

**CLEUZA MARIA WASILKOSKI**

**CARACTERIZAÇÃO DO POLIETILENO DE  
BAIXA DENSIDADE ATRAVÉS DA TÉCNICA DE  
ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA E COMPARAÇÃO  
COM A ANÁLISE POR IMPEDÂNCIA DIELÉTRICA**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre, Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Dr. Gabriel Pinto de Souza

CURITIBA  
2002



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia - PIPE  
Setor de Tecnologia

## RELATÓRIO DE DEFESA DE MESTRADO

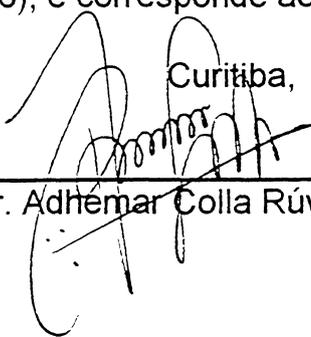
Aos dezesseis dias do mês de janeiro de 2002, no Auditório do CHPAR no Centro Politécnico-UFPR, foi instalada pelo Prof. David Alexander Mitchell, coordenador do PIPE – Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia, a Banca Examinadora para a vigésima sexta Dissertação de Mestrado área de concentração: Engenharia Ciências dos Materiais. Estiveram presentes no Ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes.

A Banca Examinadora, atendendo determinação do Colegiado do Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia, ficou constituída pelos professores doutores **Adhemar Colla Rúvolo Filho** (UFSCAR), **Leni Akcelrud** (UFPR), **Gabriel Pinto de Souza** (LACTEC).

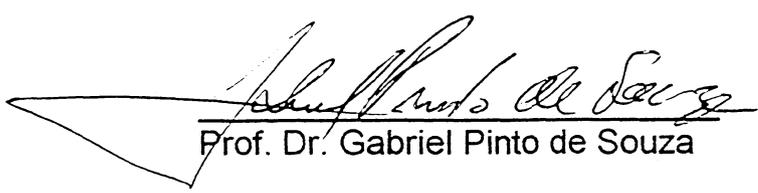
Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o(a) candidato(a) **Cleuza Maria Wasilkoski** a fazer a apresentação da dissertação intitulada “Caracterização do Polietileno de Baixa Densidade Através da Técnica de Análise Dinâmico-Mecânica e Comparação Com a Análise por Impedância Dielétrica”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de argüição pelos membros participantes.

Tendo em vista a dissertação e a argüição, a banca atribuiu as seguintes notas: Prof. Dr. Adhemar Colla Rúvolo Filho Nota: A, Profa. Dra. Leni Akcelrud, Nota: A. Prof. Dr. Gabriel Pinto de Souza Nota: A. A média obtida: A, resulta na APROVADA da candidata, (de acordo com a determinação dos Artigos 61,62,63,64 da Resolução 38/96 de 14.06.96), e corresponde ao conceito A/B/C/D.

Curitiba, 16 de janeiro de 2002.

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Adhemar Colla Rúvolo Filho

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Dra. Leni Akcelrud

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Gabriel Pinto de Souza

*“A força não vem da capacidade física. Vem de uma  
vontade indômita.”*

(Gandhi)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Senhor meu Deus pelas inúmeras bênçãos que recebo a cada instante de minha vida, dentre elas a oportunidade de subir mais este degrau no enriquecimento científico, sem esquecer que é Ele que deu-me forças para tal.

À minha família pelas palavras de incentivo e incessante ajuda material e espiritual.

Ao meu orientador Dr. Gabriel P. de Souza que prestigiou-me com sua extraordinária sapiência ao transmitir seus conhecimentos fazendo-o com empenho e bom humor.

Ao Dr. Paulo César do N. Scarpa (in memorian) que, com sua sabedoria concedeu proveitosa contribuição à este trabalho.

Dirijo meu muito obrigada à Marilda Munaro pela sua presteza em assistenciar-me em situações embaraçosas na execução desta dissertação.

À Universidade Federal do Paraná e ao LACTEC pelo auxílio financeiro e disponibilidade de laboratórios e equipamentos para efetuar este estudo.

Aos colegas do LACTEC Joseane, Paula, Elinton, Guilherme, Fábio, Suely, Orlando, Felipe pela amizade e apoio.

Aos Drs. Renê Robert, Klemensas R. Juraitis, Leni Ackcelrud e Adhemar C. Rúvulo Filho pelas discussões e sugestões apresentadas.

Enfim, agradeço à todos aqueles que de alguma forma agregaram em meu enriquecimento intelectual e pessoal.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	vii
LISTA DE TABELAS .....	xiii
LISTA DE SÍMBOLOS .....	xiv
LISTA DE SIGLAS .....	xvii
RESUMO .....	xviii
ABSTRACT .....	xix
INTRODUÇÃO .....	1
<b>CAPÍTULO I - PROPRIEDADES FÍSICAS E APLICAÇÕES DO POLIETILENO .....</b>	<b>5</b>
1.1. MATERIAIS PARA REDE DE DISTRIBUIÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA .....	5
1.2. O POLIETILENO .....	6
1.3. PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS POLÍMEROS .....	8
<b>CAPÍTULO II - A DEFORMAÇÃO DE UM SÓLIDO ELÁSTICO .....</b>	<b>11</b>
2.1. O ESTADO DE TENSÃO .....	11
2.2. O ESTADO DE DEFORMAÇÃO .....	12
2.2.1. AS COMPONENTES DA DEFORMAÇÃO .....	12
2.3. A LEI DE HOOKE GENERALIZADA .....	14
<b>CAPÍTULO III – PRINCÍPIOS DA VISCOELASTICIDADE LINEAR .....</b>	<b>15</b>
3.1. COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICO LINEAR .....	15
3.2. FLUÊNCIA .....	17
3.3. RELAXAÇÃO DE TENSÃO .....	19
3.4. REPRESENTAÇÃO MATEMÁTICA DA VISCOELASTICIDADE LINEAR .....	20
3.4.1. O PRINCÍPIO DA SUPERPOSIÇÃO DE BOLTZMANN .....	20
3.4.2. MODELOS MECÂNICOS, ESPECTRO DOS TEMPOS DE RELAXAÇÃO E RETARDO .....	21
3.4.2.1. O MODELO DE VOIGT OU KELVIN .....	21
3.4.2.2. O MODELO DE MAXWELL .....	22
3.4.2.3. MODELO DE MULTI-ELEMENTOS .....	24
3.5. MEDIDAS DINÂMICO MECÂNICAS .....	25
3.5.1. MODELO EXPERIMENTAL PARA $G_1$ , $G_2$ , ETC. EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA .....	26

<b>CAPÍTULO IV – ANALOGIA ENTRE OS SISTEMAS ELÉTRICO E MECÂNICO</b> .....	27
4.1. DEFINIÇÃO .....	27
4.2. ELEMENTOS DE CIRCUITOS .....	27
4.2.1. ELEMENTO DISSIPADOR DE ENERGIA.....	27
4.2.1.1. ELÉTRICO: RESISTÊNCIA .....	27
4.2.1.2. MECÂNICO: ATRITO VISCOZO (ÊMBOLO) .....	28
4.2.2. ELEMENTO ARMAZENADOR DE ENERGIA .....	28
4.2.2.1. ELÉTRICO.....	28
4.2.2.2. MECÂNICO .....	29
4.2.3. FONTES .....	30
4.2.3.1. ELÉTRICO .....	30
4.2.3.2. MECÂNICO .....	31
4.3. MOVIMENTO OSCILATÓRIO .....	33
4.3.1. OSCILAÇÕES FORÇADAS .....	33
<b>CAPÍTULO V – POLARIZAÇÃO DIELÉTRICA</b> .....	37
5.1. RESPOSTA DIELÉTRICA SOB CAMPO ELÉTRICO ESTÁTICO.....	39
5.2. RESPOSTA DIELÉTRICA NO DOMÍNIO DA FREQUÊNCIA .....	40
5.3. RESPOSTA DIELÉTRICA NO DOMÍNIO DO TEMPO .....	45
<b>CAPÍTULO VI – TRANSIÇÕES DE RELAXAÇÃO EM POLÍMEROS</b> .....	49
6.1. DEPENDÊNCIA DA TEMPERATURA NO COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICO.....	49
6.2. PROCESSOS DE RELAXAÇÃO NO POLIETILENO .....	50
<b>CAPÍTULO VII – MEDIDAS DO COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICO</b> .....	53
7.1. TÉCNICAS DE MEDIÇÃO .....	53
7.2. ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA – DMA 242C .....	54
7.3. TESTES MECÂNICOS REALIZADOS EM POLÍMEROS .....	55
7.3.1. TESTE DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO .....	55
<b>CAPÍTULO VIII - METODOLOGIA E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	57
8.1. MÉTODO DE MEDIDA UTILIZADO NA ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA .....	57
8.1.1. FORÇA DINÂMICA .....	57
8.1.2. FORÇA ESTÁTICA .....	60
8.1.3. TRANSIENTE E CARACTERÍSTICAS DO SISTEMA .....	61
8.1.3.1. MODO FORÇA ESTÁTICA PROPORCIONAL À FORÇA DINÂMICA....	61

8.1.3.2 MODO DE FORÇA ESTÁTICA FIXA.....	62
8.2. MATERIAL E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	63
8.2.1. TRAÇÃO .....	64
<b>CAPÍTULO IX - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>67</b>
9.1. VERIFICAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO NAS DIREÇÕES LONGITUDINAL E TRANSVERSAL DAS AMOSTRA COM NC E SEM NC, SUBMETIDO À VÁRIA FREQUÊNCIAS SOB TEMPERATURA CONSTANTE .....	72
9.2. VERIFICAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO DO FILME NAS DIREÇÕES LONGITUDINAL E TRANSVERSAL SUBMETIDO A UMA FORÇA ESTÁTICA E UMA FORÇA DINÂMICA (50Hz) COM VARIAÇÃO DE TEMPERATURA (-150°C – 105°C) .....	77
9.3. VERIFICAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO DE FILMES COM NEGRO DE CARBONO E SEM NEGRO DE CARBONO NAS DIREÇÕES LONGITUDINAL E TRANSVERSAL .....	80
9.4. ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DE FLUÊNCIA À TEMPERATURA CONSTANTE.....	82
9.5. COMPORTAMENTO DIELÉTRICO DAS AMOSTRAS COM NEGRO DE CARBONO E SEM NEGRO DE CARBONO .....	85
9.6. COMPARAÇÃO ENTRE AS RELAXAÇÕES MECÂNICAS E AS RELAXAÇÕES DIELÉTRICAS DOS FILMES COM NEGRO DE CARBONO E SEM NEGRO DE CARBONO .....	86
9.7. RELAXAÇÕES MECÂNICAS .....	
<b>X – CONCLUSÃO .....</b>	<b>89</b>
<b>XI - TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>91</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>92</b>

## LISTA DE FIGURAS

- 1.1 - Representação de uma linha básica de recobrimento de cabos por extrusão [9].
- 1.2 - Modelo representando a estrutura da molécula do polietileno, onde as esferas escuras são átomos de carbono, e as esferas claras são átomos de hidrogênio [14].
- 1.3 - Representação esquemática das cadeias de alguns tipos de polietilenos [14].
- 1.4 - Representação das cadeias moleculares em uma célula unitária de polietileno [14].
- 1.5 - Comportamento de algumas propriedades do polietileno com a densidade do material [37].
- 2.1 - As componentes da tensão [2].
- 2.2 - O deslocamento produzido pela deformação [2].
- 3.1 - O gradiente de velocidade [2].
- 3.2 - (a) Deformação de um sólido elástico; (b) Deformação de um sólido viscoelástico linear [2].
- 3.3 - A compliância  $J(t)$  como uma função do tempo  $t$ ;  $\tau'$  é o tempo característico (o tempo de retardo).
- 3.4 - Relaxação de tensão (idealizada) [2].
- 3.5 - O módulo da relaxação de tensão  $E(t)$  como uma função do tempo  $t$ ;  $\tau$  é o tempo característico (o tempo de relaxação) [2].

- 3.6 - O comportamento de fluência para um sólido viscoelástico linear [2].
- 3.7 - (a) O modelo de Voigt ou Kelvin; (b) Comportamento de fluência (creep) e restabelecimento [2].
- 3.8 - (a) O modelo de Maxwell; (b) Comportamento de fluência (creep) e restabelecimento.
- 3.9 - (a) Unidades de Kelvin em série para simulação da fluência (creep). (b) Unidades de Maxwell em paralelo para simulação da relaxação de tensão [2].
- 3.10 - O módulo complexo  $E' + iE''$  como uma função da frequência  $\omega$  [2].
- 3.11 - A compliância complexa  $J^* = J' + iJ''$  como uma função da frequência  $\omega$  [2].
- 4.1 - Resistência elétrica [10].
- 4.2 - Êmbolo [10].
- 4.3 - Indutor [10].
- 4.4 - Capacitor.
- 4.5 - Mola [10].
- 4.6 - Massa [10].
- 4.7 - Fonte de tensão [10].
- 4.8 - Fonte de corrente [10].
- 4.9 - Fonte de força [10].

4.10 - Fonte de velocidade [10].

4.11 - (a) (b), Analogia entre os circuitos elétricos e mecânicos[10].

4.12 - Variação da amplitude com a frequência da força aplicada[12].

4.13 - Variação da amplitude das oscilações com o amortecimento (na figura  $b_2$  é maior que  $b_1$ ) [12].

4.14 - Variação da amplitude da velocidade com a frequência da força aplicada numa oscilação forçada [12].

5.1 - Representação da dependência das partes real e imaginária da susceptibilidade complexa com a frequência: são mostrados dois processos de relaxação em  $\omega_p1$  e  $\omega_p2$  e um processo de ressonância em  $\omega_p3$ , sendo  $\epsilon_r$  a permissividade relativa [14].

5.2 - Representação de sistemas “universais”: ( a ) é mostrado um comportamento “próximo de Debye” onde  $n \ll 1$  e  $m \approx$  , e também um comportamento “Debye puro”, em ( b ) um pico de perda para um sistema dipolar generalizado, em ( c ) a ocorrência de um processo QDC e ( d ) comportamento perda plana (“*flat loss*”) em um material com baixa perda dielétrica [14].

5.3 - Representação esquemática dos mecanismos de (a) movimento intra-domínio e (b) troca inter-domínio, no modelo de domínios de Dissado-Hill para relaxação dielétrica [14].

5.4 - Representação gráfica das correntes de carga e descarga em um material dielétrico [14].

5.5 - Representação da resposta dielétrica “universal” no domínio do tempo correspondentes ao pico de perda dipolar e ao processo QDC, incluindo um processo de perda plana (*flat loss*) e uma resposta exponencial de Debye [14].

6.1 - Diagrama esquemático mostrando os processos de relaxação  $\alpha$ ,  $\alpha_c$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  no LDPE e HDPE [2].

7.1 - Escala aproximada de frequência para diferentes técnicas experimentais [2].

7.2 - Representação esquemática do equipamento DMA 242C.

7.3 - Tipos gerais de curva tensão-deformação [1].

8.1 - Porta-amostra do DMA para ensaio de tensão.

9.1 - Comportamento do módulo de elasticidade em função da frequência de um filme de polietileno de baixa densidade sem negro de carbono.

9.2 - Comportamento do módulo de elasticidade em função da frequência de um filme de polietileno de baixa densidade com negro de carbono.

9.3 - Comportamento do módulo de perda em função da frequência de um filme de polietileno de baixa densidade sem negro de carbono

9.4 - Comportamento do módulo de perda em função da frequência de um filme de polietileno de baixa densidade com negro de carbono.

9.5 - Comportamento do módulo de elasticidade em função da frequência de um filme de polietileno de baixa densidade na direção longitudinal.

9.6 - Comportamento do módulo de elasticidade em função da frequência de um filme de polietileno de baixa densidade na direção transversal.

9.7 - Comportamento do módulo de perda em função da frequência de um filme de polietileno de baixa densidade na direção longitudinal.

9.8 - Comportamento do módulo de perda em função da frequência de um filme de polietileno de baixa densidade na direção transversal

9.9 - Estágio inicial de um polímero semicristalino orientado longitudinalmente. a) Deformação longitudinal das cadeias de um polímero semicristalino. Orientação de segmentos de blocos e cadeias emaranhadas com uma tensão axial no estágio de deformação final [38]. b) Deformação transversal das cadeias de um polímero semicristalino. Neste estágio a deformação está limitada pelo emaranhamento das cadeias.

9.10 - Comportamento do módulo de elasticidade em função da temperatura de um filme de polietileno de baixa densidade sem negro de carbono.

9.11 - Comportamento do módulo de elasticidade em função da temperatura de um filme de polietileno de baixa densidade com negro de carbono.

9.12 - Comportamento do módulo de perda em função da temperatura de um filme de polietileno de baixa densidade sem negro de carbono.

9.13 - Comportamento do módulo de perda em função da temperatura de um filme de polietileno de baixa densidade com negro de carbono.

9.14 - Aglomerados de negro de carbono no filme de polietileno, revelados por degradação do polietileno exposto a radiação ultravioleta.

9.15 - Comportamento do módulo de elasticidade em função da temperatura de um filme de polietileno de baixa densidade na direção longitudinal.

9.16 - Comportamento do módulo de elasticidade em função da temperatura de um filme de polietileno de baixa densidade na direção transversal.

9.17 - Comportamento do módulo de perda em função da temperatura de um filme de polietileno de baixa densidade na direção longitudinal.

9.18 - Comportamento do módulo de perda em função da temperatura de um filme de polietileno de baixa densidade na direção transversal.

9.19 - Comportamento de fluência (variação do comprimento em função do tempo) de um filme de polietileno de baixa densidade na direção transversal.

9.20- Comportamento de relaxação dielétrica de um filme de polietileno de baixa densidade com negro de carbono.

9.21 - Comportamento de relaxação dielétrica de um filme de polietileno de baixa densidade sem negro de carbono.

9.22 - Curva de DSC mostrando as transições de fase ocorridas à várias temperaturas numa amostra de polietileno de baixa densidade sem negro de carbono.

9.23 - Curvas da deformação com a temperatura e da variação da deformação em função da temperatura.

9.24 - Curvas da deformação com a temperatura e da variação da deformação em função da temperatura.

9.25 - Curvas da deformação com a temperatura e da variação da deformação em função da temperatura.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Algumas propriedades de diferentes tipos de polietileno [37].

Tabela 5.1 - Valores do expoente “s” [14].

Tabela 6.1 Relaxações mecânicas observadas no polietileno [2].

Tabela 6.2 - Origem das relaxações mecânicas observadas no polietileno [13].

Tabela 8.1 - Propriedades da resina [14].

Tabela 9.1 - Função susceptibilidade dependente da frequência, função de Jonscher [14].

Tabela 9.2 - Função susceptibilidade dependente da frequência, função de Jonscher [14].

## LISTA DE SÍMBOLOS

$t$	.....	tempo
$\epsilon_s$	.....	constante dielétrica estática
$\epsilon^*$	.....	permissividade dielétrica complexa
${}_2F_1$	.....	função hipergeométrica gaussiana
$C_1, C_2$	.....	constantes
$S$	.....	área da seção transversal
$\mathcal{E}$	.....	fonte de tensão
$F$	.....	fonte de força
$A$	.....	amplitude
$T$	.....	temperatura
$\tau$	.....	tempo de relaxação
$\delta$	.....	ângulo de fase
$\phi$	.....	função resposta dielétrica
$\mu$	.....	momento de dipolo
$\alpha$	.....	polarizabilidade
$\nu$	.....	razão de Poisson
$\chi$	.....	susceptibilidade elétrica
$\sigma$	.....	tensão
$\sigma_0$	.....	tensão máxima, condutividade à um tempo infinito
$\gamma$	.....	transição de fase
$\beta$	.....	transição de fase
$\omega_A$	.....	freqüência angular onde ocorre ressonância de amplitude
$\epsilon_\infty$	.....	permissividade dielétrica medida à altas freqüência
$\epsilon'$	.....	módulo de armazenamento dielétrico
$\chi'$	.....	parte real da susceptibilidade
$\tau'$	.....	tempo de retardo
$\epsilon''$	.....	módulo de perda dielétrica
$\chi''$	.....	parte imaginária da susceptibilidade
$\omega_0$	.....	freqüência própria do sistema massa-mola sem amortecimento
$\epsilon_0$	.....	permissividade dielétrica estática no vácuo
$\omega_c$	.....	freqüência crítica
$\alpha_c$	.....	transição de fase
$\sigma_{Eng}$	.....	tensão de engenharia
$\sigma_1$	.....	tensão da mola
$\sigma_2$	.....	tensão do êmbolo
$\omega_f$	.....	freqüência angular da força aplicada

$b_k$	.....	viscosidade do êmbolo (modelo de Kelvin ou Voigt)
$b_m$	.....	viscosidade do êmbolo (modelo de Maxwell)
$E_k$	.....	módulo elástico da mola (modelo de Kelvin ou Voigt)
$E_m$	.....	módulo elástico da mola (modelo de Maxwell)
$\omega_{m\acute{a}x}$	.....	freqüência angular máxima onde os dipolos conseguem acompanhar o campo elétrico aplicado
$\omega_p$	.....	freqüência de pico
$a$	.....	aceleração
$b$	.....	coeficiente de atrito viscoso
$b_m$	.....	componente viscosa do material
$b_s$	.....	componente viscosa do sistema
$C$	.....	capacitância
$c$	.....	constante
$C_0$	.....	capacitância geométrica
$E$	.....	campo elétrico
$E_0$	.....	campo elétrico à um tempo infinito
$e$	.....	deformação
$e_1$	.....	deformação da mola
$e_2$	.....	deformação do êmbolo
$E$	.....	módulo de Young
$E'$	.....	módulo de elasticidade
$E''$	.....	módulo de perda
$E^*$	.....	módulo complexo
$e_0$	.....	deformação máxima
$e_B$	.....	elongação última
$E_k$	.....	módulo elástico da mola
$f$	.....	freqüência de Hamon
$F$	.....	força
$F_0$	.....	intensidade máxima da força
$F_{din}$	.....	força dinâmica
$F_{est}$	.....	força estática
$F_k$	.....	força da mola
$F_M$	.....	força de inércia da massa
$F_b$	.....	força de atrito viscoso
$\omega$	.....	freqüência angular
$G$	.....	condutância elétrica
$G$	.....	módulo de cisalhamento
$i$	.....	intensidade de corrente elétrica
$i_d$	.....	intensidade de corrente de descarga
$J$	.....	densidade de corrente
$J_c$	.....	densidade de corrente de carga

$J$	.....	compliância
$J^*$	.....	compliância complexa
$k$	.....	compliância da mola
$k_M$	.....	constante elástica do material
$k_S$	.....	constante elástica do sistema
$k_{est}$	.....	constante elástica de escoamento estático
$l_f$	.....	comprimento da amostra deformada
$d$	.....	distância de dipolos permanentes
$L$	.....	indutância
$l_0$	.....	comprimento inicial da amostra
$\Delta l$	.....	variação do comprimento
$M$	.....	massa
$m$	.....	parâmetro ajustável
$M_s$	.....	massa do sistema
$n$	.....	parâmetro ajustável
$P$	.....	polarização elétrica
$q$	.....	carga elétrica
$R$	.....	resistência elétrica
$s$	.....	parâmetro ajustável
$t$	.....	tempo
$Tan\delta$	.....	razão de perda de energia
$T_g$	.....	temperatura de transição vítrea
$T_m$	.....	temperatura de fusão
$\alpha$	.....	transição de fase; constante
$v$	.....	velocidade
$v_0$	.....	velocidade máxima do sistema
$V$	.....	diferença de potencial
$x$	.....	deslocamento
$\delta(t)$	.....	função de resposta instantânea ao campo elétrico
$a, b, \dots, a', b',$	.....	constantes
$f, f'$	.....	constantes
$\xi$	.....	variável de integração de Kramers-Krönig

## LISTA DE SIGLAS

LDPE	Polietileno de Baixa Densidade
XLPE	Polietileno Reticulado
LLDPE	Polietileno Linear de Baixa Densidade
HDPE	Polietileno de Alta Densidade
DMTA	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica
DETA	Análise Térmica Dielétrica
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
ASTM	American Society for Testing and Materials
LACTEC	Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento
MPa	MegaPascal
QDC	Quasi-DC
LFD	Dispersão de Baixa Frequência
DC	Corrente Contínua
NC	Negro de carbono

## RESUMO

O presente trabalho exhibe o comportamento viscoelástico das amostras de um filme de polietileno de baixa densidade (LDPE), com negro de carbono e sem negro de carbono, nas direções longitudinal e transversal à extrusão através da análise dinâmico-mecânica. Objetivando definir a frequência a ser utilizada, submeteu-se as amostras à uma tensão de tração sob temperatura constante num intervalo de frequência entre 0,01Hz a 100Hz. As curvas obtidas mostram que a partir de aproximadamente 20Hz o módulo de elasticidade ( $E'$ ) e o módulo de perda ( $E''$ ) mantêm-se constantes. Então definiu-se em 50Hz a frequência de trabalho a ser utilizada nos ensaios seguintes.

Prosseguiu-se os estudos através da aplicação da tensão de tração à frequência constante de 50Hz, onde a temperatura variou de  $-150^{\circ}\text{C}$  à  $\approx 105^{\circ}\text{C}$ . Obteve-se então as curvas do módulo de elasticidade ( $E'$ ) e módulo de perdas ( $E''$ ) as quais revelam a anisotropia do filme. Estes gráficos permitem observar o comportamento viscoelástico bem como as transições de fase do material, estas também vistas através da técnica de calorimetria diferencial por varredura (DSC). Para o material em estudo pode-se observar a ocorrência de relaxação mecânica nas seguintes temperaturas:  $\cong -110^{\circ}\text{C}$ ,  $\cong -77^{\circ}\text{C}$ ,  $\cong -5^{\circ}\text{C}$  e  $\cong 40^{\circ}\text{C}$ . A fim de comprovar a dependência da fluência com a temperatura, realizou-se ensaios de fluência (creep) nas temperaturas de  $-20^{\circ}\text{C}$ ,  $0^{\circ}\text{C}$  e  $20^{\circ}\text{C}$  do filme de LDPE sem negro de carbono na direção transversal, onde as curvas obtidas mostram que a fluência é mais acentuada em maiores temperaturas. Confrontou-se qualitativamente os resultados com àqueles obtidos em estudos anteriores por Leguenza [14] através da técnica de impedância dielétrica.

## **ABSTRACT**

The viscoelastic behavior of low-density polyethylene (LDPE) films was studied using Dynamical Mechanical Analysis (DMA). The samples were cut in the axial and transverse direction of the drawing during the material's manufacturing. The samples contained 3% of carbon black and no filler. All the tests were performed under simultaneous dynamic and static loads, the latter in the 1.0N – 1.5N, typically. The optimum frequency to be used was set by testing the polymer under constant temperature (20°C) in the interval 0,01Hz – 100Hz. Setting the frequency at 50 Hz the temperature was varied in the range –150°C to +105°C to obtain elastic modulus ( $E'$ ) and loss modulus ( $E''$ ) curves. The data allowed the detection of the phase transitions and characterize the viscoelastic behavior of the polymer. A good agreement with Differential Scanning Calorimetry (DSC) data was observed. For the material in study the transitions occurrence can be observed mechanics in the following temperatures: -110°C, -77°C, -5°C and 40°C.

To complement these studies creep tests were carried out at –20°C, 0°C and 20°C of the film of LDPE without carbon black in the transversal route, where the gotten curves show that the fluency more is accentuated in bigger temperatures.

The Dynamical Mechanical data were compared and discussed with those obtained by Dielectric Thermal Analysis using the same material.

## INTRODUÇÃO

A ampla utilização do polietileno é devido a seu baixo custo, características físicas, químicas e elétricas. Apesar da composição química manter-se constante, o polietileno pode apresentar diferenças nas suas propriedades físicas e químicas devido a polimerização, densidade, reticulação, etc. De acordo com estas características, as formas mais conhecidas são: polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno reticulado (XLPE), polietileno linear de baixa densidade (LLDPE).

Os polímeros apresentam comportamento viscoelástico, isto é, apresentam características de um sólido elástico e de um líquido viscoso simultaneamente. Para avaliar este comportamento, utiliza-se a técnica de análise dinâmico-mecânico (DMA). A análise dinâmico-mecânica consiste no estudo da resposta em deformação de uma amostra do material, quando aplicado a esta amostra uma força estática e uma força dinâmica. A força estática tem a finalidade de sustentar a amostra a fim de que as forças impostas mantenham-se constantes, onde a deformação da amostra em resposta a força estática (fluência) poderá ser determinada através do deslocamento da garra de aplicação das forças, controlada por um motor de passo.

A medida de resposta da aplicação da força dinâmica permite determinar o comportamento viscoelástico do material. Devido a este comportamento viscoelástico, a resposta do material estará com fase deslocada em relação ao estímulo a que fora submetido.

Com as medidas de deformação e do ângulo de fase, tendo como variáveis o tempo ou temperatura da amostra, o equipamento pode descrever graficamente as características do material em termos da energia armazenada (módulo de elasticidade  $E'$ ) e da energia dissipada (módulo de perda  $E''$ ) durante a aplicação do esforço.

Ao analisar o comportamento do material com a variação de temperatura através das curvas relacionadas ao módulo de elasticidade ( $E'$ ), ao módulo de perdas ( $E''$ ) e a taxa de fluência  $d(\Delta L)/dT$ , poderão ser identificadas as relaxações mecânicas ou mudanças de fase na estrutura do material.

A análise dinâmico-mecânica possibilita a realização de ensaios sob uma varredura de temperaturas à frequência fixa bem como a variação da frequência de aplicação da força dinâmica sob temperatura constante. Os parâmetros dinâmicos têm sido utilizados para determinar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), ligações cruzadas, separação de fase, mudanças estruturais ou morfológicas resultantes do processamento, etc [13].

Leaderman [2] realizou o primeiro trabalho enfatizando que as amostras devem ser condicionadas a várias temperaturas sob carregamento cíclico para obter medidas reprodutíveis de fluência e restabelecimento. Stachurski e Ward [19] [21] realizaram vários estudos utilizando a análise dinâmico-mecânica para explicar as relaxações ocorridas no polietileno. Posteriormente outros trabalhos utilizando a análise dinâmico-mecânica para descrever as relaxações do polietileno foram realizados por Mandelkern et al. [28].

Investigações sobre o comportamento de fluência do polietileno foram estudados por Hutchinson e McCrum [23], Lai e Bakker [24], Mark e Findley [25], Zhou e Wilkes.[32], Crissman.[33], Moore e Turner [34], Darlington et al. [35] e Thornton [36].

Reed et al. [40] relataram o tratamento da relaxação mecânica (viscoelástica) e da relaxação dielétrica dos polímeros. Nos estudos realizados por Mulligan e Imrie [26] foi utilizada a técnica de análise térmica dinâmico-mecânica e análise térmica dielétrica.

Este trabalho visa complementar o entendimento das propriedades mecânicas do LDPE tendo em vista que estas são consequência da sua composição química, bem como da sua estrutura molecular e supermolecular. O entendimento das propriedades físicas e químicas do polietileno é de fundamental importância, pois além de aprimorar a estrutura final do produto, também contribui para o aperfeiçoamento da sua manufatura.

O polietileno de baixa densidade (LDPE) tem sido largamente utilizado como isolante elétrico. Entretanto este sofre degradação quando sujeito a esforços elétricos, mecânicos, térmicos e ambientais, ocorrendo alterações no material, como quebra de ligações químicas por radiação ultravioleta (UV) e oxidação devido ao calor e umidade.

Na proteção contra a degradação é comum a utilização de aditivos químicos. O polietileno pode ser aditivado com negro de carbono (NC), sendo este um aditivo de baixo custo e aplicado na proteção contra a ação da radiação ultravioleta [14].

Outro aspecto a ser considerado é a influência do processamento sobre as propriedades mecânicas do polímero. As amostras foram extraídas de um filme de polietileno de baixa densidade, fabricado pelo processo de extrusão, o qual orienta as cadeias poliméricas na direção do fluxo. Portanto, o efeito da composição do material (adição de negro de carbono) e do seu processamento sobre as propriedades mecânicas das amostras, foram avaliadas nas direções longitudinal e transversal ao sentido da extrusão. Salienta-se que estas amostras já foram caracterizadas por Leguenza [14], através da análise por impedância dielétrica (DETA).

Dados de medidas mecânicas e dielétricas podem ser relacionados qualitativamente, mas nem sempre quantitativamente. Técnicas mecânicas medem a habilidade do sistema em resistir ao movimento (deformação), ao passo que a relaxação dielétrica é uma medida de habilidade do sistema a orientar-se, atribuindo este movimento a grupos dipolares. Ambas as técnicas respondem de forma similar para uma mudança de frequência de medida. Quando a frequência é aumentada, as transições e relaxações observadas na amostra aparecem em maiores temperaturas.

Os resultados da análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) e análise térmica dielétrica (DETA) podem ser utilizados de maneira complementar para distinguir relaxações envolvendo unidades polares e não-polares em um sistema polimérico [15].

Este trabalho visa descrever o comportamento mecânico do polietileno de baixa densidade através da análise dinâmico-mecânica (DMA) e comparar qualitativamente com as medidas elétricas (DETA) descritas por Leguenza [14].

O primeiro capítulo descreve as propriedades físicas e aplicações do polietileno.

O segundo e o terceiro capítulo descrevem através de equações o comportamento de materiais sólidos submetidos a esforços mecânicos.

A analogia entre os sistemas mecânico e elétrico é explicada no capítulo quatro.

O capítulo cinco traz as informações referentes às medidas dielétricas [14].

O sexto capítulo expõe a dependência da temperatura no comportamento viscoelástico dos polímeros, onde é descrita cada uma das relaxações ocorridas à altas e a baixas temperaturas.

Maiores esclarecimentos sobre a análise dinâmico-mecânica bem como o funcionamento da instrumentação estão descritos no capítulo sete.

Os capítulos oito, nove e dez descrevem o procedimento experimental, resultados e conclusões obtidas. Em seguida encontram-se algumas observações e sugestões de trabalhos futuros.

## CAPÍTULO I - PROPRIEDADES FÍSICAS E APLICAÇÕES DO POLIETILENO

### 1.1 - MATERIAIS PARA REDE DE DISTRIBUIÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA

Polímeros são formados por grandes moléculas contendo longas seqüências de unidades químicas simples (monômeros) unidas por ligações covalentes. Materiais poliméricos são amplamente utilizados na fabricação de cabos para distribuição de energia elétrica. Características químicas, mecânicas e elétricas do polietileno permitem sua larga utilização como isolante na fabricação de cabos e acessórios para distribuição de energia elétrica e equipamentos de telecomunicações.

Os cabos são fabricados pelo processo de extrusão, onde o condutor metálico recebe uma camada de polímero diretamente pela matriz da extrusora, em seguida é resfriado, puxado e bobinado em um equipamento de sistema contínuo (Fig. 1.1). No caso de cabos com dupla camada, são duas extrusoras trabalhando simultaneamente. Para os cabos de polietileno reticulado (XLPE) ainda há a necessidade de uma etapa adicional para promover a reticulação do polímero [4].

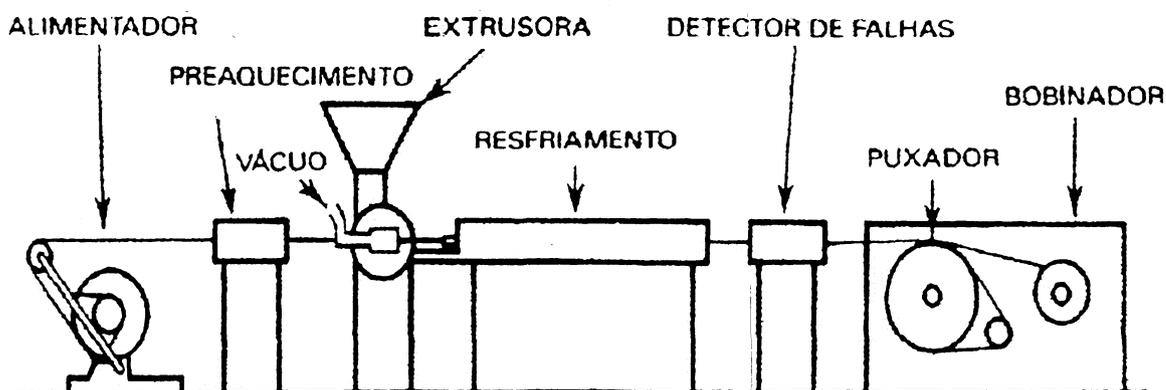


Figura 1.1 - Representação de uma linha básica de recobrimento de cabos por extrusão [9]

## 1.2- O POLIETILENO

A estrutura do polietileno é a mais simples dentre os hidrocarbonetos poliméricos. Sua estrutura planar obedece a conformação zig-zag, sendo constituído pela repetição do monômero  $-(CH_2)_n-$  e finalizado com grupos  $CH_3$ . O comprimento das ligações de carbono é cerca de  $1,54 \times 10^{-7} \mu m$ , e o ângulo de ligação entre os mesmos é de  $109,5^\circ$ .

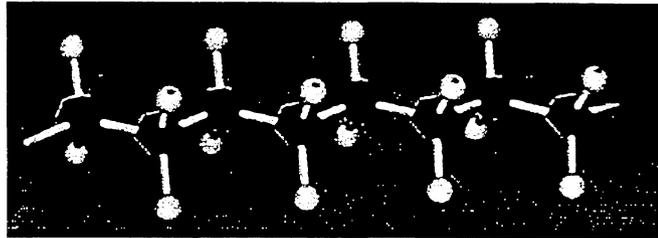


Figura 1.2 - Modelo representando a estrutura da molécula do polietileno, onde as esferas escuras são átomos de carbono, e as esferas claras são átomos de hidrogênio [14].

O polietileno é usualmente encontrado como um polímero semicristalino podendo possuir uma macroestrutura conhecida como esferulita. O cristal do polietileno exhibe polimorfismo e pode apresentar-se com estrutura cristalina ortorrômbica ou monoclinica. As dimensões da célula unitária ortorrômbica nas condições normais de temperatura e pressão são  $a=0,741 \times 10^{-6} \mu m$ ,  $b=0,494 \times 10^{-6} \mu m$  e  $c=0,255 \times 10^{-6} \mu m$  (Fig. 1.4). O comprimento e a espessura da lamela do polietileno são, respectivamente, da ordem de  $10 \sim 20 \mu m$  e  $10 \times 10^{-6} \mu m$ . A esferulita possui um diâmetro de aproximadamente  $10 \mu m$  [6].

A polimerização do polietileno convencionalmente ocorre a partir do monômero etileno ( $C_2H_4$ ), que se encontra no estado gasoso. No polietileno de baixa densidade (LDPE) a polimerização ocorre em pressões de aproximadamente 1000 e 3000 atm e temperaturas da ordem de  $250^\circ C$ , oxigênio, peróxidos e hidroperóxidos são usados como iniciadores. Como solventes são utilizados o benzeno e o clorobenzeno. A síntese do polietileno de alta densidade (HDPE), obedece condições menos extremas que o polietileno de baixa densidade e sua polimerização ocorre em ambientes de baixa pressão e temperaturas em torno de  $50^\circ C$  a  $70^\circ C$ , sendo que catalisadores tais como o  $TiCl_4$ , participam da reação [14].

O polietileno reticulado ou entrecruzado (XLPE) é obtido por reação de reticulação do polietileno, realizada por iniciadores que provocam ligações químicas entre as macromoléculas do polietileno, formando uma rede tridimensional termofixa, não podendo ser processado ou dissolvido sem que ocorra a degradação do polímero. Logo, este material é mais estável frente às variações de temperatura [9]. Uma das características do polietileno de alta densidade (HDPE) é apresentar na cadeia polimérica baixo número de ramificações por número de carbonos, que confere a este polímero maior densidade e cristalinidade; também é o número de ramificações que o diferencia do polietileno de baixa densidade (LDPE) e do polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) (Fig. 1.3) [7].

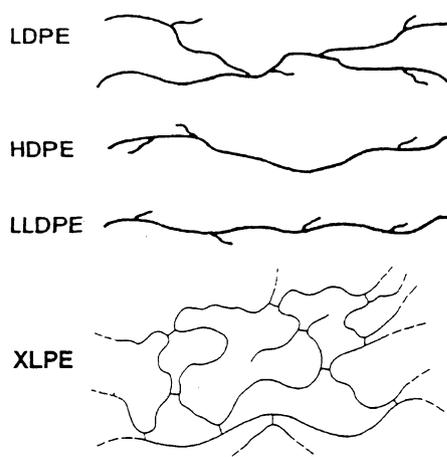


Figura 1.3 - Representação esquemática das cadeias de alguns tipos de polietilenos [14].

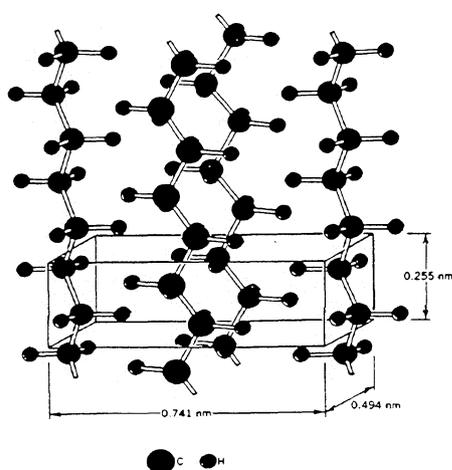


Figura 1.4 - Representação das cadeias moleculares em uma célula unitária de polietileno [14].

A maior diferença entre as propriedades dos polietilenos ramificados e os lineares pode ser atribuída à maior cristalinidade deste último. Polietilenos lineares são mais rígidos que os ramificados, possuem ponto de fusão mais alto, maior força de tensão e dureza. As propriedades físicas do LDPE são funções de três variáveis independentes: peso molecular, distribuição de peso molecular e tamanho da ramificação [5].

A forma e as condições de processamento dos materiais poliméricos influenciam na orientação das cadeias e na cristalinidade do polietileno, que estão diretamente ligadas ao comportamento mecânico do material. Desta forma, para uma mesma formulação, pode-se obter diferentes propriedades mecânicas [2].

### 1.3- PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS POLÍMEROS

As propriedades mecânicas podem ser consideradas as mais importantes de todas as propriedades físicas e químicas dos polímeros para a maioria das aplicações.

Há vários fatores estruturais que determinam a natureza das propriedades mecânicas destes materiais tais como:

1. Peso molecular,
2. Ligação cruzada e ramificação,
3. Cristalinidade e morfologia do cristal,
4. Orientação molecular.

Variáveis externas também são importantes na determinação das propriedades mecânicas:

1. Temperatura,
2. Tempo,
3. Freqüência da taxa de tensão ou deformação,
4. Amplitude de tensão e deformação,
5. Tipo de deformação (cisalhamento, tensão biaxial),
6. Tratamento por aquecimento ou história térmica,

7. Natureza da atmosfera circundante,

8. Pressão.

Uma das mais interessantes características dos polímeros é que eles exibem propriedades intermediárias de sólidos elásticos e de líquidos viscosos, dependendo da temperatura e da frequência de aplicação da força. Esta forma de resposta a qual combina ambas características é chamada viscoelasticidade. Em sistemas viscosos todo o trabalho realizado no sistema é dissipado como calor, entretanto, em sistemas elásticos todo trabalho é armazenado na forma de energia potencial, como em uma mola tensionada.

O estudo dos fatores citados acima ajuda a fundamentar os resultados de vários testes mecânicos realizados em polímeros [1].

Na tabela 1.1, são mostradas algumas propriedades físicas para os diversos tipos de polietileno, (LDPE, HDPE e XLPE) [14].

Tabela 1.1 - Algumas propriedades de diferentes tipos de Polietilenos [37].

Propriedades	LLDPE	LDPE	HDPE	UHMW-PE
Densidade ( $g/cm^3$ )	0,910-0,925	0,915-0,935	0,941-0,967	0,93
Temperatura de Fusão ( $^{\circ}C$ )	125	106-112	130-133	132
Tensão de deformação (MPa)	14-21	6,9-17,2	18-30	20-41
Elongação até a Ruptura (%)	200-1200	100-700	100-1000	300
Módulo de Flexão (MPa)	248-365	415-795	689-1654	-
Resist. ao Impacto Izod ( $J/m$ )	-	0,67-21	27-160	Não quebra
Dureza (Shore D)	41-53	45-60	60-70	-

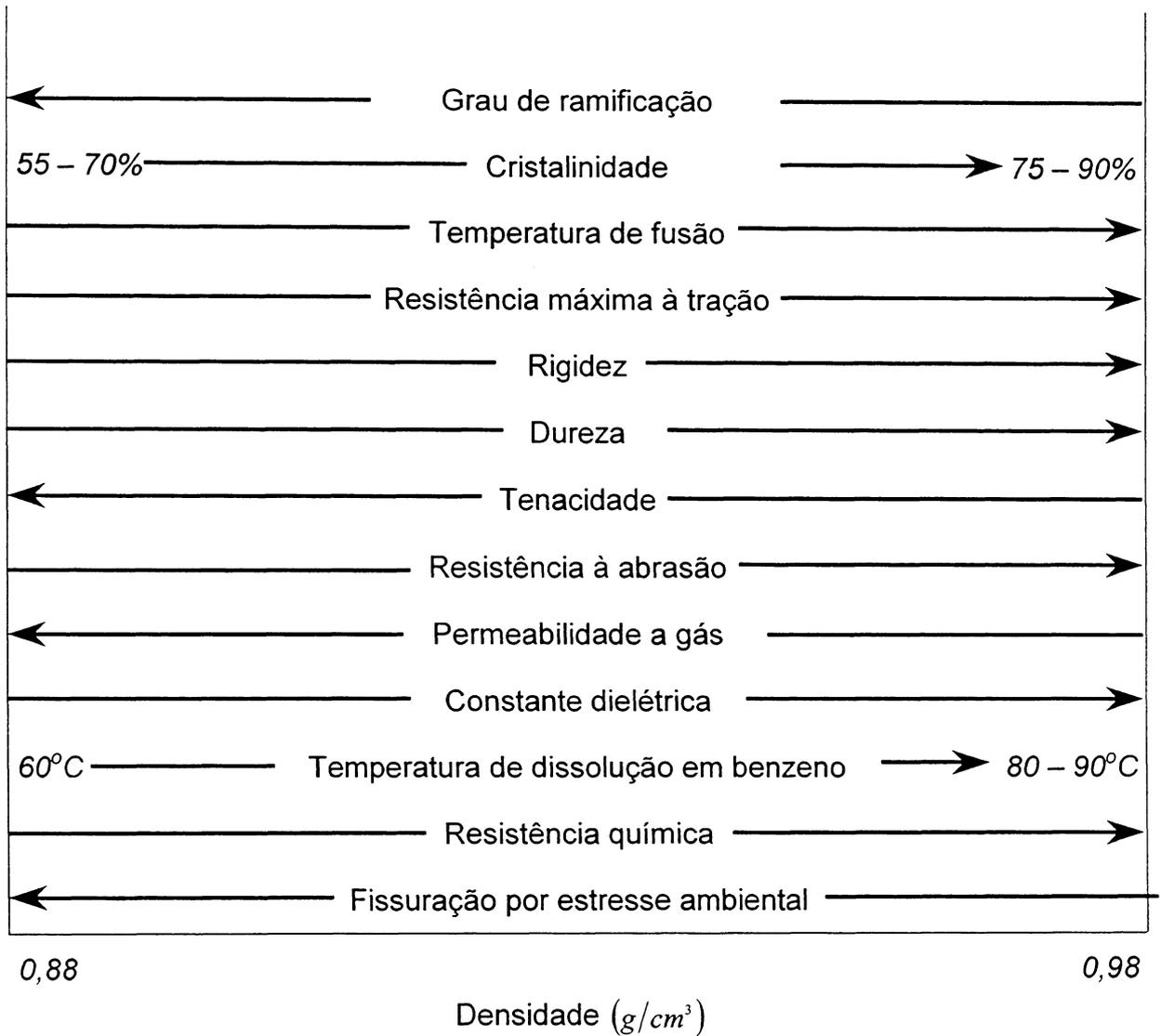


Figura 1.5 – Comportamento de algumas propriedades do polietileno com a densidade do material [37].

## CAPÍTULO II - A DEFORMAÇÃO DE UM SÓLIDO ELÁSTICO

### 2.1 - O ESTADO DE TENSÃO

A convenção usada na figura 2.1 mostra como positiva a tensão direcionada para fora da face normal. As componentes da tensão em um corpo são definidas considerando que forças atuam em um elemento cúbico infinitesimal as quais são paralelas às coordenadas  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ . No equilíbrio as forças por unidade de área atuantes nas faces do cubo são  $F_1$  no plano  $YZ$ ,  $F_2$  no plano  $ZX$ , e  $F_3$  no plano  $XY$ . O equilíbrio implica que forças similares devem atuar na direção oposta às faces do cubo.

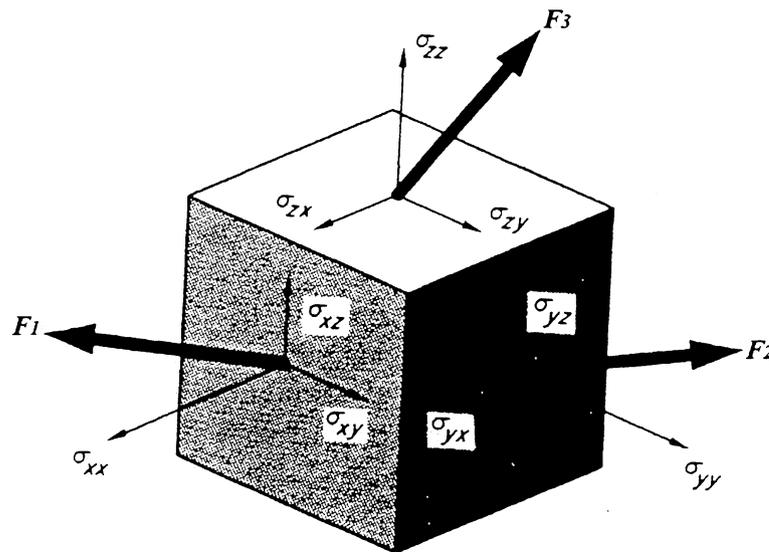


Figura 2.1 - As componentes da tensão [2].

As forças são então resolvidas dentro de suas nove componentes em X, Y e Z.

$$F_1 : \sigma_{xx}, \sigma_{xy}, \sigma_{xz}$$

$$F_2 : \sigma_{yx}, \sigma_{yy}, \sigma_{yz}$$

$$F_3 : \sigma_{zx}, \sigma_{zy}, \sigma_{zz}$$

Como o cubo está em equilíbrio, o torque atuante em qualquer ponto do cubo é zero, logo:

$$\sigma_{xy} = \sigma_{yx}, \sigma_{xz} = \sigma_{zx}, \sigma_{yz} = \sigma_{zy}$$

É usual escrever estes componentes como elementos de uma matriz, os quais são chamados de tensor de tensão  $[\sigma_{ij}]$ :

$$[\sigma_{ij}] = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{bmatrix}$$

Pode-se determinar o estado de tensão de um ponto em um corpo especificando as componentes da tensão normal e as componentes da tensão de cisalhamento atuantes no plano em qualquer direção através do ponto.

## 2.2 - O ESTADO DE DEFORMAÇÃO

### 2.2.1 - AS COMPONENTES DA DEFORMAÇÃO

O deslocamento de qualquer ponto  $F_1$  (Fig 2.2) em um corpo pode ser resolvido dentro das componentes U, V e W paralelas a X, Y e Z (eixos coordenados cartesianos no estado não-deformado); então as coordenadas na posição não deformada (X, Y, Z) tornar-se-ão (X + U, Y + V, Z + W) após a deformação. O último é o deslocamento de um ponto relativo para pontos

adjacentes. Considere um ponto  $F_2$ , muito próximo a  $F_1$ , o qual está na posição não deslocada e tem coordenadas  $(x + dx, y + dy, z + dz)$  e após o deslocamento passará a ter componentes  $(u + du, v + dv, w + dw)$

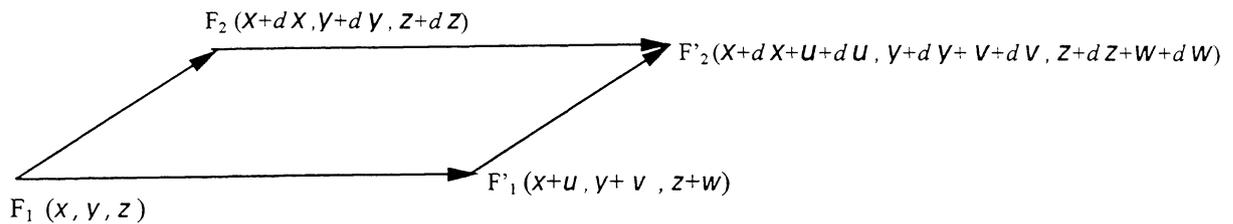


Figura 2.2 - O deslocamento produzido pela deformação [2].

As quantidades requeridas são  $du$ ,  $dv$  e  $dw$ , relativas aos deslocamentos. Se  $dx$ ,  $dy$  e  $dz$  são suficientemente pequenas, isto é, infinitesimais,

$$du = \frac{\partial u}{\partial x} dx + \frac{\partial u}{\partial y} dy + \frac{\partial u}{\partial z} dz, \dots\dots\dots (2.1)$$

$$dv = \frac{\partial v}{\partial x} dx + \frac{\partial v}{\partial y} dy + \frac{\partial v}{\partial z} dz, \dots\dots\dots (2.2)$$

$$dw = \frac{\partial w}{\partial x} dx + \frac{\partial w}{\partial y} dy + \frac{\partial w}{\partial z} dz, \dots\dots\dots (2.3)$$

Portanto, as deformações ( $e_{xx}, e_{yy}, e_{zz}, e_{yz}, e_{zx}, e_{xy}$ ) são determinadas por:

$$e_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x} \dots\dots\dots (2.4)$$

$$e_{yy} = \frac{\partial v}{\partial y} \dots\dots\dots (2.5)$$

$$e_{zz} = \frac{\partial w}{\partial z} \dots\dots\dots (2.6)$$

$$e_{yz} = \frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \dots\dots\dots (2.7)$$

$$e_{zx} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \dots\dots\dots (2.8)$$

$$e_{xy} = \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \dots\dots\dots (2.9)$$

As equações 2.4, 2.5 e 2.6 correspondem a expansão ou contração fracional ao longo dos eixos X, Y e Z de um elemento infinitesimal  $F_1$ . As equações 2.7, 2.8 e 2.9 são correspondentes à tensão de cisalhamento nos planos yz, zx e xy respectivamente.

### 2.3 - A LEI DE HOOKE GENERALIZADA

A relação linear mais geral entre tensão e deformação assume que cada componente independente da tensão é linear a cada componente da deformação. Então:

$$\sigma_{XX} = a e_{XX} + b e_{YY} + c e_{ZZ} + d e_{XZ} + \dots \quad (2.10)$$

$$e_{XX} = a' \sigma_{XX} + b' \sigma_{YY} + c' \sigma_{ZZ} + d' \sigma_{XZ} + \dots \quad (2.11)$$

onde a, b..., a', b', são constantes. Esta expressão é a lei de Hooke generalizada para sólidos isotrópicos e anisotrópicos. Considerando que não há união entre tensão elongacional e tensão de cisalhamento, estas equações se reduzem a

$$\sigma_{XX} = a e_{XX} + b e_{YY} + c e_{ZZ} \quad (2.12)$$

$$\sigma_{XZ} = f e_{XZ} \quad (2.13)$$

$$e_{XX} = a' \sigma_{XX} + b' \sigma_{YY} + c' \sigma_{ZZ} \quad (2.14)$$

$$e_{XZ} = f' \sigma_{XZ} \quad (2.15)$$

Pode-se então definir o módulo de Young  $E$  e a razão de Poisson  $\nu$  na direção X, Y e Z respectivamente:

$$e_{XX} = \frac{\sigma_{XX}}{E} \quad (2.16)$$

$$e_{YY} = \frac{-\nu}{E} \sigma_{XX} \quad (2.17)$$

$$e_{ZZ} = \frac{-\nu}{E} \sigma_{XX} \quad (2.18)$$

**CAPÍTULO III - PRINCÍPIOS DA VISCOELASTICIDADE LINEAR**

**3.1 - COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICO LINEAR**

A lei da viscosidade de Newton define a viscosidade  $b$  como:

$$\sigma = b \frac{\partial v}{\partial y} \dots\dots\dots(3.1)$$

onde  $b$  é o coeficiente de atrito viscoso,  $v$  é a velocidade e  $y$  é a direção do gradiente de velocidade. Para um gradiente de velocidade no plano  $xy$

$$\sigma_{xy} = b \left( \frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} \right) \dots\dots\dots(3.2)$$

onde  $\partial v_x / \partial y$  e  $\partial v_y / \partial x$  são os gradientes de velocidade nas direções  $X$  e  $Y$  respectivamente.

Visto que  $v_x = \partial u / \partial t$  e  $v_y = \partial v / \partial t$  onde  $u$  e  $v$  são os deslocamentos nas direções  $X$  e  $Y$  respectivamente, tem-se

$$\sigma_{xy} = b \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \dots\dots\dots(3.3)$$

$$\sigma_{xy} = b \frac{\partial e_{xy}}{\partial t} \dots\dots\dots(3.4)$$

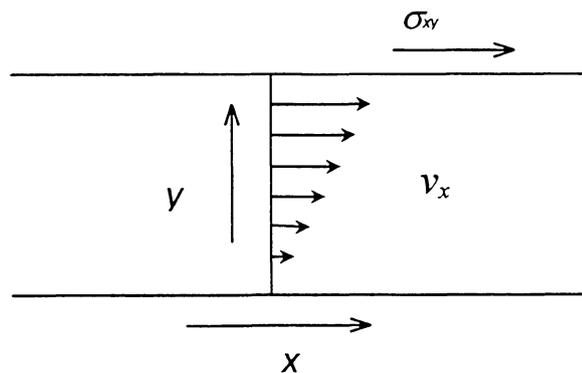


Figura 3.1 - O gradiente de velocidade [2].

Pode-se observar que a tensão de cisalhamento  $\sigma_{xy}$  é diretamente proporcional à taxa de mudança da deformação por cisalhamento com o tempo. Esta formulação traz a semelhança entre a lei de Hooke para sólidos elásticos e a lei de Newton para líquidos viscosos.

A lei de Hooke descreve o comportamento de um sólido elástico linear e a lei de Newton para um líquido viscoso linear. Uma relação simples das propriedades de um sólido viscoelástico linear é obtida pela combinação destas duas leis:

1. Para comportamento elástico

$$(\sigma_{xy})_e = G e_{xy} \dots\dots\dots(3.5)$$

onde  $G$  é o módulo de cisalhamento.

2. Para comportamento viscoso

$$(\sigma_{xy})_v = b (\partial e_{xy} / \partial t) \dots\dots\dots(3.6)$$

Uma formulação simples do comportamento viscoelástico linear combina estas equações, assumindo que a tensão de cisalhamento relatada para deformação e a taxa de deformação são grandezas aditivas:

$$\sigma_{xy} = (\sigma_{xy})_e + (\sigma_{xy})_v = G e_{xy} + b \frac{\partial e_{xy}}{\partial t} \dots\dots\dots(3.7)$$

Esta equação representa um dos modelos simples para o comportamento viscoelástico linear, modelo de Kelvin ou Voigt.

Para sólidos elásticos a lei de Hooke é válida somente para pequenas deformações e a lei de Newton para a viscosidade é restrita para taxas de fluxo relativamente baixas. Geralmente previsões quantitativas são possíveis somente no caso de viscoelasticidade linear, para os quais os resultados de mudança de tensão ou deformação são simplesmente aditivas, mas o tempo no qual esta mudança ocorre deve ser considerado. Para carregamentos simples a relação entre tensão e deformação deverá ser linear em um determinado tempo. Carregamentos em várias etapas podem ser analisados em termos do princípio da superposição de Boltzman, pois a cada aumento da tensão pode-se assumir como sendo uma contribuição independente para a deformação total [2].

### 3.2 - FLUÊNCIA

Fluência (*creep*) é a deformação do material durante o tempo devido a aplicação de uma tensão contínua. Materiais poliméricos apresentam excessiva deformação por fluência, sendo esta afetada por três fatores: tensão, tempo e temperatura [16].

Hutchinson e McCrum [23] em seus experimentos de fluência do polietileno, observaram que a taxa de fluência aumenta quando eleva-se a temperatura durante o ensaio, este fato deve-se a geração de uma tensão termoelástica. Esta tensão pode ser eliminada ao armazenar a amostra durante algum tempo sob a temperatura inicial de ensaio.

Lai e Bakker [24] verificaram a não-linearidade do comportamento do HDPE em ensaios de fluência, e comprovaram a aceleração da fluência com o aumento da tensão.

Mark e Findley [25] mostraram que a fluência depende da história térmica do material, tanto do aumento quanto do decréscimo da temperatura.

As respostas para dois níveis de tensão para um material viscoelástico linear e elástico linear (resposta em deformação diretamente proporcional à tensão), são comparadas na figura 3.2. No caso (a) a deformação segue exatamente o modelo do programa de carregamento e é proporcional à magnitude da tensão aplicada. Para o caso mais geral de um sólido viscoelástico linear a deformação total  $e$  é a soma de três componentes:  $e_1$  a deformação elástica imediata,  $e_2$  a deformação elástica retardada e  $e_3$  o fluxo Newtoniano, o qual é idêntico à deformação de um líquido viscoso obedecendo a lei de Newton para a viscosidade [2].

Devido ao fato do material mostrar um comportamento onde as magnitudes  $e_1$ ,  $e_2$  e  $e_3$  são exatamente proporcionais à magnitude da tensão aplicada, então uma compliância  $J(t)$  pode ser definida, a qual é uma função somente do tempo:

$$J(t) = \frac{e_t}{\sigma} = J_1 + J_2 + J_3 \dots\dots\dots(3.8)$$

onde  $J_1$ ,  $J_2$  e  $J_3$  são correspondentes a  $e_1$ ,  $e_2$  e  $e_3$  [2].

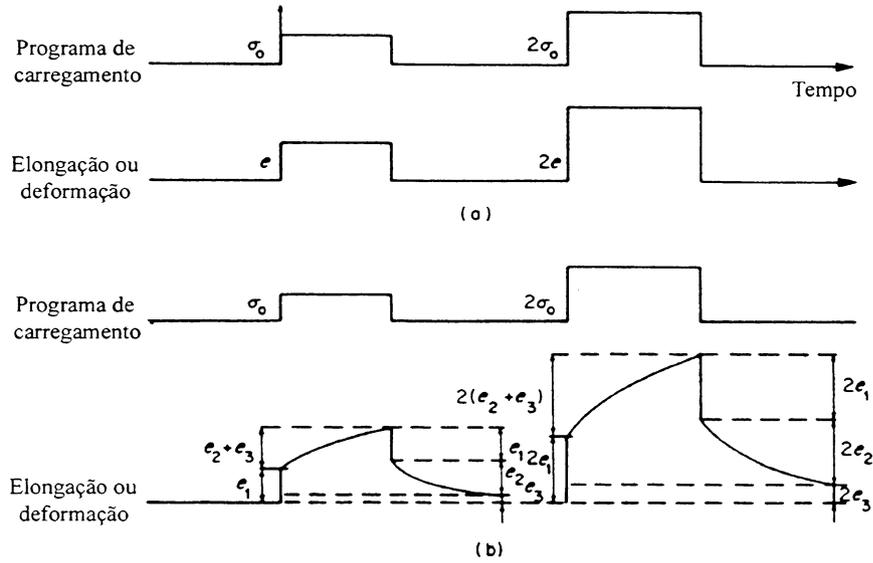


Figura 3.2 - (a) Deformação de um sólido elástico; (b) Deformação de um sólido viscoelástico linear [2].

A curva do logaritmo da compliância versus o logaritmo do tempo mostra o comportamento de fluência após uma extensa escala de tempo (Fig. 3.3). O aumento na duração do experimento tem um efeito correspondente a um aumento na temperatura (Princípio da Superposição Tempo-Temperatura).

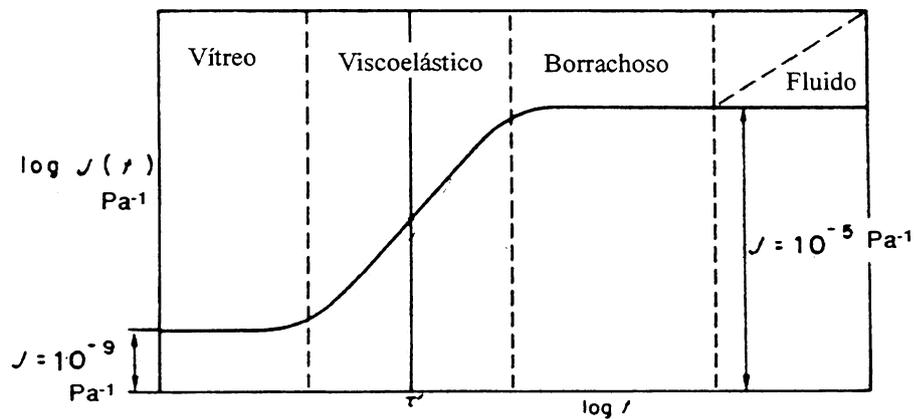


Figura 3.3 – A compliância  $J(t)$  como uma função do tempo  $t$ ,  $\tau'$  é o tempo de retardo [2].

Este diagrama mostra que a tempos muito curtos, a compliância no estado vítreo é independente do tempo; em contraste, à tempos muito grandes a compliância para um sólido borrachoso também é independente do tempo. E, para tempos intermediários a compliância encontra-se entre estes extremos e é dependente do tempo para o comportamento viscoelástico [2].

Kroschwitz [3] definiu um tempo de retardo  $\tau'$  no meio da região viscoelástica para caracterizar a escala de tempo para a fluência. A distinção feita entre um plástico vítreo e um borrachoso depende do valor de  $\tau'$  na temperatura experimental.

Estudos de fluência visando prever o tempo de vida do LDPE foram feitos por Crissman [33] onde, sob várias temperaturas e diferentes tensões aplicadas observou-se seu comportamento de fluência.

Outros trabalhos relatando o comportamento de fluência em polímeros podem ser verificados nas referências [34-36].

### 3.3 - RELAXAÇÃO DE TENSÃO

De acordo com Kroschwitz [3] a relaxação de tensão ( $\tau$ ) é o decaimento da tensão com o tempo à deformação constante, é a contrapartida da fluência.

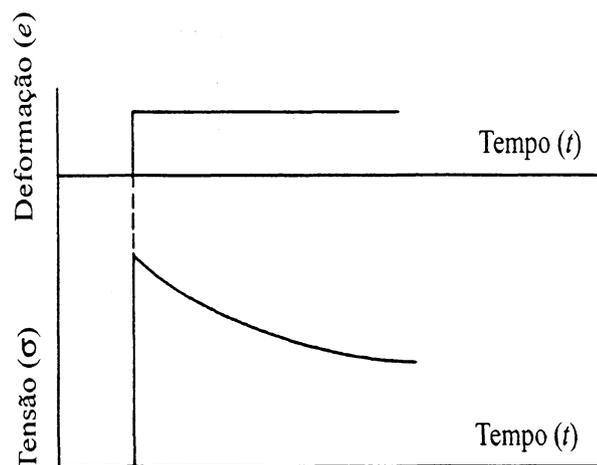


Figura 3.4 - Relaxação de tensão (idealizada) [2]

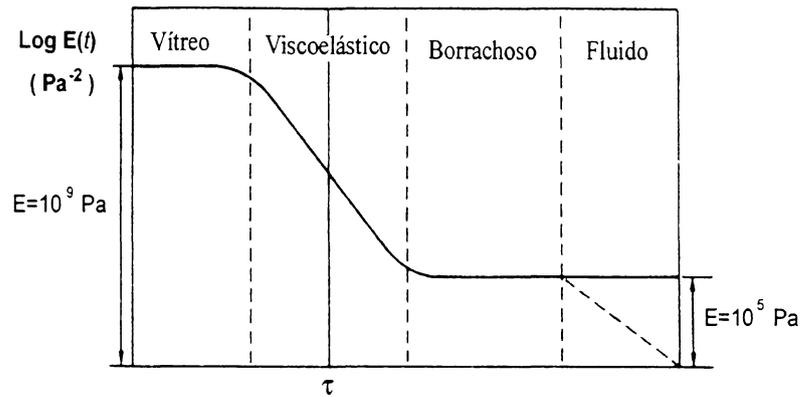


Figura 3.5 - O módulo da relaxação de tensão  $E(t)$  como uma função do tempo  $t$ ;  $\tau$  é o tempo de relaxação [2]

### 3.4 - REPRESENTAÇÃO MATEMÁTICA DA VISCOELASTICIDADE LINEAR

#### 3.4.1 - O PRINCÍPIO DA SUPERPOSIÇÃO DE BOLTZMANN

Boltzmann propôs que:

1. A fluência é uma função da história do carregamento da amostra;
2. Cada um dos carregamentos contribui de forma independente para a deformação final, então a deformação total pode ser obtida pela adição de todas as contribuições.

A figura 3.6 ilustra a fluência para um programa de carregamento em várias etapas, no qual a tensão incremental  $\Delta\sigma_1, \Delta\sigma_2, \dots$  são adicionadas a tempos  $\tau_1, \tau_2, \dots$  respectivamente. A fluência total a um tempo  $t$  é dado por:

$$e(t) = \Delta\sigma_1 J(t - \tau_1) + \Delta\sigma_2 J(t - \tau_2) + \Delta\sigma_3 J(t - \tau_{31}) + \dots \dots \dots (3.9)$$

$$e(t) = \int_{-\infty}^t J(t - \tau) d\sigma(\tau) \dots \dots \dots (3.10)$$

onde  $J(t - \tau)$  é a função compliância.

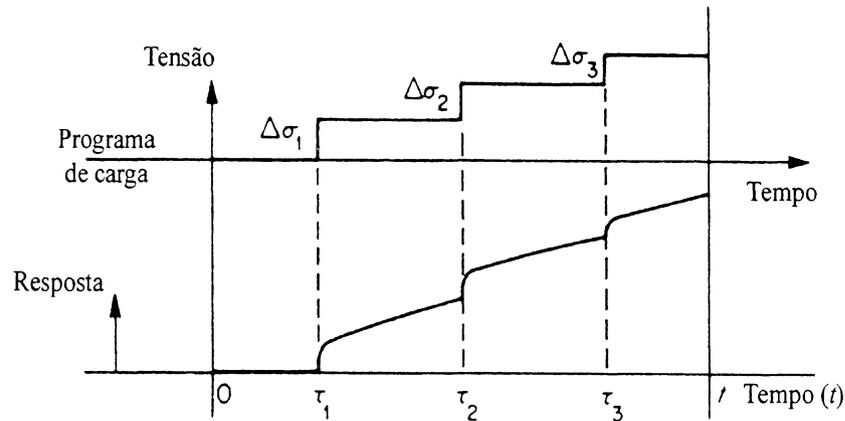


Figura 3.6 - O comportamento de fluência para um sólido viscoelástico linear [2].

### 3.4.2 - MODELOS MECÂNICOS, ESPECTRO DOS TEMPOS DE RELAXAÇÃO E RETARDO

A viscoelasticidade linear pode ser representada por um sistema de mola Hookeana e um cilindro cheio de óleo comprimido por um êmbolo o qual move-se a uma taxa proporcional à viscosidade do óleo quando submetido a uma tensão.

#### 3.4.2.1 - O Modelo de Voigt ou Kelvin

Este modelo (Fig. 3.7(a)) consiste de uma mola de módulo  $E_K$ , em paralelo com um amortecedor de viscosidade  $b_K$ . Se uma tensão constante  $\sigma$  é aplicada a um tempo  $t = 0$  a elongação da mola poderá não ser instantânea, sendo retardada pelo amortecedor. A deformação ocorre a uma taxa variável, com a tensão distribuída entre os dois componentes, após um tempo dependente da viscosidade do amortecedor, a mola aproxima-se da elongação máxima finita.

Quando a tensão é removida, ocorre o processo reverso, onde a deformação decai com o tempo, então o comprimento inicial é restabelecido (Fig 3.7 (b)). O modelo representa o componente tempo-temperatura da fluência para uma primeira aproximação.

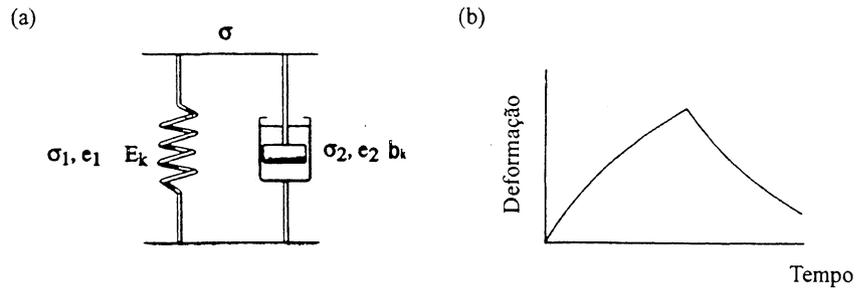


Figura 3.7 - (a) O modelo Voigt ou Kelvin; (b) Comportamento da fluência (creep) e restabelecimento [2].

As relações tensão-deformação são, para a mola  $\sigma_1 = E_k e_1$  e para o amortecedor

$$\sigma_2 = b \frac{de_2}{dt} \dots\dots\dots (3.11)$$

Onde a tensão total  $\sigma$

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 \dots\dots\dots (3.12)$$

E a deformação total é:

$$e = e_1 = e_2 \dots\dots\dots (3.13)$$

$$\sigma = E_k e + b_k \frac{de}{dt} \dots\dots\dots (3.14)$$

O tempo de retardo  $\tau'$  é o tempo após o carregamento para a deformação atingir  $\left(1 - \frac{1}{Exp(1)}\right)$  da deformação máxima. Após removida a tensão, a deformação decai para  $(1/Exp(1))$  do valor máximo no tempo  $\tau'$ .

$$e(t) = e_0 \left(1 - Exp\left(-\frac{t}{\tau'}\right)\right) \text{ na deformação,} \dots\dots\dots (3.15)$$

$$e(t) = e_0 \left(Exp\left(-\frac{t}{\tau'}\right)\right) \text{ na relaxação.} \dots\dots\dots (3.16)$$

**3.4.2.2 - O modelo de Maxwell**

O modelo de Maxwell consiste de uma mola e um amortecedor em série como mostrado na Figura 3.8 (a).

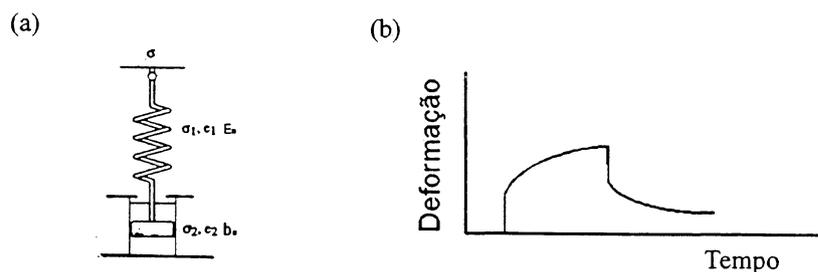


Figura 3.8 - (a) O modelo de Maxwell, (b) Comportamento de fluência (creep) e restabelecimento [2].

Tensão na mola:

$$\sigma_1 = E_m e_1 \dots\dots\dots (3.17)$$

Tensão no amortecedor:

$$\sigma_2 = b_M \frac{de_2}{dt} \dots\dots\dots (3.18)$$

A tensão sobre o amortecedor e a mola são iguais à tensão total  $\sigma$ :  $\sigma = \sigma_1 = \sigma_2$

A deformação total será:  $e = e_1 + e_2$

A relação entre tensão e deformação pode ser escrita como:

$$\frac{de}{dt} = \frac{1}{E_M} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{b_M} \dots\dots\dots (3.19)$$

Para  $t = 0$ ,  $\sigma = \sigma_0$

$$\sigma = \sigma_0 \text{Exp}\left(\frac{-E_M}{b_M} t\right) \dots\dots\dots (3.20)$$

Esta equação mostra que a tensão decai exponencialmente. Onde  $\tau$  (tempo de relaxação) é

$$\tau = \frac{b_M}{E_M} \dots\dots\dots (3.21)$$

$$\sigma = \sigma_0 \text{Exp}\left(\frac{-t}{\tau}\right) \dots\dots\dots (3.22)$$

Sob condições de tensão constante, isto é

$$\frac{d\sigma}{dt} = 0 \dots\dots\dots (3.23)$$

$$\frac{de}{dt} = \frac{\sigma}{b_M} \dots\dots\dots (3.24)$$

um fluxo Newtoniano é observado. Isto não pode ser generalizado para materiais viscoelásticos onde o comportamento de fluência é mais complexo. A propriedade de relaxação de tensão não pode ser representada por uma exponencial simples do termo de decaimento, pois esta não decairá necessariamente a zero a um tempo infinito.

### 3.4.2.3 - Modelo de multi-elementos

Para materiais reais a fluência pode ser melhor representada pelo modelo de Kelvin em série e a relaxação de tensão pelo modelo de Maxwell em paralelo (Fig. 3.9).

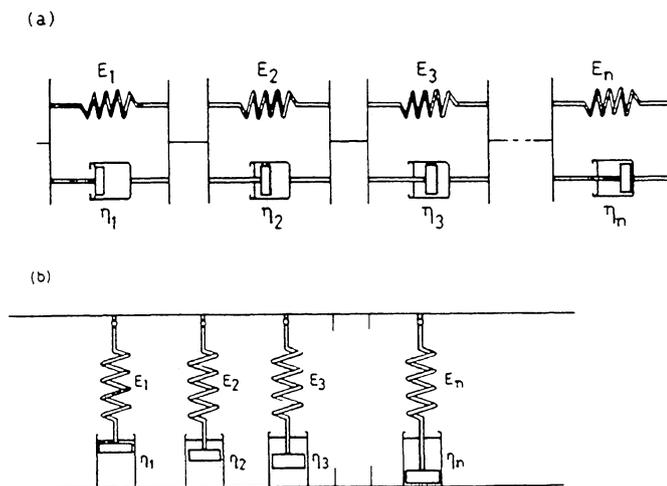


Figura 3.9 - (a) Unidades de Kelvin em série para simulação da fluência (creep). (b) Unidades de Maxwell em paralelo para simulação da relaxação de tensão [2].

### 3.5 - MEDIDAS DINÂMICO-MECÂNICAS

Para a realização de ensaios dinâmico-mecânicos de tração, compressão e flexão apoiada em dois pontos, aplica-se sobre a amostra uma força estática a qual a sustenta ou a mantém em contato com a haste, e uma força alternada responsável pela determinação da viscoelasticidade do material. Portanto, o módulo da força estática deverá ser maior que o módulo da força dinâmica. Enquanto que em medidas de relaxação dielétrica aplica-se apenas um campo elétrico alternado, não havendo a necessidade da aplicação de um campo elétrico constante, este por sua vez deve ser evitado para não introduzir efeitos de injeção de carga elétrica no material.

Ao submeter a amostra a uma força alternada mede-se a deformação simultaneamente. Para a propriedade viscoelástica linear, quando o equilíbrio é restabelecido, ambas, força e deformação variam senoidalmente, mas a deformação está atrasada à força, então:

$$\text{Força } F = F_0 \cos(\omega t) \dots\dots\dots (3.25)$$

$$\text{Deformação } e = e_0 \cos(\omega t + \delta) \dots\dots\dots (3.26)$$

Onde  $\omega$  é a freqüência angular e  $\delta$  o atraso de fase.

A relação tensão-deformação pode ser definida por  $E'$  (módulo de elasticidade) em fase com a deformação, e  $E''$  (módulo de perdas) o qual está 90° fora de fase com a deformação, onde

$$E' = \frac{\sigma_0}{e_0} \cos \delta \dots\dots\dots (3.27)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{e_0} \sin \delta \dots\dots\dots (3.28)$$

$$E^* = E' + E'' \dots\dots\dots (3.29)$$

sendo

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \dots\dots\dots (3.30)$$

O módulo de elasticidade ( $E'$ ) define a energia armazenada em uma amostra pela deformação aplicada; o módulo de perda ( $E''$ ) define a energia dissipada. A compliância complexa é definida por:

$$J^* = J' + iJ'' \dots\dots\dots (3.31)$$

$$J^* = \frac{1}{E^*} \dots\dots\dots (3.32)$$

3.5.1 - MODELO EXPERIMENTAL PARA  $E'$  e  $E''$  EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA

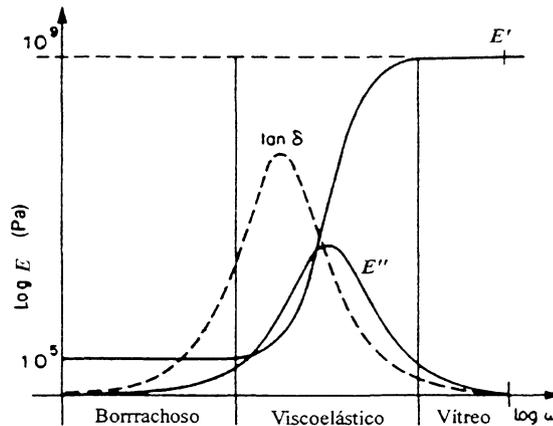


Figura 3.10 - O módulo complexo  $E' + iE''$  como uma função da frequência  $\omega$  [2].

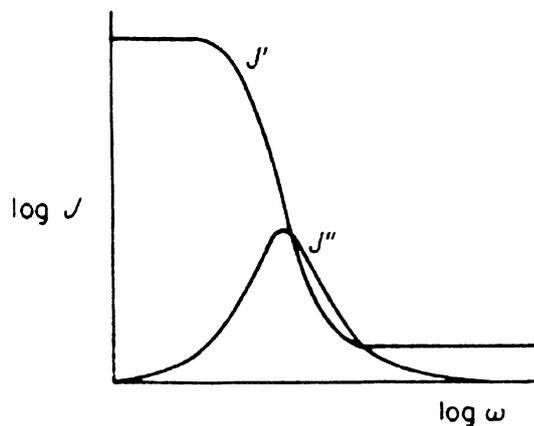


Figura 3.11 - A compliância complexa  $J^* = J' + iJ''$  como uma função da frequência  $\omega$  [2].

## CAPÍTULO IV – ANALOGIA ENTRE OS SISTEMAS ELÉTRICO E MECÂNICO

### 4.1 - DEFINIÇÃO

Segundo Barkzak [10], sistemas análogos são sistemas físicos descritos pela mesma equação ou conjunto de equações íntegro-diferenciais. Os sistemas elétrico e mecânico são sistemas análogos.

### 4.2 - ELEMENTOS DE CIRCUITOS

#### 4.2.1 - ELEMENTO DISSIPADOR DE ENERGIA

##### 4.2.1.1 - Elétrico: Resistência



Figura 4.1 - Resistência elétrica [10].

$$V = R \frac{dq}{dt} \dots\dots\dots(4.1)$$

$$i = \frac{1}{R} V = \mathbf{G} V \dots\dots\dots(4.2)$$

Onde  $V$  é a diferença de potencial sobre a resistência,  $R$  o valor da resistência elétrica,  $i$  a intensidade de corrente elétrica e  $\mathbf{G}$  a condutância elétrica [10].

#### 4.2.1.2 - Mecânico: Atrito viscoso (êmbolo)

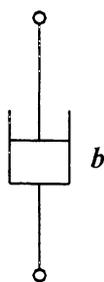


Figura 4.2 – Êmbolo [10].

$$F_b = bv = b \frac{dx}{dt} \dots\dots\dots(4.3)$$

Sendo  $b$  o coeficiente de atrito viscoso,  $V$  a velocidade e  $F_b$  a força de atrito viscoso.

#### 4.2.2 ELEMENTO ARMAZENADOR DE ENERGIA

##### 4.2.2.1 Elétrico:

###### Tipo I, indutor

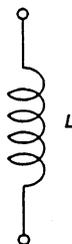


Figura 4.3 – Indutor [10].

$$V = L \frac{di}{dt} = L \frac{d^2q}{dt^2} \dots\dots\dots(4.4)$$

$$i = \frac{1}{L} \int V dt + i(0) \dots\dots\dots(4.5)$$

$L$  é a indutância,  $i$  a corrente elétrica e  $V$  a diferença de potencial nos terminais do indutor.

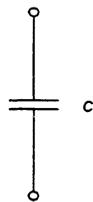
Tipo II, capacitor

Figura 4.4 – Capacitor [10].

$$V = \frac{1}{C} \int i dt + V(0) \dots\dots\dots(4.6)$$

$$i = C \frac{dV}{dt} \dots\dots\dots(4.7)$$

$C$  é a capacitância e  $V$  a diferença de potencial nos terminais do capacitor.

**4.2.2.2 - Mecânico:**Tipo I, constante da mola

Figura 4.5 – Mola [10].

$$F_K = \frac{1}{K} \int v dt = \frac{1}{K} x \dots\dots\dots(4.8)$$

$K$  é a compliância da mola, a qual é igual ao inverso da constante da mola,  $F_K$  a força da mola,  $x$  o deslocamento e  $v$  a velocidade.

Tipo II, inércia (massa)

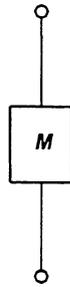


Figura 4.6 – Massa [10].

$$F_M = Ma = M \frac{dv}{dt} = M \frac{d^2x}{dt^2} \dots\dots\dots(4.9)$$

$F_M$  a força de inércia exercida pela massa,  $M$  a massa e  $a$  a aceleração.

4.2.3 - FONTES

4.2.3.1 - Elétrico:

i) Fonte de tensão [10]

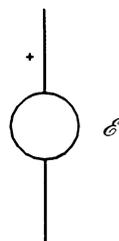


Figura 4.7 - Fonte de Tensão [10].

ii) Fonte de corrente [10]

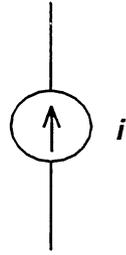


Figura 4.8 – Fonte de Corrente [10].

#### 4.2.3.2 Mecânico:

i) Fonte de força

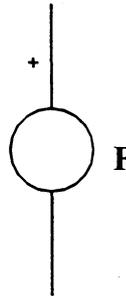


Figura 4.9 – Fonte de Força [10].

ii) Fonte de velocidade

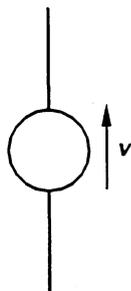
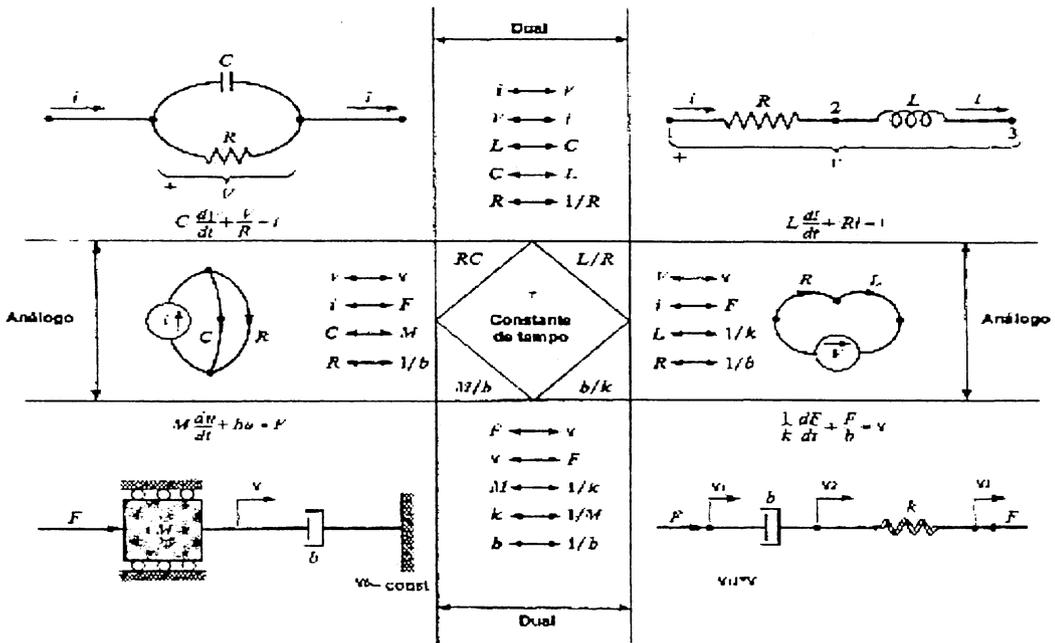
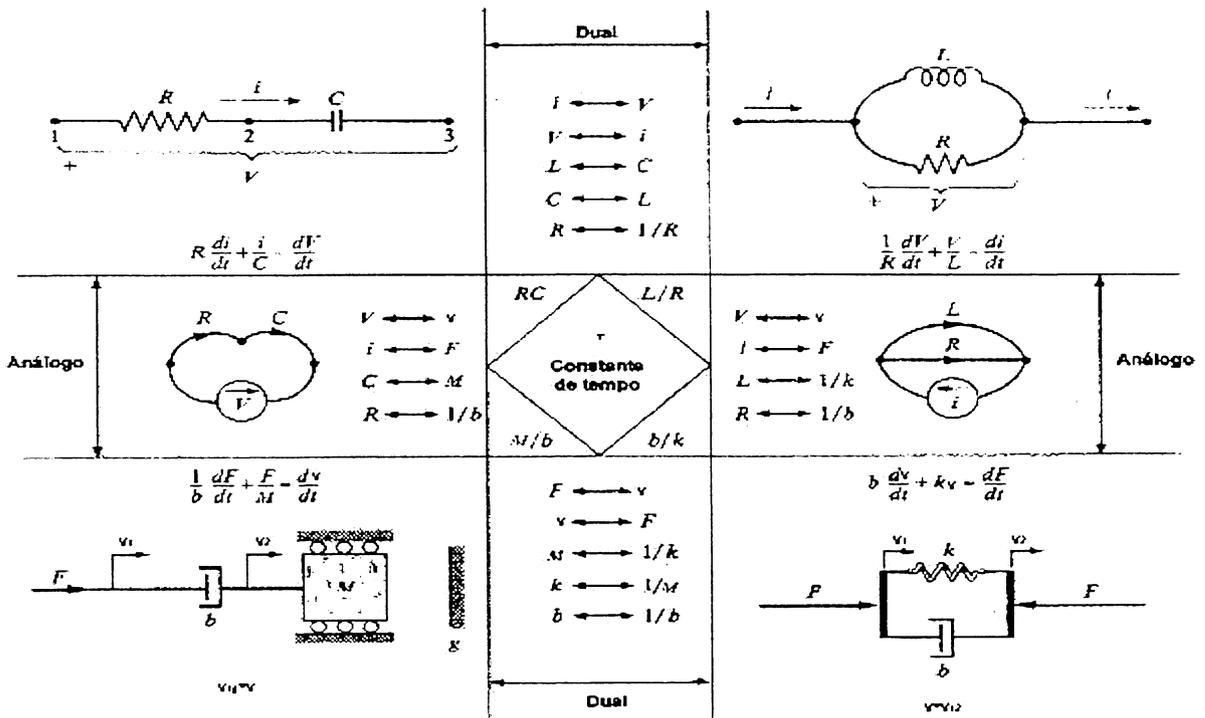


Figura 4.10 – Fonte de Velocidade [10].



(a)



(b)

Figura 4.11 - (a) (b), Analogia entre circuitos elétricos e mecânicos [10].

### 4.3 - MOVIMENTO OSCILATÓRIO

O movimento oscilatório é um dos mais importantes movimentos encontrados na natureza. As equações que descrevem as oscilações lineares têm soluções matematicamente completas para respostas transientes e estacionárias, as quais são de grande utilidade na descrição de diversos fenômenos e interpretação de experimentos físico-químicos.

#### 4.3.1 - OSCILAÇÕES FORÇADAS

As vibrações forçadas de um oscilador resultam da aplicação de uma força oscilatória externa à uma partícula sujeita a uma força elástica.

$$F_{din} = F_0 \cos \omega_f t \dots\dots\dots(4.10)$$

$F_{din}$  = força dinâmica aplicada

$\omega_f$  = freqüência angular da força aplicada

$F_0$  = intensidade máxima da força

Supondo que a partícula esteja sujeita também a uma força elástica  $-kx$  e uma força amortecedora  $-bv$ , a equação do movimento é

$$ma = -kx - bv + F_0 \cos \omega_f t$$

Onde

$$v = \frac{dx}{dt} \dots\dots\dots(4.11)$$

$$a = \frac{d^2x}{dt^2} \dots\dots\dots(4.12)$$

Logo

$$M \frac{d^2x}{dt^2} + b \frac{dx}{dt} + kx = F_0 \cos \omega_f t \dots\dots\dots(4.13)$$

que, se fizermos  $2\gamma = b/M$  e  $\omega_0^2 = k/M$  onde  $\omega_0$  é a freqüência própria do sistema, podendo ser escrito na forma

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 2\gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = \frac{F_0}{M} \cos \omega_f t \dots\dots\dots(4.14)$$

A partícula será forçada a oscilar de acordo com  $\omega_f$ .

$$x = A \text{sen}(\omega_f t - \delta) \dots\dots\dots(4.15)$$

sendo  $\delta$  a diferença de fase entre a força externa  $F$ ,  $e$  a deformação,  $A$  a amplitude máxima do movimento;

$$A = \frac{F_0/M}{\sqrt{(\omega_f^2 - \omega_0^2)^2 + 4\gamma^2 \omega_f^2}} \dots\dots\dots(4.16)$$

$$\text{tg} \delta = \frac{\omega_f^2 - \omega_0^2}{2\gamma \omega_f} \dots\dots\dots(4.17)$$

Os valores da amplitude  $A$  e da diferença de fase  $\delta$  dependem da frequência  $\omega_f$  da força aplicada. As oscilações forçadas não são amortecidas, mas possuem amplitude constante e frequência igual à da força aplicada. Isso significa que a força aplicada compensa as forças amortecidas e, desse modo, fornece a energia necessária para manter a oscilação.

A figura (4.12) é um gráfico da amplitude  $A$  em função da frequência  $\omega_f$ , para um dado valor de  $b$ . A amplitude tem um máximo pronunciado quando o denominador da equação (4.16) assume o valor mínimo. Isso ocorre para a frequência  $\omega_A$  dada por

$$\omega_A = \sqrt{\omega_0^2 - 2\gamma^2} \dots\dots\dots(4.18)$$

$$\omega_A = \sqrt{k/M - b^2/2M^2} \dots\dots\dots(4.19)$$

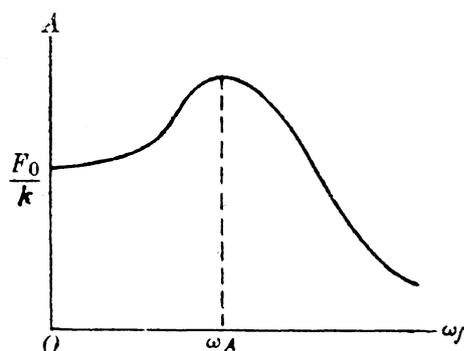


Figura 4.12 - Variação da amplitude com a frequência da força aplicada [12].

Quando a frequência  $\omega_f$  da força aplicada é igual a  $\omega_A$ , dizemos que há ressonância de amplitude. Quanto menor o amortecimento, mais pronunciada é a ressonância e, quando  $b$  é nulo, a amplitude de ressonância é infinita e ocorre para  $\omega_A = \sqrt{k/M}$ . A figura 4.13 mostra a variação da amplitude  $A$ , em termos da frequência  $\omega_f$ , para diversos valores do coeficiente de amortecimento  $b$ . A velocidade do oscilador forçado é

$$v = \frac{dx}{dt} = \omega_f A \cos(\omega_f t - \delta) \dots\dots\dots(4.20).$$

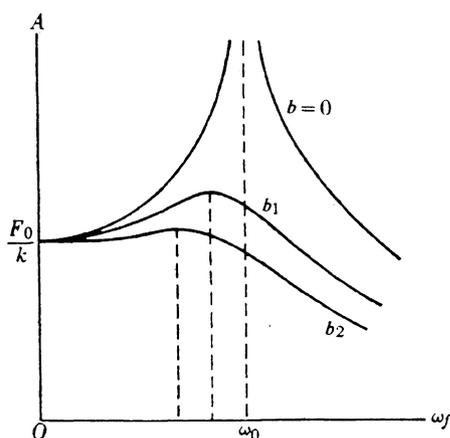


Figura 4.13 - Variação da amplitude das oscilações com o amortecimento (na figura  $b_2$  é maior que  $b_1$ ) [12].

Comparando com a expressão  $F = F_0 \cos \omega_f t$ , onde  $F_0$  é a intensidade máxima da força, para a força aplicada vemos que  $\delta$  representa a defasagem da velocidade em relação à força. A amplitude máxima ( $A$ ) onde a velocidade do sistema é máxima ( $v_0$ ) é dada por:

$$v_0 = \omega_f A = \frac{\omega_f F_0 / M}{\sqrt{(\omega_f^2 - \omega_0^2)^2 + 4\gamma^2 \omega_f^2}} \dots\dots\dots(4.21)$$

que pode também ser escrita na forma

$$v_0 = \frac{F_0}{\sqrt{(M\omega_f - k/\omega_f)^2 + b^2}} \dots\dots\dots(4.22)$$

A grandeza  $v_0$  varia com  $\omega_f$ , como indica a figura 4.14, e atinge o valor máximo quando a quantidade entre parênteses do denominador é nula, isto é,  $M\omega_f - k/\omega_f = 0$ , ou

$$\omega_f = \sqrt{k/M} = \omega_0 \dots\dots\dots(4.23)$$

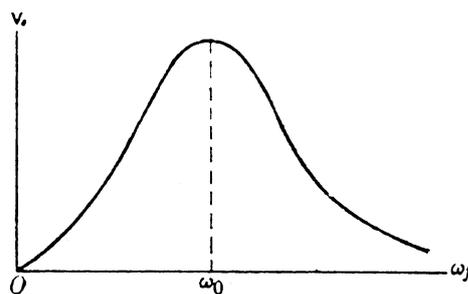


Figura 4.14 - Variação da amplitude da velocidade com a frequência da força aplicada numa oscilação forçada [12].

Para essa frequência da força aplicada, a velocidade e a energia cinética do oscilador são máximas, logo, há ressonância de energia. Portanto na ressonância de energia, é máxima a transferência de energia da força aplicada ao oscilador forçado [12].

## CAPÍTULO V - POLARIZAÇÃO DIELÉTRICA

### ANÁLISE TÉRMICA DIELÉTRICA (DETA)

Polímeros secos são maus condutores portanto são isolantes. A aplicação de um campo elétrico sobre um polímero pode induzir uma polarização da amostra, mas se o polímero contém grupos que podem atuar como dipolos permanentes então o campo aplicado causará um alinhamento na direção do campo. Quando o campo elétrico é retirado, os dipolos poderão relaxar e retornar às posições randômicas, mas devido a resistência friccional experimentada pelos grupos no volume do polímero esta não será instantânea. O processo de desordem pode ser caracterizado por um tempo de relaxação, mas não pode ser facilmente medido. É mais conveniente aplicar uma voltagem variando senoidalmente sobre a amostra e estudar a polarização dos dipolos sob condições de estado estabelecidas.

Em DETA um pequeno campo elétrico é aplicado sobre a amostra e o deslocamento da carga elétrica é medido através da corrente  $i = dq/dt$ . A permissividade dielétrica complexa  $\epsilon^*$  pode ser medida a partir da mudança de amplitude, e, se a diferença de fase entre a voltagem aplicada e a corrente medida é determinada, então  $\epsilon^*$  pode ser resolvido dentro de duas componentes  $\epsilon'$  (módulo de armazenamento dielétrico) e  $\epsilon''$  (módulo de perda dielétrica). As frequências usadas deverão ativar a orientação dos dipolos do polímero. Estas frequências são maiores que as usadas em DMTA, tipicamente entre 20Hz e 100kHz. Os fatores  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$  podem ser estudados em função da frequência  $\omega$ .

A magnitude da diferença  $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)$  é uma medida da resistência dos dipolos moleculares envolvidos na relaxação, onde  $\epsilon_s$  é a constante dielétrica estática relacionada ao momento de dipolo efetivo do polímero e  $\epsilon_\infty$  é a constante dielétrica medida a altas frequências. Quando o fator de perda dielétrica é medido

em função da frequência  $\omega$ , a uma dada temperatura, passa através de um máximo em  $\omega = \omega_{\max}$  quando ocorre a relaxação, e o tempo de relaxação do dipolo  $\tau = 1/\omega_{\max}$ , pode ser obtido. A frequências acima de  $\omega_{\max}$ , os dipolos não conseguem mover-se suficientemente rápido para acompanhar o campo alternado, logo  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$  são baixos. Quando a frequência é menor que  $\omega_{\max}$  os dipolos permanentes podem acompanhar o campo, então  $\epsilon'$  é alto porque os dipolos alinham-se mais facilmente com a variação de direção do campo externo; por outro lado  $\epsilon''$  é baixo porque a corrente e a voltage estão a aproximadamente  $90^\circ$  fora de fase.

Os processos de relaxação dielétrica podem ser descritos como:

$$\epsilon' = \epsilon_s + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{(1 + \omega^2 \tau^2)} \dots\dots\dots (5.1)$$

$$\epsilon'' = \omega\tau + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{(1 + \omega^2 \tau^2)} \dots\dots\dots (5.2)$$

$$\tan \delta = (\epsilon''/\epsilon') \dots\dots\dots (5.3)$$

Em um polímero, grupos dipolares não são capazes de relaxar com a mesma velocidade devido à impedimentos estéricos que estes podem sofrer. Isto pode ser causado pelo empacotamento das cadeias na fase amorfa, e a distribuição randômica do volume livre. Portanto, espera-se uma distribuição de tempos de relaxação para este processo resultando num alargamento do pico de perda dielétrica. Então, o grupo dipolar com maior mobilidade acompanha facilmente campos elétricos aplicados a altas frequências, e grupos com menor mobilidade orientam-se somente à baixas frequências [11, 15].

## 5.1 - RESPOSTA DIELÉTRICA SOB CAMPO ELÉTRICO ESTÁTICO

A matéria consiste de cargas positivas e negativas em equilíbrio umas com as outras. Materiais que apresentam um comportamento dielétrico, são definidos segundo Maxwell como o meio em que podem ocorrer os processos de condução e indução, simultaneamente. Em um material dielétrico na presença de um campo elétrico aplicado, a distribuição das cargas nas moléculas, as quais formam inicialmente uma distribuição neutra, passam a sofrer mudanças nas posições de equilíbrio. A nova situação das moléculas onde suas cargas positivas e negativas,  $\pm q$ , estão separadas por uma distância  $d$ , gera o que chamamos de dipolos. Isto, conseqüentemente implicará no aparecimento de um momento de dipolo  $\mu$ , definido por

$$\mu = qd \dots\dots\dots(5.4)$$

Os dipolos permanentes apresentam uma distância  $d$  fixa. Para campos elétricos fracos (pequenos) o momento de dipolo induzido é proporcional ao campo elétrico, sendo expresso por:

$$\mu = \alpha \mathbf{E} \dots\dots\dots(5.5)$$

onde  $\mathbf{E}$  é o campo elétrico local, e a constante  $\alpha$  é chamada de polarizabilidade, a qual depende da natureza das ligações químicas dos átomos nas moléculas.

Quando as cargas num material dielétrico sofrem um deslocamento na presença de um campo elétrico aplicado dando origem a dipolos, diz-se que este dielétrico está polarizado, cuja polarização pode ser escrita como:

$$P = \chi \epsilon_s \mathbf{E} \dots\dots\dots(5.6)$$

onde  $\chi$  é a susceptibilidade elétrica e  $\epsilon_s$  é a permissividade dielétrica estática no vácuo. Experimentalmente, a polarização dielétrica pode ser determinada através da

medida de densidade de corrente elétrica de polarização ( $\mathbf{J}$ ), que resulta da taxa com que a polarização varia no tempo, ou seja:

$$\mathbf{J}(t) = \frac{d\mathbf{P}}{dt} \dots\dots\dots(5.7)$$

A polarização total no volume do material é relacionada com a carga  $q$  induzida na sua superfície [14].

## 5.2 - RESPOSTA DIELÉTRICA NO DOMÍNIO DA FREQUÊNCIA

Define-se a função de resposta dielétrica,  $\phi(t)$ , a qual caracteriza a resposta do meio dielétrico à determinadas excitações elétricas. A resposta dielétrica a uma excitação pode ser desenvolvida para três tipos de funções para o campo elétrico variável no tempo:

Função delta;

Função degrau;

Função harmônica.

Assumindo a validade do “Princípio da Superposição”, o qual estabelece que a resposta a excitações consecutivas é a soma das respostas para cada excitação individual, a polarização  $P(t)$  pode ser determinada por:

$$P(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t \phi(t - \tau) \mathbf{E}(\tau) d\tau \dots\dots\dots(5.8)$$

O significado físico da equação (5.8) é de que o material dielétrico possui um efeito memória, ou seja, o valor atual da polarização em um tempo  $t$  dependerá de todos os valores do campo elétrico assumidos no passado.

A resposta dielétrica a uma excitação harmônica tratada no domínio da frequência, terá como polarização:

$$P(\omega) = \varepsilon_0 \chi(\omega) \mathbf{E}(\omega) \dots\dots\dots(5.9)$$

onde  $P(\omega)$  e  $\mathbf{E}(\omega)$  são, respectivamente, transformadas de Fourier da polarização e do campo elétrico dependentes do tempo. A função susceptibilidade dependente da frequência,  $\chi(\omega)$  é definida através da transformada da função resposta  $\phi(t)$ , como:

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega) = \int_0^{\infty} \phi(t) \text{Exp}(-i\omega t) dt \quad \dots\dots\dots(5.10)$$

Através das relações de Kramers-Krönig pode-se relacionar a parte real  $\chi'(\omega)$ , e a parte imaginária  $\chi''(\omega)$  da seguinte forma:

$$\chi'(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\xi \chi''(\xi)}{\xi^2 - \omega^2} d\xi \quad \dots\dots\dots(5.11)$$

$$\chi''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\chi'(\xi)}{\xi^2 - \omega^2} d\xi \quad \dots\dots\dots(5.12)$$

onde  $\xi$  é a variável de integração de Kramers-Krönig.

Na figura 5.1 representa-se esquematicamente, a presença de alguns processos de perda dielétrica que ocorrem em determinadas frequências.

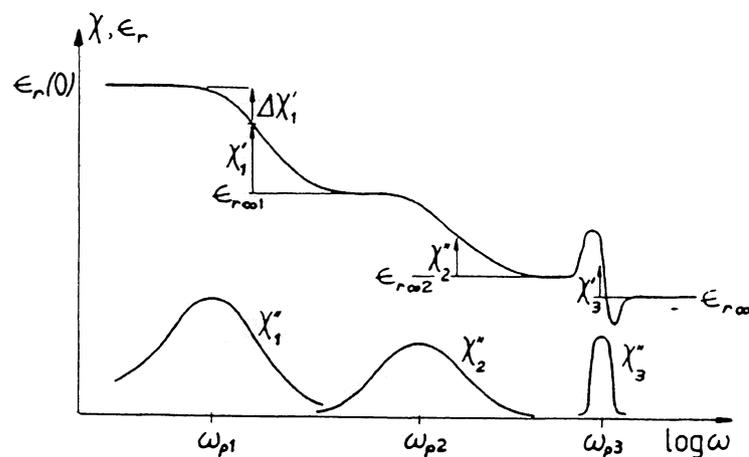


FIGURA 5.1 - Representação da dependência das partes real e imaginária da susceptibilidade complexa com a frequência: são mostrados dois processos de relaxação em  $\omega_p 1$  e  $\omega_p 2$  e um processo de ressonância em  $\omega_p 3$ , sendo  $\epsilon_r$  a permissividade relativa [14].

Jonscher propôs um modelo de relaxação “universal”, onde  $\chi(\omega)$  é expressa em termos de dois parâmetros. Segundo este modelo, o comportamento de todos os dielétricos sólidos seguem uma lei “universal”, caracterizada por duas leis de potência fracionais independentes, uma acima e outra abaixo da frequência de pico  $\omega_p$ , dadas por:

$$\chi''(\omega) = \tan\left(\frac{m\pi}{2}\right) [\chi(0) - \chi'(\omega)] \propto \omega^m \text{ para } \omega \ll \omega_p \dots\dots\dots(5.13)$$

$$\chi''(\omega) = \cot\left(\frac{n\pi}{2}\right) \chi'(\omega) \propto \omega^{n-1} \text{ para } \omega \gg \omega_p \dots\dots\dots(5.14)$$

onde os expoentes  $n$  e  $m$  encontram-se no intervalo (0, 1):

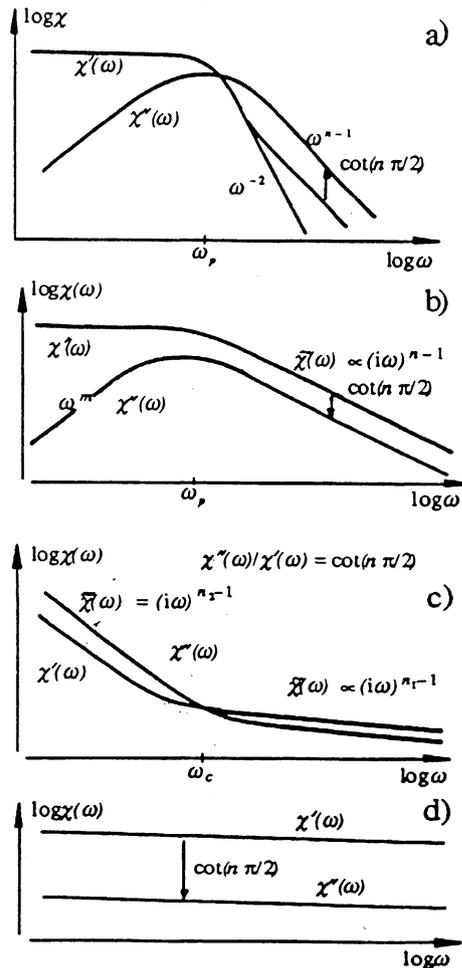


FIGURA 5.2 - Representação de sistemas “universais”: ( a ) é mostrado um comportamento “próximo de Debye” onde  $n \ll 1$  e  $m \approx$  , e também um comportamento “Debye puro”, em ( b ) um pico de perda para um sistema dipolar generalizado, em ( c ) a ocorrência de um processo QDC e ( d ) comportamento perda plana (“flat loss”) em um material com baixa perda dielétrica [14].

Combinando as expressões propostas por Jonscher, uma lei empírica é válida para as regiões acima e abaixo de  $\omega_p$ , sendo expressa por:

$$\chi''(\omega) \propto \frac{1}{\left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)^{-m} + \left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)^{1-n}} \dots\dots\dots(5.15)$$

Jonscher demonstrou um comportamento chamado dispersão em baixa frequência (LFD) ou processo quasi-DC (QDC), representado na forma:

$$\chi'(\omega) \propto \chi''(\omega) \propto \omega^{n_2-1} \quad \text{para } \omega \ll \omega_c \dots\dots\dots(5.16)$$

$$\chi'(\omega) \propto \chi''(\omega) \propto \omega^{n_1-1} \quad \text{para } \omega \gg \omega_c \dots\dots\dots(5.17)$$

Outro processo apontado por Jonscher é o comportamento perda plana (flat-loss). Observa-se um comportamento de perdas quase independente da frequência, ou seja,  $n \rightarrow 1$ .

O modelo relativamente recente proposto por Dissado e Hill (1984) considera o meio material composto por aglomerados ou domínios (clusters), formado por regiões espacialmente limitadas dotadas de ordem estrutural parcialmente regular de unidades individuais. Segundo este modelo, dois tipos de interação são observados, os movimentos intra-cluster e inter-cluster.

O comportamento da relaxação é determinado através da evolução da equação de um oscilador harmônico amortecido.

De acordo com Dissado-Hill  $\chi''(\omega) \propto \omega^{n-1}$  com  $0 < n < 1$  estando associado à estrutura média dos domínios. Em estruturas com alto grau de ordem, o expoente  $n$  exhibe valores  $n \rightarrow 1$ . Por outro lado, em estruturas com elevado grau de desordem, o expoente  $n$  exhibe valores  $n \rightarrow 0$ .

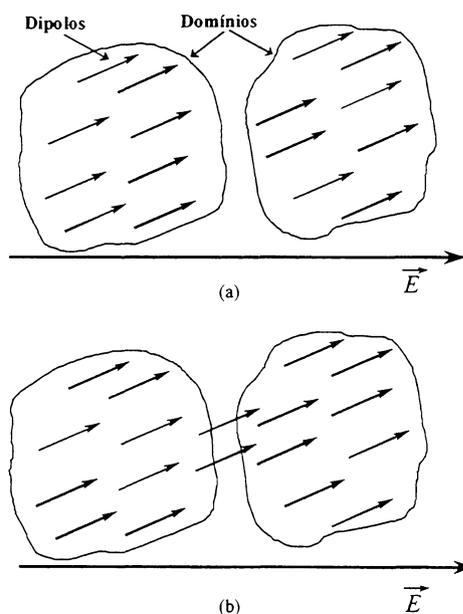


Figura 5.3 - Representação esquemática dos mecanismos de (a) movimento intra-domínio e (b) troca inter-domínio, no modelo de domínios de Dissado-Hill para relaxação dielétrica [14].

Para o movimento de troca inter-domínio, Dissado-Hill consideram a complexa organização estrutural dos sólidos, onde o volume interno do material é formado por domínios submacroscopicamente dimensionados. Estes domínios caracterizam um nível de organização estrutural, definindo uma superestrutura. Os conceitos introduzidos até aqui podem ser ilustrados na morfologia macroscópica dos polímeros semi-cristalinos onde as moléculas formam cadeias dobradas (folded chains), com os cristais lamelares formando um nível de organização os quais se agregam em torno de esferulitas. As esferulitas de tamanhos diferentes estão conectadas entre si através de regiões amorfas caracterizando a morfologia macroscópica do polímero.

Dissado-Hill mostraram que para o caso do movimento de troca inter-domínios, a função susceptibilidade apresenta um comportamento da lei da potência fracionada  $\omega^m$ , com  $0 < m < 1$ . O parâmetro  $m$  representa o grau de ordem estrutural em maior escala. Assim, para valores  $m \rightarrow 0$  a variedade de domínios se aproxima de uma rede ideal, enquanto que  $m \rightarrow 1$  representa uma ampla distribuição de estruturas de domínios. A função susceptibilidade dinâmica proposta por este modelo é dada por:

$$\chi(\omega) \propto \left(1 + \frac{\omega}{\omega_p}\right)^{1-n} {}_2F_1\left[1-n, 1-m, \left(\frac{\omega_p}{\omega_p + i\omega}\right)\right] \dots\dots\dots(5.18)$$

onde  ${}_2F_1$  é a função hipergeométrica gaussiana.

O fenômeno QDC ou LFD é caracterizado por um processo de condução parcial verificado em sistemas dominados por portadores de cargas. Este fenômeno tratado por Dissado-Hill, divide a resposta em altas frequências correspondendo ao movimento intra-cluster, e baixas frequências correspondendo ao movimento inter-cluster.

De acordo com Dissado-Hill a função susceptibilidade dinâmica total para o processo QDC, pode ser expressa por:

Onde

$$\chi(\omega) \propto \left(\frac{\omega_c}{\omega_c + i\omega}\right)^{1-n} {}_2F_1\left[1-n, 1+p, 2-n, \left(\frac{\omega_c}{\omega_c + i\omega}\right)\right] \dots\dots\dots(5.19)$$

No modelo estocástico de Weron é proposto que os expoentes  $m$  e  $n$  da lei de relaxação “universal” podem ser relacionados por:

$$m > 1-n \dots\dots\dots(5.20)$$

esta relação é conhecida como critério de Weron.

### 5.3 - RESPOSTA DIELÉTRICA NO DOMÍNIO DO TEMPO

Para abordar a resposta dielétrica no domínio do tempo, é definido inicialmente uma função degrau de um campo elétrico aplicado, onde:

$$E(t) = 0 \text{ para } t < 0 \dots\dots\dots(5.21)$$

$$E(t) = E_0 \text{ para } t > 0 \dots\dots\dots(5.22)$$

A resposta em polarização pode ser expressa por:

$$P(t) = \varepsilon_0 E_0 \int_0^t \phi(\tau) d\tau \dots\dots\dots(5.23)$$

A densidade de corrente de carga resultante,  $J_c(t)$ , que flui através do dielétrico é dada por:

$$J_c(t) = \varepsilon_0 E_0 [\delta(t) + \phi(t)] + \sigma_0 E_0 \dots\dots\dots(5.24)$$

Onde  $\sigma_0 E_0$  é a densidade de corrente de condutividade direta. A densidade de corrente de carga  $J_c(t)$ , é formada por três componentes:

- A função  $\delta(t)$  Delta de Dirac, corresponde a resposta instantânea ao campo elétrico.
- A densidade de corrente de absorção,  $\varepsilon_0 E_0 \phi(t)$ , representa a resposta dielétrica lenta do meio material.
- Uma densidade de corrente de condução em estado permanente  $\sigma_0 E_0$ , poderá dominar em um tempo infinito, sendo  $\sigma_0$  a condutividade à um tempo infinito. Se após algum tempo o campo for removido abruptamente, observa-se uma corrente de descarga  $i_d(t)$ , com a mesma forma funcional da curva de corrente de carga, com sinal oposto e sem a participação da corrente de condução DC, (Fig. 5.4). A medida desta corrente é uma maneira conveniente de determinar a função resposta  $\phi(t)$ , devido ao fato que a corrente de condução DC não está incluída.

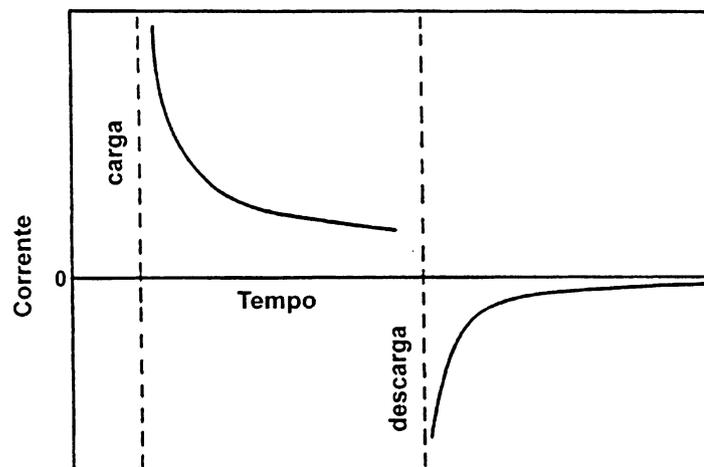


Figura 5.4 - Representação gráfica das correntes de carga e descarga em um material dielétrico [14].

Debye (1929), considerando um sistema ideal, propôs uma forma exponencial para,  $\phi(t)$ , dada por:

$$\phi(t) \propto e^{(-t/\tau)} \dots\dots\dots(5.25)$$

onde  $\tau$  é o tempo de relaxação do sistema. Entretanto para sistemas não ideais uma melhor aproximação para a função  $\phi(t)$  foi apresentada por Curie-Hopkinson-von-Schweidler sob a forma:

$$\phi(t) \propto t^{-n} \dots\dots\dots(5.26)$$

com o expoente  $n$  no intervalo  $0 < n < 1$ . De acordo com Jonscher, a resposta “universal” dielétrica no domínio do tempo que abrangendo os picos de perda dipolar e o processo QDC, podem ser representados pela corrente de descarga em função do tempo, dada por:

$$i_d(t) \propto t^{-s} \quad 0 < s < 1 \dots\dots\dots (5.27)$$

com o expoente  $s$  apresentando diversos valores nos intervalos de tempos curtos e longos conforme mostrado na tabela 5.1:

Tabela 5.1 - Valores do expoente “s” [14].

SISTEMA	Tempos curtos ( $t \ll 1/\omega_{c,p}$ )	Tempos longos ( $t \gg 1/\omega_{c,p}$ )
Dipolos	$s = n$	$s = 1 + m$
Cargas		$s = 1 - p, p \ll 1$
“Próximo” de Debye	$s \rightarrow 0$	$s \rightarrow 2$
Debye	$\text{Exp}(-\omega_p t)$	

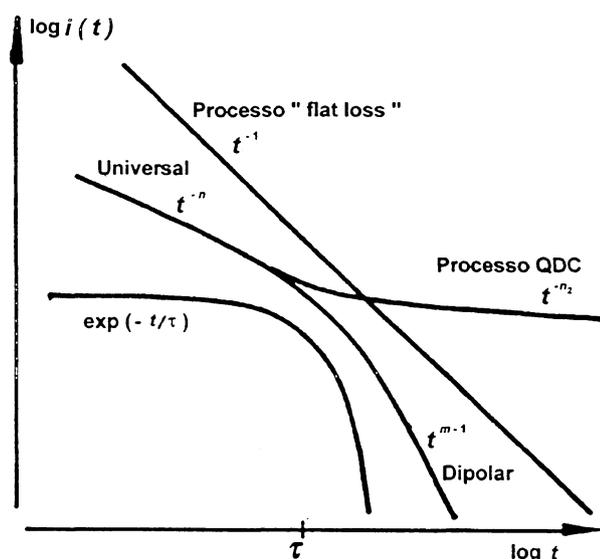


FIGURA 5.5 - Representação da resposta dielétrica "universal" no domínio do tempo correspondentes ao pico de perda dipolar e ao processo QDC, incluindo um processo de perda plana (*flat loss*) e uma resposta exponencial de Debye [14].

Fundamentalmente, as respostas tanto no domínio do tempo como no domínio da frequência podem ser relacionadas. Uma estimativa freqüentemente utilizada é a chamada aproximação de Hamon (1952), expressa por:

$$\chi''(f) = \frac{i_d(t)}{2\pi f C_0 V} = \frac{i_d(0.1/f)}{2\pi f C_0 V} \dots\dots\dots(5.28)$$

onde  $V$  é a tensão aplicada e  $f = 0.1/t$  é a frequência de Hamon. A aproximação de Hamon é válida para tempos bem menores e bem maiores do que o tempo de relaxação do sistema, e quando o expoente da curva de descarga não excede o valor de 1,3 [14].

## CAPÍTULO VI - TRANSIÇÕES DE RELAXAÇÃO EM POLÍMEROS

### 6.1 - DEPENDÊNCIA DA TEMPERATURA NO COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICO

O polietileno linear de baixa densidade (LDPE) é um material que apresenta um comportamento viscoelástico, o qual é caracterizado pela dependência do valor do módulo (de elasticidade e de perdas) com o tempo (fluência ou relaxação de tensão). A magnitude do módulo de relaxação é muito sensível à variação de temperatura [38].

O comportamento viscoelástico de polímeros semicristalinos indica quatro regiões características: vítrea, viscoelástica, borrachosa e regiões de fluxo.

No estado vítreo, à baixas temperaturas, as mudanças na energia (armazenada ou dissipada) estão associadas à pequenos deslocamentos das moléculas à partir de suas posições de equilíbrio. Há uma transição primária, geralmente chamada de transição vítrea, a qual envolve uma grande mudança no módulo. A temperatura na qual isto ocorre é geralmente designada por  $T_g$ . A baixas temperaturas há geralmente várias transições secundárias envolvendo pequenas mudanças no módulo.

No estado borrachoso, a altas temperaturas, as cadeias moleculares têm considerável flexibilidade; podendo adotar conformações passando para máxima entropia.

Em estudos de relaxação dielétrica, a temperatura em que ocorre uma relaxação, na qual é permitido algum tipo de movimento de dipolos induzidos e permanentes, somente poderá ser detectada com intensidade de campo elétrico e frequência adequada ao tamanho do dipolo. Pode-se dizer o mesmo com relação às relaxações mecânicas onde ocorrem movimentos de maior alcance, pois a intensidade de aplicação da força e a frequência de atuação da mesma são fundamentais na visualização das relaxações ocorridas no material mediante a variação de temperatura [2].

## 6.2 - PROCESSOS DE RELAXAÇÃO NO POLIETILENO

É usual classificar estas transições de relaxação em polímeros semi-cristalinos como  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ , etc. em ordem alfabética com o decréscimo da temperatura à frequência constante.

As relaxações ocorridas no polietileno são classificadas de forma diferente, onde cada autor convencionou a faixa de temperatura em que ocorre determinada relaxação de acordo com a nomenclatura que julga ser a mais conveniente. A tabela apresentada a seguir tem como objetivo uniformizar esta linguagem.

Tabela 6.1 – Relaxações mecânicas observadas no polietileno

Autor	Técnica	Temperatura			
		-150° - -120°C	-40° - +10°C	30° - 120°C	
R. Popli, M. Glotin e L. Mandelkern [28]	DMA	#	$\beta$	$\alpha_1$	$\alpha_2$
Douglas S. Kalika [29]	DETA	$\gamma$	$\beta$	$\alpha_A$	$\alpha_C$
Z. H. Stachurski e I. M. Ward [21]	DMA	$\gamma$	$\beta$	$\alpha'$	$\alpha$
A. Tanaka e E.P. Chang [39]	DMA	#	#	$\alpha_1$	$\alpha_2$
T. Kunugi e S. Mikami [40]	DMA	#	#	$\alpha_C$	
Z. H. Stachurski e I. M. Ward [19]	DMA	$\gamma$	$\beta'$	$\beta^*$	

# - Relaxação não citada na referência pesquisada.

Portanto, neste trabalho optou-se em realizar os comentários sobre as relaxações ocorridas no polietileno baseando-se na nomenclatura utilizada por Stachurski e Ward [21].

Tabela 6.2 – Origem das relaxações mecânicas observadas no polietileno [13].

$\gamma$	$\beta$	$\alpha'$	$\alpha$
Movimento virabrequim	Movimento das ramificações	Movimento de cadeias amorfas entre lamelas (região interesferulítica)	Movimento de cadeias inteiras (região cristalina intraesferulítica)

Todos os métodos utilizados para caracterizar a relaxação  $\alpha$  mostram que esta relaxação está relacionada a movimentos ocorridos na região cristalina do polímero [28].

Kline et al. [20] assim como Stachurski e Ward [21] demonstraram que o acréscimo de ramificações aumenta a altura do pico de relaxação mecânica  $\beta$ , pois

esta relaxação é atribuída ao movimento difusional de segmentos de cadeias amorfas contendo pontos de ramificação, e estes pontos de ramificação aumentam o volume livre facilitando o deslocamento destes segmentos de cadeia. Enquanto Kline et al [20] demonstraram que a posição do pico da relaxação  $\alpha$  move-se para temperaturas menores com o aumento das ramificações, ao passo que Stachursky e Ward [21] afirmam que a relaxação  $\alpha$  não é interferida pelo aumento das ramificações das cadeias moleculares.

Medidas de relaxação mecânica podem ser suplementadas por experimentos de relaxação dielétrica. Estudos dielétricos indicam relaxações próximas às aquelas de medidas mecânicas. Em ambos os experimentos, mecânico e dielétrico, a localização da relaxação  $\alpha$  ( $T_\alpha$ ) depende da espessura (empacotamento) das lamelas no cristal. A relaxação  $\beta$  é equivalente a transição vítreo-borrachosa em polímeros amorfos, logo, é insignificante em polímeros altamente cristalinos. A relaxação  $\gamma$  é muito pequena em materiais com aproximadamente 100% de cristalinidade. Como a temperatura para esta relaxação está abaixo da temperatura vítrea, somente são possíveis movimentos de pequena escala (conformacionais) dentro do componente não-cristalino, requerendo uma modesta energia de ativação [2] (pág 187).

Boyer [13] atribuiu a relaxação do polietileno ocorrida em  $-80^\circ\text{C}$  à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), onde  $0,5 < T_g / T_m < 0,67$ . Willbourn (1958) [13] considerou que esta transição deve-se aos movimentos de maior escala em relação ao estado em que se encontram “congelado” adquiridos pelas cadeias poliméricas nesta temperatura.

Tanaka et al. [18] concluíram que a relaxação mecânica  $\alpha$  pode ser subdividida em dois processos, um à altas temperaturas ( $\alpha$ ), o qual corresponde à movimentos intracristalinos, e outro à menores temperaturas ( $\alpha'$ ) o qual envolve um movimento interlamelar no contorno de grão.

Takayanagi e Kawai [28] atribuíram à relaxação  $\alpha'$  ao movimento ocorrido no contorno de grão dos cristais. Por outro lado, McCrum et al. [13] explicam a

relaxação  $\alpha'$  como sendo um processo de deslizamento no contorno de grão interlamelar.

Woo et al. [22] interpretaram que a relaxação mecânica  $\alpha'$  ocorrida à aproximadamente 30°C é um indicativo da estreita distribuição do tamanho dos cristais.

Shatzki e Boyer [2] (pág. 190) propuseram que as relaxações abaixo de  $T_g$  envolvem a rotação simultânea em torno de 1 a 7 ligações, tais que as ligações de carbono movem-se como um virabrequim. Na proposta de Boyd envolve somente três ligações.

Mansfield e Boyd [2] (pág 187) propuseram que o processo de relaxação dielétrica  $\alpha$  pode ser atribuído ao movimento torsional de um segmento de cadeia de comprimento com aproximadamente 12 unidades de  $CH_2$ , onde há uma dependência da energia de ativação com a espessura do cristal.

Nielsen [8] estabeleceu que  $T_\alpha$  é controlada pelo tamanho dos cristalitos, portanto quanto maior o tamanho dos cristalitos, maior será  $T_\alpha$ .

Hellwege et al. [21] mostraram que as relaxações mecânicas são influenciadas pela orientação molecular.

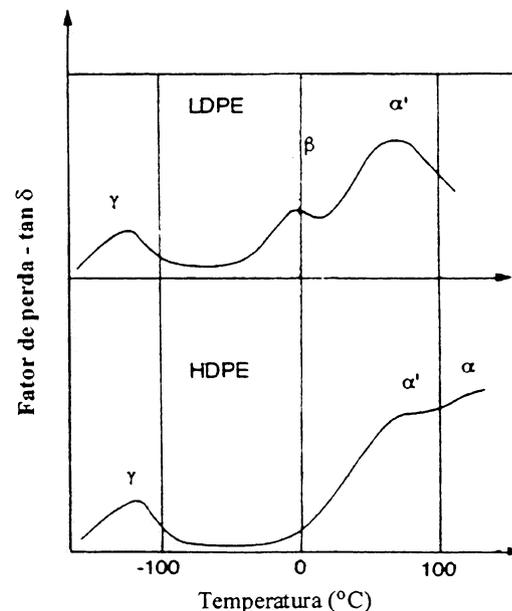


Figura 6.1 - Diagrama esquemático mostrando os processos de relaxação no LDPE e HDPE [2].

## 7.2 - ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA - DMA 242C

Com a análise dinâmico-mecânica (DMA) é possível fazer a determinação quantitativa das propriedades mecânicas de uma amostra sob uma força estática e outra dinâmica em função da temperatura, tempo ou frequência

As propriedades mecânicas podem variar em função da temperatura, tempo e tipo de carga. Transformações estruturais (transição vítrea, relaxações secundárias, ligação cruzada) são vistas através das mudanças nas propriedades térmicas e mecânicas, as quais são demonstradas com o DMA. O DMA é mais sensível quando comparado com o DSC (calorimetria de varredura diferencial), especialmente para investigações dos processos de relaxação.

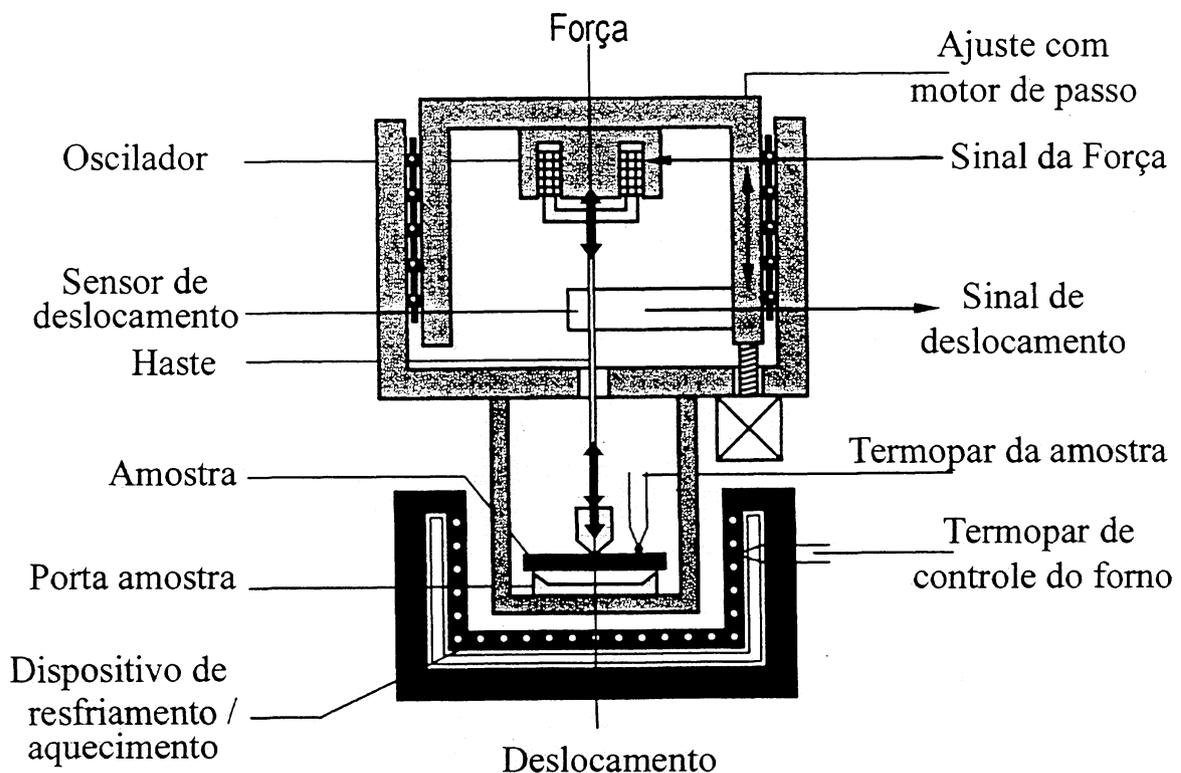


Figura 7.2 - Representação esquemática do equipamento DMA 242C

## 7.3 - TESTES MECÂNICOS REALIZADOS EM POLÍMEROS

### 7.3.1 - TESTE DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO

São os mais populares e tradicionais dos testes mecânicos e são descritos por normas ASTM tais como D638, D882 e D412.

Em testes de tensão-deformação o aumento da força é medido mediante uma taxa de deformação constante da amostra. Isto é ilustrado na Figura 7.3.

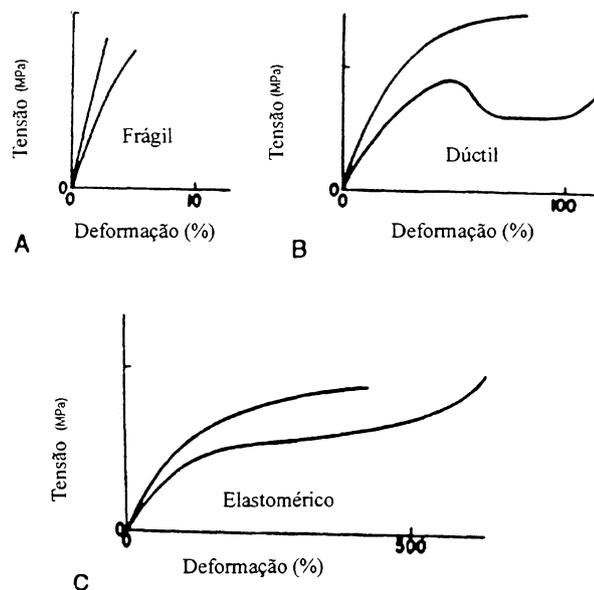


Figura 7.3 - Tipos gerais de curvas tensão-deformação [1].

As propriedades dos polímeros são dependentes do tempo, e a forma da curva tensão x deformação depende da taxa de deformação e da temperatura.

A figura 7.3. ilustra a grande variação das propriedades dos polímeros medidos a uma taxa constante de deformação. A porção linear da curva tensão x deformação é o módulo elástico do material. Em um teste de tensão este é o módulo de Young,

$$E = \frac{\sigma}{e} \dots\dots\dots(7.1)$$

A tensão máxima na curva, no caso da deformação dúctil, é simbolizada por  $\sigma_y$  e a deformação máxima por  $e_y$ . O final da curva mostra a falha do material, a qual é caracterizada por tensão de ruptura  $\sigma_b$  e a deformação ou alongação última  $e_b$ . Estes valores são determinados à partir da curva tensão x deformação a qual é proveniente da curva carga x deformação fornecida pelo equipamento. Para testes de tensão:

$$\text{Tensão } \sigma = \frac{\text{Força ou carga } F}{\text{Área da seção transversal } S} \dots\dots\dots(7.2)$$

Quando a tensão é calculada considerando a área inicial (antes da deformação) da seção transversal da amostra tem-se a tensão de engenharia ( $\sigma_{Eng}$ ). Se a área é continuamente monitorada ou conhecida durante o teste, esta é a tensão verdadeira. Para grandes deformações há uma diferença significativa. A deformação  $e$  pode ser definida como:

$$e = \frac{l_f - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \dots\dots\dots(7.3)$$

onde  $l_0$  é o comprimento inicial da amostra e  $l_f$  o comprimento da amostra deformada.

De acordo com a lei de Hooke o módulo elástico (válido somente na região linear) é definido por:

$$\sigma = Ee \dots\dots\dots(7.4)$$

onde  $E$  é o módulo de Young.

## CAPÍTULO VIII – METODOLOGIA E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 8.1 - MÉTODO DE MEDIDA UTILIZADO NA ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA

A análise dinâmico-mecânica possibilita definir o comportamento viscoelástico dos materiais, através da aplicação de duas forças, sendo uma estática e outra dinâmica. Cada uma destas forças é controlada por sistemas totalmente independentes.

A componente elástica e a componente viscosa do material são definidas pela análise da resposta a uma força dinâmica, que atua sobre a amostra de acordo com uma ou um conjunto de frequências pré-estabelecidas à determinadas condições de temperatura.

#### 8.1.1 - FORÇA DINÂMICA

A força dinâmica é proveniente do deslocamento de um transdutor eletromagnético onde a calibração de intensidade da força é feita pela corrente que passa através da bobina. Esta corrente varia de acordo com a força dinâmica pré-estabelecida para o ensaio. O transdutor está conectado a uma haste que sustenta a parte móvel do porta-amostra.

O comportamento do material devido a este movimento dinâmico é detectado por um sensor acoplado à haste, e através dele obtém-se a curva de resposta, a qual é analisada pelo software do equipamento o qual determina a componente viscosa e elástica do material.

Inicialmente faz-se a calibração do equipamento a fim de determinar a massa do sistema ( $M_s$ ), a constante elástica ( $k_s$ ) e a constante viscosa ( $b_s$ ) inerentes ao sistema livre. A força total aplicada ao sistema pode ser definida pela seguinte equação:

$$M_s \frac{d^2 e(t)}{dt^2} + b_s(\omega, T) \frac{de(t)}{dt} + k_s(\omega, T) e(t) = F_{din} \text{Exp}(-i\omega t) + F_{est} \dots\dots\dots (8.1)$$

onde  $F_{din}$  e  $F_{est}$  são as intensidade das forças dinâmica e estática respectivamente.

O sistema de aplicação da força constituído do transdutor eletro-magnético é protegido por uma membrana elastomérica, onde está fixada a haste com o sensor de deslocamento e a ponta de prova de aplicação de força atuante sobre a amostra. Este conjunto compõe a massa oscilante com um comportamento viscoelástico, que é característico do equipamento e àqueles que devem ser determinados, a intensidade da força calibrada com a intensidade de corrente elétrica no transdutor para cada frequência e na temperatura em que o sistema trabalha sendo este isolado termicamente do forno e mantida sua temperatura por circulação da água de um banho isotérmico.

A componente de força estática é mantida por um motor de passo que desloca o transdutor e o sensor de deformação dinâmica com a precisão de 0,5  $\mu\text{m}$  por passo, separando as componentes do movimento, da ponta de prova na equação 8.1 em reposta devido à força dinâmica e à força estática, que serão descritas separadamente.

A calibração do sistema é feita em duas etapas, na primeira etapa as pontas de aplicação da força nas amostras são substituídas por uma massa conhecida, da ordem de 29 gramas aproximadamente, sendo esta o dobro da massa das pontas de aplicação da força sobre as amostras.

O sistema é colocado para oscilar em uma frequência fixa de 100 Hz e com força estática para anular o peso do sistema (referente à massa oscilante), neste caso a equação 8.1 pode ser escrita como:

$$M_s \frac{d^2 e(t)}{dt^2} + b_s \frac{de(t)}{dt} + k_s(\omega, T) e(t) = F_{din} \text{Exp}(-i\omega t) \dots\dots\dots (8.2)$$

tendo como resposta estacionária em oscilação

$$e(t) = A \text{Exp}(-i\omega t - \delta) = \frac{F/M_s}{\left[ (k_s - M_s \omega^2) + ib_s \omega \right]} \dots\dots\dots (8.3)$$

onde a resposta, após um intervalo de tempo suficiente para eliminação do termo transiente, passa a ser digitalizada no instante em que a força dinâmica passa por intensidade nula, sendo decomposta em suas componentes em fase e fora de fase:

$$A \cos \delta = \frac{F_{din} [k_s - M_s \omega^2]}{[k_s - M_s \omega^2]^2 + b_s^2 \omega^2} \dots\dots\dots(8.4)$$

$$A \sin \delta = \frac{F_{din} b_s \omega}{[k_s - M_s \omega^2]^2 + b_s^2 \omega^2} \dots\dots\dots(8.5)$$

Na segunda etapa, este procedimento é repetido para as pontas de aplicação de força de 1 a 8N em todas as freqüências (com o sistema sem amostra), e as características do equipamento são determinadas para cada modo de operação: tração, compressão, cisalhamento e flexão para cada freqüência com o ajuste das respostas digitalizadas.

Com este procedimento ficam determinados para o sistema, a massa oscilante ( $M_s$ ) e as constantes elásticas ( $k_s$ ) e de viscosidade ( $b_s$ ), com dependência de freqüência e intensidade de força.

Após a calibração, o equipamento encontra-se apto a determinar a componente elástica e a componente viscosa de cada amostra a ser estudada, de acordo com as condições pré-instituídas.

Neste ponto é importante observar que a amostra não altera a massa oscilante do sistema. A este, são adicionadas uma constante de mola e uma de viscosidade, tornando a equação do sistema:

$$M_s \frac{d^2 e(t)}{dt^2} + (b_s + b_M) \frac{de(t)}{dt} + (k_s + k_M) e(t) = F_{din} \text{Exp}(-i\omega t) \dots\dots\dots(8.6)$$

com a resposta em amplitude no estado estacionário:

$$A \cos \delta = \frac{\frac{F_{din}}{M_s} [(k_s + k_M) - M_s \omega^2]}{[(k_s + k_M) - M_s \omega^2]^2 + (b_s + b_M)^2 \omega^2} \dots\dots\dots(8.7)$$

$$A \sin \delta = \frac{\frac{F_{din}}{M_s} (b_s + b_M) \omega}{[(k_s + k_M) - M_s \omega^2]^2 + (b_s + b_M)^2 \omega^2} \dots\dots\dots(8.8)$$

Portanto, conhecendo-se a massa oscilante, a componente viscosa e a componente elástica do sistema, determina-se a constante elástica e viscosa do material, de acordo com a configuração em uso: tração, compressão, cisalhamento e flexão, é aplicado o fator de geometria para a determinação do módulo de elasticidade e o módulo de perda do material.

### 8.1.2 - FORÇA ESTÁTICA

A força estática sustenta a amostra e a mantém apurada, para isto esta deve ser maior que a força dinâmica para manter a amostra sob tensão evitando flexioná-la, ou perder o contato entre a amostra e a ponta de prova no caso de compressão ou flexão de uma barra apoiada em dois pontos.

A força estática é controlada através de um motor de passo, onde cada passo é igual a 0,5  $\mu\text{m}$ . Durante o ensaio, a amostra poderá sofrer alterações nas suas dimensões conforme as condições do teste, mas o motor de passo movimenta o transdutor magnético a fim de compensar as alterações dimensionais ocorridas no material e mantém constante a intensidade da força ( $F_{est}$ ), a qual sempre deverá igualar-se à  $k_{est}(T)\Delta L$ , pois esta pode variar de acordo com tempo (fluência) para cada material. A medida da deformação da amostra é quantificada pelo controle do deslocamento da haste, permitindo desta forma determinar a fluência da amostra durante o ensaio.

O comportamento de fluência independente da frequência da força dinâmica aplicada, com dependência apenas da viscosidade da amostra na temperatura de ensaio e pode ser descrito da seguinte maneira:

$$M_s \frac{d^2 \Delta L}{dt^2} + b_{est}(T) \frac{d\Delta L}{dt} + k_{est}(T) \Delta L = F_{est}$$

ou.....(8.9)

$$\frac{d}{dt} \left[ \frac{d\Delta L}{dt} + \frac{b_{est}(T)}{M_s} \Delta L \right] = 0$$

A equação (8.10) descreve a curva que caracteriza a deformação de um material com o tempo (fluência):

$$\Delta L = \frac{C_1}{b_{est}} \left[ 1 - C_2 \text{Exp} \left( -\frac{b_{est} t}{M_s} \right) \right] \quad (8.10)$$

onde  $C_1$  e  $C_2$  são constantes e  $b_{est}$  dependem da temperatura de teste estabelecida para cada amostra, que podem ser pelo ajuste da curva obtida.

### 8.1.3 - TRANSIENTE E CARACTERÍSTICAS DO SISTEMA

A solução da equação homogênea 8.1, leva a uma solução em amplitude de oscilações amortecidas. A frequência própria do sistema é da ordem de 70 Hz, levando um tempo de eliminação do transiente da ordem de 3 segundos, a partir do qual são feitas três digitalizações da resposta estacionária e determina-se a amplitude de resposta e o deslocamento em fase com relação a força dinâmica.

O equipamento pode ser operado de duas formas com relação as intensidades de força e amplitude de deformação da amostra:

#### 8.1.3.1 - Modo força estática proporcional à força dinâmica

É estabelecida uma deformação objetiva, a intensidade máxima da força dinâmica é uma proporção entre as intensidades de força dinâmica e estática, que pode variar entre 1 e 3 ( $F_{est} = 1 a 3 F_{din}$ ), respeitando-se os limites máximos de amplitude (240  $\mu\text{m}$ ) e de intensidade de força (8 N) para ambas.

Neste caso é mais conveniente para aplicação de engenharia os parâmetros obtidos com o experimento, visto que pode-se estimar para uma determinada aplicação a deformação aceitável de uma peça, a frequência de solicitação mecânica a qual ela estará submetida e o intervalo de temperatura que a peça deverá trabalhar.

Observa-se que neste caso a força será ajustada durante o experimento a fim de respeitar os limites determinados para o ensaio, ou seja, a intensidade da força

dependerá do módulo de elasticidade do material podendo sofrer forte variação em caso de relaxações mecânicas ou transições de fase impostas pela variação de temperatura, comprometendo a resolução das equações diferenciais descritas neste capítulo.

### 8.1.3.2 - Modo de força estática fixa

Neste modo de operação é escolhido um valor fixo para cada intensidade de força (dinâmica com intensidade inferior a estática) e respeitado o limite máximo de detecção do sensor ( $240 \mu m$ ). O experimento será realizado com amostra submetida a uma tensão constante e serão observadas as variações do módulo de elasticidade, do módulo de perdas (viscosidade) e do comportamento de fluência; este último poderá confundir-se com o comportamento de dilatação térmica em algumas medições (por exemplo no modo de compressão sem que não ocorra penetração da ponta de prova na amostra).

As informações obtidas nestes casos são mais relevantes para o entendimento e observação das características do material, visto que a força aplicada não depende do módulo de elasticidade do material, revelando melhor o comportamento do material e efeitos gerados no seu processamento tais como a presença de tensões internas.

O comportamento de fluência, neste caso semelhante ao comportamento de dilatação térmica para programação de temperatura em taxa de aquecimento constante, intensifica a presença de processos de relaxações e transições de fase induzidas pela variação de temperatura.

Para ensaios de tração, a variação da elongação ( $\Delta L / L_0$ ) da amostra com a temperatura ( $\Delta L / L_0 \Delta T$ ) é similar ao coeficiente de dilatação térmica, mas com elongação forçada, tanto maior quanto maior a força estática aplicada.

## 8.2 - MATERIAL E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Com o intuito de prosseguir o estudo das propriedades do polietileno, este trabalho visa descrever o comportamento mecânico das mesmas amostras já caracterizadas dielectricamente por Leguenza [14], tendo em vista a analogia entre estes dois sistemas (elétrico e mecânico).

Foram usadas amostras de um filme de polietileno de baixa densidade e de alto peso molecular, produzido pela Union Carbide. O gás etileno foi polimerizado a alta pressão por um reator do tipo tubular. O produto dessa fase apresentou-se na forma de “pellets” e foi convertido à forma de filme através do processo de extrusão tubular.

O processo de extrusão tubular envolveu etapas de alimentação de resina no estado sólido, compressão, aquecimento, fusão e mistura através de um extrusor. Segundo a Union Carbide, o filme produzido foi de polietileno com elevado grau de pureza, levando em conta que os catalisadores não foram incorporados ao polímero. A espessura média do filme é de 0,05mm. Adicionou-se à metade das amostras aproximadamente 3% (em peso) de negro de carbono. O propósito do negro de carbono neste caso, é funcionar como absorvedor de radiação UV inibindo a aceleração do processo de degradação do polímero.

Algumas propriedades da resina utilizada na fabricação de filme [Union Carbide 1993] são mostradas na tabela 8.1.

Tabela 8.1 - Propriedades da resina [14].

Prop. da Resina	Método de Teste	Unidade	Valor
Índice de fluidez	ASTM D 1238	Kg /s	$1.66 \times 10^{-6}$
Densidade	ASTM D 1505	Kg /m <sup>3</sup>	921
Módulo secante de elasticidade a 1% do alongamento	ASTM D 638	kgf/m <sup>2</sup>	$2 \times 10^7$
Alongamento à ruptura	ASTM D 638	%	600
Resistência à tração na ruptura	ASTM D 638	Kgf/m <sup>2</sup>	$15 \times 10^5$

O processo de extrusão tubular tende a orientar o filme na direção ao fluxo tornando suas propriedades mecânicas anisotrópicas. Portanto, é conveniente a realização de medidas em ambas direções, longitudinal e transversal.

Os ensaios dinâmico-mecânicos foram feitos no DMA 242C. Este equipamento é provido de diversos tipos de porta-amostras, os quais quando acoplados ao equipamento sujeitam a amostra à diferentes esforços. Neste trabalho, conforme as características geométricas da amostra, o modelo mais apropriado foi o porta-amostra para ensaio de tração.

### 8.2.1 – TRAÇÃO

Este modo de tensão é preferencial para medidas de filmes e fibras ou finas amostras de borracha. A extremidade inferior da amostra é mantida fixa, ao passo que a extremidade superior é presa por uma haste oscilante (Fig. 8.1).

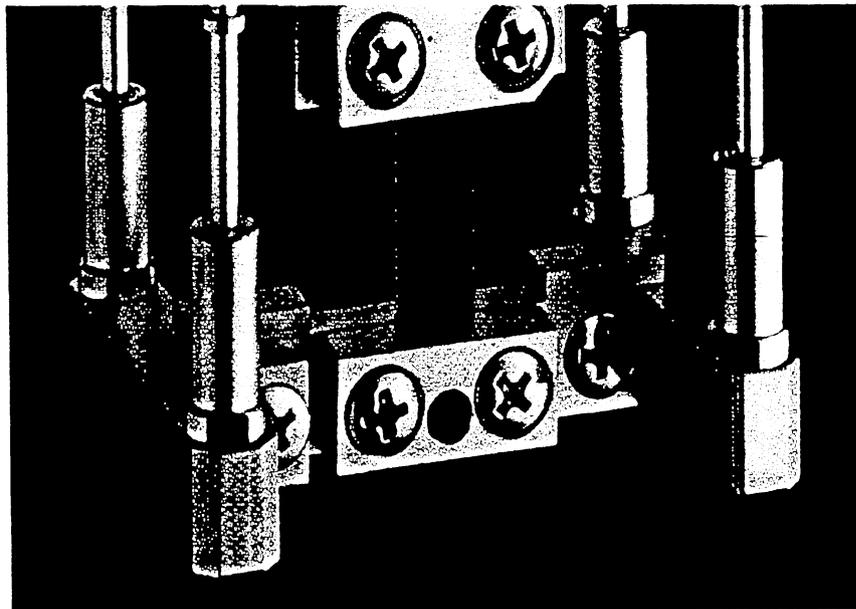


Figura 8.1 - Porta-amostra do DMA para ensaio de tensão.

Com o auxílio de um gabarito, cortou-se amostras de 10,0 x 5,0 x 0,51mm nas direções longitudinal e transversal, dos filmes com negro de carbono e sem negro de carbono, totalizando oito amostras.

Neste ensaio, a amostra é submetida à duas forças, uma estática e outra dinâmica.

Estas forças aplicadas à amostra deverão ser pequenas, tendo em vista que todo o ensaio deverá ocorrer na região elástica (linear) da curva tensão x deformação. As propriedades mecânicas do polietileno são extremamente sensíveis a qualquer variação de temperatura. Com o aumento da temperatura a amostra tenderá a escoar consideravelmente e diminuir esta região (elástica), logo, o emprego de forças pequenas permitirá elevar a temperatura de ensaio sem que a amostra escoe excessivamente.

A fim de definir os valores das forças a serem aplicadas, experiências exploratórias foram realizadas na faixa de temperatura entre -150°C à 100°C. Então definiu-se:

Força dinâmica máxima = 1,0N;

Força estática máxima = 1,5N.

Com o intento de descrever as propriedades mecânicas do polietileno mediante várias temperaturas, necessitou-se estabelecer a freqüência de aplicação da força dinâmica. Para isto, manteve-se a temperatura de ensaio constante (aproximadamente 20°C), submetendo a força dinâmica à múltiplas freqüências em um tempo de vinte e quatro horas, a fim de que todo o ciclo fosse completado.

As múltiplas freqüências de ensaio são: 0.01Hz, 0.05Hz, 0.1Hz, 0.2Hz, 0.33Hz, 0.5Hz, 1.0Hz, 2.0Hz, 3.33Hz, 5.0Hz, 10.0Hz, 20.0Hz, 33.3Hz, 50.0Hz, 100.0Hz.

Este ensaio foi realizado nas amostras com negro de carbono e sem negro de carbono, nas direções longitudinal e transversal ao processamento, totalizando quatro amostras.

Plotou-se as curvas:  $E'$  x Freqüência;  
 $E''$  x Freqüência.

Ao analisar estas curvas, observa-se que em determinada faixa de frequência há uma relativa estabilidade no módulo de elasticidade ( $E'$ ) e no módulo de perda ( $E''$ ). Portanto, examinando estas curvas estabeleceu-se que a frequência a ser utilizada seria de 50Hz. Esta escolha deu-se considerando os seguintes fatores:

- Para frequências muito baixas há uma probabilidade maior de ocorrer erro de medida intrínseco do próprio equipamento.

- Em frequências muito baixas o tempo para completar um ciclo de medida será muito alto de acordo com a tabela do equipamento.

- Frequências maiores permitem a melhor visualização do módulo de perda inerente ao componente viscoso, e do módulo de elasticidade oriundo da componente elástica do polietileno.

A variação da temperatura de ensaio está na faixa de  $-150^{\circ}\text{C}$  a  $\cong 105^{\circ}\text{C}$ . A temperatura de ensaio não deverá ultrapassar a temperatura de fusão do material.

Nestas condições de ensaio, analisou-se os filmes com negro de carbono e sem negro de carbono nas direções longitudinal e transversal, totalizando quatro amostras.

Plotou-se as curvas:  $E' \times \text{Temperatura}$ ;

$E'' \times \text{Temperatura}$ .

A fim de complementar este trabalho, realizou-se também testes de fluência, onde com o auxílio de um gabarito, cortou-se três amostras de  $10,0 \times 0,275\text{mm}$  na direção transversal do filme sem negro de carbono.

Aplicando uma força estática ( $F_{est} = 2N$ ) e uma força dinâmica ( $F_{din} = 0.2N$ ) à frequência constante de 50Hz, verificou-se a deformação das amostras com o tempo nas seguintes temperaturas de ensaio:  $-20^{\circ}\text{C}$ ,  $0^{\circ}\text{C}$  e  $20^{\circ}\text{C}$ .

Realizou-se um ensaio de DSC a fim de visualizar as transições do polietileno e compará-las com o ensaio dinâmico-mecânico.

## CAPÍTULO IX – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### **9.1 - VERIFICAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO NAS DIREÇÕES LONGITUDINAL E TRANSVERSAL DAS AMOSTRAS COM NEGRO DE CARBONO E SEM NEGRO DE CARBONO, SUBMETIDO À VÁRIAS FREQUÊNCIAS SOB TEMPERATURA CONSTANTE.**

No processamento por extrusão, as cadeias moleculares tendem a acompanhar as linhas de fluxo, as quais seguem pelo cilindro até sua saída pela matriz. O resfriamento é relativamente rápido (por água ou ar) [17], logo a orientação mantém-se no produto extrudado. Portanto obter-se-á um material anisotrópico onde as cadeias do polímero tenderão a alinhar-se no sentido do fluxo.

Ao verificar as propriedades mecânicas dos filmes com negro de carbono e sem negro de carbono a 0° (longitudinal) e a 90° (transversal) da direção de extrusão, elucida-se sua anisotropia, a qual é proveniente do processamento (fig. 9.2, fig. 9.3, fig. 9.4 e fig. 9.5).

Observa-se que mediante as oscilações forçadas que as amostras foram submetidas, o módulo de elasticidade ( $E'$ ) é maior na direção transversal que na direção longitudinal. Isto poderá ser interpretado considerando-se os esquemas descritos na figura.9.1. Ao aplicar uma tensão de tração na direção transversal (figura 9.1(b)), o material se deformará alinhando as cadeias no sentido do esforço até que seja impedido pelo emaranhamento das mesmas. Ao atingir este estágio, o material encontra-se no seu limite de escoamento. Prosseguindo a aplicação da tensão, o esforço agora será sentido pelas ligações covalentes, onde qualquer deformação subsequente implica no rompimento das cadeias. A direção longitudinal (figura 9.1(a)) é caracterizada pelo alinhamento das cadeias neste sentido, logo, supõe-se que ao aplicar uma tensão de tração as cadeias tendem a deslizar entre si, portanto o mecanismo de deformação será caracterizado por uma componente de cisalhamento. Portanto neste caso evidencia-se a maior dificuldade em promover o rompimento das cadeias que o deslizamento entre elas. O mecanismo descrito para definir a deformação na direção longitudinal baseia-se na referência [38] enquanto

que o mecanismo descrito para definir a direção transversal constitui em uma das contribuições desta tese.

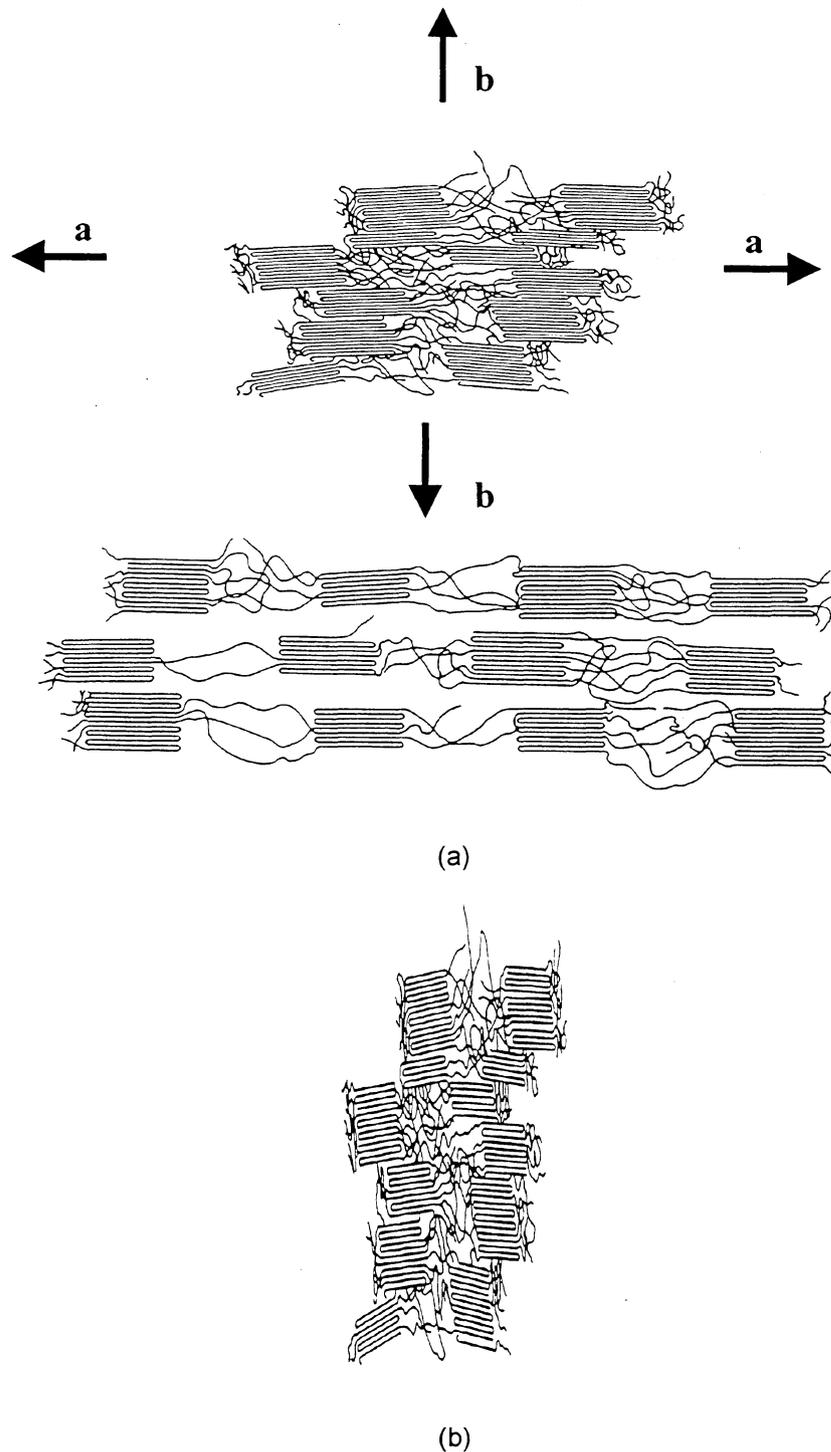


Figura 9.1 - Estágio inicial de um polímero semicristalino orientado longitudinalmente pelo processamento. a) Deformação longitudinal das cadeias de um polímero semicristalino. Orientação de segmentos de blocos e cadeias emaranhadas com uma tensão axial no estágio de deformação final [38]. b) Deformação transversal das cadeias de um polímero semicristalino. Neste estágio a deformação está limitada pelo emaranhamento das cadeias.

Submetendo-se o filme à uma tensão de tração, onde a temperatura é mantida constante e o esforço dinâmico aplicado varia de acordo com um conjunto de freqüências pré-estabelecidas, observa-se que o módulo de perdas ( $E''$ ) é maior na direção transversal que na longitudinal. Portanto considerando que a aplicação de um esforço promova os mecanismos atribuídos anteriormente às direções longitudinal e transversal, ocorre maior dissipação de energia na direção transversal, o qual é proveniente do atrito interno entre as cadeias poliméricas. O pico de perda observado nestas curvas é inerente a uma flutuação de temperatura ocorrida no início do ensaio, portanto este deve ser desconsiderado.

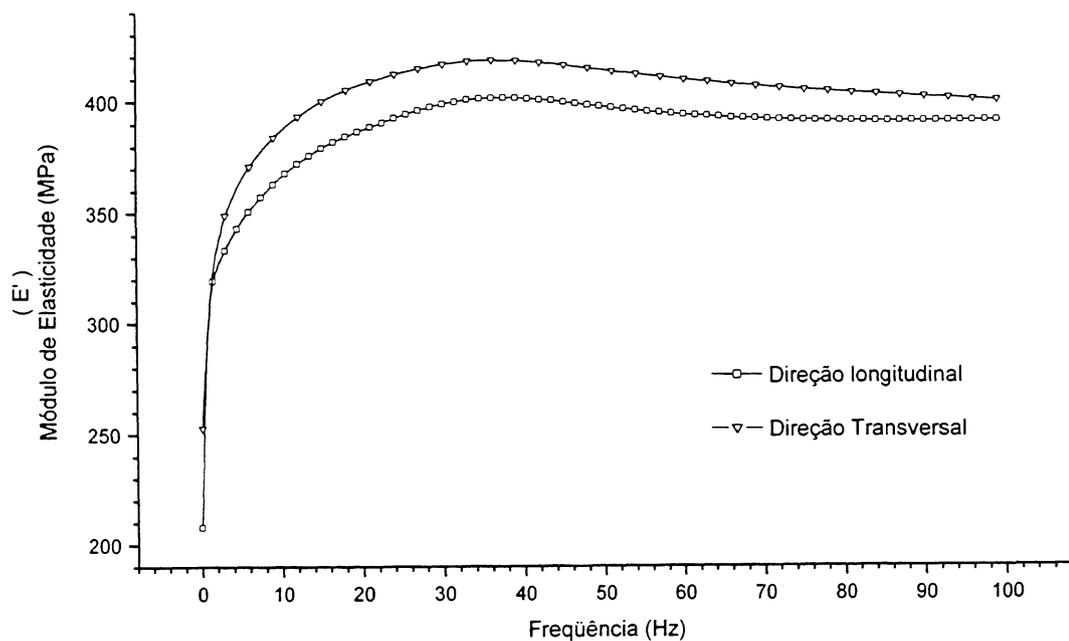


Figura 9.2 – Comportamento do módulo de elasticidade em função da freqüência sob temperatura constante ( $\approx 20^{\circ}\text{C}$ ) de um filme de polietileno de baixa densidade sem negro de carbono.

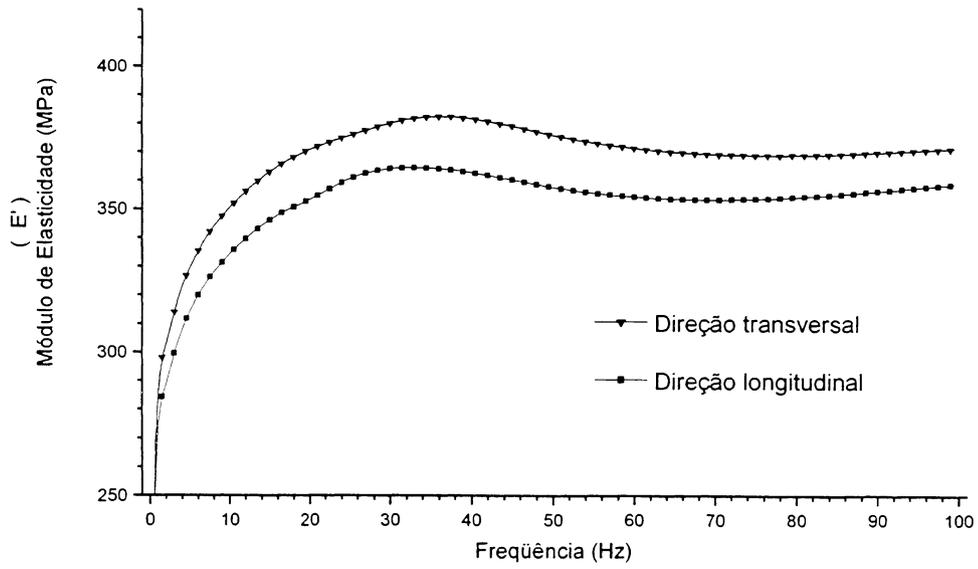


Figura 9.3 – Comportamento do módulo de elasticidade em função da frequência sob temperatura constante ( $\approx 20^\circ\text{C}$ ) de um filme de polietileno de baixa densidade com negro de carbono.

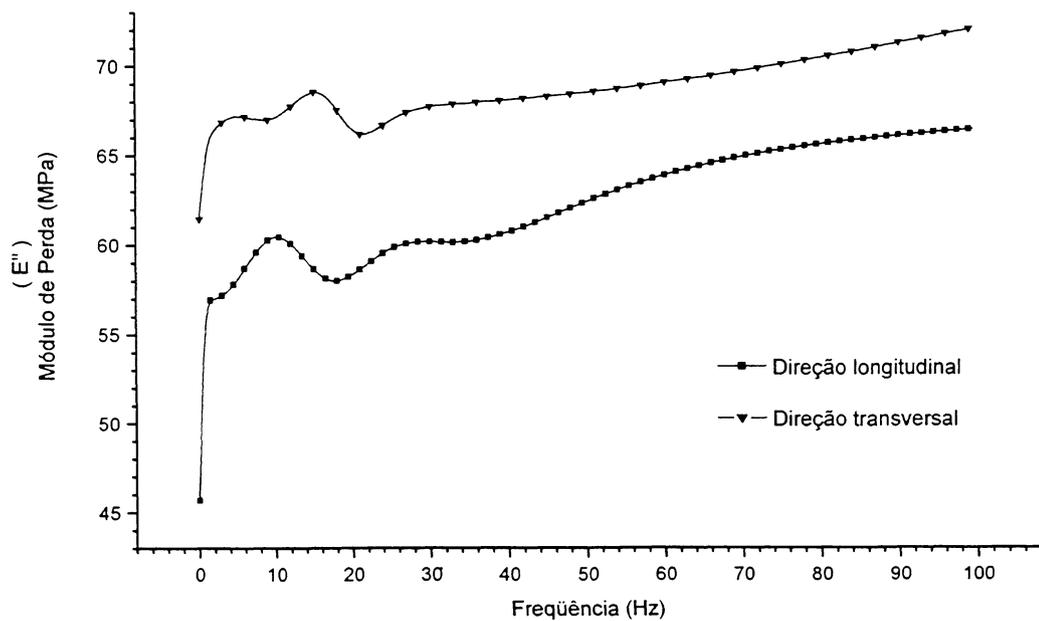


Figura 9.4 – Comportamento do módulo de perda em função da frequência sob temperatura constante ( $\approx 20^\circ\text{C}$ ) de um filme de polietileno de baixa densidade sem negro de carbono.

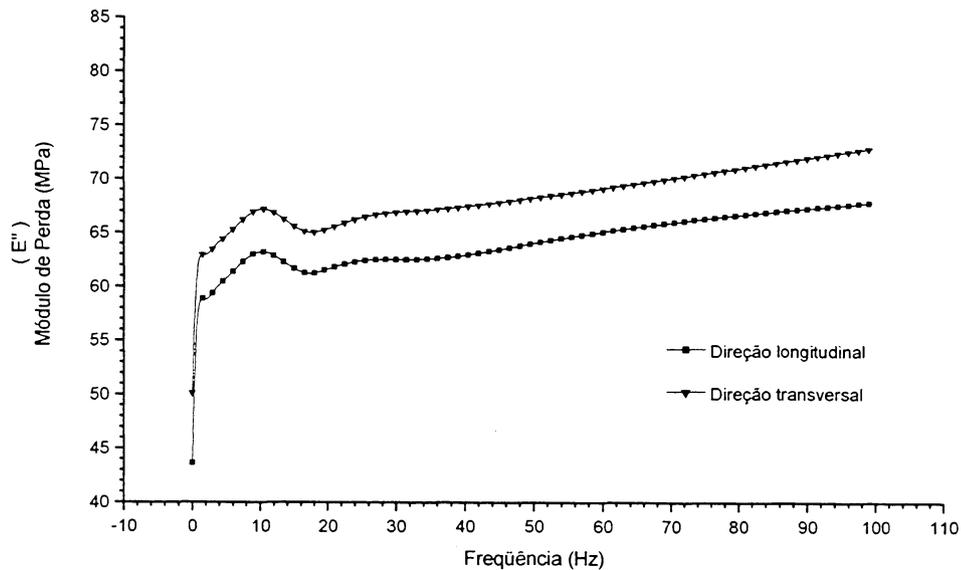


Figura 9.5 – Comportamento do módulo de perda em função da frequência sob temperatura constante ( $\approx 20^{\circ}\text{C}$ ) de um filme de polietileno de baixa densidade com negro de carbono.

As curvas que descrevem o módulo de elasticidade ( $E'$ ) (fig. 9.6 e fig. 9.7), indicam a influência do negro de carbono na concentração específica de 3% presente no filme de LDPE nesta propriedade, onde este pode estar diminuindo a interação entre as cadeias agindo como um “lubrificante” ocasionando o decaimento do módulo de elasticidade ( $E'$ ) nas amostras com negro de carbono. Portanto, neste estudo o módulo de elasticidade ( $E'$ ) foi maior nas amostras sem negro de carbono do que nas amostras com negro de carbono.

As curvas relacionadas ao módulo de perdas ( $E''$ ) (fig. 9.8 e fig. 9.9) do filme com negro de carbono e sem negro de carbono evidenciam que o negro de carbono nesta proporção (3%) não influenciou esta propriedade do filme, isto é não alterou o atrito viscoso entre as cadeias poliméricas.

A diferença no módulo de elasticidade ( $E'$ ) apresentada entre as amostras com NC e sem NC, pode ser entendida pelo fato das partículas de negro de carbono ocuparem espaço no material reduzindo a área da seção transversal em polietileno, logo a tensão aplicada ao polímero é aumentada provocando uma deformação maior.

A pouca influência do NC no módulo de perdas ( $E''$ ) à temperatura de 20°C mostra que as partículas de negro de carbono não apresentam uma interação forte com o polímero, neste caso pode ser dada a interpretação de que as partículas de negro de carbono entram apenas como carga no material, apresentando um efeito de “lubrificante” influenciando apenas o módulo de elasticidade ( $E'$ ).

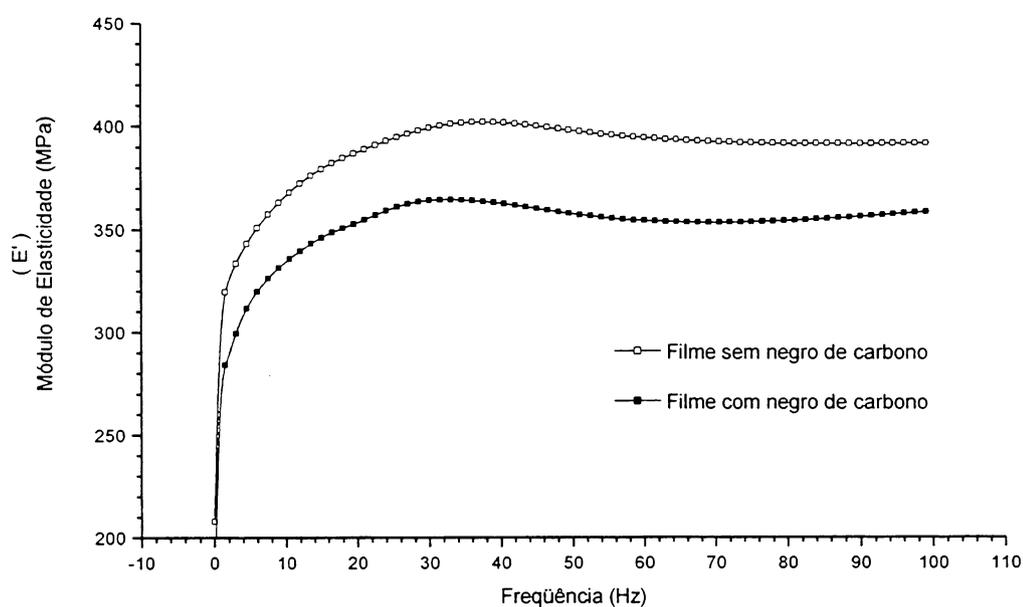


Figura 9.6 – Comportamento do módulo de elasticidade em função da frequência sob temperatura constante ( $\approx 20^\circ\text{C}$ ) de um filme de polietileno de baixa densidade na direção longitudinal.

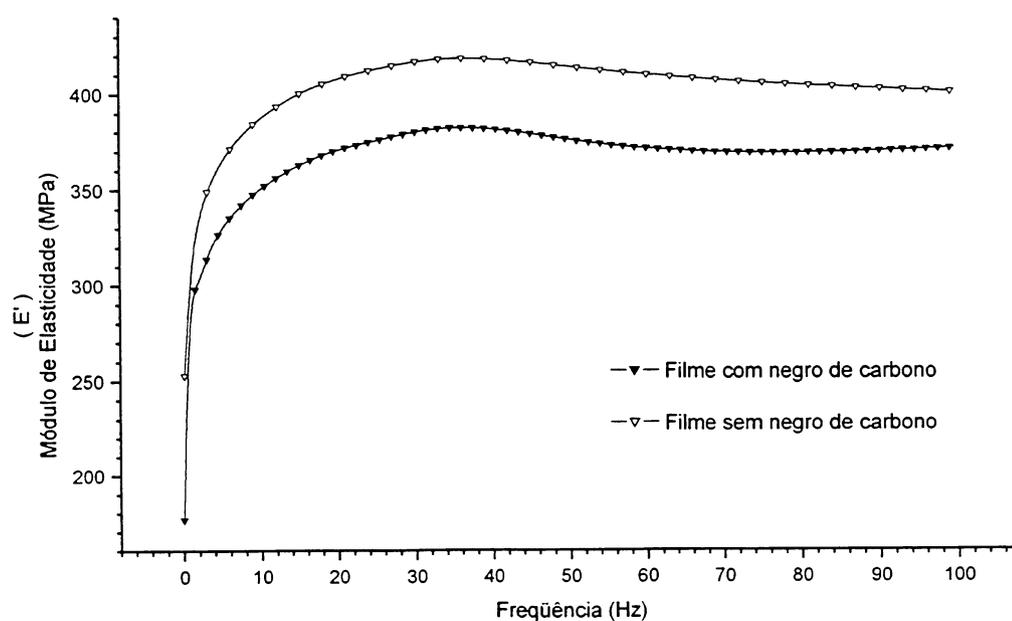


Figura 9.7 – Comportamento do módulo de elasticidade em função da frequência sob temperatura constante ( $\approx 20^\circ\text{C}$ ) de um filme de polietileno de baixa densidade na direção transversal.

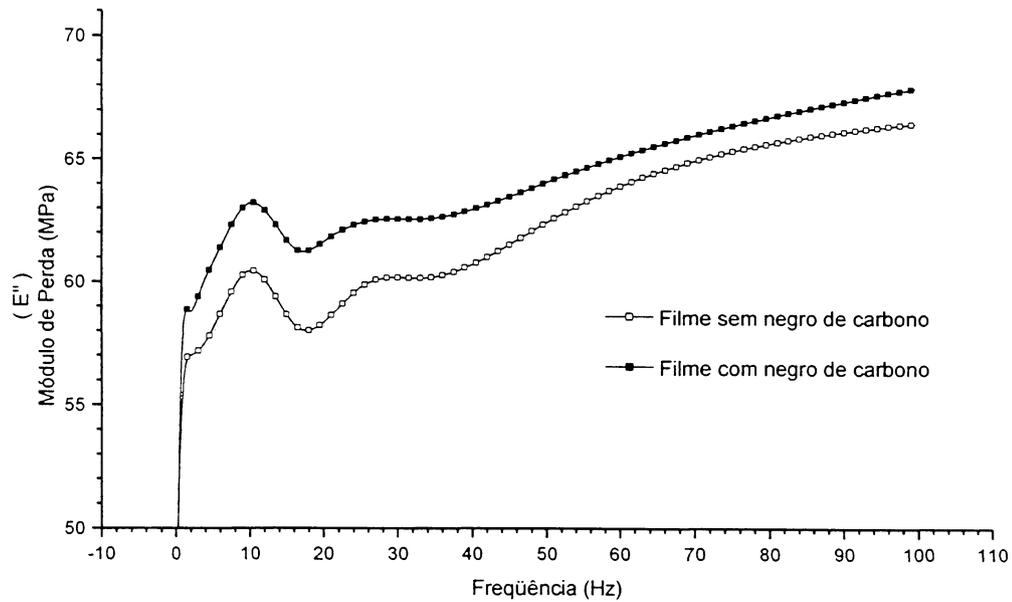


Figura 9.8 – Comportamento do módulo de perda em função da frequência sob temperatura constante ( $\approx 20^{\circ}\text{C}$ ) de um filme de polietileno de baixa densidade na direção longitudinal.

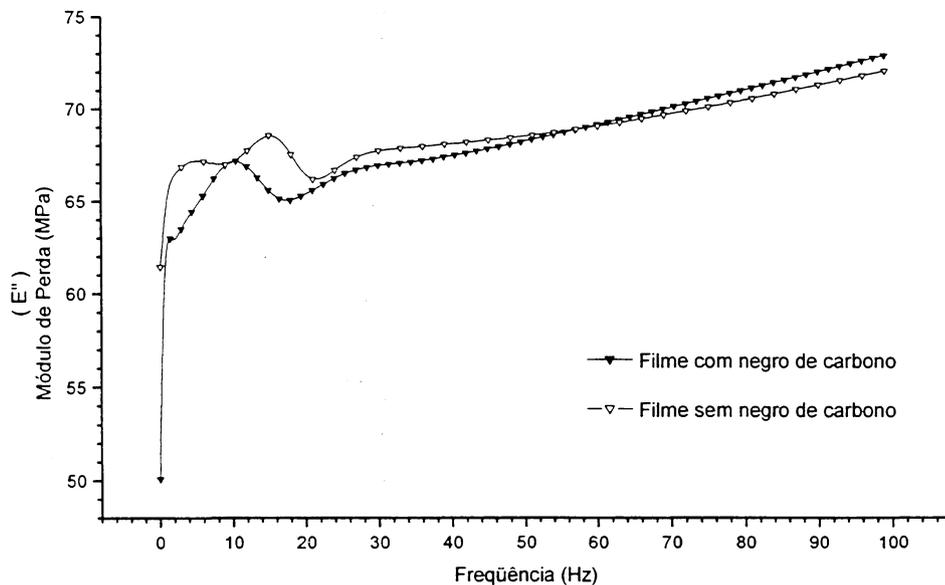


Figura 9.9 – Comportamento do módulo de perda em função da frequência sob temperatura constante ( $\approx 20^{\circ}\text{C}$ ) de um filme de polietileno de baixa densidade na direção transversal

As curvas relacionadas ao comportamento mecânico, módulo de elasticidade ( $E'$ ) e módulo de perdas ( $E''$ ) das amostras com negro de carbono e sem negro de carbono nas direções longitudinal e transversal indicam que para baixas frequências, há grande variação em  $E'$  e  $E''$ . À medida que a frequência aumenta,  $E'$  e  $E''$  adquirem certa estabilidade. Esta estabilidade pode ser observada à partir de

$\cong 20\text{Hz}$ . Portanto, tendo em vista este estudo e a fatores inerentes à escolha da frequência citados no capítulo oito, convencionou-se que a frequência mais apropriada para os ensaios subseqüentes seria de  $50\text{Hz}$ .

## 9.2 - VERIFICAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO DO FILME NAS DIREÇÕES LONGITUDINAL E TRANSVERSAL SUBMETIDO A UMA FORÇA ESTÁTICA E UMA FORÇA DINÂMICA (50Hz) COM VARIAÇÃO DE TEMPERATURA (-150°C-105°C)

O módulo de elasticidade ( $E'$ ) das amostras sem negro de carbono (Fig. 9.10) e com negro de carbono (Fig. 11) nas direções longitudinal e transversal apresentam valores semelhantes na faixa de temperatura de ensaio em ambas direções. Porém observa-se nas curvas que descrevem o módulo de elasticidade ( $E'$ ) bem como o módulo de perdas ( $E''$ ) das direções longitudinal e transversal das amostras sem negro de carbono (Fig. 9.10, Fig. 9.12) e com negro de carbono (Fig. 9.11, Fig. 9.13) que as curvas referentes à direção transversal estão deslocadas para a direita (direção de aumento da temperatura) em relação à curva da direção longitudinal. Este deslocamento caracteriza o fato de que a direção transversal necessita de mais energia que a direção longitudinal para promover qualquer movimento. O filme adquire certa orientação na direção longitudinal devido seu processamento, e, ao submetê-lo a um esforço de tração as cadeias tendem a deslizar entre si, ao passo que na direção transversal o esforço aplicado tende a orientar as cadeias na direção desta tensão e posteriormente promover o rompimento das mesmas. Para que estes processos ocorram, a direção transversal precisa de maior energia (aumento de temperatura) que a longitudinal.

Quanto ao valor do módulo de perdas ( $E''$ ) (fig. 9.12 e fig. 9.13) do filme nas direções longitudinal e transversal pode-se observar que:

- Para temperaturas de  $\cong -150^\circ\text{C}$  tem-se  $E''_{Long.} > E''_{Transv.}$
- Para temperaturas acima de  $-20^\circ\text{C}$  tem-se  $E''_{Long.} \cong E''_{Transv.}$

Os deslocamentos moleculares ocorridos a baixas temperaturas referem-se a movimentos de pequena escala (conformacionais) dentro do componente não-

cristalino, requerendo pouca energia de ativação. Em baixas temperaturas as cadeias estão muito próximas entre si, isto é, a estrutura possui pouco volume livre. Na direção transversal as cadeias estão orientadas perpendicularmente ao fluxo de extrusão, e ao aplicar uma força durante o ensaio este tende a orientar as cadeias, porém na direção longitudinal na qual as cadeias encontram-se alinhadas devido o processamento, ao aplicar um esforço nesta direção as cadeias tendem a deslizar entre si ocasionando uma maior dissipação de energia devido ao atrito entre elas, logo a perda mecânica será maior que no caso anterior.

Movimentos moleculares ocorridos a maiores temperaturas referem-se a deslocamentos de maior alcance (movimentos de segmentos de cadeias poliméricas), os quais requerem maior energia. Em altas temperaturas há um acréscimo do volume livre proveniente da expansão térmica e ambos mecanismos (cisalhamento de cadeias na direção longitudinal e alinhamento de cadeias na direção transversal) estarão igualmente favorecidos devido à menor interação entre as cadeias poliméricas, logo o atrito será amenizado.

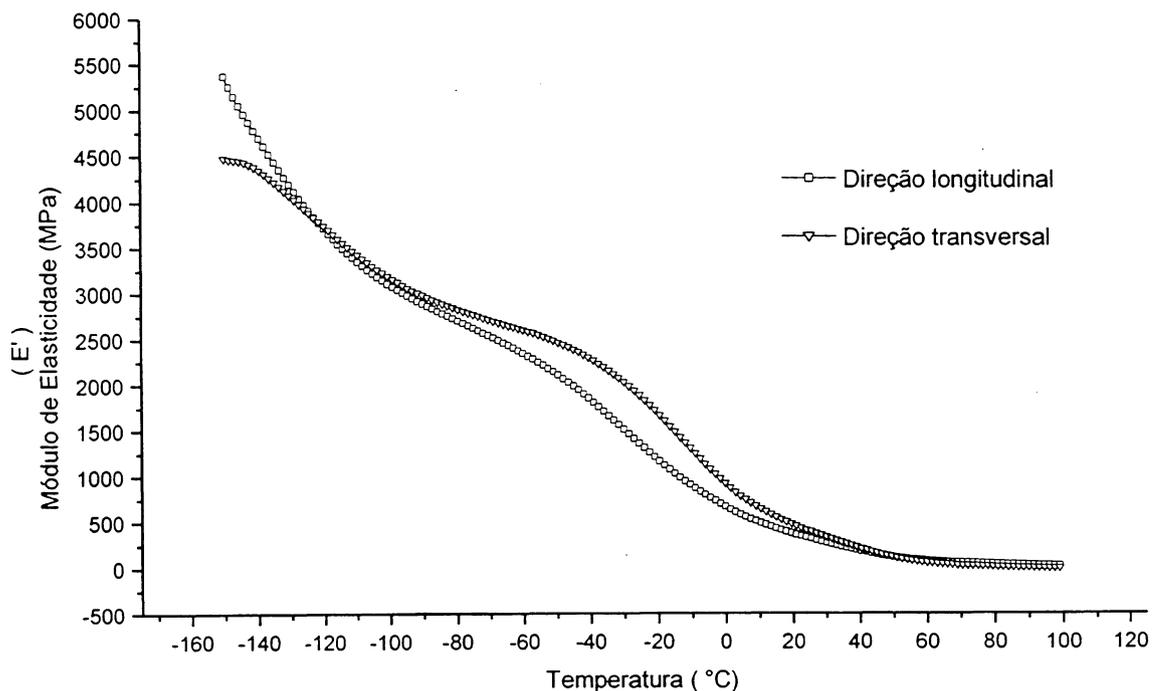


Figura 9.10 – Comportamento do módulo de elasticidade em função da temperatura à frequência de 50Hz de um filme de polietileno de baixa densidade sem negro de carbono.

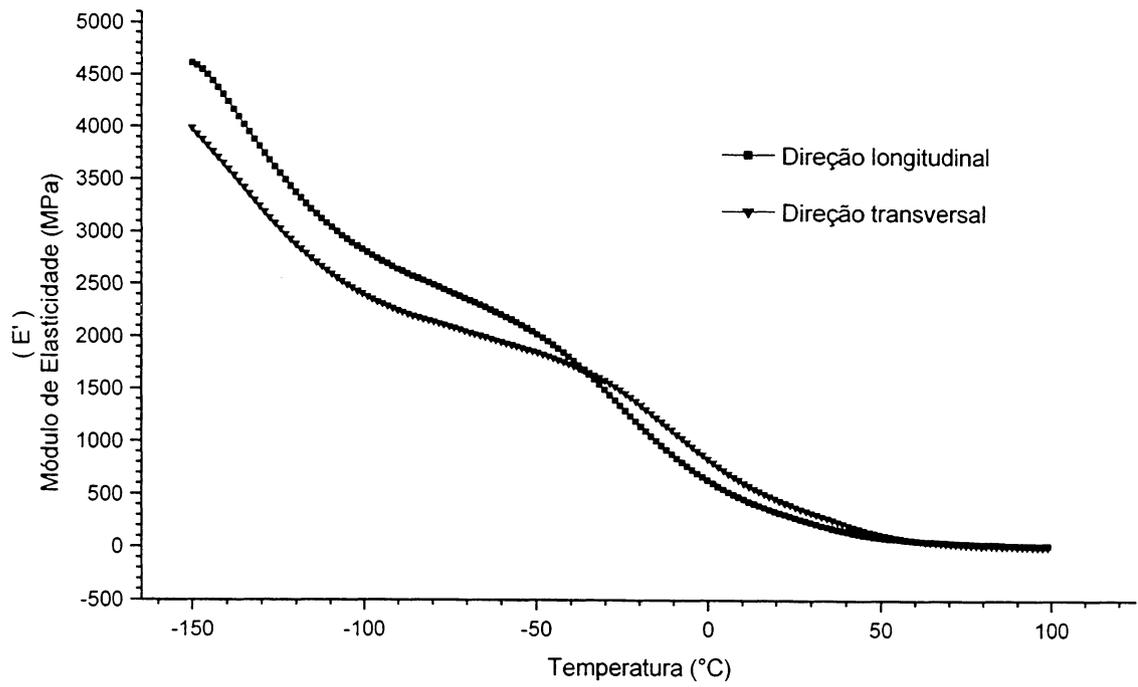


Figura 9.11 – Comportamento do módulo de elasticidade em função da temperatura à frequência de 50Hz de um filme de polietileno de baixa densidade com negro de carbono.

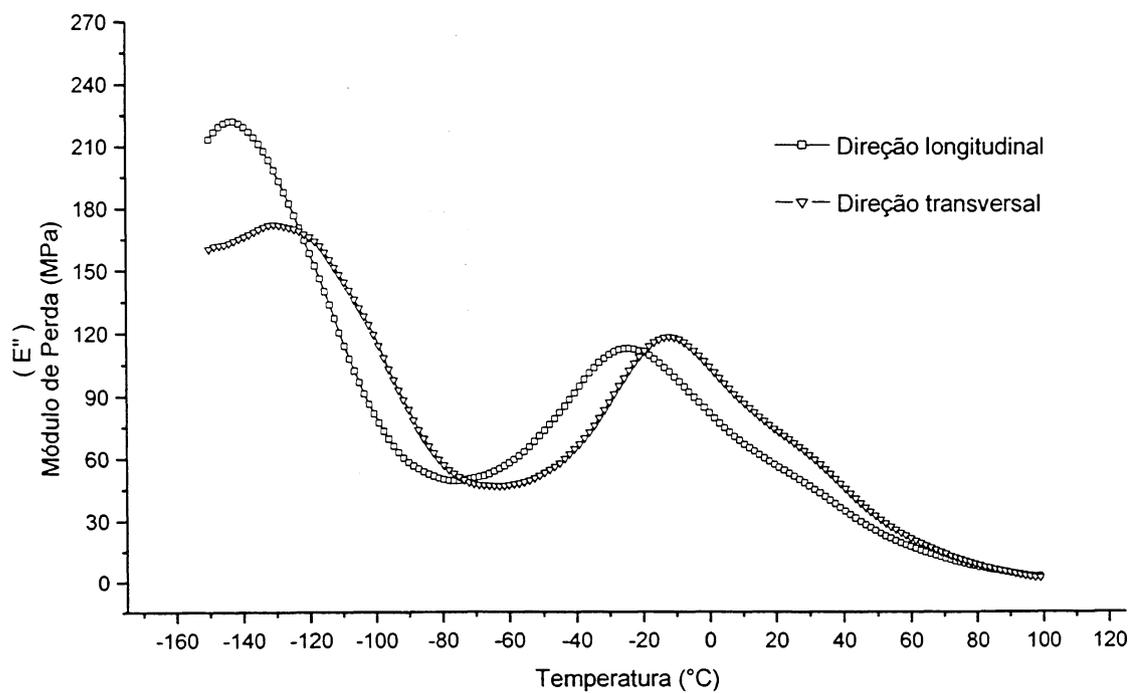


Figura 9.12 – Comportamento do módulo de perda em função da temperatura à frequência de 50Hz de um filme de polietileno de baixa densidade sem negro de carbono.

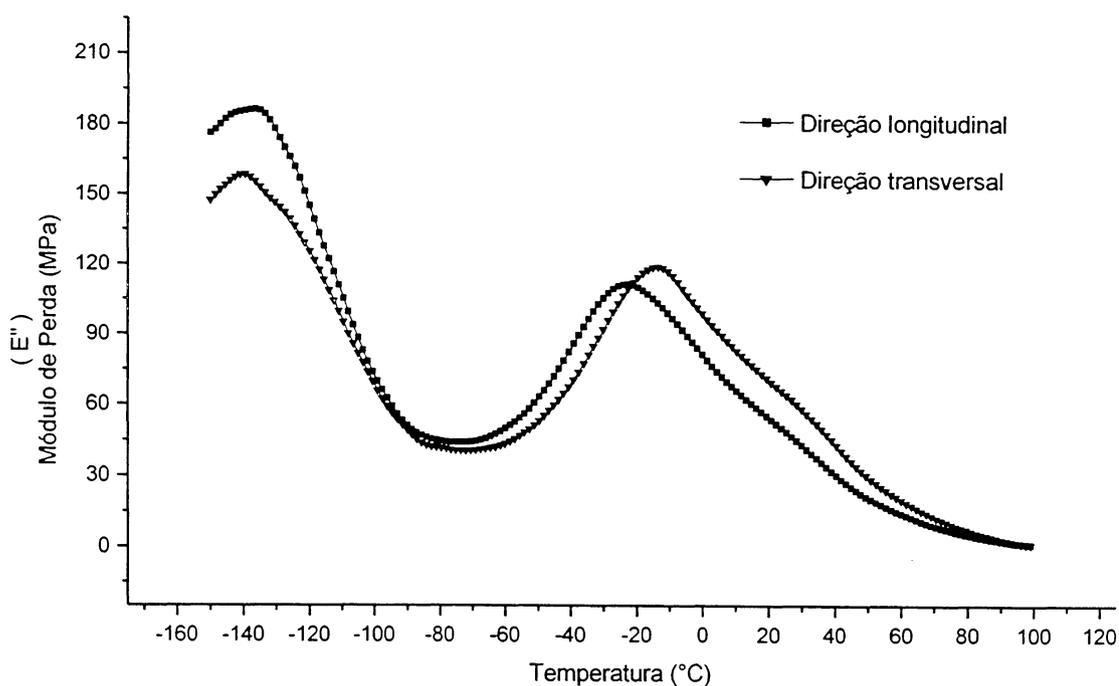


Figura 9.13 – Comportamento do módulo de perda em função da temperatura à frequência de 50Hz de um filme de polietileno de baixa densidade com negro de carbono.

### 9.3 - VERIFICAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO DE FILMES COM NEGRO DE CARBONO E SEM NEGRO DE CARBONO NAS DIREÇÕES LONGITUDINAL E TRANSVERSAL

Investigando as curvas relativas ao módulo de elasticidade ( $E'$ ) e ao módulo de perdas ( $E''$ ) das amostras com NC e sem NC nas direções longitudinal (Fig. 9.15 e 9.17) e transversal (Fig. 9.16 e 9.18) observa-se que à baixas temperaturas tanto o módulo de elasticidade ( $E'$ ) quanto o módulo de perdas ( $E''$ ) são menores para amostras com negro de carbono do que para as sem negro de carbono.

Presume-se que a presença de partículas de negro de carbono esteja agindo como um “lubrificante” entre as cadeias poliméricas de forma a proporcionar o decaimento no módulo de elasticidade ( $E'$ ) e do módulo de perdas ( $E''$ ) diminuindo

o atrito, com a redução do volume livre o negro de carbono passa a ter maior contato com as cadeias poliméricas.

Ao passo que com o aumento da temperatura, maior quantidade de energia é fornecida ao sistema, logo são atingidos movimentos de maior alcance dentro da estrutura molecular do polímero aumentando o volume livre e diminuindo o contato entre as cadeias e as partículas, então o negro de carbono passa a não mais influenciar nesta propriedade, pois neste estágio as cadeias encontram-se mais distanciadas entre si.

Com este entendimento, é possível interpretar o comportamento do módulo de elasticidade ( $E'$ ), pois há uma redução da quantidade de material polimérico na área da seção transversal da amostra com a introdução do negro de carbono, logo o polímero estará sujeito a uma tensão maior.

Portanto, a interação entre o polímero e as partículas de NC serão mais intensas a temperaturas mais baixas, aumentando a dissipação de energia (atrito) nesta faixa de temperatura.

Estas justificativas sobre a influência do NC nas propriedades dinâmico-mecânicas do LDPE restringem-se a uma concentração específica (3% de NC). Para ter uma idéia mais abrangente do papel do NC é necessário estender o estudo com outras concentrações de NC e assim obter uma noção da tendência do comportamento dinâmico-mecânico.

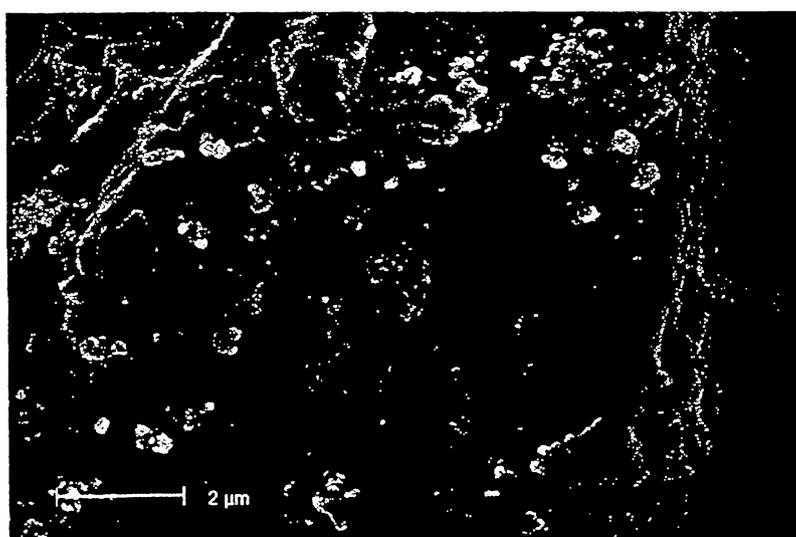


Figura 9.14 – Aglomerados de negro de carbono no filme de polietileno, revelados por degradação do polietileno exposto a radiação ultravioleta.

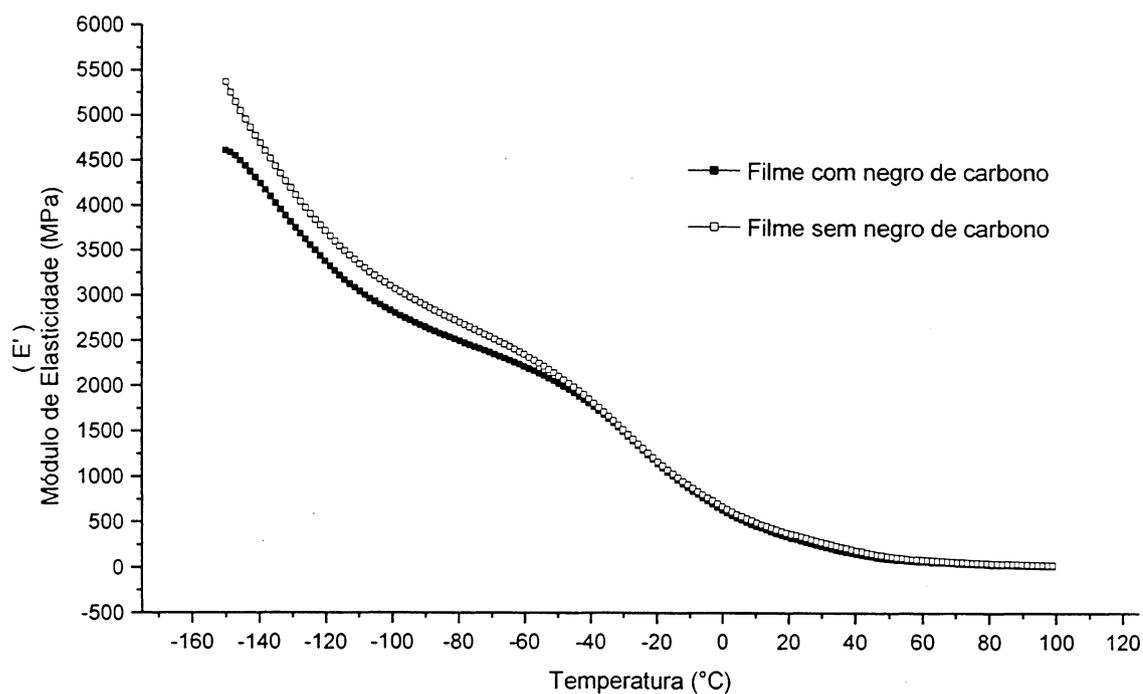


Figura 9.15 – Comportamento do módulo de elasticidade em função da temperatura de um filme de polietileno de baixa densidade na direção longitudinal.

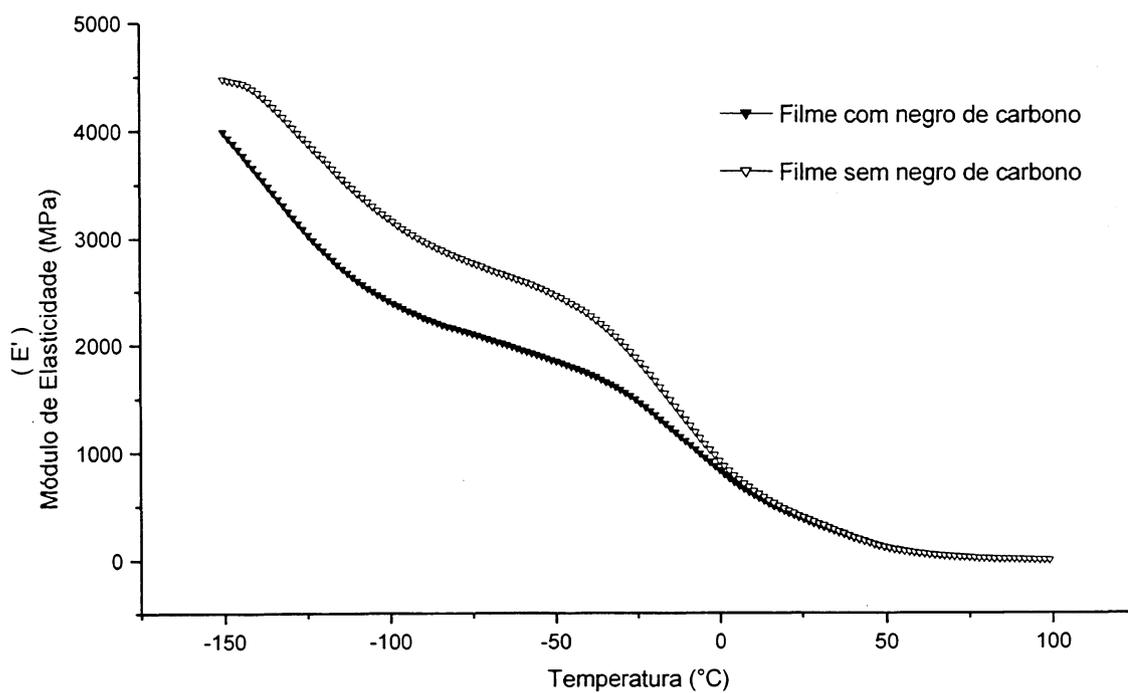


Figura 9.16 – Comportamento do módulo de elasticidade em função da temperatura de um filme de polietileno de baixa densidade na direção transversal.

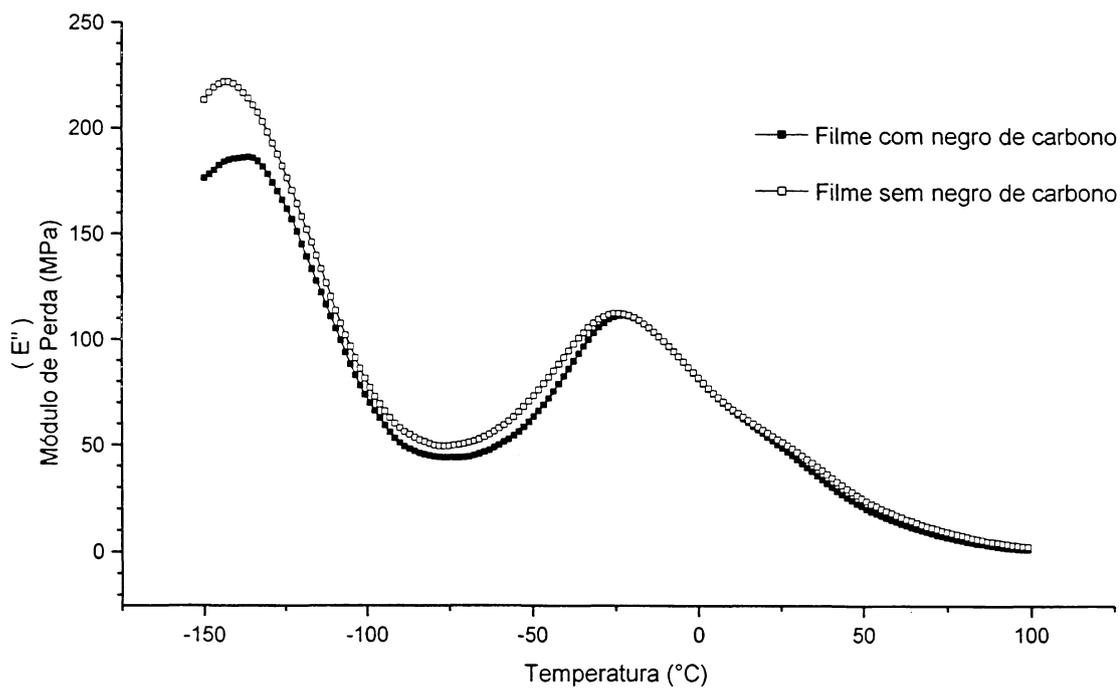


Figura 9.17 – Comportamento do módulo de perda em função da temperatura de um filme de polietileno de baixa densidade na direção longitudinal.

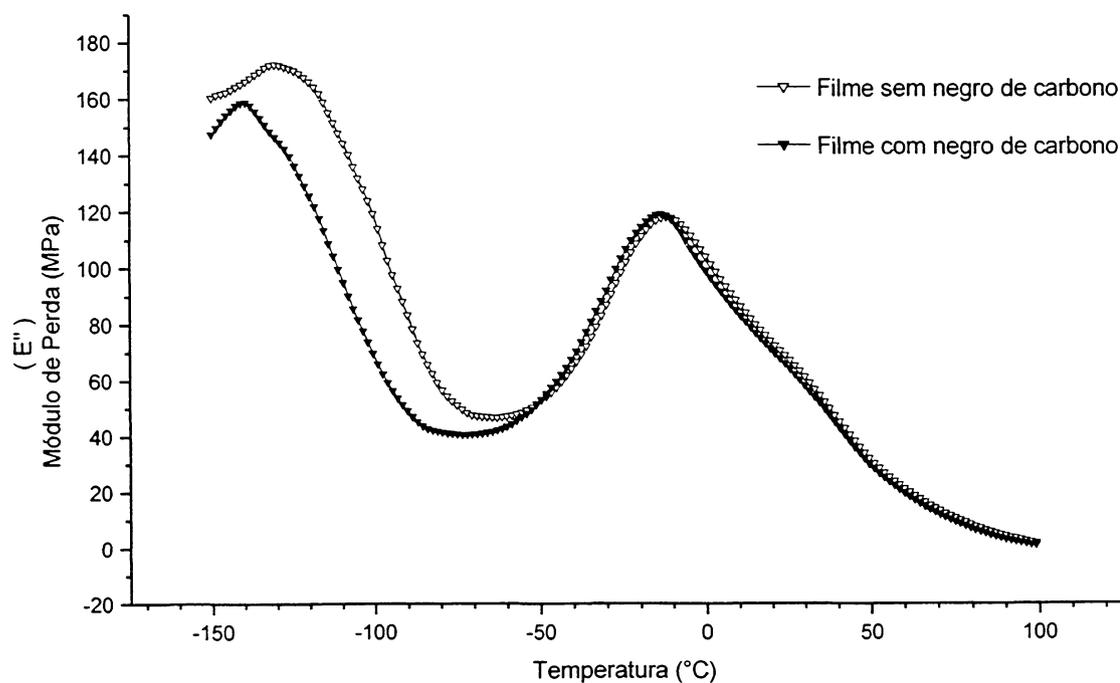


Figura 9.18 – Comportamento do módulo de perda em função da temperatura de um filme de polietileno de baixa densidade na direção transversal.

#### 9.4 - ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DE FLUÊNCIA À TEMPERATURA CONSTANTE

As curvas obtidas no ensaio de fluência das amostras de filme sem negro de carbono na direção transversal revelam a dependência da fluência com a temperatura (Fig. 9.19).

Zhou e Wilkes [32], estudaram o comportamento de um filme de HDPE em um ensaio de fluência, e verificaram que a direção da orientação é um dos fatores determinantes no comportamento de fluência de um material, bem como a tensão aplicada e a temperatura de ensaio.

Outros estudos verificando os efeitos da orientação na estrutura do material foram realizados por Hay e Keller [27] e Elias et al. [30].

Quando uma amostra é submetida a um ensaio de fluência em uma determinada temperatura, a curva obtida será influenciada pelas relaxações ocorridas no material até a temperatura de teste. Logo, uma curva de fluência à 20°C deverá ser influenciada pelas relaxações à  $\cong -110^{\circ}\text{C}$ ,  $\cong -77^{\circ}\text{C}$  e  $\cong -5^{\circ}\text{C}$ .

Os ensaios de fluência realizados sob temperatura e tensão de tração constante mostram a deformação do material com o tempo. A deformação sofrida pelo material em um determinado instante está relacionada com o módulo elasticidade ( $E'$ ) e com o módulo de perdas ( $E''$ ) às determinadas condições de teste a que fora submetido. Logo, é possível descrever as alterações de  $E'$  e  $E''$  mediante a fluência da amostra. Ao iniciar o ensaio, as variações de  $E'$  e  $E''$  são grandes, ao passo que com o decorrer do teste estes tenderão a se estabilizar. Este fenômeno pode ser explicado levando em conta que durante o ensaio, a amostra está constantemente tracionada, logo as cadeias poliméricas estarão propensas a se orientarem no sentido do esforço. À medida que esta orientação ocorre,  $E'$  e  $E''$  aumentam até que estes se estabilizam. Quando isto acontece, pode-se dizer que o material atingiu seu limite de orientação. A partir daí poderão ocorrer outras alterações a nível molecular como por exemplo o cisalhamento entre as cadeias ou o seu rompimento.

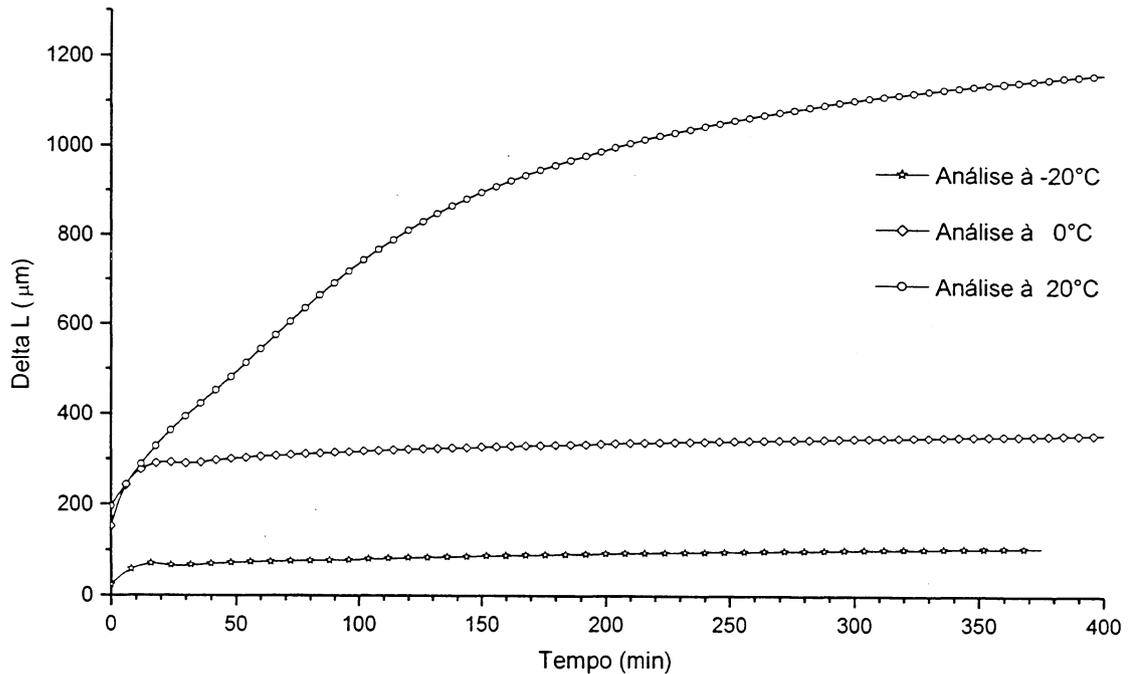


Figura 9.19 – Comportamento de fluência (variação do comprimento em função do tempo) de um filme de polietileno de baixa densidade na direção transversal.

## 9.5 - COMPORTAMENTO DIELÉTRICO DAS AMOSTRAS COM NEGRO DE CARBONO E SEM NEGRO DE CARBONO

As figuras 9.20 e 9.21 revelam o comportamento dielétrico das amostras de LDPE com e sem negro de carbono. Os dados experimentais foram ajustados através da função de relaxação universal de Jonsher, a qual é a única função de relaxação na qual os processos QDC e “flat-loss” podem ser representados. O ajuste de tais curvas levou em conta ainda, o critério de Weron, no qual os parâmetros  $n$  e  $m$  são dependentes.

Os dados experimentais foram ajustados utilizando-se as seguintes equações, para o caso de três picos de relaxação dipolar, sendo expresso por:

$$\chi''(\omega) = \frac{A_3}{\left(\frac{\omega}{\omega_{p3}}\right)^{-m_3} + \left(\frac{\omega}{\omega_{p3}}\right)^{1-n_3}} + \frac{A_2}{\left(\frac{\omega}{\omega_{p2}}\right)^{-m_2} + \left(\frac{\omega}{\omega_{p2}}\right)^{1-n_2}} + \frac{A_1}{\left(\frac{\omega}{\omega_{p1}}\right)^{-m_1} + \left(\frac{\omega}{\omega_{p1}}\right)^{1-n_1}} \quad (9.1)$$

Onde  $A_1$ ,  $A_2$  e  $A_3$  são as amplitudes  $\omega_{P1}$ ,  $\omega_{P2}$ ,  $\omega_{P3}$  são as frequências de pico e os expoentes  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  pertencendo ao intervalo  $0 < m < 1$  e  $0 < n < 1$ . Os valores dos parâmetros obtidos através dos ajustes das curvas podem ser visualizados nas tabelas 9.1 e 9.2 A apresentação dos dados dielétricos é feita em termos do gráfico log-log da susceptibilidade em função da frequência. Tal procedimento é justificado pelo fato de que em um processo QDC,  $\chi'(\omega)$  e  $\chi''(\omega)$ , comportam-se nesta representação como retas paralelas sendo, portanto, melhor visualizada a presença do processo QDC ocorrida na região de baixa frequência.

Analisando as figuras 9.20 e 9.21, as amostras com negro de carbono e sem negro de carbono revelam a presença de três processos de relaxação dipolar (picos de perda) [14].

Tabela 9.1 - Função susceptibilidade dependente da frequência, função de Jonscher [14].

$\chi''(\omega) = \frac{A_3}{\left(\frac{\omega}{\omega_{P3}}\right)^{-m_3} + \left(\frac{\omega}{\omega_{P3}}\right)^{1-n_3}} + \frac{A_2}{\left(\frac{\omega}{\omega_{P2}}\right)^{-m_2} + \left(\frac{\omega}{\omega_{P2}}\right)^{1-n_2}} + \frac{A_1}{\left(\frac{\omega}{\omega_{P1}}\right)^{-m_1} + \left(\frac{\omega}{\omega_{P1}}\right)^{1-n_1}}$						
Amostras com Negro de Carbono (NC)	Intervalo de Frequência	Parâmetros				
		$A$	$m$	$n$	$\omega_P$	$\epsilon_{\infty 1}$
	BF	$5.5 \times 10^{-2}$	$5.0 \times 10^{-1}$	$5.0 \times 10^{-1}$	$6.8 \times 10^{-4}$	2.3
	MF	$4.1 \times 10^{-2}$	$5.0 \times 10^{-1}$	$5.0 \times 10^{-1}$	$1.0 \times 10^0$	
	AF	$6.0 \times 10^{-2}$	$7.0 \times 10^{-1}$	$3.0 \times 10^{-1}$	$1.3 \times 10^6$	

Tabela 9.2 - Função susceptibilidade dependente da frequência, função de Jonscher [14].

$\chi''(\omega) = \frac{A_3}{\left(\frac{\omega}{\omega_{P3}}\right)^{-m_3} + \left(\frac{\omega}{\omega_{P3}}\right)^{1-n_3}} + \frac{A_2}{\left(\frac{\omega}{\omega_{P2}}\right)^{-m_2} + \left(\frac{\omega}{\omega_{P2}}\right)^{1-n_2}} + \frac{A_1}{\left(\frac{\omega}{\omega_{P1}}\right)^{-m_1} + \left(\frac{\omega}{\omega_{P1}}\right)^{1-n_1}}$						
Amostras sem Negro de Carbono (NC)	Intervalo de Frequência	Parâmetros				
		$A$	$m$	$n$	$\omega_P$	$\epsilon_{\infty 1}$
	BF	$3.0 \times 10^{-2}$	$4.0 \times 10^{-1}$	$6.0 \times 10^{-1}$	$3.2 \times 10^{-4}$	2.3
	MF	$6.2 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^0$	$6.0 \times 10^{-1}$	$1.2 \times 10^0$	
	AF	$2.0 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^0$	$1.0 \times 10^{-1}$	$5.8 \times 10^5$	

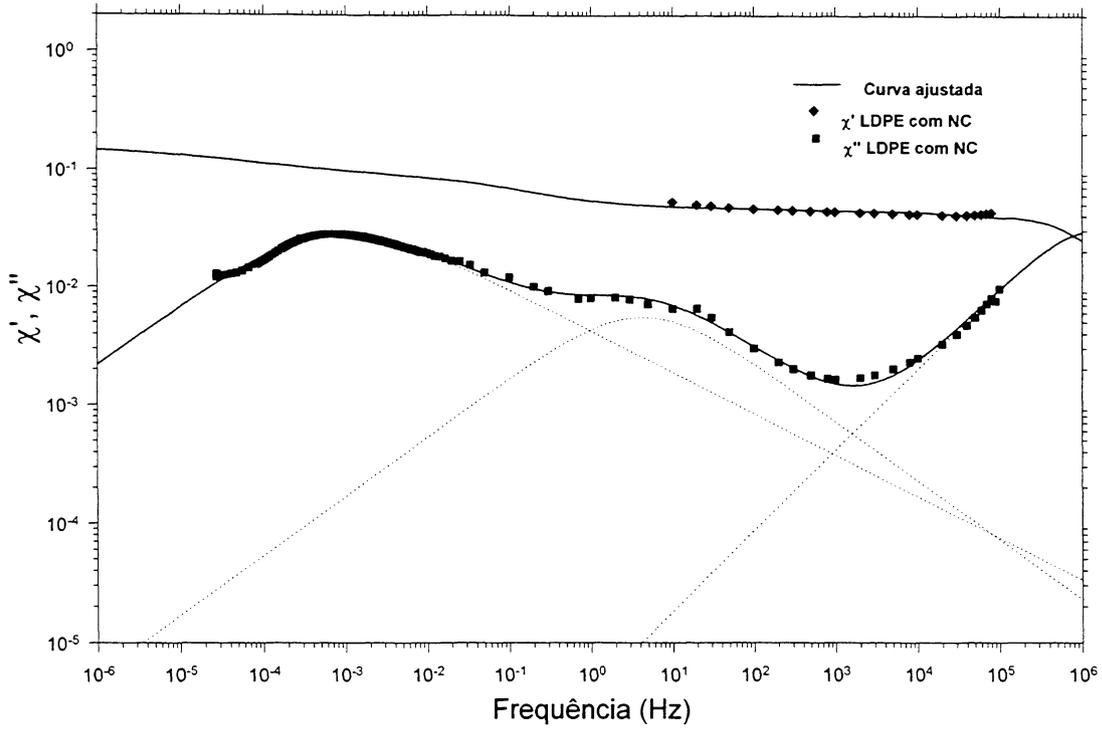


Figura 9.20 – Comportamento de relaxação dielétrica de um filme de polietileno de baixa densidade com negro de carbono [14].

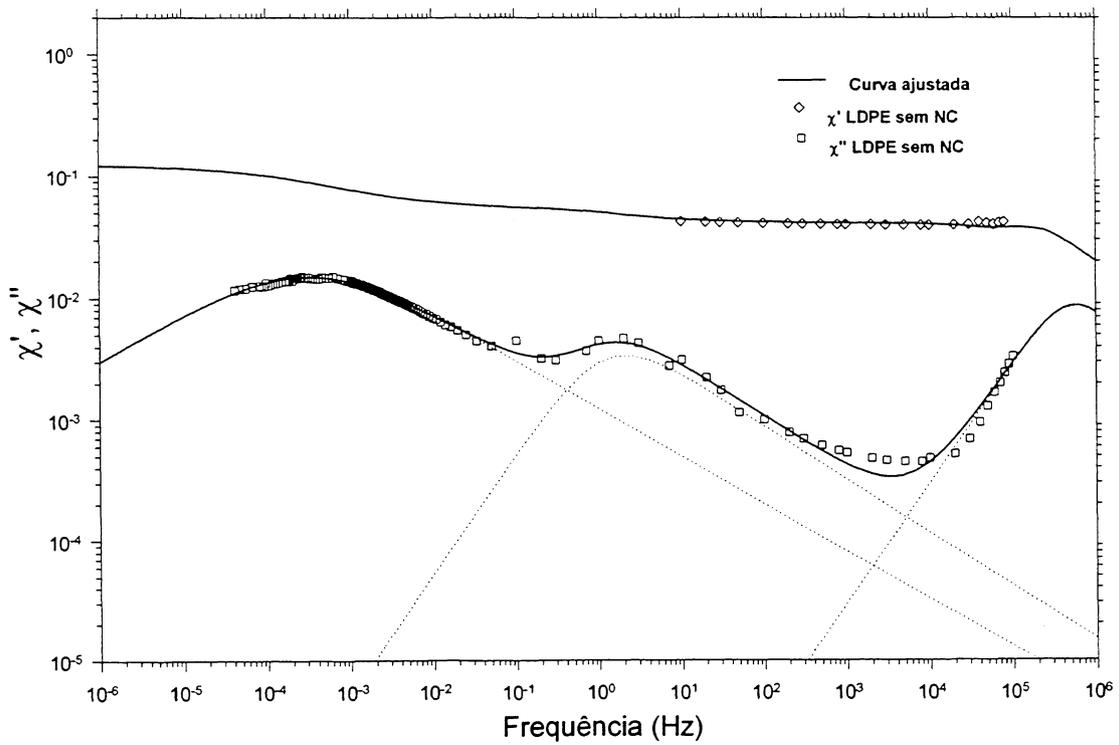


Figura 9.21 – Comportamento de relaxação dielétrica de um filme de polietileno de baixa densidade sem negro de carbono [14].

## 9.6 - COMPARAÇÃO ENTRE AS RELAXAÇÕES MECÂNICAS E AS RELAXAÇÕES DIELÉTRICAS DOS FILMES COM NEGRO DE CARBONO E SEM NEGRO DE CARBONO

Ao analisar os processos de relaxação dielétrica e relaxação mecânica das amostras do filme de polietileno com negro de carbono e sem negro de carbono, verifica-se que é possível fazer somente uma comparação qualitativa, pois as condições de teste não são exatamente as mesmas. Neste caso a principal semelhança consiste na diferença de potencial aplicada a determinada frequência e a força dinâmica aplicada ao sistema mecânico. Mantendo-se a temperatura constante e aplicando uma diferença de potencial à várias frequências ao sistema, esta proporcionará o alinhamento de dipolos, movimento de cargas espaciais, etc, enquanto que mecanicamente a força dinâmica submetida à várias frequências propicia movimentos de maior alcance, tais como rotação ou até mesmo o deslocamento de cadeias, grupos laterais etc. Salienta-se que os sistemas elétrico e mecânico operam em diferentes faixas de frequência. Ambos experimentos permitem determinar a energia dissipada e a energia armazenada, embora por processos diferentes.

A comparação das relaxações obtidas mecanicamente e dieletricamente pode ser feita mantendo a frequência da força mecânica e diferença de potencial constante e variando a temperatura. Neste caso os mesmos picos de relaxação deverão ser visualizados em ambos os sistemas nas mesmas temperaturas porém em diferentes frequências. Kalika [29] mostra o comportamento dielétrico do polietileno com a temperatura, evidenciando cada uma de suas relaxações.

Mulligan e Imrie [26]. caracterizaram alguns materiais usando as técnicas de DMTA, DETA e DSC e concluíram que com o aumento da temperatura a permissividade elétrica aumenta enquanto que o módulo decresce. Este efeito é resultante do aumento da mobilidade dos componentes dipolares do polímero quando aumenta a temperatura, enquanto que o último efeito é refletido pelo fato de que as cadeias poliméricas têm mais mobilidade a altas temperaturas, então a

resistência à deformação é reduzida. Também observaram que as transições de fase podem ser detectadas por qualquer uma das três técnicas.

Laredo et al. [31] determinaram as relaxações do polietileno pela técnica de corrente de depolarização estimulada termicamente.

## 9.7 - RELAXAÇÕES MECÂNICAS

Ao verificar as curvas que descrevem o comportamento do material através do módulo de elasticidade ( $E'$ ), módulo de perdas ( $E''$ ), e a variação da deformação em função da temperatura  $d(\Delta L)/dT$ , onde a temperatura de ensaio varia de  $-150^{\circ}\text{C}$  à  $100^{\circ}\text{C}$ , é possível visualizar as temperaturas nas quais ocorrem mudanças bruscas nestes parâmetros (Fig.9.10, 9.11, 9.12, 9.13, 9.15, 9.16, 9.17 e 9.18). Qualquer descontinuidade em alguma destas curvas, indica que a esta temperatura está ocorrendo uma relaxação mecânica. A relaxação mecânica ocorre quando o material adquire energia suficiente (através do aumento da temperatura) para aumentar o grau de liberdade das cadeias poliméricas permitindo o movimento das mesmas. O alcance deste movimento depende da quantidade de energia fornecida ao sistema.(capítulo 6).

Para o material em estudo pode-se observar a ocorrência de relaxação mecânica nas seguintes temperaturas:  $\cong -110^{\circ}\text{C}$ ,  $\cong -77^{\circ}\text{C}$ ,  $\cong -5^{\circ}\text{C}$  e  $\cong 40^{\circ}\text{C}$  (Fig. 9.22 a Fig.9.25). As figuras 9.23 a 9.25 correspondem ao mesmo ensaio (frequência de aplicação da força constante e temperatura variando de  $-150^{\circ}\text{C}$  a  $105^{\circ}\text{C}$ ) estando separadas em faixas de temperaturas para uma melhor visualização das relaxações ocorridas no polímero. Observou-se que em certos intervalos de temperatura não havia nenhum processo de relaxação, portanto estes foram excluídos dos gráficos.

Na revisão bibliográfica realizada observa-se que as relaxações mecânicas são geralmente vistas através do gráfico de  $\text{Tan}\delta$  em função da temperatura. Porém é importante salientar que todas estas relaxações são melhor descritas pela variação da deformação em função da temperatura  $d(\Delta L)/dT$ , pois, em cada transição de fase a macromolécula atinge um novo movimento, o qual facilita o

escoamento da amostra implicando em uma brusca variação da deformação do material, ao passo que, o módulo de elasticidade ( $E'$ ) e o módulo de perdas ( $E''$ ) são independentes, portanto, uma descontinuidade na curva que descreve um dos módulos poderá não ser vista no outro. Logo, sabendo-se que  $Tan\delta$  é a razão entre ( $E''$ ) e ( $E'$ ), este parâmetro dificulta a revelação de certas relaxações. Os movimentos microestruturais que originaram cada uma destas relaxações encontram-se descritos no capítulo 6. Portanto, pode-se dizer que:

- $\cong -110^\circ\text{C}$  ocorre a relaxação  $\gamma$  ;
- $\cong -77^\circ\text{C}$  ocorre a transição vítrea ( $T_g$ ) ;
- $\cong -5^\circ\text{C}$  ocorre a relaxação  $\beta$  ;
- $\cong 40^\circ\text{C}$  ocorre a relaxação  $\alpha'$  .

Ao analisar a curva obtida no DSC (Fig. 9.22), podem ser visualizadas as mesmas transições vistas nas curvas de ensaio dinâmico-mecânico ( $\Delta L/\Delta T \times T$ ). Portanto, ao estudar as transições em polietileno, a análise dinâmico-mecânica (DMA) é de fundamental importância pois esta complementa as informações obtidas através do DSC, DETA e outras técnicas.

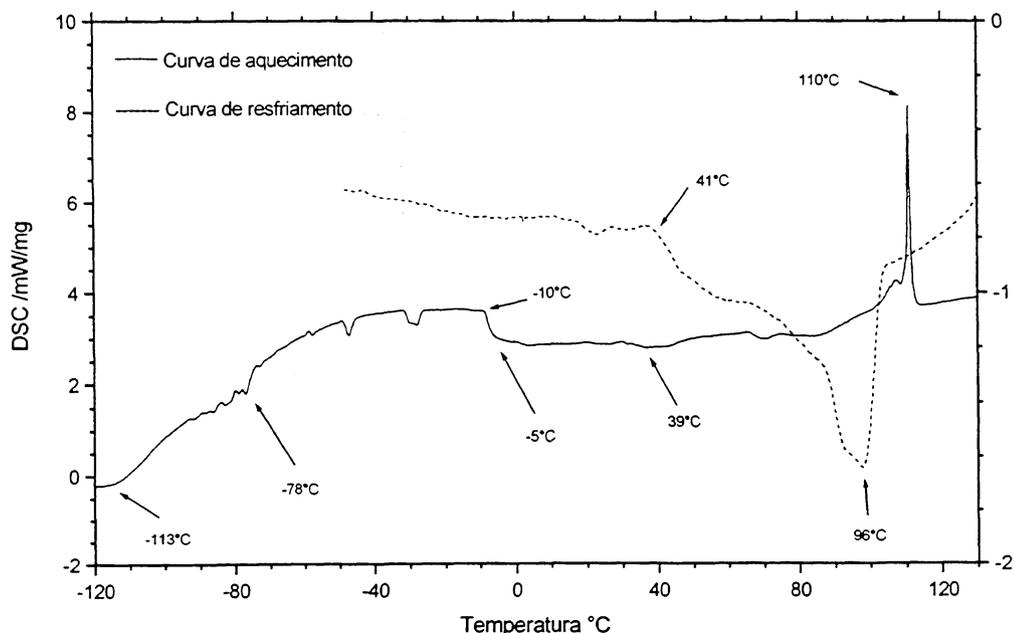


Figura 9.22 – Curva de DSC mostrando as transições de fase ocorridas à várias temperaturas numa amostra de polietileno de baixa densidade sem negro de carbono.

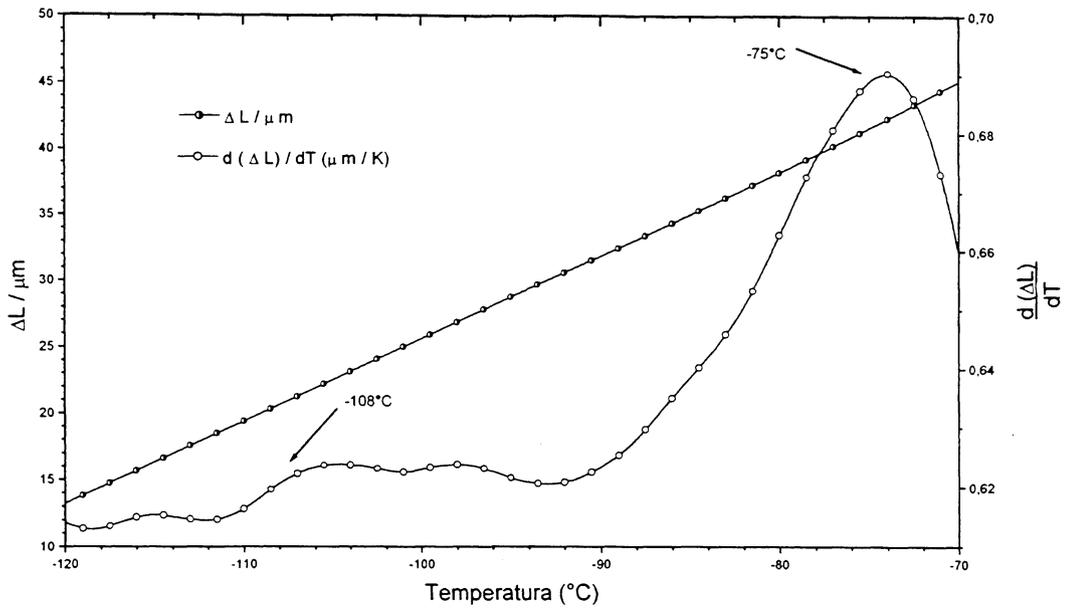


Figura 9.23 – Curvas da deformação com a temperatura e da variação da deformação em função da temperatura de um filme de polietileno de baixa densidade sem negro de carbono na direção longitudinal sob frequência constante de 50Hz.

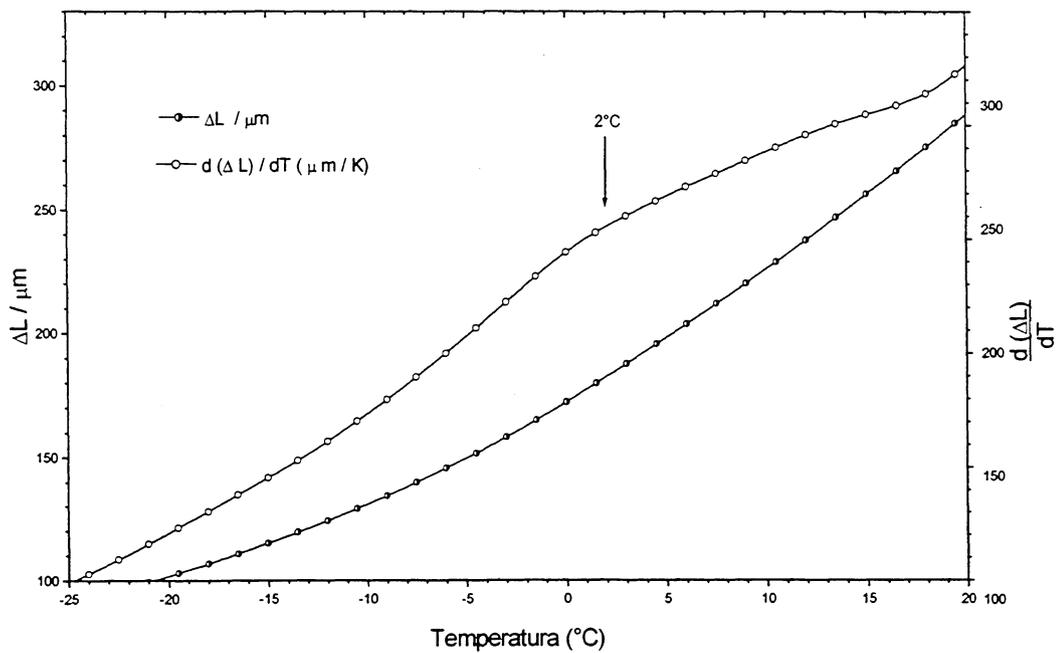


Figura 9.24 – Curvas da deformação com a temperatura e da variação da deformação em função da temperatura de um filme de polietileno de baixa densidade sem negro de carbono na direção longitudinal sob frequência constante de 50Hz.

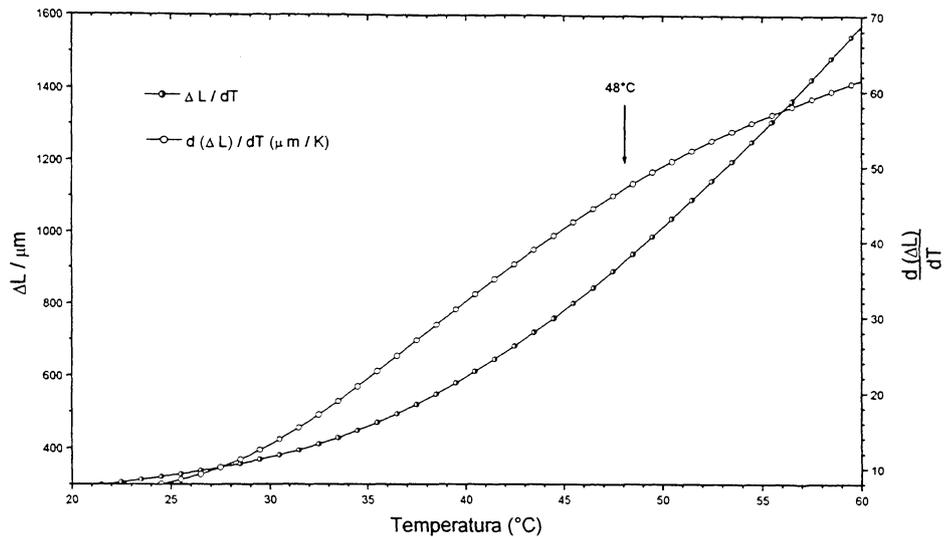


Figura 9.25 – Curvas da deformação com a temperatura e da variação da deformação em função da temperatura de um filme de polietileno de baixa densidade sem negro de carbono na direção longitudinal sob frequência constante de 50Hz.

### Observações:

- As principais dificuldades encontradas nos ensaios realizados através do equipamento DMA 242C são:
  - Variação da espessura do filme;
  - Dificuldade em alinhar a amostra e posicioná-la exatamente à 90° em relação ao porta-amostra;
  - O corte das amostras é feito manualmente, logo está sujeito a imperfeições;
  - A instrumentação não está dirigida ao ensaio de fluência, pois o controle da temperatura é feito após a aplicação da força dificultando a medição nos instantes iniciais.

## CAPÍTULO X - CONCLUSÃO

- Para a realização do ensaio dinâmico-mecânico foi necessário um estudo preliminar sobre o material a ser ensaiado, a fim de conhecer sua temperatura de fusão e assim poder definir a faixa de temperatura de ensaio.

- A escolha da frequência adequada de aplicação da força dinâmica é fundamental para este ensaio.

- Os resultados experimentais sobre o comportamento mecânico do polietileno revelam a notável sensibilidade de suas propriedades mecânicas com a temperatura.

- As curvas nas quais a temperatura é mantida constante e a frequência varia, observa-se que o módulo de elasticidade ( $E'$ ) decai na presença do negro de carbono, ao passo que o módulo de perdas ( $E''$ ) não varia.

- Para o caso onde a frequência manteve-se constante e a temperatura variou, à baixas temperaturas o módulo de perdas ( $E''$ ) decaiu nas amostras com negro de carbono. Isto pode ser explicado pelo fato de que o negro de carbono não está acoplado ao polímero, apresentando-se como uma carga. A área da seção transversal será constituída de polímero e carga, sendo que, ao aplicar um esforço, somente o constituinte polimérico se deforma, portanto a área efetiva é menor nas amostras com negro de carbono. A tensão sobre o parte polimérica é maior logo a deformação será maior do que nas amostras sem negro de carbono.

- Pode-se dizer que o negro de carbono tem um comportamento similar a um lubrificante em baixas temperaturas. Porém, em temperaturas mais altas, o aumento de energia proporciona um deslocamento de maior alcance, logo as moléculas estão mais distanciadas entre si e o negro de carbono não mais influencia na viscosidade do material.

- Ao verificar as curvas que definem o comportamento de fluência à temperatura constante (fig. 9.19) observa-se que inicialmente a deformação é elevada, correspondendo ao alinhamento das cadeias poliméricas (resistência intermolecular), até atingir um estágio onde esta mantém-se praticamente constante,

onde a força de reação é exercida pelas ligações primárias (resistência intramolecular).

- A instrumentação utilizada na análise dinâmico-mecânica determina a variação total do comprimento da amostra, mas não permite discernir a expansão térmica intrínseca do material e a deformação proveniente da tensão de ensaio. Para distinguir a expansão térmica do material da deformação oriunda da tensão aplicada, necessita-se de um monitoramento constante das dimensões da amostra durante o ensaio.

- Ao analisar as transições do polietileno, comprova-se que o ensaio dinâmico-mecânico (DMA) complementa o DSC, DETA e outras técnicas.

- Neste caso a comparação entre relaxação mecânica e relaxação dielétrica é somente qualitativa. Para uma melhor equivalência entre DMA e DETA, uma componente de campo elétrico contínuo (DC) deveria ser superposta a componente alternada (AC) na análise dielétrica.

## CAPÍTULO XI - TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se outros estudos exploratórios sobre a influência do negro de carbono nas propriedades mecânicas do polietileno levando em conta o tipo, a dispersão e o teor do mesmo em uma série de amostras, possibilitando uma descrição melhor destes compósitos e otimização de suas propriedades.

De um modo geral a análise dinâmico mecânica permite o estudo de materiais compósitos avaliando a interação entre a carga e a matriz polimérica. Logo, tratamentos físico-químicos na carga e otimização do processamento, poderão ser estudados.

Realização de ensaios dinâmico-mecânicos em materiais que apresentam diferentes graus de cristalinidade. Pode-se dizer que  $E'$  e  $E''$  além da dependência da temperatura e da frequência de aplicação da força dinâmica, também são influenciados pelo grau de orientação do material bem como sua capacidade de se orientar. Deduz-se que o grau de cristalinidade também será um fator importante para descrever  $E'$  e  $E''$  num ensaio de fluência; espera-se que o acréscimo da porcentagem de porção amorfa do material seja diretamente proporcional ao aumento da variação de  $E'$  e  $E''$ .

Processos de entrecruzamento em materiais poliméricos poderão ser estudados através da análise dinâmico-mecânica. Através de ensaios variando a temperatura, poderão ser obtidas informações sobre as características microestruturais do polímero tais como tensões internas, permitindo avaliar a eficiência do agente de entrecruzamento, condições de cura e a estabilidade do material frente a ciclos térmicos.

Comparação entre relaxação mecânica e relaxação dielétrica, compatibilizando a configuração experimental para os dois tipos de teste e submetendo as amostra à mesma variação de temperaturas de ensaios. Desta forma investigar parâmetros intrínsecos do material que possibilitem uma comparação quantitativa entre as variáveis de ensaio de impedância elétrica e dinâmico-mecânica.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:**

- [1] NIELSEN, L. e LANDEL, R. F. **Mechanical properties of polymers and composites**. 2. Ed., New York, Marcel Dekker, 1984.
- [2] WARD, I. M. e HADLEY, D. W. **Mechanical properties of solid polymers**. England, John Wiley & Sons Ltd, 1993.
- [3] KROSCWITZ, J. **Polymers: An encyclopedic sourcebook of engineering properties**, 1. Ed. 1987.
- [4] CARON, L. E. **Correlação entre o comportamento mecânico, elétrico e térmico e o teor de negro de fumo em PEBD reticulado (XLPE)**, São Carlos, 1996. Dissertação (Mestrado em materiais). Universidade Federal de São Carlos.
- [5] BILLMEYER Jr, F. W. **Textbook of polymer science**, 2. Ed. Canadá, John Wiley & Sons, 1984.
- [6] YOUNG, R. J. E. LOVELL, P. **A Introduction to polymers**, 2. Ed. London, Chapman & Hall, 1991.
- [7] **Plastics handbook**. Edited by the staff of Modern Plastics Magazine, New York, McGraw-Hill, 1994.
- [8] SEYMOUR, C. **Polymer Chemistry**, 4. Ed. New York, Marcel Dekker, 1996.
- [9] MUNARO, M. **Avaliação da degradação do polietileno de equipamentos para distribuição de energia elétrica, através da temperatura de oxidação medida por calorimetria diferencial de varredura (DSC)**. Curitiba, 2000. Dissertação (Mestrado em Materiais). Universidade Federal do Paraná.

- [10] BARKZAK, C. L. **Uma introdução à análise de sistemas lineares**, 1. Ed. São Paulo, Edgard Blücher, 1977.
- [11] SHEARER, J. L. **Introduction to system dynamics**, 2. Ed. London, Adisson Wesley, 1971.
- [12] ALONSO, M. e FINN, J. E. **Física um curso universitário**, 1 Ed. São Paulo: Edgard Blücher, Vol. 1, 1972.
- [13] McCRUM, N. G., READ, B. E. e WILLIAMS, G. **Anelastic and dielectric effects in polymeric solid**, New York, John Wiley & Sons Ltd, 1967.
- [14] LEGUENZA, E. L. **Influência do negro de carbono (carbon black) nas propriedades dielétricas do polietileno envelhecido sob radiação UV**, Curitiba, 1999. Dissertação (Mestrado em física), Universidade Federal do Paraná.
- [15] COWIE, J. M. G. **Polymers: chemistry & physics of modern materials**, 2. Ed. London, Chapman & Hall, 1991.
- [16] GERRY, T. e RON, N. **Structural analysis of thermoplastic components**. 1. Ed. New York, Peggy Malnati, 1994.
- [17] PIAZI, J. C. e FARIA JR, S. L. P. **Extrusão noções básicas aplicações**, 2. Ed. Gerência de marketing e desenvolvimento Polialden petroquímica S.A, 1992.
- [18] TANAKA, A, CHANG, E. P., DELF, B. KIMURA, I. e STEIN, R. S. *Journal of Polymer Science.*, Polymer Physics. Ed. 11, p. 1891, 1973.

- [19] STACHURSKI, Z. e H. WARD.  **$\beta$  Relaxations in polyethylenes and their anisotropy.** Journal of Polymer Science, England, John Wiley & Sons, vol.6, p. 1817 – 1833, 1968.
- [20] KLINE, D. E., SAUER, J. A.e WOODWARD, A., E. **Effect of branching on dynamic mechanical properies of polyethylene,** Journal of Polymer Science, John Wiley & Sons, v.22, p. 455 – 462, 1956.
- [21] STACHURSKI, Z. H. e WARD, I. M. **Mechanical relaxations in polyethylene,** Journal Macromol Science Physics, Marcel Dekker, B3(3), p. 445 - 494, 1969.
- [22] WOO, L., LING, M. T. K. e WESTPHAL, S. P. **Dynamic mechanical analysis (DMA) and low temperature impact properties of metallocene polyethylenes,** Thermochemica Acta, v. 272, p. 171 – 179, 1996.
- [23] HUTCHINSON, J. M. e McCRUM, N. G. **Effect of thermal fluctuation on creep of polyethylene,** Nature Physical Science, v. 236, p. 115-117, 1972.
- [24] LAI, J. e BAKKER, A. **Analysis of the non-linear creep of high-density polyethylene,** Polymer, Elsevier science, v.36, p. 93-99, 1995.
- [25] MARK, R e FINDLEY, W., N. **Nonlinear variable temperature creep of low-density polyethylene.** Journal of Rheology, John Wiley & Sons, v.22, . p. 471 – 492, 1978.
- [26] MULLIGAN, D. R. e IMRIE, C. T. **Characterization of side-chain liquid crystal polymers using dynamic mechanical thermal analysis and dielectric thermal analysis,** Journal of Materials Science, Chapman & Hall Ltd, v. 31, p. 1985 - 1989, 1996.

- [27] HAY, I. L. e KELLER, A. **A study on orientation effects in polyethylene in the light of crystalline texture**, Journal of Materials Science, John Wiley & Sons, v. 2, p. 538 - 558, 1967.
- [28] POPLI, R., GLOTIN, M. e MANDELKERN, L. **Dynamic mechanical studies of  $\alpha$  and  $\beta$  relaxations of polyethylenes**, Journal of Polymer Science, Utah, John Wiley & Sons, v. 22, p. 407 - 448, 1984.
- [29] KALIKA, D. S. **Handbook of low and high dielectric constant materials and their applications**, vol.1, Kentucky, Academic Press, 1999, .
- [30] ELIAS, M. B., MACHADO, R. e CANEVAROLO, S. V. **Thermal and dynamic-mechanical characterization of uni-and biaxially oriented polypropilene films**, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v 59, p. 143 – 155, 2000.
- [31] LAREDO, E., SUAREZ, N. e MARQUEZ, L. **The glass transition in linear low density polyethylene determined by thermally stimulated depolarization currents**, Journal of Polymer Science, John Wiley & Sons, v. 34, p. 641 – 648, 1996.
- [32] ZHOU, H., WILKES G. L. **Creep behaviour of high density polyethylene films having well-defined morphologies of stacked lamellae with and without na observable row-nucleated fibril structure**, Polymer, v. 39, p. 3597 – 3609, 1998.
- [33] CRISSMAN, J. M. **On the long time creep and lifetime behaviour in uniaxial extension of a linear low density polyethylene**, Polymer Engineering And Science, Maryland, Vol. 31, p. 541 – 547, 1991.
- [34] MOORE, D. R. e TURNER, S. **The prediction of creep behaviour in polyethylene**, Plastics & Polymers, Great Britain Act., p. 41 - 47, 1974.

- [35] DARLINGTON, M. W., McCONKEY, B. H. e SAUNDERS, D. W. **Mechanical and structural studies of low density polyethylene**, Journal of materials science, Bedford, Chapman & Hall Ltd. Vol. 6; p. 1447 – 1464, 1971
- [36] THORNTON, A W. **Creep of polyethylene above room temperature**, Journal of Applied Physics, Colorado, v 41, p. 4347 - 4350, 1970.
- [37] FELDMAN, D. e BARBALATA, A **Synthetic Polymers technology properties applications**, 1 Ed., London, Chapman & Hall, 1996.
- [38] CALLISTER, JR. e WILLIAN D. **Materials Science and Engineering an Introduction**, 4<sup>th</sup> Ed., New York, John Wiley & Sons, 1996.
- [39] MURAYAMA, T. **Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Materials** Amsterdam, Elsevier, 1978.
- [40] HAVRILIAK JR, S. e HAVRILIAK, S. J. **Dielectric and Mechanical Relaxation in Materials, Analysis, Interpretation, and Application to Polymers**, Munich, 1 Ed.,1997.