

4º Capítulo: Propriedades Mecânicas de Polímeros

4.1 Comportamento mecânico: algumas definições

→ Na mecânica clássica, as propriedades mecânicas dos **sólidos elásticos** podem ser descritas pela **lei de Hooke**, que afirma que ao aplicar-se uma tensão σ ao material, se verifica uma deformação ε que lhe é proporcional, sendo a tensão independente da velocidade de deformação. Quando esta tensão σ é retirada, o corpo recupera completa e instantaneamente a sua forma inicial.

$$\sigma = E\varepsilon$$

em que E é o **módulo de Young**

→ As propriedades dos **líquidos**, por seu lado, são descritas pela lei de Newton. Um fluido Newtoniano não consegue suportar deformações e a resposta instantânea a uma tensão é o escoamento viscoso. A tensão é independente da deformação, mas proporcional à velocidade de deformação:

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$$

em que η é o **coeficiente de viscosidade**

4.1 Comportamento mecânico: algumas definições (cont.)

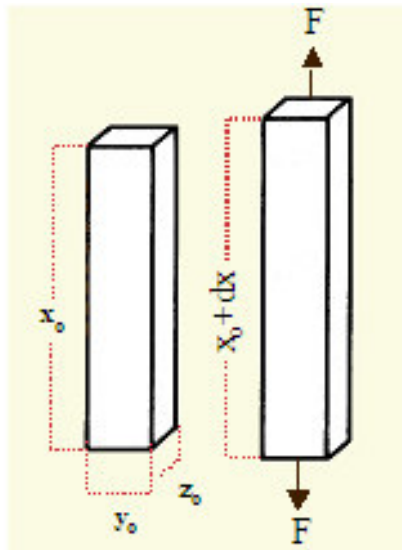
Os *materiais poliméricos* apresentam um comportamento intermédio entre o de um sólido elástico, Hookeano, e de um líquido viscoso, Newtoniano. Apresentam frequentemente contribuição de ambos os tipos de resposta, e a predominância de carácter viscoso ou elástico da resposta a uma solicitação mecânica depende essencialmente da escala de tempo da experiência:

- A aplicação de uma tensão durante um intervalo de tempo longo provoca normalmente um escoamento viscoso, e portanto deformação permanente no polímero.
- A aplicação de uma deformação muito rápida não dá tempo às moléculas de polímero, longas e entrelaçadas, de se ajustarem à deformação aplicada, induzindo uma resposta elástica.

Verifica-se que tanto o módulo de elasticidade, E , como a viscosidade, η , variam com a forma como a experiência foi realizada. Este tipo de comportamento é classificado como *comportamento viscoelástico*

4.1 Comportamento mecânico: algumas definições (cont.)

→ Considere-se um paralelepípedo de comprimento x_0 e secção transversal $A_0 = y_0 z_0$, sujeito a um par de forças de tracção equilibradas, F , que aumenta o seu comprimento para $x_0 + dx$ e obedece à lei de Hooke



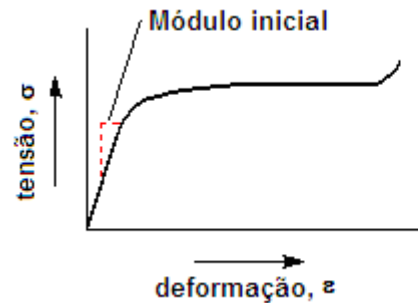
→ Medindo a força por unidade de área e definindo a deformação como a extensão por unidade de comprimento (i.e. $\epsilon_x = \frac{dx}{x_0}$), será:

$$\frac{F}{A} = E \frac{dx}{x_0} \quad \text{Ou seja,} \quad \sigma = E \epsilon$$

→ O comportamento de plásticos sujeitos a cargas durante intervalos curtos pode ser estudado ensaiando-os à tracção uniaxial em condições normalizadas; estes ensaios são realizados com *velocidade de deslocamento* (ou *deformação*) *constante*

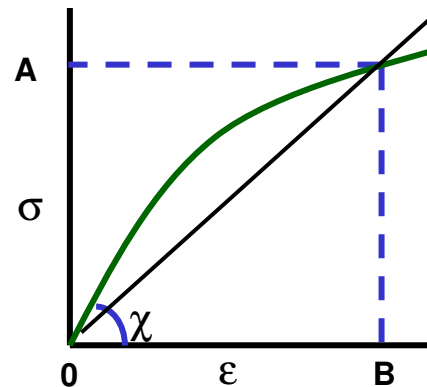
4.1 Comportamento mecânico: algumas definições (cont.)

→ A figura seguinte mostra o esboço de uma curva tensão-deformação para um material polimérico. À medida que a tensão aumenta, o declive deixa de ser constante. O declive da parte inicial da curva designa-se por módulo de elasticidade, ou módulo de Young



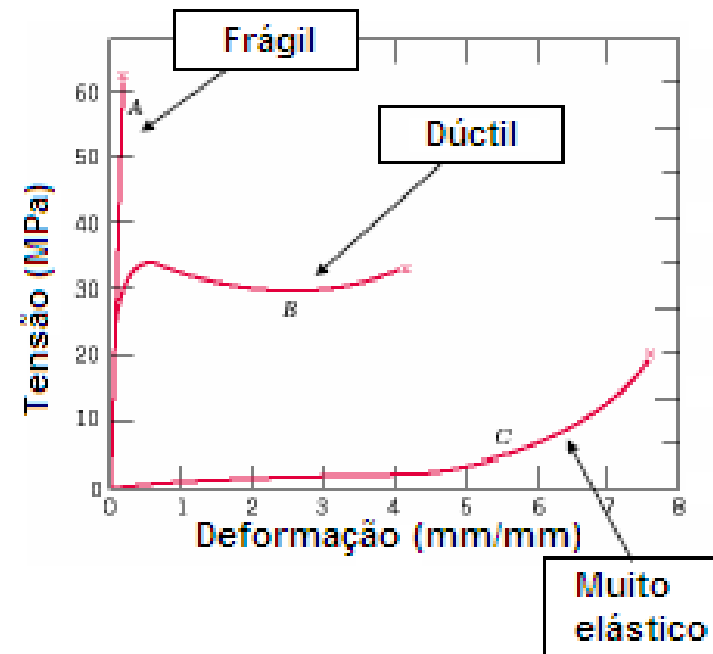
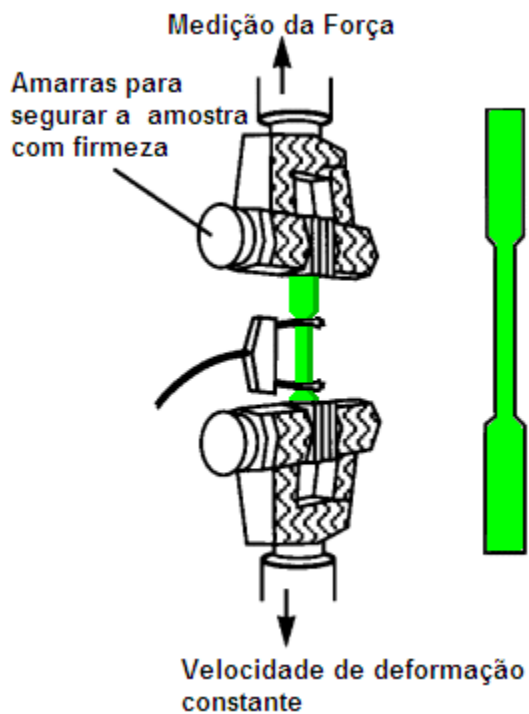
G. Odian; Principles of Polymerization, 3ª edição, J. Wiley, New York, 1991, p.34

→ Verifica-se que a relação tensão-deformação pode não ser linear logo desde o início da deformação; define-se, por isso, o módulo como o declive da secante que liga a origem da curva tensão-deformação a um ponto arbitrário (tipicamente 0,2% ou 1% de deformação) – *módulo secante*



$$E = \frac{OA}{OB} = \text{tg } \chi$$

4.2 Comportamento mecânico dos polímeros



4.2 Comportamento mecânico dos polímeros

Módulo de elasticidade:

Polímero dúctil (borracha) ≈ 7 MPa

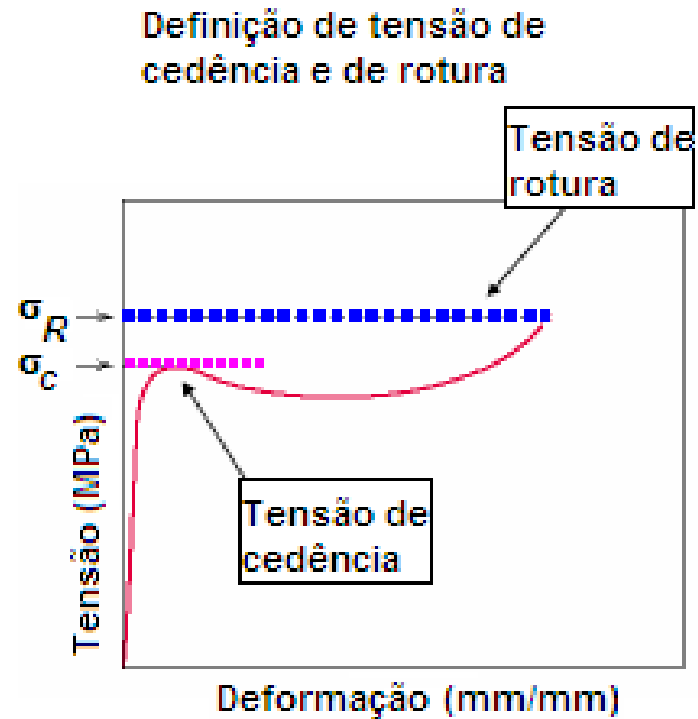
Polímero rígido ≈ 4 Gpa

Metais: 40-400 Gpa

Tensão de rotura:

Polímeros ≤ 100 MPa

Ligas metálicas: 200-400 MPa

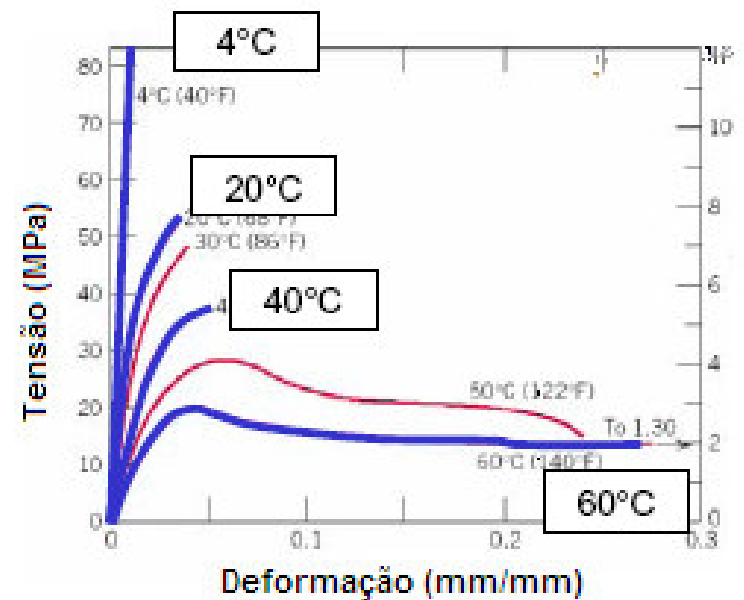


4.3 Variação do comportamento mecânico com a temperatura

Curvas tensão-deformação para o PMMA (polimetilmetacrilato) entre 4 e 60 °C.

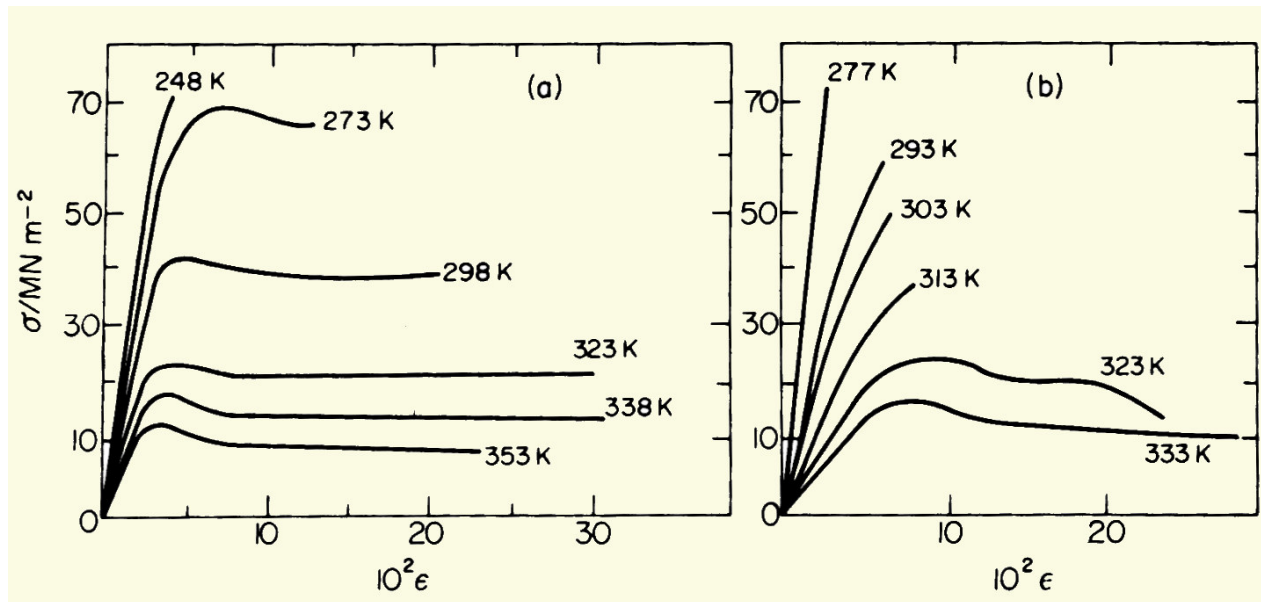
Variações que se observam com a temperatura:

- Diminuição do módulo de elasticidade
- Diminuição da tensão de rotura e cedência
- Aumento do alongamento à rotura (deformação à rotura)



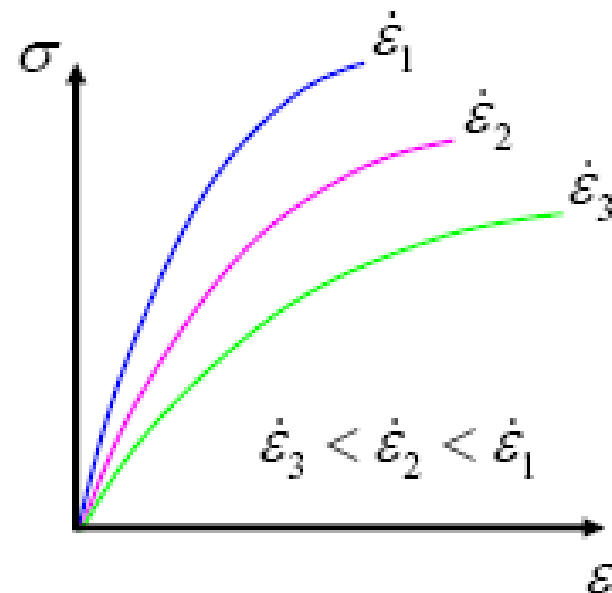
4.3 Variação do comportamento mecânico com a temperatura (cont.)

O módulo e a resistência à tracção variam na razão inversa da temperatura a que se realiza o ensaio; a temperatura influencia profundamente o comportamento do material e, por isso, também a forma das curvas tensão-deformação — esta influência é visível nas curvas determinadas para o acetato de celulose (a) e o PMMA (b) a várias temperaturas:



4.4 Variação do comportamento mecânico com a velocidade de deformação

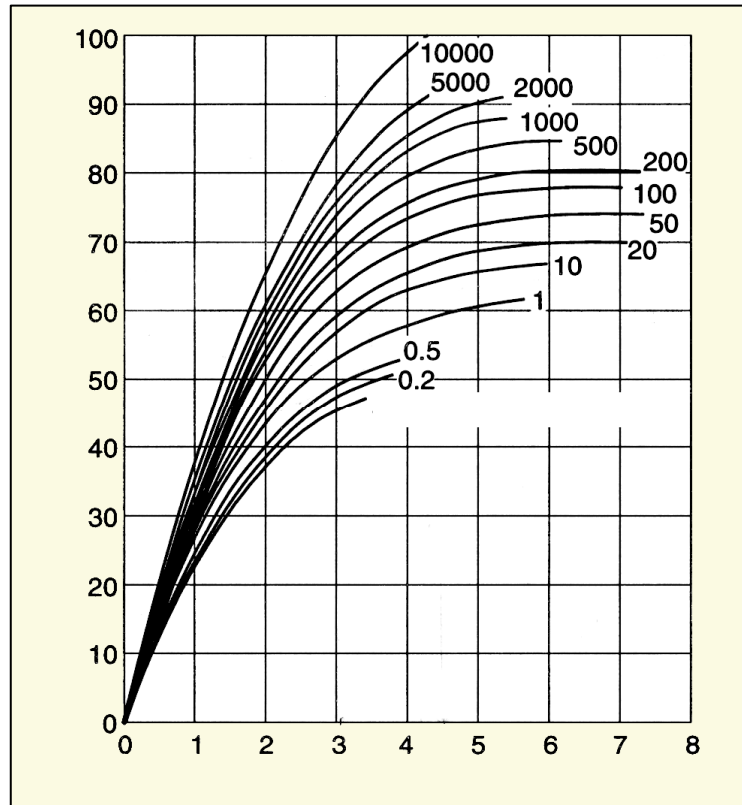
A diminuição da **velocidade da deformação**, $\dot{\epsilon}$, tem o mesmo efeito que o aumento de temperatura: o material comporta-se de forma mais dúctil, mais deformável



4.4 Variação do comportamento mecânico com a velocidade de deformação (cont.)

O módulo depende da velocidade do ensaio, aumentando com ela de forma não proporcional; a velocidade muito elevada (acima de 1 m/s), as moléculas não têm tempo de se deformar e o material torna-se rígido e frágil — caso do poli(metacrilato de metilo) —

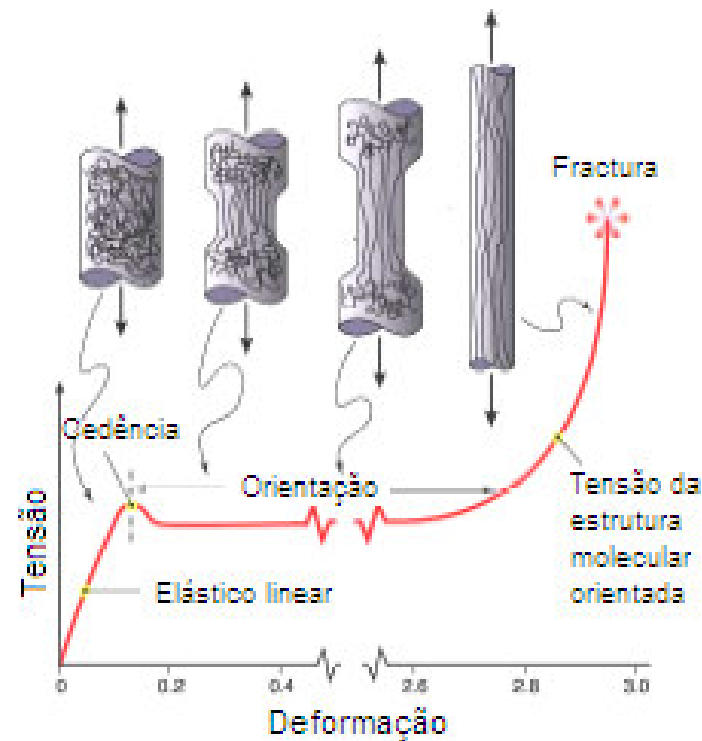
PMMA:



4.5 Comportamento tensão-deformação para polímeros termoplásticos amorfos

Diversas fases

1. Região elástica linear
2. Cedência seguida de diminuição de força
3. formação de "pescoco"
4. Orientação do pescoço
5. Aumento de tensão devido ao alinhamento das cadeias de polímero
6. Fractura



4.5 Comportamento tensão-deformação para polímeros termoplásticos semi-cristalinos

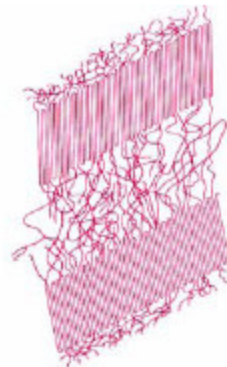
Deformação de polímeros semicristalinos



1. Duas lamelas e material amorfo interlamelar antes de aplicar uma deformação



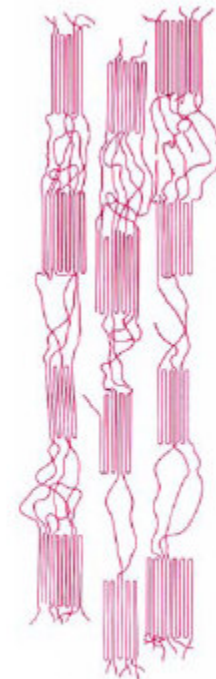
2. Alongamento das regiões amorfas de ligação durante a primeira fase da deformação



3. Alinhamento das lamelas de cadeias de polímero durante a segunda fase da deformação



4. Separação de blocos cristalinos das lamelas durante a terceira fase



5. Orientação dos segmentos cristalinos e das cadeias de ligação ao longo do eixo de tração na fase final da deformação

4.6 Tipos de rotura de polímeros em tracção uniaxial

→ Quando os plásticos são ensaiados à tracção podem manifestar um comportamento frágil ou dúctil, traduzido na rotura

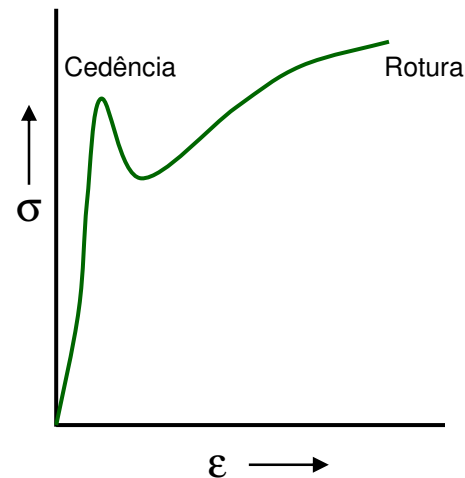
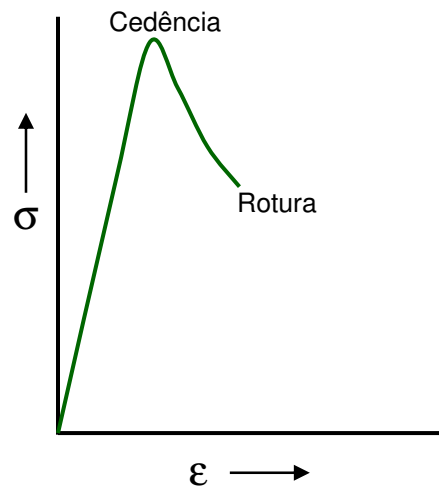
→ A *rotura frágil* verifica-se quando o material rompe a valores muito baixos de ϵ , não apresentando deformação permanente; é o caso de todos os polímeros abaixo de T_g , nomeadamente as curvas do acetato de celulose e do PMMA a 248 e 277 K

→ Verifica-se a *rotura dúctil* quando o material pode apresentar uma deformação plástica permanente antes de partir; podem identificar-se 4 tipos de rotura dúctil – *estiramento*, *estricção seguida de rotura*, *grande deformação sem estricção* e *deformação com variação uniforme de secção*

4.6 Tipos de rotura de polímeros em tracção uniaxial (cont.)

→ Quando há *estiramento* o plástico cede num ponto determinado (ponto de cedência), no qual se forma uma estricção associada ao aparecimento de microvazios e consequente embranqueamento; no “*pescoço*” assim formado as moléculas deslizam umas em relação às outras e alinham-se na direcção de tensão, provocando cristalização induzida e tornando o material resistente na direcção da orientação

→ O estiramento pode continuar até valores muito grandes da deformação ocorrendo a rotura ao atingir-se a tensão limite; o material apresenta *fibrilação* na zona de rotura – caso do polipropileno e do polietileno de alta densidade



4.6 Tipos de rotura de polímeros em tracção uniaxial (cont.)

→ Quando a temperatura aumenta, certos polímeros, frágeis à temperatura ambiente, podem apresentar um comportamento dúctil do tipo estiramento; a transição frágil-dúctil do acetato de celulose ocorre entre os 248 e os 273 K, a do PMMA perto dos 320 K

→ Verifica-se *estricção seguida de rotura* quando ocorre a rotura logo a seguir ao aparecimento do pescoço, como, por exemplo, no PVC rígido; observa-se *grande deformação sem estricção* quando, a seguir ao ponto de cedência, se formam microvazios no interior do polímero sem que ocorra uma variação sensível da secção — é o caso do poliestireno resistente ao impacto que, à temperatura ambiente, se deforma deste modo até 40% de alongamento

→ Os polímeros pouco reticulados, como as borrachas, podem suportar grandes deformações sem estricção, reversíveis quase até à rotura, sofrendo, contudo, uma *redução uniforme de secção*; este tipo de comportamento não vai ser agora estudado

