



Universidade de São Paulo – USP
Escola de Engenharia de Lorena - EEL

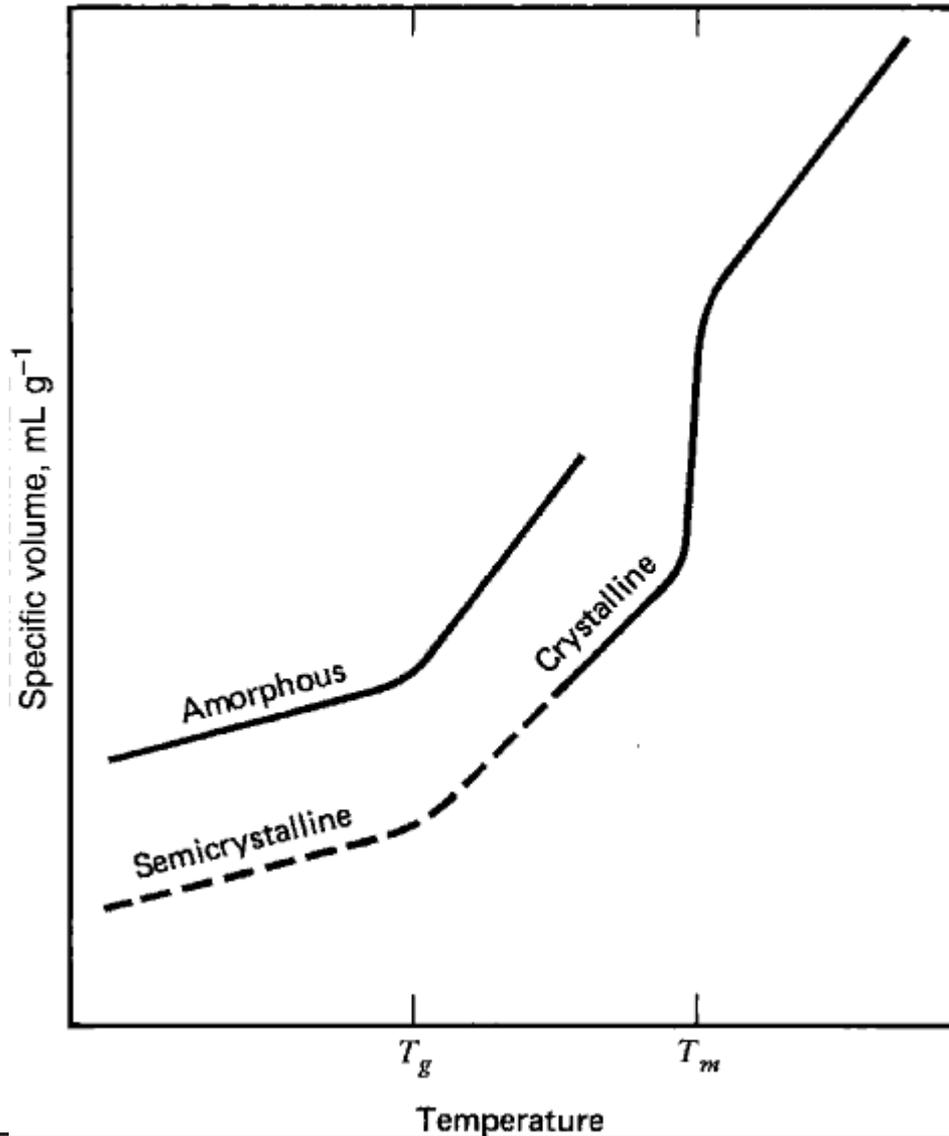
Comportamento Térmico dos Polímeros

Parte 3

Prof. Amilton Martins dos Santos
Rafael Caetano J. P. Silva



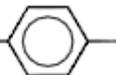
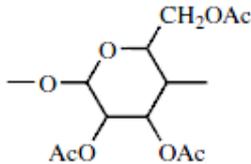
Variação de propriedades vs. T



Mudança gradual em várias outras propriedades físicas incluindo, **densidade**, **calor específico** e **constante dielétrica**



Transições para diferentes polímeros

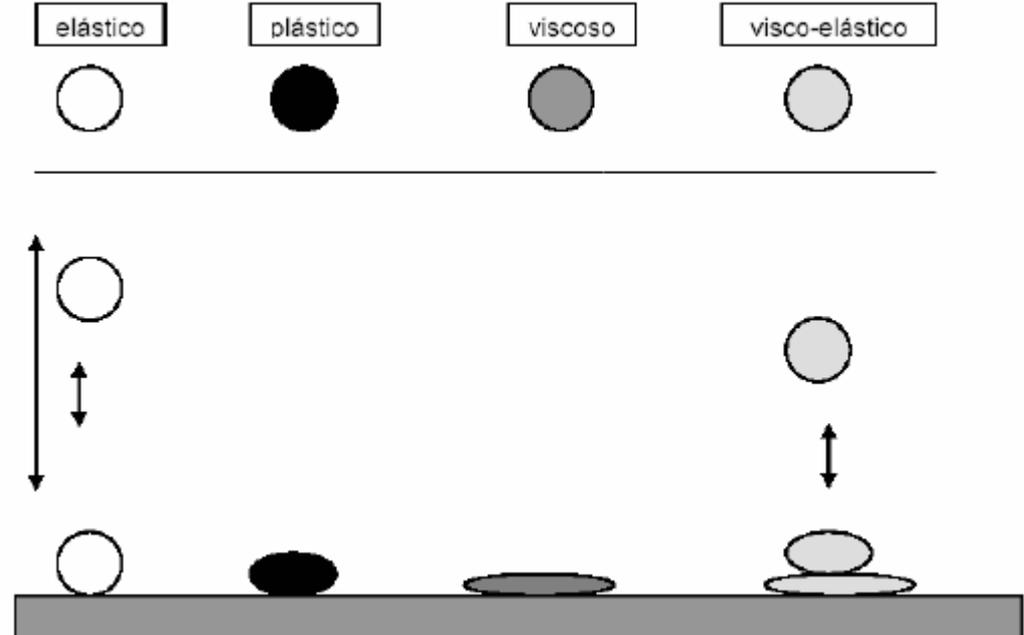
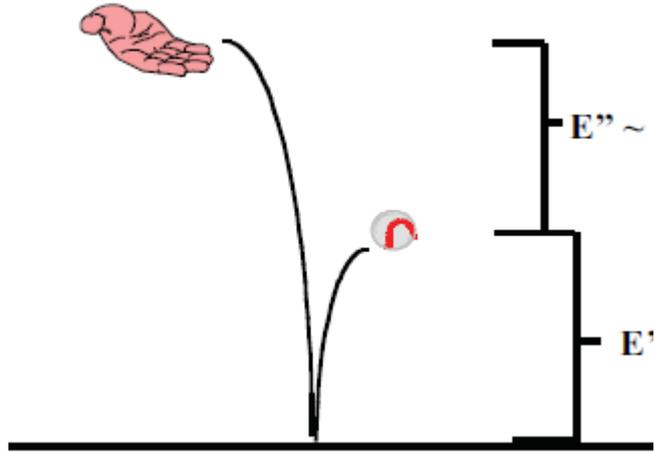
Polymer	Repeating Unit	T_g (°C)	T_m (°C)
Polydimethylsiloxane	$-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2-$	-127	-40
Polyethylene	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-125	137
Polyoxymethylene	$-\text{CH}_2\text{O}-$	-83	181
Natural rubber (polyisoprene)	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2-$	-73	28
Polyisobutylene	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	-73	44
Poly(ethylene oxide)	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$	-53	66
Poly(vinylidene fluoride)	$-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-40	185
Polypropene	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$	-1	176
Poly(vinyl fluoride)	$-\text{CH}_2\text{CHF}-$	41	200
Poly(vinylidene chloride)	$-\text{CH}_2\text{CCl}_2-$	-18	200
Poly(vinyl acetate)	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-$	32	
Poly(chlorotrifluoroethylene)	$-\text{CF}_2\text{CFCl}-$		220
Poly(ϵ -caprolactam)	$-(\text{CH}_2)_5\text{CONH}-$	40	223
Poly(hexamethylene adipamide)	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	50	265
Poly(ethylene terephthalate)	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCO}-$  $-\text{CO}-$	61	270
Poly(vinyl chloride)	$-\text{CH}_2\text{CHCl}-$	81	273
Polystyrene	$-\text{CH}_2\text{CH}\phi-$	100	250
Poly(methyl methacrylate)	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{CH}_3)-$	105	220
Cellulose triacetate			306
Polytetrafluoroethylene	$-\text{CF}_2\text{CF}_2-$	117	327

Brandrup et al. [1999].



COMPORTAMENTO DOS MATERIAIS

PORQUE QUICA?





Análise dinâmico-mecânica

Teoria e técnica



DEFINIÇÃO - ASTM

Analizador dinâmico-mecânico, é qualquer aparato experimental, dos vários comercialmente disponíveis, usados para o estudo da resposta viscoelástica de um corpo de prova submetido a um carregamento oscilatório ressonante forçado ou livre.





DMA

(análise dinâmico-mecânica)

Também conhecido como DMTA , análise termodinâmico-mecânica, fornece informações a respeito do comportamento visco elástico do sistema polimérico.

Separando em duas componentes:

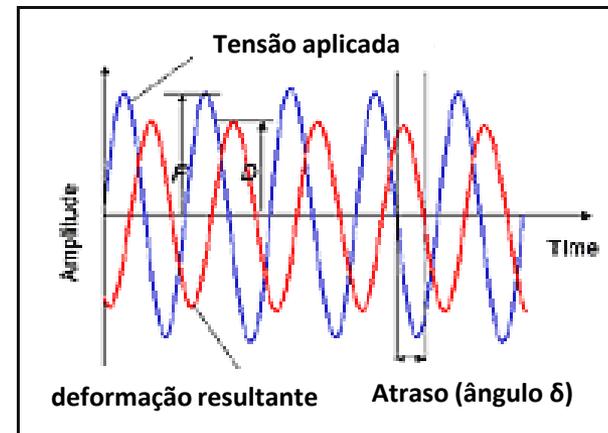
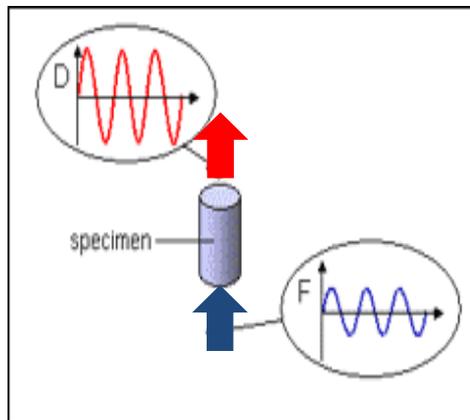
- Elástica (modulo de armazenamento)
- Viscosa (módulo de perda)



A ANÁLISE

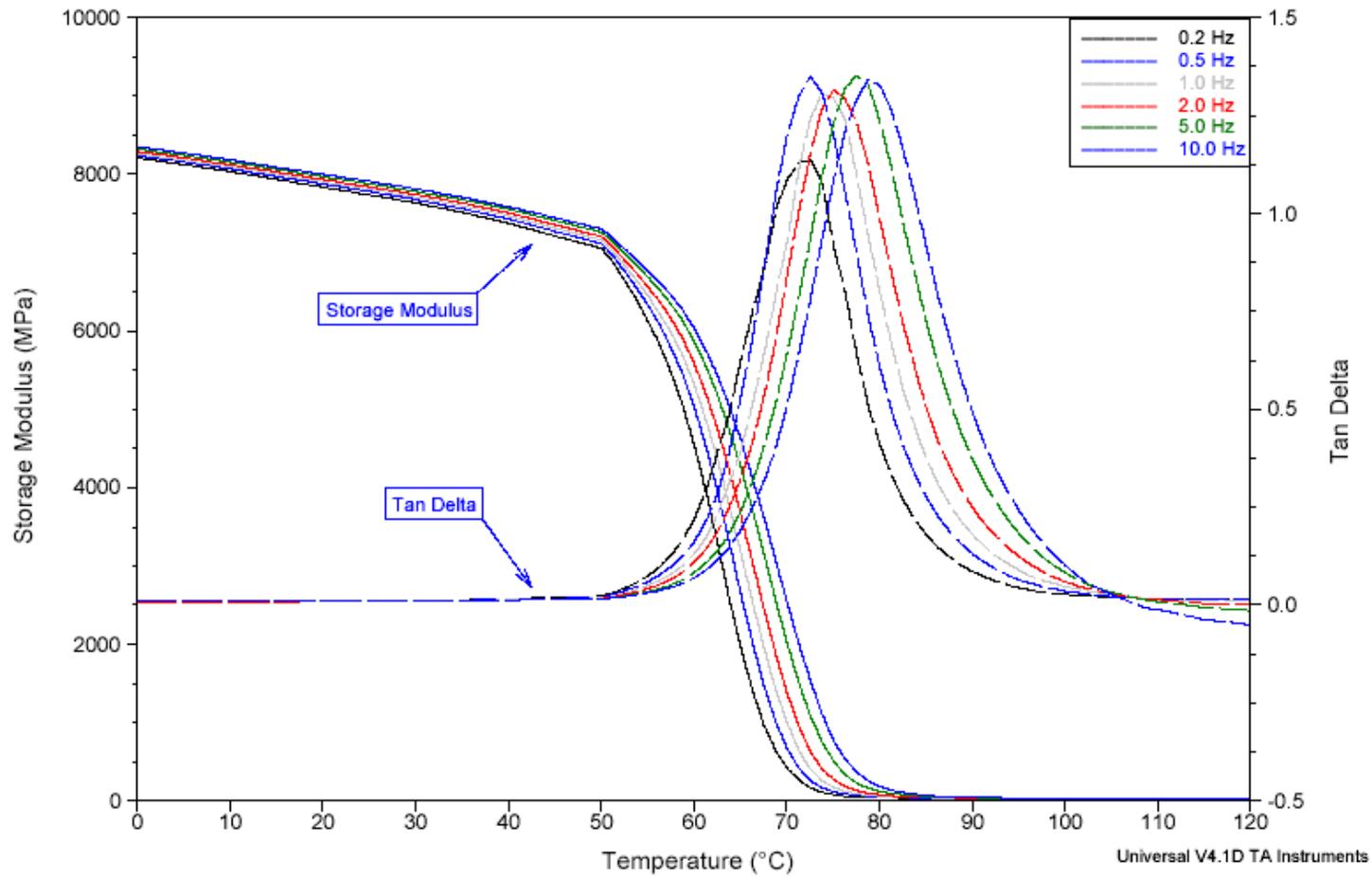
A análise dinâmico-mecânica consiste, de modo geral, em se aplicar uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, normalmente senoidal, de baixa amplitude a um sólido ou líquido viscoso, medindo-se a deformação sofrida por este ou a tensão resultante.

Esta resposta pode ser em função de uma variação da frequência da oscilação ou da temperatura.



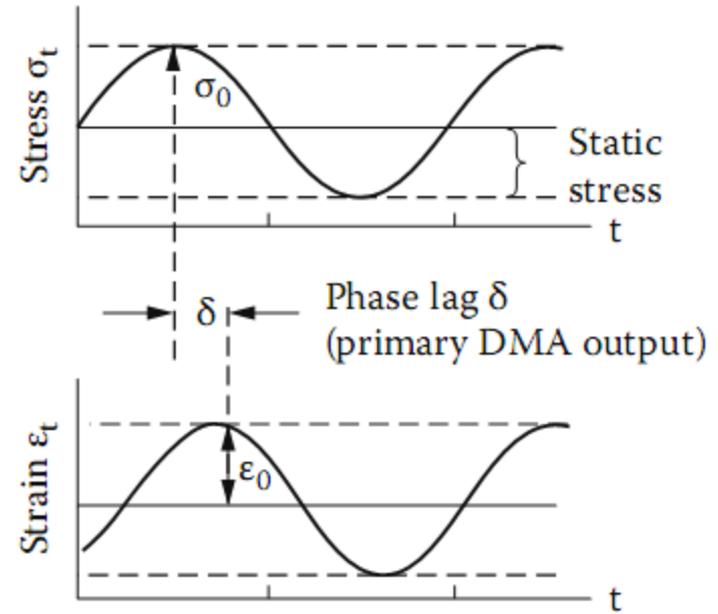
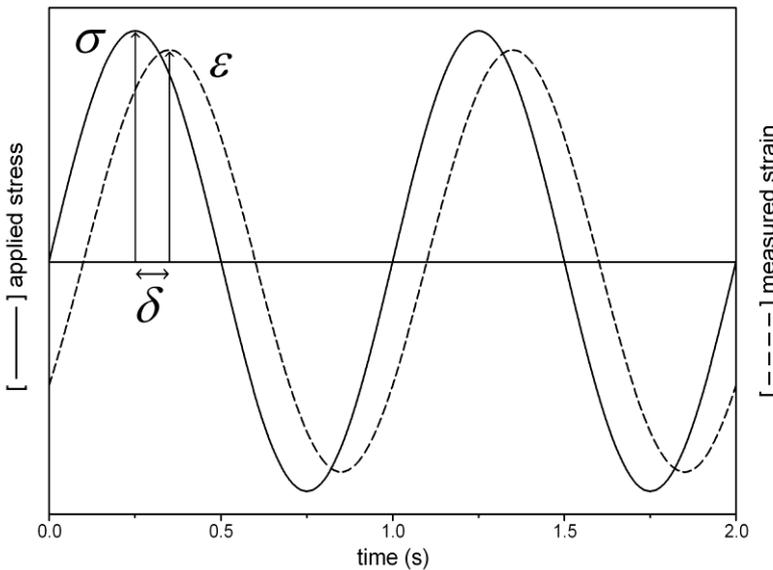


A ANÁLISE





VISCOELASTICIDADE



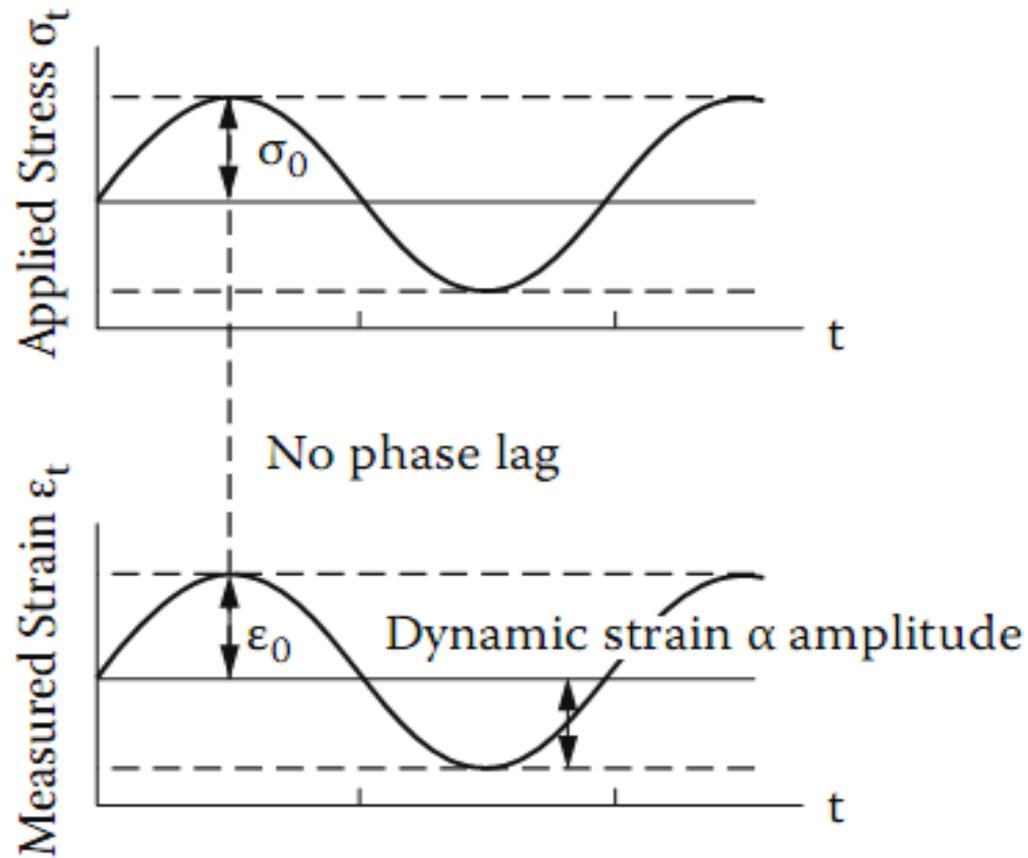
σ é a tensão aplicada

ϵ é a força resultante ou a deformação resultante

δ é o ângulo de defasagem ou atraso entre a tensão máxima e deformação máxima

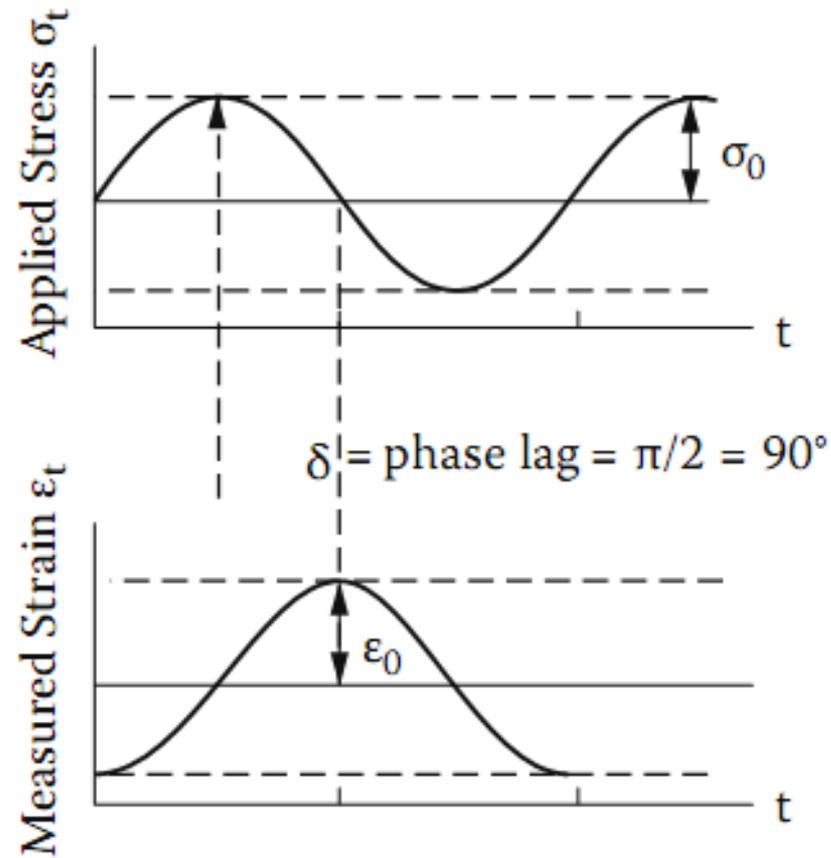


MATERIAL ELÁSTICO PERFEITO





MATERIAL VISCOSE





COMPORTAMENTO DOS MATERIAIS

O comportamento mecânico ou dinâmico-mecânico de um material será governado por sua viscoelasticidade, que será função do tipo de ensaio e de solicitação aplicados. Dependendo da resposta ao estímulo mecânico, o material pode ser classificado como elástico , viscoso e viscoelástico.

Para um material perfeitamente elástico ou Hookiano, a deformação é proporcional à tensão aplicada, tendo um ângulo de atraso(δ) igual a *zero*

Para um material viscoso ideal (Newtoniano) a deformação e a tensão aplicada apresentam uma relação igual a viscosidade , tendo um ângulo de atraso(δ) é *90°*

Para um material viscoelástico, a deformação e a tensão aplicada descrevem um comportamento intermediário, tendo um o ângulo de atraso(δ) entre *0°* e *90°*

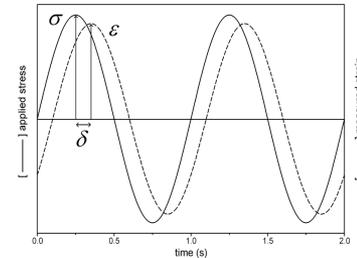


PRINCÍPIOS DA TÉCNICA

Aplicação de uma tensão senoidal: $\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \text{sen}(\omega t)$

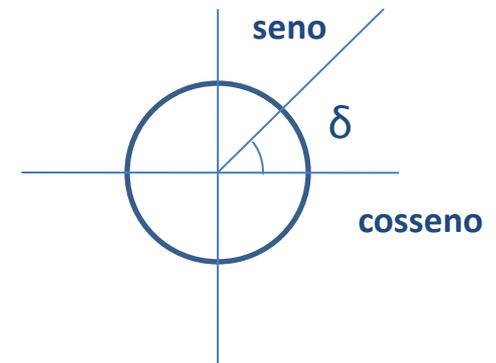
A resposta a essa tensão: $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \delta)$

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cdot \text{sen}(\omega t) \cdot \cos\delta + \varepsilon_0 \cdot \cos(\omega t) \cdot \text{sen}\delta$$



Material elástico ($\delta = 0$): $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cdot \text{sen}(\omega t)$

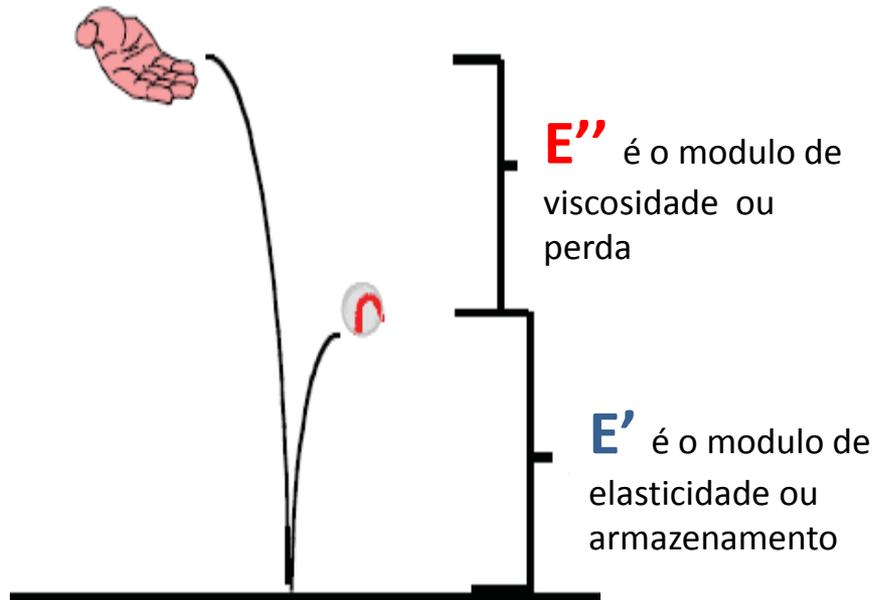
Material viscoso ($\delta = \pi/2$): $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cdot \cos(\omega t)$





PRINCÍPIOS DA TÉCNICA

Então define-se que:



Modulo de armazenamento (elastico)

$$E' = (\sigma_0/\epsilon_0)\cos\delta = E^*.\cos\delta$$

$$G' = (\sigma_0/\epsilon_0)\cos\delta = G^*.\cos\delta$$

Modulo de perda (viscosidade)

$$E'' = (\sigma_0/\epsilon_0)\sen\delta = E^*.\sen\delta$$

$$G'' = (\sigma_0/\epsilon_0)\sen\delta = G^*.\sen\delta$$

Sendo E^* e G^* , o modulo complexo e o modulo complexo de cisalhamento



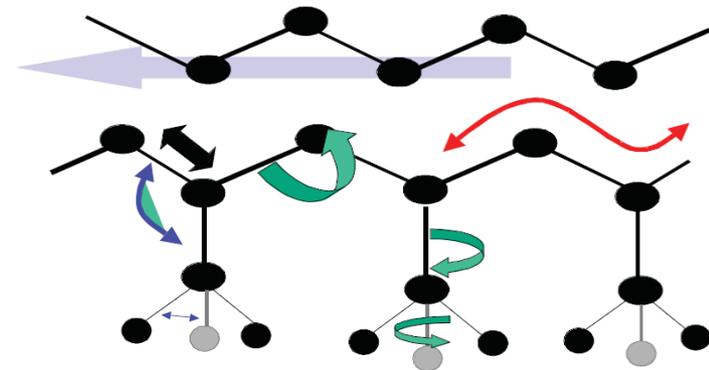
PRINCÍPIOS DA TÉCNICA

A tangente de δ também fornece dados importantes denominado como, fator de perda ou *damping*:

$$\frac{E''}{E'} = \frac{E^* \sin \delta}{E^* \cos \delta} = \tan \delta$$

O “damping” expressa a capacidade de um material em converter energia mecânica .

A $\tan \delta$ é utilizado para destituir quando ocorreu a transição vítrea e os diversos relaxamentos num polímeros.



Stretching Bending Rotating
Coordinated movements Slippage



RELAXAÇÕES POLIMÉRICAS

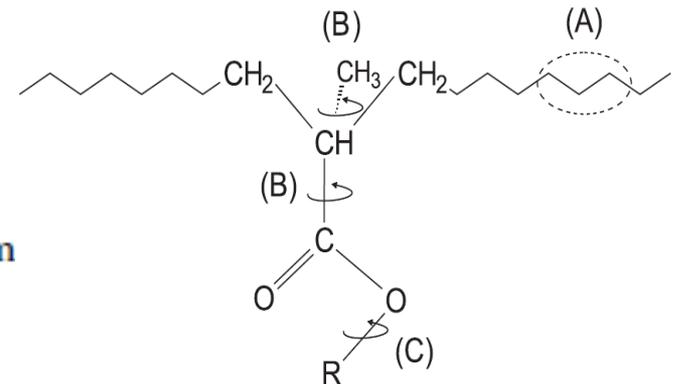
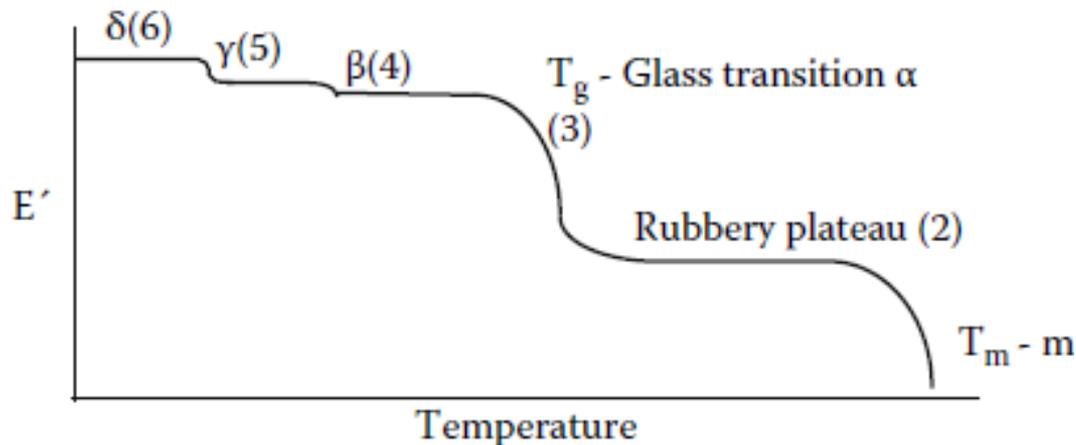
Por meio do DMA é possível obter transições termodinâmicas :

•de primeira ordem

Fusão e cristalização

•Pseudo segunda ordem

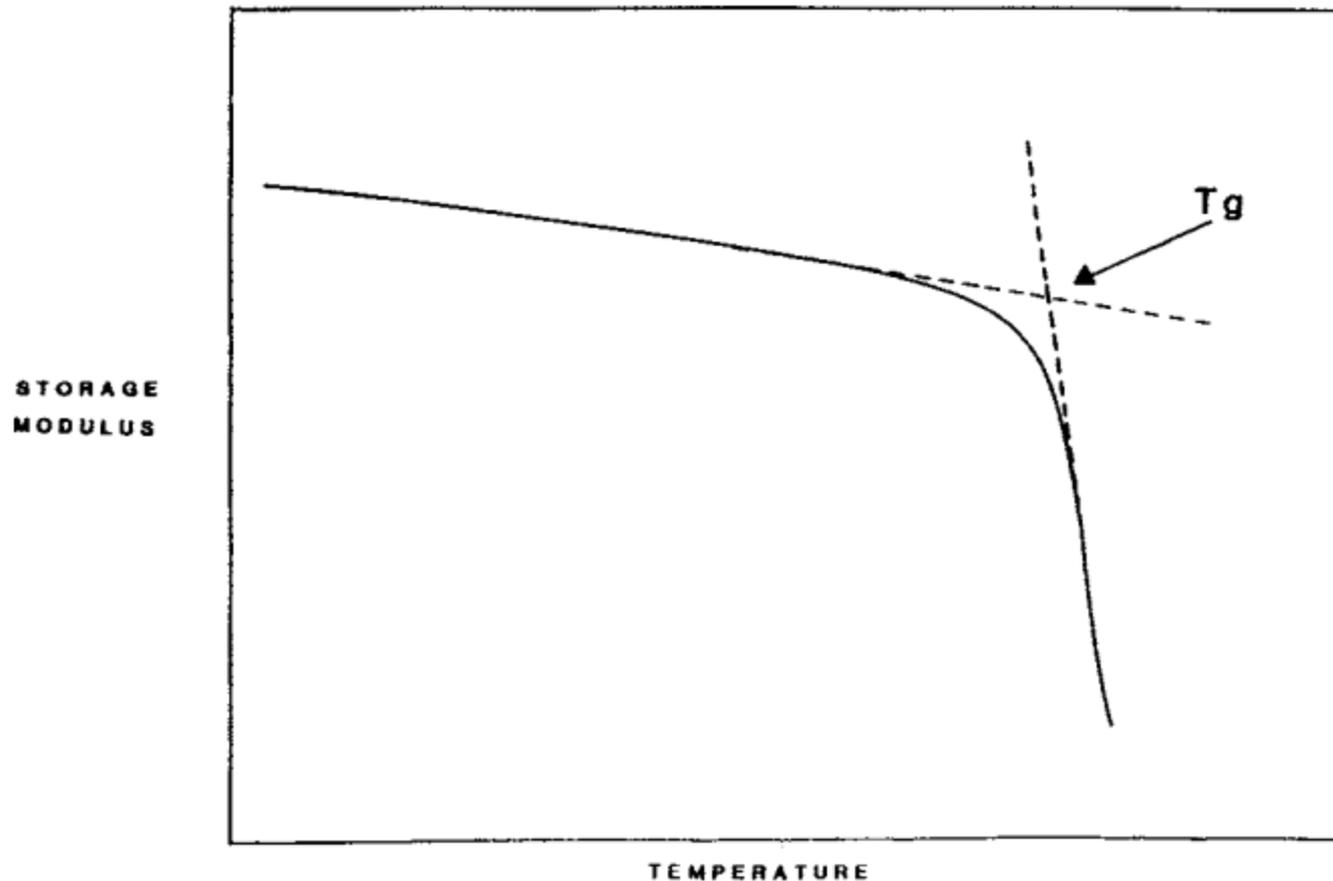
T_g (α) e relaxações secundárias (β,γ,δ, etc.,)



(6)	(5)	(4)	(3)	(2)	(1)
Local motions	Bend and stretch	Side groups	Gradual main chain	Large scale chain	Chain slippage



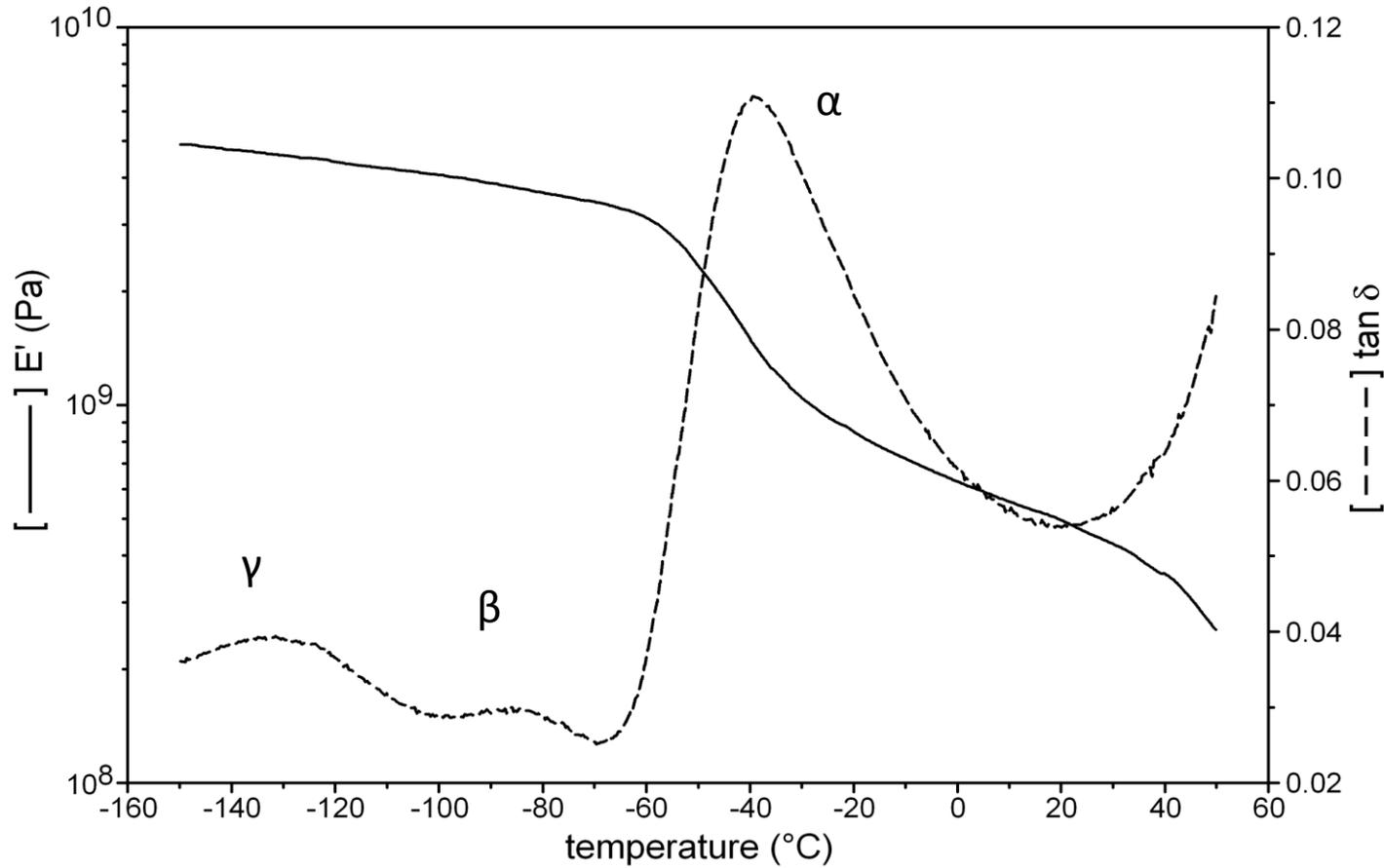
Gráfico do DMA



Definição de Tg segundo ASTM-E1640-09



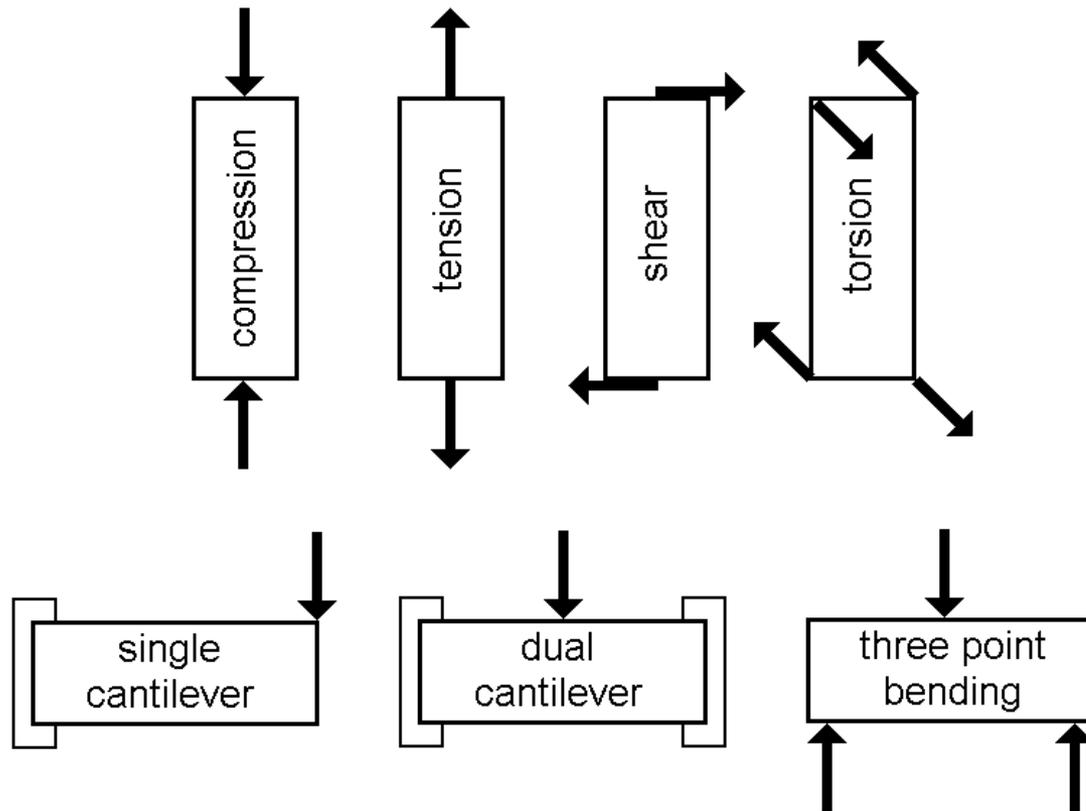
Gráfico do DMA



Perfil da Policaprolactona

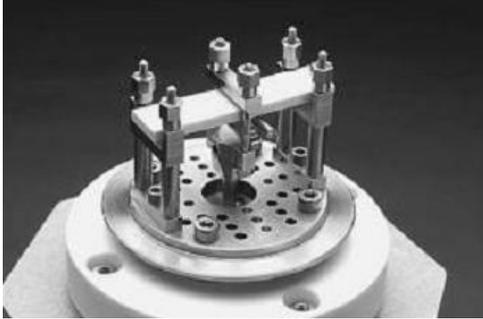


TIPOS DE ENSAIOS

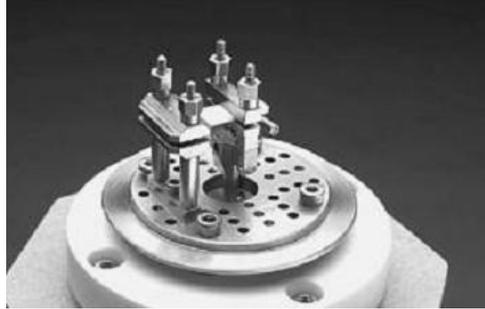




Suportes e amostra durante ensaio



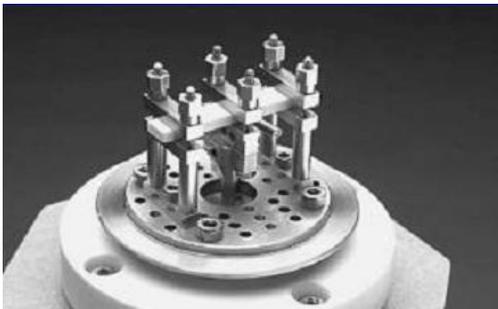
Three point
bending



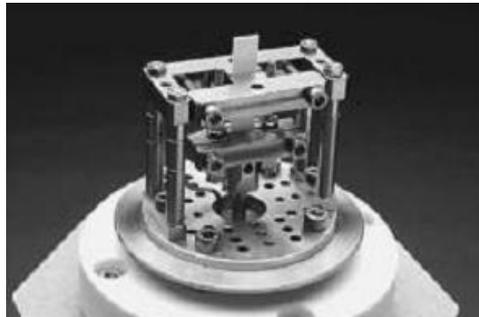
single cantilever



shear



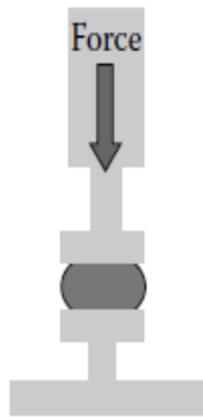
dual cantilever



tension

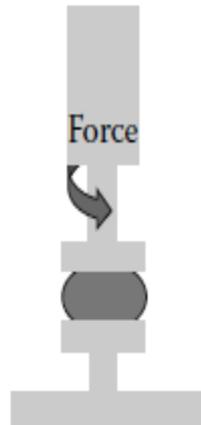


Controle de tensão e deformação



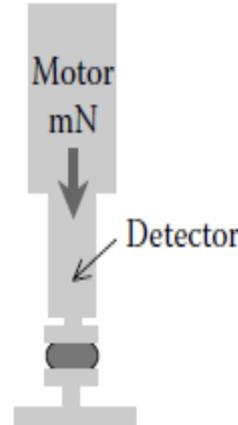
Force is axial along one axis of sample

(a)



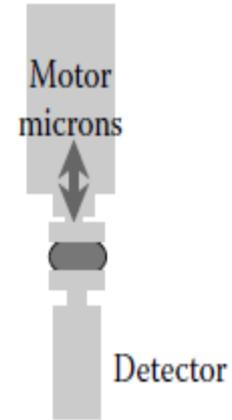
Force is applied torsionally to sample

(b)



The applied force is controlled

(c)



The applied deformation is controlled

(d)