



**José Reinas dos
Santos André**

**FLUÊNCIA DE POLÍMEROS – FENOMENOLOGIA E
MODELAÇÃO DINÂMICA MOLECULAR**

Dissertação Apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica do Dr. José Joaquim Costa Cruz Pinto, Professor Catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

o júri

presidente

Doutor João de Lemos Pinto,
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutor António José Boavida Correia Diogo,
Professor Associado do Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa

Doutor José Joaquim Costa Cruz Pinto,
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro (Orientador)

Doutor Jorge Ribeiro Frade,
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutor Joaquim Manuel Vieira,
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutor José Carlos Matias Celestino Gomes da Rocha,
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutor José António da Purificação Martins,
Professor Auxiliar da Escola de Engenharia da Universidade do Minho

agradecimentos

A realização deste trabalho não teria sido possível sem a colaboração de várias pessoas e instituições, às quais gostaria de manifestar o meu reconhecimento.

Os meus agradecimentos são dirigidos de maneira especial ao Professor Doutor José Joaquim Costa Cruz Pinto, do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, meu orientador científico, pela proposta do tema de investigação, pelo apoio, pelas sugestões, pelo entusiasmo e amizade que sempre me dispensou.

Agradeço ao Professor Doutor José Martins, do Departamento de Engenharia dos Polímeros da Universidade do Minho, pela colaboração prestada na realização dos ensaios de Análise Térmica Diferencial.

Encontro-me particularmente reconhecido ao Engenheiro José Barata, por me ter assegurado o serviço docente no Instituto Politécnico da Guarda, durante o período de dispensa de serviço docente.

Agradeço ao colega José Loureiro, do Departamento de Engenharia Mecânica da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico da Guarda, pela disponibilidade dispensada para efectuar o corte de alguns dos provetes com a Fresadora de Comando Numérico.

Agradeço a colaboração do encarregado de trabalhos, Engenheiro Miguel Rebelo e do técnico Joaquim Abreu, pela realização dos trabalhos oficiais de corte e preparação dos provetes.

Ao Instituto Politécnico da Guarda, é devido um agradecimento pela concessão de dispensa de serviço docente, bem como por todas facilidades concedidas durante a realização deste trabalho.

Agradeço à Universidade de Aveiro o suporte financeiro que permitiu a apresentação de comunicações no estrangeiro, a aquisição de equipamento informático, bem como as facilidades concedidas na utilização dos serviços da Biblioteca, nomeadamente na obtenção de artigos científicos.

Desejo dirigir também uma palavra de reconhecimento a todos os colegas e restantes elementos do Departamento de Engenharia Mecânica, de quem sempre recebi apoio e amizade.

Aos meus Pais agradeço todo o esforço que sempre fizeram por mim, a eles muito obrigado. Aos meus Irmãos, pelo apoio manifestado, deixo também aqui uma palavra de agradecimento.

Por fim, agradeço à minha esposa, Raquel, e às minhas filhas, Cláudia e Filipa, pelo apoio e paciência demonstrados durante o desenvolvimento do trabalho.

Trabalho co-financiado pela Medida 5/Ação 5.3 – Formação Avançada de Docentes no Ensino Superior, Concurso Público 4/5.3/PRODEP/2000 – Doutoramentos.

dedicatória

Aos meus Pais

À Raquel

À Cláudia e à Filipa.

resumo

No presente trabalho, foram desenvolvidos modelos dinâmicos moleculares para prever a susceptibilidade mecânica não linear à fluência em função da temperatura e da tensão, válidos para polímeros amorfos e semi-cristalinos, cujos parâmetros são interpretáveis fisicamente, e feita a sua comparação com o comportamento experimental dos dois tipos de polímeros.

No sentido de fazer a sua avaliação, foram realizados ensaios de fluência a três temperaturas – 30, 40 e 50 °C - e cinco níveis de tensão – 10, 16, 20, 25 e 32 MPa com dois polímeros amorfos (PMMA e PC) e, nos casos dos dois polímeros semi-cristalinos, 1, 2, 4, 6 e 8 MPa (PE-UHMW), e 2, 4, 6, 8 e 10 MPa (PP).

Os modelos analíticos concebidos, baseados em conceitos de dinâmica molecular não simulativa, contemplam a existência de uma distribuição log-normal truncada dos tempos de retardamento, de tal modo que são determinados quantitativamente os tempos de retardamento mínimo (τ_1) e médio (τ^*), em função da temperatura e da tensão para cada um dos materiais poliméricos objecto de estudo neste trabalho.

O deslocamento verificado pela aplicação dos modelos ora desenvolvidos dos espectros dos tempos de retardamento para tempos mais curtos, como consequência do aumento da temperatura e da tensão, está em consonância com os resultados de outros trabalhos descritos na literatura e com os resultados experimentais. Foi ainda detectada e quantificada uma alteração de forma (estreitamento) dos mesmos espectros com o aumento das mesmas duas variáveis operatórias.

Os ajustes dos modelos aos resultados experimentais são de boa qualidade, permitindo a determinação quantitativa dos vários parâmetros físicos. Assim, para o modelo final mais refinado – Modelo IIB - para cada temperatura e qualquer número de curvas a qualquer tensão, são sete os parâmetros envolvidos: b_0 , relacionado com a largura dos espectros dos tempos de retardamento, constante de um tempo mínimo, $\tau_{1,0}$, e constante de um

tempo médio, τ_0^* , de retardamento, relacionadas com aqueles tempos,

respectivamente τ_1 e τ^* , um volume de activação mínimo, β_1 , e um volume de activação médio, β^* , e ambas as susceptibilidades mecânicas assintóticas - a instantânea e a correspondente a tempos infinitamente longos.

Ao contrário da generalidade dos trabalhos referenciados na literatura, que são semi-empíricos, interpolativos e (limitadamente) extrapolativos, os modelos desenvolvidos neste trabalho são preditivos, bastando especificar o valor dos parâmetros físicos, previamente determinados para um conjunto limitado de valores da temperatura e da tensão, para descrever o comportamento da susceptibilidade mecânica à fluência de um dado polímero amorfo ou semi-cristalino.

abstract

In the present work, dynamic molecular models with physically interpretable parameters were developed to predict the non-linear creep compliance as a function of temperature and applied stress, for amorphous and semi-crystalline polymers, and they were compared with the experimental creep behaviour of both types of polymers.

To objectively evaluate the models, creep strain measurements were carried out at three temperatures – 30, 40 and 50 °C – and five tensile stress levels – 10, 16, 20, 25 and 32 MPa for two amorphous polymers (PMMA and PC) and, for two semi-crystalline polymers, 1, 2, 4, 6 and 8 MPa (PE-UHMW) and 2, 4, 6, 8 and 10 MPa (PP).

The analytical models developed, based on concepts of non-simulative molecular dynamics, account for a truncated log-normal retardation time distribution, such that a minimum (τ_1) and an average (τ^*) retardation time are quantitatively predicted, as functions of temperature and applied stress, for each of the materials studied.

The model-predicted shift of the retardation time spectra towards shorter times, when temperature or stress increases, is in agreement with other published results and our own experimental data. In addition, a clear change in the shape (width decrease) of the spectra has been identified and quantified, after increases in the same two operating variables.

The fit of the model predictions to the experimentally measured behaviour is of good quality, enabling quantitative estimates of the various physical parameters involved. Thus, for the most refined model developed so far – Model IIB – at each temperature, and for all five tensile stress levels experimentally tested, the number of parameters is seven: b_0 , related to the width of the retardation time spectrum, constants $\tau_{1,0}$ and τ_0^* of the minimum and average retardation times, a minimum, β_1 , and a average, β^* , activation volume, and both asymptotic creep compliances – the instantaneous and the long-term (infinite time) ones.

In contrast with most previously published works, which are semi-empirical, interpolative and (limitedly) extrapolative, the models developed here enable the prediction of the non-linear creep compliance of a given amorphous or semi-crystalline polymer, providing the values of the physical parameters have been experimentally determined, for a not too extensive set of temperature and applied stress values.

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo 1

- Figura 1.1** Evolução da deformação (ε) e da velocidade de deformação ($\dot{\varepsilon}$) em função do tempo para um ensaio de fluência. P – deformação primária; S – deformação secundária; T – deformação terciária.....4
- Figura 1.2** Módulo em função da temperatura para um polímero amorfo.....5
- Figura 1.3** Relação volume-temperatura para um polímero amorfo.....6
- Figura 1.4** Variação do módulo com a temperatura para um polímero semi-cristalino.....10
- Figura 1.5** Curvas isócronas para o HDPE.....16
- Figura 1.6** Obtenção de curvas de fluência a partir de ensaios de relaxação de tensões de curta duração.25
- Figura 1.7** Curvas da susceptibilidade mecânica à fluência para um polímero amorfo obtidas com diferentes tempos de envelhecimento, t_e [4].....28
- Figura 1.8** Diferentes curvas da susceptibilidade mecânica à fluência, D vs. $\log t$ [68]....36

Capítulo 2

- Figura 2.1** Andamento da susceptibilidade mecânica à fluência de materiais poliméricos com o tempo em função do grau de cristalinidade (X), da reticulação (N_c), e da massa molecular média (M).44
- Figura 2.2** Andamento do módulo de relaxação de materiais poliméricos com o tempo em função do grau de cristalinidade (X), da reticulação (N_c), e da massa molecular média (M)..... 45