

EFEITOS DE FATORES INTERNOS E

①

EXTERNOS QUE AFETAM O COMPORTAMENTO  
MECÂNICO DE POLÍMEROS.

FATORES EXTERNOS  $\Rightarrow$  NÃO ESTÃO LIGADOS

A ESTRUTURA QUÍMICA  
OU COMPOSIÇÃO DO POLÍMERO

- $t$ , •  $T$ , •  $P$ , • AMBIENTE QUÍMICO

FATORES INTERNOS  $\Rightarrow$  PRODUZEM MUDANÇAS NA  
ESTRUTURA FÍSICA E QUÍMICA  
AFETANDO O COMPORTAMENTO  
MECÂNICO.

- COMPOSIÇÃO QUÍMICA
- GRAU DE CRISTALINIDADE
- NATUREZA POLAR DE SUBSTITUÍNTES
- PESO MOLECULAR
- PRESENÇA DE DILUENTES (ÁGUA,  
MONÔMERO, PLASTIFICANTE)
- GRAU E EXTENSÃO DE  
COPOLIMERIZAÇÃO.

# 1 INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE ENSAIO (t)

(2)

v ↑ - DÚCTIL, + FRÁGIL  
 MÓDULO ↑

TENSÃO NO PONTO DE ESCOAMENTO ↑  
 ALONGAMENTO ↓

FIG 27

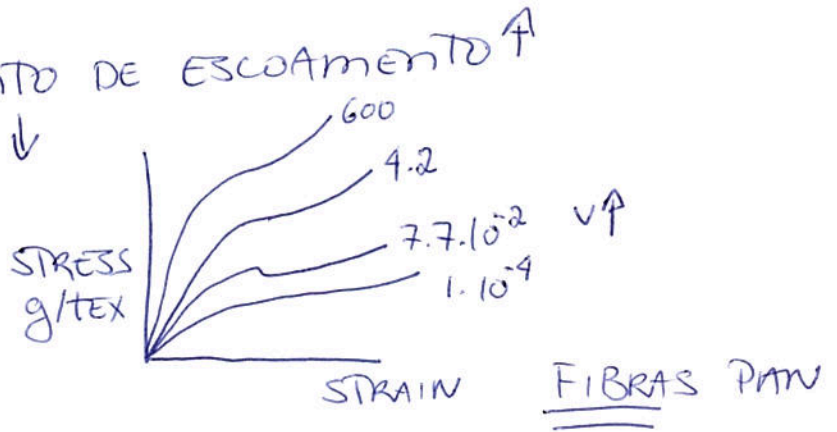
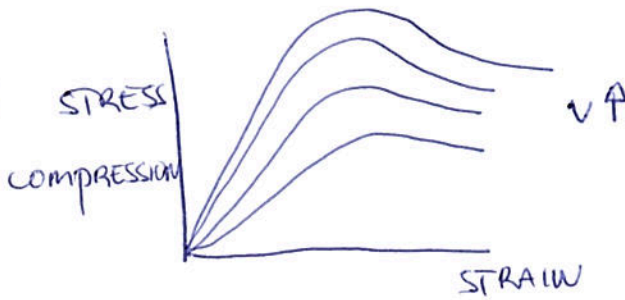


FIG 28



v ↑ DÚCTIL  
 PS em COMPRESSÃO

(1) MOSTRAR CORPOS DE PROVA DE PS em TRACÇÃO,  
 FRÁGIL  $\sigma$  ↓ SEM PONTO DE ESCOAMENTO  
 45,8%

OBS: v ↑ AITA, T ↑ ⇒ AMOLECIMENTO x FRAGILIDADE LOCAL (EFEITOS CONTRÁRIOS)

(in/min) v	AUMENTO T (°C)
2	11
5	16,5
10	18,2

TRACÇÃO DE PE  
 T ↑ PODE TER EFEITO MARCANTE  
 NO COMPORTAMENTO MECÂNICO  
 (CORPO DE PROVA GRAUATINHA)

## ② INFLUÊNCIA DA T

③

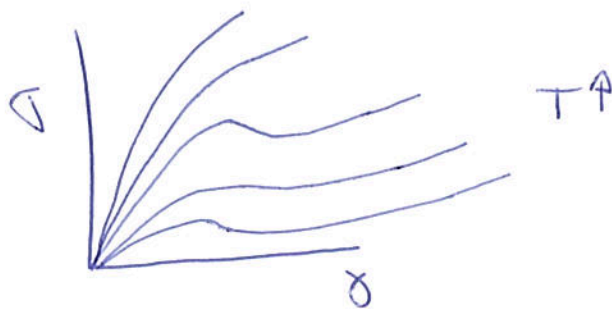
Polímeros TÊM AS PROPRIEDADES MECÂNICAS MUITO MAIS INFLUENCIADAS POR MUDANÇAS DE T DO QUE METAIS OU CERÂMICAS.

SE T↑ DE FORMA A PERMITIR A MOBILIDADE MOLECULAR A PARTIR DO ESTADO CONGELADO, PROCESSOS DE RELAXAÇÃO TORNAM-SE SIGNIFICATIVOS E O MÓDULO CAI MARCADAMENTE.

CASO CONTRÁRIO (SE NÃO OCORRE PROCESSO DE RELAXAÇÃO MOLECULAR INTERNO À ESTRUTURA), O MÓDULO DECRESCERÁ LENTAMENTE COM O AUMENTO DE T. (DEVIDO À EXPANSÃO TÉRMICA QUE SEPARA OS ÁTOMOS REDUZINDO AS FORÇAS INTERMOLECULARES).

T↑ COEFICIENTE ANGULAR DE  $\sigma \times \delta$  CAI  
PONTO DE ESCOAMENTO CAI  
ESCOAMENTO SE TORNA MAIS PRONUNCIADO  
POLÍMERO SE TORNA MAIS DÚCTIL

(6) FIG 29

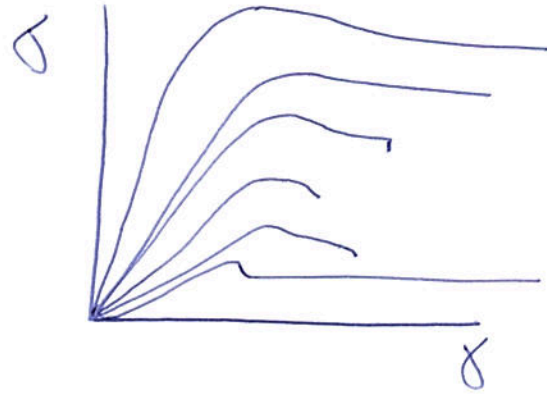


### ③ INFLUÊNCIA DA PRESSÃO

④

P EXERCE GRANDE EFEITO NO COMPORTAMENTO MECÂNICO E NO TIPO DA CURVA  $\sigma \times \epsilon$ . (DEPENDE DO POLÍMERO)

FIG 30  
PVC  
(AMORFO)



ALONGAMENTO  $\uparrow$ , PA  
MÓDULO  $\uparrow$

PA  $\uparrow$

FRAGILIZA COM PA  
ALONGAMENTO  $\downarrow$   
MÓDULO  $\uparrow$

(FRÁGEIS)  
PS E POLÍMIDA SOFREM UMA TRANSIÇÃO FRÁGIL-DÚCTIL QUANDO PA, ACIMA DE UM VALOR CRÍTICO. ESTE COMPORTAMENTO É SEMELHANTE AO DO MÁRMORE

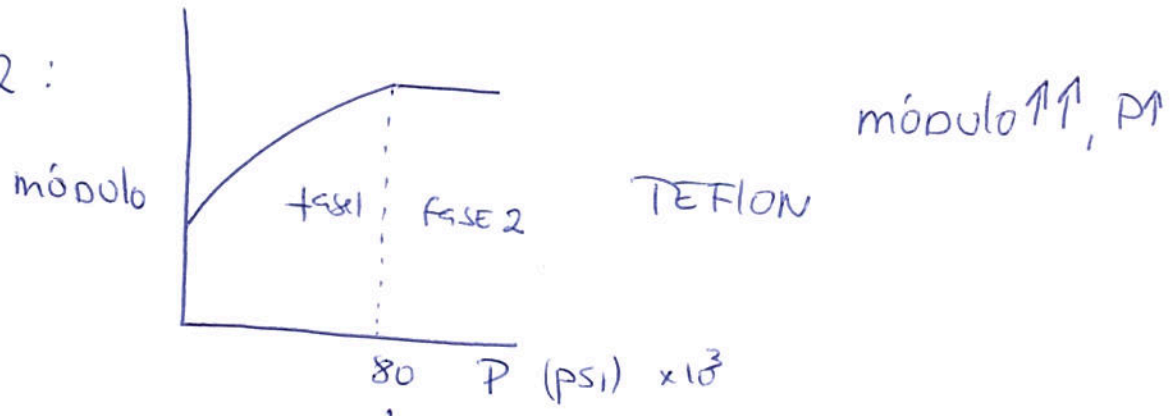
EM POLÍMEROS QUE APRESENTAM ESCOAMENTO A FRIO À  $P_{atm}$ , PA E O ESCOAMENTO É RESTRINGIDO,  $\epsilon \downarrow$ . (PE, PP)



PA  $\Rightarrow$  VOLUME LIVRE  $\downarrow$ , MOBILIDADE MOLECULAR  $\downarrow$   
PA  $\Rightarrow$  TRANSIÇÕES DE RELAXAÇÃO SÃO DESLOCADAS PARA T MAIORES.

(L) PA EQUIVALE A T  $\downarrow$

FIG 32 :



módulo ↑↑, P ↑

↳ MUDANÇA DE FASE INDUZIDA POR P

$$E(P) = E_0 + mP$$

m - PARÂMETRO EXPERIMENTAL (COEFICIENTE ANGULAR DA CURVA MÓDULO x P) EXPR.

$$m = \frac{2(5 - 4\nu_0)(1 - \nu_0)}{TEÓRICO}$$

$\nu_0$  - RAZÃO DE POISSON

	$\nu_0$	m TEÓRICO	m EXP
TEFLON	0.45	3.5	3.3
PC	0.38	4.3	4.1
PVC	0.40	4.0	3.2
PE	0.34	4.8	4.1
PP	0.32	5.1	4.1

#### ④ INFLUÊNCIA DE RADIAÇÃO.

RADIAÇÕES  $\gamma$ , FEIXE DE ELÉTRONS, NEUTRONS TÊM ENERGIA >> QUE A ENERGIA DE ATIVAÇÃO DE REAÇÕES QUÍMICAS  
 (↳) OCORREM MUDANÇAS QUÍMICAS => MUDANÇAS NO COMPORTAMENTO MECÂNICO.

RADIAÇÕES • QUEBRAM LIGAÇÕES C-C => PM ↓ (PP)  
 • CAUSAM RETICULAÇÃO => PMA (PEAD)  
 • ALTERAÇÃO DA CRISTALINIDADE EM POLÍMEROS SEMI-CRISTALINOS => ~~impedida~~ ~~mesmo~~  
 DORNA DE CRISTALINIDADE (CRISTAIS DEFECTIVOS APARECEM Tm il.)

## POLIETILENO (PEAD).

(6)

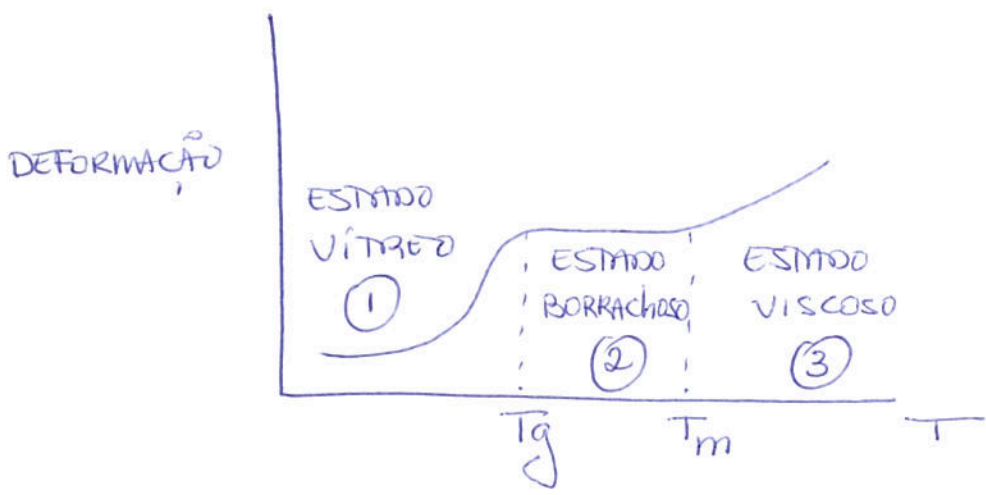
- RETICULAÇÃO  $\propto$  DOSE DE RADIAÇÃO
- MÓDULO ELÁSTICO  $\downarrow$ , RADIAÇÃO  $\uparrow$  (GRAU DE CRISTALINIDADE CAI, (DEFEITOS EM CRISTAIS))
- $T_m \downarrow$ , RADIAÇÃO  $\uparrow$  (DEFEITOS NOS CRISTAIS).

SE A DOSE DE RADIAÇÃO  $\uparrow$ , O POLÍMERO FICA MAIS RÍGIDO POIS A RETICULAÇÃO É MAIOR QUE O EFEITO DA QUEDA DA CRISTALINIDADE.

## TEFLON

RADIAÇÃO  $\uparrow$ , MÓDULO  $\uparrow$ ,  $\rho \uparrow$   
 $\Rightarrow$  OCORRE PREFERENCIALMENTE A CISAÇÃO DE CADEIAS (PMI) EM VEZ DA RETICULAÇÃO E NESSE CASO A CRISTALINIDADE  $\uparrow$ .  
O PMI DO TEFLON É SEMPRE MUITO ALTO, O QUE IMPEDE UM EMPACOTAMENTO MAIOR (ALTA CRISTALINIDADE).

POLÍMEROS COM ANÉIS AROMÁTICOS EM SUA ESTRUTURA SÃO MAIS RESISTENTES À RADIAÇÃO.  
(POLIIMIDA, PS)



- ① NEM AS MACROMOLÉCULAS NEM SEUS SEGMENTOS PODEM ALTERAR SEUS ARRANJOS RELATIVOS SOB AÇÃO DO MOVIMENTO TÉRMICO.
- ② A ENERGIA DOS MOVIMENTOS TÉRMICOS É SUFICIENTE PARA SOBREPOR AS FORÇAS DE INTERAÇÃO ENTRE SEGMENTOS DE CADEIAS. AS MACROMOLÉCULAS ENOVELADAS SÃO CAPAZES DE ESTIRAMENTO SOB A AÇÃO DE FORÇAS EXTERNAS E DE NOVO ENOVELAMENTO (DEFORMAÇÕES REVERSÍVEIS)
- ③ O DESLOCAMENTO DE SEGMENTOS DE CADEIA E DAS MACROMOLÉCULAS COMO UM TODO OCORREM POIS A MOBILIDADE MOLECULAR É ALTA (ENERGIA TÉRMICA ALTA). OCORREM DEFORMAÇÕES REVERSÍVEIS E IRREVERSÍVEIS (DESLOCAMENTO DE CADEIAS UMAS SOBRE AS OUTRAS).

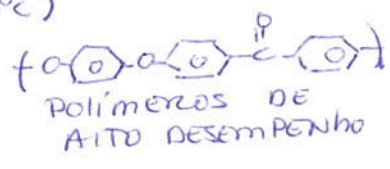
A DIFERENÇA DOS ESTADOS FÍSICOS DE POLÍMEROS É DEVIDO À DIFERENÇA DE MOBILIDADE DOS SEGMENTOS DE CADEIA E DAS MACROMOLÉCULAS COMO UM TODO.

# 5) INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA QUÍMICA

A Tg e a Tm de um polímero dão informações sobre a estrutura do material:

Alta Tg  $\Rightarrow$  RÍGIDO À T<sub>amb</sub>  $\Rightarrow$  ALTO MÓDULO ELÁSTICO

- POLARIDADE (PVC, Tg 82°C/273°C; TEFLON Tg 127°C/327°C)
- RIGIDEZ DA CADEIA PRINCIPAL (PEEK 143°C/334°C)
- CADEIAS LATERAIS VOLUMOSAS E RÍGIDAS  
PS, ~~PIA~~

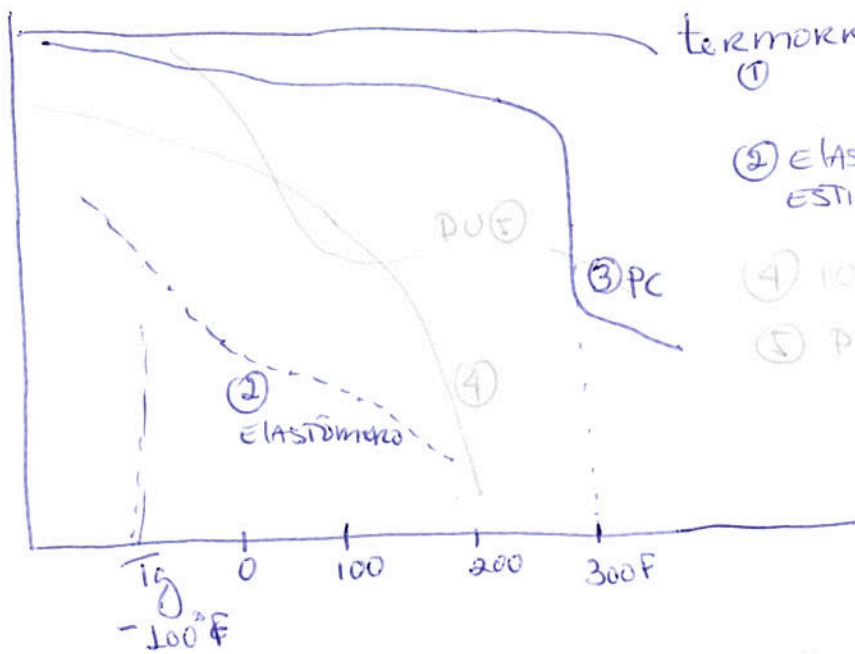


- Tg ↓
- FLEXIBILIDADE DA CADEIA PRINCIPAL (PEAD - 120/135°C; PP - 18/165°C)
  - PRESENÇA DE SIMETRIA (PVDC - 17°C/210°C; PVDF - 40°C/200°C)
  - CADEIAS LATERAIS FLEXÍVEIS (PEBD); METILACETILAC PROPILAC OCTILAC  $\Rightarrow$  Tg e Tm ↓  
SE CRISTALIZAR A CADEIA LATERAL Tg ↓
  - PLASTIFICANTES



FIG 33

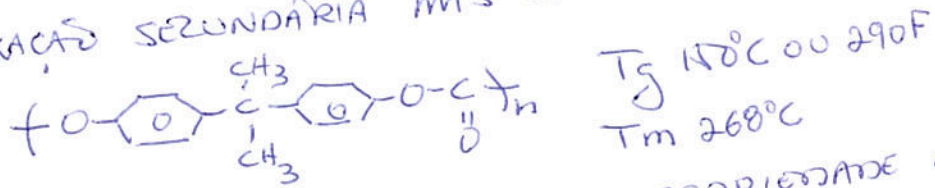
módulo de cisalhamento



- ① termoplástico = etc
- ② ELASTÔMERO ESTIRENO/BUTADIENO
- ④ IONÔMERO
- ⑤ PU

② elastômero ESTIRENO-BUTADIENO TEM QUEDA MARCANTE DE MÓDULO NA REGIÃO DE  $T_g$  (-100°F) E DEPOIS O MÓDULO FICA NA FAIXA DO MÓDULO DE BORRACHAS.

③ PC, AMORFO EM -100°F O MÓDULO CAI LIGEIRAMENTE DEVIDO À RELAXAÇÃO SECUNDÁRIA MAS SE MANTÉM ALTO ATÉ  $T_g$  (290°F)



RESISTÊNCIA AO IMPACTO ⇒ PROPRIEDADE MARCANTE ABAIXO DE  $T_g$  ⇒ TRANSIÇÃO SECUNDÁRIA.

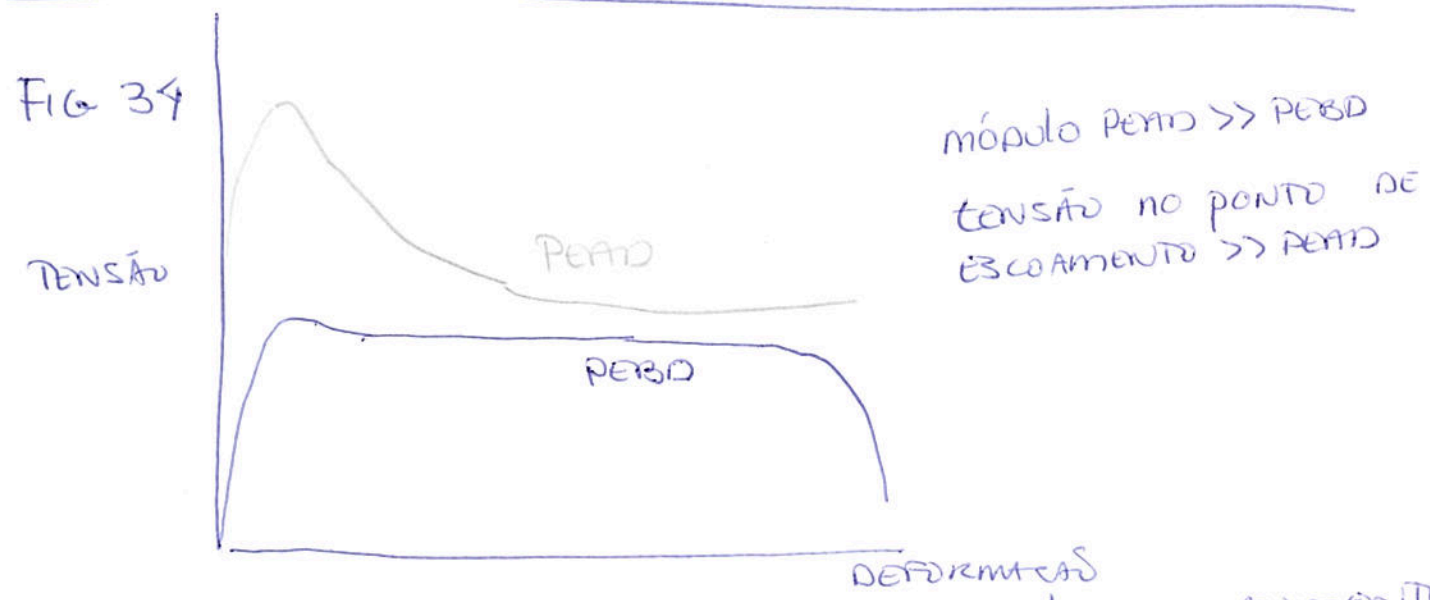
④ e ⑤ IONÔMERO E O POLIURETANO TEM FAIXA DE MÓDULO ENTRE O DA BORRACHA E DO TERMOPLÁSTICO À  $T_{AMB}$  (77°F). O IONÔMERO TEM UMA ESTRUTURA EM REDE COMO O TERMOPLÁSTICO (COMO CRISTAL INORGÂNICO) ONDE FORÇAS MOLECULARES IÔNICAS SURTEM DEVIDO À ATRAÇÃO DE ÍONS  $Na^+$  E ÍONS NEGATIVOS LIGADOS NAS CADEIAS LATERAIS. NO PU, AS LIGAÇÕES H INTERMOLECULARES (NCO) FORNECEM COESÃO ENTRE AS CADEIAS

# 6) INFLUÊNCIA DA CRISTALINIDADE

(10)

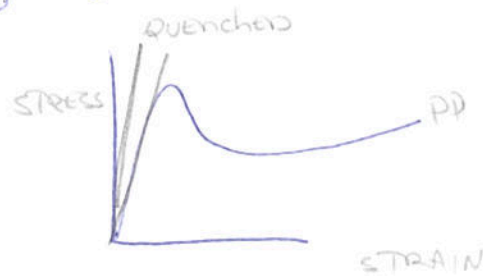
GRAU DE CRISTALINIDADE ↑, MÓDULO, RESISTÊNCIA NO PONTO DE ESCOAMENTO E DUREZA ↑.

PROPRIEDADE	TIPO 1	TIPO 2	TIPO 3
DENSIDADE	0.910-0.925	0.926-0.940	0.941-0.965
RES. TRACAD (psi)	600-2300	1200-3500	3100-5500
MÓDULO FLEXÃO (psi · 10 <sup>3</sup> )	8-60	60-115	100-260
DUREZA ROCKWELL D	41-48	50-60	60-70



PP E PE TÊM MÓDULO AUMENTADO COM O AUMENTO DA DENSIDADE.

ANNEALING  
RESFRIAMENTO LENTO ⇒ ρ ↑ ⇒ módulo ↑.

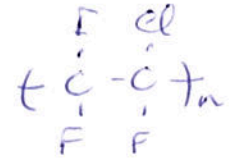
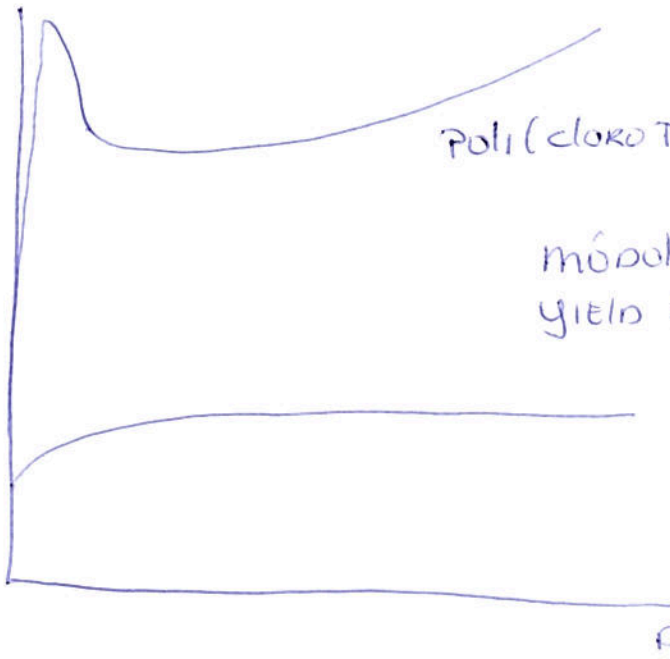


### (7) INFLUÊNCIA DE SUBSTITUINTES POLARES.

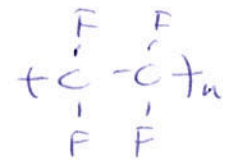


FIG 35

TENSÃO



+ POLAR



TEFLON

DEF.

### (8) INFLUÊNCIA DO PESO MOLECULAR

$PM \uparrow, T_g \uparrow$  RAPIDAMENTE PARA BAIXOS PM E DEPOIS  $T_g \approx cte.$   
(VALOR CRÍTICO DE PM)

Ex: PS 30.000 - 60.000 (PM CRÍTICO)

$\hookrightarrow PM \ll$  PLÁSTICO DE POLIADICÃO PL APLICAÇÕES.

ASSIM, PM NÃO TEM EFEITO NO MÓDULO OU NA TENSÃO  
NO PONTO DE ESCOAMENTO PARA POLÍMEROS DE PM USUAIS.

$PM \uparrow$  RESISTÊNCIA À TRACÇÃO  $\uparrow$   
ALONGAMENTO  $\uparrow$   
RESISTÊNCIA AO IMPACTO  $\uparrow$  } SÃO AFETADOS

### 9) INFLUÊNCIA DE ÁGUA E MONÔMEROS

QUANDO O POLÍMERO NÃO TEM AFINIDADE PELA ÁGUA, AS PROPRIEDADES MECÂNICAS NÃO SE ALTERAM COM A UMIDADE. (PS, TETLON, PE, PP).

NYLONS, POLIURETANOS E PLÁSTICOS CELULÓSICOS ONDE AS FORÇAS DE H CONTRIBUEM PARA A COESÃO INTERMOLECULAR, A ÁGUA PODE TER GRANDE INFLUÊNCIA NAS PROPRIEDADES.

nylon 6,6	0.2% H <sub>2</sub> O	2.5% H <sub>2</sub> O
TENSILE STRENGTH (psi)	11.800	11.200
ELONGATION BREAK (%)	60	300
YIELD STRENGTH (%)	5	25
FLEXURAL MODULUS (psi)	410.000	175.000

ÁGUA ATUA COMO PLASTIFICANTE NO NYLON, REDUZ AS FORÇAS DE INTERAÇÃO DAS LIGAÇÕES HIDROGÊNIO DA AMIDA.

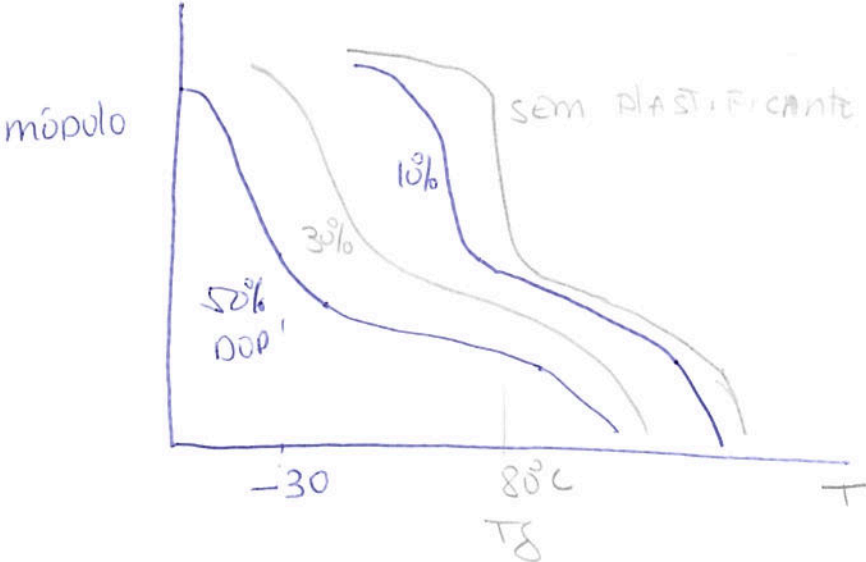
FIG 36      ÁGUA ou METANOL  
TRANSIÇÃO NO MÓDULO ↓↓  
NYLON SEZO 350K

PRESENÇA DE MONÔMERO RESIDUAL ATUA TAMBÉM COMO PLASTIFICANTE. (ÁGUA O EFEITO É MAIOR).

10 EFEITO DE PLASTIFICANTE

PLASTIFICANTE => REDUZ  $\mu$  E MELHORA A PROCESSABILIDADE.

FIG 37 (FTALATO DE DIOCTILA) - DOP



$T_g \downarrow$  c/ PLASTIFICANTE

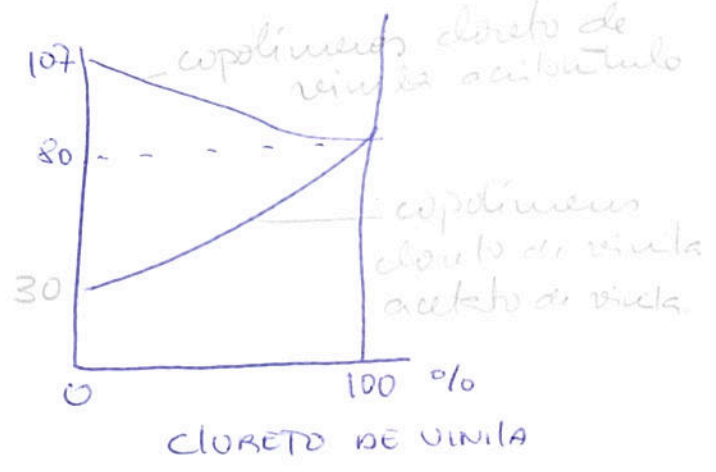
11 EFEITO DA COPOLIMERIZAÇÃO.

NO COPOLÍMERO A  $T_g$  DEPENDE DA % DOS COMONÔMEROS.

ACETATO DE VINILA + CLORETO DE VINILA

Polímero	$T_g$ (°C)
PVA	30
Copolímeros	
PVC	80
copolímeros	
PAN	107

FIG 38



BLendas

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}}$$