

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTUDO EXPERIMENTAL DE PROCESSOS TERMODINÂMICOS
IRREVERSÍVEIS EM POLÍMEROS SEMICRISTALINOS
DEFORMADOS**

IRENE TERESINHA SANTOS GARCIA

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul para a obtenção do título de Mestre em Química.

Porto Alegre, novembro de 1995.

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação em Química da UFRGS.

Orientador: Dimitrios Samios

Doutor em Físico-Química

Universidade de Bielefeld - RFA

Banca Examinadora:

Dr. Altair Sória Pereira

Escola de Engenharia - UFRGS

Dra. Denise Schermann Azambuja

Instituto de Química - UFRGS

Dr. Eduardo Antônio Pinheiro

Instituto de Química - UFSC

O trabalho descrito nesta dissertação foi realizado entre novembro de 1992 e setembro 1995 no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a orientação do professor Dr. Dimitrios Samios, essencialmente pela autora salvo algumas tarefas relacionadas nos agradecimentos. O trabalho teve apoio da CAPES que concedeu bolsa de estudo.

Irene Teresinha Santos Garcia

Ao meu filho Renan e
aos manos Ivone e Valdir
com todo amor que houver nesta vida...

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Dr. Dimitrios Samios agradeço por deixar seus orientados livres, por respeitar suas idéias e por acreditar neles sempre.

Ao grande Ricardo Michel pela generosidade de compartilhar seus conhecimentos e pela amizade.

À colega Silvia Castiglia pela disponibilidade de compartilhar seus conhecimentos computacionais e pelo apoio espiritual.

Ao Paulo Machado da Polisul pelas análises de GPC realizadas.

À Simone Plentz pelas análises de infravermelho.

À Viviani M. Hammel, Carlos Bergmann, Paulo Aguiar pela ajuda na moldagem das amostras.

Ao Dr. João A. Jornada e aos colegas Clóvis, Kátia e Stefânia por facilitarem o uso da prensa hidráulica.

Ao Paulo Roberto Brenner pela incansável e agradável companhia.

Ao Sr. Otelo Machado pela realização das análises de Raios X.

Aos professores Altair Pereira, Clara Bicca, Marcos Villetti e Marli Jacobi pelas discussões e sugestões.

Ao César Gimenez pelo programa usado no ajuste das curvas de raios X.

Aos colegas Ana, Alexsandra, Carmen, Freddy, Hubert, Maria Inez, Isabel, Martha e Nádia pelo apoio.

Aos amigos Flávio, Paulo, Rejane e Rosa Maria pelo carinho de sempre.

Ao Javier por todas as horas compartilhadas.

Ao Ivan pelos passeios, pelos bons e maus conselhos, etc...

OBSERVAÇÃO

Partes deste trabalho foram apresentadas:

- Lima, M. F., Garcia, I. T. S., Samios, D.

"Deformation of Semicrystalline Polymers Studied Through X-Ray Diffraction and Thermal Analysis Techniques"

2º Simpósio Íbero-Americano de Polímeros . 4º Simpósio Latino-Americano de Polímeros. 6º Colóquio Internacional de Macromoléculas.

Resumos. vol. 1, p. 294-296.

Gramado, Setembro, 1994.

- Samios, D., Lima, M. F. S., Garcia, I. T. S.

"Aspectos Morfológicos em Sistemas Semicristalinos Plasticamente Deformados - Uma Abordagem Teórica e Experimental"

XXXIV Congresso Brasileiro de Química - Resumos. Q7 e Q9 267

Porto Alegre, Outubro, 1994.

- Lima, M. F. S., Garcia, I. T. S., Samios, D.

"Polímeros Semicristalinos: Caracterização de Propriedades Via Difração de Raios X, Densimetria e Análise Térmica"

11^o CBECIMAT

Anais. p. 1121 - 1124.

Águas de São Pedro, Dezembro, 1994.

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS UTILIZADOS

T_g : temperatura de transição vítrea

T_m : temperatura de fusão cristalina

PE : polietileno

PEAD: polietileno de alta densidade

PVF₂ : poli (1,1-difluoreteno) ou polifluoreto de vinilideno

PET : polietileno tereftalato

PP : polipropileno

h: constante de Planck

ΔG : variação da energia livre de Gibbs

ΔF : variação da energia livre de Helmholtz

ΔH_m : variação da entalpia de fusão cristalina

DSC: calorimetria diferencial de varredura

TMA: análise termomecânica

ρ : função distribuição

dS: variação global de entropia do sistema

$d_e S$: variação de entropia devido às trocas térmicas com o meio

$d_i S$: produção de entropia

$\sigma(S)$: produção de entropia por unidade de volume

J_k : fluxo generalizado

X_k : força generalizada

C_p : capacidade térmica a pressão constante

C_v : capacidade térmica a volume constante

c_p : capacidade térmica específica a pressão constante

c_v : capacidade térmica específica a volume constante

Θ_D : temperatura característica de Debye

\vec{K} : vetor de onda

ε_i : energia do nível i

E : energia média do sistema

d : distância entre dois pontos da rede

ν : frequência

λ : comprimento de onda

V : volume

c_t : velocidade de propagação de ondas transversais

c_l : velocidade de propagação de ondas longitudinais

k : constante de Boltzmann

α_v : coeficiente de expansão térmica volumétrica

α_l : coeficiente de expansão térmica linear

β : coeficiente de compressibilidade isotérmica

σ : tensão aplicada

γ : deformação

η : viscosidade

m : massa

dw : trabalho realizado

dq_α : calor transferido por convecção

dq_k : calor transferido por condução

τ : tempo de relaxação

ξ : variável de relaxação

\bar{M}_n : massa molecular numérica média

\bar{M}_w : massa molecular ponderal média

ϕ : velocidade de aquecimento

L: dimensão linear

D_z , D_x e D_y : deformação percentual ao longo dos eixos Z, X e Y respectivamente.

δ_x : desvio padrão das medidas de deformação percentual em relação ao eixo X

δ_y : desvio padrão das medidas de deformação percentual em relação ao eixo Y

δ_z : desvio padrão das medidas de deformação percentual em relação ao eixo Z

f: fator de espalhamento atômico

D: função de Debye - Waller

ÍNDICE GERAL

AGRADECIMENTOS.....	V
OBSERVAÇÃO	VI
ABREVIATURAS E SÍMBOLOS UTILIZADOS	VII
ÍNDICE GERAL.....	X
ÍNDICE DE TABELAS.....	XIII
ÍNDICE DE FIGURAS	XV
RESUMO	XVII
ABSTRACT	XIX
1 - INTRODUÇÃO.....	1
2 - TERMODINÂMICA DE PROCESSOS.....	7
2.1 - PROCESSOS REVERSÍVEIS.....	9
2.2 - PROCESSOS IRREVERSÍVEIS.....	10
2.2.1 - <i>Distinção entre processos reversíveis e processos irreversíveis</i>	12
2.2.2 - <i>Balanço de entropia em sistemas contínuos submetidos a processos irreversíveis</i>	14
3 - PROPRIEDADES TÉRMICAS EM MATERIAIS POLIMÉRICOS	18
3.1 - CAPACIDADE TÉRMICA DE POLÍMEROS:.....	18

3.1.1 - Capacidade térmica para o Cristal de Debye	20
3.1.2 - Capacidade térmica em polímeros: emprego da Teoria de Brillouin.....	30
3.2 - EXPANSÃO TÉRMICA EM MATERIAIS POLIMÉRICOS	32
4 - PROCESSO DE DEFORMAÇÃO EM POLÍMEROS SEMICRISTALINOS	35
4.1 - COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICO.....	35
4.2 - PROCESSO DE DEFORMAÇÃO MECÂNICA DOS SISTEMAS POLIMÉRICOS	38
4.2.1 - Mecanismos da deformação em polímeros semicristalinos	38
4.2.2 - Principais modos de deformação.....	39
4.3 - TERMODINÂMICA DA DEFORMAÇÃO DE POLÍMEROS SEMICRISTALINOS	42
5 - PROCESSO DE RELAXAÇÃO	46
6 - METODOLOGIA EMPREGADA	51
6.1 - MATERIAIS UTILIZADOS	51
6.1.1 - Polietileno.....	51
6.1.2 - Polifluoreto de vinilideno.....	55
6.1.3 - Características dos materiais utilizados	59
6.2 - EQUIPAMENTOS UTILIZADOS.....	60
6.3 - PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS	61
6.4 - DEFORMAÇÃO PLANA POR COMPRESSÃO.....	62
6.5 - DEFORMAÇÃO E ANÁLISE DIMENSIONAL	63
6.6 - ANÁLISE TERMOMECÂNICA	64
6.7 - DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE TÉRMICA A PRESSÃO CONSTANTE	65
6.8 - DETERMINAÇÃO DO GRAU DE CRISTALINIDADE POR DSC.....	66
6.9 - DETERMINAÇÃO DE DENSIDADE.....	67
6.10 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	67
7 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	69
7.1 - DEFORMAÇÃO E ANÁLISE DIMENSIONAL	69

7.2 - ANÁLISE TERMOMECÂNICA	73
7.3 - DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE TÉRMICA A PRESSÃO CONSTANTE	85
7.4 - DETERMINAÇÃO DO GRAU DE CRISTALINIDADE POR DSC.....	90
7.5 - DETERMINAÇÃO DE DENSIDADE.....	92
7.6 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	92
8 - CONCLUSÕES	100
9 - SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO TRABALHO.....	103
BIBLIOGRAFIA.....	105
APÊNDICE A: PRINCÍPIO DAS TÉCNICAS UTILIZADAS	110
A.1 - ANÁLISE TÉRMICA.....	110
<i>A.1.1 - Análise termomecânica.....</i>	<i>111</i>
<i>A.1.2 - Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....</i>	<i>113</i>
A.2 - DENSIMETRIA	116
A.3 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	118
A.3.1 - Geração e propriedades dos raios X.....	118
A.3.2 - Equipamento usado na difratometria - método do pó.....	122
APÊNDICE B.....	127
APÊNDICE C.....	129
C.1 - PEAD	129
C.2 - PVF ₂	129
APÊNDICE D	130

ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela 4.1: Modelos fenomenológicos para o comportamento idealizado da matéria:</i>	36
<i>Tabela 6.1: Características das estruturas cristalinas do PVF₂:</i>	57
<i>Tabela 7.1. Variação dimensional com a pressão para o PEAD.</i>	70
<i>Tabela 7.2: Variação dimensional com a pressão para o PVF₂.</i>	72
<i>Tabela 7.3: Valores de coeficiente de expansão térmica linear nos diferentes ciclos varredura para o PEAD não deformado.</i>	78
<i>Tabela 7.4: Valores de coeficiente de expansão térmica linear nos diferentes ciclos de varredura para o PEAD após ter sido submetido à pressão de 185 MPa.</i>	78
<i>Tabela 7.5: Valores de coeficiente de expansão térmica linear nos diferentes ciclos de varredura para o PEAD após ter sido submetido à pressão de 370 MPa.</i>	79
<i>Tabela 7.6: Valores de coeficiente de expansão térmica linear nos diferentes ciclos de varredura para o PEAD após ter sido submetido à pressão de 925 MPa.</i>	79
<i>Tabela 7.7: Valores de coeficiente de expansão térmica linear nos diferentes ciclos de varredura para o PVF₂ não deformado.</i>	83
<i>Tabela 7.8: Valores de coeficiente de expansão térmica linear nos diferentes ciclos de varredura para o PVF₂ após ter sido submetido à pressão de 185 MPa.</i>	83
<i>Tabela 7.9: Valores de coeficiente de expansão térmica linear nos diferentes ciclos de varredura para o PVF₂ após ter sido submetido à pressão de 370 MPa.</i>	84
<i>Tabela 7.10: Valores de coeficiente de expansão térmica linear nos diferentes ciclos de varredura para o PVF₂ após ter sido submetido à pressão de 1110 MPa.</i>	84
<i>Tabela 7.11: Coeficientes para o cálculo de c_p através da expressão 7.1</i>	86
<i>Tabela 7.12: Coeficientes para o cálculo de c_p através da expressão 7.1 para o PVF₂.</i>	86

<i>Tabela 7.13: Cristalinidade do PEAD obtida de medidas de DSC.....</i>	<i>91</i>
<i>Tabela 7.14: Cristalinidade do PVF₂ obtida por medidas de DSC.....</i>	<i>91</i>
<i>Tabela 7.15: Densidade do PEAD.</i>	<i>92</i>
<i>Tabela 7.16: Densidade do PVF₂.</i>	<i>92</i>
<i>Tabela 7.17: “Grau de cristalinidade” em função da Pressão aplicada para o PEAD.</i>	<i>95</i>
<i>Tabela 7.18: PEAD não deformado: parâmetros obtidos a partir dos Difrátogramas de Raios X.....</i>	<i>96</i>
<i>Tabela 7.19: PEAD 370 MPa: parâmetros normalizados em relação ao PEAD não deformado.</i>	<i>97</i>
<i>Tabela 7.20: PEAD 925 MPa : parâmetros normalizados em relação ao PEAD não deformado.</i>	<i>97</i>
<i>Tabela 7.21: PVF₂ não deformado: parâmetros a partir dos Difrátogramas de Raios X.....</i>	<i>98</i>
<i>Tabela 7.22: PVF₂ 185 MPa: parâmetros normalizados em relação ao PVF₂ não deformado.</i>	<i>98</i>
<i>Tabela 7.23: PVF₂ 370 MPa : parâmetros normalizados em relação ao PVF₂ não deformado.</i>	<i>99</i>
<i>Tabela 7.24: PVF₂ 1110 MPa: parâmetros normalizados em relação ao PVF₂ não deformado.</i>	<i>99</i>
<i>Tabela B.1: Espectro de infravermelho do PEAD.</i>	<i>127</i>
<i>Tabela B.2: Espectro de Infravermelho PVF₂:</i>	<i>128</i>
<i>Tabela C.1: Capacidade térmica específica para o PEAD</i>	<i>129</i>
<i>Tabela D.1: Parâmetros obtidos pelo ajuste dos Difrátogramas de Raios X: PEAD 0 MPa.....</i>	<i>131</i>
<i>Tabela D.2: Parâmetros obtidos por ajuste dos Difrátogramas de Raios X: PEAD 370 MPa.</i>	<i>132</i>
<i>Tabela D.3: Parâmetros obtidos por ajuste dos Difrátogramas de Raios X: PEAD 925 MPa.</i>	<i>133</i>
<i>Tabela D.4: Parâmetros obtidos por ajuste dos Difrátogramas de Raios X: PVF₂ 0 MPa.....</i>	<i>134</i>
<i>Tabela D.5: Parâmetros obtidos por ajuste dos Difrátogramas de Raios X: PVF₂ 185 MPa.....</i>	<i>135</i>
<i>Tabela D.6: Parâmetros obtidos por ajuste dos Difrátogramas de Raios X: PVF₂ 370 MPa.....</i>	<i>136</i>
<i>Tabela D.7: Parâmetros obtidos por ajuste dos Difrátogramas de Raios X: PVF₂ 1110 MPa.....</i>	<i>137</i>

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 3.1: Distribuição de frequências em um cristal de Debye</i>	30
<i>Figura 3.2: Distribuição de frequências em um cristal de Brillouin</i>	31
<i>Figura 3.3: Melhor aproximação para a função densidade espectral</i>	31
<i>Figura 6.1: Representação da célula unitária ortorrômbica do PEAD</i>	53
<i>Figura 6.2: Representação de uma estrutura esferulítica</i>	53
<i>Figura 6.3: Descrição sistemática das duas conformações mais comuns no PVF₂</i>	56
<i>Figura 6.4: Células unitárias das fases α, δ e fase β</i>	58
<i>Figura 6.5: Câmara de deformação plana por compressão</i>	62
<i>Figura 7.1: Deformação plástica percentual de amostras de PEAD em função da pressão aplicada</i>	71
<i>Figura 7.2: Deformação plástica percentual de amostras de PVF₂ em função da pressão aplicada</i>	73
<i>Figura 7.3: Expansão térmica de PEAD após ter sido submetido a 370 MPa ao longo da coordenada de deformação Z</i>	75
<i>Figura 7.4: Expansão térmica de PEAD após ter sido submetido a 370 MPa ao longo da coordenada de deformação X</i>	76
<i>Figura 7.5: Expansão térmica de PEAD após ter sido submetido a 370 MPa ao longo da coordenada de deformação Y</i>	77
<i>Figura 7.6: Expansão térmica de PEAD não deformado</i>	77
<i>Figura 7.7: Expansão térmica de PVF₂ após ter sido submetido a 370 MPa ao longo da coordenada de deformação Z</i>	80
<i>Figura 7.8: Expansão térmica de PVF₂ após ter sido submetido a 370 MPa ao longo da coordenada de deformação X</i>	81

<i>Figura 7.9: Expansão térmica de PVF₂ após ter sido submetido a 370 MPa ao longo da coordenada de deformação Y.....</i>	<i>82</i>
<i>Figura 7.10: Expansão térmica de PVF₂ não deformado.....</i>	<i>82</i>
<i>Figura 7.11: Capacidade térmica específica para o PEAD.....</i>	<i>87</i>
<i>Figura 7.12: Capacidade térmica específica para o PVF₂.....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 7.13: Capacidade térmica específica para o PEAD submetido a 925 MPa durante os ciclos de aquecimento.....</i>	<i>89</i>
<i>Figura 7.14: Capacidade térmica específica para o PVF₂ submetido a 1110 MPa durante os ciclos de aquecimento.....</i>	<i>90</i>
<i>Figura 7.15: Difratomogramas de amostras de PEAD não deformadas e após serem deformadas a 185 MPa, 370 MPa e 925 MPa.....</i>	<i>93</i>
<i>Figura 7.16: Difratomogramas de amostras de PVF₂ não-deformadas e após serem deformadas a 370 MPa e 1110 MPa.....</i>	<i>94</i>
<i>Figura A.1: Esquema de um analisador termomecânico.....</i>	<i>112</i>
<i>Figura A.2: Esquema de um calorímetro diferencial de varredura.....</i>	<i>113</i>
<i>Figura A.3: Exemplo de curva de fusão de um material.....</i>	<i>114</i>
<i>Figura A.4: Determinação da capacidade térmica de uma amostra.....</i>	<i>116</i>
<i>Figura A.5: Diagrama dos picos característicos de raios X.....</i>	<i>119</i>
<i>Figura A.6: Diagrama representativo da Lei de Bragg.....</i>	<i>121</i>
<i>Figura B.1: Espectro de infravermelho de PEAD.....</i>	<i>127</i>
<i>Figura B.2: Espectro de infravermelho de PVF₂.....</i>	<i>128</i>
<i>Figura D.1: Difrátograma de amostra de PEAD 0 MPa.....</i>	<i>130</i>
<i>Figura D.2: Difrátograma de amostra de PEAD 370 MPa.....</i>	<i>131</i>
<i>Figura D.3: Difrátograma de amostra de PEAD 925 MPa.....</i>	<i>132</i>
<i>Figura D.4: Difrátograma de amostra de PVF₂ 0 MPa.....</i>	<i>133</i>
<i>Figura D.5: Difrátograma de amostra de PVF₂ 185 MPa.....</i>	<i>134</i>
<i>Figura D.6: Difrátograma de amostra de PVF₂ 370 MPa.....</i>	<i>135</i>
<i>Figura D.7: Difrátograma de amostra de PVF₂ 1110 MPa.....</i>	<i>136</i>

RESUMO

A deformação plástica de polímeros semicristalinos na região situada entre suas T_g (temperatura de transição vítrea) e T_m (temperatura de fusão cristalina), modifica suas propriedades termodinâmicas e morfológicas produzindo materiais com novas propriedades e aplicações.

Neste trabalho polifluoreto de vinilideno (PVF_2) e polietileno de alta densidade (PEAD) foram submetidos à deformação plana por compressão na região entre suas T_g e T_m , para a investigação de dois tipos de processos em não-equilíbrio: a deformação plástica desses polímeros e o processo de relaxação do material deformado.

As mudanças das propriedades termodinâmicas, coeficientes de expansão térmica linear (α_l) e capacidades térmicas a pressão constante (C_p), ocorridas no primeiro processo foram registradas através de técnicas de Análise Termomecânica (TMA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Foi verificado aumento de α_l e C_p nas amostras deformadas.

As mudanças morfológicas ocorridas no primeiro processo foram registradas através das técnicas de Difração de Raios X e Densimetria. Observou-se aumento da fase amorfa bem como transição de fase na região cristalina em ambos materiais. Medidas de DSC mostraram maior grau de cristalinidade no PEAD que no PVF_2 .

O segundo processo foi acompanhado submetendo-se o material deformado a ciclos consecutivos de aquecimento e resfriamento, com o auxílio das técnicas de TMA e DSC. As "memórias" de forma e termomecânica foram registradas através de

transições relacionadas a mudanças irreversíveis no α_1 ao longo das coordenadas de deformação. Também foi observado que o PVF₂ possui maior tendência à recuperação da forma que o PEAD. Relaxação da C_p não foi observada no intervalo de temperatura estudado.

Os resultados obtidos neste trabalho levam a concluir que o processo de deformação plana por compressão permite a obtenção de materiais fisicamente modificados com novas propriedades mecânicas e termodinâmicas, os quais possuem a tendência a recuperar parcialmente seu estado original. Também foi verificada que a recuperação da forma e da C_p não estão diretamente relacionadas: enquanto a recuperação da forma do material semicristalino parece estar mais relacionada à mobilidade da fase amorfa, a recuperação da C_p está provavelmente mais relacionada à capacidade de recuperação da fase cristalina.

ABSTRACT

The plastic deformation of semi-crystalline polymers between T_g (glass transition temperature) and T_m (crystalline melting temperature), modifies their thermodynamics and morphological properties producing materials with new properties and applications.

In this work polyvinylidene fluoride (PVF₂) and high density polyethylene (HDPE) were submitted to plane-strain compression in a deep channel die in a temperature range between their T_g and T_m , in order to investigate two kind of non-equilibrium processes: the plastic deformation of these polymers and the relaxation process of the deformed material.

The changes of thermodynamical properties, linear thermal expansion coefficients (α_l) and constant pressure heat capacities (C_p), occurred in the first process were registered by Thermomechanical Analysis (TMA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) techniques. An increase in α_l and C_p in deformed samples has been observed.

The morphological changes occurred in the first process were registered by X-Ray Diffraction and Densimetry techniques. It was observed an amorphous phase increase as well as a phase transition in the crystalline region in both materials. The DSC measurements have shown a better cristalinity degree in PEAD than in PVF₂.

The second process was followed by submitting the samples to consecutive cycles of heating and cooling using TMA and DSC techniques. The shape and thermomechanical "memory" were registered by means of transitions related to irreversible changes in the linear thermal expansion coefficient, along the deformation coordinates. It was also observed that PVF₂ has a better tendency to

shape recovery than PEAD. Relaxation in the heat capacity has not been observed in temperature range studied.

The results obtained in this work lead to the conclusion that the plane-strain compression allows physically modified materials with new thermodynamical and mechanical properties, which have the tendency to recover its original state, to be obtained. It was also verified that shape and C_p recovery are not directly related: while the shape recovery of semi-crystalline materials seems to be more related to the amorphous phase mobility, the C_p recovery is most probably related to the ability of crystalline phase recovery.

1 - INTRODUÇÃO

O comportamento de polímeros semicristalinos frente a aplicação de pressão vem sendo estudado ao longo dos anos das mais diferentes maneiras: desde a aplicação de pressão isostática ou a diferentes estados de tensões responsáveis pela deformação desses.

Ainbinder *et alli* [1] estudaram o efeito da pressão isostática nas propriedades mecânicas de Polietileno e polipropileno; estudos semelhantes foram realizados por Mears, Pae e Sauer [2]. Em ambos os trabalhos foi observado que sob pressão isostática há uma melhora das propriedades mecânicas desses materiais; isto é resultado de uma maior interação entre as cadeias com a aplicação da pressão.

A deformação plástica de polímeros semicristalinos, por sua vez, tem sido estudada das mais diferentes formas, sendo que estes estudos têm dado maior enfoque às propriedades tecnológicas e à determinação dos mecanismos da deformação. Quanto ao último aspecto, dois mecanismos de deformação tem sido propostos: o primeiro, proposto por Flory e Yoon [3], defende que durante a deformação plástica há uma fusão parcial seguida de recristalização instantânea; o segundo mecanismo, chamado "micronecking" ou "efeito colar", proposto por Peterlin [4], propõe que as lamelas sofrem fragmentação abrupta e desdobramento em blocos cristalinos menores do qual surgem fibrilas densamente compactadas. Estudos recentes realizados por Wu *et alli* [5], confirmam a primeira versão; também são recentes os estudos realizados que propõem um mecanismo de deformação contínua, sem fusão, através de vários estágios até chegar à deformação final [6, 7, 8, 9]. Assim, a deformação plástica de polímeros semicristalinos é vista ainda como

um processo muito complexo que envolve mecanismos específicos para cada morfologia particular e portanto, o caminho da deformação não é completamente conhecido, sendo que muitas dúvidas ainda permanecem [10].

Dos processos de deformação, a deformação por tração (que resulta num estiramento da amostra) tem sido a mais estudada. Entre os vários trabalhos realizados, pode ser citados o estudo de Preedy e Wheeler [11] sobre os mecanismos de desenvolvimento de textura no polietileno durante a deformação por tração.

Trabalhos publicados relativos à deformação por compressão são em menor número e só recentemente têm sido objeto de estudos. A deformação por compressão pode realizar-se de diferentes maneiras: por cisalhamento, compressão uniaxial e, a recentemente estudada, deformação plana por compressão (esses tipos de deformação serão descritos com mais detalhe no Capítulo quatro).

Estudos dos mecanismos de deformação por cisalhamento, a temperatura ambiente, realizados em PEAD mostraram que durante o cisalhamento há destruição das lamelas e transformação em microfibrilas [10]. Estudos relativos aos mecanismos de deformação por compressão uniaxial, à temperatura ambiente com PEAD, foram realizados por Bartczac *et alli* [7]. Lima, Villetti e Samios [12, 13] também estudaram a compressão uniaxial de polímeros semicristalinos à temperatura ambiente, porém, com enfoque nas mudanças de suas propriedades termodinâmicas.

Um trabalho prévio de Young e Bowden [14] tem influenciado recentes estudos relativos ao desenvolvimento de polímeros texturizados através da deformação plana por compressão de amostras de PEAD [9] e PET [14] em uma câmara de deformação na forma de canal em temperaturas próximas à fusão cristalina (80 °C para o PEAD e 190 °C para o PET); a deformação plana por compressão também foi utilizada para a obtenção de nylon-6 [6] e PEAD [8] texturizados (nas temperaturas de 170 °C e 80 °C, respectivamente), sendo que o

material preparado desta forma foi usado como uma aproximação macroscópica de um simples cristal para estudo dos mecanismos de deformação plástica sob tração e compressão uniaxial.

Vista sob a ótica termodinâmica, a aplicação de pressão em um polímero envolve a realização de trabalho sobre o sistema em estudo e a análise da deformação plástica envolve o balanço de energia da deformação.

A primeira lei da termodinâmica, válida para todas as deformações, reversíveis ou irreversíveis, permite calcular as mudanças da energia interna:

$dE = dq - dw$, onde dw é o trabalho (>0) realizado sobre o material em estudo e dq é o fluxo de calor do material para o meio. Um material plástico ideal converte todo o trabalho da deformação plástica em calor ($dw = dq$) não sendo observada alteração no seu estado energético com a deformação. Normalmente em plásticos reais apenas uma parte do trabalho realizado é convertida em calor, enquanto outra parte é armazenada pelo material. Esta energia armazenada produz mudanças conformacionais internas. Com o decorrer do tempo, a energia armazenada tende a ser liberada, havendo tendência de retorno à situação anterior à deformação. O processo de alívio das tensões pode ser acelerado pela elevação da temperatura do material [15].

Um estudo termodinâmico da deformação por compressão uniaxial em polímeros semicristalinos foi realizado recentemente por Lima, Villetti e Samios [12,13]. Estes caracterizaram Polietileno e PP deformado e observaram o efeito inédito de "Memória Termomecânica". A expressão "Memória Termomecânica" foi utilizada pelos autores para descrever o comportamento de materiais poliméricos que, ao serem deformados e posteriormente submetidos a ciclos consecutivos de aquecimento e resfriamento, "lembram" perfeitamente da temperatura máxima alcançada no ciclo anterior; este fenômeno foi registrado por uma mudança brusca no seu coeficiente de expansão térmico linear e na capacidade térmica. Além disso, a partir dos resultados obtidos, propuseram uma metodologia bastante útil para

diferenciar materiais com energia armazenada dos materiais relaxados. Além da "memória" termomecânica foi observada a "memória" de forma. Materiais que possuem "memória" de forma são aqueles que, ao serem deformados em uma temperatura em que a fase matriz é a mais estável, esta se transforma em uma fase metaestável (fase martensítica em ligas metálicas) que, ao ser aquecida posteriormente, reverte à fase matriz, anulando a deformação introduzida [16]. Seu estudo vem da década de 30 quando foi observado em ligas de ouro-cádmio [17]. Delaey *et alli* [18], em 1974 revisaram vários aspectos do comportamento de "memória" de ligas metálicas, como o comportamento mecânico macroscópico, mudanças na microestrutura das ligas e tratamento termodinâmico e cinético.

Na década de sessenta houve um maior interesse pelo fenômeno a partir da observação do efeito em ligas de níquel-titânio, pois o material apresentava excelentes propriedades físicas e mecânicas. Em 1975 em Toronto realizou-se o primeiro Simpósio sobre efeito de "memória" de forma e aplicações [19].

Há inúmeras aplicações para ligas com "memória" de forma: na indústria aeroespacial, por exemplo, são usadas em antenas hemisféricas para satélites, uma vez que podem ser lançadas ao espaço com um pequeno volume e por ação do calor do sol assumirem sua forma original; em conexões sem solda; na medicina; em sensores térmicos e elétricos e em outras áreas em fase de exploração [20].

O uso do termo "memória" de forma em materiais poliméricos é largamente empregado em elastômeros para descrever seu comportamento, quando da aplicação de uma tensão e sua volta à situação não deformada com o alívio desta. A "memória" de forma de um elastômero é quase perfeita e uma vez aliviada a tensão, sua volta se dá instantaneamente à situação anterior. Villetti [13] fez uma revisão dos outros empregos do termo "memória" na literatura para descrever o comportamento de materiais poliméricos sob diferentes condições experimentais.

Polímeros semicristalinos deformados plasticamente possuem capacidade de armazenar e dissipar energia; esse material, com energia armazenada, está em

estado metaestável. Se a escala de tempo, usada na observação, for pequena (da ordem de meses) e a observação se der à temperatura ambiente, macroscopicamente ele permanecerá imutável, porém, do ponto de vista microscópico, estará em contínuo processo de relaxação; o processo de relaxação pode ser observado em uma escala de tempo elevada (à temperatura ambiente) ou, em um tempo menor com o aumento da temperatura. Um modelo teórico para descrever o processo de relaxação de materiais fora do equilíbrio foi proposto por Lima e Samios [21].

O processo de deformação provoca mudanças estruturais nesses materiais.

Várias questões então devem ser formuladas:

- Como o processo de deformação altera as propriedades termodinâmicas do polímero?
- Como observamos o processo de relaxação?
- Quais as mudanças estruturais observadas?

Esta dissertação se propõe a resolver parte dessas questões a nível experimental.

Neste trabalho submeteram-se dois polímeros semicristalinos, PEAD e PVF₂, à deformação plana por compressão a temperatura ambiente. Esta forma de deformação produz materiais com anisotropia. Estudaram-se as variações dimensionais dos materiais. As mudanças estruturais foram acompanhadas através das técnicas de Densimetria e Difração de Raios X. O alívio das tensões foi monitorado com o uso das técnicas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Termomecânica (TMA) através da observação da variação do calor específico e do coeficiente de expansão térmica linear com a temperatura durante ciclos de aquecimento impostos aos materiais.

No Capítulo 2 será feita uma introdução à termodinâmica de processos com o objetivo claro de distinguir processos em equilíbrio, idealizados e fáceis de tratar termodinamicamente, daqueles em não-equilíbrio, os quais são aqui estudados. No

Capítulo 3 serão abordadas as propriedades térmicas dos materiais poliméricos: expansão térmica e capacidade térmica, com maior ênfase a esta última. Nos Capítulos 4 e 5 serão abordadas deformação plástica e relaxação respectivamente. No Capítulo 6 será apresentada a metodologia utilizada neste trabalho, reservando-se, o Capítulo 7 para os resultados e discussões e 8 e 9 para conclusões e sugestões para continuidade do trabalho respectivamente.

2 - TERMODINÂMICA DE PROCESSOS

A necessidade de descrever o comportamento físico-químico dos diferentes sistemas na natureza levou os pesquisadores a dois caminhos: um caminho é a observação da natureza com o desenvolvimento de um conjunto de leis para explicar os fenômenos observados, e o outro é a tentativa de explicá-la através do uso de modelos com posterior aplicação destes modelos aos fenômenos observados.

A termodinâmica clássica ou macroscópica teve seu desenvolvimento a partir dos trabalhos realizados por Robert Boyle em 1660 a respeito do comportamento dos gases. O princípio da conservação da energia foi proposto independentemente por vários cientistas entre 1842 e 1847, apesar do maior crédito ter sido dado a Mayer (1864-28) e Joule (1818-89): ambos propuseram que as diferentes formas de energia são interconvertíveis [22]. Carnot em 1824 foi o primeiro a enunciar a segunda lei da termodinâmica a partir de seus estudos com máquinas térmicas [23]. Clausius (1822-88) teve importante contribuição no desenvolvimento da termodinâmica: ele estabeleceu o conceito de entropia em 1865; Clausius foi também um dos primeiros a estabelecer a ponte entre teoria atômica e termodinâmica [22].

Maxwell (1831-79) introduziu a abordagem estatística na teoria cinética dos gases: numerosas colisões entre moléculas de um gás ao invés de equalizar a velocidade de todas as moléculas, como era esperado por alguns cientistas, produziria uma distribuição de velocidades. Maxwell, juntamente com Gibbs e Boltzmann (1844-1906) foram os responsáveis pelo desenvolvimento da

termodinâmica estatística, sendo também atribuída a Boltzmann a tentativa de explicar a irreversibilidade dos processos naturais [23].

Um sistema atualmente pode ser estudado via Termodinâmica Clássica através de uma descrição macroscópica ou via Mecânica Estatística utilizando-se o método clássico ou quântico.

A descrição de um sistema via Mecânica Estatística através da Mecânica Clássica toma as partículas como tendo posição e “momentum” bem definidos [24] e, embora com propriedades idênticas, são consideradas distinguíveis umas das outras. O ponto de vista quântico estabelece que há uma incerteza mínima na determinação conjunta de posição e “momentum” e seu produto é dado por:

$$\Delta x \times \Delta m\vec{v}_x = h \quad (2.1)$$

onde Δx é a incerteza na posição x , $\Delta m\vec{v}_x$ é a incerteza do “momentum” na direção x e h é a constante de Planck [25]. Os resultados da Mecânica Quântica têm grande importância em situações à baixas temperaturas e a altas densidades [26] e, embora os resultados da Mecânica Quântica difiram da Mecânica Clássica apenas quando se considera fenômenos em escala atômica, a Mecânica Quântica também é útil para estudar as propriedades macroscópicas da matéria, pois as propriedades macroscópicas estão intimamente ligadas ao comportamento microscópico dos constituintes do sistema.

A caracterização macroscópica de um sistema envolve apenas a especificação da energia total e parâmetros externos que nele atuam. Nesta descrição há perda muito grande de informações que são as informações referentes às características das partículas constituintes do sistema. Por outro lado, a descrição microscópica implica na necessidade de se conhecer as características energéticas para cada partícula constituinte do sistema; isso envolve um número muito grande de equações, além disso, do ponto de vista físico, existe a

impossibilidade de se determinar exatamente as características de cada partícula constituinte do sistema. Se houver necessidade de caracterizar o comportamento macroscópico de um sistema considerando as partículas constituintes deste, quer através de cálculos de Mecânica Quântica ou através da Mecânica Clássica, deve-se lançar mão de métodos estatísticos. As propriedades macroscópicas, determinadas experimentalmente, são relacionadas às propriedades microscópicas da matéria pelo uso de modelos e do cálculo dos valores médios das propriedades através da Mecânica Estatística.

Os processos que ocorrem na natureza podem se dar de modo reversível (em equilíbrio) ou irreversível (em não-equilíbrio), sendo que o primeiro caso é o menos comum de ocorrer, porém muito mais fácil de ser tratado. No sistema em estudo há dois processos que ocorrem em não-equilíbrio: o primeiro é o processo de deformação plástica e o segundo é o processo de relaxação do material deformado. Este capítulo tem por finalidade a clara distinção entre processos em equilíbrio e em não-equilíbrio.

2.1 - PROCESSOS REVERSÍVEIS

Um processo é dito ser reversível quando ele pode ser realizado em qualquer direção mediante pequenos acréscimos da "força" motriz [24]. Os processos reversíveis ou em equilíbrio, assim como o conceito de gases ideais sendo como partículas sem interação ou volume e sistemas adiabáticos, são idealizações bastante úteis para um entendimento simplificado do comportamento da natureza, contudo, esses processos devem ser entendidos como aproximações somente.

Do ponto de vista termodinâmico, um sistema em equilíbrio, é um sistema em equilíbrio em relação a suas variáveis termodinâmicas: temperatura, pressão,

potencial químico, etc... e um processo em equilíbrio pode ser definido como um processo que pode ser realizado através de uma sucessão de estados de equilíbrio que se rompem e se refazem continuamente. Esse processo é dito ser "quase estático" pois a força motriz é aplicada com incrementos infinitesimais.

Na termodinâmica de processos reversíveis, as variáveis que descrevem o sistema não mostram tendência a mudar com o tempo, ou seja, falamos em *termodinâmica*, porém a variável tempo é ausente.

Sob o ponto de vista mecânico-estatístico, o equilíbrio ocorre quando a função distribuição que caracteriza uma propriedade do sistema em estudo não varia no tempo.

$$\frac{d\rho}{dt} = 0 \quad (2.2)$$

onde ρ é a função distribuição [24].

2.2 - PROCESSOS IRREVERSÍVEIS

Processos irreversíveis ou processos em não-equilíbrio caracterizam as transformações que ocorrem na natureza e se verificam sempre que existe desequilíbrio entre o sistema considerado e o meio externo ou desequilíbrio dentro do próprio sistema.

Existem um grande número de leis fenomenológicas que descrevem os processos irreversíveis na forma de proporcionalidade: Lei de Fourier que relaciona fluxo de calor à gradiente de temperatura, Lei de Fick entre fluxo de matéria e gradiente de concentração, Lei de Ohm entre corrente elétrica e gradiente de potencial. Também pode ocorrer a interferência de fenômenos dando lugar a novos efeitos, por exemplo: interferência entre a difusão e a condução de calor dando

origem à difusão térmica ou efeito Soret (gradiente de concentração formado como resultado de gradiente de temperatura) e seu fenômeno inverso: efeito Dufour (diferença de temperatura como consequência de gradiente de concentração). Esses efeitos cruzados se descrevem pela adição de novos termos às leis fenomenológicas descritas acima: para a difusão térmica a lei expressa que qualquer fluxo de matéria pode ser causado por um gradiente de concentração (difusão ordinária) ou por um gradiente de temperatura (difusão térmica); da mesma forma, o efeito Dufour pode ser descrito por uma lei fenomenológica que expressa que uma diferença de temperatura pode ser originada pela adição de um termo referente ao gradiente de concentração à Lei de Fourier. Assim, o fluxo de calor pode ter origem devido a um gradiente de temperatura e também a um gradiente de concentração [27].

As relações fenomenológicas estabelecem certos coeficientes como condutividade térmica, coeficiente de difusão, viscosidade, coeficiente de Dufour, etc... porém, essa forma de descrever os processos irreversíveis, apesar da comprovação experimental, fica restrita a um fenômeno particular e não proporciona uma generalização dos fenômenos irreversíveis [27].

Uma teoria sistemática e geral dos processos irreversíveis foi obtida por Onsager em 1931 [28]; essa sistematização tornou possível a aplicação de métodos macroscópicos para sistemas fora do equilíbrio.

Atualmente a termodinâmica de processos em não-equilíbrio se divide em termodinâmica de não-equilíbrio linear e termodinâmica de não-equilíbrio não linear. A termodinâmica de não-equilíbrio linear, que teve seu desenvolvimento a partir dos trabalhos de Onsager e é caracterizada por leis fenomenológicas lineares e coeficientes de transporte constante. É aplicada para sistemas termodinâmicos próximos ao equilíbrio. A termodinâmica de não-equilíbrio não linear, que teve início nos trabalhos de Prigogine e Glansdorff, trata de sistemas termodinâmicos distantes do equilíbrio, onde há presença de efeitos que destroem as equações

fenomenológicas lineares, sendo necessário a introdução do conceito de estruturas dissipativas. Neste trabalho não será abordada a termodinâmica de não-equilíbrio não linear.

2.2.1 - Distinção entre processos reversíveis e processos irreversíveis

A distinção entre processos que ocorrem em equilíbrio e processos em não-equilíbrio é dada através das funções termodinâmicas:

$\Delta G \leq 0$ para fenômenos que ocorrem à temperatura e pressão constantes;

$\Delta F \leq 0$ para fenômenos que ocorrem à temperatura e volume constante, válidos para processos onde não há produção de trabalho útil.

Nas expressões acima a igualdade caracteriza os processos reversíveis e a desigualdade os processos irreversíveis. Como pode ser visto, tanto a função de Gibbs quanto a função de Helmholtz são limitadas à situações específicas, no caso pressão e temperatura e pressão e volume constantes respectivamente, o que não é o caso da maioria dos processos que ocorrem na natureza. Um critério geral para a distinção entre os dois processos torna-se então necessário.

O segundo princípio da termodinâmica estabelece que existe uma função de estado monotônica crescente (entropia) que atinge o máximo na condição de equilíbrio termodinâmico.

Para sistemas adiabáticos a variação de entropia só pode ser maior ou igual a zero.

Para sistemas não adiabáticos a variação de entropia (dS) pode ser desdobrada em duas partes: a produção de entropia no interior do sistema ($d_i S$) devido a processos irreversíveis, e a variação de entropia ($d_o S$) devido ao fluxo térmico para o ambiente. Assim:

$$dS = d_e S + d_i S \quad (2.3)$$

sendo $d_e S$ a variação de entropia devida às trocas térmicas com o meio externo e pode ser positiva ou negativa (processos não-adiabáticos) ou zero (processos adiabáticos); $d_i S$ é a produção de entropia que nunca é negativa:

$$\begin{aligned} d_i S &= 0 && \text{(processos em equilíbrio ou reversíveis)} \\ d_i S &> 0 && \text{(processos em não-equilíbrio ou irreversíveis).} \end{aligned}$$

A entropia devida às trocas térmicas com o meio pode ser descrita como:

$$d_e S = \frac{dq}{T} \quad (2.4)$$

Em processos irreversíveis:

$$d_i S = dS - \frac{dq}{T} > 0 \quad (2.5)$$

Processos irreversíveis podem tanto envolver situações simples como a condução de calor como processos mais complexos onde ocorre auto-organização [29]. Os processos irreversíveis erroneamente são vistos apenas como situações que levam o sistema a uma maior desordem, porém há situações onde a irreversibilidade **pode** levar o sistema à auto-organização (diminuição da entropia): processos irreversíveis que ocorrem em sistemas fechados onde $dq < 0$ **podem** levar à diminuição da entropia do sistema:

$$d_e S = \frac{dq}{T} < 0 \quad (2.6)$$

ou seja, processos irreversíveis que envolvem a perda de calor para o ambiente podem levar a uma maior ordem:

$$dS = \frac{dq}{T} + d_i S < 0 \text{ quando } \left| \frac{dq}{T} \right| > d_i S \quad (2.7)$$

onde dq/T é a variação de entropia provocada por trocas térmicas com o meio externo e $d_i S$ é a entropia criada.

2.2.2 - Balanço de entropia em sistemas contínuos submetidos a processos irreversíveis

Sistemas contínuos são aqueles nos quais as variáveis de estado intensivas não são função apenas do tempo mas também são funções contínuas do espaço de coordenadas.

A mudança de entropia por unidade de volume de um sistema sujeito a um processo irreversível com o tempo, pode ser escrita como resultado do balanço entre a entropia produzida internamente no sistema e a entropia trocada com o ambiente através da fronteira do sistema [30]. A fronteira de um sistema de volume V é uma superfície matemática o qual separa esse sistema do meio externo [31]:

$$\frac{dS_v}{dt} = \frac{d_e S_v}{dt} + \frac{d_i S_v}{dt} \quad (2.8)$$

o primeiro termo representa o fluxo de entropia através de uma superfície Ω e pode ser escrito como:

$$\frac{d_e S_v}{dt} = -div[\Phi(S)] \quad (2.9)$$

$$\frac{d_e S_v}{dt} = - \left[\frac{\partial(S_v V_x)}{\partial x} + \frac{\partial(S_v V_y)}{\partial y} + \frac{\partial(S_v V_z)}{\partial z} \right] \quad (2.10)$$

onde S_v tem dimensão de entropia por unidade de volume e V_x , V_y e V_z são as velocidades de “transporte de entropia” ao longo das coordenadas x , y e z respectivamente.

Para a produção de entropia por unidade de volume:

$$\frac{d_i S_v}{dt} = \sigma(S) \quad (2.11)$$

a equação de balanço para a propriedade (que poderá ser caracterizada como intensiva) entropia no tempo:

$$\frac{dS_v}{dt} = -div(\Phi) + \sigma(S) \quad (2.12)$$

e para a mudança da propriedade S no tempo:

$$\frac{dS}{dt} = \int_{\Omega} -div(\Phi) d\Omega + \int_V \sigma(S) dV \quad (2.13)$$

Produção de entropia

Na determinação da produção entropia considera-se que o processo ocorre em regiões próximas ao equilíbrio onde é válido o princípio do equilíbrio local: *“embora o sistema termodinâmico como um todo não esteja em equilíbrio, existem internamente pequenos elementos de volume que estão em equilíbrio local e que podem ser descritos por funções de estado que regem o estado de equilíbrio da termodinâmica clássica”*.

A produção de entropia pode ser escrita como a soma do produto de forças generalizadas (afinidades) e fluxos generalizados (velocidades) dos processos irreversíveis:

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_k J_k \cdot X_k > 0 \quad (2.14)$$

onde J_k e X_k são os fluxos generalizados e as forças generalizadas respectivamente. No equilíbrio J_k e X_k são nulos e a expressão 2.14 anula-se.

Assume-se que próximo ao equilíbrio as relações entre forças e fluxos são lineares. Considerando o caso de dois processos simultâneos irreversíveis, para os quais as relações fenomenológicas possam ser escritas, é possível escrever:

$$J_1 = L_{11} X_1 + L_{12} X_2 \quad (2.15)$$

$$J_2 = L_{21} X_1 + L_{22} X_2 \quad (2.16)$$

os coeficientes L_{ik} são chamados de coeficientes fenomenológicos: Quando $i=k$ os coeficientes são chamados coeficientes próprios e os coeficientes $i \neq k$ estão conectados com os fenômenos de interferência entre dois processos irreversíveis [30].

O teorema fundamental de Onsager estabelece que, sempre que se faça a escolha apropriada para os fluxos J_i e para as forças X_i , a matriz dos coeficientes fenomenológicos é simétrica, quer dizer $L_{ik} = L_{ki}$; essas identidades denominam-se relações recíprocas de Onsager. O teorema de Onsager é deduzido mediante o emprego de métodos da Mecânica Estatística. As relações recíprocas de Onsager são uma consequência da propriedade da reversibilidade microscópica, isto é, da simetria de todas as equações mecânicas do movimento das partículas individuais com respeito à transformação $t \rightarrow -t$. Nas deduções do teorema de Onsager não se

aplicam os detalhes particulares das equações de transporte e, portanto, o resultado obtido é geral. Então, em processos irreversíveis, primeiro deve-se caracterizar quais são as forças e os fluxos conjugados para, a partir daí, poder-se calcular a produção de entropia e estudar-se as equações fenomenológicas e relações recíprocas de Onsager. Esse procedimento está incluído dentro dos limites da teoria macroscópica [27].

Se o sistema for impedido de alcançar o estado de equilíbrio termodinâmico, este encaminha-se para um estado de mínima dissipação chamado estado estacionário. No estado estacionário a produção de entropia no interior do sistema é compensada pela diminuição de entropia devido à perda de calor para o ambiente.

$$\frac{dS}{dt} = 0 \quad \therefore \quad \frac{d_e S}{dt} = -\frac{d_i S}{dt} < 0 \quad (2.17)$$

3 - PROPRIEDADES TÉRMICAS EM MATERIAIS POLIMÉRICOS

As propriedades termodinâmicas C_p (capacidade térmica a pressão constante) e C_v (capacidade térmica a volume constante) podem ser relacionadas com as propriedades mecânicas de um material através da equação abaixo [32]:

$$C_p - C_v = TV \frac{\alpha_v^2}{\beta} \quad (3.1)$$

onde α_v e β são os coeficientes de expansividade térmica volumétrica e coeficiente de compressibilidade isotérmica respectivamente. Se o sistema é perturbado pode ocorrer modificação nessas propriedades.

Este trabalho limitou-se ao estudo do comportamento da capacidade térmica a pressão constante e da expansividade térmica de materiais deformados em relação aos não deformados.

3.1 - CAPACIDADE TÉRMICA DE POLÍMEROS:

A termodinâmica clássica fornece a seguinte definição para a capacidade térmica:

$C_p = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_p$ para a capacidade térmica a pressão constante, e $C_v = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_v$ para a

capacidade térmica a volume constante [32]. A capacidade térmica pode ser

entendida como a quantidade de calor necessária para elevar a temperatura de uma substância de 1 K a pressão ou volume constante podendo ser expressa por mol de substância (capacidade térmica molar) ou por unidade de massa (denominado calor específico ou capacidade térmica específica).

Considerando-se que a energia de uma molécula possui os seguintes componentes:

$$E_{molécula} = E_{translacional} + E_{rotacional} + E_{vibracional} + E_{eletrônica} + E_{conformacional} \quad (3.2)$$

e fazendo-se uso da primeira lei da termodinâmica:

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial E_{transl}}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial E_{rot}}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial E_{vibr}}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial E_{eletr}}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial E_{conf}}{\partial T} \right)_v \quad (3.3)$$

$$C_v = C_v(\text{transl}) + C_v(\text{rot}) + C_v(\text{vibr}) + C_v(\text{eletr}) + C_v(\text{conf}) \quad (3.4)$$

ou seja, a capacidade térmica de uma substância está relacionada à capacidade de armazenar energia para ativação dos graus de liberdade disponíveis para suas moléculas constituintes. A contribuição que um grau de liberdade faz às funções termodinâmicas depende da magnitude relativa de kT e $\Delta\varepsilon$, onde kT é a energia fornecida ao sistema e $\Delta\varepsilon$ é a diferença de energia entre dois níveis energéticos associados com o grau de liberdade [24]. Esse parâmetro pode ser expresso em termos de temperatura característica:

$$\Theta = \frac{\Delta\varepsilon}{k} \quad (3.5)$$

Há três casos a considerar:

$kT \ll \Delta\varepsilon$ ou $T \ll \Theta$ (graus de liberdade não excitados);

$kT \approx \Delta\varepsilon$ ou $T \approx \Theta$ (graus de liberdade ativos);

$kT \gg \Delta\varepsilon$ ou $T \gg \Theta$ (graus de liberdade fortemente excitados).

Existem inúmeros modelos teóricos a partir dos quais se pode prever o comportamento da capacidade térmica dos sólidos de um modo geral e dos polímeros de um modo especial; estes modelos partem de alguns pressupostos básicos sobre a estrutura dos materiais e as propriedades médias podem ser calculadas através do emprego da Termodinâmica Estatística.

Entre os modelos para descrever o comportamento de sólidos ideais está o Modelo Clássico, o Modelo de Einstein (1907) e o Modelo de Debye (1912). Destes, o Modelo de Debye é o que mais se adapta ao comportamento dos sólidos cristalinos.

3.1.1 - Capacidade térmica para o Cristal de Debye

O modelo de Debye assume que os átomos de um sólido estão firmemente ligados uns aos outros e vibram como uma entidade. Debye propôs que um sólido pudesse ser tratado como um meio contínuo elástico isotrópico e derivou uma expressão para freqüências vibracionais que estariam presentes em tal sistema [33].

A natureza discreta da rede cristalina e sua estrutura atômica foram usadas apenas para limitar o número de freqüências vibracionais possíveis na rede a $3N$ graus de liberdade dos N átomos formadores da rede cristalina ($3N$ modos normais de vibração) [33]. A distância d entre dois átomos de uma rede fornece um limite inferior para o comprimento de onda das vibrações elásticas a $\lambda_{min} = 2d$.

É sabido que num sólido contínuo elástico isotrópico a vibração de um átomo em torno da sua posição na rede cristalina corresponde a uma variação local de densidade; essa variação da densidade pode se propagar através do meio. No caso de variação periódica, esta pode ser analisada em uma onda longitudinal e duas transversais com velocidades independentes da direção de propagação [34].

No Modelo de Debye é assumido que cada modo normal de vibração é quantizado. Do ponto de vista da Mecânica Quântica, vibrações normais de rede podem ser vistas como quase-partículas os quais são quanta de energia do campo das vibrações elásticas (fônons).

Nas seções seguintes o Modelo de Debye será aplicado para o cálculo da capacidade térmica a volume constante, C_v . Para isto, antes, será feita uma breve introdução à Mecânica Estatística pois, através da Mecânica Estatística, será possível calcular a energia interna do Cristal de Debye.

3.1.1.1 - Cálculo de uma propriedade média através da Mecânica Estatística Quântica:

Para calcular as propriedades termodinâmicas de um sistema é necessário conhecer explicitamente a função distribuição para o "ensemble" apropriado. Por "ensemble" entende-se o conjunto de microestados que representam um determinado macroestado de um sistema termodinâmico.

Os postulados fundamentais da mecânica estatística quântica estabelecem [24]:

- 1) Os diferentes estados mecânico-quânticos de um sistema isolado têm igual probabilidade "a priori".
- 2) A média temporal para tempos suficientemente longos de qualquer propriedade física observável F é igual à média do ensemble.

A média do ensemble em mecânica quântica é dada por:

$$\langle F \rangle = \sum P_i F_i \quad (3.6)$$

onde P_i é a probabilidade do estado i e F_i é a propriedade característica do estado i .

Considerando-se um supersistema isolado como constituído de N membros representativos, cada um com estado energético ϵ_i , pode-se determinar a

distribuição mais provável do sistema entre os estados de energia ε_i ; para tanto é preciso lembrar que a energia e o número de partículas devem ser constantes:

$$\sum N_i = N \quad (3.7)$$

$$\sum N_i \varepsilon_i = E \quad (3.8)$$

Desta forma a lei da distribuição é dada por:

$$P_i = \frac{N_i}{N} = \frac{e^{-\omega\varepsilon_i}}{\sum e^{-\omega\varepsilon_i}} \quad (3.9)$$

$$P_i = \frac{e^{-\omega\varepsilon_i}}{Q(V, N, T)} \quad (3.10)$$

onde $Q(V, N, T) = \sum_{i \text{ estados}} e^{-\omega\varepsilon_i}$ é a função de partição, que é o somatório realizado sobre todos os estados energéticos disponíveis.

A realização do somatório sobre os níveis energéticos permitidos fornece:

$$Q(V, N, T) = \sum_{j \text{ níveis}} g_j e^{-\omega\varepsilon_j} \quad (3.11)$$

onde g_j é a degenerescência do nível j . Então, conhecendo-se a função de partição pode-se determinar, energia, entropia e a partir daí todas as demais funções termodinâmicas. Para o cálculo da capacidade térmica a volume constante só interessa conhecer a energia do sistema.

$$E = \sum_i E_i P_i = \frac{\sum_i E_i e^{-E_i \omega}}{Q} \quad (3.12)$$

Mas:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial \omega}\right) = -\sum_i E_i e^{-E_i \omega} = -EQ \quad (3.13)$$

então,

$$E = -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \omega}\right)_{v,N} \quad \text{onde } \omega = 1/kT \quad (3.14)$$

derivando-se ω :

$$d\omega = -\frac{1}{kT^2} dT \quad (3.15)$$

substituindo-se em 3.14:

$$E = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N,V} \quad (3.16)$$

3.1.1.2 - Cálculo da função de partição para um cristal perfeito com distribuição de freqüências

A função de partição para cada oscilador harmônico unidimensional tem a forma:

$$q = \sum_{j=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_j/kT} \quad (3.17)$$

onde j é o nível energético.

$$\varepsilon_j = (j + \frac{1}{2})h\nu \quad j = 0, 1, 2, \dots \quad (3.18)$$

$$q = e^{-hv/2kT} \sum_{j=0}^{\infty} e^{-jhv/kT} \quad (3.19)$$

Reorganizando o último termo do produto como uma progressão geométrica:

$$\sum_{j=0}^{\infty} \left(e^{-hv/2kT} \right)^j = \left(1 - e^{-hv/kT} \right)^{-1} \quad (3.20)$$

então q pode ser escrita como:

$$q = e^{-hv/2kT} \left(1 - e^{-hv/kT} \right)^{-1} \quad (3.21)$$

onde q é a função de partição para um oscilador unidimensional (possui uma frequência característica de vibração). Se, ao invés de um oscilador harmônico unidimensional, existir um cristal com uma distribuição de frequências, a função de partição para as vibrações de rede de um cristal perfeito com distribuição de frequência será dada por [24]:

$$Q = \prod_{i=1}^{3N} e^{-hv_i/2kT} \left(1 - e^{-hv_i/kT} \right)^{-1} \quad (3.22)$$

onde o índice i corre sobre todos os modos normais.

Para uma estrutura simétrica como um cristal perfeito, haverá extensiva degenerescência, e a equação acima pode ser expressa como:

$$Q = \prod_{\nu_j} \left[e^{-h\nu_j/2kT} \left(1 - e^{-h\nu_j/kT} \right)^{-1} \right]^{g(\nu_j)} \quad (3.23)$$

onde ν_j são as frequências normais e $g(\nu_j)$ a degenerescência.

$$\ln Q = -\sum_{\nu_j} g(\nu_j) \left[\frac{h\nu_j}{2kT} + \ln(1 - e^{-h\nu_j/kT}) \right] \quad (3.24)$$

Para N muito grande, o espectro normal das freqüências é tão denso que pode ser aproximado por uma distribuição contínua:

$$\ln Q = -\int_0^{\infty} g(\nu) \left[\frac{h\nu}{2kT} + \ln(1 - e^{-h\nu/kT}) \right] d\nu \quad (3.25)$$

$g(\nu)$ representa agora a função densidade espectral que é o número de modos vibracionais de rede por unidade de freqüência na freqüência ν ; alternativamente, existem $dN = g(\nu) d\nu$ modos vibracionais na faixa de freqüências que vão de ν a $\nu + d\nu$.

$$\int_0^{\infty} g(\nu) d\nu = 3N \quad (3.26)$$

A partir da determinação da função de partição, pode-se derivar as funções termodinâmicas. Antes, porém, é necessário encontrar a função densidade espectral.

3.1.1.3 - Determinação da função densidade espectral

O modelo de Debye para a distribuição das freqüências da rede é baseado no espectro das freqüências de um meio sólido contínuo elástico [34].

A condição para ondas estacionárias é que

$$n\lambda = 2d \quad n=1,2,3 \quad (3.27)$$

onde λ é o comprimento de onda e d é a distância entre dois pontos na rede.

O comprimento de onda e a frequência estão ligados pela relação: $\lambda v = c$, onde c é a velocidade de propagação da onda. Se considerarmos ondas ao longo de uma corda, a velocidade de propagação depende da tensão e da densidade da corda; ela difere para ondas longitudinais e transversais.

$$v = \frac{c}{2L} n, \quad n=1,2,3\dots \quad (3.28)$$

onde L é o comprimento da corda.

Considerando uma onda que se propaga em três dimensões, a relação entre comprimento de onda λ e o comprimento de onda nas três direções, x , y e z pode ser escrita por:

$$\frac{1}{\lambda^2} = \frac{1}{\lambda_1^2} + \frac{1}{\lambda_2^2} + \frac{1}{\lambda_3^2} \quad (3.29)$$

Para um bloco retangular de dimensões $A \times B \times C$, para as ondas sustentarem a condição de ondas estacionárias, os comprimentos de onda projetados devem ser relacionados com as dimensões do bloco:

$$\lambda_1 = \frac{2A}{n_1}, \quad \lambda_2 = \frac{2B}{n_2}, \quad \lambda_3 = \frac{2C}{n_3}, \quad (3.30)$$

substituindo 3.30 em 3.29 e esta em 3.28:

$$v^2 = \frac{c^2}{4} \left(\frac{n_1^2}{A^2} + \frac{n_2^2}{B^2} + \frac{n_3^2}{C^2} \right) \quad (3.31)$$

Cada combinação positiva dos inteiros n_1, n_2, n_3 contribuem a um modo normal de vibração de acordo com a equação 3.31. Cada um destes podem ser representados por um ponto em uma rede unitária ocupando o primeiro octante de um sistema de coordenadas cartesianas. O número de modos normais tendo freqüências entre zero e ν é igual ao número de pontos na rede englobado por um octante do elipsóide. Isto é aproximadamente igual ao volume englobado pelo octante se a densidade de pontos for elevada. Então, cada modo corresponde a um volume unitário no espaço n_1, n_2, n_3 . Reescrevendo a equação 3.31 em uma forma padrão,

$$\frac{n_1^2}{R_1^2} + \frac{n_2^2}{R_2^2} + \frac{n_3^2}{R_3^2} = 1 \quad (3.32)$$

em termos dos semi-eixos:

$$R_1 = \frac{2A\nu}{c}, R_2 = \frac{2B\nu}{c}, R_3 = \frac{2C\nu}{c} \quad (3.33)$$

O volume de um octante é igual ao número de modos vibracionais tendo freqüências situadas entre zero e ν , é dado por:

$$\frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} R_1 R_2 R_3 = \frac{4\pi V \nu^3}{3c^3} \quad (3.34)$$

onde $V = A \times B \times C$. Este resultado é independente da forma do bloco para comprimentos de onda curtos comparados a suas dimensões. O número de modos normais de freqüências situadas entre ν e $\nu + d\nu$, ou o volume entre as diferentes células elipsoidais, é igual a diferencial da equação 3.34:

$$\frac{4\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu \quad (3.35)$$

então a densidade espectral é dada por:

$$g(\nu) = \frac{4\pi V}{c^3} \nu^2 \quad (3.36)$$

Se diferentes polarizações da rede vibrante são contadas, há dois modos transversais e um modo longitudinal a dada frequência. A função densidade espectral para um meio isotrópico pode ser escrita levando-se em consideração as velocidades de propagação das ondas transversais e longitudinais:

$$g(\nu) = 4\pi V \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) \nu^2 \quad (3.37)$$

Definindo-se uma velocidade efetiva média \bar{c} :

$$\frac{3}{\bar{c}^3} = \left(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right) \quad (3.38)$$

pode-se reescrever a função densidade espectral:

$$g(\nu) = \frac{12\pi V}{\bar{c}^3} \nu^2 \quad (3.39)$$

então, $g(\nu)$ para um cristal de Debye é uma função de segunda ordem em ν .

$$g(\nu) = \text{const } \nu^2 \quad (3.40)$$

O modelo de Debye prevê que existe um comprimento de onda mínimo, ou uma frequência máxima acima do qual a densidade espectral é zero e um número máximo de modos vibracionais iguais a $3N$. A condição de normalização fornece:

$$\int_0^{v_{\max}} g(v) dv = 3N \quad (3.41)$$

substituindo-se a equação 3.41 na expressão para a função densidade espectral (3.40) e integrando de zero à v_{\max} :

$$g(v) = \begin{cases} \frac{9N}{v_{\max}^3} v^2 & 0 \leq v \leq v_{\max} \\ 0 & v > v_{\max} \end{cases} \quad (3.42)$$

Uma vez calculada a função densidade espectral, fazendo-se a substituição de 3.42 em 3.25 pode-se calcular a energia interna e posteriormente o C_v :

$$\ln Q = - \int_0^{v_{\max}} \frac{9N}{v_{\max}^3} v^2 \left[\frac{hv}{2kT} + \ln(1 - e^{-hv/kT}) \right] dv \quad (3.43)$$

$$C_v = 9Nk \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} x^4 e^x (e^x - 1)^{-2} dx \quad (3.44)$$

onde:

$$\Theta_D = \frac{h v_D}{k} \quad (v_{\max} = v_D) \quad e \quad x = \frac{hv}{kT} .$$

Nos limites de temperatura:

$$\begin{cases} -T \rightarrow \infty & C_v = 3Nk \\ -T \rightarrow 0 & C_v = \frac{12Nk\pi^4}{5\Theta_D} T^3 \end{cases} \quad (3.45)$$

O resultado acima é válido para cristais e concorda com dados experimentais, contudo, há muitas aproximações na teoria de Debye [33]:

- ignora a dependência da velocidade com a frequência das ondas;
- assume que a frequência máxima é a mesma para todas as ondas excitadas na rede, o que não é observado nos cristais reais;
- ignora a natureza complexa da interação entre os átomos e moléculas.

3.1.2 - Capacidade térmica em polímeros: emprego da Teoria de Brillouin

A teoria desenvolvida por Brillouin para sólidos anisotrópicos é mais adequada que a teoria de Debye para tratar materiais poliméricos pois, diferentemente de um sólido cristalino perfeito, os polímeros não possuem características isotrópicas tridimensionais.

Brillouin assume que existem $3N$ vibrações na rede cristalina, porém a distribuição é modificada. Também assume que exista dependência da frequência para a velocidade de propagação da onda. Para um meio não isotrópico, ao invés de haver apenas uma frequência máxima permitida, há três frequências máximas [35].

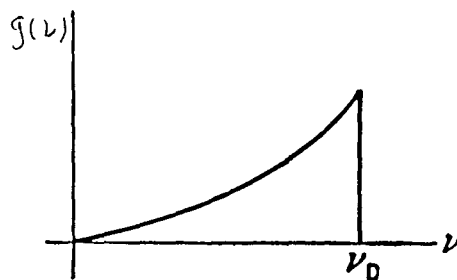


Figura 3.1: Distribuição de frequências em um cristal de Debye [24].

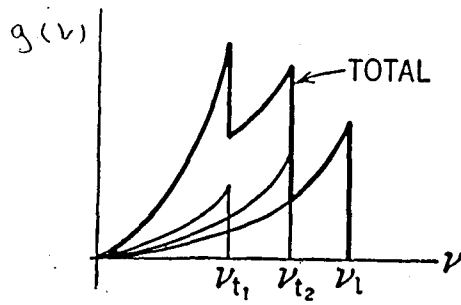


Figura 3.2: Distribuição de freqüências em um cristal de Brillouin [35].

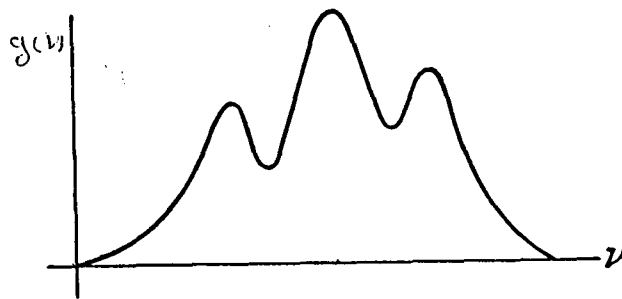


Figura 3.3: Melhor aproximação para a função densidade espectral [35].

Então, a capacidade térmica de um polímero semicristalino pode ser descrita através da seguinte equação para sistemas não isotrópicos:

$$C_v = 9Nk \sum_{m=1}^3 \left(\frac{T}{\Theta_{Dm}} \right)^3 \int_0^{\Theta_{Dm}/T} x^4 e^x (e^x - 1)^{-2} dx \quad (3.46)$$

onde: $\Theta_{Dm} = \frac{h\nu_{Dm}}{k}$, $x = \frac{h\nu}{kT}$ e $m=1, 2, 3$ representam os fônons de dois tipos de ondas: uma longitudinal e duas transversais. Assim, o sistema está caracterizado por três diferentes freqüências e, portanto, três diferentes temperaturas características [35].

Deve-se ainda considerar que a teoria de Brillouin não perfeitamente válida para materiais poliméricos em amplas faixas de temperatura, já que pela equação 3.4 nota-se que C_v não depende apenas dos modos vibracionais e, dependendo da temperatura, a capacidade térmica do polímero terá uma contribuição maior ou menor dos componentes rotacionais, translacionais, conformacionais e eletrônicos. Além disso as vibrações são consideradas harmônicas e para altas temperaturas a contribuição para as vibrações de rede devido a não-harmonicidade deve ser considerada.

3.2 - EXPANSÃO TÉRMICA EM MATERIAIS POLIMÉRICOS

Expansão térmica é a mudança nas dimensões e na forma dos sólidos causada pela mudança de temperatura. Qualquer aumento na temperatura leva a um aumento na amplitude das vibrações dos átomos ao redor de sua posição de equilíbrio. Quando se considera a expansão térmica, a suposição de que as vibrações dos átomos são harmônicas torna-se insuficiente [36].

O fator responsável pela expansão térmica dos sólidos é a natureza não harmônica das vibrações atômicas.

A energia potencial de vibração de dois átomos vizinhos, quando eles estão deslocados por uma distância x a partir de sua posição de equilíbrio, a uma temperatura de 0 Kelvin pode ser representada por [36]:

$$E(x) = \bar{f}x^2 - gx^3 - hx^4 \quad (3.47)$$

onde \bar{f} o coeficiente de força harmônico (constante de Hooke), g e h são os fatores de não harmonicidade.

O segundo termo do lado direito da expressão 3.47 considera a assimetria da repulsão mútua, enquanto que o terceiro termo considera a atenuação das vibrações em altas amplitudes.

Se o deslocamento dos átomos a partir de suas posições de equilíbrio, x , for pequeno, então os termos envolvendo x^3 e x^4 podem ser desprezados quando comparados com o termo em x^2 e as vibrações podem ser consideradas harmônicas. Com deslocamentos relativamente grandes a partir da posição de equilíbrio, as vibrações se tornam não harmônicas e os outros termos na expansão devem ser considerados. É necessário encontrar um deslocamento \bar{x} médio para os átomos a partir de suas posições de equilíbrio, sendo isso o que determina a mudança no tamanho dos sólidos com a variação da temperatura. Isto é feito através da função de distribuição de Boltzmann:

$$\bar{x} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x \exp[-E(x)/(kT)] dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp[-E(x)/(kT)] dx} \quad (3.48)$$

Se os deslocamentos dos átomos são suficientemente pequenos (a não harmonicidade de suas vibrações é pequena), a função integrada na expressão 3.48 pode ser expressa em uma série e, para um deslocamento médio \bar{x} da posição de equilíbrio, obtém-se:

$$\bar{x} = \frac{3kTg}{4\bar{f}^2} = \varepsilon_T \quad (3.49)$$

onde ε_T é a expansão térmica.

O coeficiente de expansão térmico volumétrico ou expansividade térmica volumétrica é dada por :

$$\alpha_v = 3\alpha_l = \frac{3gk}{4f^2} \quad (3.50)$$

onde α_l é o coeficiente de expansão térmica linear ou expansividade linear.

Se não harmonicidade não ocorre ($g=0$), os átomos vibram harmonicamente, então o coeficiente de expansão térmica torna-se zero.

No estado de equilíbrio a vibração da rede ocorre de maneira que o sólido ocupe um volume ao qual corresponde uma energia mínima de Helmholtz. Com o aumento da temperatura, as amplitudes das vibrações dos átomos na rede aumentam e, conseqüentemente, seus deslocamentos médios \bar{x} a partir de suas posições de equilíbrio aumentam. Os termos não harmônicos na expressão 3.47 dão uma contribuição para o valor da energia livre de tal forma que ela possa estar afastada do seu mínimo. Como resultado, o sólido mudaria suas dimensões até seu volume ser tal que este corresponda a uma energia potencial mínima.

O desenvolvimento de uma equação para o cálculo de expansividade térmica de polímeros a partir das vibrações de rede envolve alguma complexidade e não será abordado aqui.

4 - PROCESSO DE DEFORMAÇÃO EM POLÍMEROS SEMICRISTALINOS

Neste capítulo será feita uma introdução ao comportamento viscoelástico da matéria e será abordado o processo de deformação, do ponto de vista mecânico e termodinâmico.

4.1 - COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICO

O comportamento mecânico de um meio contínuo pode ser descrito através de dois modelos idealizados: o sólido elástico e o líquido viscoso. Características destes modelos estão listados na tabela 4.1.

Há sólidos que, mesmo em situação de deformação e velocidade de deformação infinitesimais, combinam características de sólido elástico e líquido viscoso: a deformação não é só função da tensão aplicada, mas também do tempo pelo qual ela atua sobre o corpo, ou seja, um corpo submetido a carga constante escoar com o tempo; o mesmo sólido submetido a uma deformação constante, terá a tensão diminuída com o tempo caracterizando típico desvio da lei de Hooke [37].

Por outro lado, um corpo que não é completamente líquido pode, fluindo sob tensão, armazenar alguma energia para a recuperação da forma quando a tensão é aliviada; isto caracteriza desvio da lei de Newton. A capacidade de armazenar e

liberar energia é típica dos materiais reais. Esses materiais são ditos terem comportamento viscoelástico [39].

Tabela 4.1: Modelos fenomenológicos para o comportamento idealizado da matéria:

Modelo	Sólido elástico ideal	Líquido viscoso ideal
características	Lei de Hooke $\sigma = E \gamma$	Lei de Newton $\sigma = \eta \, d \gamma / dt$
validade do modelo	Deformação infinitesimal terminada a aplicação da força ele retorna à forma original - possui "memória estrutural" [38].	Velocidade de deformação infinitesimal. O escoamento é irreversível.
características energéticas	Armazena energia proveniente do trabalho realizado pelas forças externas durante a deformação. Esta energia fica disponível para restabelecer a forma original do corpo quando da remoção das forças.	A energia proveniente do trabalho realizado pelas forças externas é totalmente dissipada na forma de calor.

Se deformação e velocidade de deformação são infinitesimais e as relações tensão-deformação, dependentes do tempo, podem ser descritas por equações diferenciais lineares com coeficientes constantes, o material apresenta comportamento viscoelástico linear. Para grandes deformações o comportamento viscoelástico não satisfaz mais as condições de linearidade e o material apresenta comportamento viscoelástico não linear.

A) Comportamento viscoelástico linear

O princípio da superposição de Boltzmann é o ponto de partida para a teoria do comportamento viscoelástico linear. O princípio da superposição de Boltzmann diz que embora a aplicação da tensão possa causar uma deformação dependente do tempo, pode ser assumido que cada incremento de tensão contribui independentemente e a deformação resultante é linearmente aditiva. As hipóteses fundamentais da teoria da viscoelaticidade linear são abordadas por Coleman [38].

A abordagem fenomenológica do comportamento viscoelástico linear leva em conta modelos mecânicos constituídos a partir de molas e pistões representando o efeito elástico e viscoso respectivamente. Esses elementos associados em série ou em paralelo são conhecidos como modelos de Maxwell e Kelvin (Voigt) respectivamente. Bland [40] definiu as propriedades viscoelásticas lineares partindo da hipótese de um material mecanicamente equivalente a uma rede de elementos viscosos e elásticos, e mostra que modelos consistindo de elementos do Voigt em séries ou de Maxwell em paralelo, podem representar as propriedades mecânicas e as energias armazenadas e dissipadas de qualquer material viscoelástico.

B) Comportamento viscoelástico não - linear

Na maioria das aplicações práticas os materiais situam-se fora das condições de linearidade descritas pelo princípio da superposição de Boltzmann. Não há modelos que descrevam adequadamente o comportamento não - linear dos materiais [41] e há três formas de abordar o problema:

- descrição puramente empírica para prever performance do material sem haver preocupação com o significado físico das medidas - esse tipo de tratamento do problema é muito usado na engenharia;
- aproximação molecular, estabelecendo-se equações constitutivas de caráter genérico para descrever o comportamento do material;

- extensão do comportamento viscoelástico linear à situação não - linear.

4.2 - PROCESSO DE DEFORMAÇÃO MECÂNICA DOS SISTEMAS POLIMÉRICOS

A deformação mecânica de polímeros semicristalinos é produzida no momento em que energia mecânica produzida por uma tensão é transferida ao sistema. A direção e a magnitude da tensão aplicada, determinam, por sua vez, a direção e magnitude da deformação [42]. Quando submetido à grandes deformações, os polímeros não reticulados apresentam deformação plástica. Deformação plástica é a deformação permanente sofrida pelo material polimérico (mantida após o alívio da tensão aplicada).

4.2.1 - Mecanismos da deformação em polímeros semicristalinos

A deformação resultante, depende da forma do corpo, natureza da tensão aplicada e tempo na qual ela é aplicada.

Dois diferentes mecanismos de deformação plástica foram propostos para polímeros semicristalinos:

- um mecanismo propõe que a deformação ocorre através da fusão e recristalização parcial do material. Segundo esse mecanismo, as cadeias nas vizinhanças dos cristalitos são muito enoveladas e isto impediria o movimento dos cristalitos se não houvesse uma fusão local ou parcial. Após a fusão, a recristalização ocorre imediatamente com o relaxamento da tensão aplicada e a recristalização fornece cristalitos orientados na direção da tensão aplicada [3].

- um segundo mecanismo, chamado "micronecking" ou "efeito colar", proposto por Peterlin [4], propõe que as lamelas sofrem fragmentação abrupta e desdobramento em blocos cristalinos menores do qual surgem fibrilas densamente compactadas.
- outro mecanismo ainda, propõe que o processo de escoamento envolve deslizamentos cristalográficos na direção da cadeia. A deformação ocorre pelo movimento em zig-zag entre os diferentes planos de escoamento para evitar obstáculos nas superfícies dos cristalitos [7, 43].

Recentemente, WU *et alli* [5], através da técnica de espalhamento de nêutrons a ângulos baixos investigaram o mecanismo de deformação do polietileno e confirmaram a teoria de fusão parcial com recristalização.

4.2.2 - Principais modos de deformação

Considerando-se a tensão ao longo dos eixos coordenados, tem-se um tensor tensão que para um material isotrópico pode ser descrito da seguinte forma [41]:

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (4.1)$$

onde os índices i e j indicam as direções de aplicação da tensão.

Considerando-se o eixo principal, o tensor tensão torna-se:

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (4.2)$$

Descontando-se a pressão ambiente P_a (pressão hidrostática a que está submetido o sistema):

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} - P_a & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} - P_a & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} - P_a \end{bmatrix} \quad (4.3)$$

Da mesma forma para o tensor deformação:

$$\gamma_{ij} = \begin{bmatrix} \gamma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \gamma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \gamma_{zz} \end{bmatrix} \quad (4.4)$$

O tensor tensão produzirá um tensor deformação que dependerá da forma do corpo, da velocidade de aplicação da tensão e das características do material em estudo.

As principais formas de deformação a que pode ser submetido um corpo podem ocorrer por:

A) Tração uniaxial: a deformação ocorre na direção da força aplicada; este experimento é levado a cabo com o corpo de prova preso entre as garras de um dinamômetro.

B) Compressão uniaxial: a força de compressão uniaxial é aplicada em uma direção (coordenada Z) e o escoamento se dá na superfície perpendicular a essa direção. Esse experimento foi utilizado por Lima [12] e Villetti [13] no estudo do efeito de memória termomecânica em polímeros semicristalinos.

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = -P_a \quad \text{e} \quad \sigma_{zz} < 0 \quad (4.5)$$

$$\gamma_{xx} = \gamma_{yy} > 0 \quad \text{e} \quad \gamma_{zz} < 0$$

C) Cisalhamento: a principal forma de cisalhamento envolve a aplicação de uma tensão paralela à superfície do corpo de prova.

D) Tração biaxial: é produzida pelo estiramento, em uma direção, de um filme quadrado (comprimento igual à largura e ambos muito maiores que a espessura) de amostra com as laterais presas entre duas garras.

E) Deformação plana por compressão: é produzida submetendo-se a amostra à compressão em um sistema limitado ao escoamento em uma direção [6, 8, 9]. Este é o tipo de deformação que foi utilizado neste trabalho (ver figura 6.5). Essa deformação é produzida por um tensor tensão da forma:

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} -P_a & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} - P_a & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} - P_a \end{bmatrix} \quad (4.6)$$

que produz um tensor deformação:

$$\gamma_{ij} = \begin{bmatrix} \gamma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\gamma_{zz} \end{bmatrix} \quad (4.7)$$

Embora neste trabalho os experimentos sejam realizados à pressão atmosférica, materiais poliméricos submetidos à deformação sob pressão isostática sofrem efeito direto da pressão ambiente nas suas propriedades mecânicas: Ainbinder [1] e Pae [2] estudaram o comportamento dos materiais poliméricos sob pressão hidrostática; Pae *et alli* [2] estudaram o comportamento de polímeros semicristalinos como PP e PE e concluíram que estes comportam-se diferentemente dos metais em sua resposta à tensão e que mostram um significativo aumento na

tensão de escoamento, módulo de Young e tensão de ruptura com o aumento da pressão hidrostática.

4.3 - TERMODINÂMICA DA DEFORMAÇÃO DE POLÍMEROS SEMICRISTALINOS

O efeito térmico que acompanha o processo de deformação, traz importantes informações a respeito das mudanças internas ocorridas no sistema, daí a importância da abordagem termodinâmica. A primeira lei da termodinâmica mostra que a energia é conservada em todos os processos de deformação, quer eles ocorram em equilíbrio ou em não-equilíbrio:

$$dE = dq - dw \quad (4.8)$$

Em um plástico ideal, a variação da energia interna é nula, ou seja, todo o trabalho é convertido em calor, porém em plásticos reais, estudos de calorimetria de deformação mostram que nem toda a energia mecânica fornecida ao sistema durante a deformação aparece como calor [44]. Essa capacidade de armazenar energia é maior nos polímeros que nos metais, pois eles podem armazenar mais energia que outros materiais menos suscetíveis à mudanças na conformação molecular. A resposta mecânica dada pelo material sujeito à deformação está relacionada a quantidade de energia que é dissipada na forma de calor e a quantidade que é armazenada.

O presente estudo é importante pois ele permite encontrar uma metodologia para distinção entre o comportamento de materiais com energia armazenada, também chamados materiais estressados e materiais relaxados.

A) Energia dissipada

Quanto à parte da energia que é convertida em calor, ela pode ser trocada com o meio ou ser usada para a elevação da temperatura do material. A equação abaixo serve para caracterizar o sistema termodinâmico durante a deformação, onde a taxa de calor utilizado para a elevação da temperatura do material é dada por:

$$mc_p \frac{dT}{dt} = \left[\frac{dw}{dt} - \frac{dE}{dt} \right] - \left[\frac{dq_\alpha}{dt} + \frac{dq_K}{dt} \right] \quad (4.9)$$

a primeira parte à direita é a parte da energia dissipada (produzida pela deformação) e a segunda parte é a parte perdida para o meio por convecção e condução respectivamente.

Quando a taxa de dissipação é maior que a taxa de transferência de calor, a deformação é dita adiabática e a equação acima torna-se:

$$mc_p \frac{dT}{dt} = \left[\sigma - \frac{dE}{dy} \right] \frac{dy}{dt} \quad (4.10)$$

essa situação ocorre para altas taxas de deformação, e se verifica um aumento local de temperatura. Este é o tipo de deformação utilizado neste trabalho.

Por outro lado, se a taxa transferência de calor é maior que a taxa de dissipação de energia:

$$\left[\sigma - \frac{dE}{dy} \right] \frac{dy}{dt} = \left[\frac{dq_\alpha}{dt} + \frac{dq_K}{dt} \right] \quad (4.11)$$

neste caso, a temperatura permanece constante durante a deformação. Essa situação ocorre para velocidades de deformação lentas.

O aumento local da temperatura é usado para explicar o escoamento de polímeros semicristalinos: durante a deformação, o polímero, segundo Flory [3], tem seus cristalitos fundidos, sendo possível o escoamento. O modelo de Flory, portanto falha na explicação da deformação que ocorre lentamente.

B) Energia armazenada

Energia que pode ser armazenada no material polimérico está relacionada a:

- variações nos graus de cristalinidade durante a deformação;
- mudanças conformacionais;
- aparecimento de tensões internas. Normalmente essas tensões podem relaxar muito lentamente e sua relaxação é acompanhada com emissão de energia correspondente à transformação do estado deformado a um estado mais estável.

Utilizando-se a expressão para capacidade térmica para sistemas não isotrópicos [35]:

$$C_v = 9Nk \sum_{m=1}^3 \left(\frac{T}{\Theta_{Dm}} \right)^3 \int_0^{\Theta_{Dm}/T} x^4 e^x (e^x - 1) dx \quad (3.48)$$

$m=1,2,3$ representam os fônons de dois tipos de ondas: uma longitudinal e duas transversais.

com: $\Theta_{Dm} = \frac{h\nu_{Dm}}{k}$ e $x = \frac{h\nu}{kT}$.

Observa-se que valores menores de temperatura característica de Debye correspondem a valores maiores de C_v . Porém, experimentalmente, a verificação da mudança da capacidade térmica a volume constante é muito trabalhosa. Entretanto, considerando-se a equação 3.1, conclui-se que um aumento no C_v ocasiona um aumento no C_p já que o segundo membro da equação é praticamente constante dentro de um intervalo de temperatura moderado.

Se o processo de deformação resultar numa perturbação do espectro das vibrações características de Debye, haverá uma mudança no C_V que experimentalmente poderá ser detectada por medidas de C_P .

5 - PROCESSO DE RELAXAÇÃO

Por relaxação entende-se a resposta dependente do tempo que um material dá a uma perturbação externa [45]. Também é usado o termo recuperação termodinâmica para denominar o processo de restabelecimento do equilíbrio em um sistema material perturbado. Exemplos de processos de relaxação incluem a equalização da concentração de uma solução inicialmente não uniforme pela difusão do soluto, orientação de moléculas dielétricas em um campo elétrico externo ou o retorno de dipolos orientados à situação randômica após remoção do campo elétrico aplicado, ou ainda, a resposta de um material a uma variação de pressão ou temperatura. Dependendo do fenômeno estudado, os tempos de relaxação podem variar da ordem de 10^{-12} segundos até mesmo a anos. Neste trabalho o termo relaxação será empregado para denominar a tendência ao retorno do material deformado à situação anterior à deformação.

A relaxação estrutural está ligada à mobilidade dos segmentos das cadeias poliméricas. Um polímero é um sistema extremamente "heterogêneo" em termos de estrutura, muito embora possa ser produzido a partir de um único tipo de monômero; possui uma distribuição de massas moleculares ao invés de uma única massa molecular; no caso de ser semicristalino, exibe regiões cristalinas e não cristalinas. Isto faz com que um polímero possua um grande número de graus de liberdade vibracionais, rotacionais, translacionais e conformacionais. Dessa forma, quando submetido à uma perturbação externa, não terá um tempo característico de relaxação, mas sim, uma distribuição de tempos de relaxação. A distribuição dos

tempos de relaxação é caracterizada através do espectro de relaxação que é determinado para um tipo específico de perturbação.

Um processo de relaxação que ocorre em um sistema polimérico pode ser observado quando a escala de tempo do experimento engloba os tempos de relaxação desse sistema, logo, se a escala de tempo do experimento não abrange o tempo de relaxação do sistema, há perda de informação a respeito desse sistema. Para contornar esse problema, informações a respeito de um material polimérico podem ser obtidas através de experimentos dinâmicos ou através da equivalência tempo-temperatura.

A) Experimentos dinâmicos

Em um experimento dinâmico, a perturbação aplicada varia periodicamente com uma frequência ν , e obtém-se a resposta em função de ν . Especificamente no caso de uma perturbação dinâmico-mecânica envolvendo a deformação de um polímero pelo emprego de tensões periódicas, mede-se a deformação em função do tempo [39]. Portanto, em um experimento dinâmico é possível variar a frequência de tal maneira que várias faixas de tempos de relaxação se sobreponham.

B) Equivalência tempo - temperatura

O tempo de relaxação é função da estrutura molecular e também da temperatura. O tempo de relaxação pode ser definido arbitrariamente através de uma expressão tipo Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta E}{RT}} \quad (5.1)$$

onde τ é um tempo de relaxação, τ_0 é o tempo de relaxação mínimo limite, ΔE é a energia de ativação associada com o processo e T a temperatura na qual

correspondente ao tempo de relaxação τ [46, 47]. Neste caso, a elevação da temperatura permite a observação de processos, que ocorreriam muito lentamente.

O princípio básico acima descrito é usado na construção de curvas mestras que fornecem o comportamento do polímero a tempos longos. Essas curvas são obtidas para uma determinada propriedade mecânica, a diferentes temperaturas em escala de tempo acessível:

$$E(T_1, t) = E\left(T_2, \frac{t}{a_T}\right) \quad (5.2)$$

onde o efeito da mudança de temperatura é o mesmo que aplicar um fator multiplicativo na escala do tempo. Pode-se, então de um modo geral monitorar a relaxação de um polímero por elevação da temperatura.

Lima e Samios [21] propuseram um modelo para descrever o processo de relaxação da deformação de um polímero semicristalino. Esse modelo descreve um processo de relaxação para um material deformado que poderá ser visto através da mudança de suas propriedades termodinâmicas como expansão térmica linear e capacidade térmica em função de uma variável de relaxação que está relacionada às mudanças estruturais internas do material.

O processo acima pode ser descrito através de um vetor com propriedades dinâmicas:

$$R(t) = R_i(\xi(T, t)), \quad i = 1, 2, 3... \quad (5.3)$$

qualquer um dos componentes do vetor $R(t)$ é definido como função da variável de relaxação ξ , a qual é dada pela equação:

$$\xi = \frac{\Theta - \Theta_d}{\Theta_D - \Theta_d}, \quad 0 \leq \xi \leq 1 \quad (5.4)$$

Θ_d : Temperatura característica de Debye para o material logo após a deformação.

Θ_D : Temperatura característica de Debye para o material em equilíbrio.

Θ : Valor atual da temperatura característica.

A completa descrição do material após a deformação será possível através de plena descrição dos componentes R_i ($i=1,2,3,\dots$), onde R_i é uma propriedade dinâmica do sistema. Considerando-se arbitrariamente que o processo de relaxação tem características de um processo de Arrhenius:

$$\frac{d\Theta}{dt} = Ae^{-E/kT} (\Theta_D - \Theta) \quad (5.5)$$

$$\frac{d\xi}{dt} = K(1 - \xi) = Ae^{-E/kT} (1 - \xi) \quad (5.6)$$

A variável Θ é dada pela equação:

$$\Theta = \Theta_D (1 - e^{-K\Delta t}) + \Theta_d e^{-K\Delta t} \quad (5.7)$$

para experimentos com varredura dinâmica de temperatura através de uma taxa de aquecimento $\phi = \frac{\Delta T}{\Delta t}$, a temperatura atualizada é dada pela equação: $T(t) = T_0 + \phi\Delta t$.

Para $t_0 = 0$:

$$T(t) = T_0 + \phi t \quad (5.8)$$

Durante o processo de relaxação há então o deslocamento das frequências características de Debye do material deformado para as frequências do material não deformado. A capacidade térmica do material pode ser calculada para o processo de relaxação através da equação da energia interna proposta por Debye-Brillouin

[41] e dos parâmetros definidos como funções da temperatura e do tempo através das equações 5.4 a 5.8, o resultado desse cálculo é dado por [21]:

$$C_V = \frac{d\Theta}{dt} \times \frac{1}{\phi} \left[\frac{1}{8} - \frac{3}{x^4(t)} \int_0^{x(t)} x^3 (e^x - 1)^{-1} dx + \frac{1}{(e^{x(t)} - 1)} \left(1 - \frac{d\Theta}{dt} \times \frac{1}{\phi} \right) \right] + \frac{1}{x^3(t)} \int_0^{x(t)} \frac{x^4}{(e^x - 1)^2} e^x dx$$

$$x(t) = \frac{\Theta(t)}{T(t)} \quad (5.9)$$

Neste trabalho é estudado experimentalmente o processo de relaxação de polímeros semicristalinos perturbados por aplicação de pressão na região compreendida entre suas T_g e T_m . Isto se reflete nas propriedades termodinâmicas como calor específico e coeficiente de expansão térmica. A tendência a retornar à situação não deformada para esses materiais ou a recuperação de seu estado termodinâmico inicial ocorre a tempos muito longos devido a baixa mobilidade do sistema. O estudo é então realizado por meio da ativação térmica, ou seja, através da varredura da temperatura.

6 - METODOLOGIA EMPREGADA

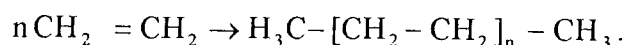
Neste trabalho foram utilizados os polímeros semicristalinos Polietileno de alta densidade e Polifluoreto de vinilideno. Amostras destes polímeros foram submetidas à deformação plana por compressão; com amostras deformadas e não deformadas foram realizadas as Análises da variação dimensional com diferentes pressões aplicadas, Análise Termomecânica, Análises via Calorimetria Diferencial de Varredura, Difração de Raios X e Densimetria. O princípio das técnicas utilizadas está descrito em detalhes no Apêndice A. Este capítulo é destinado à descrição dos materiais e equipamentos utilizados bem como do procedimento experimental empregado.

6.1 - MATERIAIS UTILIZADOS

Os materiais utilizados, polietileno de alta densidade (PEAD) e polifluoreto de vinilideno (PVF₂), são polímeros semicristalinos da família das poliolefinas que se caracterizam por apresentarem cadeias lineares e ausência de taticidade.

6.1.1 - Polietileno

O polietileno é um termoplástico sintetizado a partir do eteno segundo a reação:



Dependendo do processo de polimerização, podemos ter vários tipos de polietilenos, de aplicações e propriedades específicas:

- polietileno de baixa densidade (PEBD) - a massa específica (ρ) varia de 0,915 a 0,930 g/cm^3 devido à presença de ramificações formadas durante o processo.

- polietileno de alta densidade (PEAD) - possui massa específica acima de 0,940 g/cm^3 , é obtido por polimerização com catalisadores tipo Ziegler-Natta e Phillips.

- polietileno linear de baixa e média densidade - massa específica varia de 0,915 a 0,940 g/cm^3 , obtido por polimerização com catalisadores tipo Ziegler-Natta na presença de α -olefinas, usualmente 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno. Ainda podem ser citados o polietileno de alto peso molecular (0,940 - 0,96 g/cm^3) e o de ultra alto peso molecular [48].

O PEAD caracteriza-se predominantemente por não apresentar ramificações e possuir alto conteúdo cristalino (70 a 90%) [48].

6.1.1.1 - Aspectos estruturais

A conformação das cadeias é totalmente trans (tt). A principal forma cristalina do PEAD é ortorrômbica (figura 6.1). Os parâmetros da célula unitária são: $a = 0,740$ nm, $b = 0,493$ nm, $c = 0,253$ nm [48], sendo os eixos das cadeias alinhados na direção do eixo c. A massa específica do cristalito é 1 g/cm^3 .

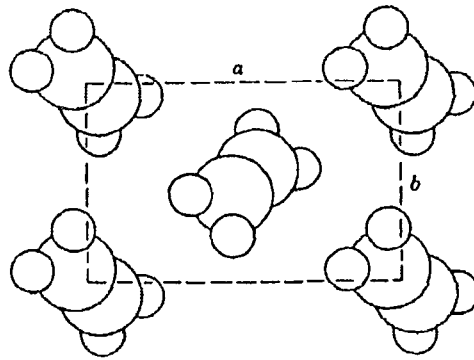


Figura 6.1: Representação da célula unitária ortorrômbica do PEAD [48].

No polímero cristalizado a partir do fundido as cadeias formam lamelas que se agrupam para formar esferulitas de forma que as cadeias poliméricas fiquem perpendiculares ao eixo de crescimento das esferulitas (figura 6.2). As esferulitas possuem diâmetro da ordem de μm e são visíveis em microscópio de luz polarizada. A cristalização a partir de solução origina monocristais grandes, de alguns micrômetros de comprimento e espessura de 10 a 15 nm.

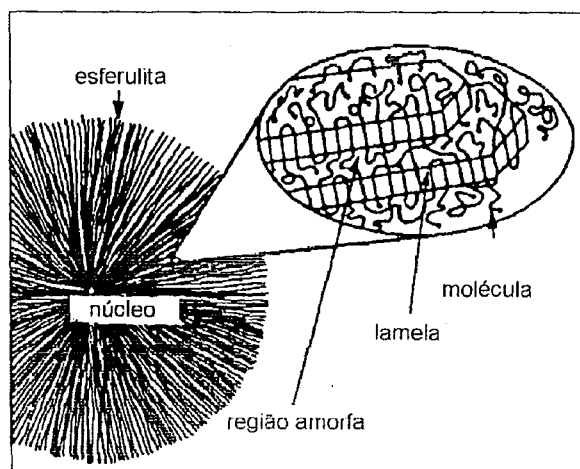


Figura 6.2: Representação de uma estrutura esferulítica [48].

6.1.1.2 -Transições de fase e fenômenos de relaxação

No PE linear a temperatura de fusão cristalina é influenciada pelo peso molecular e situa-se em torno de 137 °C.

Estudos de relaxação de PEAD revelam três faixas de temperatura nas quais fenômenos de relaxação significativos ocorrem:

- transição α , na faixa de 30 a 80 °C, associada com a mobilidade dos segmentos de cadeia na fase cristalina, tratando-se provavelmente de reordenação de áreas defeituosas no cristal;
- transição β , de - 60 a 0 °C, praticamente ausente no PEAD, é associada ao movimento de grandes segmentos de cadeia na fase amorfa, produzindo um pico em experimentos de calorimetria. Esse pico é bastante intenso nos polietilenos ramificados e este se desloca para baixas temperaturas com o aumento do número de ramificações;
- transição γ , na faixa de - 140 °C a - 100 °C, é associado à mobilidade de pequenos segmentos de cadeia na fase amorfa.

A determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) para PEAD é controversa: pela definição de T_g , (congelamento dos longos segmentos de cadeia na fase amorfa) a T_g deveria ser associada com a transição β . Na literatura a T_g do PE está associada com a transição γ e é citada como ocorrendo a -118 °C [49].

6.1.1.3 - Propriedades físicas e aplicações

Devido à cristalinidade elevada, o PEAD apresenta menor transparência que o PEBD. O efeito da cristalinidade nas propriedades óticas está associado com as mudanças na constante dielétrica e índice de refração originados da diferença na densidade entre as regiões cristalinas e amorfas. No caso da luz visível, esta diferença leva ao espalhamento, o qual pode ser grande se as regiões responsáveis

possuírem dimensões comparadas ao comprimento de onda da luz. O diâmetro das esferulitas é aproximadamente da ordem de μm comparável à grandeza do comprimento de onda da luz visível (0,3 - 0,7 μm), logo haverá espalhamento de luz e a intensidade da luz transmitida será menor que a intensidade da luz incidente. Então PEAD usualmente é translúcido ou opaco e sua transparência aumenta com o decréscimo do tamanho das esferulitas [41].

Devido à alta cristalinidade o PEAD apresenta também baixa permeabilidade a gases e líquidos além de uma maior resistência à deformação; além disso é bom isolante elétrico. Essas propriedades fazem com que o PEAD tenha um amplo emprego na indústria de transformação, podendo ser usado de embalagem para alimentos até tubulações de alta pressão.

6.1.2 - Polifluoreto de vinilideno

É um polímero semi-cristalino que, dependendo de sua história termomecânica, pode apresentar entre 50 e 90 % de cristalinidade [50]. É um polímero linear sintetizado a baixas pressões a partir do 1,1 difluoreto via polimerização em emulsão, suspensão ou solução com iniciador radicalar.

6.1.2.1 - Aspectos estruturais

a) Configuração da cadeia: O PVF_2 tem adição cabeça-cauda, conferindo regularidade estrutural, porém como em outras polimerizações de monômeros vinílicos, a adição reversa do 1,1 difluoreto à cadeia em crescimento (unidades cabeça-cabeça ou cauda-cauda) pode ocorrer, gerando defeitos estruturais. Amostras comerciais têm de três a seis por cento de defeitos. Por outro lado, por não possuir carbono assimétrico fica imune às considerações de taticidade.

b) Conformação da cadeia: As conformações mais comuns do PVF_2 são totalmente trans e tg^+tg^- (figura 6.3).

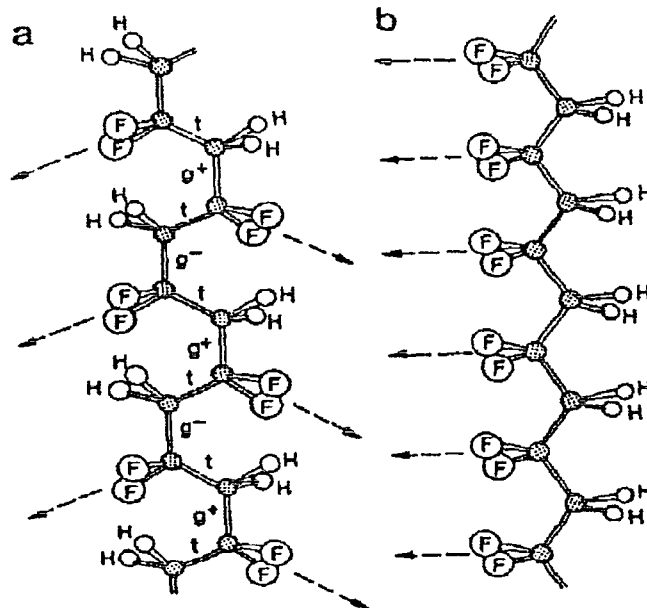


Figura 6.3: Descrição sistemática das duas conformações mais comuns no PVF_2 : (a) tg^+tg^- e (b) totalmente trans.

Pelas figuras podemos observar que a conformação totalmente trans tem momento de dipolo perpendicular à cadeia polimérica enquanto tg^+tg^- tem dois componentes de momento dipolo: perpendicular e paralelo à cadeia polimérica.

c) Compactação das cadeias: Apresenta um complexo polimorfismo, com quatro estruturas cristalinas conhecidas [50, 51, 52]:

Tabela 6.1: Características das estruturas cristalinas do PVF₂:

Fase	Ocorrência	Característica da célula unitária
α	A partir da cristalização do fundido e de solução	Formada de duas cadeias na conformação tg^+tg^- . cristal apolar (fig. 6.4-a).
β	Por deformação da fase α ou cristalização do fundido a pressão elevada.	A célula unitária consiste de duas cadeias de conformação total trans. Cristalito polar (fig. 6.4-c).
γ	Cristalização do fundido a alta temperatura ou cristalização direto de solução.	célula unitária é polar.
δ	Obtida da distorção da fase α sob altos campos elétricos	a célula unitária consiste de duas cadeias tg^+tg^- , porém uma das duas cadeias é girada 180° de seu eixo, sendo empacotadas de modo que seus componentes transversais a seus momentos de dipolo apontem para a mesma direção (fig. 6.4-b).

Dessas quatro formas, a forma α e a β são as mais comuns. Quantidades relativas da forma alfa e beta podem ser determinadas por espectroscopia de I.V. [53].

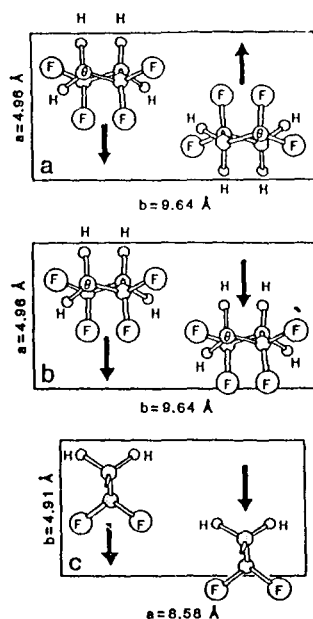


Figura 6.4: Células unitárias da (a) fase α , (b) fase δ , (c) fase β .

d) Morfologia: As fases α e γ , obtidas do fundido, tem seus cristalitos que crescem na forma de lamelas que são arranjadas simetricamente na forma de esferulitas (figura 6.2); essa simetria faz com que os agregados resultantes não possuam polaridade. As lamelas que são vistas ao microscópio ótico como agulhas possuem cerca de 10 nm de espessura e vários micrômetros de dimensões laterais.

A fase β é obtida da fase α por quebra da estrutura esferulítica original em um arranjo de cristalitos cujas moléculas são orientadas na direção da força. A deformação a altas temperaturas, as cadeias originais tg^+tg^- são livres para deslizar sem alterar sua conformação e essa deformação fornece como resultado ainda a fase α . Porém, para deformações abaixo de 90 °C, as macromoléculas são forçadas em sua conformação mais estendida possível (totalmente trans), transformando-se na fase β ; nesta situação, os vetores momento de dipolo estão aleatoriamente distribuídos em planos normais ao das cadeias poliméricas.

6.1.2.2 - Propriedades e aplicações

O PVF₂, assim como outros polímeros fluorados, tem alta inércia química, boa estabilidade térmica e à radiação de alta energia, possui excelentes propriedades mecânicas como dureza e rigidez, podendo ser usado na faixa -60 °C a 150 °C sem comprometer suas propriedades mecânicas; tais características fazem do PVF₂ um plástico de engenharia versátil, podendo ser usado em ambientes agressivos. Sua inércia química o fez ser aprovado pelo "Federal Drug Administration" para ser empregado em embalagem de alimentos e produtos farmacêuticos [54]. O PVF₂ também apresenta propriedades ferroelétricas. O PVF₂ tem grande aplicação com transdutor. Um transdutor é um dispositivo para converter uma forma de energia em outra, como por exemplo elétrica em mecânica e térmica a elétrica. Materiais com habilidade de interconverter energia térmica em elétrica e que desenvolvem polarização com mudanças da temperatura são ditos terem atividades piroelétricas. Materiais que sofrem mudança na polarização elétrica em resposta à tensão mecânica, com habilidade de interconverter energia mecânica em elétrica são ditos serem piezoelétricos [52].

6.1.3 - Características dos materiais utilizados

Foram utilizados os polímeros semicristalinos da família das poliolefinas:

- polietileno de alta densidade (PEAD), fornecido pela POLIALDEN possuindo $\bar{M}_n = 17747 \text{ g/mol}$ e $\bar{M}_w = 279120 \text{ g/mol}$ (dado fornecido por análise de cromatografia de permeação em gel encomendada à POLISUL); $T_m = 138,9 \text{ °C}$ (via Calorimetria Diferencial de Varredura);
- polifluoreto de vinilideno (PVF₂) fornecido pela PENWALT CORPORATION $\bar{M}_n = 59000 \text{ g/mol}$ e $\bar{M}_w = 370000 \text{ g/mol}$ (dados fornecidos pelo fabricante), $T_m = 162,6 \text{ °C}$ (via Calorimetria Diferencial de Varredura);

Espectros de infravermelho encontram-se no Apêndice B.

6.2 - EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Para a realização deste trabalho foram utilizados os seguintes equipamentos:

- a) Câmara de compressão construída especialmente para esse trabalho.
- b) Prensa elétrica de fabricação da empresa Franca Indústria de Borrachas para moldagem das amostras.
- c) Prensa hidráulica manual de laboratório- modelo PW10-PW40, fabricada pela Goerz Metrawalt GMBH (Hydraulische Laborhand pressen - Type PW10-PW40), Prensa hidráulica de fabricação própria (Patrimônio 035277-Laboratório de Altas Pressões - Instituto de Física) com capacidade máxima de 39 MPa para uma área de pistão de $2 \times 10^{-2} \text{ m}^2$. Ambas prensas foram utilizadas para aplicação das forças de compressão na câmara contendo as amostras.
- d) Sistema de análise termomecânica TMS-2 da Perkin-Elmer Corporation. O equipamento é composto de uma unidade de análise, uma unidade de aquecimento, uma unidade de controle TMS-2 e um microprocessador para programação de modos de aquecimento ou resfriamento (System 4). O sistema é interfaceado com um módulo de processamento de dados (Data Station 3700) por uma interface (Perkin-Elmer ref. 0419-0226). O módulo de processamento de dados está acoplado a um "plotter" (Perkin-Elmer Graphics Plotter 2). O equipamento possui também um conjunto de sondas para análise bem como um conjunto de programas para aquisição de dados, cálculo e gerenciamento do equipamento.
- e) Sistema de análise calorimétrica diferencial de varredura, modelo DSC-4 da Perkin-Elmer Corporation, composto de um módulo constituído de um calorímetro (DSC-4) e um microprocessador para programação dos modos de aquecimento e resfriamento (System 4). O sistema é interfaceado com um processador de dados (Data Station 3700) que registra os eventos térmicos que ocorrem na amostra. A interface é modelo Perkin-Elmer ref. 0419-0226.

Um "plotter" (Perkin-Elmer Graphics Plotter 2) está conectado ao processador de dados. Um conjunto de cápsulas de alumínio, prensa manual e também um conjunto de programas para cálculos e aquisição de dados acompanham o equipamento.

h) As análises de raios X foram feitas com um difratômetro Siemens que é composto de um gerador Kristallofex-805 e um goniômetro D500, interfaceado com um microcomputador. A fonte de radiação utilizada foi Cu ($K\alpha = 1,541$ Angstroms). O equipamento trabalha com um potencial de 35 kV e uma corrente de 20 mA.

6.3 - PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

A preparação das amostras consistiu na confecção de chapas de 1,00 mm de espessura do material polimérico, corte dos corpos de prova nas dimensões necessárias para cada experimento e, a seguir, aquecimento em estufa para a eliminação das tensões acumuladas durante as etapas de processamento anteriores.

A confecção das chapas foi realizada colocando-se 8g e 14g de "pellets" de PEAD e PVF₂ respectivamente num molde e o conjunto levado a uma prensa elétrica (Franca) previamente aquecida à temperatura de 150 °C para PEAD e 180 °C para o PVF₂. A pressão de moldagem foi 3 MPa para ambos os polímeros. Após a fusão do material, o que ocorre após cerca de 10 minutos, o molde foi retirado da prensa e deixado esfriar por 30 minutos e só então procedeu-se à desmoldagem.

Os corpos de prova foram cortados nas dimensões necessárias à realização de cada experimento e após foram retificados com auxílio de uma lixa fina (600 mesh).

A eliminação das tensões acumuladas foi realizada através de aquecimento e resfriamento lentos das amostras (velocidade média de 2 °C/min) a temperaturas abaixo da temperatura de fusão cristalina dos polímeros (até 110 °C para o PEAD e

145 °C para o PVF₂). As amostras, após o procedimento acima, são consideradas prontas para serem utilizadas.

6.4 - DEFORMAÇÃO PLANA POR COMPRESSÃO

A deformação plana por compressão foi realizada em uma câmara especialmente construída para este fim; esta câmara consiste em um dispositivo de aço temperado com diâmetro de 52,2 mm, sendo composta de duas partes: a parte inferior possui um sulco de 5,10 mm de largura por 4,10 mm de profundidade e a parte posterior dispõe de um encaixe perfeito para este sulco (figura 6.5). A têmpera foi necessária para evitar deformação da câmara com a pressão aplicada e as dimensões foram escolhidas de forma que se obtivesse amostras com dimensões necessárias para a realização dos diferentes tipos de análises necessários à caracterização do material.

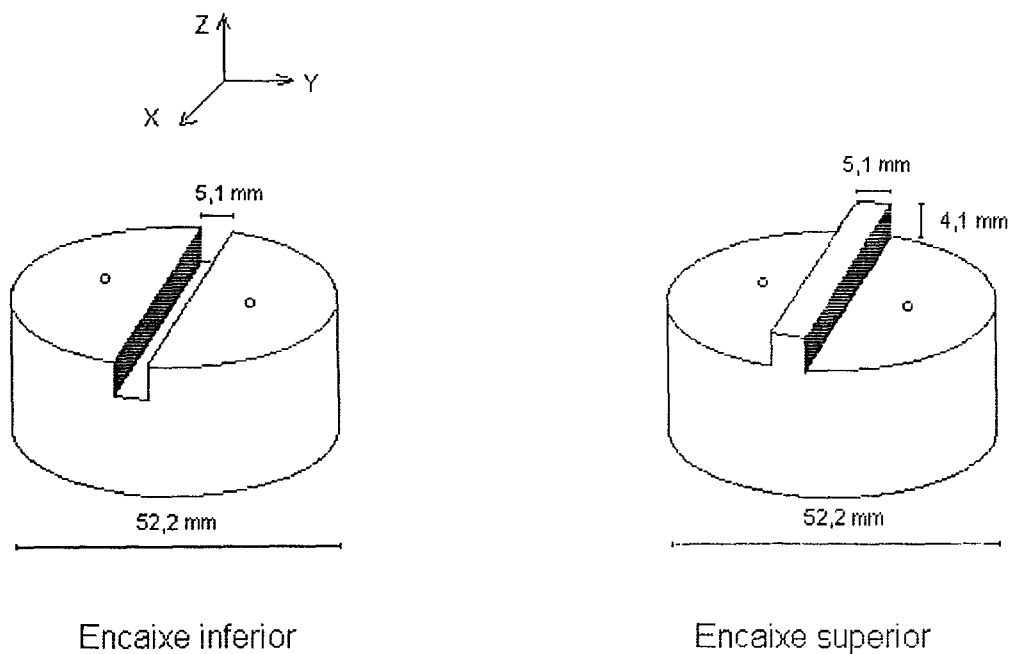


Figura 6.5: Câmara de deformação plana por compressão.

A amostra a ser deformada é colocada neste sulco e a câmara é então fechada e o conjunto levado a uma prensa hidráulica onde são aplicadas diferentes pressões que são transmitidas à amostra (admitimos não haver perda devido ao atrito entre as partes da câmara). A amostra assim deformada, diminui sua dimensão em uma direção, escoa em outra direção e mantém a terceira dimensão inalterada. A descrição mecânica desse tipo de deformação está no Capítulo 4.

Por convenção adotou-se como **Z a direção de compressão, X para a direção a qual à amostra é permitida escoar e Y a direção limitada pelas bordas da câmara**. Esta convenção será mantida para todos os experimentos realizados.

6.5 - DEFORMAÇÃO E ANÁLISE DIMENSIONAL

Foram estudadas as deformações plásticas percentuais em função das pressões aplicadas; com isso foram caracterizadas as zonas de escoamento linear, não linear e de saturação. Foram tomadas, para cada polímero, 30 amostras previamente preparadas com dimensões iniciais ao longo dos eixos: Y: 5,10 mm; X: 5,30 mm; Z: 1,00 mm.

As dimensões das amostras foram determinadas com um paquímetro e posteriormente submetidas à diferentes pressões na câmara de deformação, sendo que para cada pressão aplicada foram utilizadas três amostras. Cada amostra foi elevada rapidamente à pressão máxima e esta foi aliviada após transcorrerem dez segundos de sua aplicação. Após a deformação as dimensões das amostras foram novamente tomadas.

Temperatura de prensagem : $25 \pm 2^\circ \text{C}$.

Para cada amostra foram calculadas suas deformações percentuais ao longo de seus eixos:

$$D (\%) = \frac{L_f - L_i}{L_i} \times 100 \quad (6.1)$$

D : deformação percentual sofrida pela amostra; L_i : é a dimensão inicial; L_f : dimensão final da amostra.

Os resultados, para cada eixo, foram expressos como a média de 3 amostras.

6.6 - ANÁLISE TERMOMECÂNICA

A análise termomecânica, foi utilizada para avaliar o comportamento de expansão térmica dos materiais em estudo ao longo dos três eixos de deformação; para isso realizaram-se ciclos consecutivos de aquecimento e resfriamento, tendo sido observadas as mudanças do coeficiente de expansão térmica linear com a temperatura para cada direção de deformação. Também foi estudado o comportamento de expansão térmica dos materiais não deformados.

Cada amostra foi elevada rapidamente à pressão máxima e esta foi aliviada após transcorrerem 10 segundos.

Temperatura de prensagem : $25 \pm 2^\circ \text{C}$.

As amostras de PEAD e PVF₂, tiveram seu comportamento de expansão térmica linear monitorado nos três eixos de deformação. O procedimento consistiu numa série consecutiva de ciclos de varredura, elevando-se a temperatura até o valor máximo do ciclo e resfriando-se a um valor inicial em atmosfera de nitrogênio gasoso. O valor máximo de cada ciclo foi escolhido de modo a se obter um número

suficiente de ciclos que permitisse a caracterização do comportamento da amostra deformada antes da sua fusão cristalina.

Para o PEAD a temperatura mínima dos ciclos de aquecimento foi de 40 °C e as temperaturas máximas dos ciclos consecutivos foram de 55, 70, 85 e 100 °C .

Para o PVF₂ a temperatura mínima dos ciclos também foi de 40 °C e as temperaturas máximas dos ciclos foram respectivamente 70, 90, 110 e 130 °C .

A carga da sonda utilizada foi de 5,5 mg (carga suficiente apenas para a sonda vencer a resistência do líquido fluorcarbonado e repousar sobre a amostra sem exercer pressão sobre esta).

A velocidade de aquecimento foi de 5 °C/min e o resfriamento aconteceu rapidamente. O processo de resfriamento não foi acompanhado porque o valor máximo da dimensão alcançado no final de cada ciclo é aproximadamente igual ao valor inicial no próximo ciclo.

As pressões de trabalho situaram-se na zona linear (185 MPa), na zona não-linear (370 MPa) e ainda uma última na zona de saturação (925 MPa para o PEAD) e (1110 MPa para o PVF₂).

6.7 - DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE TÉRMICA A PRESSÃO CONSTANTE

A determinação da capacidade térmica a pressão constante foi realizada por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) utilizando-se amostra de safira como padrão.

Amostras de PEAD e PVF₂ foram deformados por pressões de 925 e 1110 MPa respectivamente. O uso de apenas uma pressão para cada polímero deveu-se à dificuldade de operação do DSC-4 (Perkin - Elmer Corporation) para a determinação da capacidade térmica a pressão constante. Cada amostra foi

elevada rapidamente à pressão máxima e mantida sob essa pressão por 10 segundos.

Temperatura de prensagem : $25 \pm 2^\circ \text{C}$.

Dos materiais deformados e não deformados foram retiradas amostras de aproximadamente 7 mg, encapsuladas e levadas ao calorímetro. O aquecimento foi realizado à velocidade de $5^\circ \text{C}/\text{min}$ em atmosfera de nitrogênio. Os deslocamentos da linha de base foram registrados a intervalos de 5°C .

A determinação da capacidade térmica foi realizada através de calibração do instrumento com amostra de safira, cujo capacidade térmica específica é conhecida em um amplo intervalo de temperatura e relação dos deslocamentos da linha de base para a amostra ao obtido para safira.

Foram realizados também ciclos consecutivos de aquecimento e resfriamento para monitorar a relaxação na c_p do material. Os ciclos de aquecimento e resfriamento foram os mesmos utilizados para análise termomecânica.

6.8 - DETERMINAÇÃO DO GRAU DE CRISTALINIDADE POR DSC

Foram determinados os graus de cristalinidade de amostras antes de serem deformadas e após sofrerem deformação. A determinação foi feita relacionando o ΔH_m do material em estudo com o ΔH_m do material totalmente cristalino. Os valores de ΔH_m tabelados encontram-se no apêndice C.

Observação: o calor de fusão do PVF_2 totalmente cristalino é obtido para a forma alfa e no cálculo do grau de cristalinidade são desconsideradas as contribuições das outras formas cristalinas.

Cada amostra foi elevada rapidamente à pressão máxima e mantida sob essa pressão por 10 segundos. As pressões escolhidas foram 185, 370 e 925 MPa para o PEAD e 185, 370 e 1110 MPa para o PVF₂.

Temperatura de prensagem : $25 \pm 2^\circ \text{C}$.

Foram retiradas amostras de aproximadamente 7 mg dos materiais preparados acima e colocadas em cápsulas de alumínio. Também foram preparadas amostras de material não deformado. O aquecimento foi realizado à velocidade de $10^\circ \text{C}/\text{min}$ em atmosfera de nitrogênio.

6.9 - DETERMINAÇÃO DE DENSIDADE

A densidade foi determinada para polímeros deformados e não deformados, pelo método hidrostático, tomando-se como base a norma ASTM [55].

Dimensões das amostras: $0,7 \times 5,2 \times 52,3 \text{ mm}^3$ foram deformadas a 925 MPa para o PEAD e 1110 MPa para o PVF₂. Após a deformação as impurezas aderidas na superfície das amostras foram removidas com etanol.

As amostras, a balança analítica, e todo o material necessário à determinação foram deixados em sala com temperatura ambiente de 26°C por duas horas antes da realização das medidas. Para cada pressão foram utilizadas 3 amostras e o resultado foi expresso como a média de três determinações.

6.10 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os polímeros foram deformados a pressões de 185 MPa, 370 MPa e 925 MPa para o PEAD e 185 MPa, 370 MPa e 1110 MPa para o PVF₂. Amostras deformadas e não deformadas, foram cortadas nas mesmas dimensões: área de

16,9 x 5,10 mm² e espessura de 0,75 mm. A seguir as amostras tiveram sua superfície limpa com etanol.

Foram obtidos difratogramas da superfície XY (perpendicular à coordenada de deformação Z - ver figura 6.5). Foi empregado o “método do pó” sendo utilizada como fonte de Raios X o cobre ($K_{\alpha} = 1,54178$ Angstroms) a 35 KV e 20 mA com filtro de Ni e monocromador secundário de grafite.

As amostras de PEAD foram submetidas a varredura de 10° a 35° com passos de 0,05° e tempo de 2 segundos por passo.

As amostras de PVF₂ foram submetidas a varredura de 5° a 50° com passos de 0,05° e tempo de contagem de 2 segundos por passo.

7 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1 - DEFORMAÇÃO E ANÁLISE DIMENSIONAL

Os valores percentuais das deformações plásticas bem como o desvio padrão para cada polímero em cada eixo, estão expressos nas tabelas 7.1 e 7.2. As figuras 7.1 e 7.2 permitem a visualização dos resultados nos três eixos de deformação.

A análise dimensional do PEAD e PVF₂ submetidos à deformação plana por compressão mostrou que a deformação plástica passa através de uma região de deformação permanente nula, seguida de região linear, não-linear e finalmente por uma região de saturação.

Para o PEAD observa-se que na região situada abaixo de 50 MPa, a deformação permanente é quase nula. Para o PVF₂ a região de deformação permanente próxima a zero estende-se até a pressão de 100 MPa.

Analisando-se a deformação ao longo da coordenada X, verifica-se que o PEAD apresenta deformação permanente maior que o PVF₂ para a mesma ordem de grandeza de pressão aplicada.

Tabela 7.1. Variação dimensional com a pressão para o PEAD.

Pressão (MPa)	\bar{D}_z (%)	δ_z (%)	\bar{D}_x (%)	δ_x (%)	\bar{D}_y (%)	δ_y (%)
37	-4,3	0,7	1,9	0,6	0,7	0,7
74	-8,1	0,6	4,7	1,2	0,0	0,0
111	-22,0	1,7	29,2	1,8	1,0	1,0
148	-32,6	2,2	43,8	1,4	0,7	0,7
185*	-37,2	0,3	55,0	1,0	0,0	0,1
296	-40,6	0,3	59,4	1,7	0,0	0,0
370*	-51,0	1,2	99,8	1,4	0,0	0,0
555	-51,3	0,6	92,3	1,4	0,7	0,3
740	-52,1	0,8	120,1	0,9	-0,1	0,1
925*	-52,9	1,5	124,4	1,3	0,0	0,0
1110	-54,7	0,4	126,8	3,2	-0,1	0,1

* essas pressões foram selecionadas para as demais análises.

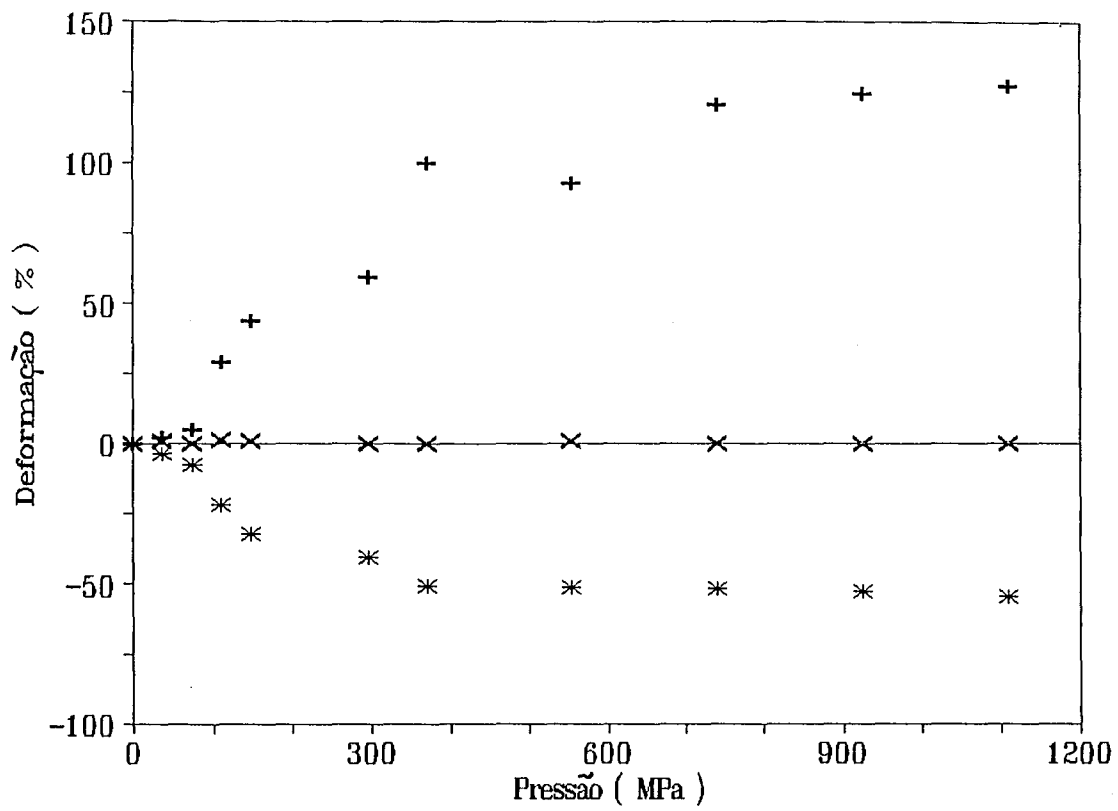


Figura 7.1: Deformação plástica percentual de amostras de PEAD em função da pressão aplicada: (+) coordenada X; (*) coordenada Z; (x) coordenada Y.

Tabela 7.2: Variação dimensional com a pressão para o PVF₂.

Pressão (MPa)	\bar{D}_z (%)	δ_z (%)	\bar{D}_x (%)	δ_x (%)	\bar{D}_y (%)	δ_y (%)
37	-2,5	0,4	0,8	0,2	0,0	0,0
74	-4,4	0,4	0,9	0,5	0,7	0,5
111	-6,1	2,1	2,7	0,6	0,1	0,1
185*	-27,5	1,5	29,6	0,6	-0,1	0,1
296	-28,6	0,1	36,2	1,6	0,5	0,4
370*	-38,9	1,8	62,8	2,1	0,0	0,0
555	-49,8	0,2	80,0	5,8	0,0	0,0
740	-48,9	2,5	86,2	4,1	0,2	0,3
925	-52,1	1,9	100,0	4,6	0,3	0,5
1110*	-52,3	1,9	101,8	0,1	-0,2	0,3

* essas pressões foram selecionadas para as análises posteriores.

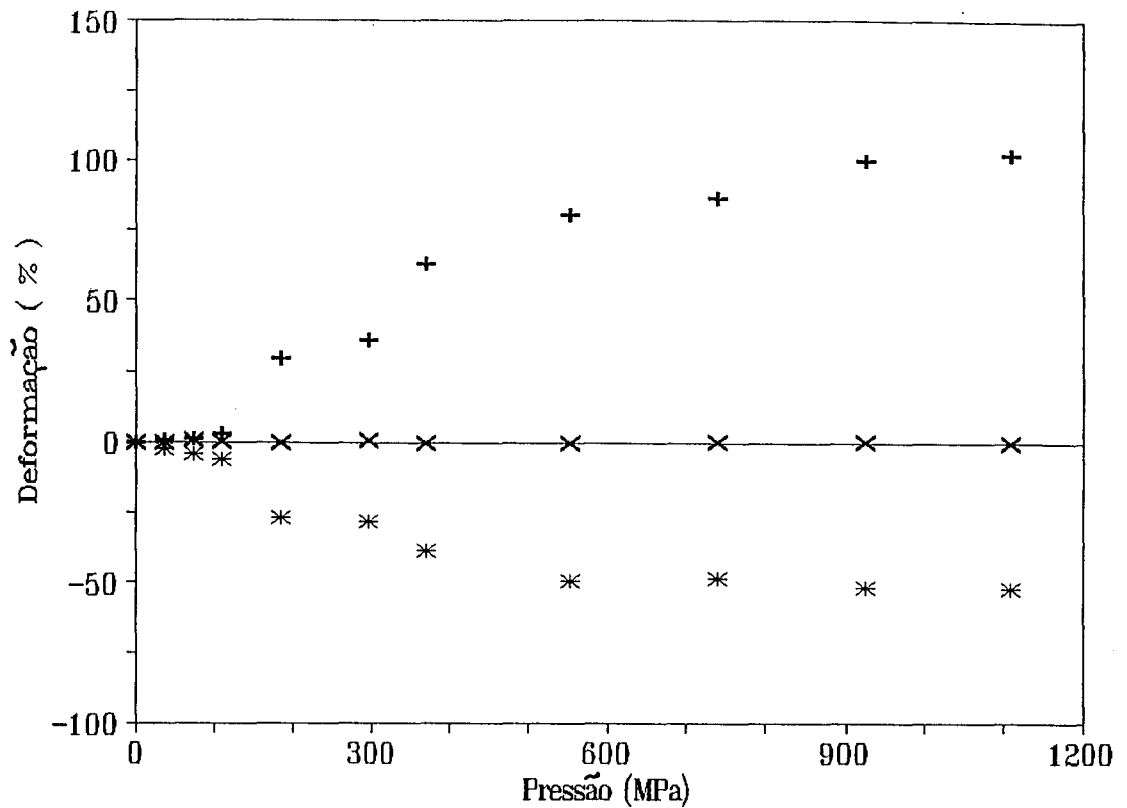


Figura 7.2: Deformação plástica percentual de amostras de PVF₂ em função da pressão aplicada: (+) coordenada X; (*) coordenada Z; (x) coordenada Y.

7.2 - ANÁLISE TERMOMECÂNICA.

Os resultados obtidos são mostrados nas figuras de 7.3 a 7.10 e nas tabelas de 7.3 a 7.10. Para cada amostra foram calculados dois coeficientes de expansão térmica linear para cada ciclo de aquecimento. Por convenção foi adotado α_{12} para o coeficiente de expansão térmica linear calculado para a região de temperatura em que ocorre o primeiro aquecimento e α_{11} para o coeficiente de expansão térmica linear calculado na região de temperatura após aquecimento em ciclo anterior. Na figura 7.3 mostra um exemplo das regiões denominadas α_{12} e α_{11} .

Os valores dos coeficientes de expansão térmica lineares (α_i) são positivos para as coordenadas de deformação negativas (coordenadas Z), e negativos para as coordenadas de deformação positivas (coordenadas X); estes resultados mostram a clara tendência do material deformado a recuperar sua forma inicial. Os dados obtidos para os coeficientes de expansão térmica linear, nos diferentes ciclos de varredura, confirmam as observações feitas por Lima [12] e Villetti [13] ao longo da coordenada de deformação Z, ou seja, a presença de "efeito de memória termomecânica". O "efeito de memória termomecânica" é caracterizado pela expansividade térmica acentuada sempre que o material atinge a temperatura máxima atingida no ciclo anterior. Através da deformação plana por compressão foi possível ainda verificar que esse efeito não acontece somente na direção de aplicação da pressão mas, também, para todas as direções onde ocorre escoamento. Na direção Y, limitada ao escoamento, as mudanças nos coeficientes de expansão térmica nos diferentes ciclos de aquecimento são desprezíveis.

Comparando-se os dados obtidos para o PEAD com os dados obtidos para o PVF₂, observa-se que os valores de α_{12} para os diferentes ciclos de aquecimento são constantes para o PEAD, ao passo que no PVF₂ existe um claro aumento (em valor absoluto) nos α_{12} com os ciclos de aquecimento. Essa observação é verificada para as coordenadas de deformação X e Z, mostrando a maior tendência do PVF₂ em relação ao PEAD a recuperar sua dimensão inicial.

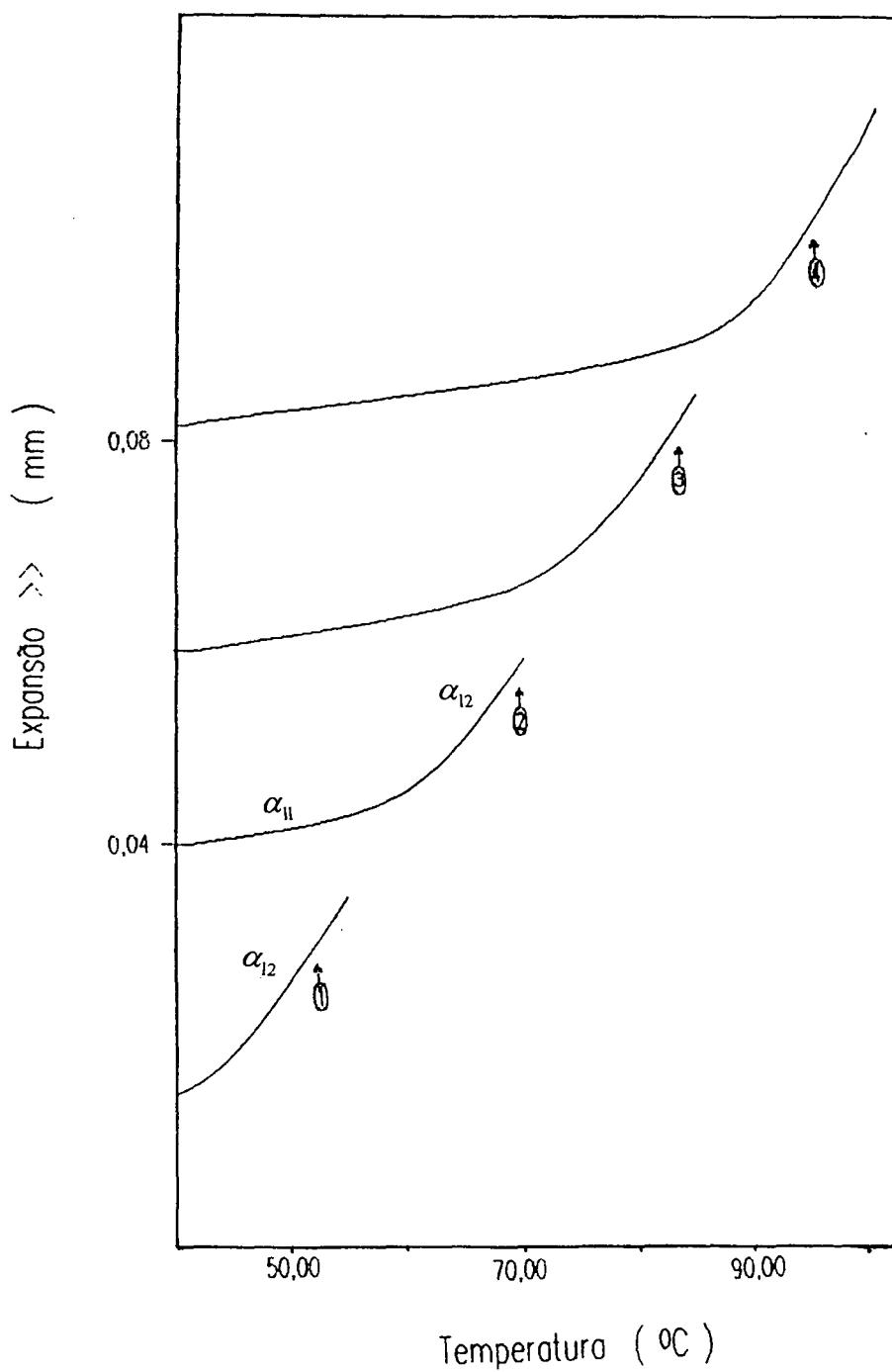


Figura 7.3: Expansão térmica de PEAD após ter sido submetido a 370 MPa ao longo da coordenada de deformação Z: 1º ciclo: 40 - 55 °C; 2º ciclo : 40 - 70 °C; 3º ciclo : 40 - 85 °C; 4º ciclo : 40 - 100 °C.

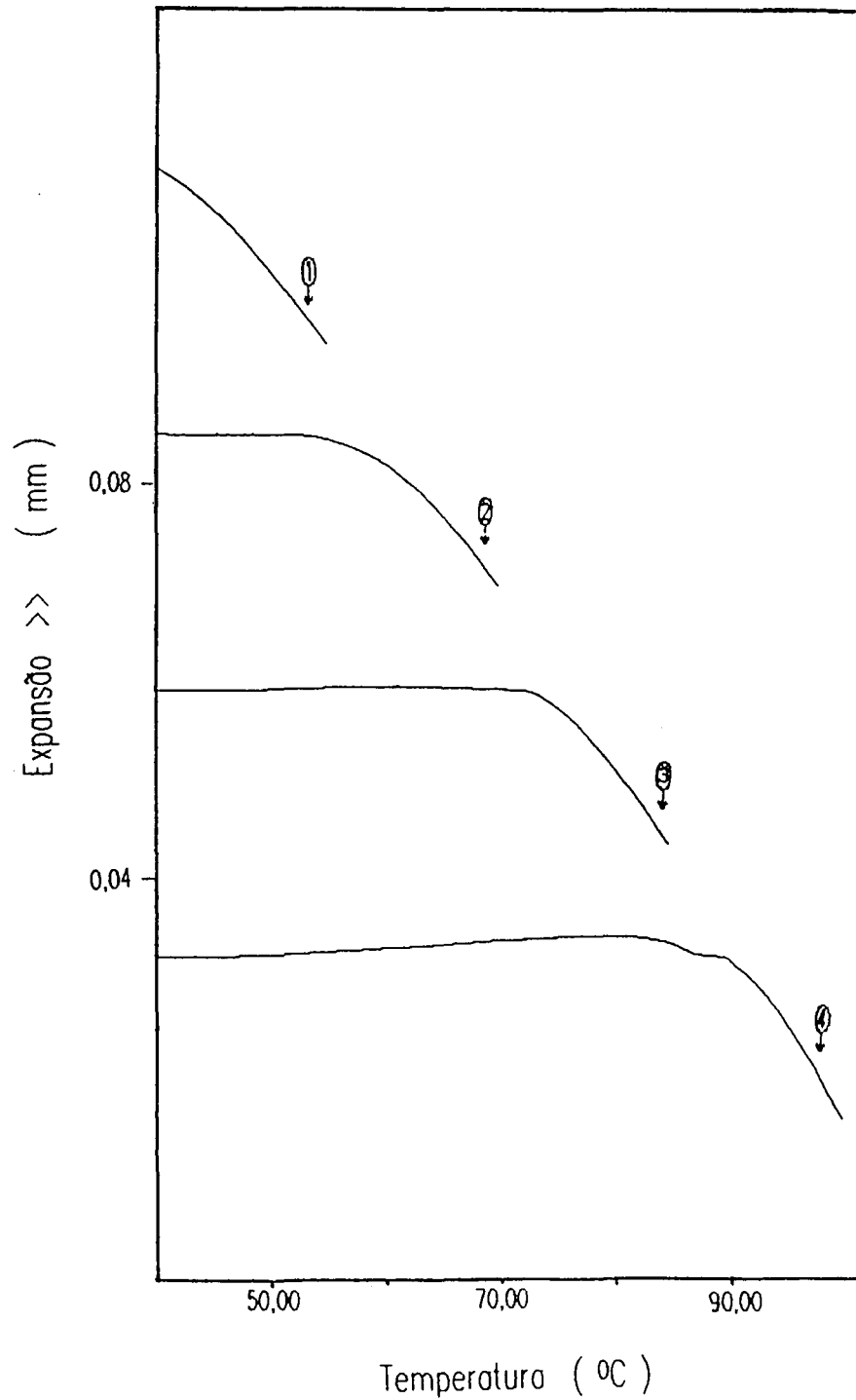


Figura 7.4: Expansão térmica de PEAD após ter sido submetido a 370 MPa ao longo da coordenada de deformação X: 1º ciclo: 40 - 55 °C; 2º ciclo : 40 - 70 °C; 3º ciclo : 40 - 85 °C; 4º ciclo : 40 - 100 °C.

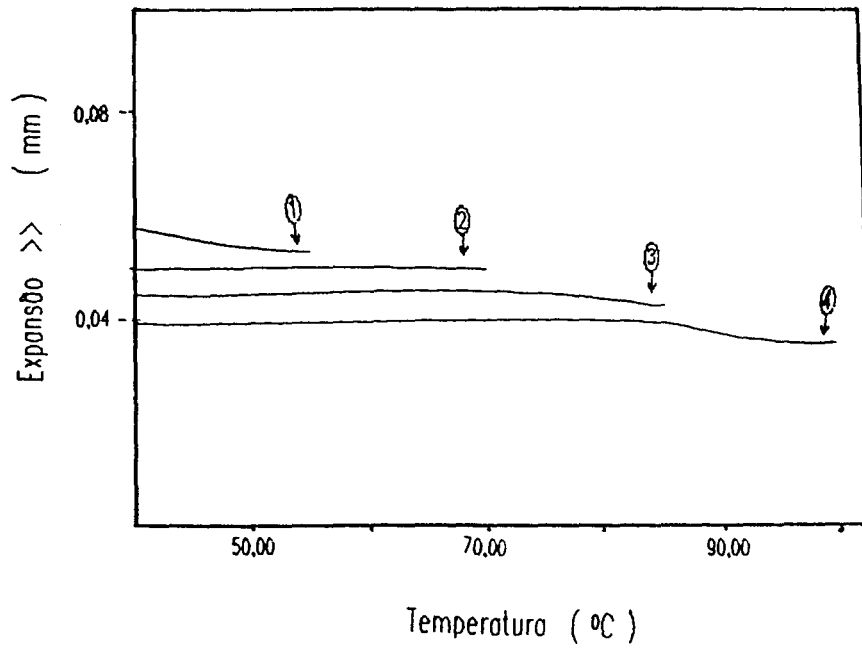


Figura 7.5: Expansão térmica de PEAD após ter sido submetido a 370 MPa ao longo da coordenada de deformação Y: 1º ciclo: 40 - 55 °C; 2º ciclo : 40 - 70 °C; 3º ciclo : 40 - 85 °C; 4º ciclo : 40 - 100 °C.

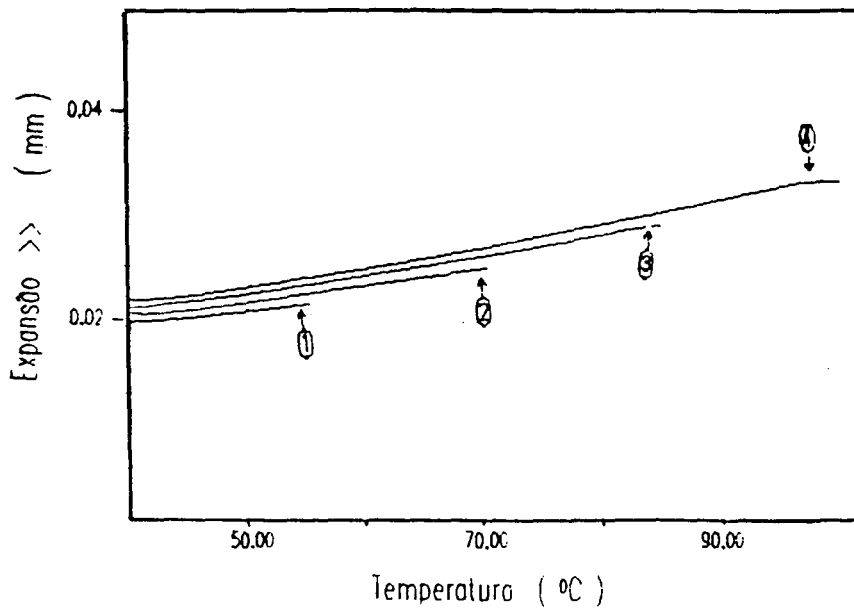


Figura 7.6: Expansão térmica de PEAD não deformado: 1º ciclo: 40 - 55 °C; 2º ciclo : 40 - 70 °C; 3º ciclo : 40 - 85 °C; 4º ciclo : 40 - 100 °C.

Tabela 7.3: Valores de coeficiente de expansão térmica linear nos diferentes ciclos varredura para o PEAD não deformado.

Ciclo de varredura °C	$\alpha_{11} * 10^4 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$\alpha_{12} * 10^4 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
40 - 55		1,0
40 - 70	1,4	1,1
40 - 85	2,1	2,4
40 - 100	2,4	3,1

Tabela 7.4: Valores de coeficiente de expansão térmica linear nos diferentes ciclos de varredura para o PEAD após ter sido submetido à pressão de 185 MPa.

Ciclos de Varredura °C	Coordenada Z		Coordenada X		Coordenada Y	
	α_{11}	α_{12}	α_{11}	α_{12}	α_{11}	α_{12}
40 - 55		25,3		-13,0		-1,3
40 - 70	3,4	14,5	0,0	- 8,4	0,4	1,7
40 - 85	3,3	12,8	0,0	- 7,0	1,7	2,6
40 - 100	4,0	14,7	0,0	- 7,1	1,7	2,2

Os valores de α estão multiplicados por $10^4 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Tabela 7.5: Valores de coeficiente de expansão térmica linear nos diferentes ciclos de varredura para o PEAD após ter sido submetido à pressão de 370 MPa.

Ciclos de Varredura °C	Coordenada Z		Coordenada X		Coordenada Y	
	α_{11}	α_{12}	α_{11}	α_{12}	α_{11}	α_{12}
40 - 55		22,8		-12,4		-2,9
40 - 70	3,2	16,0	0,0	-10,8	0,3	-0,3
40 - 85	4,0	18,1	0,0	-12,8	0,5	-1,6
40 - 100	3,4	23,7	0,0	-14,8	0,3	-3,2

Os valores de α estão multiplicados por $10^4 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Tabela 7.6: Valores de coeficiente de expansão térmica linear nos diferentes ciclos de varredura para o PEAD após ter sido submetido à pressão de 925 MPa.

Ciclos de Varredura °C	Coordenada Z		Coordenada X		Coordenada Y	
	α_{11}	α_{12}	α_{11}	α_{12}	α_{11}	α_{12}
40 - 55		14,6		-6,9		-2,2
40 - 70	3,4	18,7	0,0	-12,1	0,8	1,9
40 - 85	3,3	19,7	0,0	-15,4	1,9	3,5
40 - 100	3,2	24,3	1,3	-13,6	2,2	3,8

Os valores de α estão multiplicados por $10^4 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

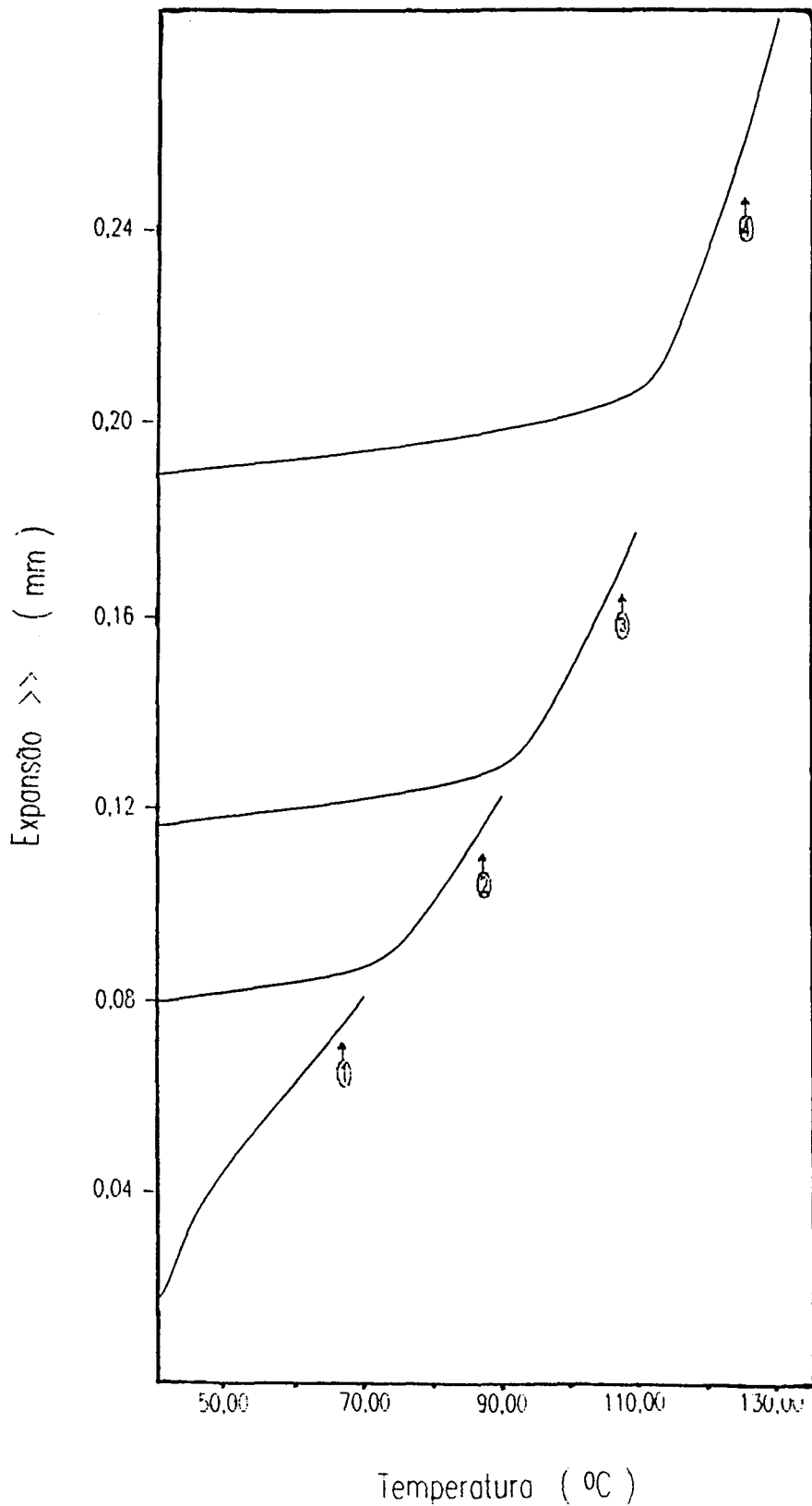


Figura 7.7: Expansão térmica de PVF₂ após ter sido submetido a 370 MPa ao longo da coordenada de deformação Z: 1º ciclo: 40 - 70 °C; 2º ciclo : 40 - 90 °C; 3º ciclo : 40 - 110 °C; 4º ciclo: 40 - 130 °C.

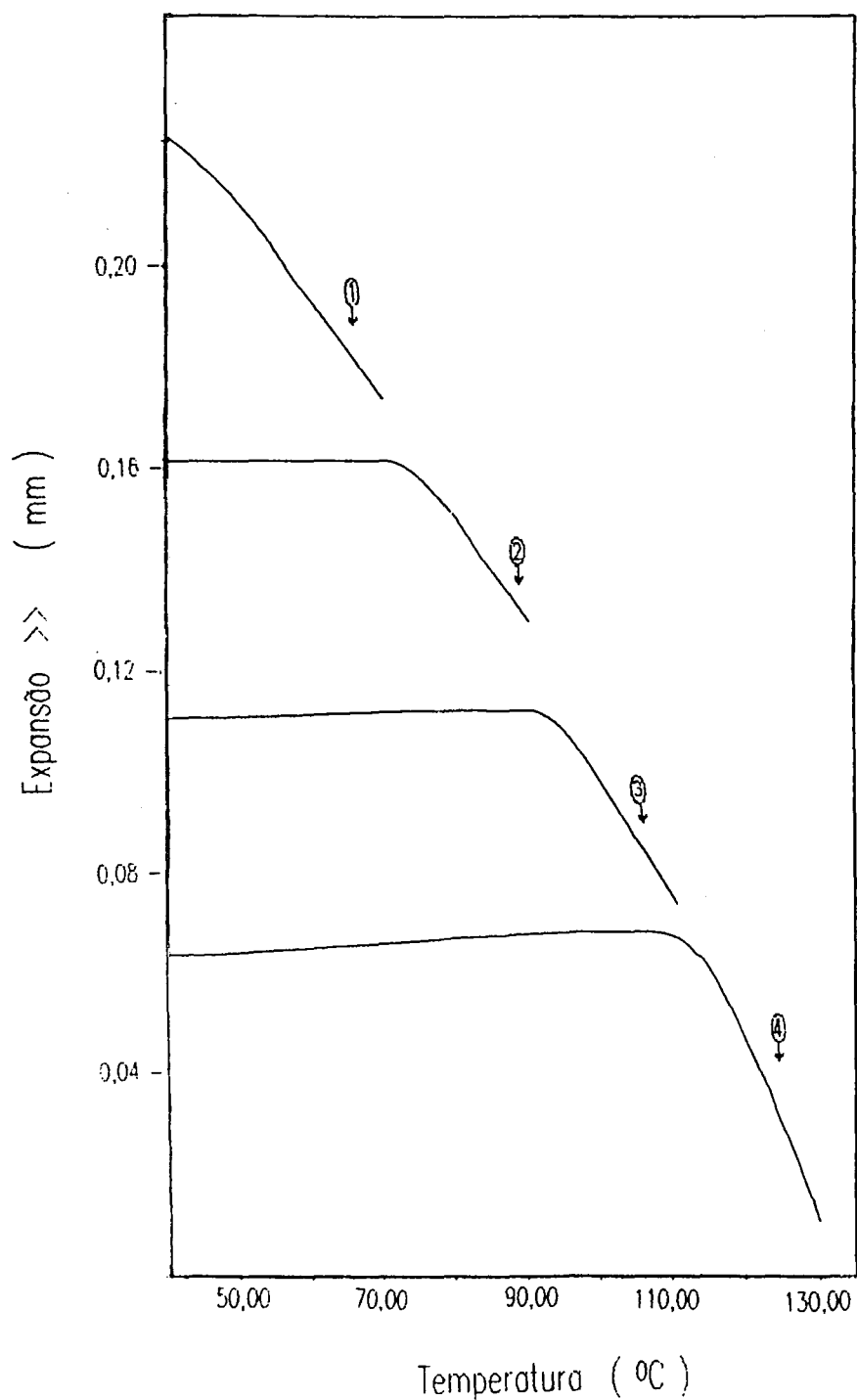


Figura 7.8: Expansão térmica de PVF₂ após ter sido submetido a 370 MPa ao longo da coordenada de deformação X: 1º ciclo: 40 - 70 °C; 2º ciclo : 40 - 90 °C; 3º ciclo : 40 - 110 °C; 4º ciclo: 40 - 130 °C.

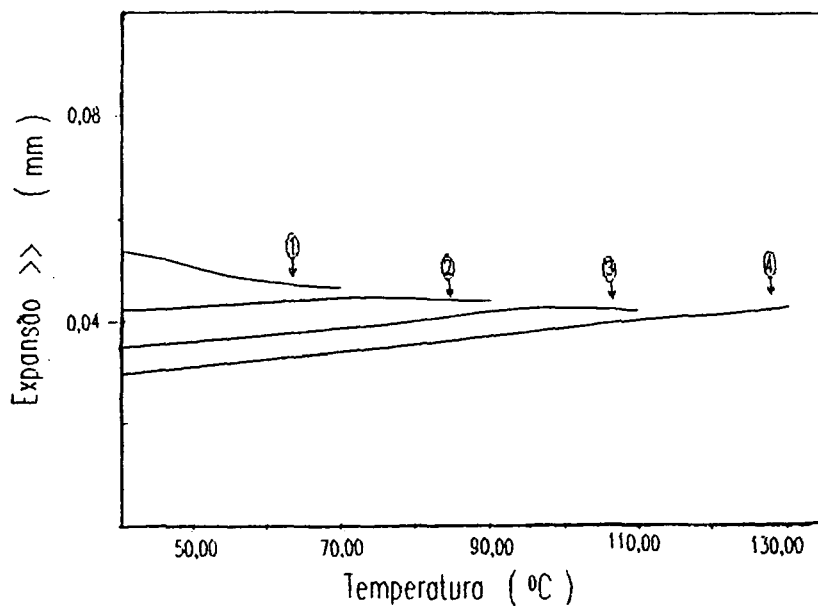


Figura 7.9: Expansão térmica de PVF₂ após ter sido submetido a 370 MPa ao longo da coordenada de deformação Y: 1º ciclo: 40 - 70 °C; 2º ciclo : 40 - 90 °C; 3º ciclo : 40 - 110 °C; 4º ciclo: 40 - 130 °C.

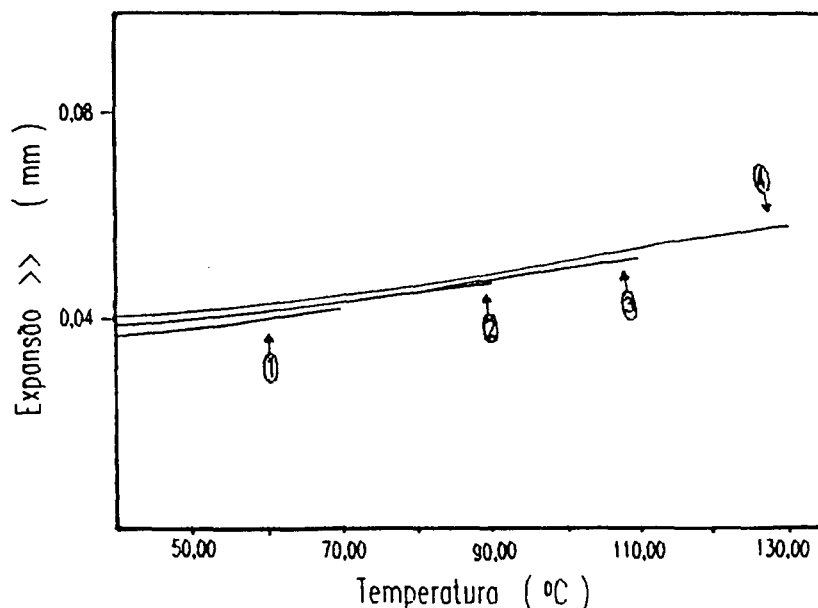


Figura 7.10: Expansão térmica de PVF₂ não deformado: 1º ciclo: 40 - 70 °C; 2º ciclo : 40 - 90 °C; 3º ciclo : 40 - 110 °C; 4º ciclo : 40 - 130 °C.

Tabela 7.7: Valores de coeficiente de expansão térmica linear nos diferentes ciclos de varredura para o PVF₂ não deformado.

Ciclos de varredura °C	$\alpha_{11} * 10^4 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	$\alpha_{12} * 10^4 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
40 - 70		2,0
40 - 90	1,7	2,0
40 - 110	2,3	1,9
40 - 130	2,7	1,9

Tabela 7.8: Valores de coeficiente de expansão térmica linear nos diferentes ciclos de varredura para o PVF₂ após ter sido submetido à pressão de 185 MPa.

Ciclos de Varredura °C	Coordenada Z		Coordenada X		Coordenada Y	
	α_{11}	α_{12}	α_{11}	α_{12}	α_{11}	α_{12}
40 - 70		6,9		-10,3		-0,9
40 - 90	1,5	8,2	0,0	-13,1	1,6	-0,3
40 - 110	2,9	14,9	0,2	-17,9	2,2	-0,1
40 - 130	3,5	18,1	0,2	-24,1	2,6	0,5

Os valores de α estão multiplicados por $10^4 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Tabela 7.9: Valores de coeficiente de expansão térmica linear nos diferentes ciclos de varredura para o PVF₂ após ter sido submetido à pressão de 370 MPa.

Ciclos de Varredura °C	Coordenada Z		Coordenada X		Coordenada Y	
	α_{11}	α_{12}	α_{11}	α_{12}	α_{11}	α_{12}
40 - 70		29,8		-19,4		-2,9
40 - 90	2,9	29,9	0,0	-20,4	1,5	-0,2
40 - 110	4,3	38,5	0,0	-25,1	2,0	0,0
40 - 130	5,2	55,3	0,1	-38,5	2,3	1,7

Os valores de α estão multiplicados por $10^4 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Tabela 7.10: Valores de coeficiente de expansão térmica linear nos diferentes ciclos de varredura para o PVF₂ após ter sido submetido à pressão de 1110 MPa.

Ciclos de Varredura °C	Coordenada Z		Coordenada X		Coordenada Y	
	α_{11}	α_{12}	α_{11}	α_{12}	α_{11}	α_{12}
40 - 70		29,9		-22,6		2,2
40 - 90	2,7	33,7	0,0	-26,8	1,7	0,8
40 - 110	3,7	43,0	-0,2	-37,8	2,0	-5,1
40 - 130	5,3	63,4	-1,7	-53,4	1,9	-0,9

Os valores de α estão multiplicados por $10^4 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

7.3 - DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE TÉRMICA A PRESSÃO CONSTANTE

Os valores obtidos experimentalmente para as medidas de capacidade térmica, expressos como capacidade térmica específica (cal/g°C), foram ajustados por meio da função:

$$c_p \text{ (cal/g}^\circ\text{C)} = a + bT + cT^2 \quad (7.1)$$

onde a, b e c são os coeficientes e T é a temperatura em °C. Estes resultados são mostrados nas tabelas 7.11 e 7.12 e nas figuras 7.11, 7.12, 7.13 e 7.14. Os resultados obtidos são válidos para a região entre 40 °C e 95 °C para o PEAD e 40 °C e 130 °C para o PVF₂.

As medidas realizadas com DSC permitiram quantificar a capacidade térmica específica dos materiais. Os valores de c_p obtidos para os materiais não deformados concordam com os valores mencionados na literatura (Apêndice C).

Foi observado o aumento da capacidade térmica específica a pressão constante com a deformação, tanto para o PEAD quanto para o PVF₂, ou seja, a aplicação de pressão sobre o polímero semi-cristalino produz uma mudança de suas propriedades termodinâmicas a um novo valor (figuras 7.11 e 7.12).

O modelo de Lima e Samios [21] propõe o retorno da capacidade térmica do material deformado à situação anterior à deformação durante os ciclos de aquecimento e resfriamento; tal fato não foi observado para a faixa de temperatura do experimento de relaxação, uma vez que os resultados obtidos (figuras 7.13 e 7.14) ficaram no limite do erro experimental do aparelho.

Tabela 7.11: Coeficientes para o cálculo de c_p (cal/g °C) através da expressão 7.1 para o PEAD.

Pressão (MPa)	$a \times 10$	$b \times 10^3$	$c \times 10^5$	R^2 *
0	6,276	-2,698	3,9	0,9781
925	5,287	1,964	0,8	0,9767

* R^2 é a correlação entre os valores experimentais e os valores ajustados pela função quadrática.

Tabela 7.12: Coeficientes para o cálculo de c_p (cal/g °C) através da expressão 7.1 para o PVF₂.

Pressão (MPa)	$a \times 10$	$b \times 10^3$	$c \times 10^5$	R^2 *
0	3,137	-0,559	1,6	0,9169
1110	2,530	1,570	1,8	1,0000

* R^2 é a correlação entre os valores experimentais e os valores ajustados pela função quadrática.

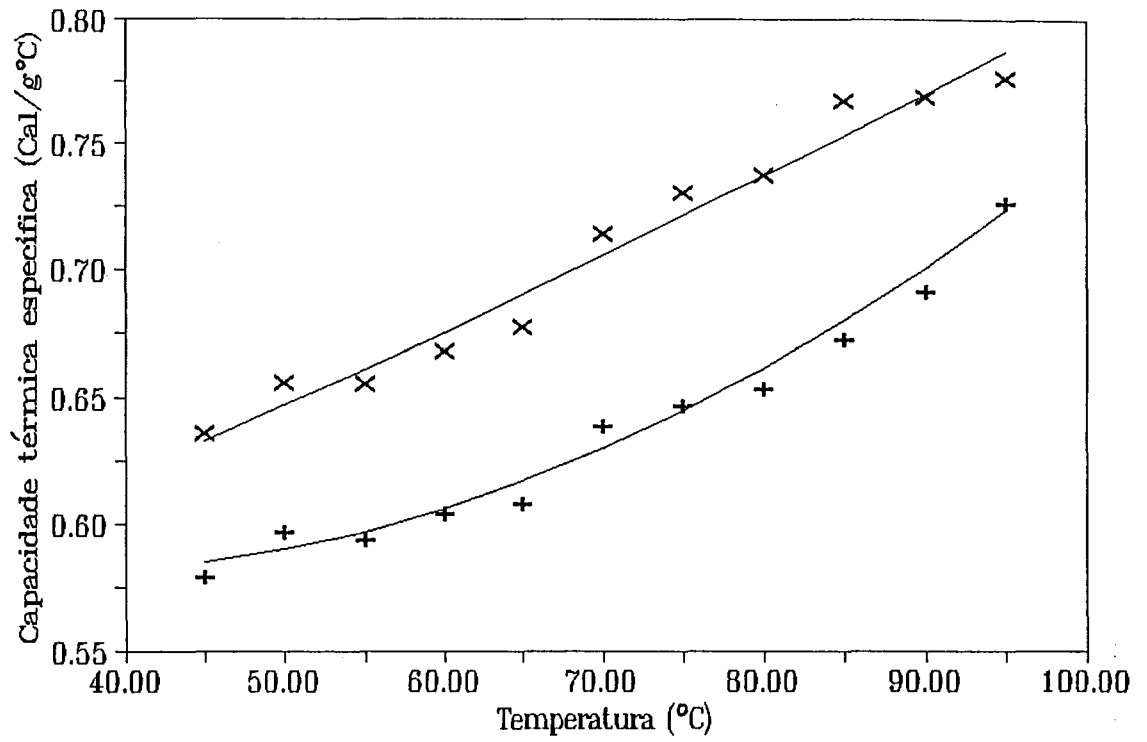


Figura 7.11: Capacidade térmica específica para o PEAD: (+) material não deformado; (X) material deformado.

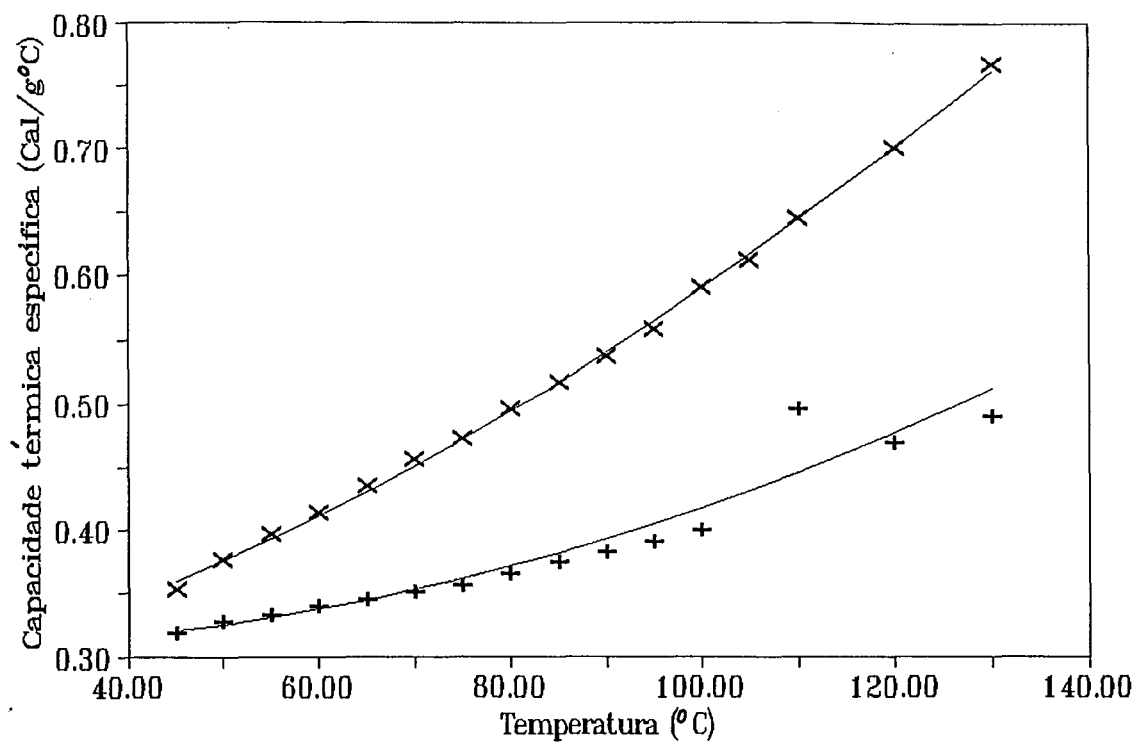


Figura 7.12: Capacidade térmica específica para o PVF₂ : (+) material não deformado; (X) material deformado.

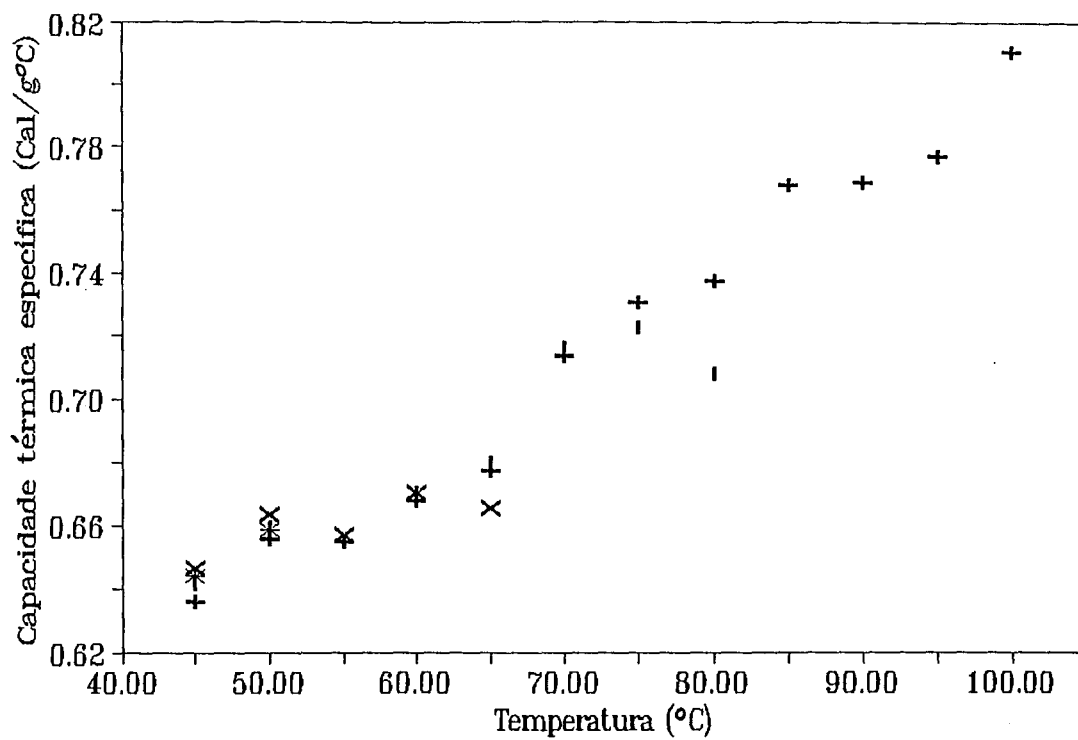


Figura 7.13: Capacidade térmica específica para o PEAD submetido a 925 MPa durante os ciclos de aquecimento: (*)1º ciclo: 40 - 55 °C; (X) 2º ciclo : 40 - 70 °C; (|)3º ciclo : 40 - 85 °C; (+) 4º ciclo : 40 - 100 °C.

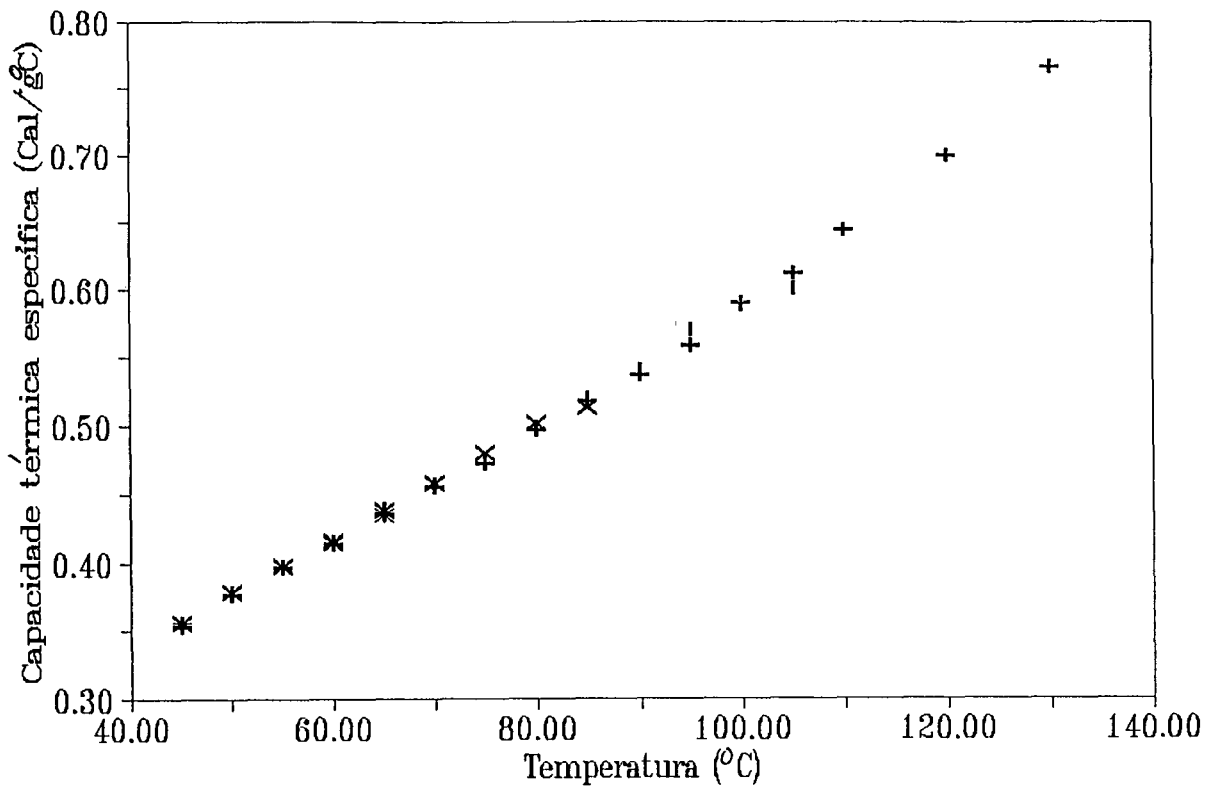


Figura 7.14: Capacidade térmica específica para o PVF₂ submetido a 1110 MPa durante os ciclos de aquecimento: (*)1º ciclo: 40 - 70 °C; (X) 2º ciclo : 40 - 90 °C; (I) 3º ciclo : 40 - 110 °C; (+) 4º ciclo : 40 - 130 °C.

7.4 - DETERMINAÇÃO DO GRAU DE CRISTALINIDADE POR DSC

As tabelas 7.13 e 7.14 mostram os valores de grau de cristalinidade calculados e a posição do máximo do pico de fusão cristalina.

Os dados obtidos permitiram verificar uma redução sensível do conteúdo cristalino com a deformação para os dois materiais estudados. Os valores da

temperatura de fusão cristalina ficaram próximos ao valor obtido para o material não deformado.

Comparando-se os materiais não deformados, verifica-se que o conteúdo de material amorfo do PVF₂ (44%) é maior (aproximadamente o dobro) que o conteúdo amorfo encontrado para o PEAD (18%).

Tabela 7.13: Cristalinidade do PEAD obtida de medidas de DSC.

Pressão (MPa)	Grau de Cristalinidade (%)	T _m (°C)
0	82	138,9
185	78	136,2
370	78	138,2
925	74	137,6

Tabela 7.14: Cristalinidade do PVF₂ obtida por medidas de DSC.

Pressão (MPa)	Grau de Cristalinidade (%)	T _m (°C)
0	56	162,6
185	55	161,9
370	52	161,7
1110	50	163,3

7.5 - DETERMINAÇÃO DE DENSIDADE

A densidade foi obtida pela relação entre a massa específica do material obtida e a massa específica da água a 4 °C. Os resultados são mostrados nas tabelas 7.15 e 7.16.

Os dados mostram claramente uma diminuição da densidade do material indicando a presença de regiões de menor compactação (cristalinas ou amorfas).

Tabela 7.15: Densidade do PEAD.

Pressão (MPa)	Densidade ($\rho / \rho_{\text{água } 4^{\circ}\text{C}}$)
0	0,9627 ± 0,0020
925	0,9593 ± 0,0003

Tabela 7.16: Densidade do PVF₂.

Pressão (MPa)	Densidade ($\rho / \rho_{\text{água } 4^{\circ}\text{C}}$)
0	1,7707 ± 0,0002
1110	1,7689 ± 0,0006

7.6 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os difratogramas obtidos foram ajustados por uma função da forma:

$$f(2\theta) = \sum_{i=1}^n L_i + C$$

onde n é número de picos, C é uma constante e L é uma função de forma:

$$L = \frac{I_{max} B^2}{B^2 + (\theta - \theta_m)^2}$$

B : semi-largura; θ_m : posição do máximo de difração; I_{max} : intensidade máxima do pico. Os difratogramas obtidos com seus ajustes estão no Apêndice D.

Os difratogramas de cada polímero foram normalizados para que pudessem ser comparados. O resultado da normalização estão mostrados nas figuras 7.15 e 7.16.

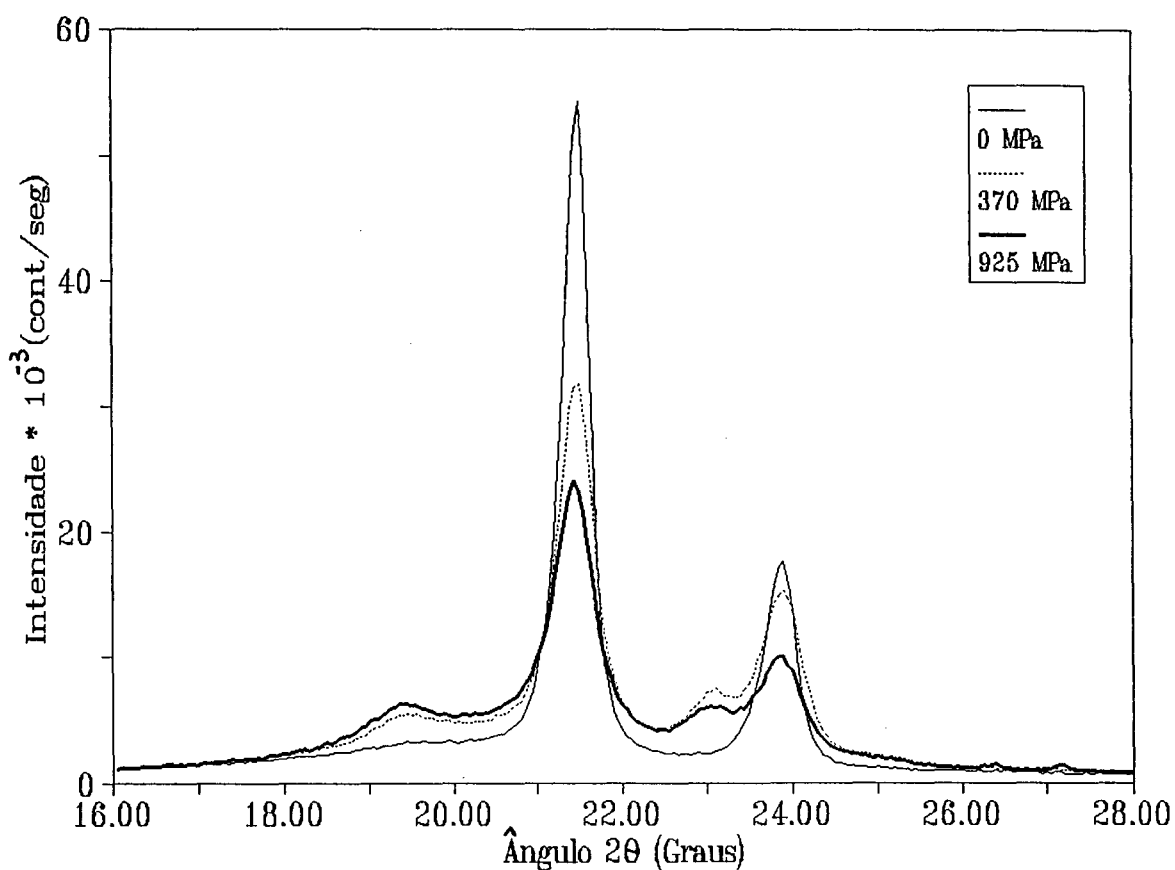


Figura 7.15: Difratogramas de amostras de PEAD não deformadas e após serem deformadas a 185 MPa, 370 MPa e 925 MPa.

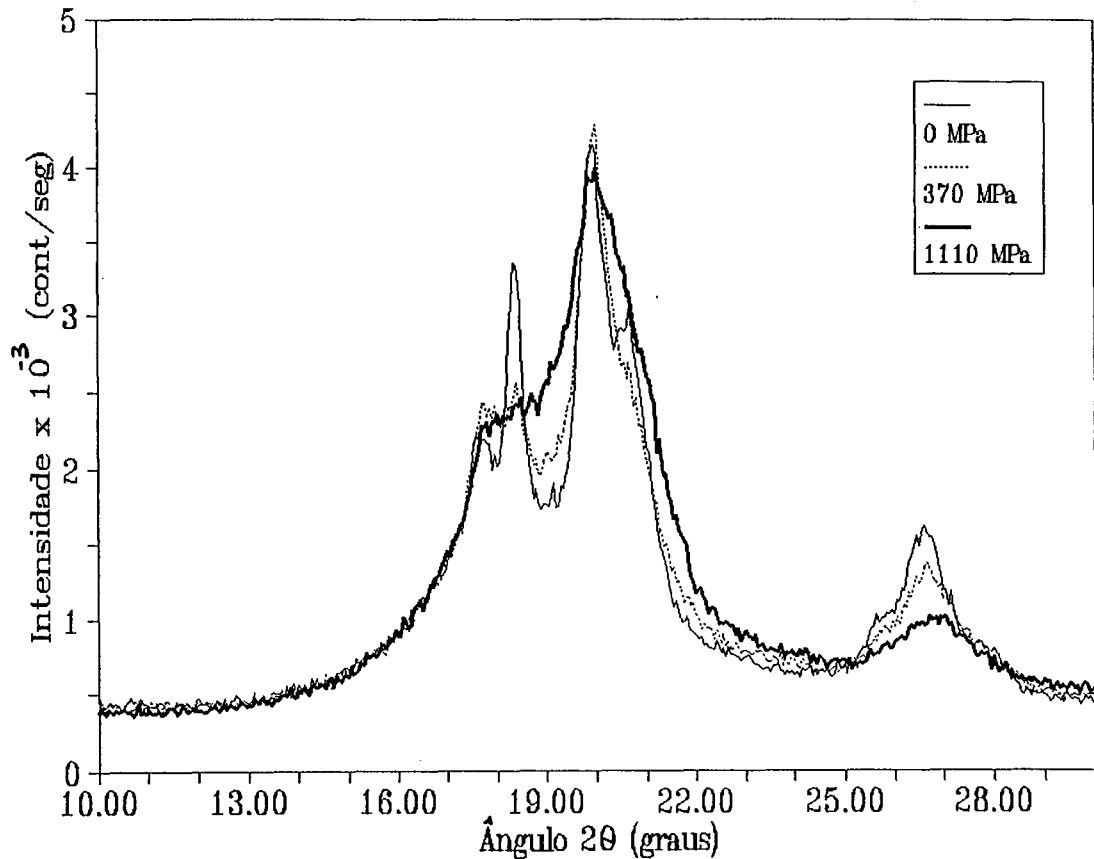


Figura 7.16: Difratomogramas de amostras de PVF₂ não-deformadas e após serem deformadas a 370 MPa e 1110 MPa.

A) Determinação do grau de cristalinidade

Apesar de ser largamente utilizado para o cálculo do grau de cristalinidade, o método do pó só está isento de erro para amostras isotrópicas [56, 57], o que não é o caso dos materiais tratados aqui: por análise termomecânica ficou comprovado que existe orientação preferencial nas amostras deformadas. Neste trabalho calculou-se um "grau de cristalinidade" por difração de Raios X para o PEAD; para isso usou-se o método de Aggarwal e Tilley [58], porém com a consciência da limitação imposta pelas condições experimentais. O "grau de cristalinidade" foi determinado assumindo-se como amorfo o pico situado a 19,5 °.

A tabela 7.17 mostra os valores do “grau de cristalinidade” calculado para o PEAD.

Quanto ao conteúdo cristalino cálculos por difração de raios X levam a erros e os valores da tabela 7.17 não foram considerados exatamente porque planos cristalinos podem, ao orientarem-se, tornarem-se menos disponíveis para a difração e, com isso, uma diminuição da intensidade ser observada; porém essa diminuição pode não estar diretamente associada ao desaparecimento das zonas cristalinas.

Tabela 7.17: “Grau de cristalinidade” em função da Pressão aplicada para o PEAD.

Pressão (MPa)	Grau de Cristalinidade (%)
0	83
370	81
925	76

B) Parâmetros obtidos pela normalização das curvas experimentais

Esses parâmetros permitiram avaliar a ocorrência de desordenamento nos cristais e alteração no espaçamento interplanar. As tabelas 7.18 a 7.20 mostram os valores dos picos dos parâmetros normalizados para o PEAD. As tabelas 7.21 a 7.24 mostram os valores dos picos dos parâmetros normalizados para o PVF₂.

Para o PEAD e PVF₂ o aumento da semi-largura (B) com a deformação pode ocorrer devido a um conjunto de fatores: a uma diminuição do tamanho do cristalito que difrata os Raios X, à presença de tensões internas e a uma maior distribuição dos espaçamentos médios interplanares.

Para o PEAD foi observado ainda um aumento de intensidade integrada da banda referente à região amorfa a 2θ igual a $19,5^\circ$ [58], além do surgimento de um novo pico (situado a 2θ igual a $23,5^\circ$) não observado para amostras não deformadas. Esse novo pico pode ter origem devido a dois fatores:

- Colocação em evidência de um plano cristalino devido a orientação provocada pela deformação plana.
- Aparecimento de uma nova fase cristalina, de menor compactação, com a aplicação de pressão.

Das duas hipóteses formuladas a primeira parece pouco provável, já que na amostra isotrópica não havia qualquer evidência da existência desse pico. Por outro lado, a hipótese do surgimento de uma nova fase parece ser mais viável, pois a ocorrência de planos cristalinos a ângulos menores (distância interplanar maior) é confirmada pelas medidas de densimetria (menor compactação com a deformação).

Para o PVF₂ foi observado que ocorre uma clara diminuição da intensidade integral do pico situado a 26,5° à medida que a deformação aumenta. Esse pico é ausente na forma β e sua presença é atribuída à forma α [59].

Tabela 7.18: PEAD não deformado: parâmetros obtidos a partir dos Difractogramas de Raios X.

$2\theta_m$ (°)	d (Å)	B (°)	I_{\max} (cont/s)	Intensidade integrada
19,43	4,56	1,56	2450	11998
21,46	4,14	0,17	55810	30368
23,85	3,73	0,20	17650	11090

Tabela 7.19: PEAD 370 MPa: parâmetros normalizados em relação ao PEAD não deformado.

$2\theta_m$ (°)	d (Å)	B (°)	I_{\max} (cont/s)	Intensidade integrada
19,59	4,53	1,09	3868	13293
21,46	4,14	0,25	30864	24120
23,06	3,85	0,32	4243	4281
23,88	3,72	0,27	13934	11762

Tabela 7.20: PEAD 925 MPa : parâmetros normalizados em relação ao PEAD não deformado.

$2\theta_m$ (°)	d (Å)	B (°)	I_{\max} (cont/s)	Intensidade integrada
19,58	4,53	1,16	4615	16770
21,43	4,14	0,34	21862	23040
23,00	3,86	0,37	3112	3626
23,85	3,73	0,39	8234	10020

Tabela 7.21: PVF₂ não deformado: parâmetros a partir dos Difrátogramas de Raios X.

$2\theta_m$ (°)	d (Å)	B (°)	I_{\max} (cont/s)	Intensidade integrada
17,87	4,96	1,16	1487	5428
18,39	4,82	0,14	1582	703
19,89	4,46	0,24	2425	1866
20,56	4,31	0,69	1960	4266
26,55	3,35	0,76	1089	2605

Tabela 7.22: PVF₂ 185 MPa: parâmetros normalizados em relação ao PVF₂ não deformado.

$2\theta_m$ (°)	d (Å)	B (°)	I_{\max} (cont/s)	Intensidade integrada
17,88	4,95	1,07	1477	4967
18,40	4,82	0,14	1173	532
19,95	4,45	0,25	2576	2023
20,41	4,35	1,11	1359	4731
26,62	3,34	0,74	1131	2615

Tabela 7.23: PVF₂ 370 MPa : parâmetros normalizados em relação ao PVF₂ não deformado.

$2\theta_m$ (°)	d (Å)	B (°)	I_{max} (cont/s)	Intensidade integrada
17,96	4,93	0,98	1645	5085
19,96	4,44	0,23	1983	1459
20,33	4,36	1,12	1809	6359
26,65	3,34	0,75	831	1966

Tabela 7.24: PVF₂ 1110 MPa: parâmetros normalizados em relação ao PVF₂ não deformado.

$2\theta_m$ (°)	d (Å)	B (°)	I_{max} (cont/s)	Intensidade integrada
17,94	4,94	0,10	1332	4169
20,16	4,40	0,95	3170	9423
26,72	3,33	0,83	488	1276

8 - CONCLUSÕES

Com base nas discussões realizadas no Capítulo 7, as seguintes conclusões podem ser tiradas:

Processo de deformação:

A) Quanto às mudanças estruturais obtidas com a deformação plana por compressão, pode-se afirmar que:

- a menor deformação permanente do PVF₂ em relação ao PEAD provavelmente esteja ligada à menor cristalinidade do primeiro. Considerando-se que a mobilidade das cadeias poliméricas é responsável pela recuperação elástica do material, materiais com maiores quantidades de material amorfo recuperar-se-iam mais rapidamente que materiais com menor conteúdo amorfo e a deformação permanente verificada é menor.
- os resultados de Análise termomecânica do material deformado indicam que a deformação causa uma orientação preferencial; essa orientação preferencial é a responsável pela expansividade térmica diferenciada ao longo dos três eixos de deformação.
- provável surgimento de nova fase cristalina de menor compactação no PEAD.
- provável transformação da fase cristalina α para fase β no polifluoreto de vinilideno.

B) Considerações termodinâmicas:

O processo de deformação plástica leva os polímeros semicristalinos a um estado metaestável longe do equilíbrio. O trabalho de compressão realizado provoca um aumento da entropia dos sistemas poliméricos semicristalinos (visto através de um aumento da região amorfa). Partindo-se da consideração que a taxa de dissipação de calor devido à realização de trabalho é muito maior que a taxa de transferência de calor para o meio, pode-se considerar o processo de deformação como adiabático. Assim, a energia fornecida através do trabalho realizado sobre esse sistema seria:

- parcialmente perdida sob forma de calor, que segundo o modelo de Flory [3], serviria para a fusão parcial das estruturas cristalinas permitindo um novo arranjo estrutural.

- parcialmente armazenada através das mudanças estruturais ocorridas no sistema. Por outro lado, considerando-se que a variação da C_p é baseada principalmente nas modificações da parte cristalina do material semicristalino, a deformação provoca, em uma estrutura ordenada, uma modificação dos espaçamentos médios para valores maiores. Como visto no Capítulo três, isto tem influência direta nas frequências máximas de Debye, deslocando-as para valores menores. Por sua vez, o deslocamento das frequências características de Debye para valores menores provoca o deslocamento da capacidade térmica para valores maiores no material deformado, o que foi constatado experimentalmente.

A orientação preferencial que ocorre durante a deformação plana por compressão dificulta as medidas do grau de cristalinidade através do método do pó.

Os ajustes nos picos de difração de raios X envolvem um fator que depende da temperatura característica de Debye (ver apêndice A). Na deformação, assumindo-se que há modificação na temperatura característica de Debye, o fator de ajuste assumirá novo valor, logo, isso também deverá ser levado em conta para trabalhos futuros com difração de raios X.

Processo de recuperação

A) Pelos dados obtidos por análise termomecânica, fica evidente a tendência à volta dos materiais à situação anterior à deformação. Este trabalho permitiu observar que essa volta ocorre ao longo dos eixos em que ocorreu deformação. Na recuperação, o sistema polimérico tende, irreversivelmente, à forma inicial de menor entropia em relação ao material deformado.

B) Observou-se que os processos de recuperação de forma e o de recuperação da capacidade térmica não são diretamente ligados.

C) Os resultados obtidos permitiram que a seguinte proposta fosse feita:

- a recuperação da forma do material provavelmente esteja ligada em uma maior extensão à mobilidade da fase amorfa.
- a recuperação da capacidade térmica anterior à deformação provavelmente esteja ligada à recuperação da ordem na fase cristalina. Essa recuperação envolve maior energia de ativação que a recuperação da forma, e, provavelmente, seja observada a temperaturas próximas ou iguais às T_m dos materiais semicristalinos.

9 - SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO TRABALHO

O presente trabalho pode ser considerado como base para o desenvolvimento de trabalhos tanto teóricos quanto experimentais. Com base nas conclusões apresentadas no Capítulo 8, as seguintes sugestões para trabalhos na área são apresentadas:

A) Estudo da capacidade térmica após o material deformado ser fundido, ou sofrer um “recozimento”. Espera-se observar a relaxação (retorno à capacidade térmica anterior à deformação).

B) Realização de ensaios a temperaturas próximas à T_g e próximas à T_m a fim de verificar a influência da mobilidade das cadeias no efeito de memória de forma e capacidade térmica.

C) Realização de análises de raios X sobre todos os eixos de deformação para obter uma caracterização mais precisa do processo de deformação plana por compressão, também devem ser realizadas análises de Raios X de baixo ângulo para que seja comprovada a ocorrência de orientação dos cristalitos.

D) Monitoramento do processo de relaxação do material através de análises de raios X.

E) Desenvolvimento de um modelo para explicar a mudança da expansividade térmica dos materiais resultantes da deformação, bem como a relaxação com a presença do efeito de “memória”.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Ainbinder, S. B., Laka, M. G., Maiors, Yu, *Mekhanica Polimerov*, **1** (1), 65-75, 1965.
- [2] Mears, D. R., Pae, K. D., Sauer, J. A., *Journal of Applied Phys.*, **40** (11), 4229-4237, 1969.
- [3] Flory, P. J., Yoon, D. Y., *Nature*, **272**, 226, 1978.
- [4] Peterlin, A., *Journal of Materials Science*, **6**, 490-508, 1971.
- [5] Wu, W., Wignall, G. D., Mandelkern, L., *Polymer*, **33** (19), 4137-4140, 1992.
- [6] Lin, L., Argon, A. S., *Macromolecules*, **25** (15), 4011 - 24, 1992.
- [7] Bartczac, Z., Cohen, R. C., Argon, A. S., *Macromolecules*, **25** (18), 4692 - 4704, 1992.
- [8] Bartczac, Z., Argon, A. S., Cohen, R. C., *Macromolecules*, **25** (19), 5036 -5053, 1992.
- [9] Galeski, A., Bartczac, Z., Argon, A. S., Cohen, R. C., *Macromolecules*, **25** (21), 5705 - 5718, 1992.
- [10] Bartczac, Z., Argon, A. S., Cohen, R. C., *Polymer*, **35** (16), 3427 -3441, 1994.
- [11] Preedy, J. E., Wheeler, E. J., *J. Mater. Sci.*, **12**, 810 - 812, 1977.
- [12] Lima, M. F. S., Estudo do Comportamento Termomecânico de Materiais Poliméricos Com Características de Memória Em Estado de Não Equilíbrio Termodinâmico. Porto Alegre: Curso de Pós-graduação em Química da UFRGS, 1992, Dissertação.

- [13] Villetti, M. A., Estudo do Comportamento de Memória de Materiais Poliméricos Em Estado de Não-Equilíbrio Termodinâmico. Porto Alegre: Curso de Pós-graduação em Química da UFRGS, 1993, Dissertação.
- [14] Young, R. J., Bowden, P. B., *J. Mater. Sci.*, **8**, 1177, 1973.
- [15] Bilmeyer, F. W., *Textbook of polymer science*. 3.ed. John Willey: New York, 1984.
- [16] Wayman, C. M., Harrinson, J. D., *Jom*, **41** (9), 1989.
- [17] Krishnan, R. V., Delaey, L., Tas, H., Warlimont, H., *J. Mat. Sci.*, **9**, 1536 - 1544, 1974.
- [18] Delaey, L., Krishnan, R. V., Tas, H., Warlimont, H., *J. Mat. Sci.*, **9**, 1521-1535, 1974.
- [19] Perkins, J. (ed.) "International Symposium on Shape Memory Effects and Applications", Toronto, May 19 - 22, 1975. *Shape Memory Effects in Alloys*. Plenum: New York, 1975.
- [20] Andrade, M. S., *Ciência Hoje*, **9** (54), 8 - 9, 1989.
- [21] Samios, D., Lima, M., *Química Nova*, **17** (6), 498 - 500, 1994.
- [22] Brush, S. G., *Selected readings in physics: kinetic theory*. The commonwealth and Intenational Library: London, 1948. v.1.
- [23] Brush, S. G., *Selected readings in physics: kinetic theory*. London: The commonwealth and Intenational Library, 1948. v. 2.
- [24] Blinder, S. M., *Advanced physical chemistry*. 1. ed. The Macmillan Company: Toronto, 1969.
- [25] Sonntag, R. E., Van Wyley, G. J., *Fundamentals of statistical thermodynamics*. Robert E. Krieger Publishing Company: Malabar, 1966.
- [26] Amarante, J., *Física estatística quântica*. Instituto de Atividades Espaciais: São José dos Campos, 1977.
- [27] De Groot, S. R., *Termodinâmica de los procesos irreversibles*. 1.ed. Editorial Alambra S.A.: Madrid, 1968.

- [28] Onsager, L., *Physical Review*, **37**, 405 - 426, 1931.
- [29] Prigogine, I., *From being to becoming*. Freeman W. H. & Company: San Francisco, 1980.
- [30] Van Rysselberghe, P., *Thermodynamics of irreversible processes*. Hermann: Paris, 1963.
- [31] Prigogine, I., *Introduction to thermodynamics of irreversible processes*. 3.ed. John Wiley & Sons: New York, 1967.
- [32] Gaskell, D., R., *Introduction to metallurgical thermodynamics*. Mc Graw Hill Kogakusha: Tokio, 1973.
- [33] Perepechko, I., *Low temperatures properties of polymers*. Mir Publishers: Moscow, 1980.
- [34] Leite, R. C. C., Castro, A. R. B., *Física do estado sólido*. Edgard Blücher: Campinas, 1978.
- [35] Brillouin, L., *Wave propagation in periodic structures*. 2.ed. Dover: USA, 1953.
- [36] Perepechko, I. I., *An Introduction to Polymer Physics*. 1.ed. Mir Publishers: Moscow, 1981.
- [37] Ferry, J. D., *Viscoelastic properties of polymers*. 3.ed. John Wiley: New York, 1980.
- [38] Colemam, B. D., *Reviews of Modern Phys.* **33**(2), 239-249 , 1961.
- [39] Aklonis, J. J., Macknight, W. J., Shen, M., *Introduction to polymer viscoelasticity*. John Wiley : New York, 1972.
- [40] Bland, D. R., *Proc. Royal Soc. Amer.*, **250**, 524-549, 1958.
- [41] Ward, I. M., *Mechanical properties of solid polymers*. John Wiley: New York, 1971.
- [42] Brillouin, L., *Thensors in mechanics and elasticity*. Academic Press: New York, 1964. v. 2.
- [43] Crist, B., Fischer, C. J., Howard, P. R., *Macromolecules*, **22**, 1709, 1989.

- [44] Godovsky, Y. K., *Thermophysical properties of polymers*. Springer-Verlag: New York, 1992.
- [45] Matsuoka, S. In: Dorfmueller, Th., Williams, G. (eds.) *Lectures Notes in Physics*. 277, Springer-Verlag: Bielefeld, 1985. p.188.
- [46] Read, B. E., In: Dorfmueller, Th., Williams, G. (eds.) *Lectures Notes in Physics*. 277, Springer-Verlag: Bielefeld, 1985. p.61.
- [47] Tager, A., *Physical chemistry of polymers*. Mir Publishers: Moscow, 1972.
- [48] Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., *Encyclopedia of polymer science and engineering*. New York, 1986. v. 6, p. 275.
- [49] Brandrup, J., Immergut, E. H., *Polymer Handbook*. 2.ed. John Wiley: New York, 1975.
- [50] Robinson, A. L., *Science*, **200** (23), 1371-1374, 1978.
- [51] Hsu, C. C., Geil, P. H., *J. Appl. Phys.*, **56** (9), 2404-2411, 1984.
- [52] Lovinger, A. J., *Science*, **220**, 1115-1121, 1983.
- [53] Gregório Jr., R., Cestari, M., *J.f Polym. Sci.: Polym. Phys.*, **32**, 859-870, 1994.
- [54] Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., *Encyclopedia of polymer science and engineering*. New York, 1986. v.17, p. 532.
- [55] Norma ASTM B180-50.
- [56] Alexander, L. E., *X-ray diffraction methods in polymer science*. John Wiley: New York, 1969.
- [57] Spruiel, J. E., Clark, E. S., In: Fava, R. A.(ed.) *Methods of experimental physics*. Academic Press: New York, 1980. v.16B, p.1.
- [58] Aggarwal, S. L., Tilley, G. P., *J. of Polymer Sci.*, **18**, 17-26, 1955.
- [59] Salomon, R. E., Lee, H., Lebes, M. M., *Macromolecules*, **11**(1), 171, 1978.
- [60] Brown, M. E., *Introduction to thermal analysis: techniques and applications*. Chapman and Hall: London, 1988.
- [61] Cheng, S. Z. B., *J. Appl. Polym. Sci. :Appl. Polym. Symp.*, **43**, 315, 1989.

- [62] Perkin-Elmer, Introduction of model TMS-2 and DSC. Norwalk: Connecticut, 1986.
- [63] Klug, H. P., Alexander, L. E., X-ray diffraction procedures. 2.ed. John Wiley: New York, 1975.
- [64] Bertin, E. P., Principles and practice of X-ray spectroscopic analysis. 2.ed. Plenum: New York, 1975.
- [65] Ryland, A., Journal of Chem. Educ., **35**, 2, 1958.
- [66] Ruland, W., Acta Cryst., **14**, 1180, 1961.
- [67] International Tables For X-Ray Crystallography. The Kynoch Press: Birmingham, 1972. , v. 2.
- [68] Stokes, A. R. In: Peiser, H. S. et alli (eds.) X-ray diffraction by polycrystalline materials. 2.ed. Chapman & Hall: London, 1960. p. 413. Wunderlich, B., Macromolecular physics. Academic Press: New York, 1973. V.1, p. 399.
- [69] Lee, W. K., Choy, C. L., J. Polym. Sci.: Polym. Phys., **13**, 619-635, 1975.
- [70] Silverstein, B. et alli, Spectrometric Identification of organic compounds. 4.ed. John Wiley: New York, 1974.
- [71] Brandrup, J., Immergut, E. H., Polymer Handbook. 3.ed. John Wiley: New York, 1989.
- [72] Dole, M. et alli, J. Chem. Phys., **20**(5), 781-793, 1952.
- [73] Pae, K. D., J. Polym. Sci.: Polym. phys., **25**, 717-722, 1987.
- [74] Mark, H. F. et alli, Encyclopedia of chem. Tech. 3.ed. John Wiley: New York, 1980. v.11, p. 64.

APÊNDICE A

PRINCÍPIO DAS TÉCNICAS UTILIZADAS

Será abordado o princípio das técnicas de análise utilizadas neste trabalho, com breve descrição dos equipamentos necessários a cada análise.

A.1 - ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica, de um modo geral, permite medir uma propriedade de um material em função da temperatura quando este é submetido a um programa controlado de temperatura. Esta programação pode tanto envolver uma mudança da temperatura e a propriedade ser registrada em função desta mudança, como envolver medidas isotérmicas onde a propriedade é medida em função do tempo [60].

As principais propriedades medidas por análise térmica são: massa, temperatura, entalpia, propriedades mecânicas em geral, propriedades óticas, magnéticas, elétricas, acústicas, evolução de gases.

A análise térmica tem grande importância tanto em estudos acadêmicos como industriais e cobre muitos aspectos da Ciência dos Materiais, da cinética e da termodinâmica, como determinação de constantes térmicas e mecânicas, caracterização de mudanças de fase, estabilidade térmica, estudos de cinética de reação, análises quantitativa e qualitativa de materiais em geral [61].

Neste trabalho foram avaliados a variação da capacidade térmica com a temperatura, através da técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC), e o comportamento do coeficiente de expansão térmica linear através da técnica de análise termomecânica (TMA).

A.1.1 - Análise termomecânica

O conjunto de análises que envolve a medida das variações dimensionais das amostras quando estas são submetidas a um programa de aquecimento e/ou resfriamento é denominado de modo geral de análise termomecânica (TMA). Através da escolha de sondas apropriadas é possível obter medidas de expansão, penetração, extensão, torção e flexão [60]. Eventos como transição vítrea, fusão e cura podem ser observados pela técnica.

A sonda de expansão, utilizada na realização deste trabalho, permite monitorar tanto a expansão linear como a expansão volumétrica, sendo que para esta última medida há a necessidade de se adaptar ao sistema um dilatômetro. Neste trabalho a técnica de análise termomecânica envolveu a medida da expansão linear do sistema em estudo em função da temperatura [62].

Na análise termomecânica para medidas de expansão térmica linear, a amostra é colocada na plataforma de quartzo e sobre ela desce uma sonda; o conjunto é envolto em um sistema de aquecimento (forno) e a temperatura é monitorada por um termopar colocado junto à amostra (figura A.1). O sistema permite que gás circule à volta de todo o conjunto para manter a homogeneidade da temperatura no interior do forno. A sonda, por sua vez, está conectada a um dispositivo (LVDT - linear variable differential transducer) que transforma seu deslocamento em sinal elétrico; o sinal elétrico é registrado como função da temperatura.

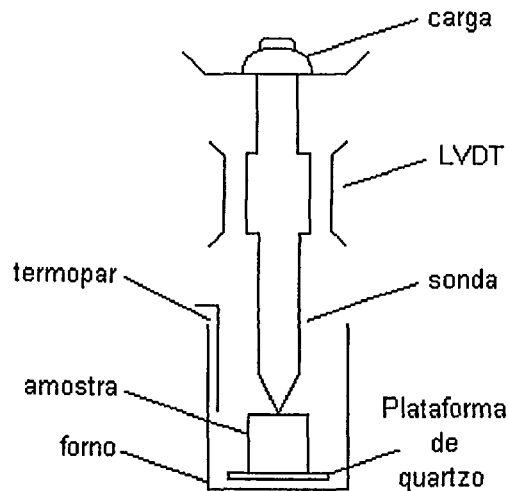


Figura A.1: Esquema de um analisador termomecânico

Para que a sonda desça sobre a amostra, é necessário que ela vença a resistência de um líquido fluorcarbonado (que faz parte do sistema de suspensão flutuante) através da colocação de pesos no suporte para carga; pode-se escolher uma carga que sirva apenas para vencer a resistência do líquido fluorcarbonado, também chamada "carga zero", ou algum outro valor de carga. A "carga zero" para o equipamento utilizado neste trabalho foi 5,5 gramas.

A partir da curva de expansão linear em função da temperatura, define-se o coeficiente de expansão térmica linear:

$$\alpha = \frac{1}{L_i} \times \frac{dL}{dT} \quad (\text{A.1})$$

onde dL/dT é a tangente à curva, fornecida pelo programa de cálculo do equipamento e L_i é a dimensão linear inicial da amostra .

A.1.2 - Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Na calorimetria diferencial de varredura é medida a potência necessária para manter a amostra e uma referência a mesma temperatura durante um programa de aquecimento ou resfriamento, ou a potência necessária para manter em condições isotérmicas uma amostra e uma referência durante um tempo determinado [60]. Durante o programa de aquecimento ou resfriamento eventos como transição vítrea, fusão cristalina, desidratação, são registrados como desvios da linha de base.

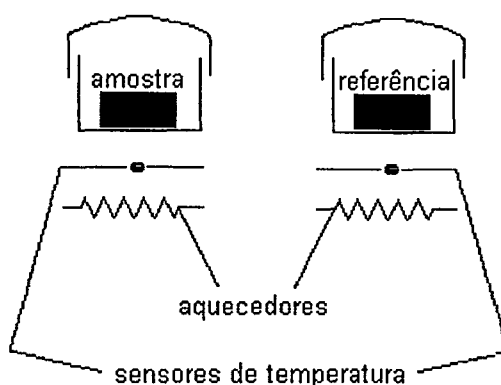


Figura A.2: Esquema de um calorímetro diferencial de varredura.

Através da determinação de ΔH e C_p são possíveis inúmeras aplicações da técnica de DSC.

A.1.2.1 - Variação de entalpia

A variação da entalpia permite a realização de cálculos de cinética de reação, determinação de pureza, de quantidades relativas dos componentes em uma mistura polimérica e determinação do grau de cristalinidade. Neste trabalho foi determinada a variação da entalpia de fusão dos materiais em estudo e os valores obtidos utilizados para a determinação do grau de cristalinidade desses materiais.

Para o cálculo da variação de entalpia em um processo como por exemplo a fusão de um material polimérico (figura abaixo), tem-se:

$$\frac{dq_p}{dt} = f(T) \quad (\text{A.2})$$

ou seja, a potência é função da temperatura T .

$\varphi = \frac{dT}{dt}$ onde φ é a velocidade de aquecimento.

Então:

$$dq_p = \frac{f(T)dT}{\varphi} \quad (\text{A.3})$$

Integrando, tem-se a entalpia da transformação:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} dq_p = \frac{1}{\varphi} \int_{T_1}^{T_2} f(T)dT \quad (\text{A.4})$$

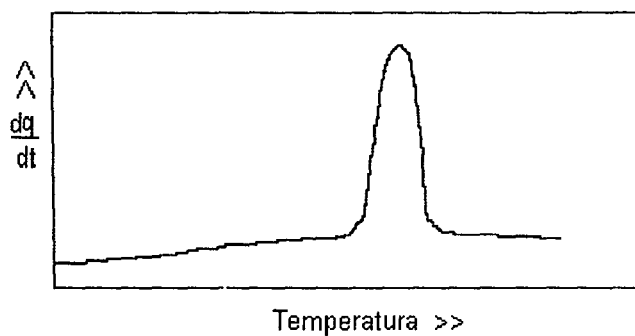


Figura A.3: Exemplo de curva de fusão de um material.

O cálculo do grau de cristalinidade é realizado através da razão entre a entalpia de fusão do material cuja cristalinidade se deseja determinar e a entalpia de fusão do material totalmente cristalino.

A.1.2.2 - Determinação da capacidade térmica a pressão constante

A determinação da capacidade térmica a pressão constante (C_p) é uma extensão do uso da calorimetria diferencial de varredura. Se fosse medida a potência necessária para elevar a temperatura de um miligrama de água de 14,5 °C a 15,5 °C a uma velocidade de 1 °C/s, a deflexão produzida no gráfico seria equivalente a um fluxo de calor de 1 milicaloria por segundo.

Na determinação da capacidade térmica é necessário usar um padrão com capacidade térmica conhecida no intervalo de temperatura ao longo do qual se deseja determinar a capacidade térmica do material em estudo. O resultado pode ser expresso em relação à massa molar da substância (capacidade térmica molar) ou em relação a sua massa (capacidade térmica específica ou calor específico). Neste trabalho foi determinada a capacidade térmica específica do material polimérico deformado em relação ao não deformado.

O procedimento de determinação da capacidade térmica específica em função da temperatura, consiste em realizar uma varredura de temperatura com a amostra, outra com a cápsula de alumínio para amostra vazia e outra com o padrão de capacidade térmica conhecida [60]. A amostra e o padrão provocarão um deslocamento em relação à linha de base proporcional a sua capacidade térmica específica e a sua massa, conforme ilustrado na figura A.4. Deve ser descontado das corridas da amostra e do padrão o deslocamento relativo à cápsula vazia.

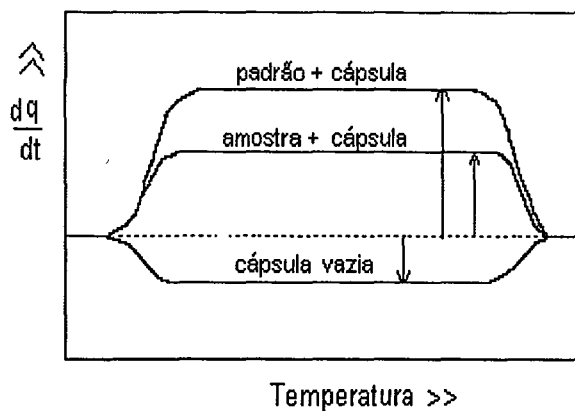


Figura A.4: Determinação da capacidade térmica de uma amostra.

A capacidade térmica é dada por:

$$C_p(\text{amostra}) = \frac{A_a}{A_p} \times M_p \times c_p(\text{padrão}) \quad (\text{A.5})$$

onde A_a é a amplitude da amostra, A_p é a amplitude do padrão e M_p é a massa do padrão.

A.2 - DENSIMETRIA

A técnica faz uso do princípio de Arquimedes: "Todo corpo imerso sofre uma força contrária ao seu peso (empuxo) proporcional à massa de líquido que ele desloca".

Daí tem-se que a força resultante será a diferença entre a força peso e a força de empuxo:

$$F_r = F_p - F_e \quad (\text{A.6})$$

onde F_r é o peso do corpo imerso, F_p é o peso do corpo fora do líquido e F_e é o peso de líquido deslocado. Dividindo a expressão A.6 pela aceleração da gravidade:

$$M_{cl} = M_c - M_{ld} \quad (\text{A.7})$$

onde M_{cl} é a massa aparente do corpo no líquido, M_c é a massa do corpo medida fora do líquido e M_{ld} é a massa do líquido deslocado.

$$V_{ld} \times \rho_{ld} = M_c - M_{cl} \quad (\text{A.8})$$

$$V_{ld} = \frac{M_c - M_{cl}}{\rho_{ld}} \quad (\text{A.9})$$

onde V_{ld} é o volume do líquido deslocado e ρ_{ld} é a massa específica do líquido deslocado; como o volume do corpo é igual ao volume do líquido deslocado:

$$\rho_c = \frac{M_c \times \rho_{ld}}{M_c - M_{cl}} \quad (\text{A.10})$$

A equação A.10 permite medir a massa específica do corpo. A densidade é obtida através da razão entre a massa específica do corpo e a massa específica da água a 4°C.

A determinação é feita utilizando-se um líquido com massa específica conhecida, que normalmente é a água.

Na prática utiliza-se uma balança analítica, um copo de bquer com líquido de massa específica conhecida, um suporte para suspender o copo de bquer e um fio fino que servirá para suspender a amostra no líquido. O líquido geralmente é a água. Para efeito de cálculos considera-se que o fio sem o corpo de prova mergulhará na mesma extensão que o fio com o corpo de prova. Desta forma

podemos descontar a massa do fio imerso em água da massa do fio mais corpo de prova, medindo a massa do fio imerso em água [55].

A determinação da densidade é afetada pela temperatura ambiente; deve-se evitar, durante a determinação, a presença de bolhas entre o corpo de prova e a água.

Neste trabalho foi determinada a densidade das amostras dos materiais relaxados em relação aos materiais submetidos à deformação.

A.3 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de raios X foi empregada neste trabalho para determinar a influência da pressão exercida na distribuição dos espaçamentos médios entre os planos cristalinos; outras observações importantes consistiram na verificação da variação no tamanho dos cristalitos e ainda se havia novas formas cristalinas provenientes da aplicação da pressão (mudança de fase).

A.3.1 - Geração e propriedades dos raios X

Os raios X são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda (λ) na faixa de 0,1 a 100 Ångstrons gerados pela colisão de elétrons possuindo alta energia em uma superfície alvo. Os elétrons, acelerados por uma diferença de potencial (ddp) de dezenas de kVolts, uma vez colidindo com a superfície alvo, sofrem uma desaceleração responsável pela liberação de energia na forma de um espectro contínuo, chamada radiação de frenagem [63]. A partir de uma ddp mínima acontecerá também que, com incidência de radiação haverá geração de vacâncias em níveis energéticos do alvo. A vacância que se forma com a emissão do elétron é preenchida por elétrons de camadas superiores e a energia liberada ao ser

preenchida essa lacuna pode ser utilizada na emissão de raios X com λ característico (ou ser transferida a elétrons das camadas mais externas). Tanto a ddp mínima para o aparecimento dos picos quanto os λ característicos dependem do elemento formador do alvo. A figura abaixo mostra as principais transições eletrônicas responsáveis pela emissão de raios X.

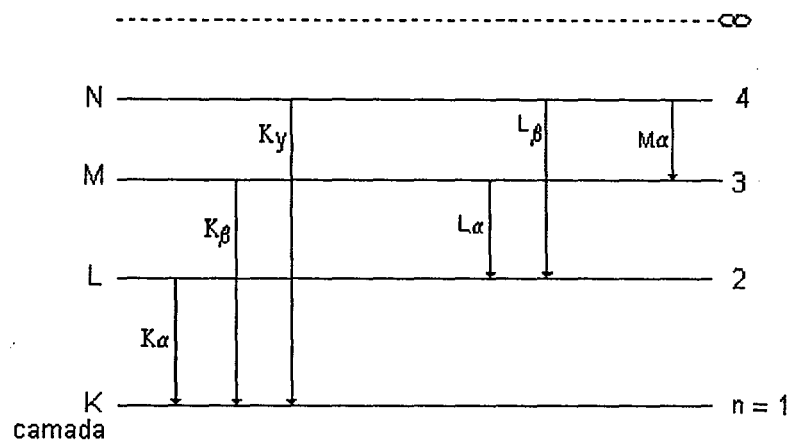


Figura A.5: Diagrama dos níveis energéticos com as transições eletrônicas responsáveis pela emissão de picos característicos de raios X [63].

Das formas de interação dos raios X com a matéria, as mais importantes na aplicação dos raios X para análise são: Absorção, espalhamento e difração por cristais.

Absorção : Ao passarem através da matéria, os raios X sofrem atenuação. A atenuação é devida à absorção fotoelétrica e ao espalhamento [64]. A intensidade de um feixe de raios X que sofre atenuação é dada por:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (\text{A.11})$$

onde I e I_0 são a intensidade da radiação que atravessa o material e da radiação incidente respectivamente, μ é o coeficiente de absorção linear e x a espessura do

material. O fenômeno da absorção é usado principalmente na seleção de filtros para os raios X.

Espalhamento dos raios X pela matéria - espalhamento coerente e incoerente:

Quando os raios X de um dado comprimento de onda (λ) colidem com os elétrons de um átomo da substância a ser analisada, esses elétrons tornam-se emissores secundários de raios X e é dito que os átomos estão espalhando os raios X incidentes [64].

Espalhamento Elástico (espalhamento Thompson ou não modificado): O campo elétrico dos raios X incidentes faz com que os elétrons da matéria irradiada oscilem na mesma frequência destes; os elétrons oscilantes emitem raios X em todas as direções.

Ocorre espalhamento coerente quando uma partícula acelerada por um campo oscilante emite radiação eletromagnética sem perda da relação de fase entre os raios incidente e espalhado. O espalhamento elástico coerente pode ser usado em estudos estruturais porque ocorre sem mudança no comprimento de onda e sem perda da relação de fase entre os raios incidente e espalhado. O espalhamento incoerente é verificado quando ocorre perda da relação de fase entre os raios incidentes e espalhados.

Espalhamento inelástico ou espalhamento Compton: É o resultado do encontro dos raios X com elétrons fracamente ligados ao núcleo; o elétron recua levando alguma energia do fóton, o qual é defletido com correspondente perda de energia e a radiação espalhada tem um λ maior que o λ da radiação incidente. O espalhamento Compton tem contribuição para a radiação de fundo em um padrão de raios X e deve ser separado dos picos provenientes da difração pelos cristais para que se possa proceder à realização de análises [56].

Para efeitos práticos, na literatura espalhamento inelástico e incoerente são considerados como sinônimos, já que um espalhamento inelástico é

necessariamente incoerente, todavia nem todo o espalhamento incoerente é inelástico.

Difração por cristais: A difração origina-se da interferência entre os raios X espalhados elasticamente e coerentemente. Quando um feixe de um determinado comprimento de onda é direcionado a um ângulo θ de um conjunto de planos cristalinos de espaçamento interplanar d , os átomos na rede cristalina são excitados a oscilar a uma frequência ν e atuam como irradiadores esféricos de raios X com mesmo comprimento de onda dos raios X incidentes. Em muitas direções os raios espalhados estão fora de fase e sofrem interferência destrutiva, enquanto que em outras eles mutuamente se reforçam. A abordagem de Bragg [64] fornece uma melhor visualização do fenômeno; ele supõe que os raios X, ao incidirem sobre um conjunto de planos cristalinos são "refletidos", com as seguintes condições:

- os ângulos entre raios incidentes e "refletidos" são iguais;
- os raios "refletidos" de sucessivos planos devem diferir em caminho por um número inteiro de comprimento de onda;
- a velocidade dos raios X no ar é igual à velocidade no material.

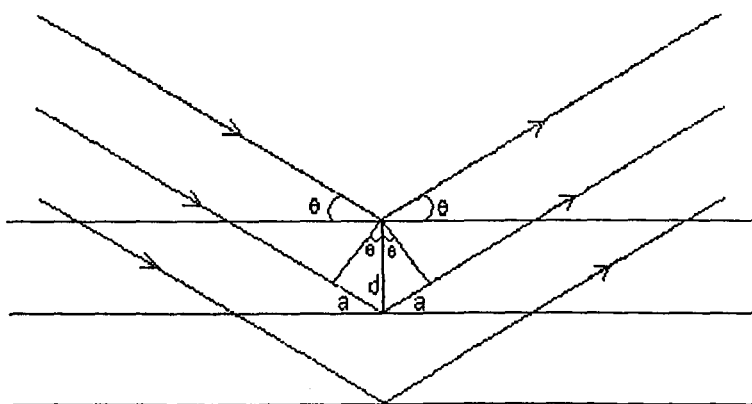


Figura A.6: Diagrama representativo da Lei de Bragg; d : espaçamento interplanar; θ ângulo de incidência; $2a$: diferença de caminho percorrido.

Nota-se que a diferença de caminho percorrido dada por $2a = 2d \text{ sen } \theta$, e para que a interferência seja construtiva deve ser igual a um número inteiro de comprimentos de onda:

$$2d \text{ sen } \theta = n \lambda \quad (\text{A.12})$$

Há vários métodos de análise via difração de raios X entre os quais pode ser citado o método do pó. O método do pó permite análise de amostras que contêm cristais orientados aleatoriamente de maneira a garantir que uma família de planos cristalinos com espaçamento d forme um ângulo θ com o feixe de raios X de modo tal que satisfaçam a lei de Bragg. O método do pó pode fornecer informações através de um filme revelado, com figuras de difração ou através de difratogramas que registram a intensidade do feixe difratado em função do ângulo 2θ , que é o ângulo formado entre o feixe incidente e o feixe espalhado; esta última forma de registro é também conhecida como método difratométrico.

As informações mais comuns a respeito de materiais poliméricos que podem ser extraídas através da difratometria são: grau de cristalinidade, espaçamento médio entre os planos cristalinos, caracterização da célula unitária (obtidos por difratometria de alto ângulo) e orientação do material (usando difratometria de baixo ângulo).

A.3.2 - Equipamento usado na difratometria - método do pó

O equipamento consiste basicamente em uma unidade geradora de raios X, um filtro ou monocromador, sistema para receber amostra e um detector.

O tubo gerador é composto por um filamento de tungstênio que emitirá elétrons, um acelerador com potencial na ordem de KV e um alvo metálico de onde

irão emergir os raios X. Os raios X gerados na fonte são monocromatizados com a ajuda de um filtro ou de um cristal monocromador e, após, direcionados à amostra. A amostra gira a uma velocidade angular ω/tempo e o sistema de detecção gira a uma velocidade de $2\theta/\text{tempo}$ de modo a captar os raios X difratados pela amostra. Para uma boa acuracidade no registro das intensidades difratadas a varredura deve ser em etapas. As contagens são realizadas a 2θ variando-se a pequenos incrementos angulares fixos tais como $0,05^\circ$ ou $0,10^\circ$, usando para isso contadores tais como Geiger-Müller ou de fotomultiplicador com cintilador. O difratograma fornece a intensidade de raios X difratados (contagens/tempo) como função do ângulo 2θ [56].

A.3.2.1 - Determinação da quantidade relativa entre material cristalino e amorfo

Está baseada no princípio de que o espalhamento total coerente de N átomos é o mesmo independente do estado de agregação desses átomos [56]. O grau de cristalinidade pode ser estimado a partir da relação entre as intensidades máximas de difração para uma amostra isotrópica. Em geral obtém-se o registro da intensidade em função de 2θ . Quanto mais perfeitos os cristais, mais estreita a largura dos picos de difração; em polímeros amorfos os padrões de raios X mostram apenas largos halos difusos.

O método mais simples para obtenção do grau de cristalinidade [58, 65] consiste no cálculo da razão entre a área de espalhamento das frações cristalinas e a área de espalhamento total de ambas as frações, cristalina e amorfa, obtidas pela integração da curva de intensidade em função de 2θ [65]; Aggarwal e Tilley [58] fazem correções para as áreas sob os picos levando em conta o fator temperatura, espalhamento atômico e ângulo de difração. A correção para os picos de difração obtidos é o inverso de:

$$f^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin^2 \theta \cos \theta} e^{-2D} \quad (\text{A.13})$$

onde f é o fator de espalhamento atômico do polímero;

$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin^2 \theta \cos \theta}$ é a correção que engloba um fator de polarização e o fator de Lorentz;

e^{-2D} é o fator temperatura de Debye-Waller.

A seguir é explicitado em que consiste tais fatores.

-Fator de espalhamento atômico: Como os elétrons ocupam um volume grande em volta do núcleo, os raios X espalhados de forma coerente pelos vários elétrons em um átomo, estão mais ou menos fora de fase um com o outro; essas diferenças de fase levam a uma interferência parcial e a um decréscimo líquido na amplitude espalhada para um átomo, de modo que a eficiência de espalhamento é função do ângulo de espalhamento θ , e cai com $(\sin \theta)/\lambda$ [56, 63, 66]. Para 2θ igual a zero, os raios X espalhados coerentemente pelos elétrons de um átomo, estão todos em fase e o fator de espalhamento é proporcional ao número atômico do elemento, ou seja, o fator de espalhamento para átomos leves é menor que para átomos pesados.

Para um polímero o fator de espalhamento atômico é calculado a partir da expressão:

$$f^2 = \frac{\sum N_i f_i^2}{\sum N_i} \quad (\text{A.14})$$

N_i : número de átomos do tipo i na fórmula empírica do composto;

f_i : fator de espalhamento atômico do átomo i [67].

- Fator Temperatura: Devido a vibrações térmicas dos átomos em um cristal, a intensidade diminui (por um fator da forma e^{-2D}) com o aumento do ângulo de espalhamento e o efeito é tanto mais pronunciado quanto maior for a temperatura. Para uma determinada temperatura o coeficiente D é função do ângulo e função da temperatura característica de Debye.

$$D = B \operatorname{sen}^2 \frac{\theta}{\lambda^2} \quad (\text{A.15})$$

onde D é a função de Debye-Waller e B é função da temperatura característica de Debye. Aggarwal calculou B para o polietileno [58] e neste trabalho foi usado o resultado obtido por ele.

-Fator de polarização P: Os raios X emitidos pelo tubo de raios X são despolarizados, mas após o espalhamento pelos elétrons de um átomo eles se tornam plano polarizados a um grau que depende do ângulo de Bragg θ :

$$P = \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{2} \quad (\text{A.16})$$

Neste trabalho, ao contrário das condições obtidas por Aggarwal e Tilley [58], na saída do tubo gerador foi colocado filtro de N_i e após a radiação incidir na amostra foi usado monocromador de grafite. Desta forma o fator de polarização foi alterado. Se um monocromador secundário é utilizado, o fator de polarização torna-se:

$$P = \frac{(1 + \operatorname{COS}^2 2\theta' \operatorname{COS}^2 2\theta)}{2} \quad (\text{A.17})$$

onde θ' é o ângulo para os planos de reflexão do monocromador.

-Fator de Lorentz L: Este fator depende do tempo de reflectância, isto é, tempo ao longo do qual uma família de planos reflete os raios X sob um conjunto de condições experimentais. O tempo de reflectância aumenta em parte devido à perda do verdadeiro paralelismo e da verdadeira monocromaticidade do feixe incidente. O Fator de Lorentz aplicado ao método do pó e, válido para filmes planos, irradiados com radiação monocromática, toma a forma:

$$L = \frac{1}{2 \sin^2 \theta \cos \theta} \quad (\text{A.18})$$

Os valores dos fatores de correção são calculados para os θ_{\max} dos picos cujas áreas existe interesse.

A.3.2.2 - Determinação do tamanho médio dos cristalinos

Um cristal perfeito submetido a um feixe monocromático de raios X, fornece um difratograma de picos estreitos. A largura de um pico de difração aumenta com o aumento na desordem do cristal [68].

O tamanho do cristalito pode, neste caso, ser estimado da equação de Scherrer:

$$L_{hkl} = \frac{A\lambda}{B \cos \theta} \quad (\text{A.19})$$

onde L_{hkl} é o tamanho do cristalito, A é dependente da geometria e tem para as unidades escolhidas um valor que é usualmente próximo de 1 e B é a semi-largura obtida à meia altura [68].

APÊNDICE B

Tabela B.1: Espectro de infravermelho do PEAD.

Número de Onda (cm ⁻¹)	Intensidade	Atribuição [69]:
2960	forte	CH ₃ (v assimétrica)
2925	forte	CH ₂ (v simétrica)
2870	forte	CH ₃ e CH ₂ (v simétrica)
1470	forte	CH ₂ (δ tesoura)
740	média	(CH ₂) _n n≥4 (δ balanço)

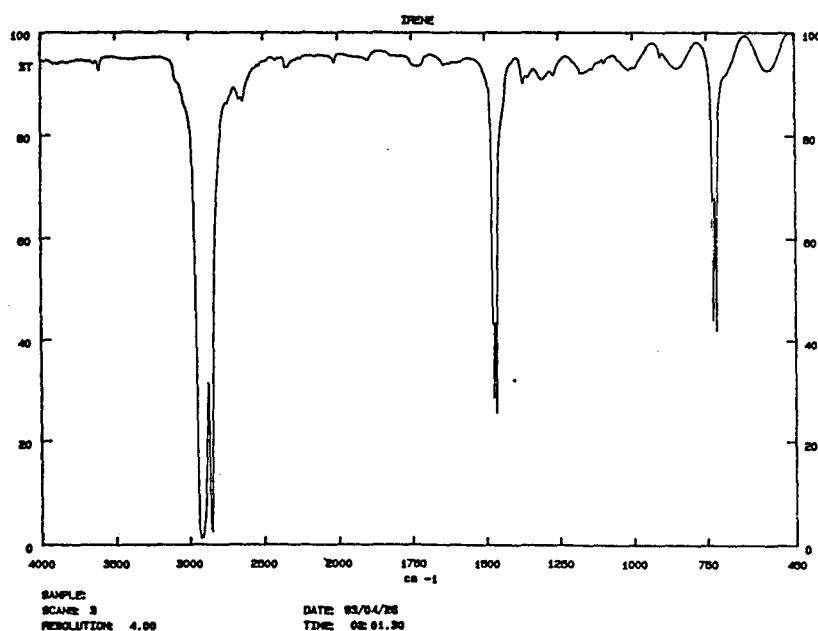


Figura B.1: Espectro de infravermelho de PEAD.

Tabela B.2: Espectro de Infravermelho PVF₂:

Número de Onda (cm ⁻¹)	Intensidade	Atribuição [70]:
3020	Fraca	CH ₂ (ν assimétrica)
2970	Fraca	CH ₂ (ν simétrica)
1400	Muito Forte	CH ₂ (δ tesoura) e C-C (ν)
1280	Forte	CH ₂ e CF ₂ (ν assimétrico)
1230	Fraca	CF ₂ (ν assimétrico)
1170	Muito Forte	CF ₂ (ν simétrico) e C-C (ν)
1070	Forte	CH ₂ (δ), CF ₂ (ν simétrico), C-C (ν)
880	Forte	CF ₂ (δ balanço)
835	Forte	CH ₂ e CF ₂ (δ balanço)

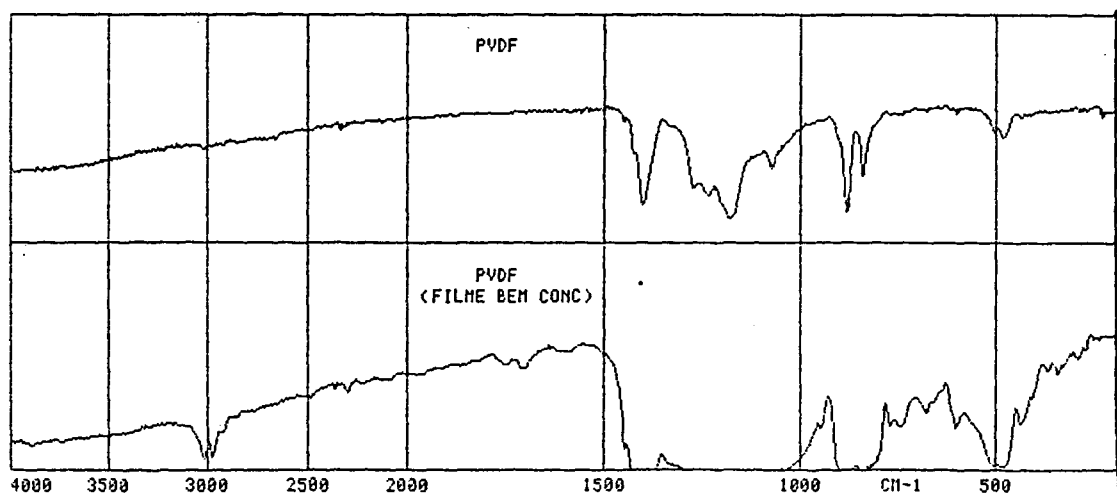


Figura B.2: Espectro de infravermelho de PVF₂.

APÊNDICE C

Dados coletados na literatura das propriedades dos materiais:

C.1 - PEAD

- ΔH_m 100 % de cristalino = 68,56 cal/g [71].

- Capacidade térmica específica:

c_p (25 °C) = 0,4438 cal/g°C [49] e também os valores mostrados na tabela C.1.

Tabela C.1: Capacidade térmica específica para o PEAD [72].

Temperatura (°C)	c_p (cal/g°C)
40	0,625
60	0,728
70	0,930
90	1,09

C.2 - PVF₂

- ΔH_m 100 % cristalino = 25 cal/g [73].

- c_p (25 °C) = 0,32 - 0,34 cal/g °C [74].

APÊNDICE D

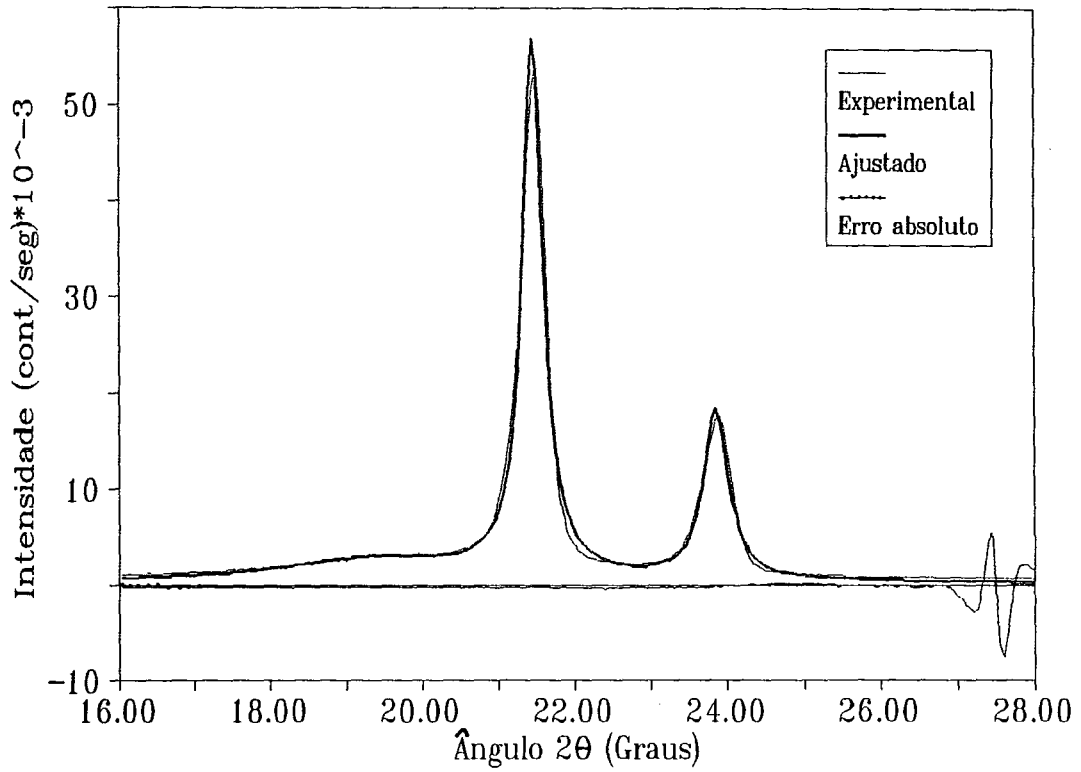


Figura D.1: Difratograma de amostra de PEAD 0 MPa.

Tabela D.1: Parâmetros obtidos pelo ajuste dos Difratomogramas de Raios X: PEAD 0 MPa: C = 222 cont/s.

$2\theta_m$ ($^\circ$)	θ_m ($^\circ$)	d (Å)	B ($^\circ$)	I_{max} (cont/seg)
19,43	9,72	4,56	1,56	2450
21,46	10,73	4,14	0,17	55810
23,85	11,93	3,73	0,20	17650

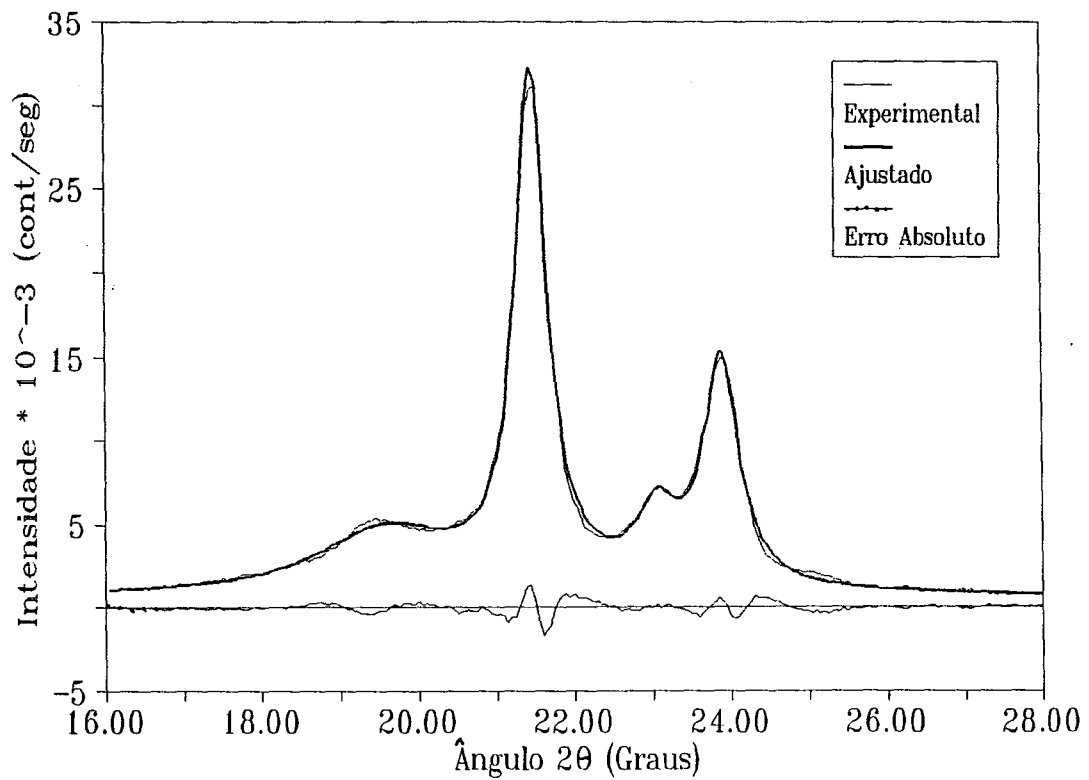


Figura D.2: Difrátograma de amostra de PEAD 370 MPa.

Tabela D.2: Parâmetros obtidos por ajuste dos Difratomogramas de Raios X: PEAD 370 MPa: C =625 cont/s.

$2\theta_m$ ($^\circ$)	θ_m ($^\circ$)	d (Å)	B ($^\circ$)	I_{\max} (cont/seg)
19,59	9,80	4,53	1,08	3809
21,46	10,73	4,14	0,24	30390
23,06	11,53	3,85	0,32	4178
23,88	11,94	3,72	0,26	13720

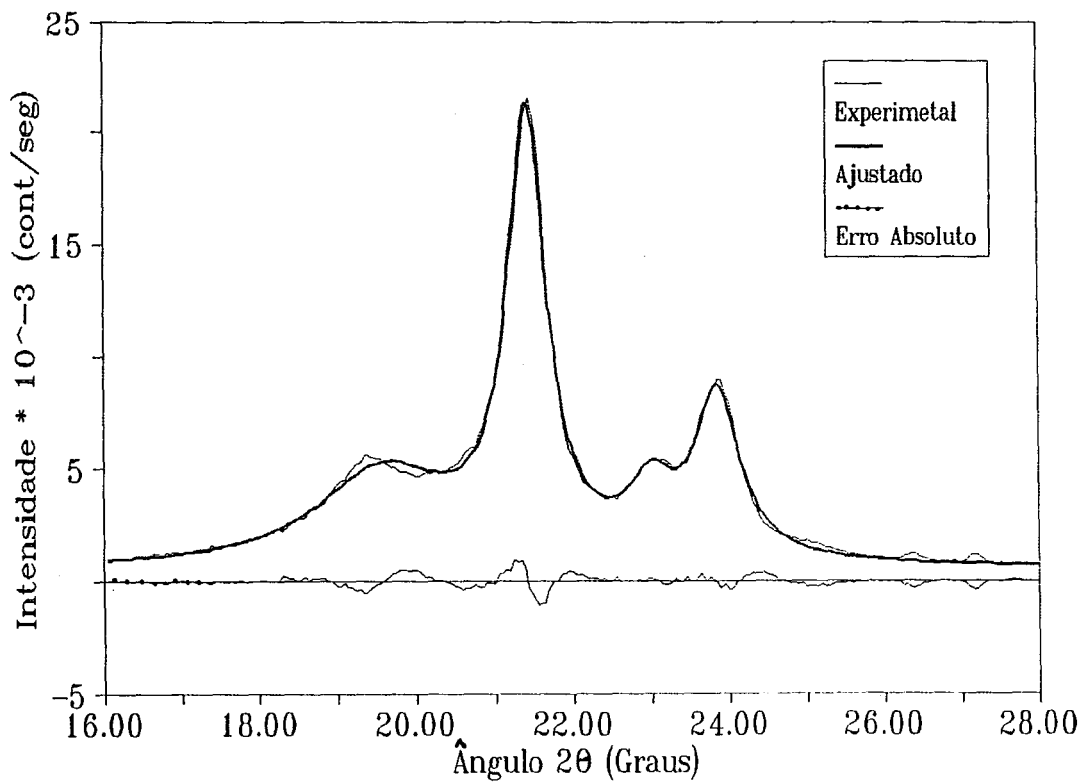


Figura D.3: Difratomograma de amostra de PEAD 925 MPa.

Tabela D.3: Parâmetros obtidos por ajuste dos Difractogramas de Raios X: PEAD 925 MPa : C =526 cont/s.

$2\theta_m$ ($^\circ$)	θ_m ($^\circ$)	d (Å)	B ($^\circ$)	I_{\max} (cont/seg)
19,58	9,79	4,53	1,03	4127
21,43	10,72	4,14	0,30	19551
23,00	11,50	3,86	0,33	2783
23,85	11,93	3,73	0,35	7364

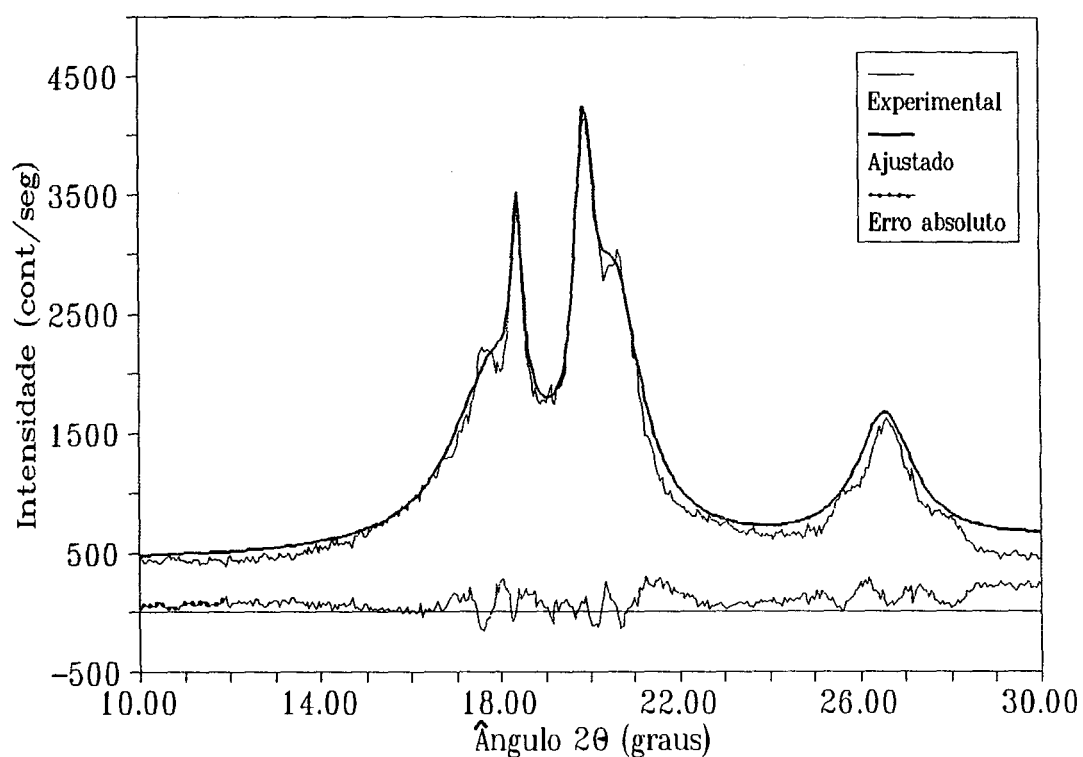


Figura D.4: Difractograma de amostra de PVF₂ 0 MPa.

Tabela D.4: Parâmetros obtidos por ajuste dos Difratomogramas de Raios X: PVF₂ 0 MPa: C = 330 cont/s.

$2\theta_m$ (°)	θ_m (°)	d (Å)	B (°)	I_{\max} (cont/seg)
17,87	8,94	4,96	1,16	1487
18,39	9,20	4,82	0,14	1582
19,89	9,95	4,46	0,24	2425
20,56	10,28	4,31	0,69	1960
26,55	13,28	3,35	0,76	1089

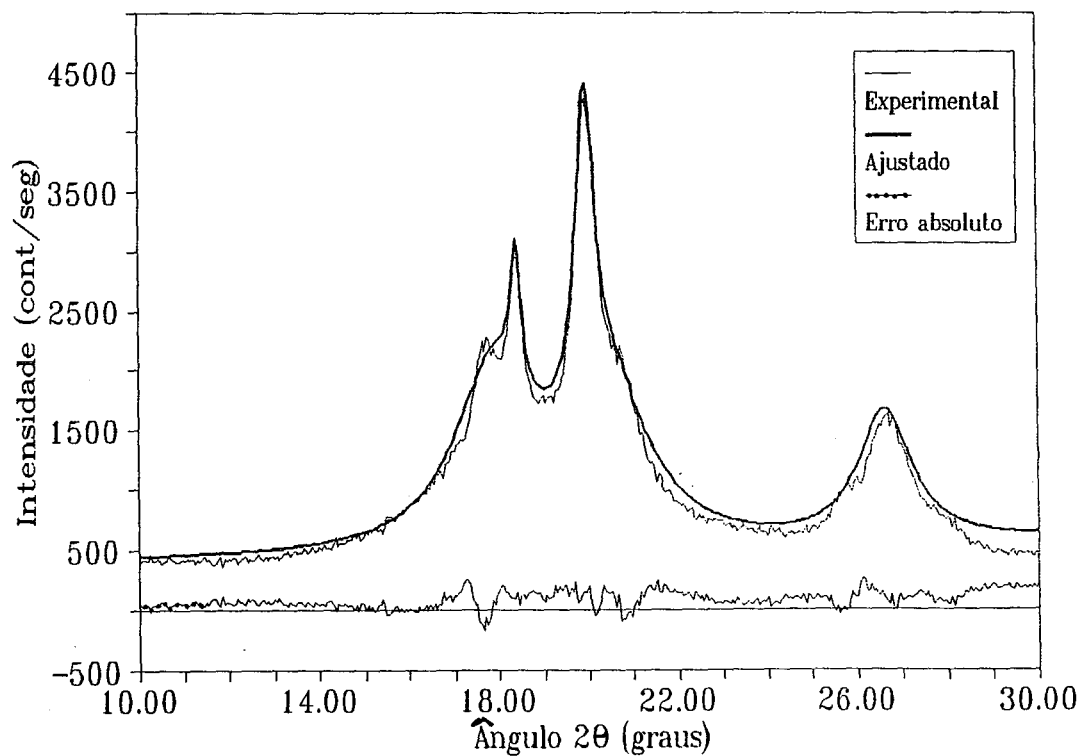


Figura D.5: Difrátograma de amostra de PVF₂ 185 MPa.

Tabela D.5: Parâmetros obtidos por ajuste dos Difratomogramas de Raios X: PVF₂ 185 MPa: C = 310 cont/s.

$2\theta_m$ (°)	θ_m (°)	d (Å)	B (°)	I_{max} (cont/seg)
17,88	8,94	4,95	1,05	1448
18,40	9,20	4,82	0,14	1150
19,95	9,98	4,45	0,24	2525
20,41	10,21	4,35	1,09	1332
26,62	13,31	3,34	0,72	1109

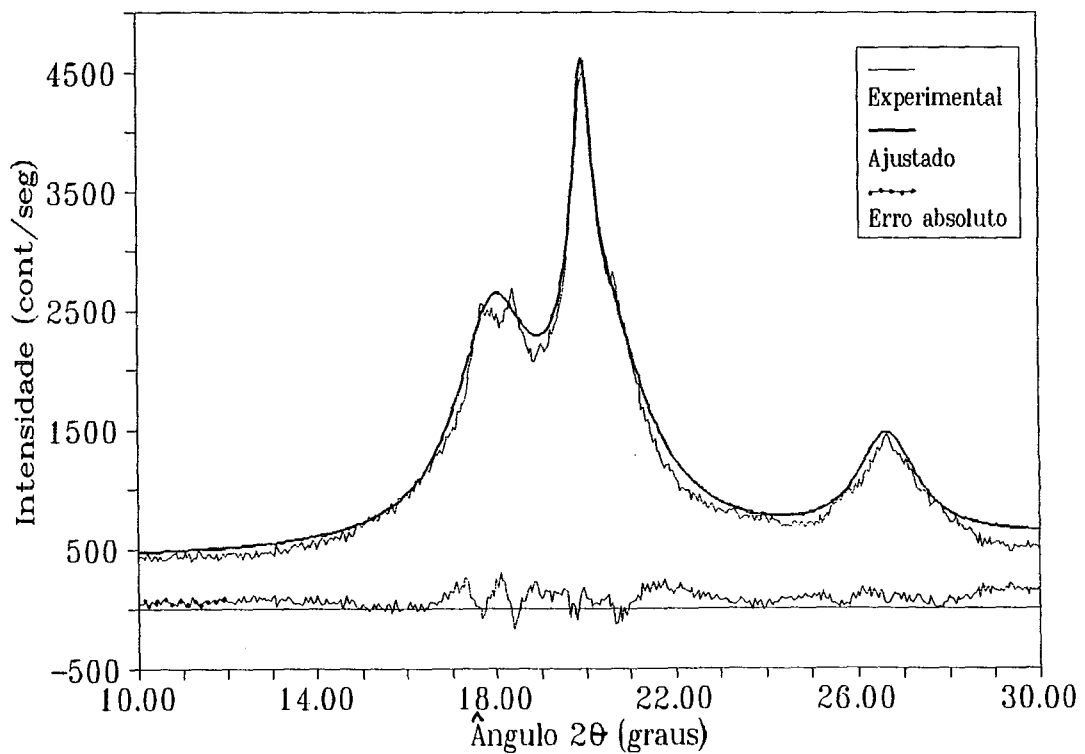


Figura D.6: Difrátograma de amostra de PVF₂ 370 MPa.

Tabela D.6: Parâmetros obtidos por ajuste dos Difratomogramas de Raios X: PVF₂ 370 MPa: C = 350 cont/s.

$2\theta_m$ (°)	θ_m (°)	d (Å)	B (°)	I_{max} (cont/seg)
17,96	8,98	4,93	1,03	1721
19,96	9,98	4,44	0,24	2075
20,33	10,17	4,36	1,17	1893
26,65	13,33	3,34	0,79	870

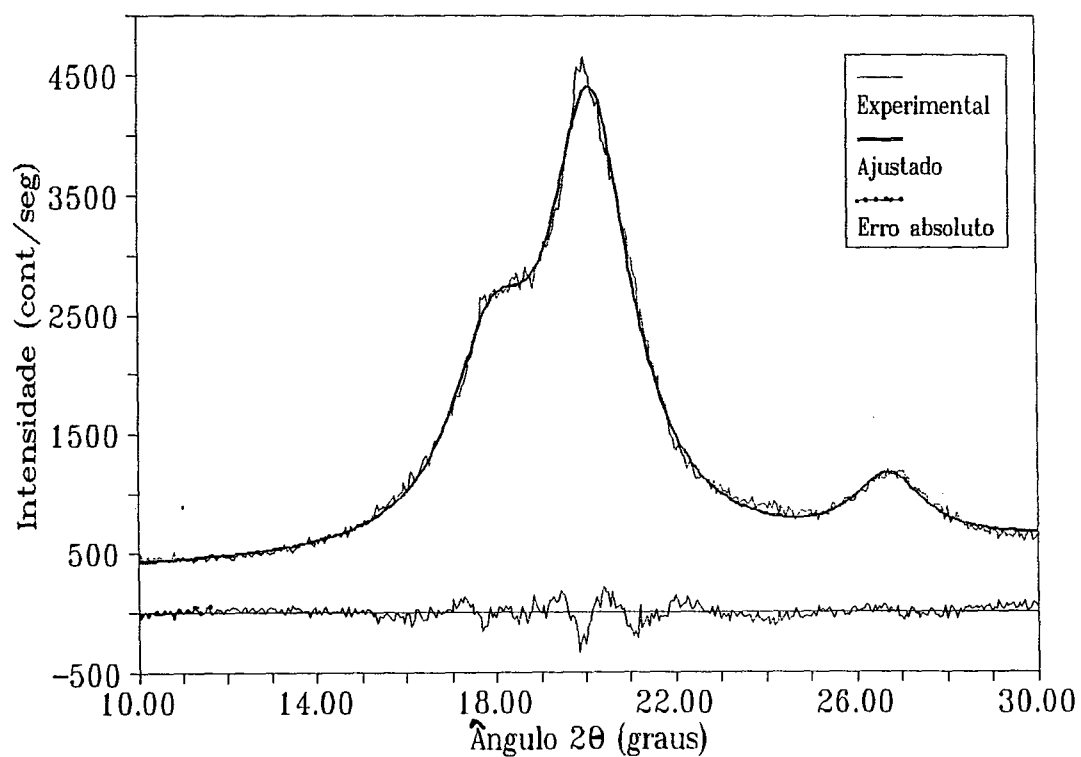


Figura D.7: Difrátograma de amostra de PVF₂ 1110 MPa.

Tabela D.7: Parâmetros obtidos por ajuste dos Difratomogramas de Raios X: PVF₂
 1110 MPa: C = 307 cont/s.

$2\theta_m$ (°)	θ_m (°)	d (Å)	B (°)	I_{max} (cont/seg)
17,94	8,97	4,94	1,15	1543
20,16	10,08	4,40	1,10	3672
26,72	13,36	3,33	0,96	565