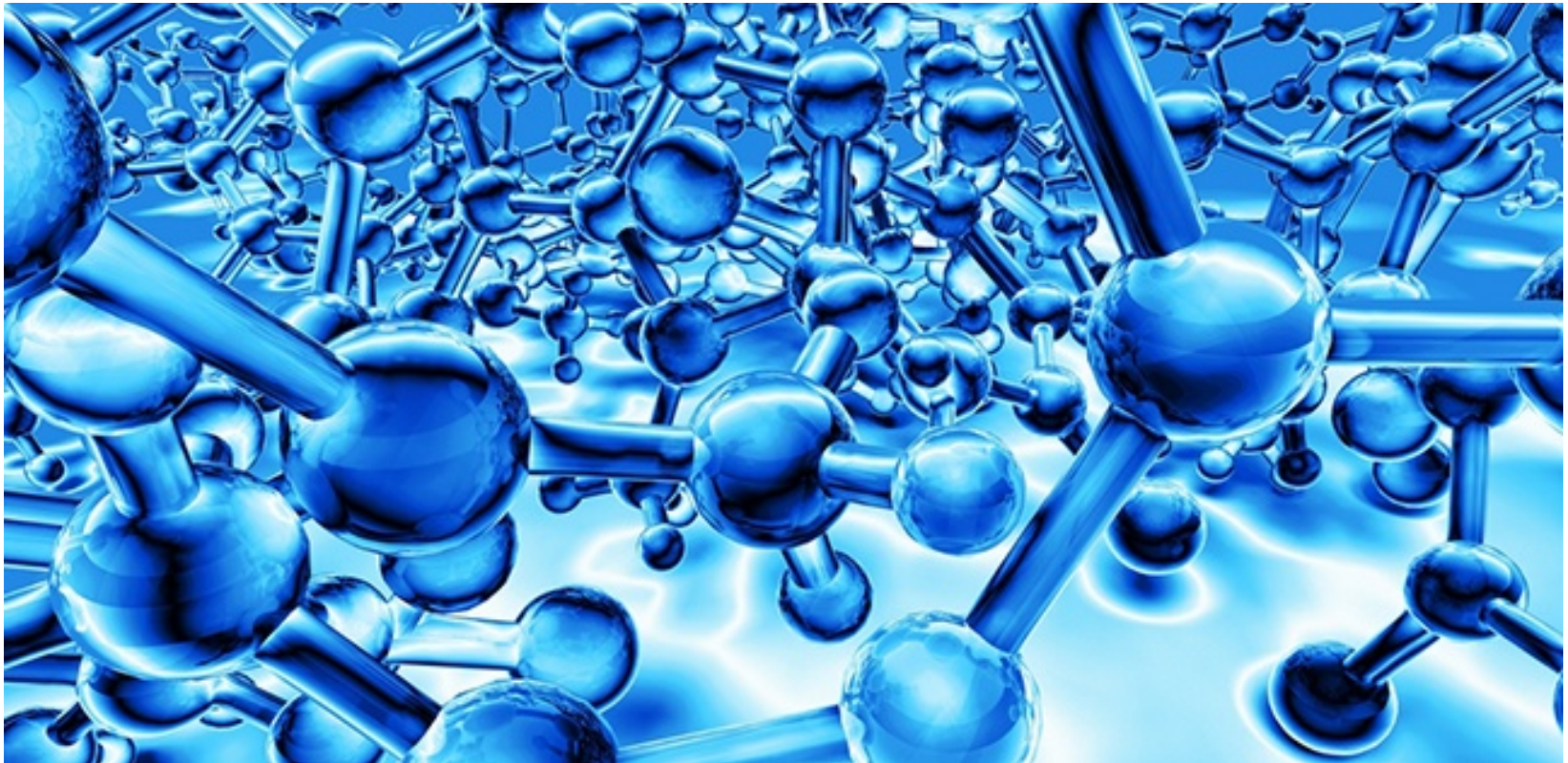


# *CM II – SMM0194 – Polímeros*

## *Parte II – Propriedades Aplicações e Processamento*





## ***Aula 06: Comportamento Mecânico dos Polímeros***

O **comportamento mecânico** dos polímeros é muito característico e determinado pelas suas estrutura molecular. Dentre os ensaios mais relevantes e comumente utilizados podemos citar os ensaios de tensão-deformação.

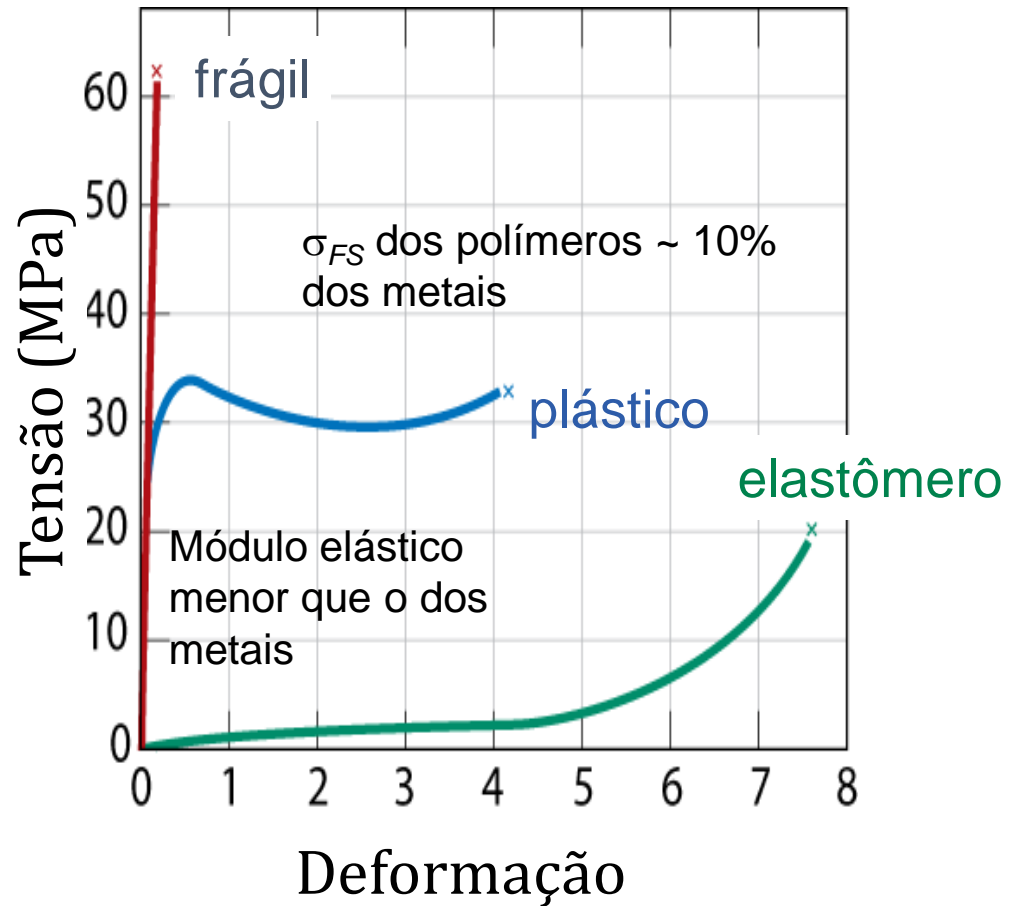
É particularmente relevante lembrar que as seguintes fatores são muito influentes sobre as propriedades mecânicas dos polímeros:

- ***Taxa de deformação***
- ***temperatura***
- ***Natureza química do ambiente (p. ex. umidade, solventes orgânicos, etc.)***

# Propriedades mecânicas dos Polímeros

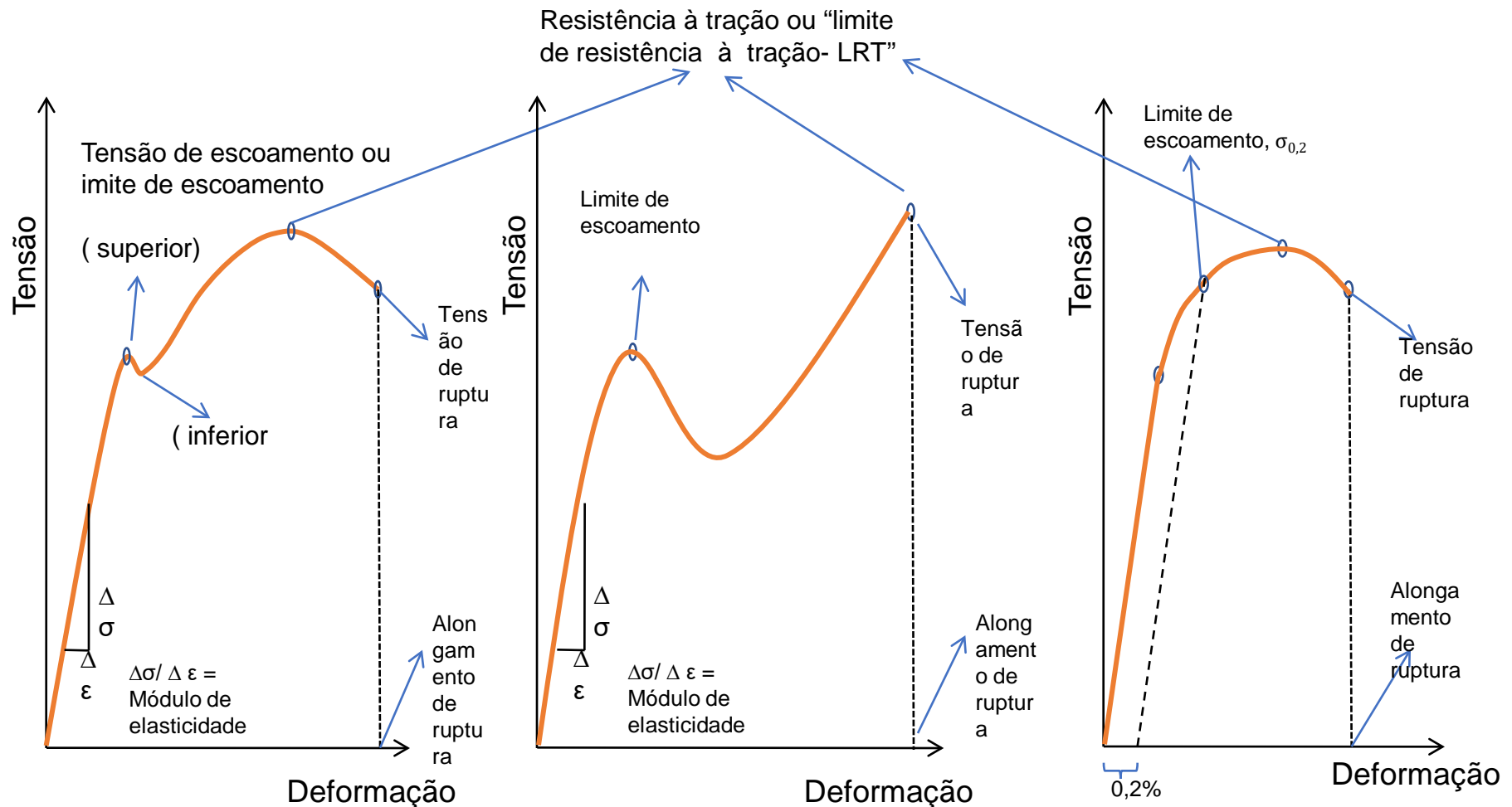
## Comportamento tensão-deformação:

Deformações de até 1000% ou maiores são possíveis, enquanto que para os metais não ultrapassam 10% em geral)

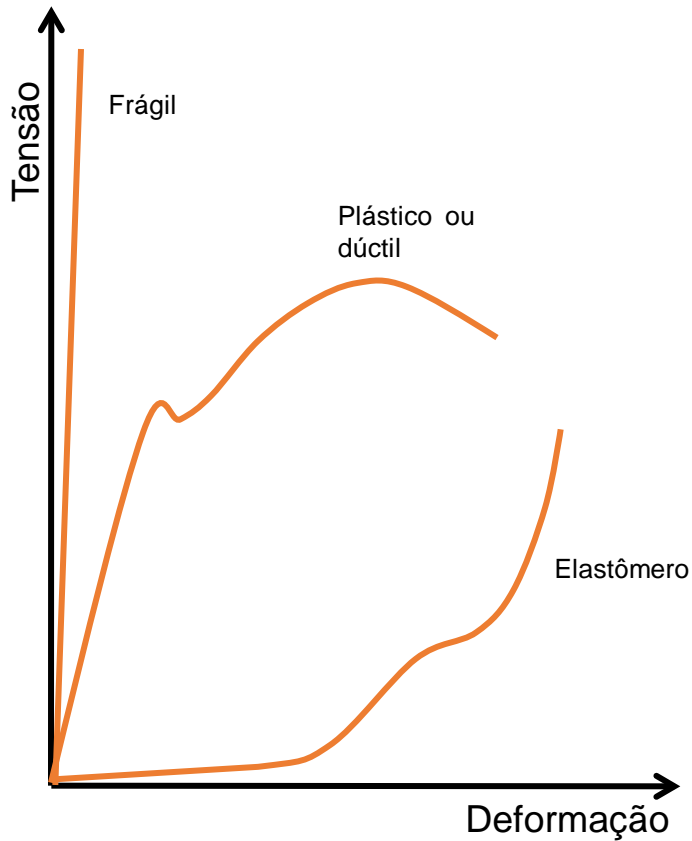


# Propriedades mecânicas dos Polímeros

## Ensaio de Tensão (curvas tensão-deformação)



**Em resumo, os dados importantes que podem ser obtidos de uma curva de tensão–deformação são:**



- **Módulo de elasticidade.  $E$  (GPa ou psi)**
- **Limite de Escoamento**
- **Limite de Resistência à tração,  $\sigma$  (pto máximo)**
- **Resistência à ruptura**
- **Deformação na ruptura,  $\epsilon$  ( $l/l_0$  ou %)**



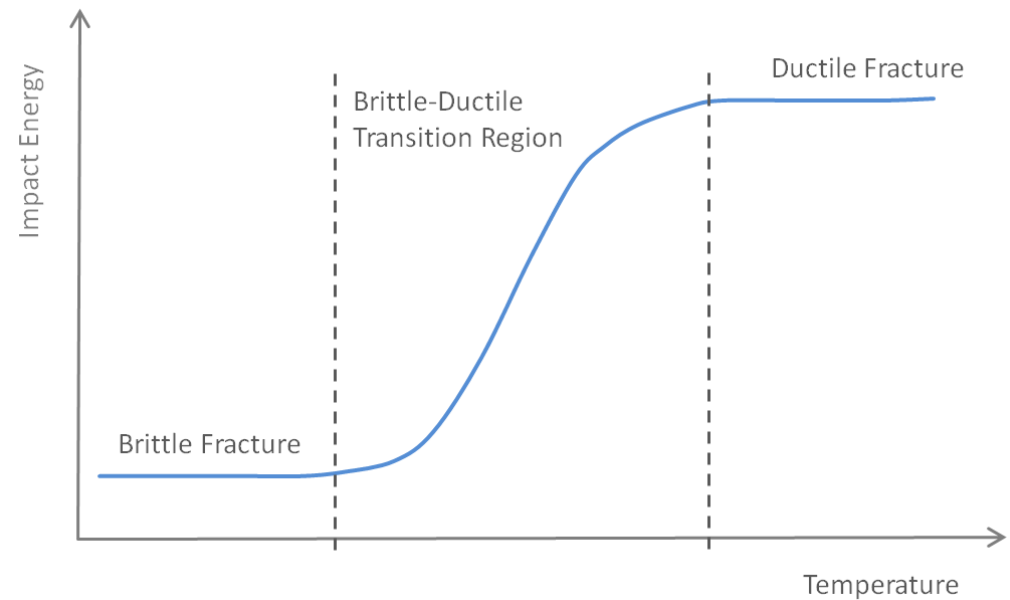
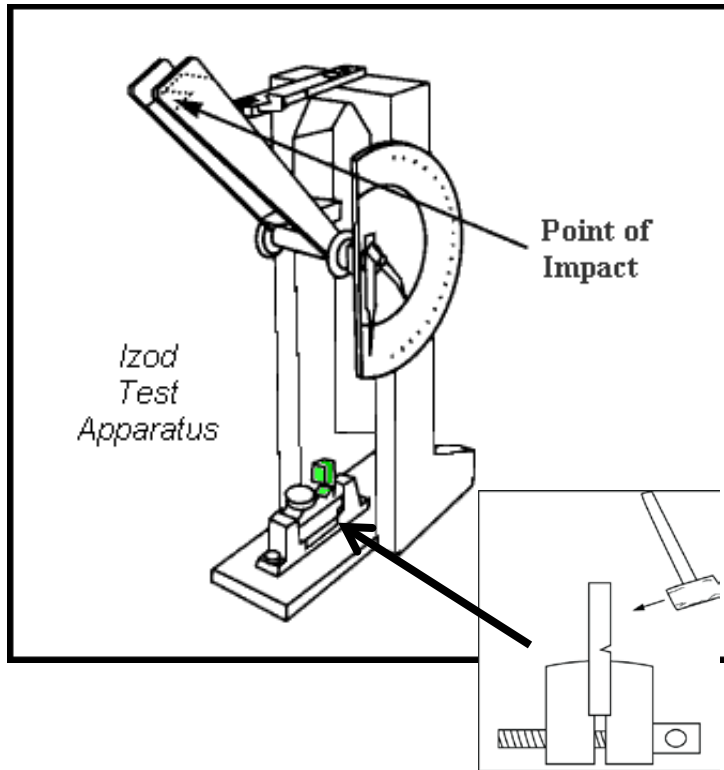
**Table 15.1 Room-Temperature Mechanical Characteristics of Some of the More Common Polymers**

<i>Material</i>	<i>Specific Gravity</i>	<i>Tensile Modulus [GPa (ksi)]</i>	<i>Tensile Strength [MPa (ksi)]</i>	<i>Yield Strength [MPa (ksi)]</i>	<i>Elongation at Break (%)</i>
Polyethylene (low density)	0.917–0.932	0.17–0.28 (25–41)	8.3–31.4 (1.2–4.55)	9.0–14.5 (1.3–2.1)	100–650
Polyethylene (high density)	0.952–0.965	1.06–1.09 (155–158)	22.1–31.0 (3.2–4.5)	26.2–33.1 (3.8–4.8)	10–1200
Poly(vinyl chloride)	1.30–1.58	2.4–4.1 (350–600)	40.7–51.7 (5.9–7.5)	40.7–44.8 (5.9–6.5)	40–80
Polytetrafluoroethylene	2.14–2.20	0.40–0.55 (58–80)	20.7–34.5 (3.0–5.0)	13.8–15.2 (2.0–2.2)	200–400
Polypropylene	0.90–0.91	1.14–1.55 (165–225)	31–41.4 (4.5–6.0)	31.0–37.2 (4.5–5.4)	100–600
Polystyrene	1.04–1.05	2.28–3.28 (330–475)	35.9–51.7 (5.2–7.5)	25.0–69.0 (3.63–10.0)	1.2–2.5
Poly(methyl methacrylate)	1.17–1.20	2.24–3.24 (325–470)	48.3–72.4 (7.0–10.5)	53.8–73.1 (7.8–10.6)	2.0–5.5
Phenol-formaldehyde	1.24–1.32	2.76–4.83 (400–700)	34.5–62.1 (5.0–9.0)	—	1.5–2.0
Nylon 6,6	1.13–1.15	1.58–3.80 (230–550)	75.9–94.5 (11.0–13.7)	44.8–82.8 (6.5–12)	15–300
Polyester (PET)	1.29–1.40	2.8–4.1 (400–600)	48.3–72.4 (7.0–10.5)	59.3 (8.6)	30–300
Polycarbonate	1.20	2.38 (345)	62.8–72.4 (9.1–10.5)	62.1 (9.0)	110–150

Source: *Modern Plastics Encyclopedia '96*. Copyright 1995, The McGraw-Hill Companies. Reprinted with permission.

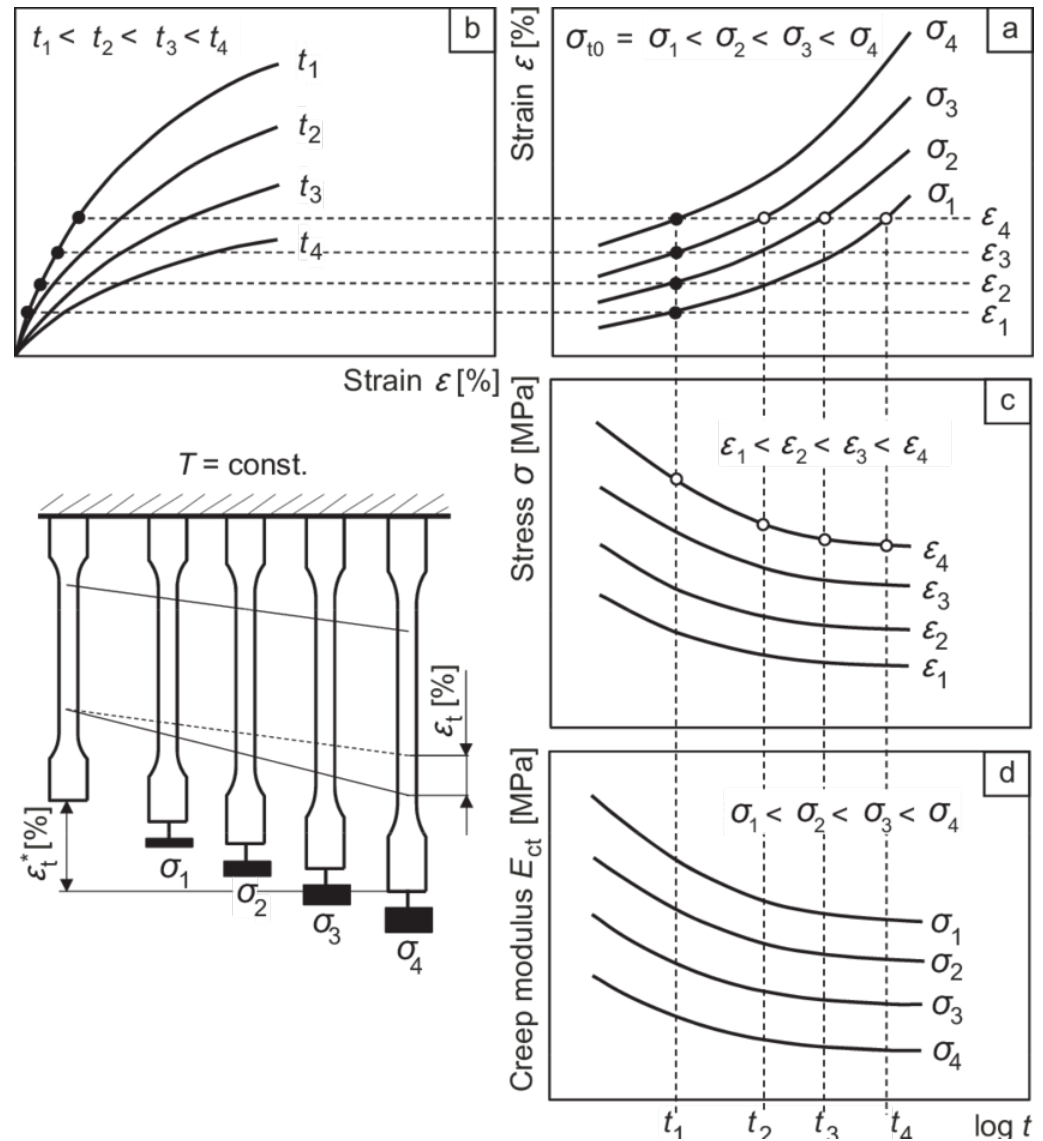
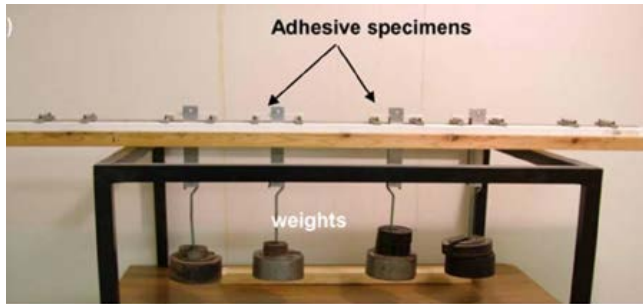
# Propriedades mecânicas dos Polímeros

## Impacto



# Propriedades mecânicas dos Polímeros

## Fluência (creep)

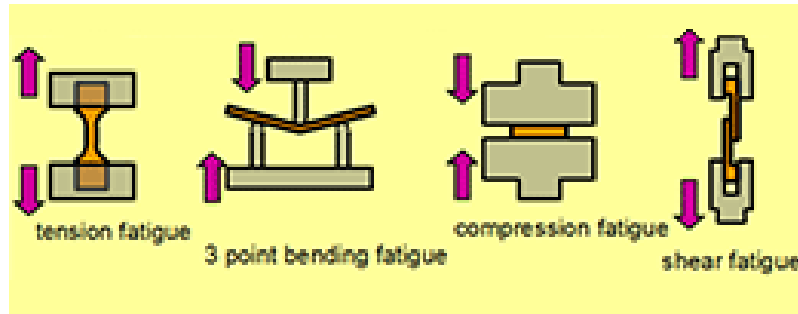




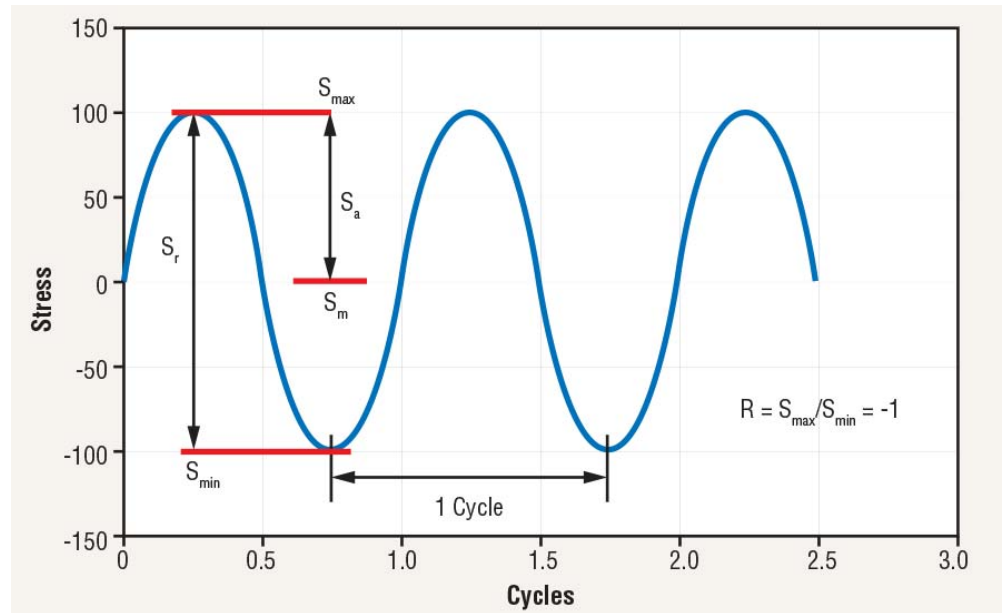
# Propriedades mecânicas dos Polímeros

## Fadiga

modos



Tração



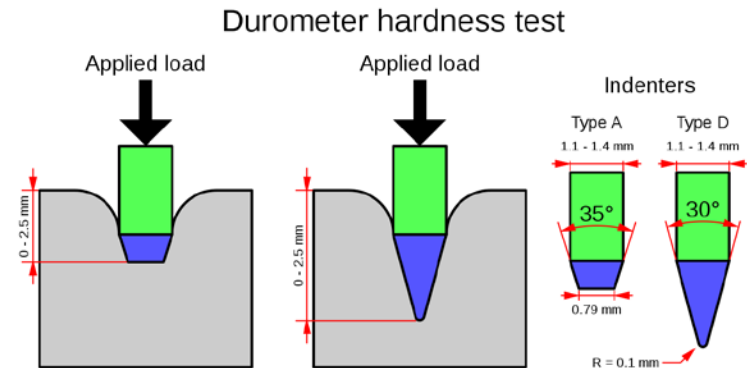
# Propriedades mecânicas dos Polímeros

## Dureza Shore

Shore A – Plásticos macios / Elastômeros

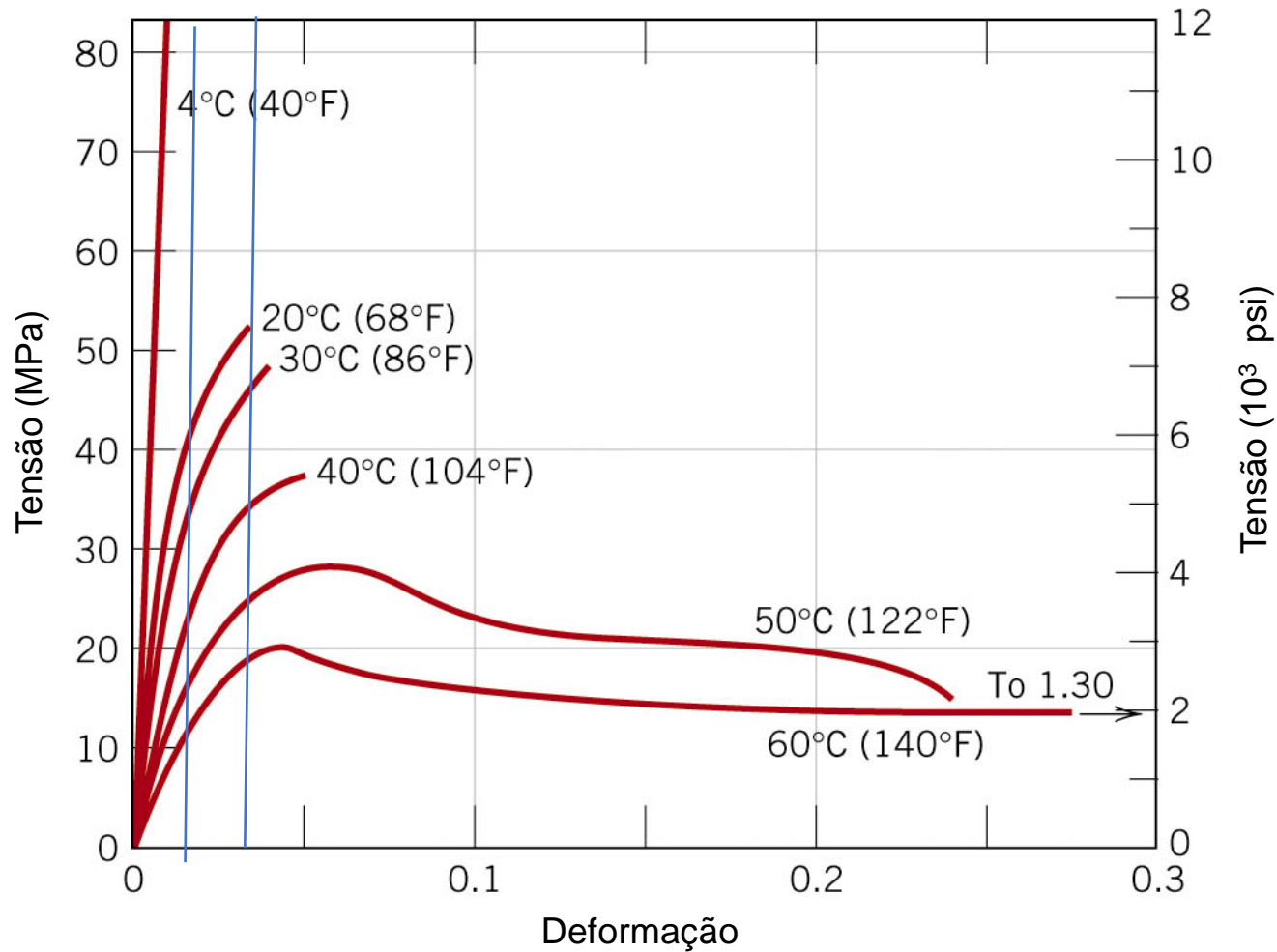
Shore D – Plásticos Rígidos

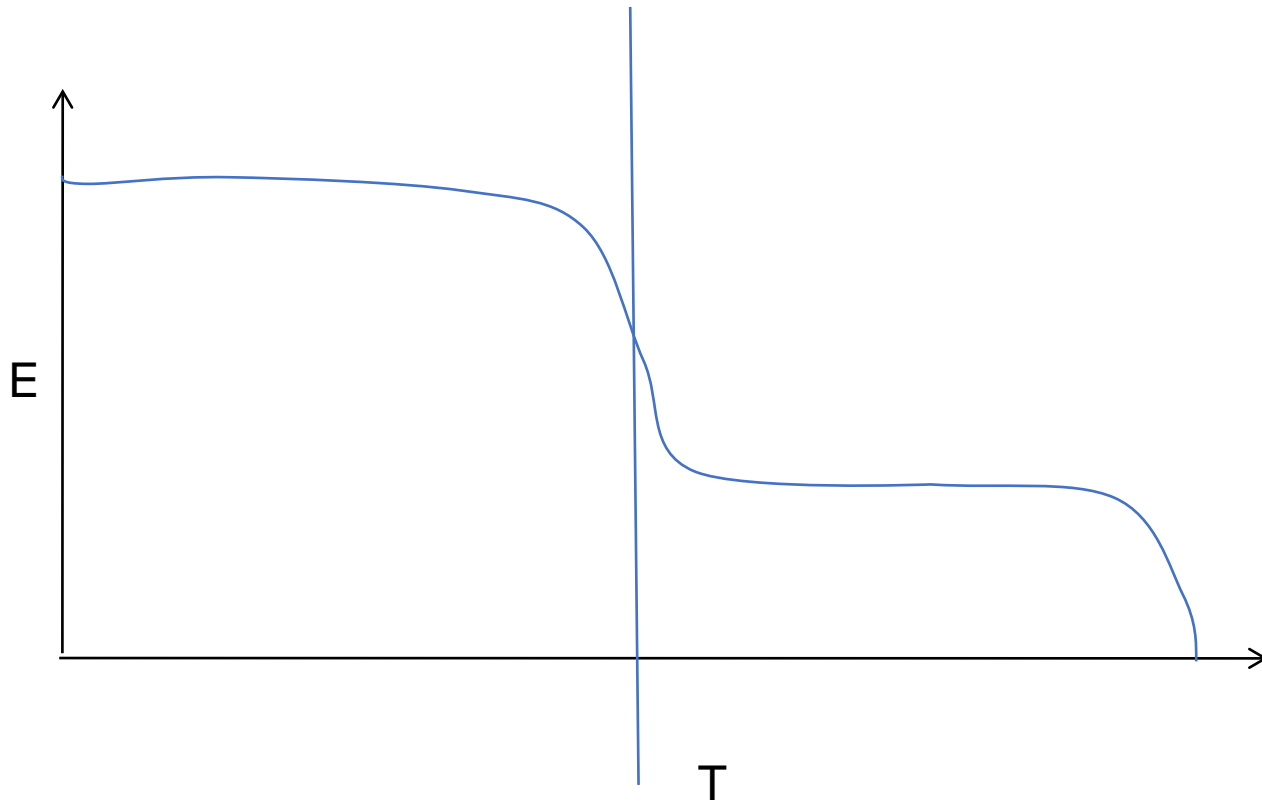
ASTM D 2240 apresenta 12 escalas (A, B, C, D, DO, E, M, O, OO, OOO, OOO-S e R).



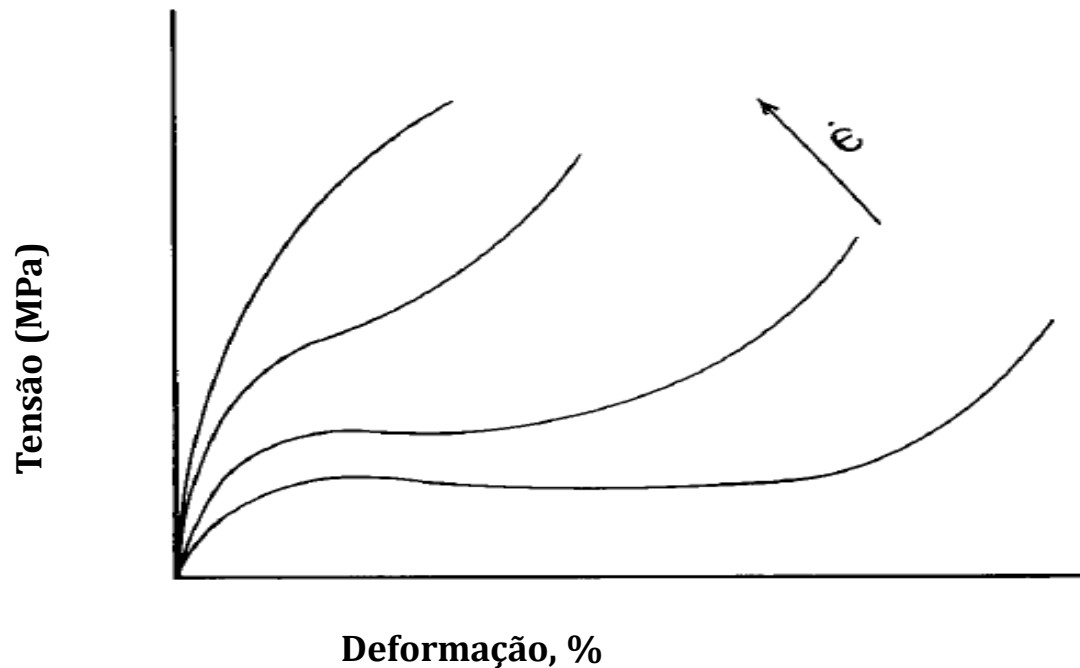
# Propriedades mecânicas dos Polímeros

Efeito da temperatura sobre as características de tensão-deformação do PMMA





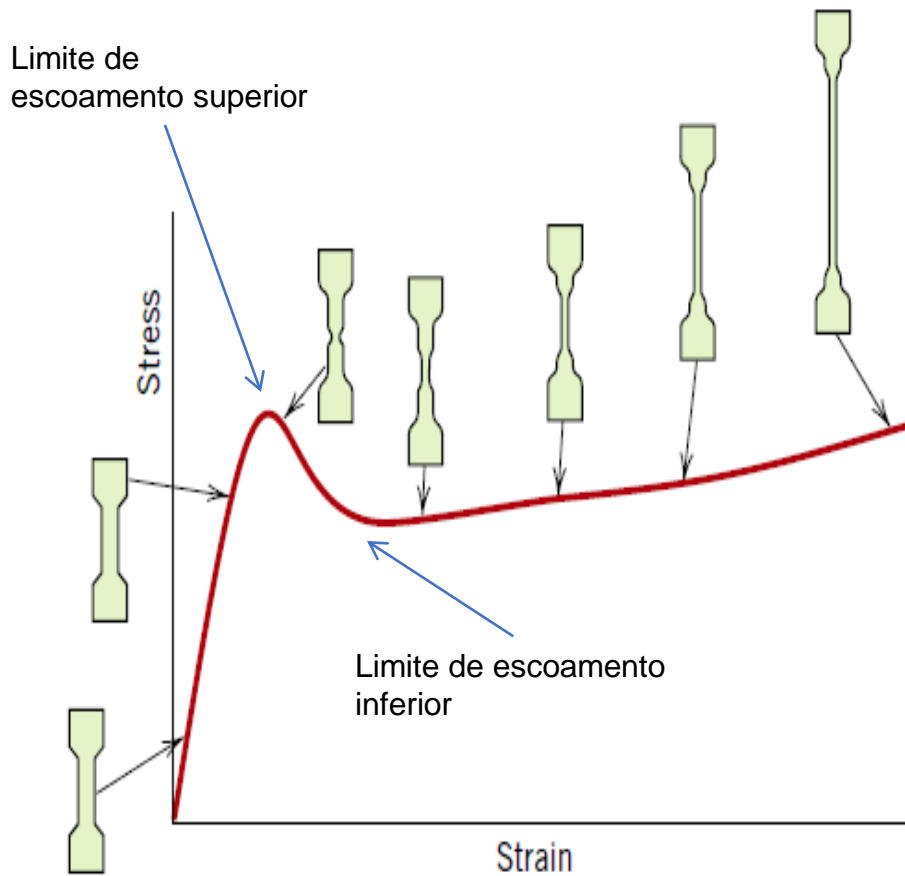
A **taxa de deformação** também afeta o comportamento mecânico do polímero. A diminuição da taxa de deformação em geral afetam as propriedades de um polímero como o aumento da temperatura, “tornando” o material mais macio.



**Voltaremos a esse ponto quando formos tratar da viscoelasticidade dos polímeros.**



# Deformação macroscópica - semicristalino



Curvas tensão-deformação esquemáticas em tração para um polímero hipotético semicristalino.



## ***Aula 07: Viscoelasticidade dos Polímeros***

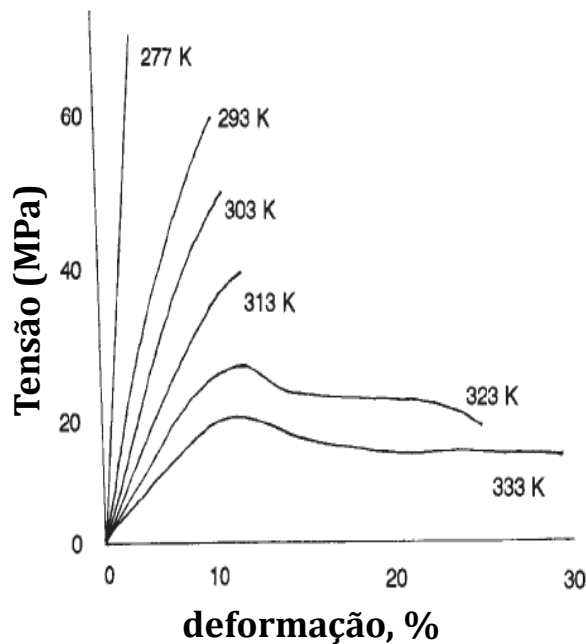
O **comportamento Viscoelástico** é caracterizado pela inter-relação entre três propriedades a *elasticidade*, o *fluxo* e a *movimentação molecular*.

O fato é que nenhum líquido apresenta comportamento viscoso puramente Newtoniano e nenhum sólido apresenta comportamento puramente elástico. Desse modo, toda a deformação de corpos reais apresentam componentes das duas características, elasticidade e viscosidade.

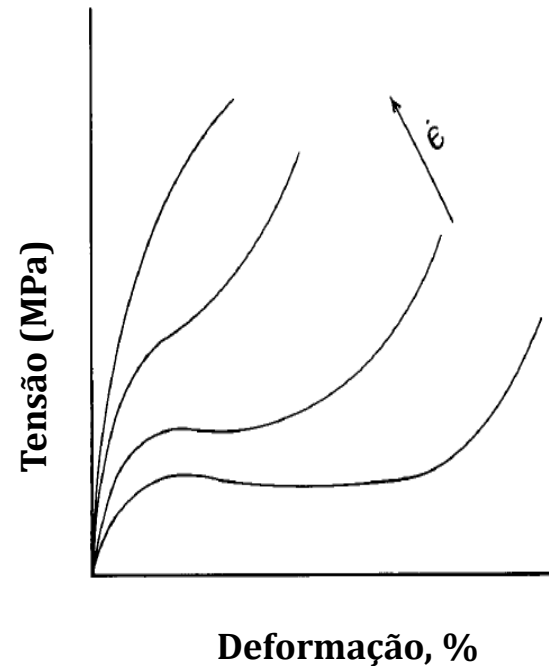
Os polímeros por apresentarem cadeias longas apresentam características visco-elásticas marcantes. Essa característica é ainda mais marcante quando o tempo para a movimentação molecular é da mesma ordem do tempo de deformação imposta.

# Efeito da temperatura e da taxa de deformação

Os polímeros apresentam respostas similares a temperatura e a taxa de deformação (tempo), como previsto pela teoria do princípio de superposição tempo-temperatura. O efeito da diminuição da temperatura equivale ao aumento da taxa de deformação.

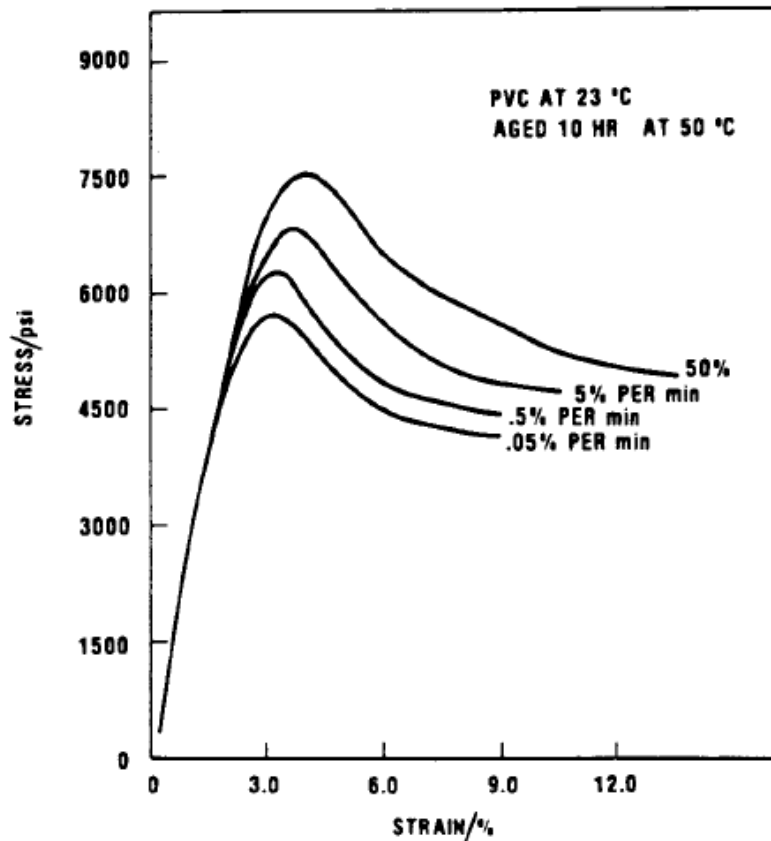


Varição do comportamento de tensão – deformação do PMMA com a temperatura. Gilmar e Williams JCE, 73, 1063, 1996.

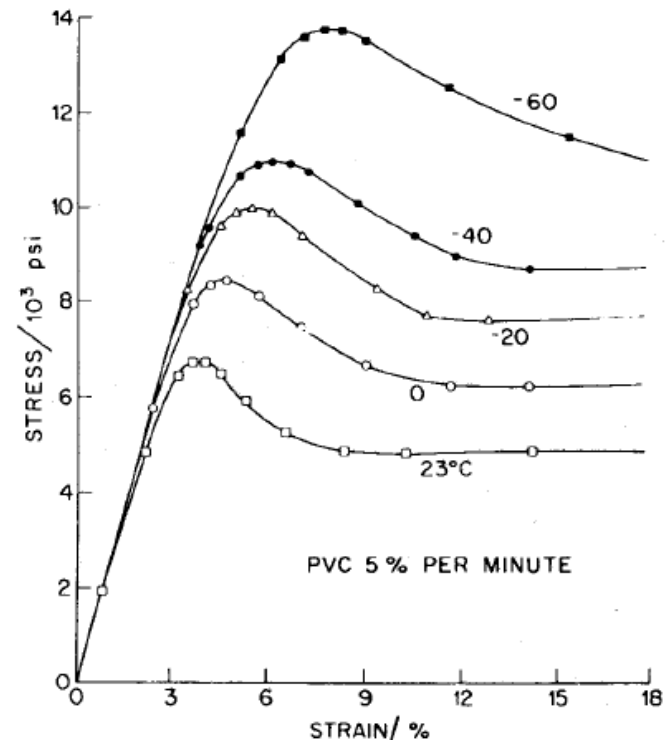


Representação esquemática do efeito da taxa de deformação. Ebewele 13.32.

## Curvas reais de tensão-deformação obtidas para o PVC em diferentes condições (a) de taxa de deformação e (b) temperatura.

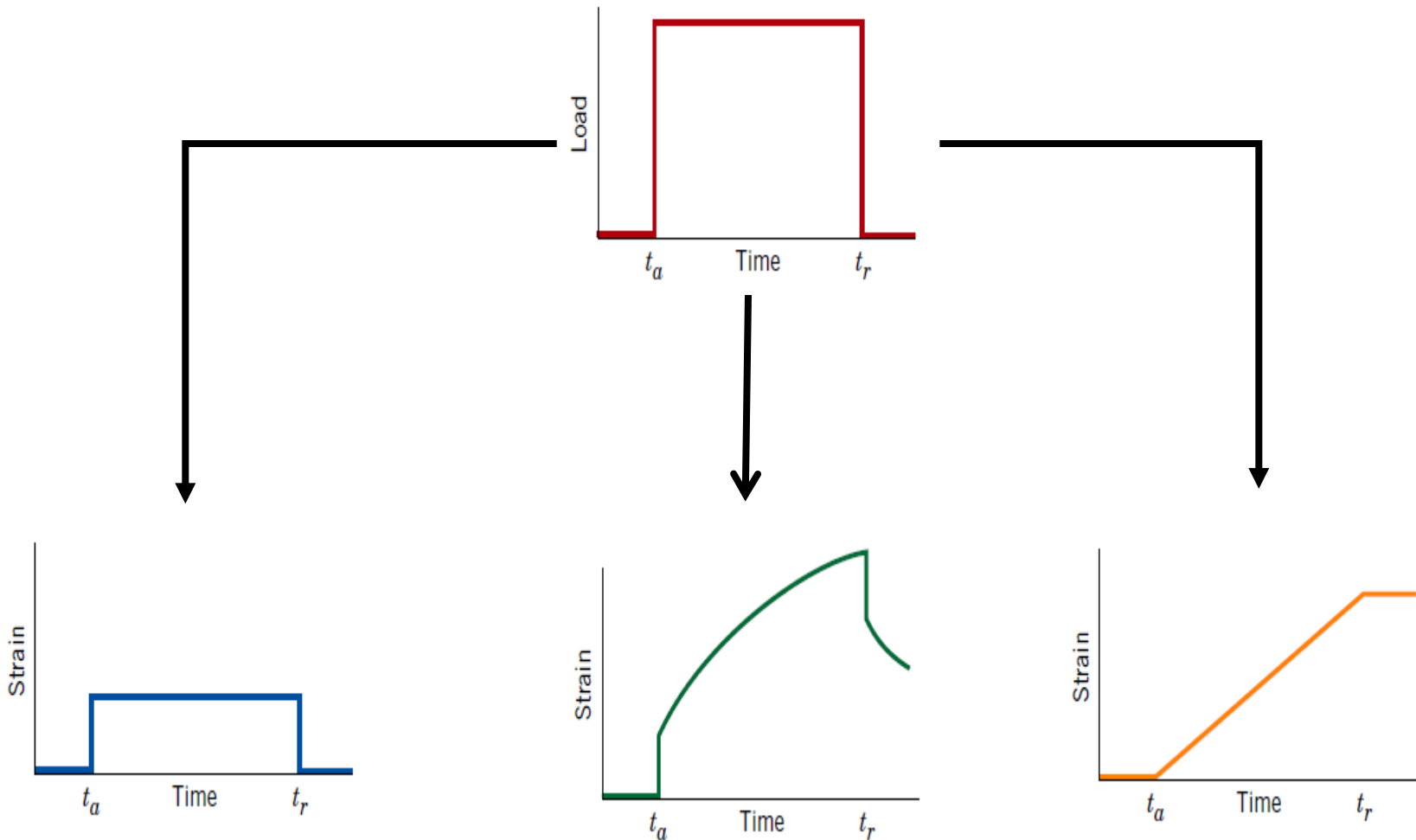


Curvas de tensão-deformação para o PVC obtida à várias taxas de deformação (Sperling - Polymer Physics, 2006).



Curvas de tensão-deformação para o PVC obtida na região vítrea em várias temperaturas. Embora o módulo permaneça constante conforme a temperatura é reduzida de 23 para -60 °C a tensão necessária para deformar o material após o ponto de escoamento aumenta. (Sperling - Polymer Physics, 2006)

# Deformação Visco-elástica



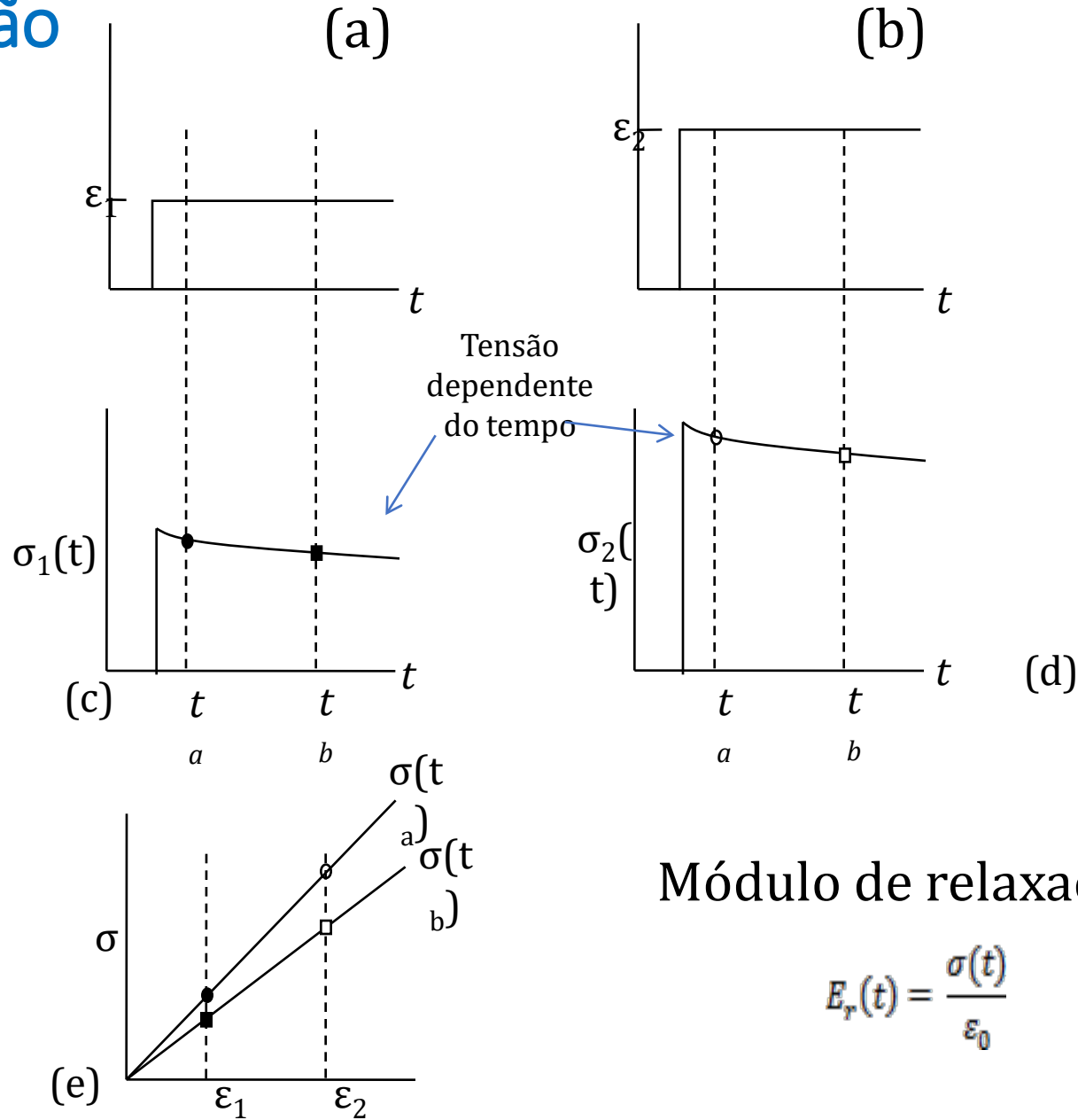
**Elástico**

**Visco-elástico**

**Viscoso**



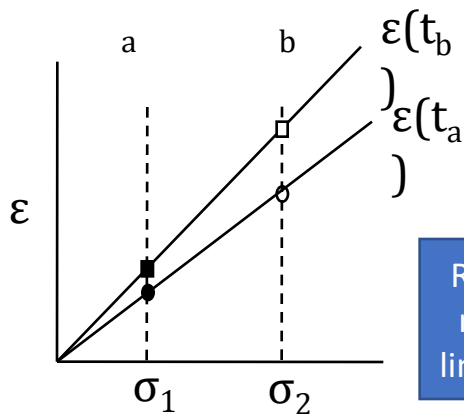
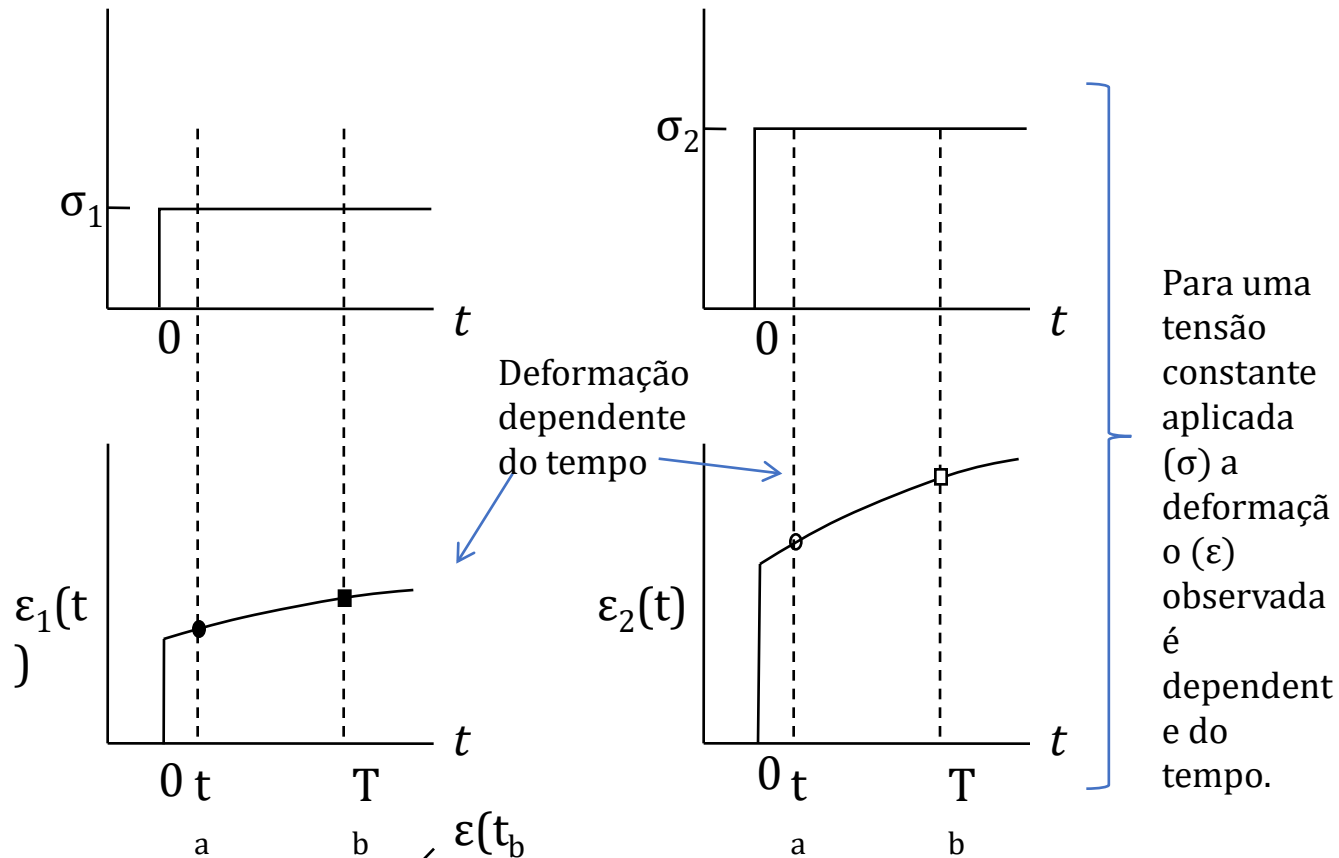
# Relaxação de tensão (viscoelástica) e módulo de relaxação



Módulo de relaxação:

$$E_r(t) = \frac{\sigma(t)}{\epsilon_0}$$

# Fluência (viscoelástica) e módulo de fluência



Regime linear

**Complância em Fluência**

$$\frac{\epsilon_1(t)}{\sigma_1} = \frac{\epsilon_2(t)}{\sigma_2} = J(t)$$

Módulo de fluência:

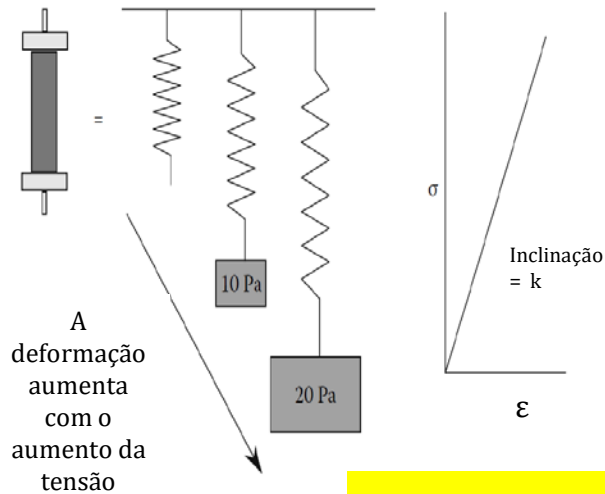
$$E_f(t) = \frac{\sigma_0}{\epsilon(t)}$$

# Material Adicional:

Modelos mecânicos simples para descrever o fenômeno da viscoelasticidade

Maxwell e Voight-Kelvin

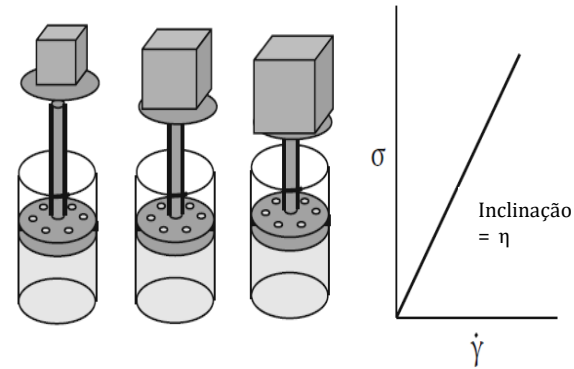
## A mola: comportamento elástico



$$\sigma = E\varepsilon$$

**Lei de Hooke** e curva tensão-deformação. Materiais elásticos apresentam um comportamento linear e reversível com a aplicação de uma tensão. (dentro da região linear). A inclinação,  $k$ , é o módulo, uma medida da rigidez para os materiais. Para uma mola,  $k$  é a constante da mola.

## O amortecedor: comportamento viscoso puro



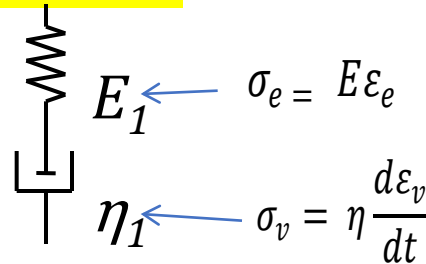
$$\tau = \eta \cdot d\gamma/dt$$

A velocidade com a qual o fluido flui pelos orifícios (a taxa de deformação) aumenta com a tensão.

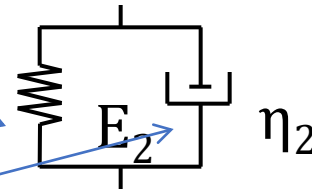
**Lei de Newton** para fluídos e o amortecedor. O fluxo é dependente da taxa de cisalhamento, sendo que não há recuperação.

# Modelos simples para Viscoelasticidade

## Maxwell



## Kelvin - Voigt



$$\sigma_{tot} = \sigma_{mola} = \sigma_{amortecedor}$$

$$\varepsilon_{tot} = \varepsilon_{mola} + \varepsilon_{amortecedor}$$

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon_1}{dt} + \frac{d\varepsilon_2}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta}$$

Sob condições de deformação

$$\text{const: } \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} = 0$$

Resolvendo para  $\sigma = \sigma_0$

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E}{\eta} t\right)$$

$$\varepsilon_{tot} = \varepsilon_{mola} = \varepsilon_{amortecedor}$$

$$\sigma_{tot} = \sigma_{mola} + \sigma_{amortecedor}$$

$$\sigma_{tot} = E\varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$$

Onde  $\sigma_0$  é a tensão inicial aplicada. Nessa condição de tensão constante o polímero irá relaxar exponencialmente com o tempo. Em  $t = (\eta/E)$  a tensão será reduzida para  $1/e$  ( $\sigma = 0,37\sigma_0$ ). Esse tempo característico é o **tempo de relaxação**,  $\lambda$ .



## Maxwell

### Taxa de deformação constante

Temos  $d\varepsilon/dt = K_0$ , e portanto  $\varepsilon = K_0 t$

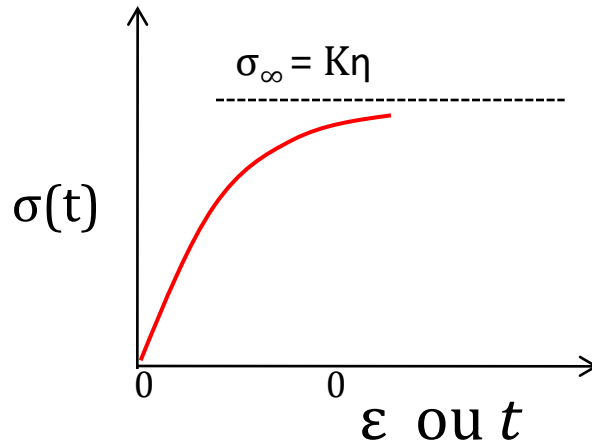
$$\frac{d\varepsilon_1}{dt} + \frac{d\varepsilon_2}{dt} = K_0$$

$$\frac{1}{E} = \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} = K_0$$

$$\int_0^{\sigma(t)} \frac{d\sigma}{K_0 \eta - \sigma} = \frac{E}{\eta} \int_0^t dt$$

$$\sigma(t) = K_0 \eta \left[ 1 - \exp\left(-\frac{Et}{\eta}\right) \right] = K_0 \eta \left[ 1 - \exp\left(-\frac{E\varepsilon}{K_0 \eta}\right) \right]$$

O termo  $t = \eta/E$ , é o tempo de relaxação. Mede a taxa de decaimento da tensão



## Kelvin (ou Voight)

### Taxa de deformação constante

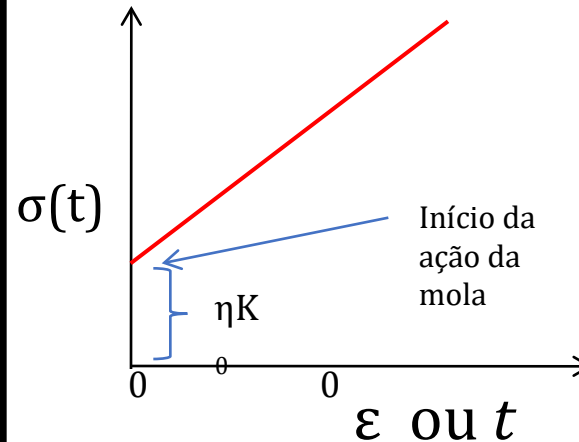
Temos  $d\varepsilon/dt = K_0$ , e portanto  $\varepsilon = K_0 t$

Onde  $\sigma$

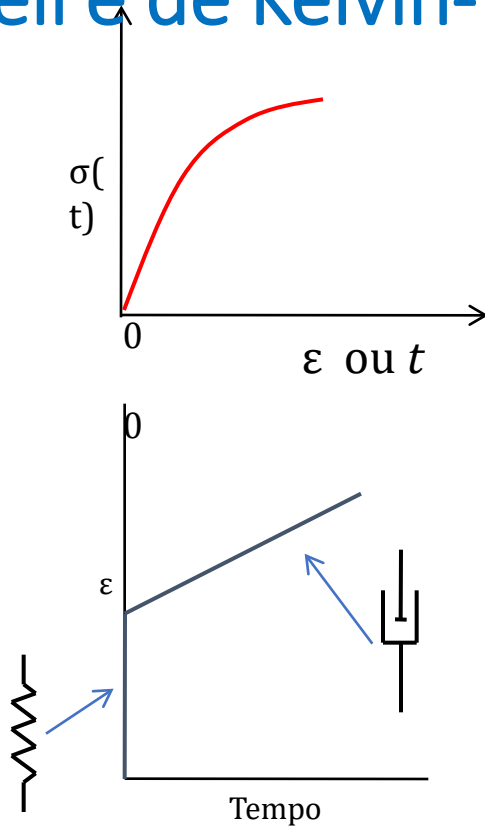
$$\sigma_0 = E\varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad K_0$$

No modelo de Voig-Kelvin, a tensão não relaxa e permanece constante em:

$$\sigma(t) = E_2 \varepsilon(t) + \eta K_0$$

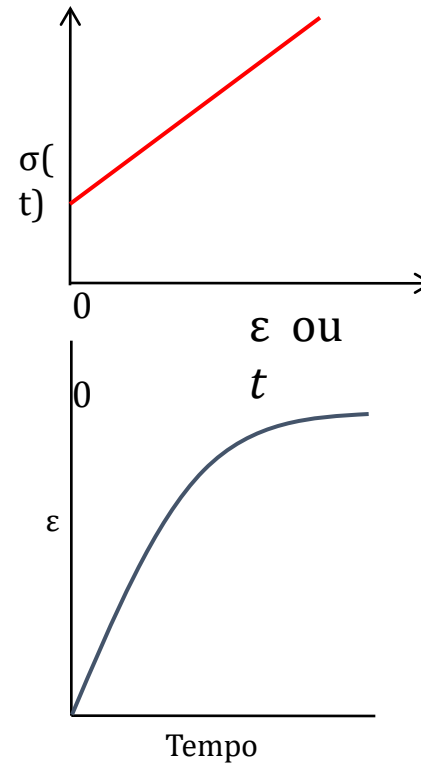


# Resumo do funcionamento do modelo de Maxwell e de Kelvin-Voight



**Elemento de Maxwell**

A mola responde imediatamente sendo a altura da linha vertical dada por  $\epsilon = \sigma/E$ . A mola então se mantém alongada enquanto o amortecedor gradualmente flui para fora, gerando a curva inclinada. O modelo demonstra a elasticidade seguida do fluxo.

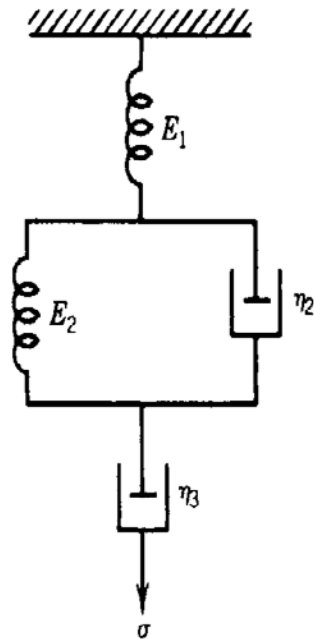


**Elemento de Kelvin**

No elemento de Kelvin (Voigt) tanto a mola como o amortecedor respondem em conjunto. O amortecedor responde lentamente, transferindo para a mola a tensão. Quando a mola experimenta toda a tensão aplicada ambos a mola e o amortecedor param de se deformar e a fluência é interrompida. Nesse caso temos um comportamento assintótico com tempos longos

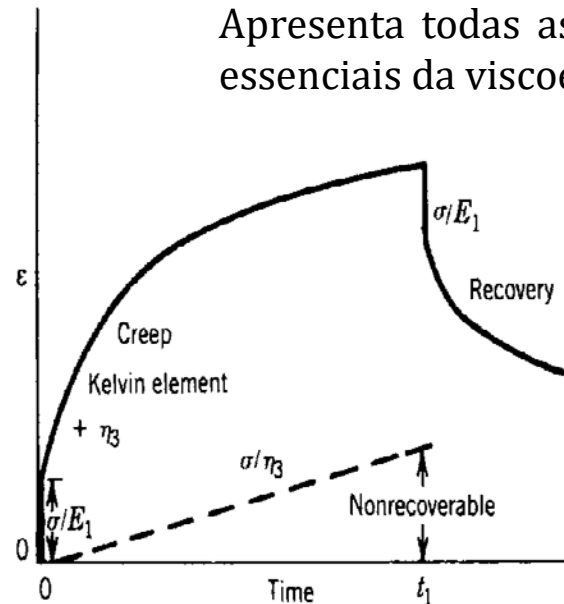
# Fluência Interpretada via um Modelo combinando mola e amortecedor de quatro elementos

## Modelo de quatro elementos



Modelo de quatro elementos

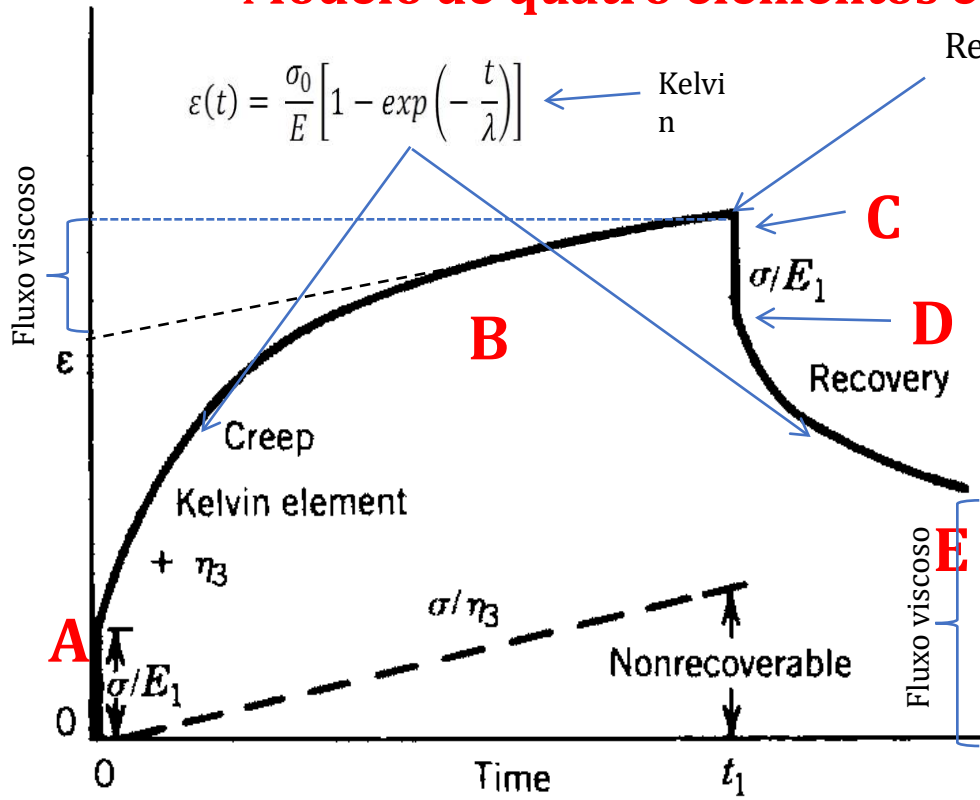
Modelo mais simples que melhor descreve os materiais reais. Apresenta todas as características essenciais da viscoelasticidade.



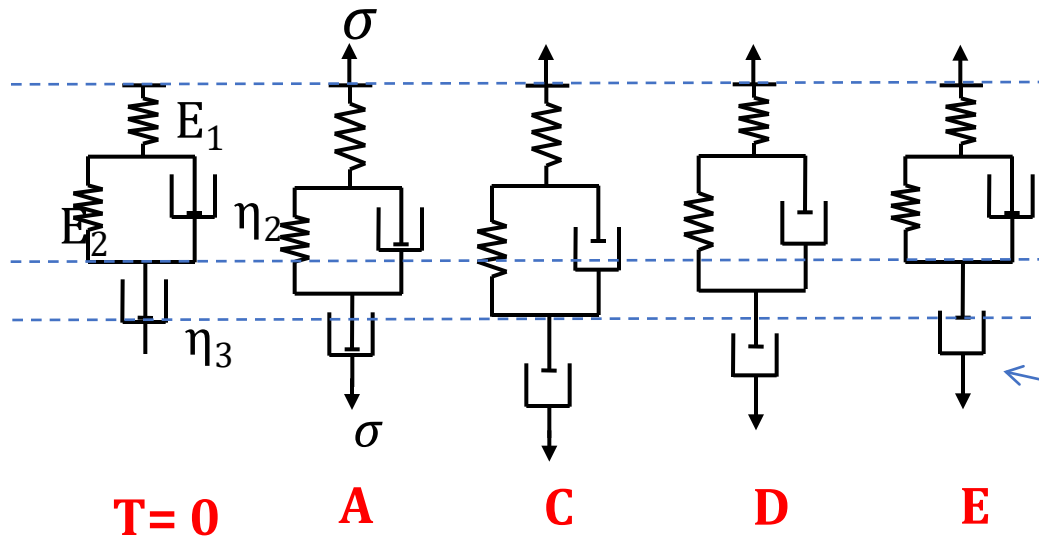
Fluência prevista para o modelo de quatro elementos

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \quad \longrightarrow \quad \varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{E_2} \left[ 1 - e^{-t/\tau_2} \right] + \frac{\sigma_0 t}{\eta_3}$$

# Modelo de quatro elementos em fluência



- AO:** Extensão instantânea (elemento de Maxwell, E1)
- AB:** Fluência (Kelvin)
- BC:** Fluência (Maxwell)
- CD:** Recuperação instantânea (elemento de Maxwell, E1)
- DE:** Recuperação lenta (Kelvin)

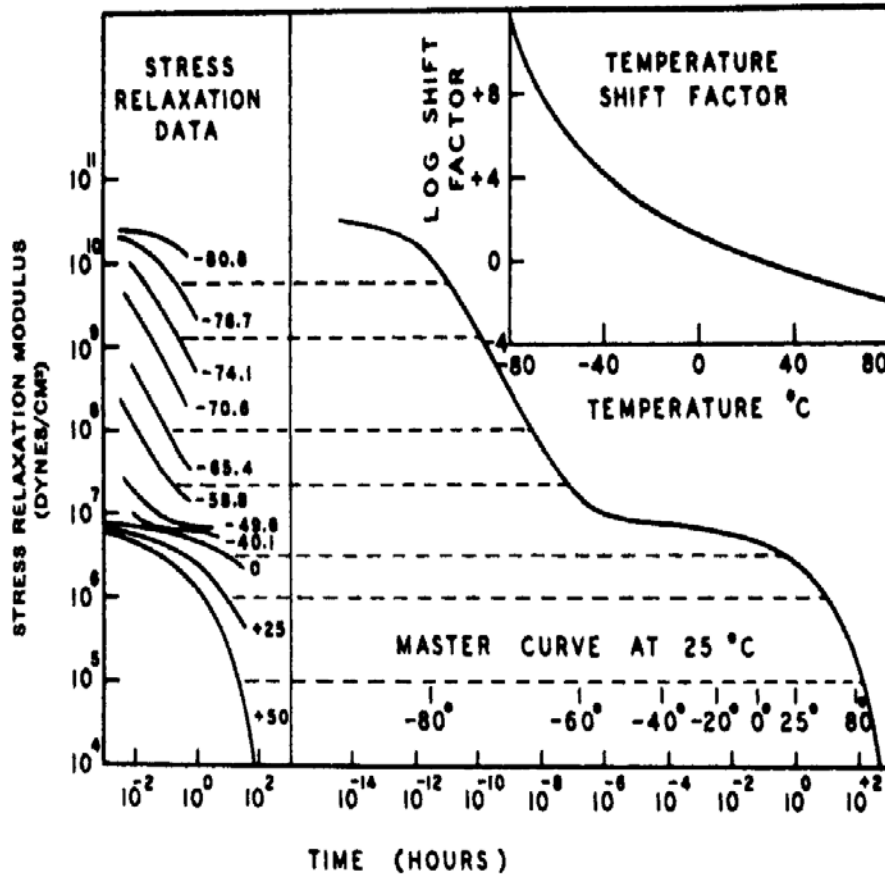


Deformação permanente

Material Adicional

# Princípio da superposição tempo-temperatura

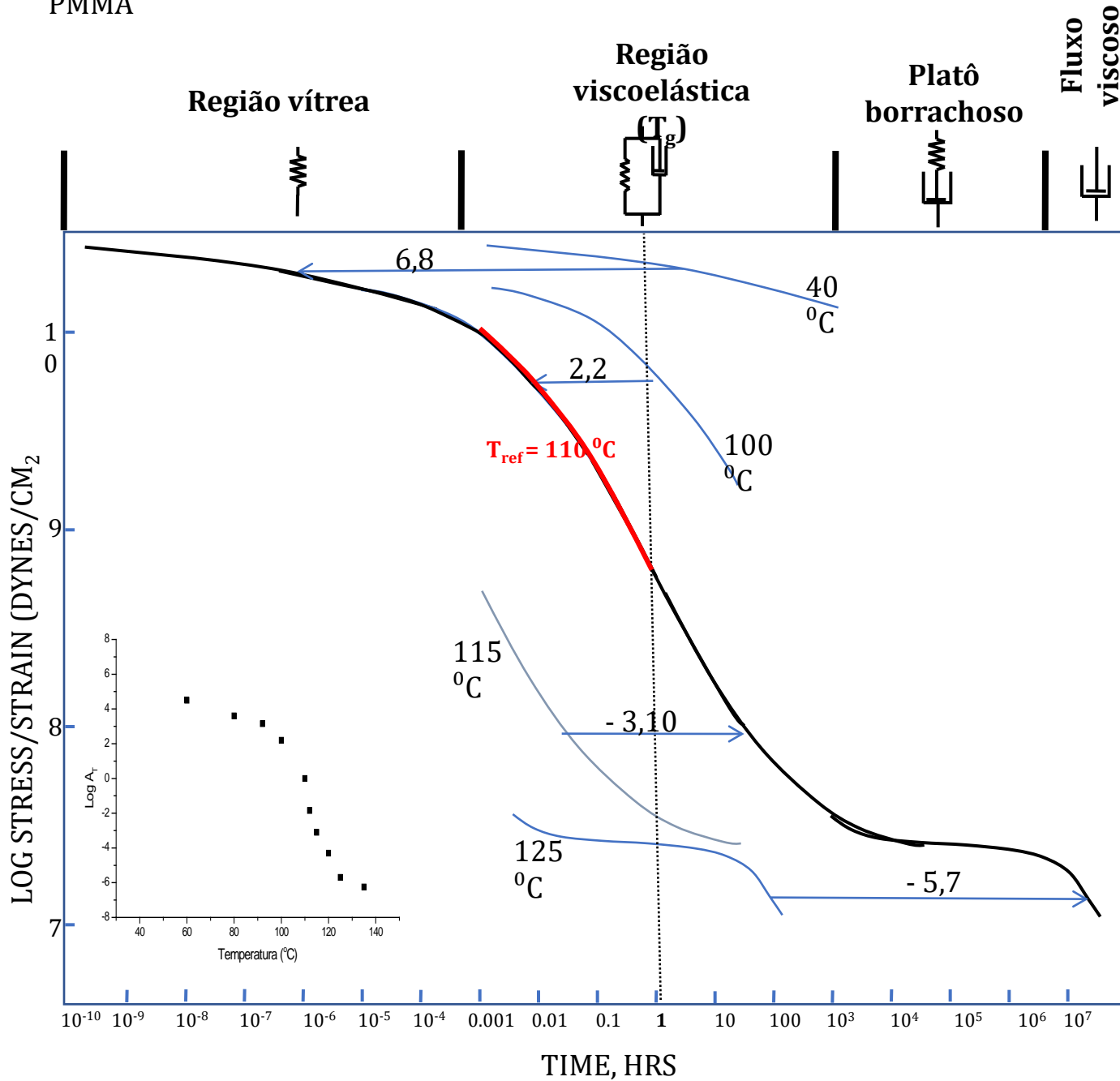
Aplicações das curvas de relaxação de tensão e o princípio da superposição tempo-temperatura (Teoria WLF - Williams- Landel – Ferry, JACS, 77, 3701, (1955)).



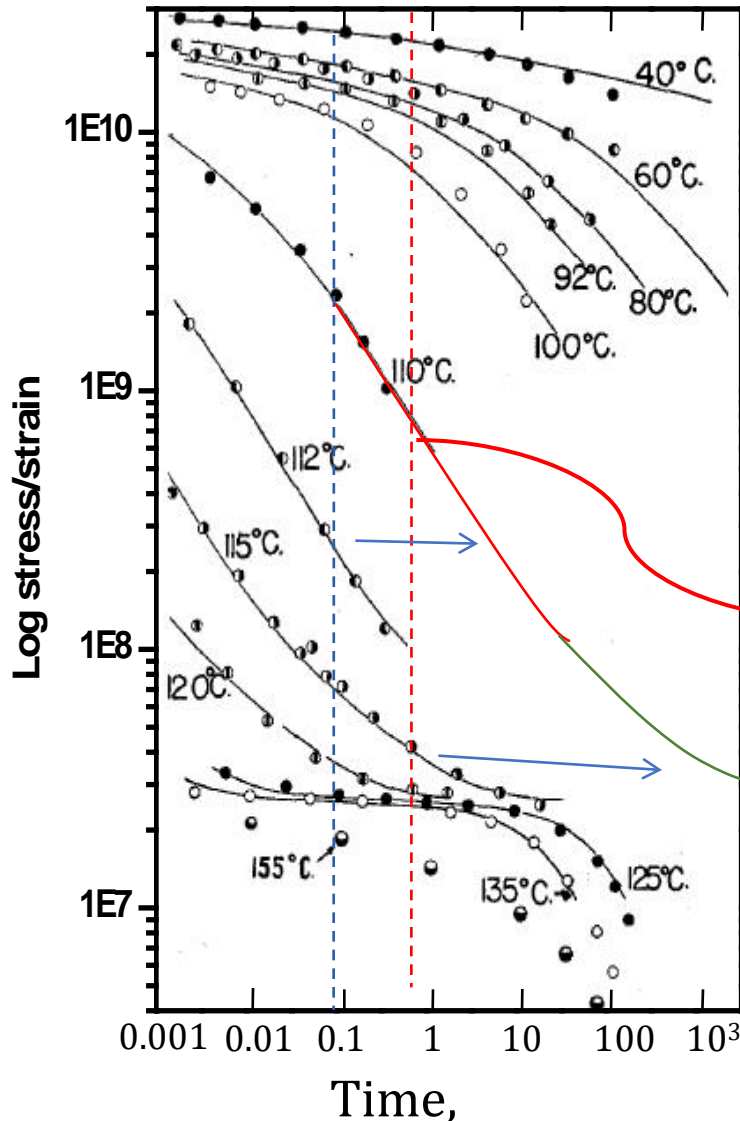
$$\log a_T = \log \frac{t(T)}{t(T_{ref})} = \frac{-C_1(T - T_{ref})}{C_2 + (T - T_{ref})}$$

A construção de uma curva padrão para o poliisobutileno. Tg do polímero a 10 seg é -70 °C.

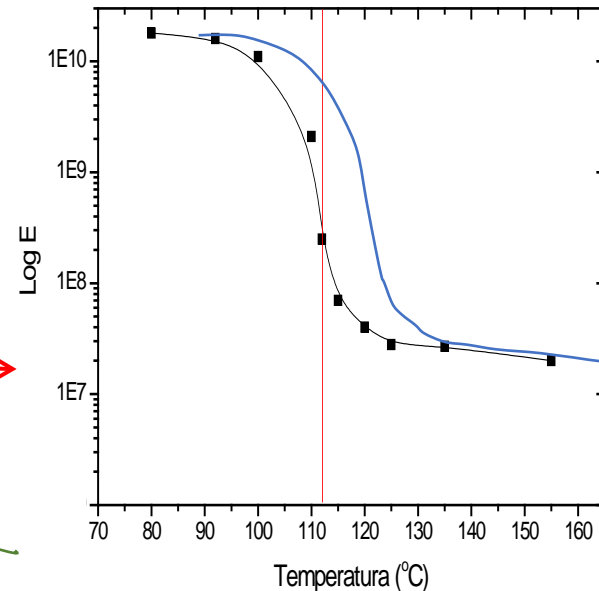
PMMA



# Conjunto completo de curvas de relaxação de tensão para o PMMA desde o estado vítreo até o estado borrachoso



Tomando as temperaturas correspondentes a um tempo determinado, p. ex 0,1 h



Curva típica da variação do módulo em função da temperatura

Extraído de McLoughlin, J.R. and Tobolsky, A.V., *J. Colloid Sci.*, 7, 555, 1952.

# Fundamentos do Princípio de Superposição Tempo-Temperatura

## Consequências da teoria do volume livre:

**Observação:** O tempo e a temperatura exercem papel equivalente sobre as propriedades viscoelásticas dos polímeros

**Implicação a primeira vista:** Em temperaturas mais elevadas, o tempo se move mais rápido para as moléculas. (ver dependência tempo de relaxação e temperatura). Sendo P a probabilidade de as barreiras para a rotação/movimentação cooperativas por unidade de tempo serem superadas.

$$P = \exp\left(\frac{-E_{atv}}{KT}\right)$$

**O aumento da temperatura provoca um aumento das movimentações coordenadas de segmentos da macromolécula.**

**Aumentando o Tempo, aumentamos a probabilidade de ocorrer movimentos coordenados de segmentos da macromolécula**

Equivalência  
tempo-  
temperatura





## ***Aula 08: Fratura dos Polímeros e Mecanismos de Deformação***

A **fratura dos polímeros** é uma área relativamente nova. Entender os pontos fracos e fortes de um polímero é de fundamental importância na engenharia de polímeros.

Combinar fundamentos teóricos (p. ex. termodinâmica dos sólidos) com aspectos experimentais é fundamental para entender e prever os fenômenos ligados à fratura e mecanismos de deformação dos polímeros.

*Quando um material é tensionado, a energia é armazenada internamente pela extensão das cadeias, flexão das cadeias, ou alongamento das ligações nos seus vários modos. Essa energia será dissipada se as cadeias quebrarem, escorregarem umas em relação às outras ou pelo fluxo visco-elástico do material.*

## Tipos e Condições de fratura

A **fratura** é em geral caracterizada como **frágil** ou **dúctil**. Contudo, em geral a fratura frágil é mais grave para o uso de um material, pois ela não apresenta deformação visível antes de ocorrer.

Já quando a fratura dúctil ocorre, é possível observação deformações não recuperáveis antes que a fratura de fato ocorra. Essas deformações servem então de sinal de alerta.

**As principais causas para a fratura de um material polimérico são:**

- *pela aplicação de grandes tensões em um período relativamente curto de tempo (**impacto**),*
- *pela aplicação de uma tensão de forma prolongada (**fratura por fluência**),*
- *pela aplicação de uma tensão de forma cíclica (**fadiga**).*

**Nota:** ambiente agressivos aceleram a fratura dos “plásticos”

## Abordagens para os mecanismos de fratura

Existem duas abordagens para prever a fratura dos materiais:

1 - Microscópica

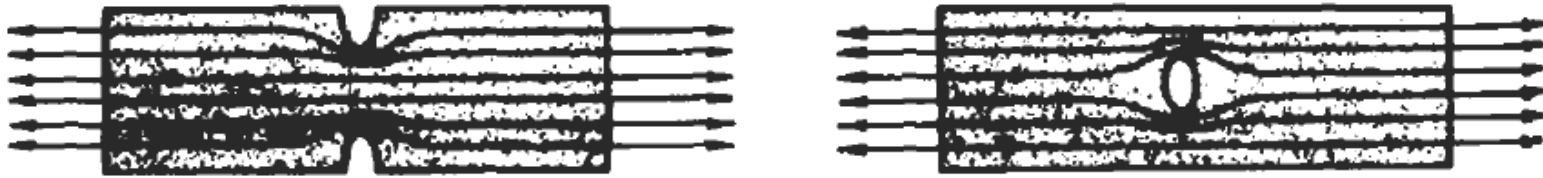
2 - Contínua

1 – Na abordagem microscopia a fratura macroscópica dos materiais deve envolver a ruptura de ligações atômicas ou moleculares. As estimativas da tensão necessária para promover a fratura é muitas vezes maior do que aquelas observadas experimentalmente. Isso ocorre, pois os sólidos reais contêm múltiplos e pequenos defeitos ou micro-trincas. O excesso de tensões locais leva então a falha do material.

2 - Trata o material como um contínuo e não como um aglomerado de moléculas de modo que a fratura se inicia em defeitos microscópicos. A partir dos valores de tensão de ruptura determinados é possível avaliar o tamanho das falhas

## O conceito de concentração de tensão

Toda descontinuidade em um material leva uma concentração de esforços em suas proximidades.



A equação clássica para calcular a magnitude da concentração de tensão em um defeito é:

$$\sigma_c = \sigma \left( 1 + 2\sqrt{a/r} \right)$$

onde,  $\sigma_c$  é a tensão local,  $\sigma$  é a tensão nominal do material,  $2a$  o tamanho do defeito e  $r$  o raio do defeito

O parâmetro  $(1 + 2\sqrt{a/r})$  é comumente denominado de fator de concentração de tensão ( $K_t$ ) e para um buraco onde  $a = r$  então  $K_t = 3$ , i.e., a tensão ao redor do defeito é três vezes maior do que a tensão nominal aplicada ao material.

Notar que para uma fissura, onde  $r \rightarrow 0$  então  $K_t \rightarrow \infty$ . Na prática isso em geral não ocorre, mas demonstra que materiais com fissuras não deverão suportar nenhum nível de tensão.

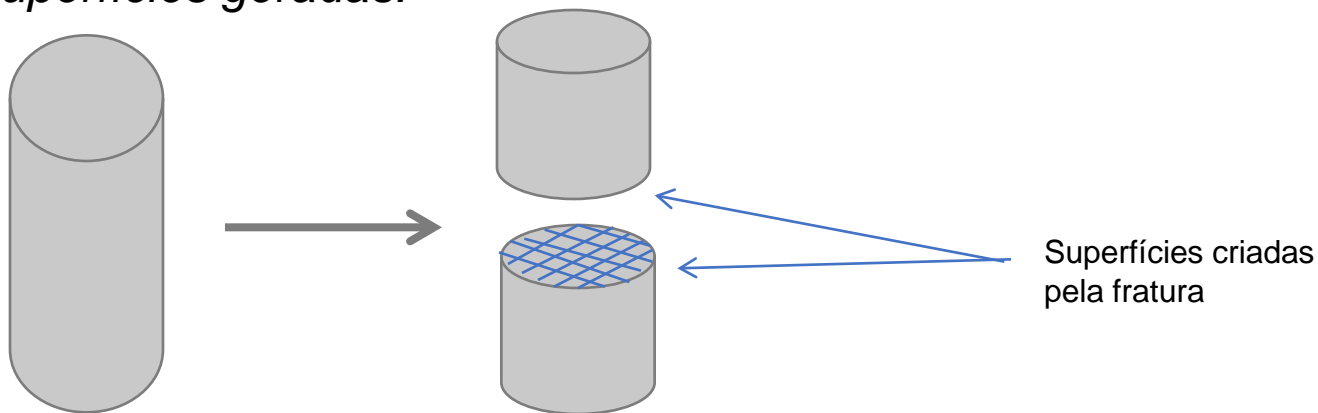
# Energia de Fratura

Quando uma força é aplicada a um material um trabalho é realizado, já que a força se move de uma determinada distância (deformação do material).

O trabalho é convertido em energia elástica (recuperável) e energia de superfície que é absorvida na criação de novas superfícies a partir da propagação das fissuras/trincas.

Segundo **Griffith**: O crescimento das falhas instáveis (fratura) irá ocorrer se a variação do incremento da energia total (trabalho realizado - energia elástica) exceder a energia que pode ser absorvida na criação das novas superfícies.

**Nota:** *Se a fratura for puramente frágil a energia estará contida nas superfícies geradas.*



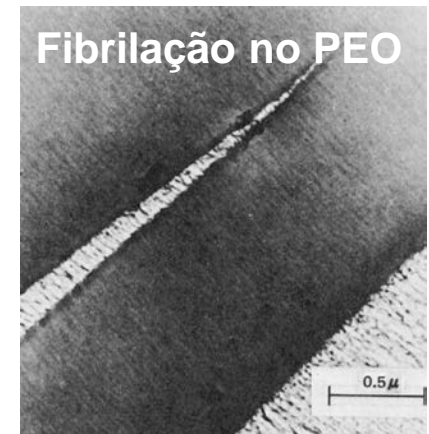
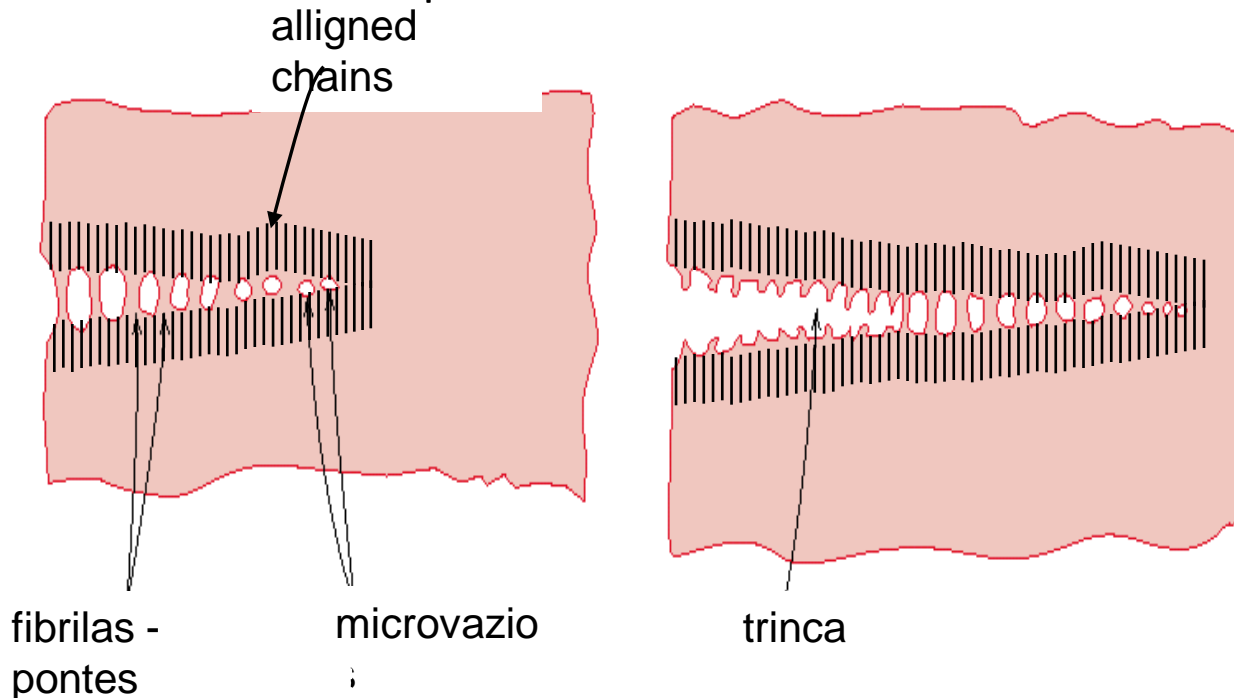
# Fratura dos Polímeros

Modo: Fratura frágil e dúctil /

Efeito da temperatura

Fibrilação (*crazing*)  $\cong$  Similar as trincas de Griffith (cracks) que ocorre nos metais

- os esferulitos se deformam plasticamente para formar estruturas fibrilares
- microvazios e pontes fibrilares se formam

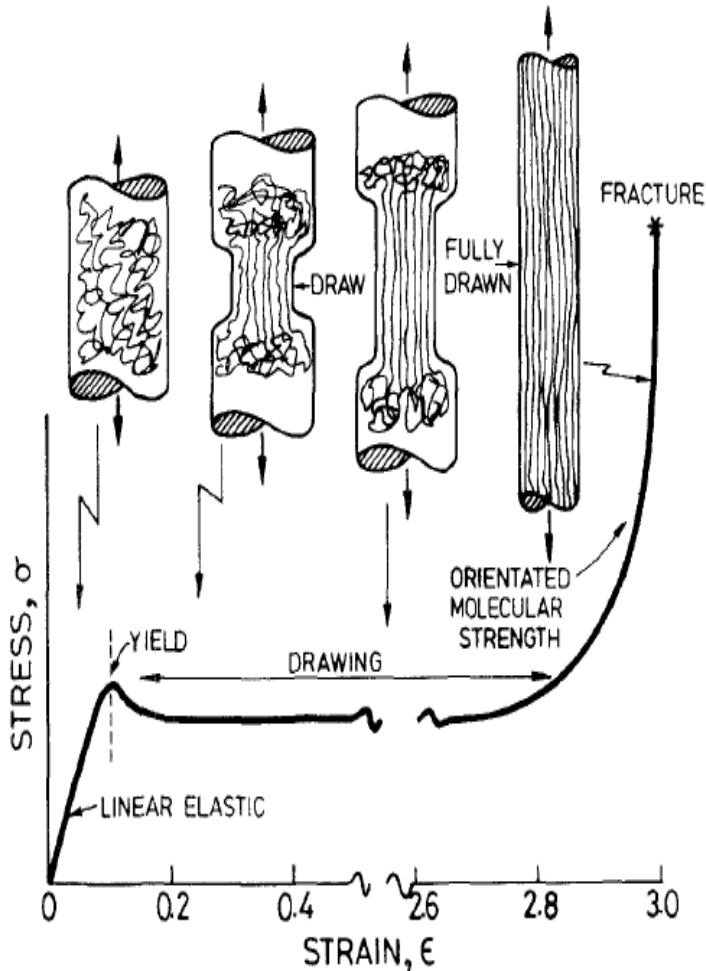


# Resistência dos Polímeros e Mecanismos de Deformação

**Polímeros Amorfos.** Polímeros amorfos de elevada massa molar quando deformados à frio podem sofrer alinhamento das cadeias, o que provoca um aumento das suas propriedades mecânicas em tensão no sentido da deformação. Esse processo é denominado de deformação à frio e é muito usado no enrijecimento de fibras e filmes.

# Deformação e orientação - amorfos

## Orientação Molecular a Frio durante a tração:

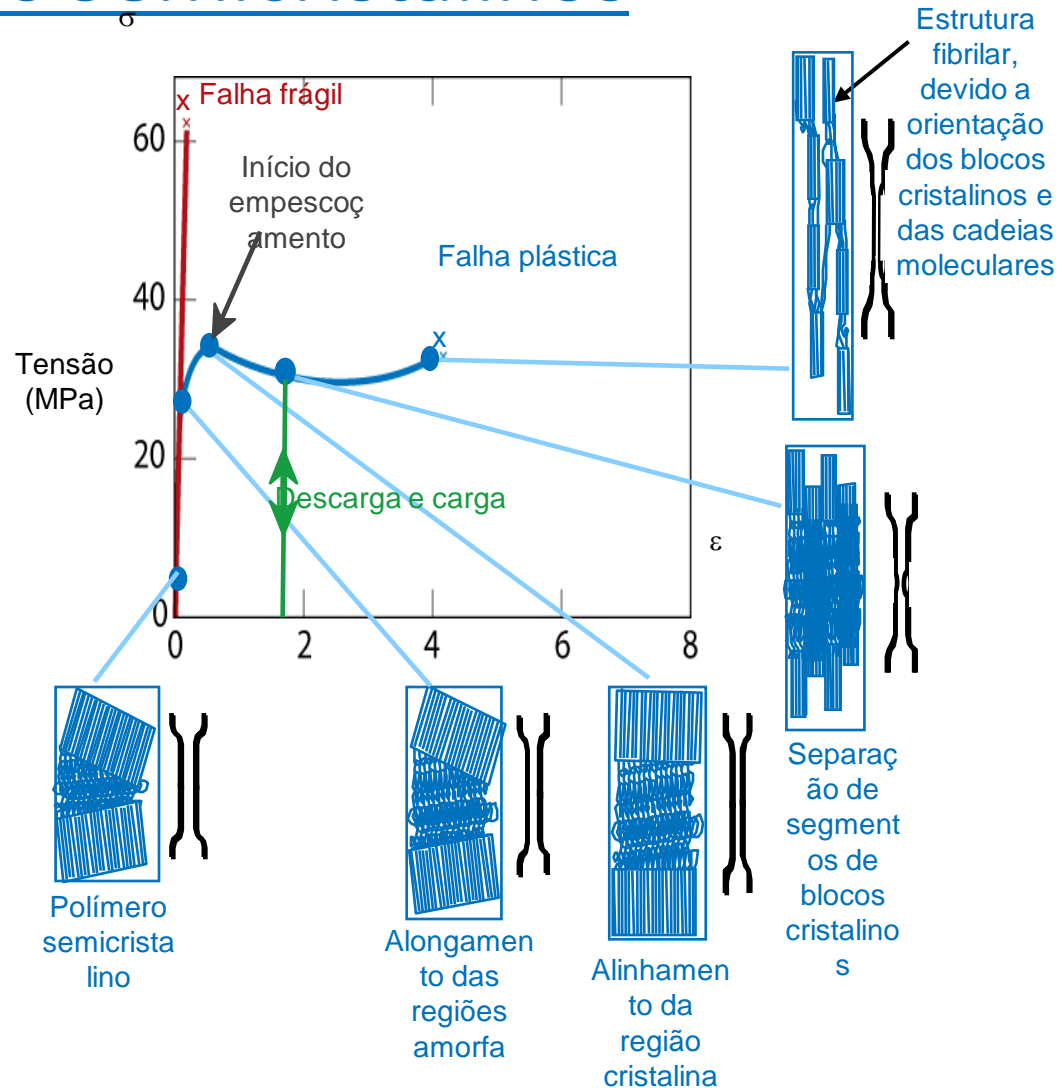


and this mechanism can operate in tension also. But it is also common in linear polymers to find that plasticity in tension results from cold-drawing: a very non-homogeneous deformation, during which the polymer molecules align themselves with the tensile axis (Fig. 5).

Figure 5 Schematic diagram illustrating yield followed by cold-drawing. Extensions are large.



# Defeito da estrutura e deformação de Polímeros Semicristalinos



Stress-strain curves adapted from Fig. 15.1, *Callister 7e*. Inset figures along plastic response curve adapted from Figs. 15.12 & 15.13, *Callister 7e*. (Figs. 15.12 & 15.13 are from J.M. Schultz, *Polymer Materials Science*, Prentice-Hall, Inc., 1974, pp. 500-501.)

## Deformação Elástica

A deformação elástica ocorre em baixas deformações, sendo alongadas inicialmente as cadeias da fase amorfa dos polímeros semicristalino. Contudo a parte cristalina restringe essa movimentação. Portanto o módulo de elasticidade do material é dado por uma combinação dos módulos das duas fases, amorfa e cristalina.

## Deformação Plástica

A deformação chega então em um nível onde as cadeias sofrem deslocamento umas em relação as outras. Na sequência fragmentação da parte cristalina.



# ***Aula 09: Relação estrutura e Propriedades Mecânicas dos Polímeros Semicristalinos***

O **comportamento mecânico** dos polímeros é afetado por diversos fatores, tais como:

- ✓ ***Temperatura***
- ✓ ***Taxa de deformação***
- ✓ ***Forças intermoleculares***
- ✓ ***Massa molar***
- ✓ ***Cristalinidade***
- ✓ ***Pré-deformação***
- ✓ ***Tratamento térmico***

# Fatores que influenciam as propriedades dos polímeros semicristalinos

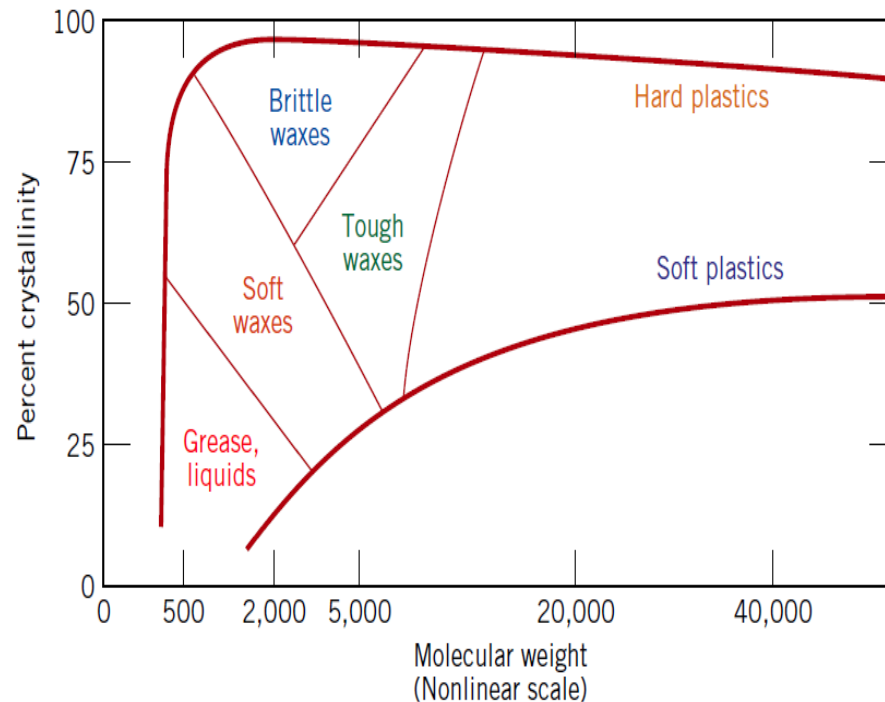
- Para alguns polímeros:  $\uparrow M_n$  leva à  $\uparrow TS$

$$TS = TS_{\infty} - \frac{A}{M_n}$$

- $TS_{\infty}$  = resistência à tração para  $M_n = \infty$
- $A$  = constante
- $M_n$  = Massa molar média numérica

- $\uparrow$  Grau de cristalinidade  $\rightarrow \uparrow E$  e  $\uparrow$  fragilidade

**Figure 15.14** The influence of degree of crystallinity and molecular weight on the physical characteristics of polyethylene. (From R. B. Richards, "Polyethylene—Structure, Crystallinity and Properties," *J. Appl. Chem.*, **1**, 370, 1951.)



# Fatores que influenciam as propriedades dos polímeros semicristalinos

## Massa Molar

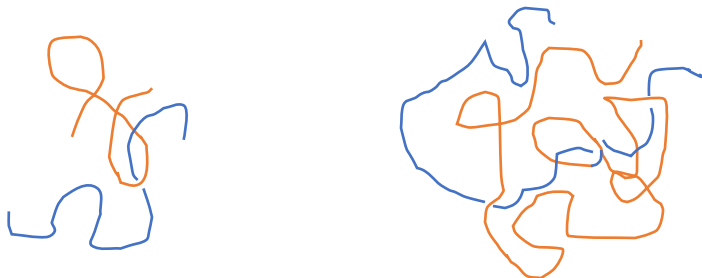
Em geral, acima de uma certa massa molar não se observa efeito sobre o módulo de elasticidade do polímero.

Afeta muito o limite de resistência do material.

$$\text{LRT} = \text{LRT}_{\infty} - A/M_n$$

Onde  $\text{LRT}_{\infty}$  é o limite de resistência para uma amostra com massa molecular em número infinita e  $A$  é uma constante.

Quanto maior a massa molar maior o entrelaçamento entre as cadeias.



# Fatores que influenciam as propriedades dos polímeros semicristalinos

## Grau de Cristalinidade

Um polímero semi-cristalino é formado por regiões amorfas e cristalinas. As regiões cristalinas são naturalmente muito mais rígidas em função da interação intermolecular das cadeias. Além disso as cadeias da parte amorfa podem fazer parte de uma ou mais regiões cristalinas, o que contribui para o enrijecimento do material.

Módulo de tração dos polímeros cristalinos é aumentado com o grau de cristalinidade.

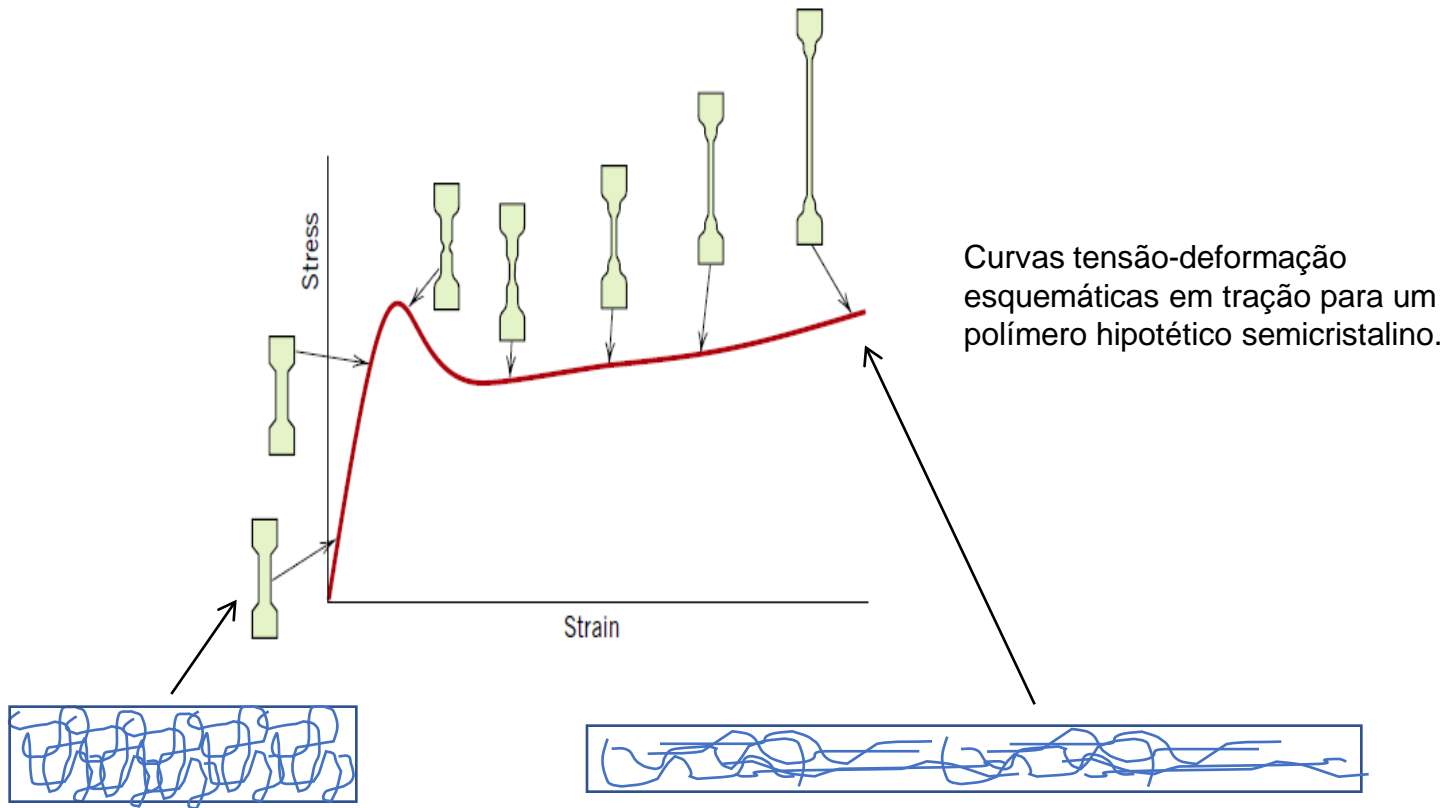
O material tende a se tornar mais frágil com o aumento do grau de cristalinidade.

A difusão de substâncias pelos materiais também é afetada pela cristalinidade.

# Fatores que influenciam as propriedades dos polímeros semicristalinos

## Pré-deformação por estiramento

Deformação (permanente) por tração como forma de melhorar a tanto a resistência à tração como o módulo de elasticidade.



# Fatores que influenciam as propriedades dos polímeros semicristalinos

## Tratamento térmico

### Polímeros Semi-Cristalinos:

- ✓ Utilizado para provocar a cristalização do polímero

### Para materiais amorfos não estirados:

- ✓  $\uparrow E$  -  $\uparrow \sigma_{\text{escoamento}}$ ,  $\downarrow$  Ductibilidade;
- ✓ Para materiais amorfos estirados:
- ✓ Retração devido à relaxação do material

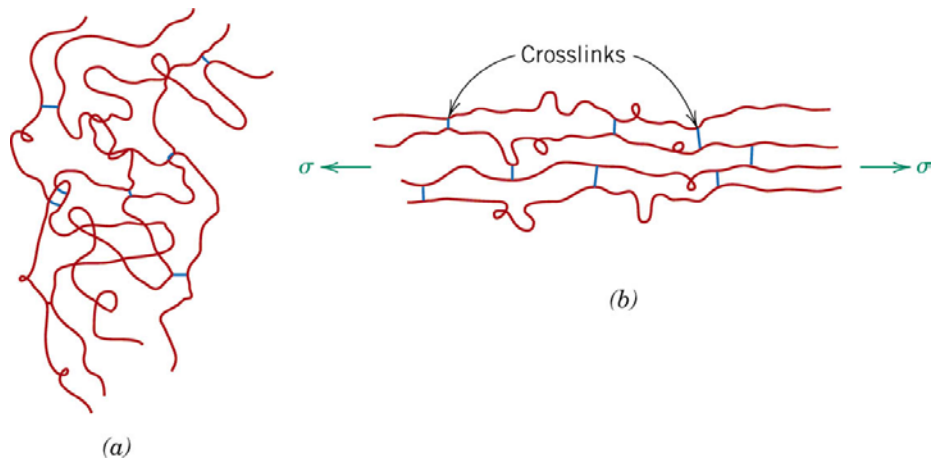




## Aula 10: Deformação Elástica

Os **elastômeros** são polímeros amorfos no estado borrachoso que apresentam um número moderado de *ligações cruzadas*. A borracha natural (*poli-cis-isopreno*) é vulcanizada com enxofre.

Com o deformação, as cadeias dos elastômeros são estiradas e assumem uma conformação de maior energia. Com a eliminação da tensão as cadeias tendem a retornar ao seu estado inicial.



# A origem da força retrativa

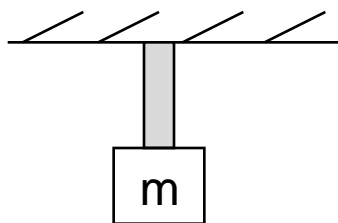
O aumento na temperatura ocasionará as seguintes reações nos materiais: a) uma lâmina metálica tensionada, b) em um pedaço de borracha tensionado e d) em um gás pressurizado:

O metal sofre um aumento na sua deformação (aumento da oscilação dos átomos em torno de sua posição de equilíbrio)

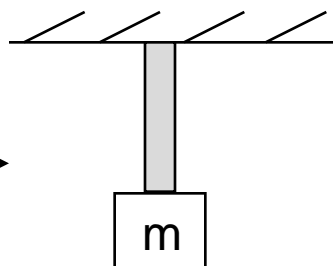
A borracha sofre uma retração (A expansão provoca uma redução da entropia. O Aquecimento favorece a movimentação, o que permite uma diminuição da entropia com a retração das cadeias)

O gás sofre expansão (o aquecimento permite a expansão e o aumento da entropia que foi reduzida com a compressão).

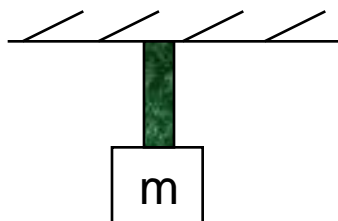
**metal**



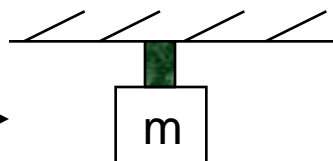
Calor →



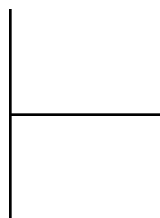
**borracha**



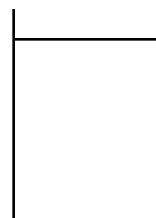
Calor →



**gás**



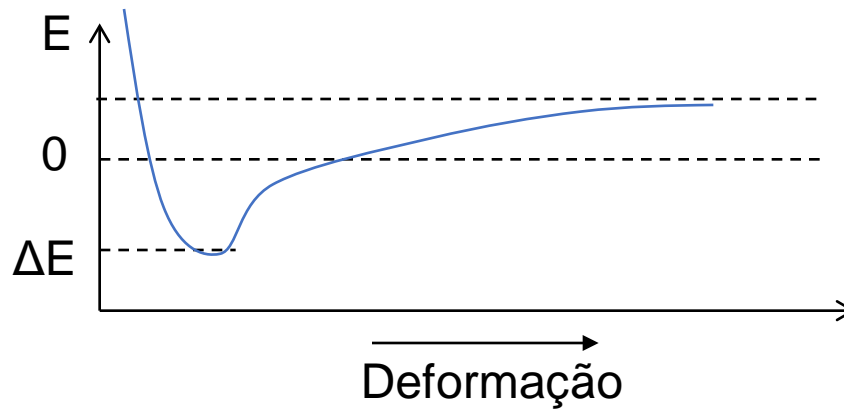
Calor →



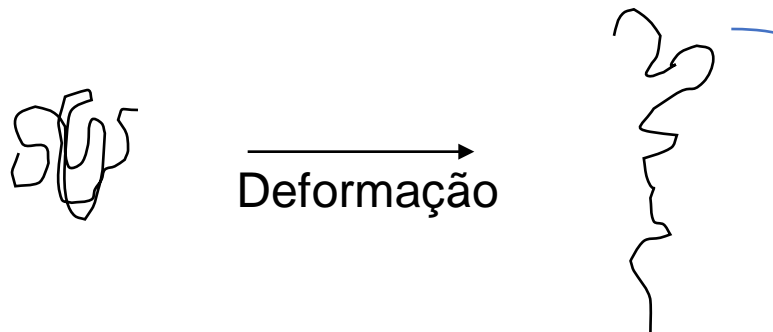
Aumento da entropia



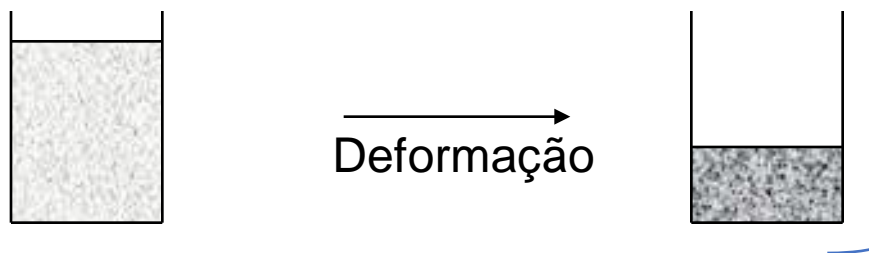
**metal**



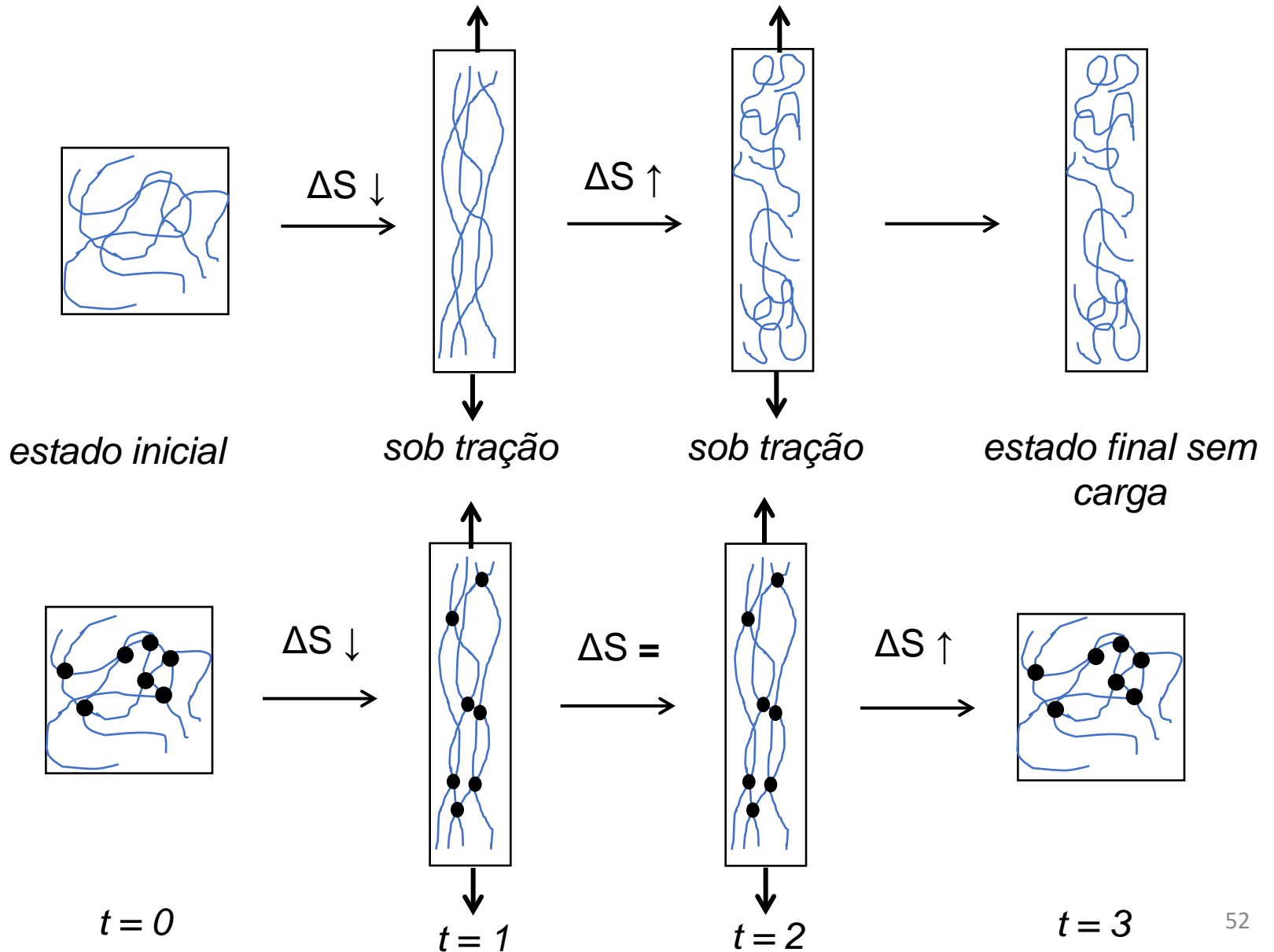
**borracha**



**gás**



# Deformação e relaxação de um elastômero e um termoplástico. Variação da entropia.

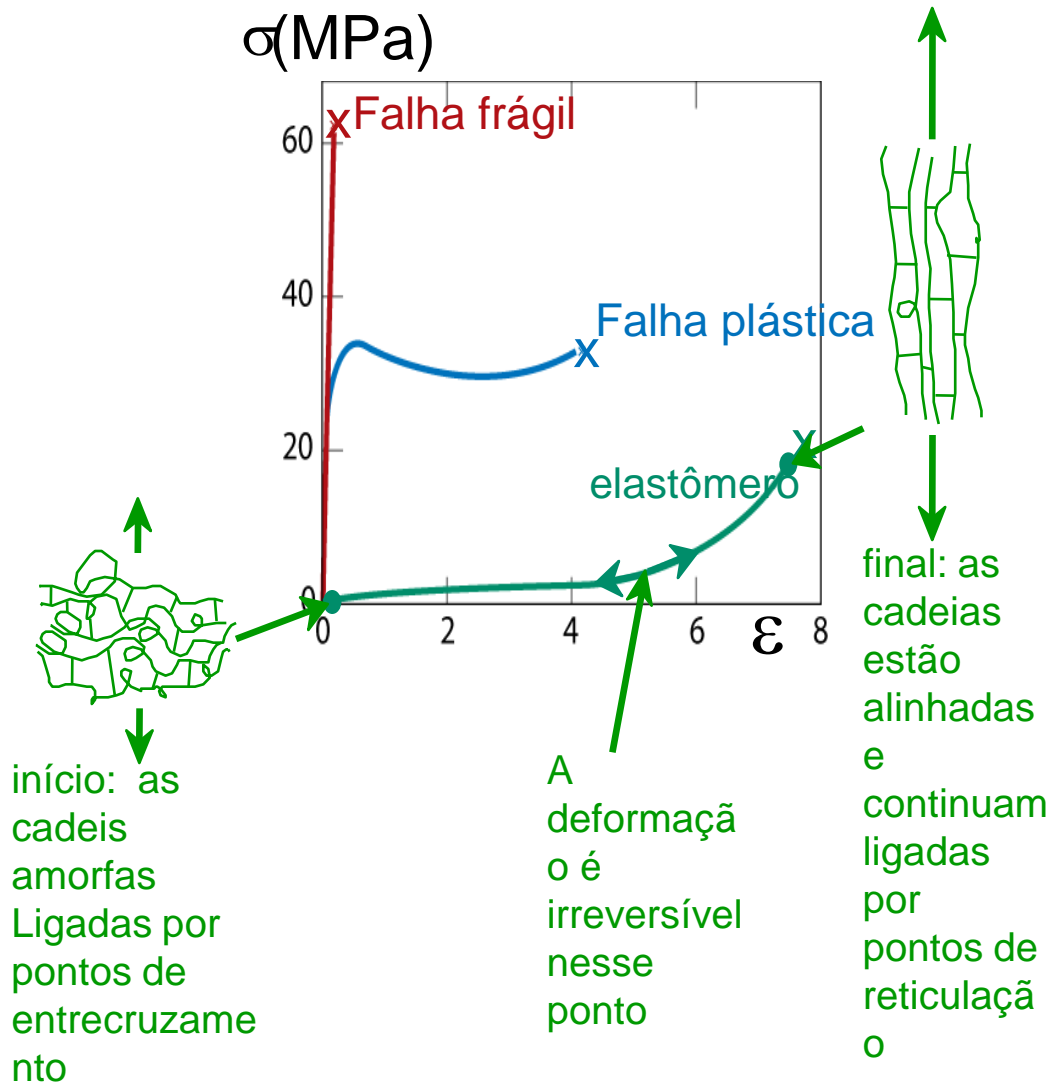


## Conceitos correspondentes entre um gás ideal e um elastômero

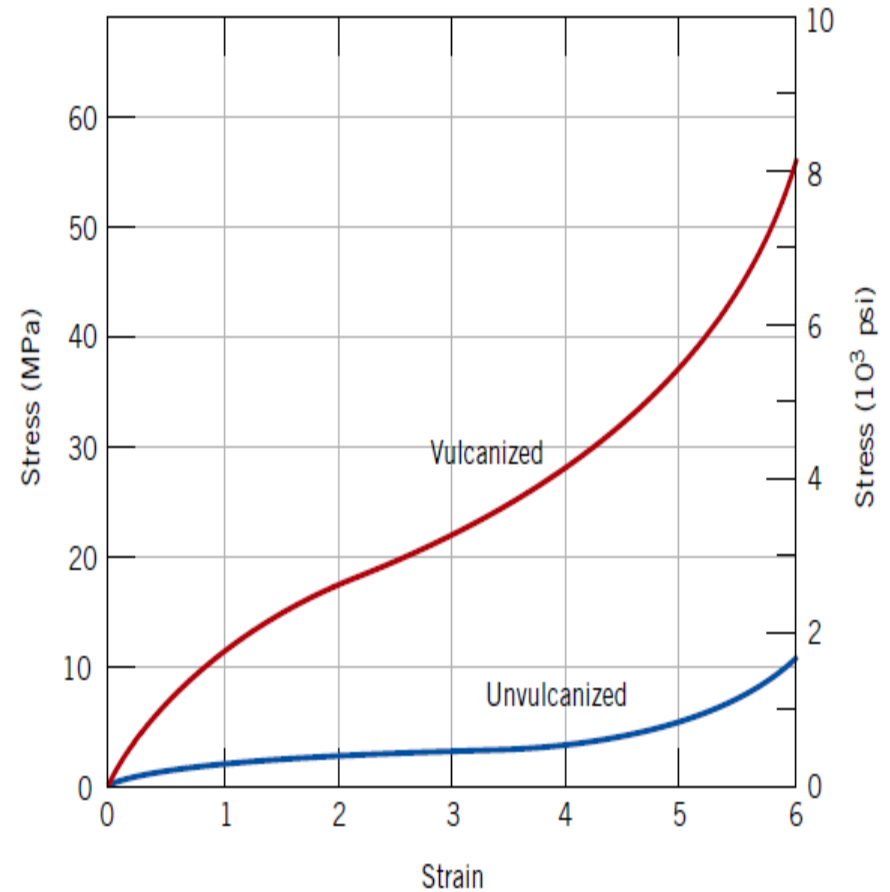
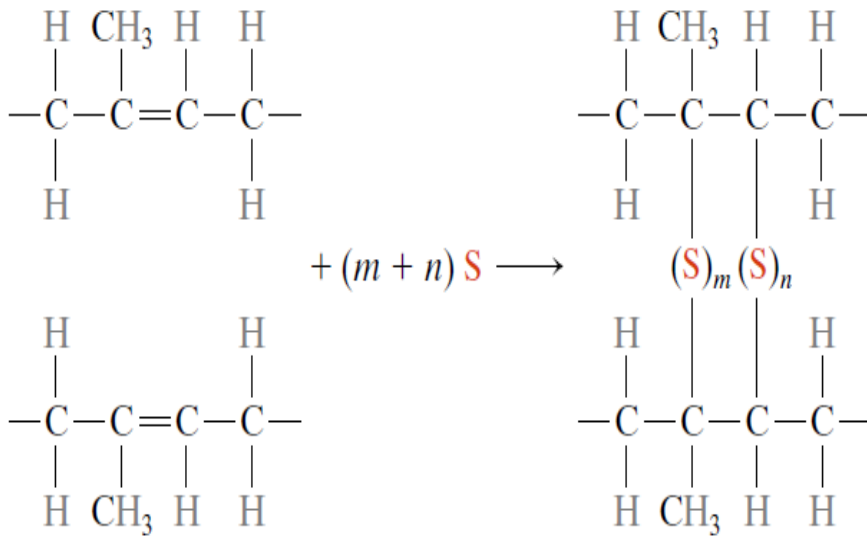
$PV = nRT$	$G = nRT$
A entropia é calculada a partir da probabilidade de encontrar $n$ moléculas em um dado volume	A entropia é calculada a partir da probabilidade de encontrar a distância ponta-a-ponta $r$ em $r_0$
A probabilidade do volume do gás decrescer espontaneamente $(\delta U/\delta V)_{\tau} = 0$ , assumindo que a energia interna é zero	Probabilidade de um elastômero se alongar espontaneamente $(\delta U/\delta V)_{\tau, \nu} = 0$ , a energia interna é assumida como constante.
O Volume molar do gás é zero	O elastômero é assumido como sendo incompressível (volume molar é constante)
Pressão $P$ é dada por $-(\delta F/\delta V)_{\tau}$	A força retrativa $f$ é dada por $-(\delta F/\delta V)_{\tau, \nu}$

*Sperling pg. 442*

# Resposta à tensão: Elastômeros



# Vulcanização







## ***Aula 10: Cristalização***

A **cristalização** dos polímeros afeta muito as características mecânicas dos polímeros.

Compreender a **cinética de cristalização** é fundamental para entender o processo de formação da zona cristalina.

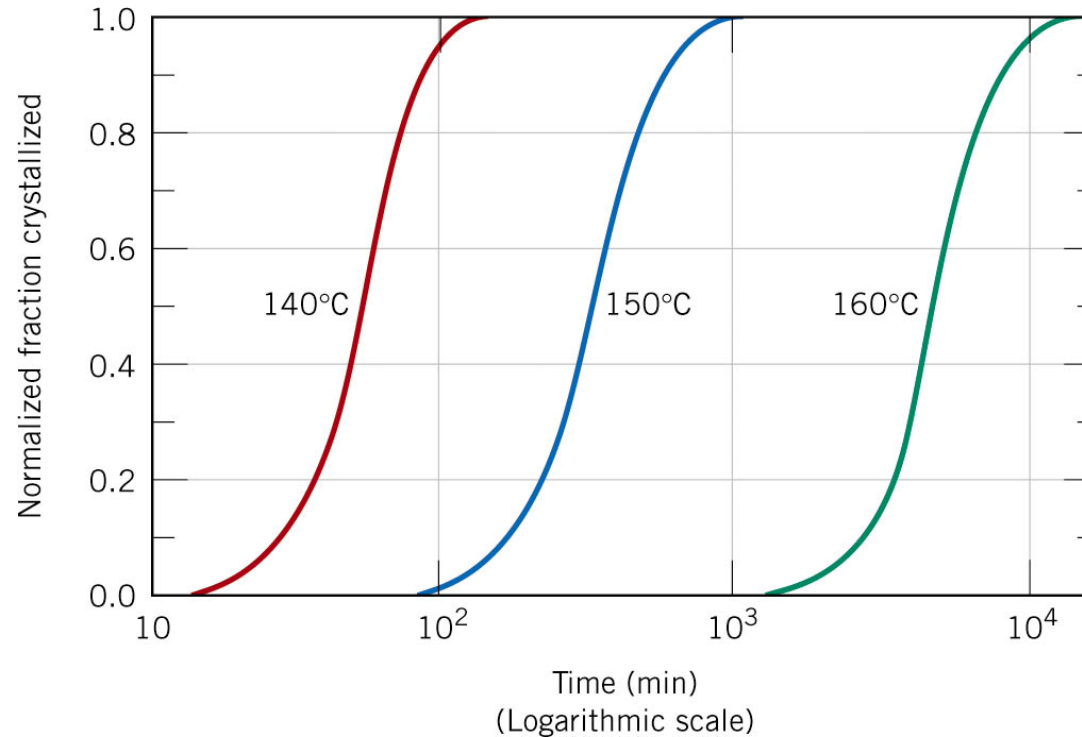
Em um polímero no **estado fundido** a cristalização se inicia a partir da **nucleação** e do **crescimento**.

Durante o resfriamento abaixo da temperatura de fusão ocorre a formação de regiões ordenadas (**núcleos**) a partir dos quais ocorre a formação das estruturas cristalinas.

# Cristalização

- Ocorre por nucleação e crescimento (semelhante aos metais):
  - Nucleação: Regiões enoveladas se tornam dobradas de forma ordenada e alinhada.
  - Crescimento: ordenação e alinhamento contínuo de outros segmentos de cadeia ou cadeias poliméricas. Ou seja, conjunto de cadeias ordenadas mantém sua espessura mas aumenta seu tamanho lateralmente. No caso de esferulitos, o seu raio aumenta de tamanho.

A relação entre a cristalização e o tempo (cinética) pode ser representada pela curva a seguir, onde a fração cristalizada normalizada é representada em função do tempo em escala logarítmica obtida em várias temperaturas.



A fração cristalizada,  $y$  é uma função do tempo,  $t$  de acordo com a equação de Avrami, abaixo:

$$Y = 1 - \exp(-kt^n)$$

onde  $k$  e  $n$  são constantes independentes do tempo depende do sistema.

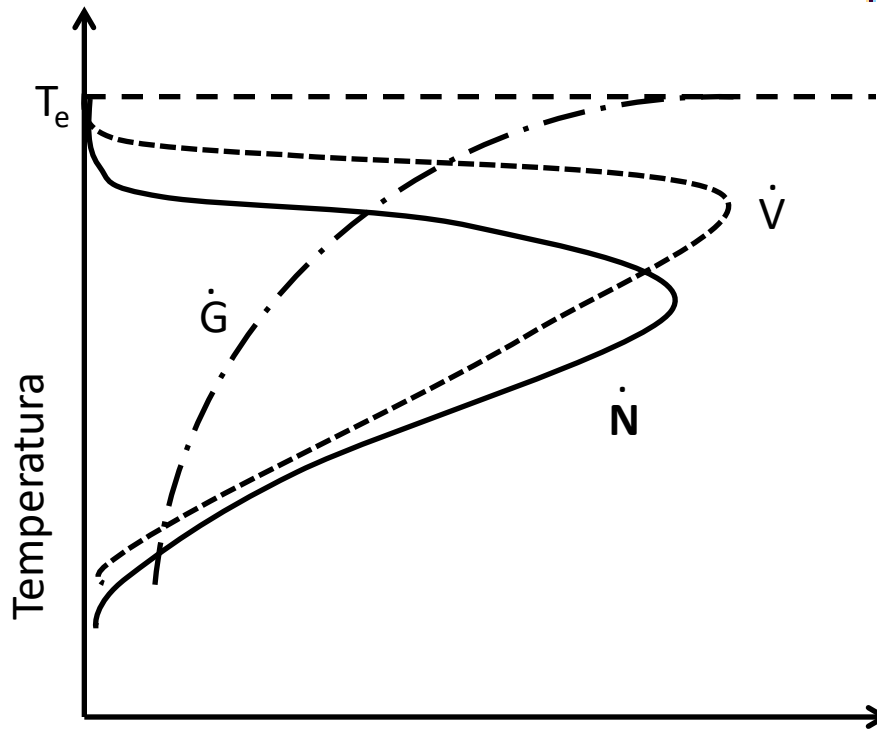
## **Observações:**

A taxa de cristalização diminui com o aumento da massa molecular

A fração cristalizada normatizada toma como referência a taxa máxima possível para um certo polímero.

$$\dot{N} = A \exp\left[-\frac{\Delta f^* + \Delta f_D}{kT}\right]$$

$$\dot{G} = B \exp\left(-\frac{\Delta f_D}{kT}\right)$$



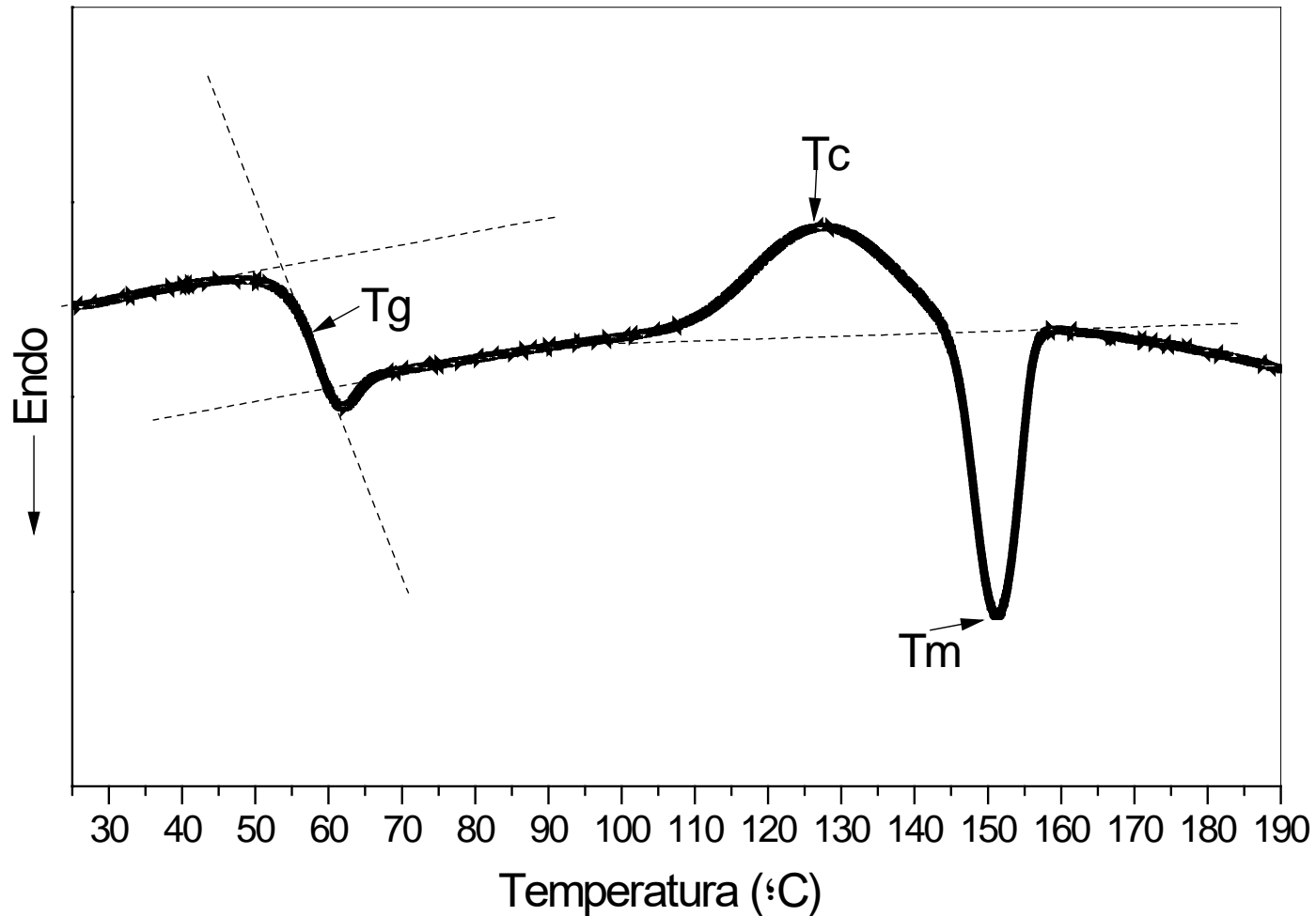
Velocidade de Nucleação,  
Crescimento e Total de  
Transformação

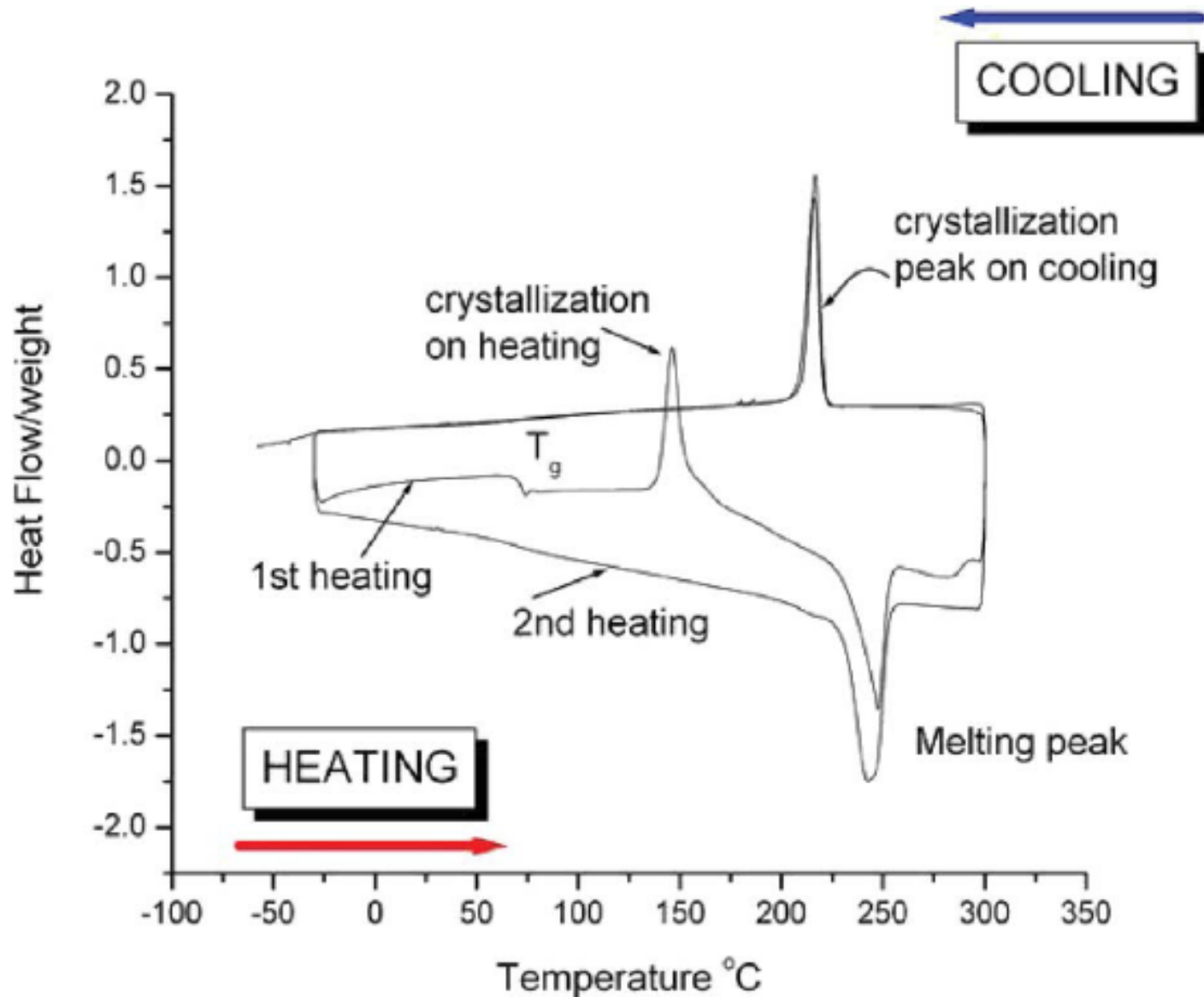
Variação esquemática das velocidades de nucleação (N), crescimento (G) e total de transformação (V)

# Fusão

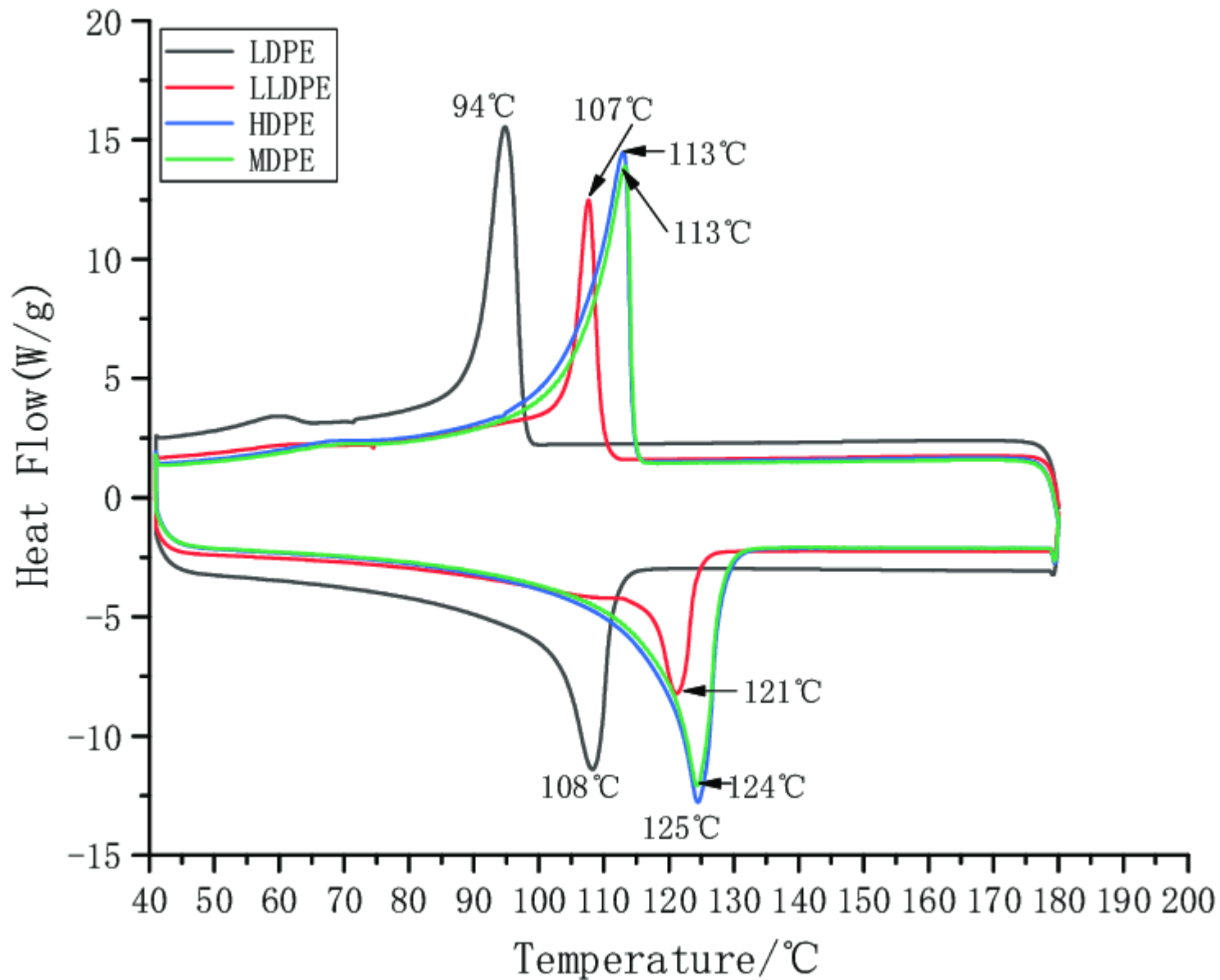
- Transformação de um material sólido de estrutura ordenada em um líquido viscoso de estrutura desordenada.
- Temperatura de fusão ( $T_m$ ) não apresenta um valor exato e sim um intervalo de valores.
- $T_m$  depende do histórico da amostra (Ex.:em qual temperatura foi cristalizada).
- $\uparrow$  taxa de aquecimento  $\rightarrow \uparrow T_m$

# Curva de calorimetria exploratória diferencial – DSC de uma amostra de poli(ácido lático) PLA 2003





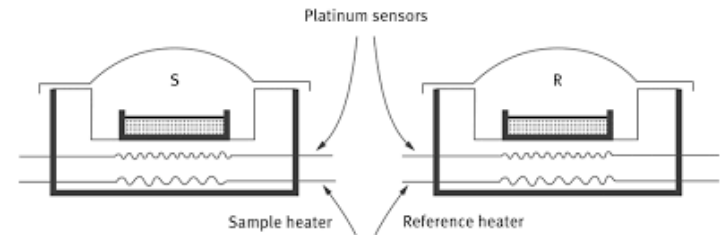
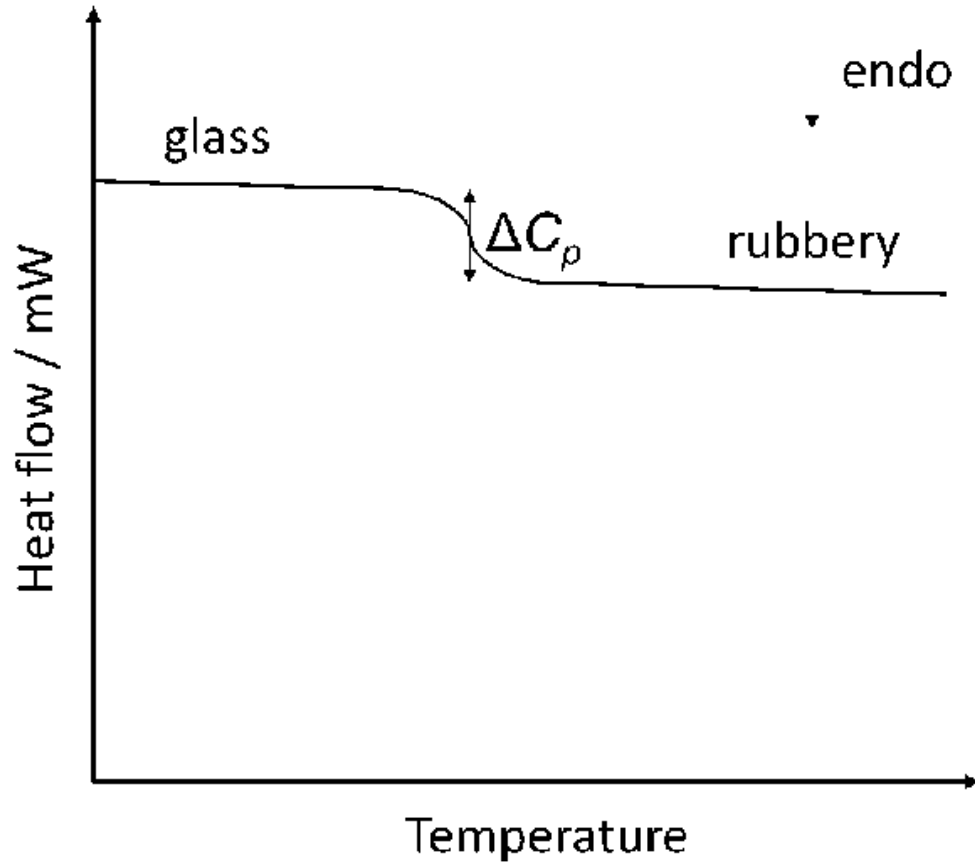




# Transição vítrea

- Transição da parte amorfa de um material que caracteriza a passagem do estado vítreo para o estado borrachoso.
- Ocorre em polímeros amorfos e semicristalinos (fase amorfa somente)
- Durante o resfriamento, o material passa de líquido para borracha e em seguida para sólido rígido. Essa transição do estado borrachoso para o estado sólido rígido é determinada pela temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ).

Curva de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e variação da capacidade calorífica da durante a transição

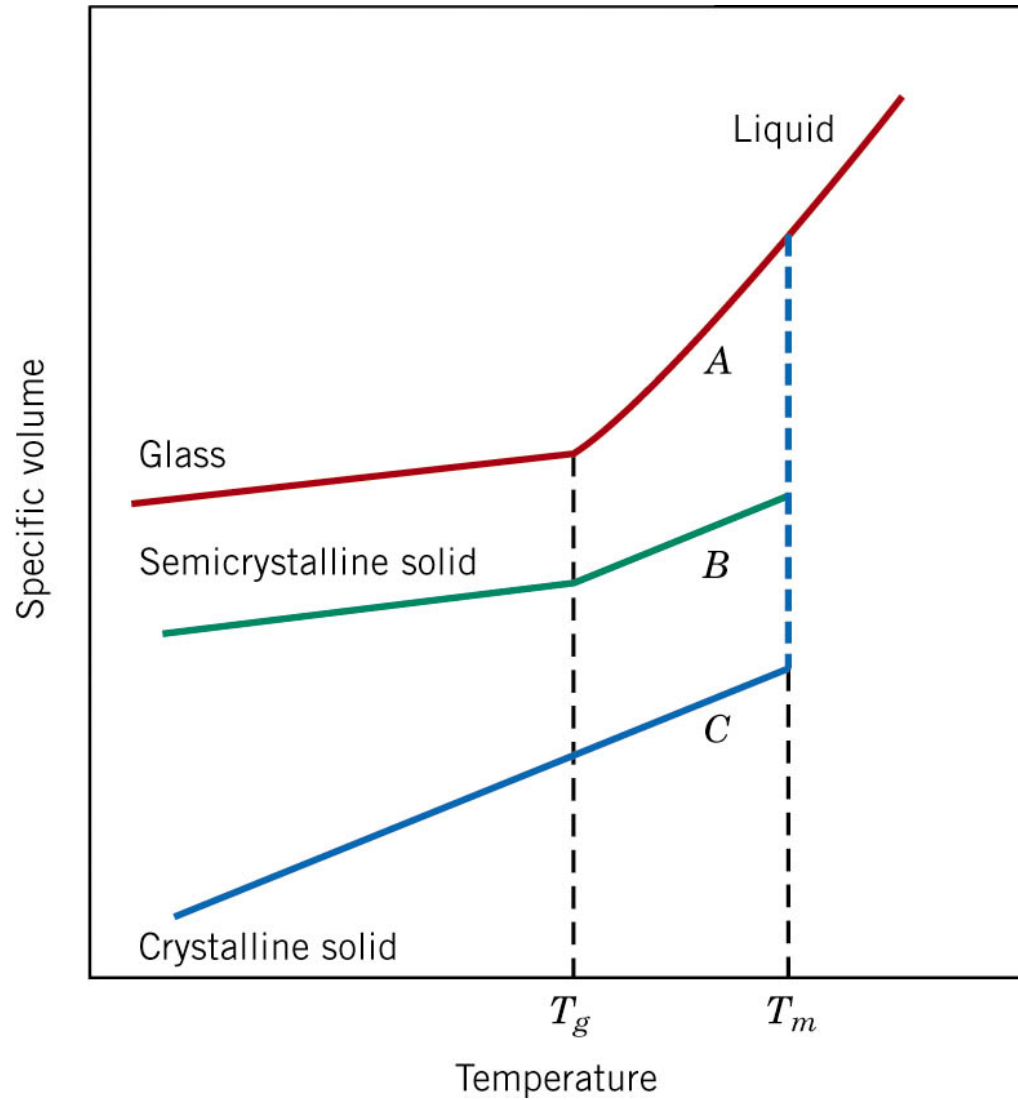


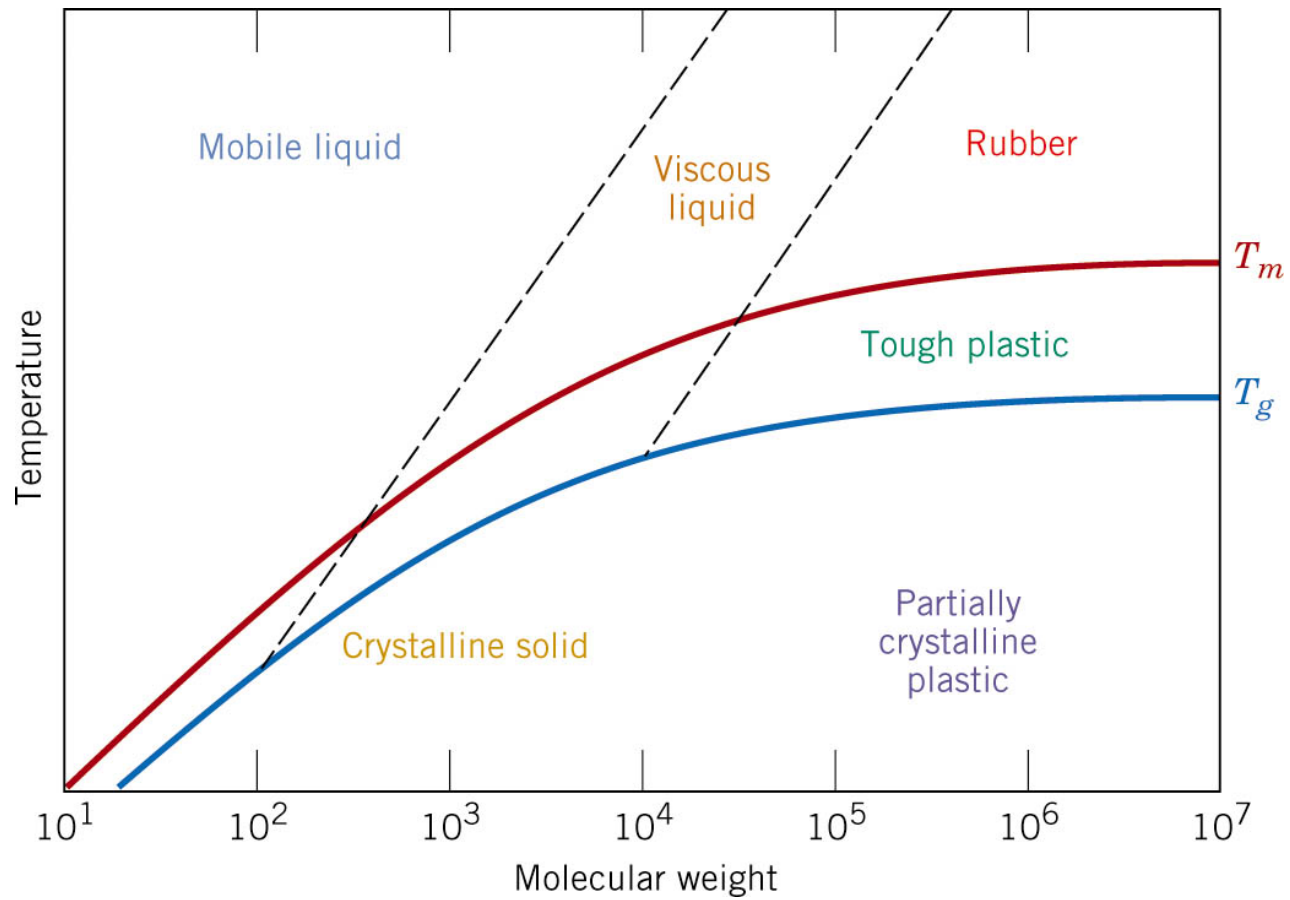
Esquema de uma célula de DSC

## Temperatura de transição vítrea e de fusão para polímeros comuns

Material	Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) (°C)	Temperatura de fusão ( $T_m$ ) (°C)
Polietileno (PEBD)	- 110	115
Politetrafluoroetileno (PTFE)	- 97	327
Polietileno (PEAD)	- 90	137
Polipropileno (PP)	- 18	175
Nailon 6,6	57	265
Polietileno tereftalato (PET)	69	265
PVC	87	212
Poliestireno (PS)	100	240
Policarbonato (PC)	150	265

Comportamento do volume específico em função da temperatura para um polímero vítreo, um semi-cristalino e um sólido totalmente cristalino.





# Fatores que afetam a temperatura de Transição vítrea

1. Flexibilidade da cadeia polimérica
2. Fatores geométricos
3. Forças de interação entre as cadeias (forças intermoleculares)
4. Copolimerização
5. Massa molar
6. Ligações cruzadas (reticulação)
7. Cristalinidade
8. Plastificação

# Fatores que afetam a temperatura de Transição vítrea

## 1. Flexibilidade da Cadeia Polimérica

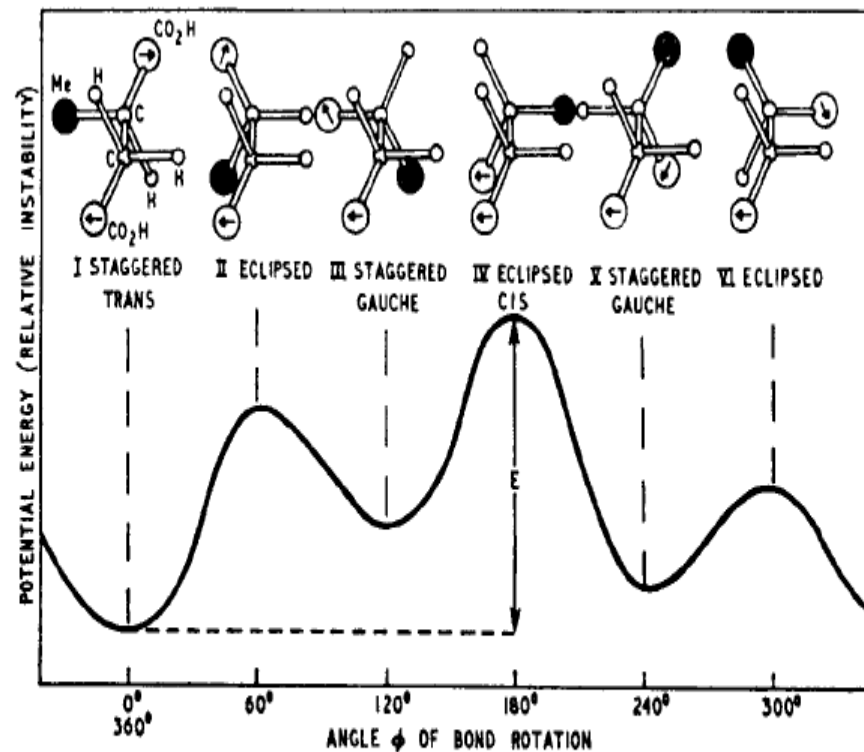
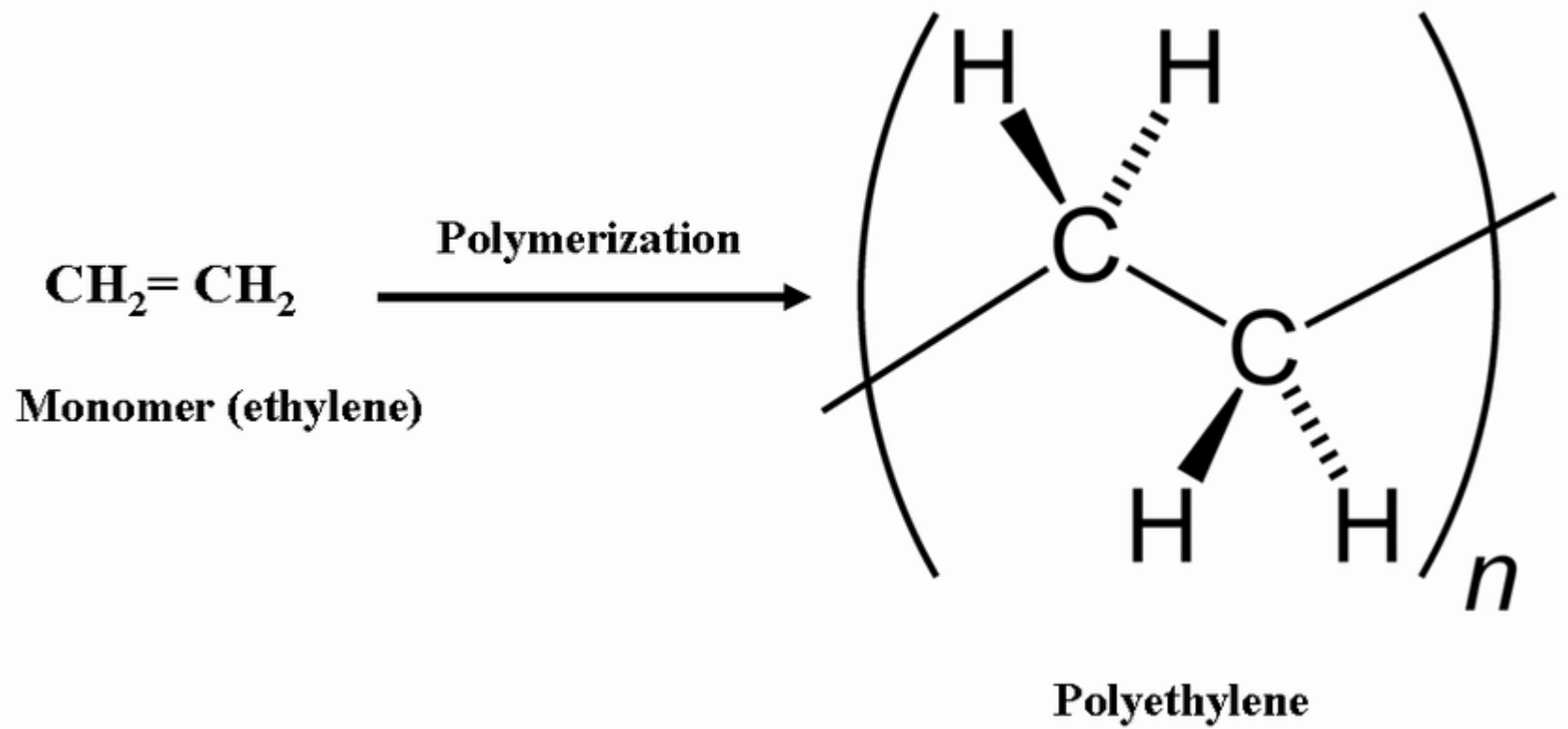


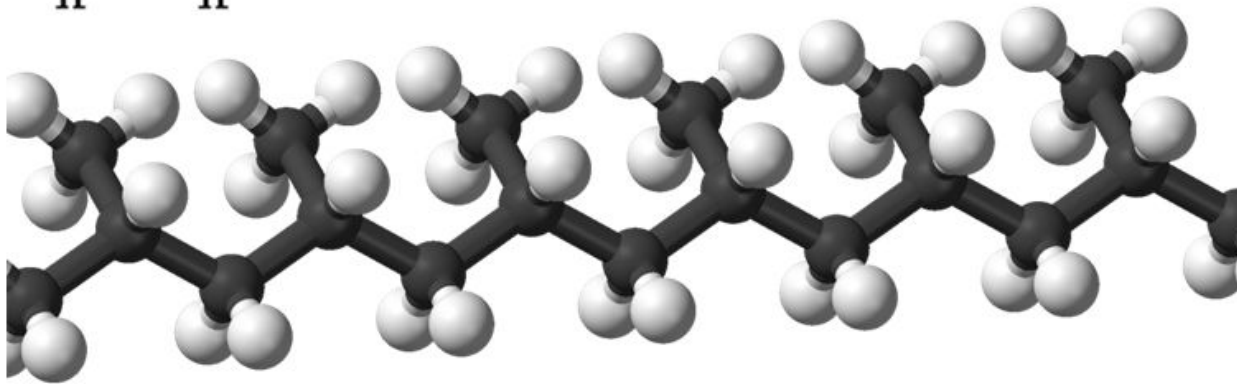
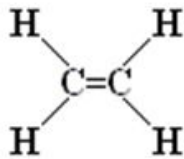
Figure 4.3. Energy versus bond rotation in methylsuccinic acid (schematic). The diagram shows the greater stability of staggered as compared with eclipsed forms, and the effect of size and dipole moment of substituents on the barriers. The slope of the curve at any point represents the force opposing rotation there. ( $E$  = energy of activation of rotation.) (After Gordon<sup>2</sup>)





# The Structure and Properties of Polymers

Example  
1 of 8



monomer

polymer

# Fatores que afetam a temperatura de Transição vítrea

## 1. Flexibilidade da Cadeia Polimérica

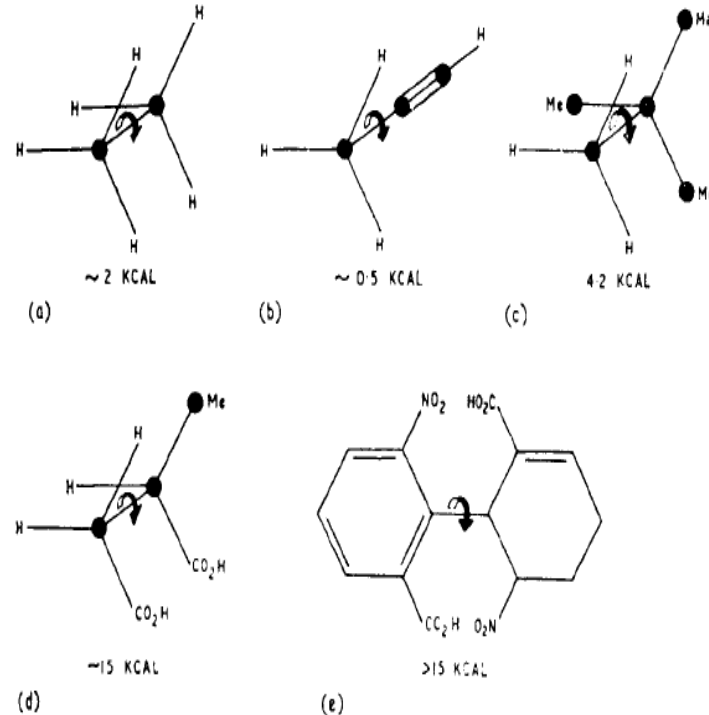


Figure 4.2. Rotational-energy barriers as a function of substitution. The small barrier ( $\sim 2$  kcal) in ethane (a) is lowered even further ( $\sim 0.5$  kcal) if three bonds are 'tied back' by replacing three hydrogen atoms of a methyl group by a triple-bonded carbon, as in methylacetylene (b). The barrier is raised (4.2 kcal) when methyl groups replace the smaller hydrogen atoms, as in neopentane (c). Dipole forces raise the barrier further ( $\sim 15$  kcal) in methylsuccinic acid (d) (cf. Figure 4.3). Steric hindrance is responsible for the high barrier ( $> 15$  kcal) in the diphenyl derivative (e). (After Gordon<sup>2</sup>)

# Relação entre T<sub>g</sub> e T<sub>m</sub> para polímeros semi-cristalinos

A fração amorfa dos polímeros cristalinos apresenta temperatura de transição vítrea que pode ser expressa como a razão entre a T<sub>g</sub> (K) e a T<sub>m</sub> (K) que observou-se empiricamente ser da ordem de :

$$\frac{T_g}{T_m} = 0,6$$