

### 3 - TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

#### 3.1 – Materiais

Na tabela 3.1 apresentam-se as características dos materiais seleccionados para o presente estudo. À excepção do PE recuperado, todos estes materiais foram fornecidos pela DSM – Holanda.

Tabela 3.1 – Características dos materiais estudados

Material	Designação comercial	Identificação	Densidade		Índice de fluidez g/10min	Grau cristalinidade %	Aplicação
			experimental	DSM			
Polietileno	Stamylan 7731	PEAD7731	0,9524	0,952	0,023	47,7	Sopro
Polietileno	Stamylan 7625	PEAD7625	0,9468	0,954	0,154	54,2	Sopro
Polietileno	Stamylan 3H634	PEAD3H634	0,9486	-	0,387	55,4	Injecção
Polietileno	Stamylan 9089U	PEAD9089U	0,9567	0,963	6,789	63,6	Injecção
Polietileno	-	PEAD recuperado			0,064	40,8	-
Polietileno	Stamylan 2304	PEBD2304	0,9290	-	3,782	24,0	Injecção

Os valores que constam na tabela foram determinados experimentalmente. No caso da densidade apresenta-se também o valor referido no catálogo do fabricante.

A selecção deste conjunto de materiais teve por base os critérios seguintes:

- Massa molecular (para os PEAD, utilizaram-se polímeros com MFI entre 0,02 e 7 g/10 min). O conjunto de materiais utilizados cobre a gama de massas moleculares utilizadas em aplicações comerciais.
- Grau de ramificação (utilizou-se um PEBD para termos comparativos). A estrutura ramificada do PEBD conduz a um grau de cristalinidade muito inferior e, expectavelmente, a diferentes mecanismos de degradação.
- Utilizou-se também um PEAD reciclado proveniente de uma empresa nacional de recuperação de embalagens de grandes dimensões (bidões e contentores), a Extruplás.

#### 3.2 – Processamento de Moldação por Injecção

A moldação foi efectuada numa máquina de injecção DEMAG modelo D 100 NCIII, figura 3.1, utilizando um molde de canais frios.

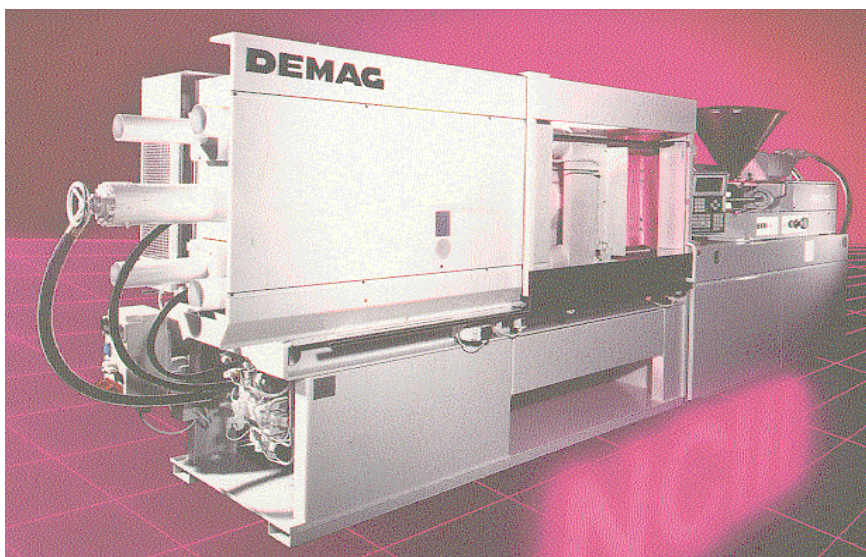
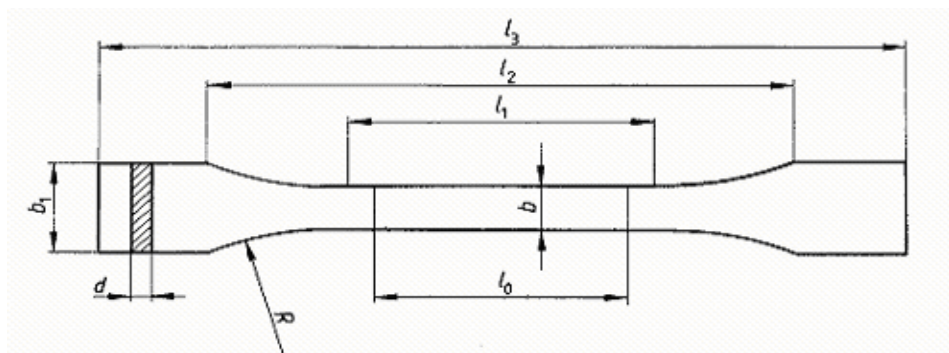


Figura 3.1 – Máquina de injeção Demag NCIII utilizada no projecto.

A moldação utilizada foi um provete normalizado [Norma ISO 3167 (1983)], representado na figura 3.2.



sendo, (dimensões em mm):

$l_0$ - distância entre marcas de referência $50 \pm 0,5$	$b$ - largura da parte calibrada $10 \pm 0,2$
$l_1$ - comprimento da parte calibrada $60 \pm 0,5$	$b_1$ - largura das extremidades $20 \pm 0,2$
$l_2$ - distância inicial entre amarras $115 \pm 5$	$R$ - raio mínimo 60
$l_3$ - comprimento total mínimo 150	$d$ - espessura $4 \pm 0,2$

Figura 3.2 – Provette utilizado nos ensaios de tracção

As condições de moldação foram previamente optimizadas para cada um dos materiais [p. ex. Pontes, et al. (1997)] e mantidas constantes ao longo de vários ciclos de reprocessamento e para os diferentes níveis de incorporação de material virgem - diferentes valores de  $k$ . Para dois materiais - PEAD 9089U e PEAD 7731 realizou-se uma segunda série de injeção com condições de processamento mais agressivas, nomeadamente utilizando um perfil de temperaturas, no cilindro, mais elevado.

O processo de optimização das condições de moldação foi baseado no programa de modelação de escoamento C-Mold e no sistema de aquisição de dados Kistler [<http://www.kistler.com>], baseado num sensor de pressão piezo-eléctrico.

O processamento foi efectuado segundo o protocolo descrito no anexo A, e de acordo com o programa experimental da tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Condições de moldação

Máquina material	Temperatura (°C)						Pressão (bar)			Tempo (s)				Veloc. rotação do fuso (rpm)
	molde	cilindro					injecção	contra pressão	2ª Pressão	injecção	arrefec	2ª pressão injecção	ciclo	
		entrada	zona 1	zona 2	zona 3	bico								
PEAD9089U	50	60	150	190	207	210	37,8	3,78	31,5	5,5	9,5	8,5	60	20
PEAD7731	50	80	180	220	230	235	103,3	6,3	78,12	2	20	2,5	20,5	20
PEAD3H634	50	70	150	190	210	230	64,3	6,3	57,96	1,3	9,5	8,5	24,1	63
PEAD7625	60	80	160	190	210	230	100,8	3,78	80,64	5,5	20	5	60	30
PEBD2304	40	80	140	205	210	215	45,4	3,78	35,28	5,5	12	5	60	35
PEAD9089T	50	70	180	220	237	240	37,8	3,78	31,5	5,5	9,5	8,5	60	20
PEAD7731T	50	105	205	245	255	260	103,3	6,3	78,12	2	20	2,5	20,5	20
PEAD rec	50	70	160	200	217	230	37,8	3,78	37,8	1,52	15	10	65	20

Os valores da pressão referem-se ao sistema hidráulico da máquina

As condições apresentadas com a letra **T** na tabela 3.2, são designadas por *temperaturas de injecção elevadas*. Foram seleccionadas fora da prática industrial típica, com o objectivo de induzir um processo de degradação mais acentuado.

### 3.3 – Procedimento de Reciclagem Primária

Com o objectivo de posteriormente proceder à determinação das propriedades do polímero quando virgem e quando misturado (50% de material virgem com 50% de material que sofreu uma injecção), retiraram-se várias amostras após cada ciclo de processamento tendo-se convencionado a seguinte nomenclatura:

$n_{0k=0}$  - material virgem que nunca entrou na máquina de injecção;

$n_{1k=0}$  - material virgem submetido a uma injecção;

....

$n_{nk=0}$  - material sujeito ao enésimo ciclo de injecção;

$n_{0k=0,5}$  - material constituído por 50% de virgem e 50% de material virgem após uma injecção;

$n_{1k=0,5}$  - material de  $n_{0k=0,5}$  que foi injectado a 1ª vez;

$n_{2k=0,5}$  - material de  $n_{0k=0,5}$  após a 2ª injecção;

.....

$n_0k_{T=0}$  - material virgem que nunca entrou na máquina de injeção e que vai ser aquecido à temperatura T;

$n_1k_{T=0}$  - material virgem após uma injeção à temperatura agressiva T;

...

$n_0k_{T=0,5}$  - material constituído por 50% de virgem com 50% de material que nunca entrou na máquina de injeção e que vai ser sujeito à temperatura T;

$n_1k_{T=0,5}$  - material de  $n_0k_{T=0,5}$  que foi injectado a 1ª vez à temperatura agressiva T;

...

Todo este processo foi efectuado segundo o protocolo descrito em Anexo A.

### 3.4 – Propriedades Gerais das Moldações

#### 3.4.1 – A cor

Analisou-se a variação da cor do material ao longo dos diversos ciclos de processamento. De facto, a cor resulta do modo como a luz atravessa o material (na ausência de pigmento), sendo o processo de transmissão/absorção da luz função do arranjo espacial das respectivas cadeias moleculares. A eventual alteração da cor alerta para a existência de mecanismos de degradação durante o reprocessamento.

Todo o material analisado era, inicialmente, branco e translúcido, isto significa que reflectia todas as cores do espectro visível. Porém, com o aumento do número de ciclos de processamento tornou-se mais escuro, o que leva a concluir pela existência de alterações na distribuição das cadeias moleculares, com diferentes distribuições de zonas cristalinas e amorfas.

De modo a avaliar qualitativamente estas alterações fotografaram-se moldações obtidas para os diferentes materiais quando injectadas em condições óptimas de injeção. Este processo foi efectuado para os casos seguintes:  $n_1k=0$ ,  $n_6k=0$ ,  $n_{10}k=0$  e  $n_1k=0,5$ ,  $n_6k=0,5$  e  $n_{10}k=0,5$  e em condições de temperaturas extremas –  $n_1k_{T=0}$ ,  $n_6k_{T=0}$ ,  $n_{10}k_{T=0}$  e  $n_1k_{T=0,5}$ ,  $n_6k_{T=0,5}$ ,  $n_{10}k_{T=0,5}$ .

#### 3.4.2. - A massa

A pesagem das moldações destinou-se a avaliar a reprodutibilidade do processo de injeção. Foi efectuada em, pelo menos, 25 moldações consecutivas, obtidas com o ciclo de injeção.

A massa das moldações foi determinada numa balança Mettler AE 200, máx. 200 g  $\pm$  0,1mg.

### 3.4.3 – A densidade

As moldações foram igualmente avaliadas relativamente à respectiva densidade, de modo a despistar eventuais alterações da sua estrutura cristalina.

A densidade foi determinada numa balança analítica Mettler Toledo modelo AG 204, máx.210g  $\pm$ 0,1mg

### 3.5 – Comportamento Reológico

O comportamento reológico dos materiais utilizados foi caracterizado com base na medição do índice de fluidez (MFI) e em ensaios de reometria capilar.

O MFI e a viscosidade são propriedades importantes uma vez que podem fornecer informações úteis acerca da variação da massa molecular do polímero [Kukalev (2001), Carreau et al. (1997), Macosko (1994), Rokudai (1979)]. De facto, segundo a equação de Mark-Houwink Sakurada:

$$\eta = k \overline{M}^a \quad (3.1)$$

em que:

a e k - constantes (parâmetros dependentes do polímero e da temperatura a que se fazem as medições).

$\eta$  - viscosidade.

$\overline{M}$  - massa molecular média.

É igualmente possível relacionar a massa molecular com o valor do MFI, através da expressão:

$$\ln \left( \frac{1}{MFI} \right) = \ln \beta + \eta \ln M \quad (3.2)$$

onde:

$\beta$  - constante

Deste modo é possível quantificar o aumento da massa molecular associado à diminuição do MFI do polímero.

No entanto, [Zahavich et al. (1997), Grassley (1982)] mostrou que para o polietileno submetido a 8 ciclos de extrusão, as propriedades reológicas apresentam uma variação pouco significativa.

### 3.5.1 – Índice de fluidez

O índice de fluidez foi determinado num plastómetro de extrusão Zwik z 4101, segundo a Norma ASTM D – 1238-86 à temperatura de 190°C e à carga de 2,16 kg.

### 3.5.2 – Reometria

Analisou-se o comportamento reológico dos polímeros [Norma ASTM D 3835 - 79] estudados num reómetro capilar Rosand modelo RH8 - 2. Utilizou-se a temperatura de 190°C nos polietilenos de alta densidade e de 170°C para o polietileno de baixa densidade, com duas feiras de diâmetro 2 mm e de L/D, respectivamente, de 16 e 3,8.

Os resultados foram obtidos usando o factor de correcção de Rabinowitsch afim de corrigir a taxa de corte junto às paredes. Os efeitos da perda de pressão à entrada da feira, foram tidos em conta usando o factor de correcção de Bagley [Nielson (1989)].

## 3.6 – Comportamento Mecânico

As propriedades mecânicas analisadas foram:

tensão máxima ( $\sigma_{\text{máx}}$ );

deformação à rotura ( $\epsilon_{\text{rot}}$ );

módulo a 1% de deformação ( $E_{\epsilon=1\%}$ );

tendo sido determinadas a partir dos resultados de ensaios de tracção, nomeadamente as respectivas curvas força - alongamento.

Os ensaios de tracção foram efectuados numa máquina universal de ensaios mecânicos Instron modelo 4505 de carga máxima 100 kN, com uma célula de carga de 50 kN, tendo acoplado um extensómetro resistivo Instron modelo 2630.

O procedimento de ensaio seguiu a Norma ASTM D-638M-87 b, à temperatura 23°C e 50% de humidade.

A velocidade de afastamento das garras da máquina de tracção foi de 50 mm/min. Os provetes do PEAD 9089U não partiram dentro dos limites da máquina a esta velocidade. Por isso, neste material, alterou-se aquela velocidade para 100 mm/min após 3% de deformação.

A distância inicial entre as amarras foi de 100 mm e a abertura do extensómetro de 50 mm.

Foram testados 5 provetes (figura 3.2) de cada condição de processamento ou formulação.

### **3.7 – Morfologia**

As mudanças morfológicas que acontecem como resultado do número elevado de injeções sucessivas, podem alterar os movimentos a nível molecular, exercendo um forte efeito nas propriedades mecânicas do referido material (Zahavich et al. (1997)

Neste contexto estudou-se o efeito do reprocessamento na orientação molecular e na morfologia semi-cristalina dos polímeros utilizados. Para tal, utilizaram-se técnicas de microscopia [Sawyer et al. (1986)]: microscopia electrónica de varrimento (SEM) e microscopia de luz polarizada (PLM).

#### **3.7.1 – Microscopia de Varrimento Electrónico**

As superfícies de rotura dos provetes fracturados nos ensaios de tracção, foram analisadas por SEM. Para o efeito, foram cobertos com uma fina camada de ouro (para evitar a formação de cargas na superfície não condutora do polímero, provocadas pelo bombardeamento electrónico) e observadas num equipamento Leica Cambridge S-360 a uma tensão de 10 kV As ampliações usadas foram de 30 e de 250 vezes.

#### **3.7.2 – Microscopia de Luz Polarizada**

Durante a fase de enchimento do processo de moldação por injeção, há o desenvolvimento de um complexo campo de tensões no material fundido que provoca o alinhamento das suas cadeias moleculares [Hemsley, (1989), Graessley (1982), Carella e tal.(1986), Carella (1984)]. O subsequente arrefecimento rápido inibe eventuais processos de relaxação e provoca uma elevada orientação na moldação obtida.

Assim, verifica-se normalmente que os produtos obtidos por moldação por injeção têm tensões residuais resultantes do arrefecimento diferencial ao longo da sua espessura, bem como das diferentes condições termo mecânicas ao longo do comprimento de fluxo. As consequentes alterações ao nível da sua morfologia semicristalina podem ser avaliadas por microscopia de luz polarizada.

Todas as observações foram efectuadas com um microscópio Olympus modelo BH2 com uma câmara fotográfica acoplada. As amostras analisadas, foram lâminas de polímero obtidas por microtomia com espessuras entre 10 e 40  $\mu\text{m}$ , para observação por luz transmitida, colocadas em banho de Bálsamo do Canadá, como se esquematiza na figura 3.3.

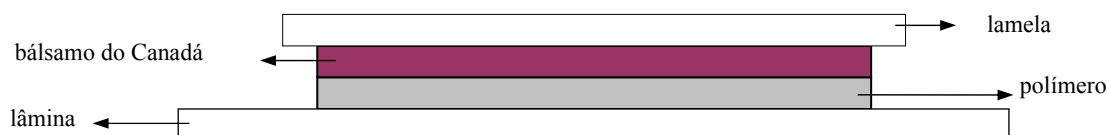


Figura 3.3 – Esquema de montagem para observação microscópica

### 3.8 – Análise Química e Física

As propriedades de um polímero, nomeadamente as mecânicas, como o módulo de elasticidade, a tenacidade e a deformação são consequência da sua estrutura, em termos de composição química e configuração molecular.

As alterações químicas que podem ocorrer num polímero sujeito a sucessivos ciclos de processamento são a cisão de cadeias, acompanhada de possíveis oxidações e a formação de reticulações [Dontula et al.(1993),Tüdös et al.(1985), Jelinsky (1984)]. Quando se submete o polietileno a solicitações de elevada energia, no caso deste trabalho energia térmica, pode acontecer que moléculas de hidrogénio e de alguns hidrocarbonetos de baixa peso molecular se libertem conduzindo a um aumento do número de insaturações. O resultado é o aparecimento de reticulações resultantes de ligações C-C entre as diferentes moléculas. Alternativamente, pode acontecer que algumas dessas cadeias se liguem a átomo de oxigénio dando origem a cadeias com grupos carbonilo.

Assim, é de grande importância a caracterização da evolução da estrutura molecular ao longo dos vários ciclos de reprocessamento. Para tal, recorreu-se a técnicas de espectroscopia [Fleming (1989), Silverstein (1992), Pretsch (1989), Koenig (1999)] de infra-vermelho usando transformadas de Fourier (FTIR) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN).

#### 3.8.1- Espectroscopia de Infra-Vermelho com transformadas de Fourier – FTIR

O espectro de FTIR, embora a energia usada não seja suficiente para quebrar muitas das ligações químicas, dá informação acerca de deformações associadas com as



transições vibracionais e rotacionais que ocorrem na molécula [Garton (1990), Benham et al.(1976), Hoff (1981)].

Define-se transmitância **T**, como:

$$\%T = \frac{I}{I_0} \times 100\% \quad (3.3)$$

onde:

*I* – intensidade da luz transmitida

*I*<sub>0</sub> – intensidade da luz incidente.

Assim, localizando e medindo a evolução da transmitância relativa a determinados grupos [Bueno (1989), Ingham (1984), Benham et al. (1976)] (devido a fenómenos de oxidação e reticulação ou cisão) pode-se analisar a estrutura química do material. Neste trabalho, essa evolução foi quantificada com base na percentagem de transmitância (%T) aos comprimentos de onda seguintes:

- $\approx 724 \text{ cm}^{-1}$  - cadeias de -CH<sub>2</sub>- correspondentes a reticulação das cadeias carbonadas;
- $\approx 909 \text{ cm}^{-1}$  - grupos contendo oxigénio, éteres (C-O-C) e álcoois(C-OH);
- $\approx 1720 \text{ cm}^{-1}$  - cadeias com oxigénio, grupos carbonilo (aldeídos ou cetonas) ou grupos carboxilo, (ácidos ou ésteres);
- $\approx 1460 \text{ cm}^{-1}$  - grupos metil, -CH<sub>3</sub>.(originados pela cisão das cadeias);
- $\approx 2638 \text{ cm}^{-1}$  - grupos CH<sub>2</sub> (utilizada como referência).

Com o objectivo de quantificar as alterações ocorridas, utilizaram-se os índices seguintes para avaliar os principais processos químicos que, expectavelmente, devem estar associados ao reprocessamento destes materiais:

$$\text{Índice de reticulação} \quad \mathbf{Iret} = \frac{\%T_{724}}{\%T_{2638}} \quad (3.4)$$

$$\text{Índice carbonilo I} \quad \mathbf{ICI} = \frac{\%T_{909}}{\%T_{2638}} \quad (3.5)$$

$$\text{Índice de cisão} \quad \mathbf{IC} = \frac{\%T_{1460}}{\%T_{2638}} \quad (3.6)$$

$$\text{Índice carbonilo II} \quad \mathbf{ICII} = \frac{\%T_{1720}}{\%T_{2638}} \quad (3.7)$$

### Espectros de FTIR

Para obter informação sobre os mecanismos de degradação do polietileno resultantes de sucessivos ciclos de reprocessamento mediu-se o desaparecimento ou aumento de certos grupos das cadeias poliméricas. Para tal, usou-se um

espectrofotómetro FTIR, Perkin Elmer série 1600, operando com uma resolução de  $16\text{ cm}^{-1}$  com correcção de *background* por emissão de  $\text{CO}_2$ .

Como amostras, utilizaram-se filmes moldados por compressão numa prensa Specac modelo 15011, a uma pressão constante (de 8 bar).

A figura 3.5 apresenta um espectro típico para os materiais estudados. Podem observar-se alguns dos picos para os quais foi medida a transmitância (por integração da respectiva área) afim de determinar os índices referidos anteriormente.

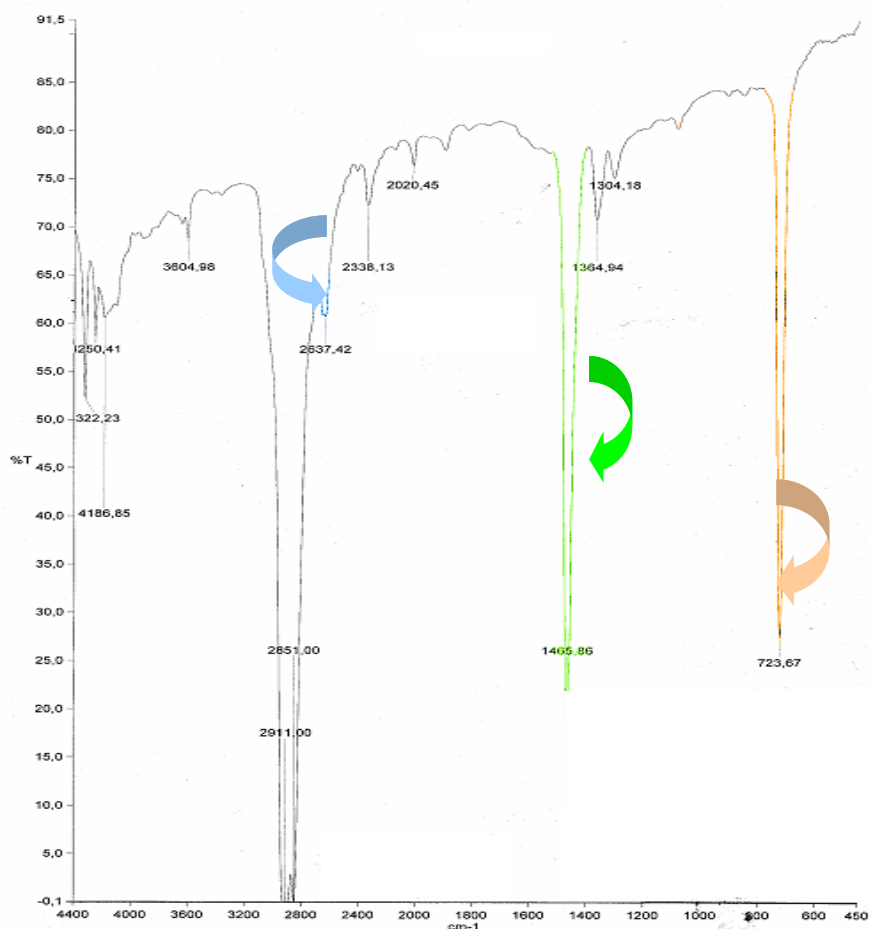


Figura 3.4 - Espectro FTIR do PEAD 9089U (condição  $n_0k=0$ )

### 3.8.2 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

A técnica de RMN é uma técnica de caracterização na qual a amostra é colocada num campo magnético e bombardeada por ondas de rádio, estas ondas de rádio vão agitar os núcleos das moléculas. A interpretação desta interacção é traduzida pelo algoritmo da Transformada de Fourier [Kreyszig, (1999)], integrada e emitida para o exterior sob a forma de linhas em degrau, sendo a altura de cada degrau proporcional à área do sinal.

Fundamentam-se no facto de existirem moléculas da matéria das amostras que possuam núcleos magnéticos (moléculas activas para RMN). Estes núcleos são pequeníssimos ímans que na ausência de campos magnéticos não possuem qualquer orientação preferencial. No entanto, ao serem submetidas a um campo externo  $\mathbf{H}$ , vão orientar-se segundo este campo exterior (figura 3.5).

Acresce que, essas moléculas quando colocadas num campo magnético absorvem (ou emitem) selectivamente ondas de rádio.

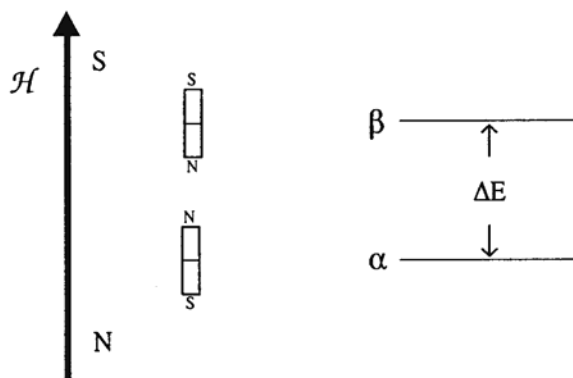


Figura 3.5 - Orientação dos núcleos magnéticos [Victor Gil (1987)]

A orientação desses núcleos pode ser alterada por energia quantificada (p.ex., fótons de rádio) uma vez que só determinados níveis de energia são permitidos. De facto, segundo a condição de Bohr:

$$|\Delta E| = h\nu \quad (3.8)$$

onde:

$\Delta E$  - diferença de energia entre o estado final e o estado inicial da matéria

$h$  - constante de Planck

$\nu$  - frequência da radiação

Os valores de  $\Delta E$  relativos às transições magnéticas nucleares são muito pequenos. A frequência,  $\nu$ , está na gama das radiofrequências.

A energia necessária para alterar a orientação dos núcleos varia de nuclídeo para nuclídeo. Deste modo, é possível utilizar cada tipo de nuclídeo em separado, como sondas magnéticas afim de se obter informação sobre as moléculas onde se encontram.

A informação sobre a estrutura molecular da amostra, inclui:

- a) valores das frequências de rádio emitidas quando a amostra regressa ao estado de partida;
- b) a velocidade a que a amostra regressa ao estado de partida.

Núcleos da mesma espécie mas que estejam em situação diferente dentro da molécula emitem (ou absorvem) energias de frequências de rádio, diferentes.

Na técnica de ressonância magnética nuclear  $^1\text{H}$  ou  $^{13}\text{C}$  os espectros são gráficos de probabilidade de emissão de energia em função da frequência dos núcleos magnéticos [Nunes (2001), Gonsalves (2000)]. A área limitada pelo sinal RMN, indica a intensidade de cada sinal e é directamente proporcional ao número de prótons que deram origem a esse sinal. Mede-se a área através de um integrador electrónico e é registada.

O trabalho de caracterização por RMN baseou-se na espectroscopia de ressonância magnética nuclear do próton -  $^1\text{H}$ , procurando analisar a evolução dos grupos de  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  [Schmit (1989)]. Teve por objectivo estudar as modificações do polímero em termos de distribuição dos grupos terminais (duplas ligações - reticulação ou aumento de grupos  $\text{CH}_3$  terminais - cisão).

As posições foram medidas em partes por milhão (ppm), escala  $\delta$ . Estas medidas obtêm-se dividindo o deslocamento químico, isto é diferença entre a frequência do sinal observado e a do sinal do pico referência. Como referência usou-se o tetrametilsilano (TMS) -  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ .

### **Espectros de RMN do $^1\text{H}$**

Os espectros das amostras seleccionadas foram obtidos num espectrómetro Bruker MSL 300P, com sonda de estado líquido Bruker de 5 mm de diâmetro, utilizado a uma frequência de ressonância de 300,13 MHz.

O solvente utilizado foi o 1,1,2,2 - tetracloroetano -  $\text{d}_2$ , deuterado com 99,5% de pureza da Aldrich. As amostras preparadas [Stanley 1998] são soluções saturadas de polímero em 1,1,2,2 - tetracloroetano e introduzidas em tubos de 5 mm de diâmetro.

Apresentam-se nas figuras 3.6 a 3.8 exemplos espectros para o PEAD 7625: material virgem ( $n_{0k=0}$ ), quando processado 10 vezes sem adição de material virgem ( $n_{10k=0}$ ) e com mistura com 50% de polímero virgem ( $n_{10k=0,5}$ ). Podem observar-se outros espectros obtidos para outros ciclos e para outros materiais no Anexo D.

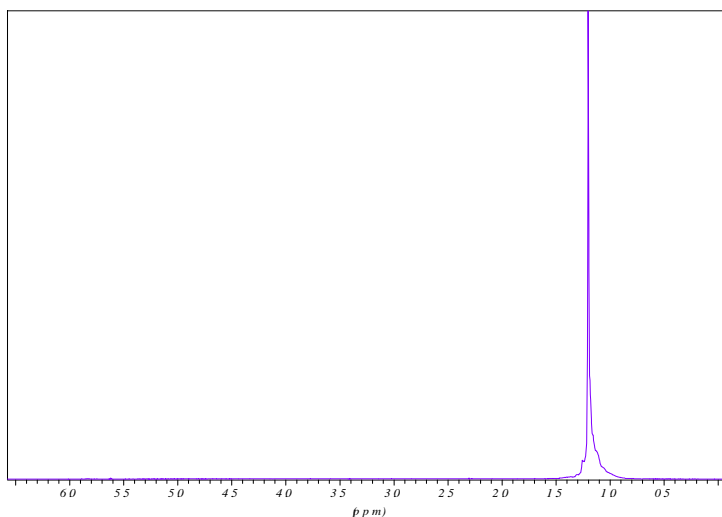


Figura 3.6 - Espectro RMN  $^1\text{H}$  - PEAD 7625  $n_0k=0$   
(sequência – simples, solvente – 1,1,2,2 – tetracloroetano, tubos – diâmetro de 5 mm)

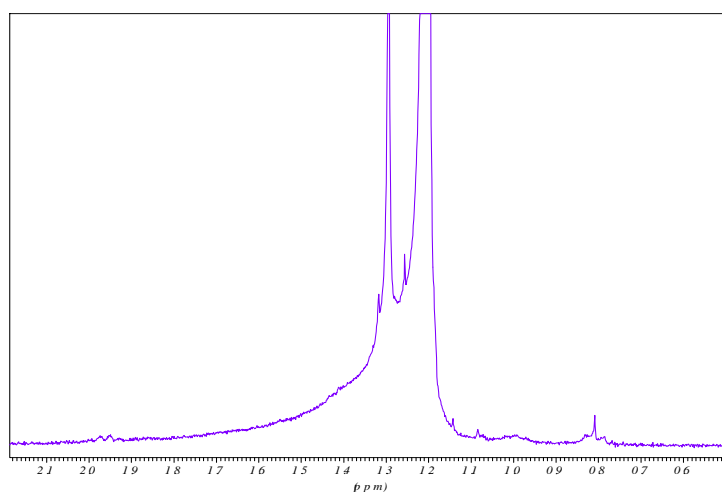


Figura 3.7- Espectro RMN  $^1\text{H}$  - PEAD 7625  $n_{10}k=0$   
(sequência – simples, solvente – 1,1,2,2 – tetracloroetano, tubos – diâmetro de 5 mm)

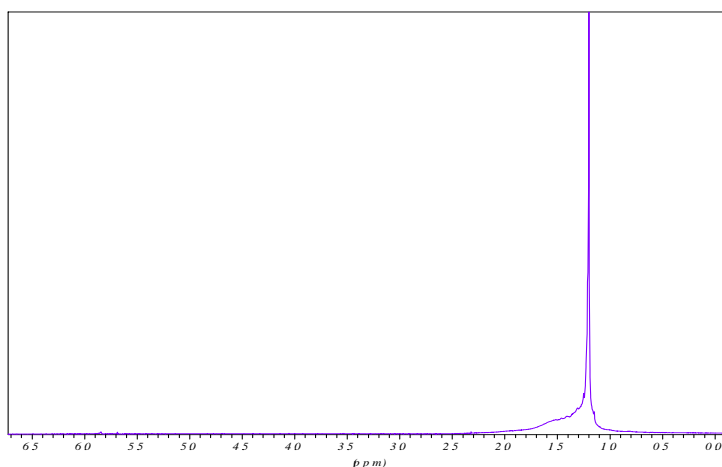


Figura 3.8 - Espectro RMN  $^1\text{H}$  - PEAD 7625  $n_{10}k=0,5$   
(sequência – simples, solvente – 1,1,2,2 – tetracloroetano, tubos – diâmetro de 5 mm)

### 3.8.3 – Análise Térmica

A técnica de análise térmica [Speyer (1994), Hatakeyama (1995)] foi utilizada para quantificar as propriedades: *entalpia de fusão* e o *grau de cristalinidade*. Para o efeito utilizou-se a calorimetria diferencial de varrimento (DSC).

Esta técnica consiste em medir a diferença de calor absorvido ou libertado entre a amostra do material de referência e a amostra do material em estudo. Para o efeito, utiliza-se uma gama de temperatura pré-definida, uma atmosfera controlada, e eventualmente, pressão. Neste trabalho as medições foram efectuadas em atmosfera de azoto, para prevenir possíveis degradações térmicas e assegurar a estabilidade das amostras durante a realização dos testes.

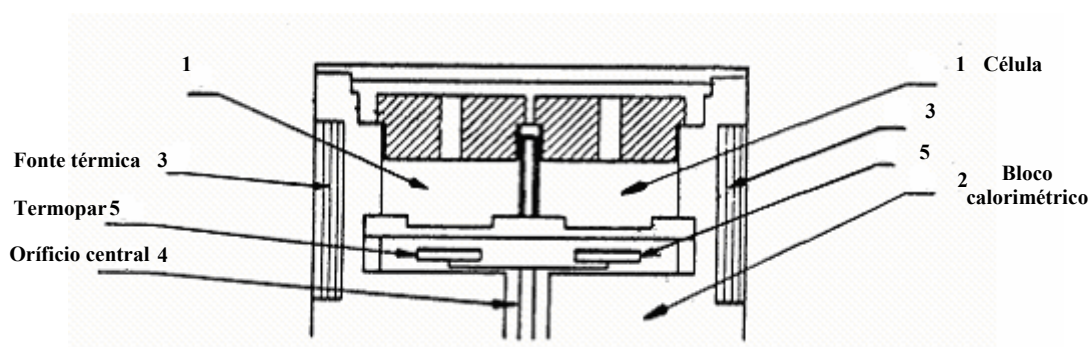


Figura 3.9 - Esquema de um calorímetro diferencial de varrimento

As amostras do material em estudo e da referência são colocadas em duas células de medição distintas (1) inseridas no bloco calorimétrico (2), aquecido/arrefecido por um fonte térmica (3) e mantido a uma temperatura homogénea. A introdução dos gases nas células faz-se por intermédio dum orifício central (4).

A diferença de temperatura entre a amostra e a atmosfera, representativa da diferença dos fluxos térmicos postos em jogo no decorrer do ensaio mede-se directamente a partir de um sistema de termopares diferenciais (5), exterior às cápsulas (ou células). A expressão que relaciona o fluxo de calor,  $dH/dt$ , com a diferença de temperatura  $dT$ , é:

$$\frac{dH}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} \quad (3.9)$$

onde:

$C_p$  - capacidade térmica medida a pressão constante.

$t$  - tempo.

A análise da curva térmica que representa esta diferença de fluxos permite determinar parâmetros termodinâmicos e cinéticos, nomeadamente: temperaturas e entalpias de transição, calor específico, ordens de reacção e respectiva energia de activação [Miller Antec 2001]. A partir destas grandezas é possível avaliar o grau de pureza, a percentagem de cristalinidade, estabilidade à oxidação e outras características do material em análise.

No trabalho presente determinaram-se as entalpias de fusão e o grau de cristalinidade de todos os materiais estudados para diferentes ciclos de processamento.

Na figura 3.10 representa-se a curva de fusão do PEAD 9089U correspondente ao 1º ciclo de processamento só com material virgem.

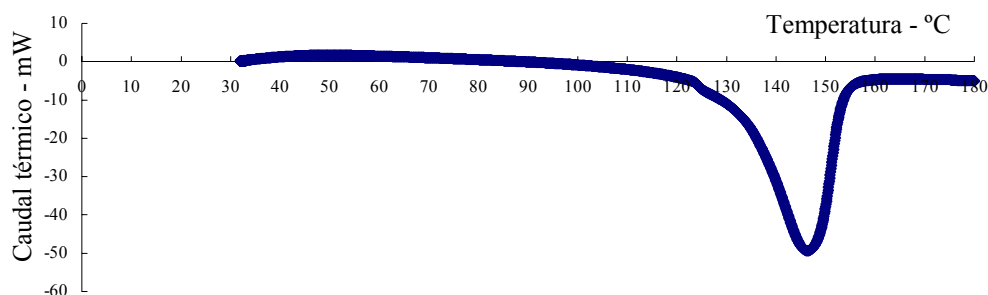


Figura 3.10 – Termograma da fusão do PEAD 9089U  $n_1k=0$

A entalpia de fusão foi calculada por integração da área do pico compreendida entre  $T_{im}$  e  $T_{fm}$ ,

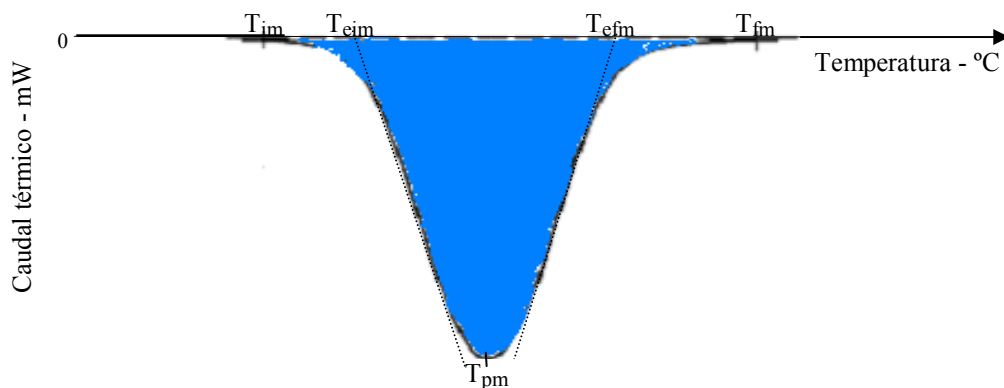


Figura 3.11 – Representação esquemática da integração do termograma

sendo:

- $T_{im}$  - Temperatura correspondente ao limite inferior da área de fusão;
- $T_{fm}$  - Temperatura correspondente ao limite superior da área de fusão;
- $T_{pm}$  - Temperatura correspondente à fusão do polímero;

$T_{\text{eim}}$  - Temperatura correspondente à intercessão da linha de base com a tangente à curva inferior do pico de fusão;

$T_{\text{efm}}$  - Temperatura correspondente à intercessão da linha de base com a tangente à curva superior do pico de fusão.

O grau de cristalinidade ( $\chi_c$ ) foi calculado através da expressão

$$\chi_c = \frac{\Delta H_{tf}}{\Delta H_{tf100}} \quad (3.10)$$

em que:

$\Delta H_{tf}$  - a entalpia de fusão à temperatura do ensaio.

$\Delta H_{tf100}$  - a entalpia de fusão do polietileno 100% cristalino

o valor utilizado para  $\Delta H_{tf100}$ , foi 296 J/g [Antec (2001), Mandelkern (1996)].

### 3.8.3.1 – Procedimento Experimental

Iniciou-se o ensaio com uma isotérmica a 30°C durante 300 s seguindo-se uma rampa com início a 30°C até aos 200°C durante 1020 s à velocidade de 10°C/min e, finalmente, iniciou-se nova rampa de arrefecimento desde os 200°C até 60°C também à velocidade de 10°C/min.

Efectuaram-se sempre dois varrimentos para cada determinação, de modo a anular quaisquer vestígios resultantes do tipo de processamento. Apenas os valores resultantes do segundo varrimento foram aceites para análise. Foram determinadas as propriedades seguintes:

**Entalpia de fusão** - A análise foi efectuada num calorímetro marca Setaram modelo 131 operando em atmosfera de azoto à pressão de 2 bar, e com uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.

**Grau de cristalinidade** - A análise foi efectuada num calorímetro marca Setaram modelo 131, operando em atmosfera de azoto à pressão de 2 bar e com uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.

## 3.9 – Referências

BENHAM, J. V.; PULLUKAT, T. J. – Analysis of the types and amounts of carbonyl species present in oxidized polyethylene. **Journal of Applied Polymer Science**. Vol: 20 n° 12 (1976), p. 3295-3303.



- BUENO, A. - **Manual de espectroscopia vibracional**. São Paulo: Macgraw -Hill. 1989.
- CARREAU, PIERRE J.; DE, KEE; DANIEL, S. R.; CHHABEG, RAJ P. **Rheology of polymeric systems: principles and applications**. New York: Hanser. 1997 520 p. ISBN 3-446-17182-7
- COHEN-ADDAD, J. P.; SCHMIT, C. – Polyethylene. Kinetics of crosslink as observed in a semi local space-scale using NMR. **Journal of Polymer Science : Part C : Polymer Letters**. Vol. 25 (1987), p.487-493.
- CARELLA, M. J. and GRAESSLEY, W. W.; FETTERS, J. L. - Effects of Chain Microstructure on the Viscoelastic Properties of Linear Polymer Melts: Polybutadienes and Hydrogenated Polybutadienes. **Macromolecules**. Vol. 17: nº12 (1984), p.2775-2786.
- CARELLA, M. J.; GOTRO, J. T.; GRAESSLEY, W. W. - Thermorheological effects of long chain branching in Entangled Polymer Melts. **Macromolecules** . Vol.19: nº 3 (1986), p. 659-667.
- DONTULA, N.; CAMPBELL, G. A.; CONNELLY, R. - A Study of degradation of high density polyethylene in a corotating intermeshing twin screw extruder. **Polymer Engineering and Science**. Vol. 33: nº 5 (1993), p. 271-327.
- FLEMING, IAN; WILLIAMS, DUDLEY H. **Spectroscopic Methods in Organic Chemistry**. 4<sup>th</sup> edition revised. London: Macgraw – Hill Book Company, 1989. 263 p. ISBN 0077091477.
- GARTON, A. – **Infrared Spectroscopy of polymers Blends, Composites and Surfaces**. Munich: Hanser Publishers, 1990, 279 p.
- GIL, VICTOR M. S.; GERALDES, CARLOS, F. G. C. - **Ressonância Magnética Nuclear – Fundamentos, Métodos e Aplicações**. Lisboa: Fundação Callouste Gulbenkian, 1987. p. 39 – 107.
- GONSALVES, A. M. R.; MELO, T. M. V. D. P. – **Espectroscopia de ressonância magnética nuclear**. Coimbra: Chymiotecnnon, 2000. 100 p.
- GRAESSLEY, W. W. - Effect of Long Branches on the Temperature Dependence of Viscoelastic Properties in Polymer Melts. **Macromolecules**. Vol. 15: nº 4 (1982), p. 1164-1167.
- HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. – **Thermal Analysis Fundamentals and Applications to Polymer Science**. New York: John Wiley and Sons, Ltd., 1995. 158 p. ISBN 0-471-95103-X.
- HEMSLEY, D. A. **Applied Polymer Light Microscopy**. New York: Elsevier Publishers, Ltd., 282 p. ISBN 1-85166-335-5 1989.
- HOFF, A.; JACOBSSON, S. – Thermo-oxidative degradation of low - density polyethylene close to industrial processing conditions. **Journal of Applied Polymer Science**. Vol. 26: nº 10 (1981), p. 3409-3423.

INGHAM, A. M.; HENSON, R. C.- Interpreting Infrared and Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Simple Organic Compounds for Beginner. **Journal of Chemical Education**. Vol:61 n° 8 (1984), p. 704-707.

JELINSKY, W. L.; DUMAIS, J. J.; LUONGO, P. J.; CHOLLI, L. - Thermal oxidation and its analysis at low levels in polyethylene. **Macromolecules**. Vol. 17: n° 9 (1984), p. 1650-1655.

KOENIG, L. JACK. **Spectroscopy of Polymers**. 2<sup>th</sup> ed. New York: Elsevier Science, Inc., 1999. ISBN 0-444-10031-8.

KREYSZIG, ERWIN. – **Advanced Engineering Mathematics**. 8<sup>th</sup> edition. John Willey and Sons, Inc., 1999. 1156 p. ISBN 0-471-15496-2.

KUKALEV, N.; SIMON, G. KOSIOR, E. – The effect of blending on the viscosity reduction of recycled milk bottle grade HDPE. **Antec 2001**.

MACOSKO, CHRISTOPHER W. **Rheology: Principles, measurements, and applications**. New York: VCH Publishers, Inc., 1994. ISBN 1-56081-579-5.

MANDELKERN, L.; ALAMO, R. G. – Thermodynamics Quantities Governing Melting in Physical Properties of Polymers Handbook. J. Mark, ed., AIP Press: New York, 1996.

MILLER, PAUL; KOSIOR, EDWARD. S.; BARSKI, IGOR -Thermal analysis of blends of recycled HDPE and virgin polyolefins. p. 2726-2730.

MORITZER, E.; NEUMANN, M. – Process monitoring and optimization in injection molding with aid of new measuring sensors. New York: **ANTEC '99**. p. 616-619.

NORMA ISO 3167-1987(F) – Plastics - Preparation et Utilisation d'Éprouvettes à Usages Multiples - International Standard. 3<sup>th</sup> edition. Plastics.

NIELSON, L. E. – **Polymer Rheology**. New York and Basel: Marcel Dekker, Inc., 1989. 201p.

NORMA ASTM D 3835 – Rheological properties of thermoplastics with a capillary rheometer - Standard Method of Test for – American Society for testing and Materials, Philadelphia, PA, (1979). p. 954-961

NORMA ASTM D 638 – 80 – Tensile Properties of Plastics - Standard Method of Test for – American Society for testing and Materials, Philadelphia, PA, (1980). p. 228-244.

NORMA ISO- 1133: 1997(E) - Determination of melt mass-flow rate (MFR) and the melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics. International Standard. 3<sup>th</sup> edition. Plastics.

NORMA ISO 3146 – 1985 (F) Section trois méthode c – Analyse thermique (ATD et DSC ) Plastics- Determination du comportement à la fusion (température de fusion ou plage de température de fusion) des polymères semi-cristallins. International Standard

NORMA ISO 3146 – 1985(F) Section trois méthode c – Analyse thermique (ATD et DSC) Plastics- Determination du comportement à la fusion (température de fusion ou plage de température de fusion) des polymères semi-cristallins. 3<sup>th</sup> edition. Plastics.

- NUNES, T. - **NMR Spectroscopy of polymers**. Lisboa: Instituto Superior Técnico – DEMAT/ICEMS, 2001. 56 p.
- PONTES, A. J.; PINHO, A. M.; MIRANDA, A. S.; POUZADA, A. S. - Influência das condições de processamento na força de extracção em moldes de injeção termoplásticos. **O Molde**. Vol. 34,(1997), p.25.
- PRETSCH, E.; CLERC, T.; SEIBL, J.; SIMAR, W. – **Tablas por la elucidation estructural de compuestos organicos por metodos espectroscópicos**. Ed. Alhambra.1989.
- SAWYER, LINDA C.; GRUBB, T. DAVID. **Polymer Microscopy**. New York: Chapman and Hall, 1986. 303p. ISBN 0-412-257106.
- SCHMIT, C. COHEN-ADDAD, J. P. – NMR Approach to the Characterization of the swelling process of polyethylene networks. **Macromolecules**. Vol.22 (1989), p. 142-146.
- SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C. and MORRIL, T. C. **Spectroscopic identification of organic compounds**; 5<sup>a</sup> ed. New York: John Willey & Sons, 1992. p. 3-40. ISBN 0-471-54193-1.
- SPEYER, R. F. – **Thermal analysis of materials**. Marcel Dekker, Inc., 1994. 285 p. ISBN 0-8247-8963-6
- STANLEY. R. S.; WOLF. K. - **Advanced polymer Laboratory Preparations**. US: Academic Press, 1998
- TÜDÖS, F.; IRING, M.; KELEN, T. International Conference of Advances in Stabilization and Controlled Degradation of Polymers. Lucerne/Switzerland. 1985.
- ZAHAVICH, A. T. P. TAKACS, E. VLACHOPOULOS. – The effect of multiple extrusion passes during recycling of high density polyethylene. **Advances in polymer technology**. Vol.16: nº1 (1997), p. 11-23.



## 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 – Moldações

#### 4.1.1 – Obtenção das Moldações

O processo de moldação foi monitorizado através do registo de perfis de pressão e temperatura do molde. Este procedimento é seguido por vários autores [p.ex., Sheth (2001)] como meio de controlo do processo. Nas figuras 4.1 a 4.5 apresentam-se os perfis da evolução da pressão (hidráulica e na cavidade) correspondentes ao primeiro processamento (n=1) de cada material (a escala corresponde ao valor da pressão na cavidade). A pressão na cavidade foi medida com um sensor piezoeléctrico Kistler DAS 16 tipo 2851 e o software DF PLUS com placa de aquisição de dados DAS 1600.

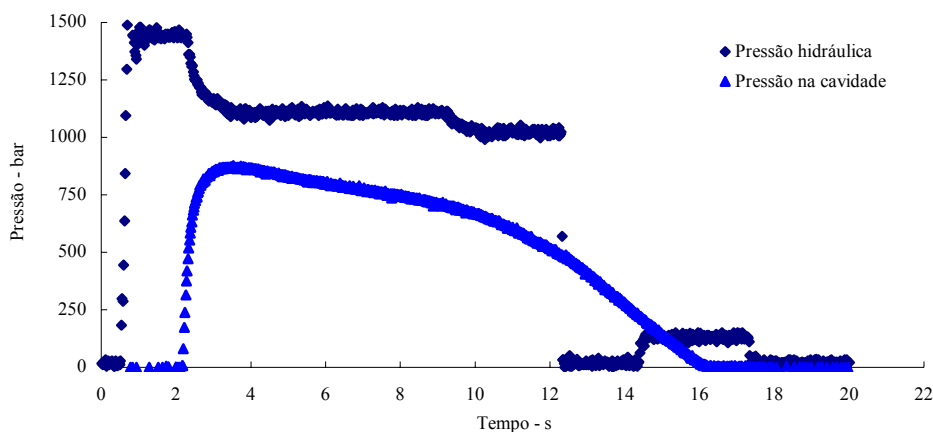


Figura 4.1 - Variação da pressão na cavidade do molde com o tempo - PEAD 7731

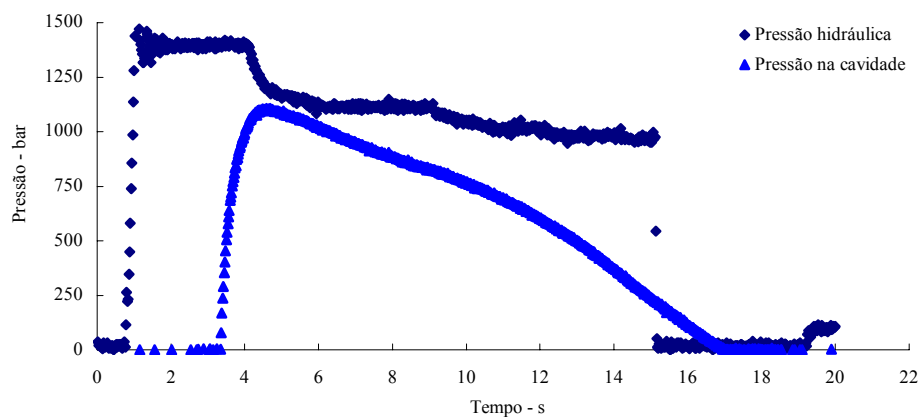


Figura 4.2 – Variação da pressão na cavidade do molde com o tempo - PEAD 7625

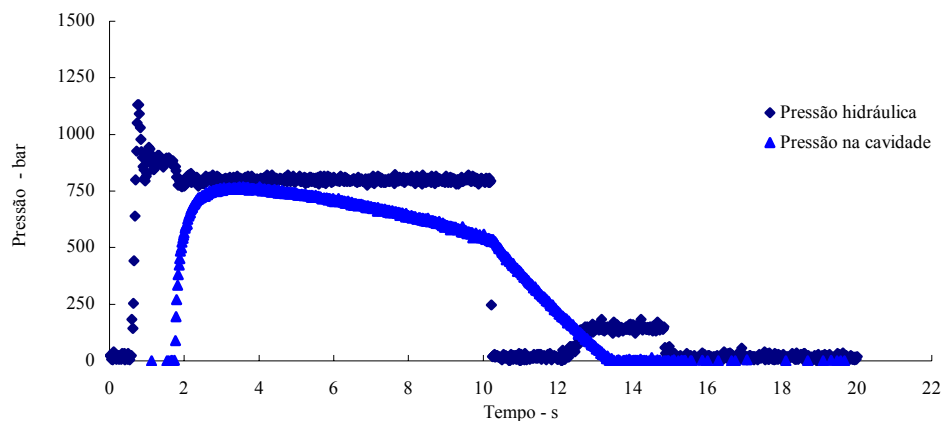


Figura 4.3 – Variação da pressão na cavidade do molde com o tempo - PEAD 3H634

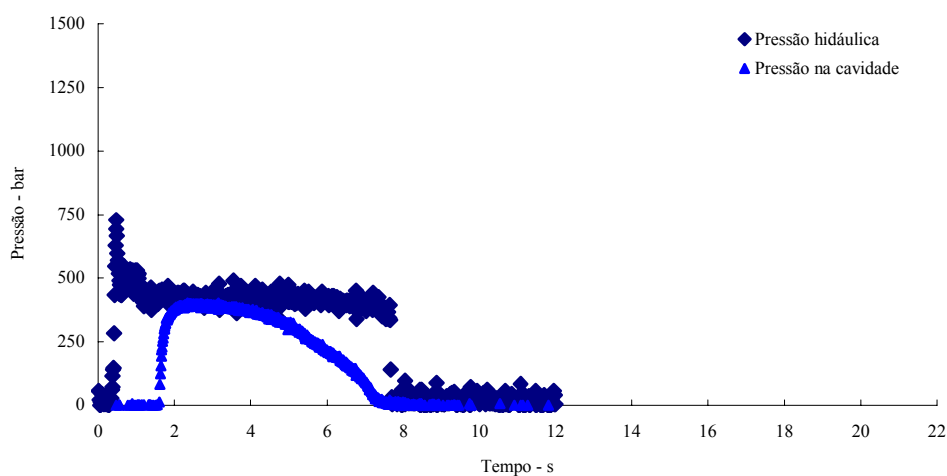


Figura 4.4 – Variação da pressão na cavidade do molde com o tempo - PEAD 9089U

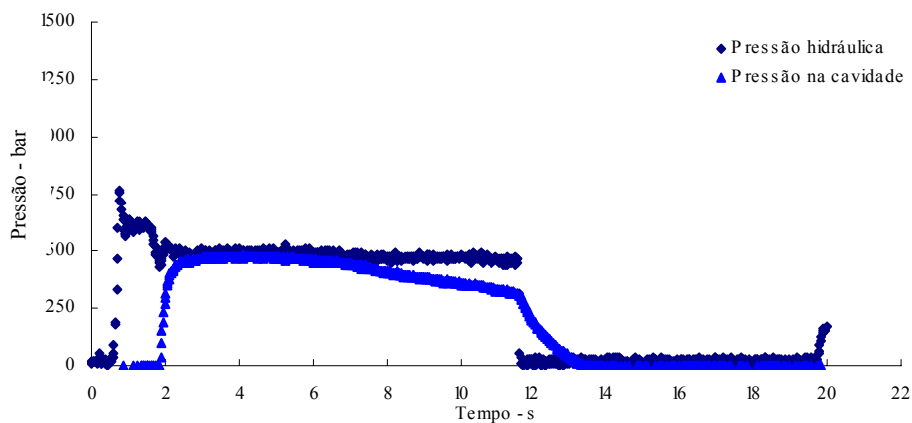


Figura 4.5 – Variação da pressão na cavidade do molde com o tempo - PEBD 2304

Os perfis de pressão são típicos de um processo de injeção correctamente ajustado, em termos da afinação da comutação para a fase pressurização [Cunha (1991)].

O PEAD 9089U apresenta uma acentuada diferença de comportamento, com uma fase de pressurização muito curta, o que está associado a uma maior heterogeneidade deste polímero que se traduziu em maiores dificuldades de processamento.

A figura 4.6 apresenta a variação da pressão máxima na cavidade em função do índice de fluidez para todos os materiais estudados (valores referentes ao ciclo  $n=1$ , com  $k=0$ ). Como expectável os materiais com maior fluidez requerem menor pressão para encherem a cavidade moldante.

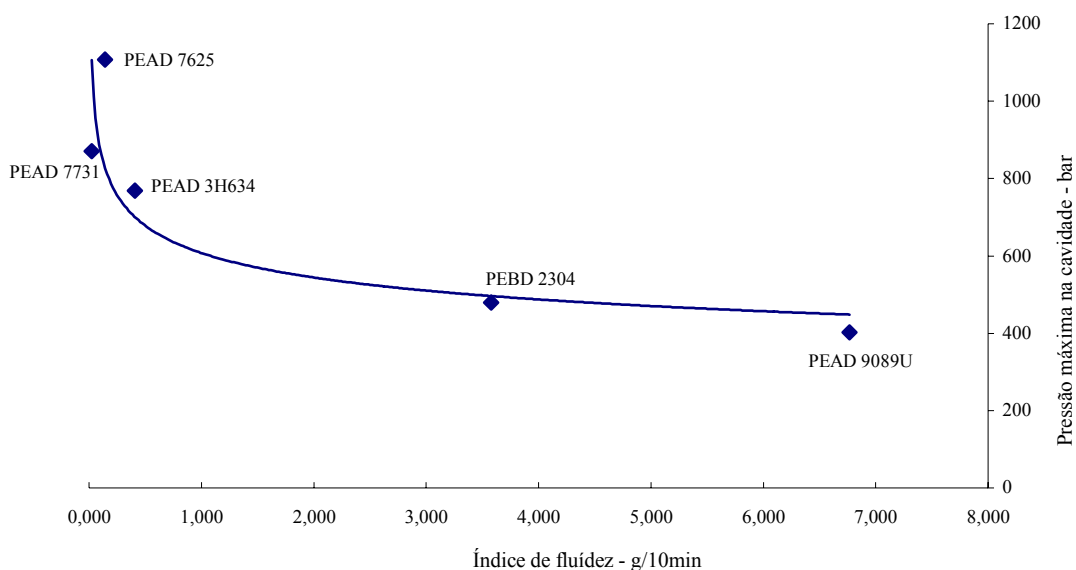


Figura 4.6 – Variação da pressão máxima na cavidade do molde em função do MFI

## 4.1.2 – Caracterização Geral das Moldações

### 4.1.2.1 – A cor

As figuras 4.7 e 4.8 apresentam fotografias dos provetes do PEAD 7731 e do PEAD 9089U para ciclos seleccionados (1, 6 e 10).

A sua visualização permite a análise qualitativa das alterações no aspecto exterior dos provetes produzidos em consequência dos vários reprocessamentos sofridos pelo material.

É evidente o efeito do reprocessamento no amarelecimento das moldações. Embora sendo um efeito menos significativo, este amarelecimento também é mais pronunciado nas moldações obtidas a temperaturas mais elevadas (referências  $k_T$ ).

Esta mudança de cor está associada à degradação do material e ao consequente aparecimento de grupos cromóforos (ver secção 2.3), que incluem ligações covalentes duplas.



Figura 4.7 – Variação da cor com o número de ciclos de processamento - PEAD 7731

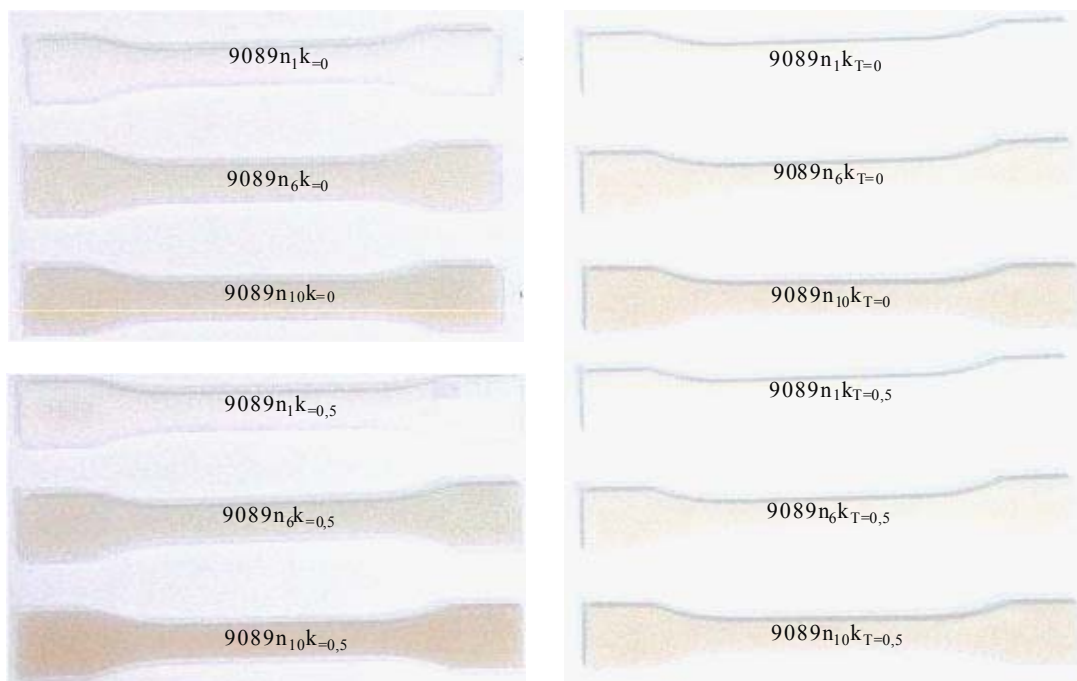


Figura 4.8 – Variação da cor com o número de ciclos de processamento – PEAD 9089



## 4.1.2.2 – A Massa

**Moldações obtidas em condições de injeção ótimas**

Neste estudo foram utilizadas apenas provetes validados estatisticamente. Assim, do conjunto de moldações retiradas da máquina, foram apenas aproveitadas para ensaios posteriores, aquelas cuja massa era igual à massa média desse lote mais ou menos um desvio padrão. Os valores obtidos podem ser analisados na tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Massa média e desvio padrão dos lotes produzidos

Ciclos		$n_1$	$n_2$	$n_3$	$n_4$	$n_5$	$n_6$	$n_7$	$n_8$	$n_9$	$n_{10}$
Material	% R										
PEAD 7731	k=0	11,4205 $\sigma = 0,0116$	11,4244 $\sigma = 0,1289$	11,4267 $\sigma = 0,0280$	11,4366 $\sigma = 0,0171$	11,4164 $\sigma = 0,0037$	11,3911 $\sigma = 0,0056$	11,3586 $\sigma = 0,0166$	11,3418 $\sigma = 0,0235$	11,3827 $\sigma = 0,0283$	11,1844 $\sigma = 0,0730$
	k=0,5	11,3287 $\sigma = 0,0101$	11,3234 $\sigma = 0,0276$	11,3285 $\sigma = 0,0116$	11,3271 $\sigma = 0,0101$	11,3291 $\sigma = 0,0113$	11,2811 $\sigma = 0,0324$	11,3130 $\sigma = 0,0081$	11,2996 $\sigma = 0,0125$	11,2840 $\sigma = 0,0136$	11,2886 $\sigma = 0,0285$
PEAD 7625	k=0	11,4931 $\sigma = 0,0187$	11,4974 $\sigma = 0,0528$	11,4289 $\sigma = 0,0107$	11,5047 $\sigma = 0,0590$	11,4992 $\sigma = 0,0057$	11,5143 $\sigma = 0,0066$	11,5007 $\sigma = 0,0069$	11,5288 $\sigma = 0,0137$	11,5026 $\sigma = 0,0053$	11,4975 $\sigma = 0,0051$
	k=0,5	11,5271 $\sigma = 0,0128$	11,4946 $\sigma = 0,0086$	11,5123 $\sigma = 0,0096$	11,5070 $\sigma = 0,0147$	11,5027 $\sigma = 0,0082$	11,4960 $\sigma = 0,0072$	11,4929 $\sigma = 0,0303$	11,5017 $\sigma = 0,0359$	11,5126 $\sigma = 0,0373$	11,5063 $\sigma = 0,0363$
PEAD 3H634	k=0	11,4258 $\sigma = 0,0060$	11,4415 $\sigma = 0,0200$	11,4184 $\sigma = 0,0237$	11,3675 $\sigma = 0,0184$	11,3539 $\sigma = 0,0371$	11,3777 $\sigma = 0,0199$	11,3886 $\sigma = 0,0397$	11,3434 $\sigma = 0,0299$	11,3836 $\sigma = 0,0238$	11,3728 $\sigma = 0,0216$
	k=0,5	11,3850 $\sigma = 0,0304$	11,3705 $\sigma = 0,0195$	11,3558 $\sigma = 0,0238$	11,3883 $\sigma = 0,0523$	11,3758 $\sigma = 0,0094$	11,3959 $\sigma = 0,0219$	11,3968 $\sigma = 0,0145$	11,3808 $\sigma = 0,0046$	11,4025 $\sigma = 0,0085$	11,4027 $\sigma = 0,0065$
PEAD 9089U	k=0	11,2513 $\sigma = 0,0106$	11,3882 $\sigma = 0,088$	11,4428 $\sigma = 0,0697$	11,4179 $\sigma = 0,0350$	11,4015 $\sigma = 0,0477$	11,4158 $\sigma = 0,0356$	11,3831 $\sigma = 0,0388$	11,4136 $\sigma = 0,0433$	11,3974 $\sigma = 0,0302$	11,4083 $\sigma = 0,0423$
	k=0,5	11,2064 $\sigma = 0,0586$	11,4005 $\sigma = 0,0317$	11,4055 $\sigma = 0,0324$	11,2244 $\sigma = 0,0245$	11,3064 $\sigma = 0,025$	11,2971 $\sigma = 0,0773$	11,3394 $\sigma = 0,0047$	11,0951 $\sigma = 0,0048$	11,1516 $\sigma = 0,0098$	11,1412 $\sigma = 0,0049$
PEBD 2304	k=0	11,0920 $\sigma = 0,0133$	11,0918 $\sigma = 0,0256$	11,1286 $\sigma = 0,0362$	11,1033 $\sigma = 0,0223$	11,062 $\sigma = 0,0075$	11,1155 $\sigma = 0,0108$	11,0456 $\sigma = 0,2072$	11,0820 $\sigma = 0,0133$	11,0826 $\sigma = 0,0140$	11,0805 $\sigma = 0,0081$
	k=0,5	11,1122 $\sigma = 0,0021$	11,0837 $\sigma = 0,0436$	11,0722 $\sigma = 0,0122$	11,0343 $\sigma = 0,0103$	11,0796 $\sigma = 0,0064$	11,0477 $\sigma = 0,0072$	11,0508 $\sigma = 0,0057$	11,0365 $\sigma = 0,0048$	11,0488 $\sigma = 0,0164$	11,0520 $\sigma = 0,0068$

Estes resultados são apresentados graficamente nas figuras 4.9 a 4.13.

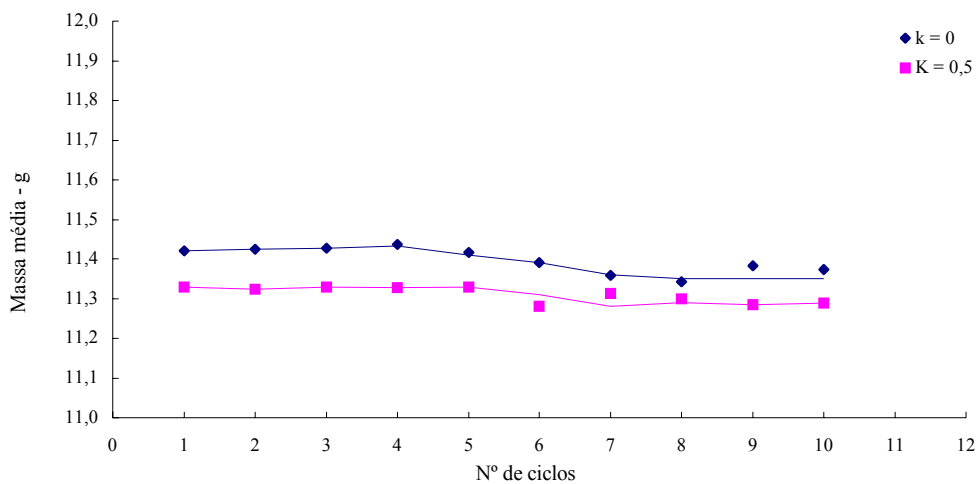


Figura 4.9 - Massa média das moldações vs nº de ciclos de processamento - PEAD 7731

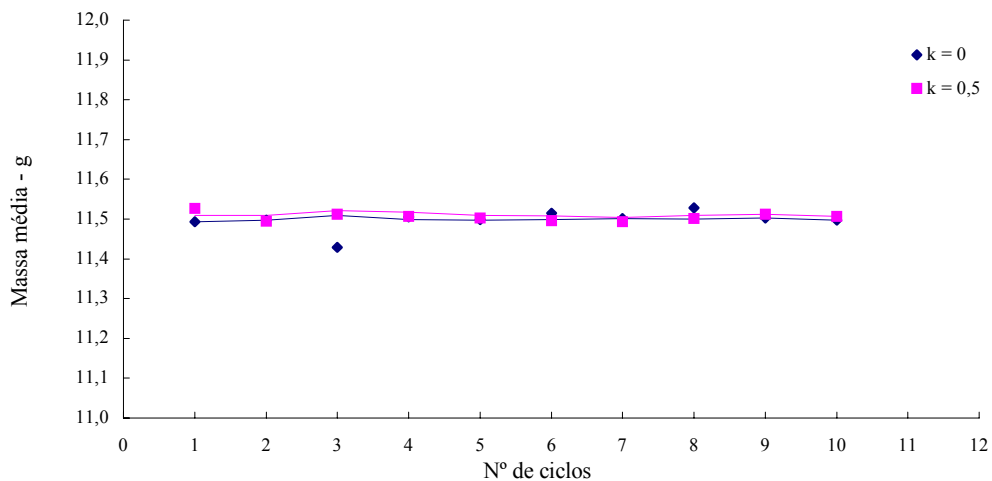


Figura 4.10 - Massa média das moldações vs nº de ciclos de processamento - PEAD 7625

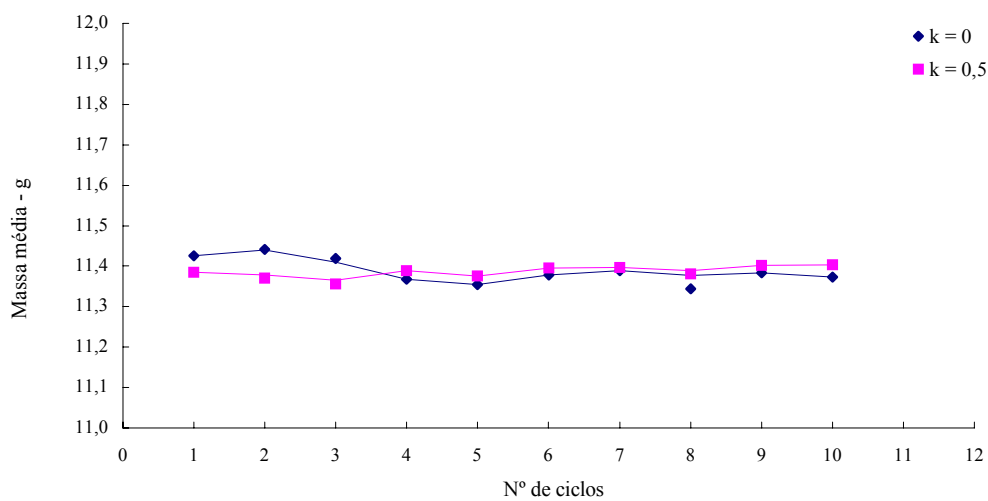


Figura 4.11 - Massa média das moldações vs nº de ciclos de processamento - PEAD 3H634

Os desvios padrões obtidos são sempre inferiores a 1% da média respectiva, o que revela que o processo de moldação foi adequadamente controlado.

Para os materiais PEAD 7731, 7625 e 3H634, os de maior viscosidade e massa molecular, a variação da massa ao longo dos sucessivos ciclos de reprocessamento é pouco significativa. No entanto, há um pequeno decréscimo para valores mais elevados de  $n$ . Evoluções semelhantes foram observadas por outros autores [Incarnato (1999)], e traduzem uma pequena redução no grau de cristalinidade à medida que o material é submetido a sucessivos ciclos de processamento. O facto de os provetes obtidos com  $k=0,5$  terem uma massa menor indicia uma maior dificuldade de enchimento para misturas com maior viscosidade (MFI mais baixo).

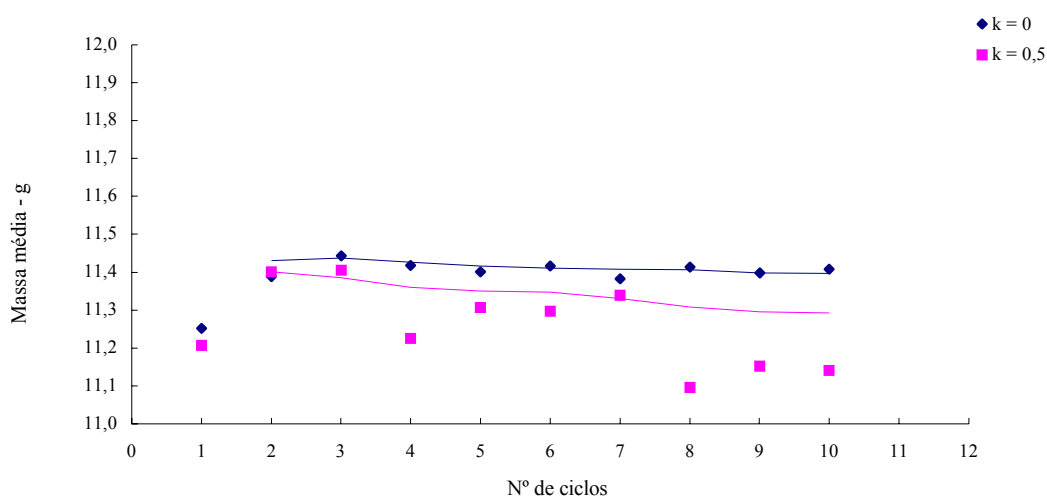


Figura 4.12 - Massa média das moldações vs nº de ciclos de processamento - PEAD 9089U

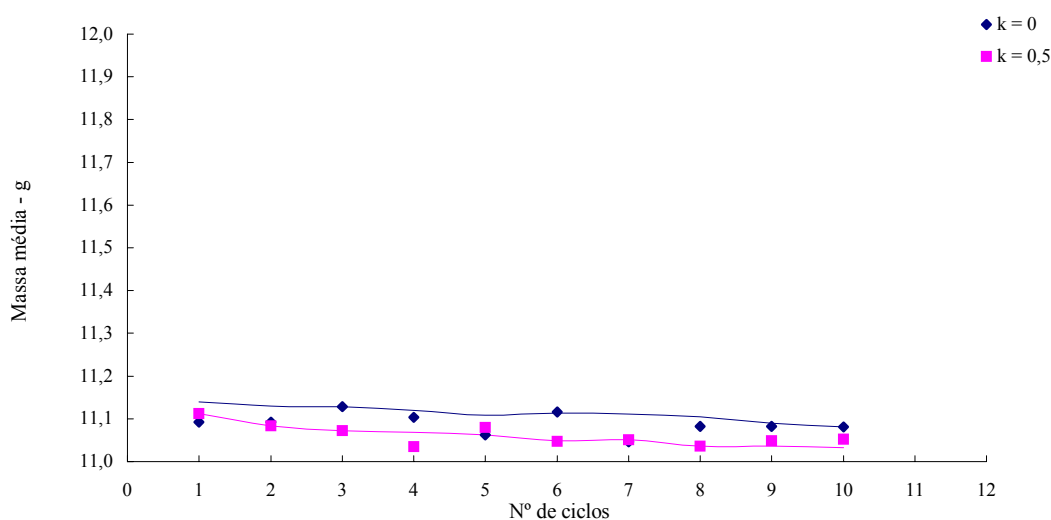


Figura 4.13 - Massa média das moldações vs nº de ciclos de processamento - PEBD 2304

A evolução ponderal dos provetes moldados com o 9089U é muito pouco significativa e não evidencia tendências claras (especialmente para  $k=0,5$ ). Este resultado está associado à maior dificuldade na estabilização e controlo da moldação deste polímero. Para os provetes moldados em PEBD a variação também é muito pouco significativa. Analogamente ao PEAD, há uma ligeira tendência de diminuição com o aumento do número de ciclos e os provetes correspondentes a  $k=0,5$  também apresentam massas ligeiramente menores.

### Moldações a temperaturas de injeção elevadas

O PEAD 7731 e o 9089U foram igualmente moldados em condições termicamente mais agressivas. Os respectivos resultados são apresentados na tabela 4.2 e figuras 4.14 e 4.15. Estes provetes serão designados, respectivamente por 7731T e 9089UT.

Tabela 4.2 - Massa média para temperaturas de injeção elevadas

Material	Ciclos % R	n <sub>1</sub>	n <sub>2</sub>	n <sub>3</sub>	n <sub>4</sub>	n <sub>5</sub>	n <sub>6</sub>	n <sub>7</sub>	n <sub>8</sub>	n <sub>9</sub>	n <sub>10</sub>
PEAD 9089UT	k=0	11,5288 $\sigma = 0,0094$	11,5744 $\sigma = 0,0098$	11,5548 $\sigma = 0,0130$	11,5427 $\sigma = 0,0088$	-	11,6394 $\sigma = 0,0117$	-	11,6025 $\sigma = 0,0187$	-	11,5966 $\sigma = 0,0098$
	k=0,5	11,5055 $\sigma = 0,0036$	11,6003 $\sigma = 0,0063$	11,5675 $\sigma = 0,0309$	11,5448 $\sigma = 0,0118$	-	11,5649 $\sigma = 0,0147$	-	11,5983 $\sigma = 0,0169$	-	11,6096 $\sigma = 0,0448$
PEAD 7731T	k=0	11,0995 $\sigma = 0,0027$	11,1475 $\sigma = 0,0190$	11,0777 $\sigma = 0,0120$	11,1704 $\sigma = 0,0296$	-	11,1652 $\sigma = 0,0181$	-	11,1447 $\sigma = 0,0174$	-	11,1663 $\sigma = 0,0399$
	k=0,5	11,1562 $\sigma = 0,0102$	11,1581 $\sigma = 0,0145$	11,1557 $\sigma = 0,0126$	11,1287 $\sigma = 0,0148$	-	11,1364 $\sigma = 0,0170$	-	11,2021 $\sigma = 0,0173$	-	11,1893 $\sigma = 0,0130$

Para comparação com as amostras obtidas às temperaturas de processamento normais, os gráficos das figuras 4.14 e 4.15 apresentam igualmente os resultados das amostras de referência (já apresentadas nas figuras 4.9 e 4.13).

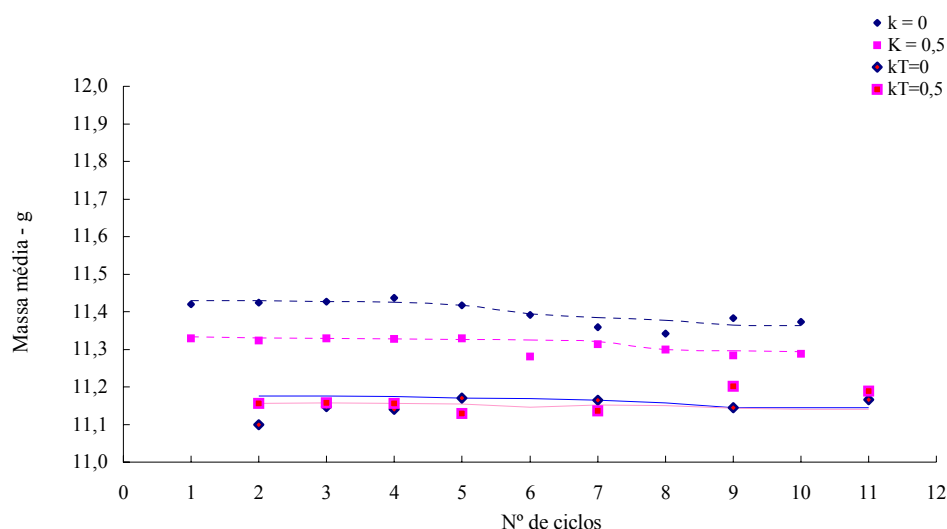


Figura 4.14 - Massa média das moldações vs nº de ciclos de processamento - PEAD 7731T

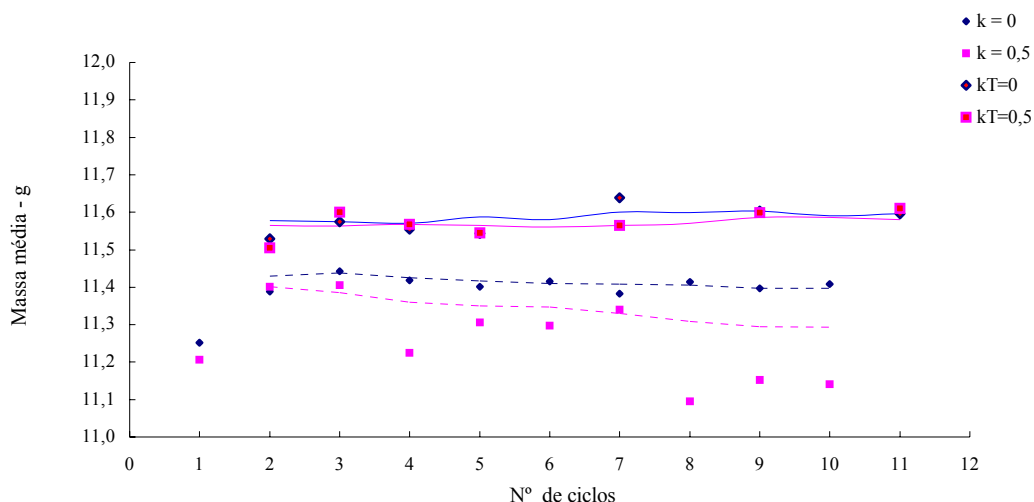


Figura 4.15 - Massa média das moldações vs nº de ciclos de processamento - PEAD 9089UT

As variações ponderais apresentadas são igualmente pouco significativas em termos de dependência do números de ciclos como do valor de k.

### Massa das moldações do polietileno recuperado

A variação da massa das moldações obtidas para cada um dos ciclos, do material recuperado é apresentada na tabela 4.3 e figura 4.16:

Tabela 4.3 - Massa média - PEAD recuperado

Ciclos	n <sub>1</sub>	n <sub>2</sub>	n <sub>3</sub>	n <sub>4</sub>	n <sub>5</sub>	n <sub>6</sub>	n <sub>7</sub>
<b>PEAD recuperado</b>	<b>11,3853</b> $\sigma = 0,0227$	<b>11,3853</b> $\sigma = 0,0272$	<b>11,3759</b> $\sigma = 0,9992$	<b>11,3653</b> $\sigma = 0,0198$	<b>11,3454</b> $\sigma = 0,0171$	<b>11,3312</b> $\sigma = 0,0171$	<b>11,3178</b> $\sigma = 0,0414$

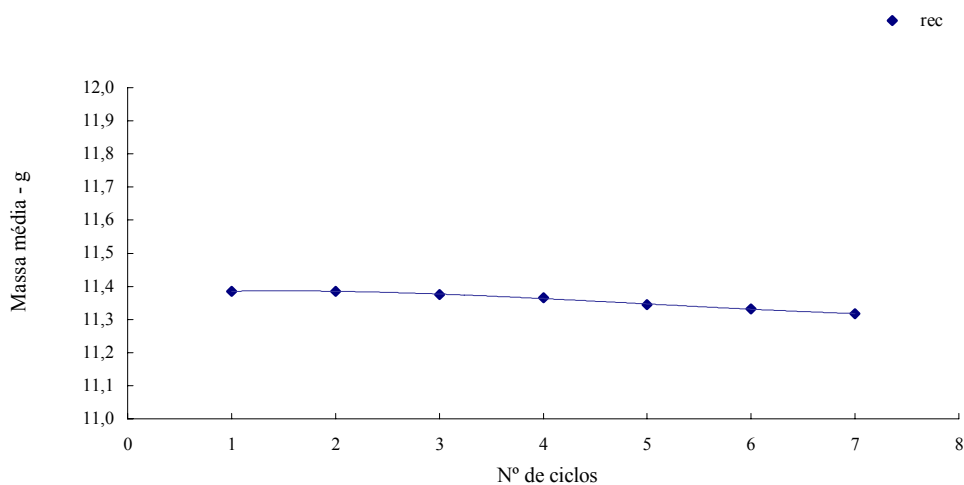


Figura 4.16 - Massa média das moldações vs nº de ciclos processados - PEAD recuperado

A variação é igualmente pouco significativa, embora se verifique um nítido decréscimo das massas das moldações a partir do 4º ciclo.

#### 4.1.2.3 – Densidade

A densidade média dos materiais em cada ciclo, e para os diferentes valores de k é apresentado na tabela 4.4.

Estes resultados são apresentados graficamente nas figuras 4.17 a 4.21. Genericamente, estes resultados traduzem uma diminuição da densidade com o número de ciclos, confirmando as tendências observadas na análise ponderal anterior. Verifica-se igualmente um comportamento mais irregular para o caso PEAD 9089U. Sendo a densidade do polietileno, proporcional ao grau de cristalinidade deste material, estes resultados confirmam uma redução da fase cristalina com os sucessivos ciclos de reprocessamento.

No caso das amostras iniciais (n=0) para a composição k=0,5 ( $d_{n0k=0,5}$ ) as respectivas densidades foram estimadas através de uma lei de mistura:

$$d_{\text{mistura}} = \alpha d_{n0k=0} + (1-\alpha)d_{n1k=0} \quad (4.1)$$

sendo

- $d_{n0k=0}$  - densidade do material antes de qualquer processamento
- $d_{n1k=0}$  - densidade do material obtido após o 1º ciclo de processamento
- $\alpha$  - percentagem de  $d_{n0k=0}$
- $1 - \alpha$  - percentagem de  $d_{n1k=0}$

Tabela 4.4 – Densidade da moldações

Ciclos		$n_0$	$n_1$	$n_2$	$n_3$	$n_4$	$n_5$	$n_6$	$n_7$	$n_8$	$n_9$	$n_{10}$
Material	% R											
PEAD 7731	k=0	<b>0,9524</b> $\sigma = 0,0568$	<b>0,9601</b> $\sigma = 0,0771$	<b>0,9390</b> $\sigma = 0,0010$	<b>0,9416</b> $\sigma = 0,0114$	<b>0,9425</b> $\sigma = 0,0023$	<b>0,9406</b> $\sigma = 0,0008$	<b>0,9415</b> $\sigma = 0,0040$	<b>0,9542</b> $\sigma = 0,0209$	<b>0,9475</b> $\sigma = 0,0061$	<b>0,9601</b> $\sigma = 0,0537$	<b>0,9456</b> $\sigma = 0,0025$
	k=0,5	<b>0,9611</b> $\sigma = 0,0492$	<b>0,9400</b> $\sigma = 0,0084$	<b>0,9588</b> $\sigma = 0,0205$	<b>0,9400</b> $\sigma = 0,0246$	<b>0,9432</b> $\sigma = 0,0019$	<b>0,9442</b> $\sigma = 0,0016$	<b>0,9476</b> $\sigma = 0,0131$	<b>0,9505</b> $\sigma = 0,0185$	<b>0,942</b> $\sigma = 0,0035$	<b>0,9384</b> $\sigma = 0,0021$	<b>0,9390</b> $\sigma = 0,0052$
PEAD 7625	k=0	<b>0,9468</b> $\sigma = 0,0212$	<b>0,945</b> $\sigma = 0,0033$	<b>0,9415</b> $\sigma = 0,0109$	<b>0,9327</b> $\sigma = 0,0079$	<b>0,937</b> $\sigma = 0,0036$	<b>0,9373</b> $\sigma = 0,0045$	<b>0,9423</b> $\sigma = 0,0061$	<b>0,9397</b> $\sigma = 0,0069$	<b>0,9378</b> $\sigma = 0,0064$	<b>0,9375</b> $\sigma = 0,0030$	<b>0,9345</b> $\sigma = 0,0044$
	k=0,5	<b>0,94659</b> $\sigma = 0,0123$	<b>0,9345</b> $\sigma = 0,0115$	<b>0,9427</b> $\sigma = 0,0077$	<b>0,9353</b> $\sigma = 0,0066$	<b>0,9300</b> $\sigma = 0,0026$	<b>0,9368</b> $\sigma = 0,0073$	<b>0,9278</b> $\sigma = 0,0152$	<b>0,9378</b> $\sigma = 0,0033$	<b>0,9350</b> $\sigma = 0,0098$	<b>0,9290</b> $\sigma = 0,0263$	<b>0,9288</b> $\sigma = 0,0086$
PEAD 3H634	k=0	<b>0,9486</b> $\sigma = 0,0429$	<b>0,9448</b> $\sigma = 0,0030$	<b>0,9475</b> $\sigma = 0,0058$	<b>0,9382</b> $\sigma = 0,0148$	<b>0,9448</b> $\sigma = 0,0026$	<b>0,9407</b> $\sigma = 0,0092$	<b>0,9448</b> $\sigma = 0,0033$	<b>0,9440</b> $\sigma = 0,0047$	<b>0,9397</b> $\sigma = 0,0058$	<b>0,9380</b> $\sigma = 0,0051$	<b>0,9462</b> $\sigma = 0,0034$

	<b>k=0,5</b>	<b>0,9470</b> $\sigma = 0,0230$	<b>0,9433</b> $\sigma = 0,0029$	<b>0,9415</b> $\sigma = 0,0047$	<b>0,9425</b> $\sigma = 0,0047$	<b>0,9442</b> $\sigma = 0,0098$	<b>0,9417</b> $\sigma = 0,0080$	<b>0,9393</b> $\sigma = 0,0045$	<b>0,9395</b> $\sigma = 0,0052$	<b>0,9417</b> $\sigma = 0,0068$	<b>0,9440</b> $\sigma = 0,0046$	<b>0,9442</b> $\sigma = 0,0025$
<b>PEAD 9089</b>	<b>k=0</b>	<b>0,9489</b> $\sigma = 0,0106$	<b>0,9500</b> $\sigma = 0,0021$	<b>0,9502</b> $\sigma = 0,0040$	<b>0,9506</b> $\sigma = 0,0027$	<b>0,9494</b> $\sigma = 0,0005$	<b>0,9503</b> $\sigma = 0,0043$	<b>0,9452</b> $\sigma = 0,0110$	<b>0,9508</b> $\sigma = 0,0033$	<b>0,9477</b> $\sigma = 0,0076$	<b>0,9515</b> $\sigma = 0,0045$	<b>0,9490</b> $\sigma = 0,0081$
	<b>k=0,5</b>	<b>0,9493</b> $\sigma = 0,0063$	<b>0,9528</b> $\sigma = 0,0064$	<b>0,9502</b> $\sigma = 0,0027$	<b>0,9486</b> $\sigma = 0,0015$	<b>0,9508</b> $\sigma = 0,0016$	<b>0,9503</b> $\sigma = 0,0075$	<b>0,9462</b> $\sigma = 0,0066$	<b>0,9400</b> $\sigma = 0,0122$	<b>0,9416</b> $\sigma = 0,0045$	<b>0,9445</b> $\sigma = 0,0074$	<b>0,9400</b> $\sigma = 0,0070$
<b>PEBD 2304</b>	<b>k=0</b>	<b>0,9290</b> $\sigma = 0,0352$	<b>0,918</b> $\sigma = 0,0108$	<b>0,919</b> $\sigma = 0,0037$	<b>0,9160</b> $\sigma = 0,0142$	<b>0,9070</b> $\sigma = 0,0050$	<b>0,910</b> $\sigma = 0,0086$	<b>0,9080</b> $\sigma = 0,0022$	<b>0,9100</b> $\sigma = 0,0037$	<b>0,9140</b> $\sigma = 0,0044$	<b>0,9140</b> $\sigma = 0,0030$	<b>0,9120</b> $\sigma = 0,0051$
	<b>k=0,5</b>	<b>0,9230</b> $\sigma = 0,1814$	<b>0,9088</b> $\sigma = 0,0066$	<b>0,9147</b> $\sigma = 0,0063$	<b>0,9114</b> $\sigma = 0,0058$	<b>0,9167</b> $\sigma = 0,0035$	<b>0,9177</b> $\sigma = 0,0054$	<b>0,9160</b> $\sigma = 0,0029$	<b>0,9182</b> $\sigma = 0,0088$	<b>0,9087</b> $\sigma = 0,0016$	<b>0,9133</b> $\sigma = 0,0067$	<b>0,9188</b> $\sigma = 0,0064$

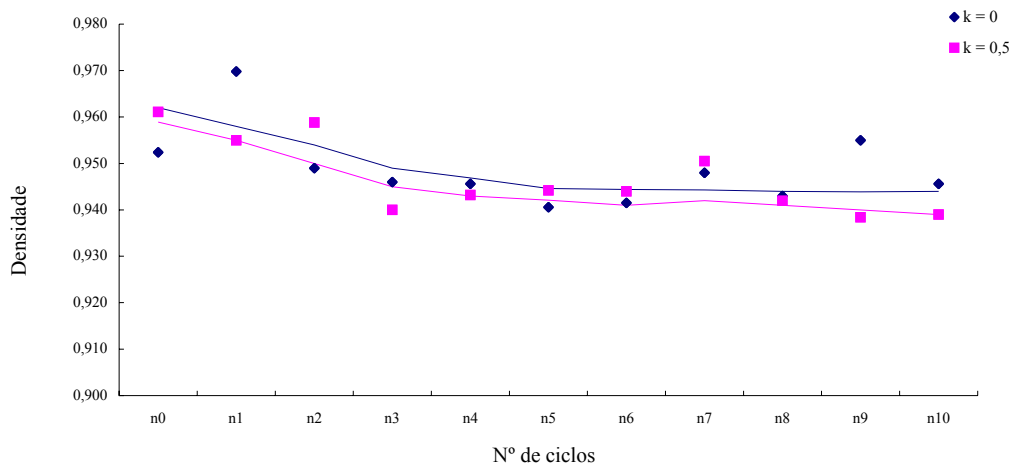


Figura 4.17 - Densidade das moldações vs nº de ciclos de processamento - PEAD 7731

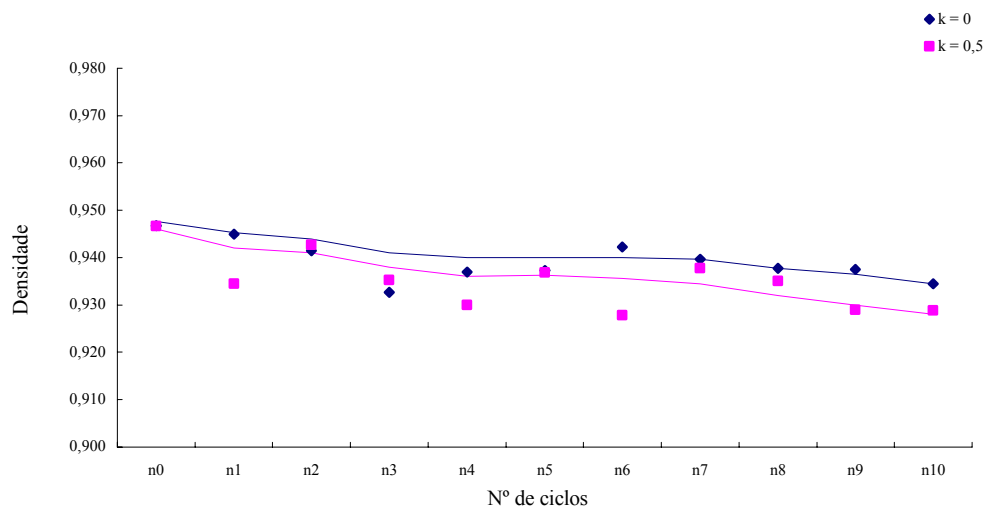


Figura 4.18 - Densidade das moldações vs nº de ciclos de processamento - PEAD7625

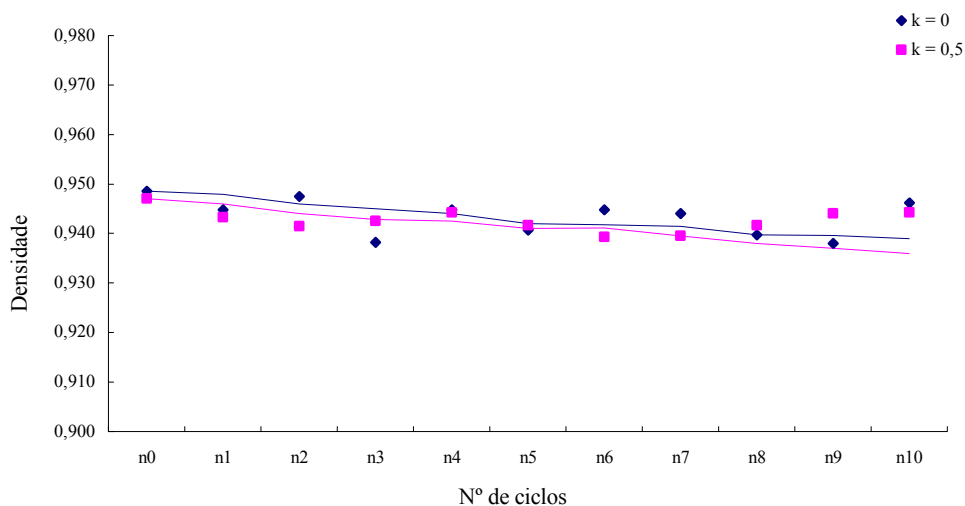


Figura 4.19 - Densidade das moldações vs nº de ciclos de processamento - PEAD 3H634

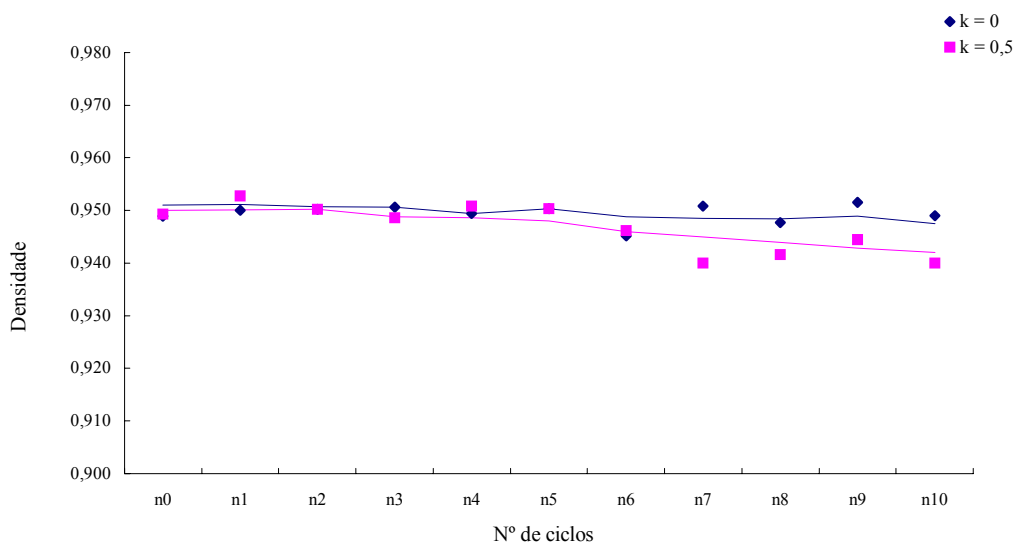


Figura 4.20 – Densidade das moldações vs nº de ciclos de processamento - PEAD 9089U

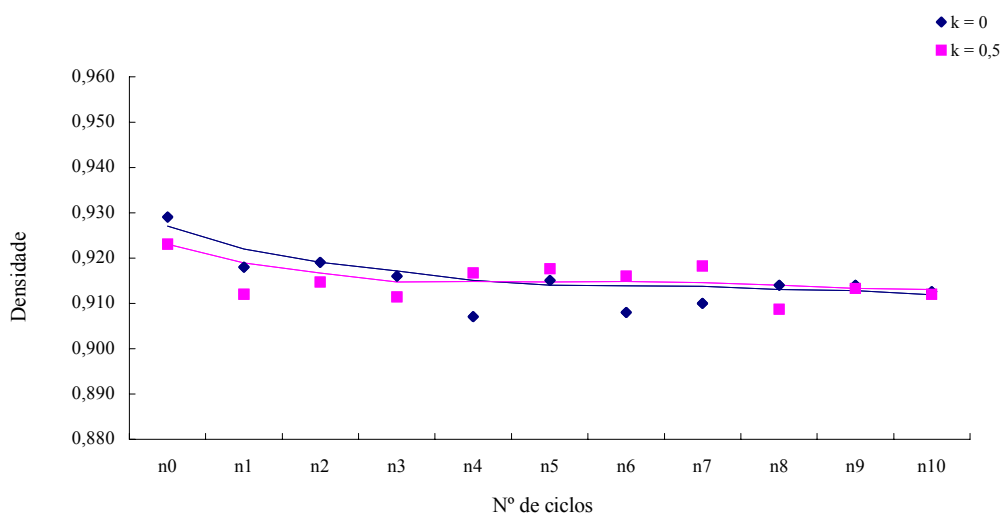


Figura 4.21 - Densidade das moldações vs nº de ciclos de processamento - PEBD 2304



## 4.2 - Comportamento Reológico

### 4.2.1 – Índice de Fluidez

Os valores dos índices de fluidez obtidos experimentalmente para o conjunto de materiais estudados podem ser analisados na Tabela C1 do Anexo C.

As figuras que se seguem mostram a variação do índice de fluidez para cada polímero, ao longo dos 10 ciclos de processamento e para os 2 valores de k. Esta representação é efectuada em escalas absolutas e normalizadas (relativamente ao valor do MFI do material virgem  $I_n/I_0$ ).

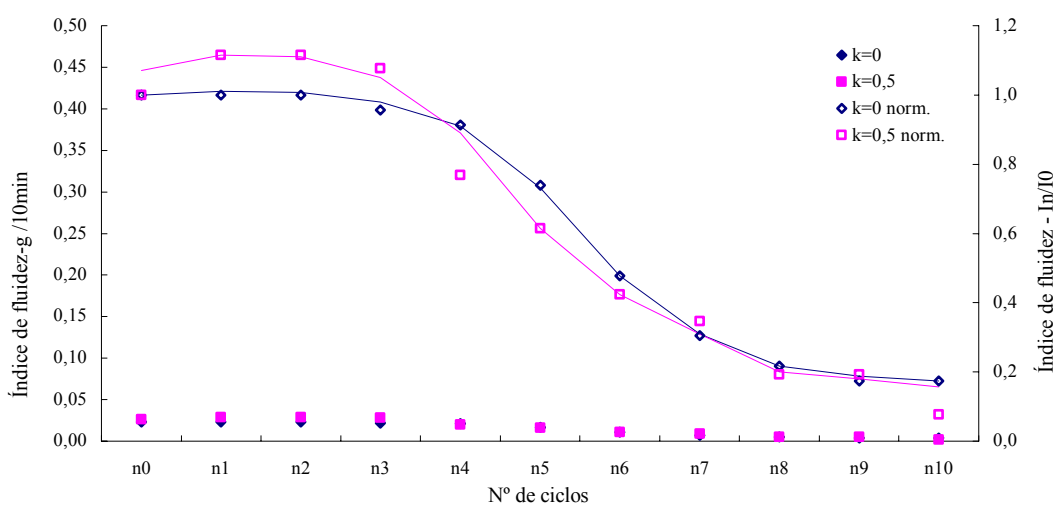


Figura 4.22 - Índice de fluidez vs nº de ciclos de processamento - PEAD 7731

Para o PEAD 7731 o valor de MFI tem uma pequena variação nos primeiros 4 ciclos. Segue-se um período de acentuado decréscimo que conduz a valores muito baixos (cerca de 1/5 do valor inicial) para o ciclo 10.

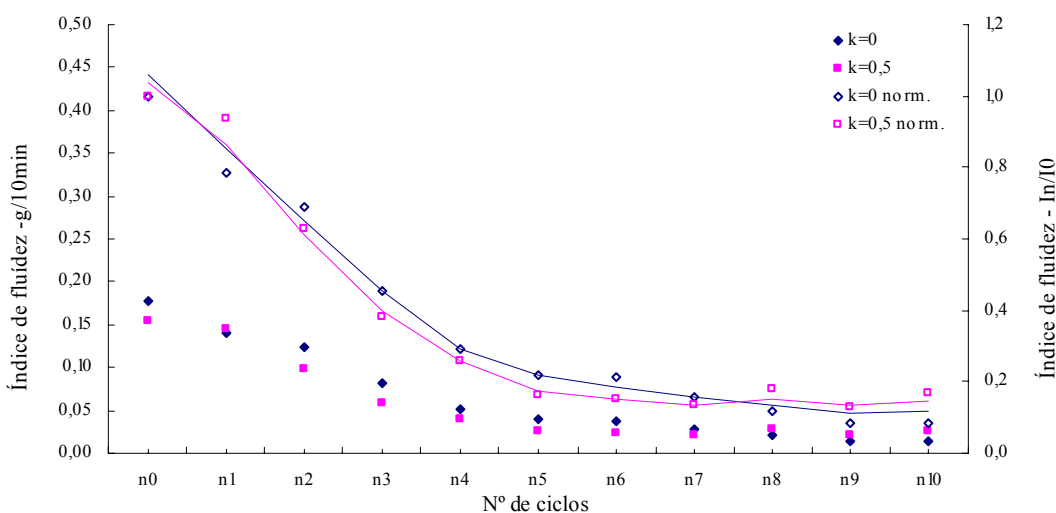


Figura 4.23 - Índice de fluidez vs nº de ciclos de processamento - PEAD 7625

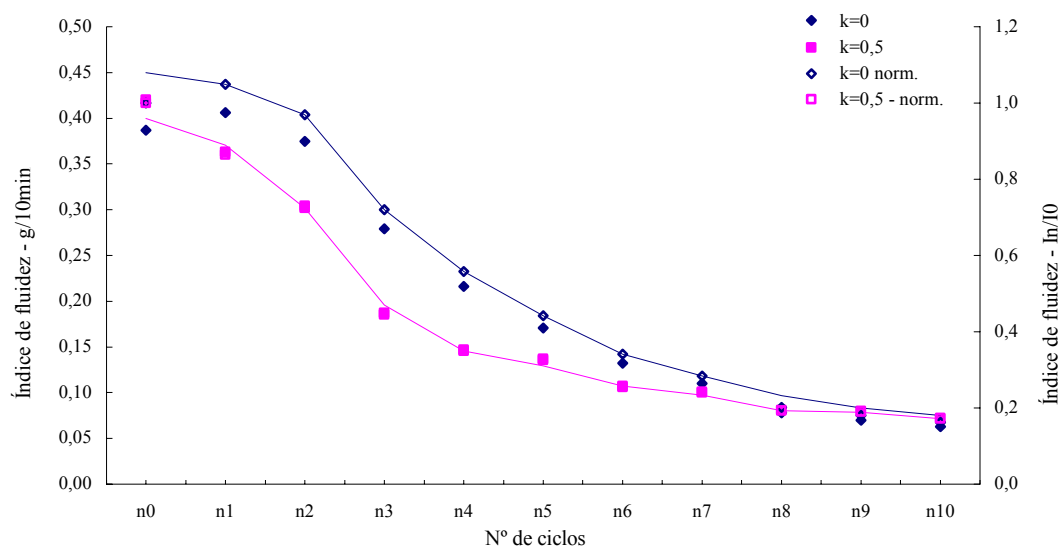


Figura 4.24 - Índice de fluidez vs nº de ciclos de processamento - PEAD 3H634

O PEAD 7625 e 3H634 evidenciam um decréscimo mais acentuado do MFI ao longo dos vários ciclos de processamento. No primeiro caso esse fenómeno ocorre nos primeiros cinco ciclos enquanto que no 3H634 o processo parece ter um curto período de indução inicial (igualmente observado para o PEAD 7731).

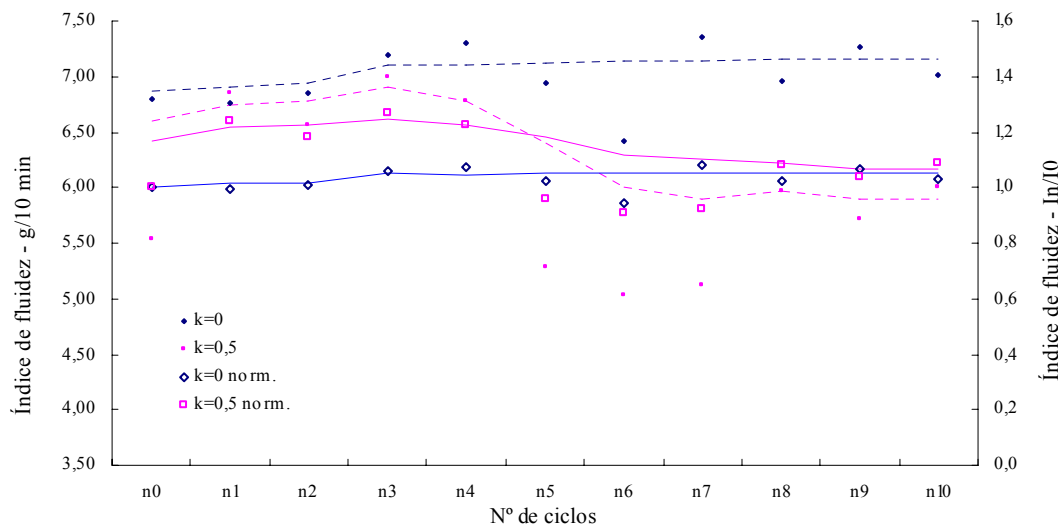


Figura 4.25 - Índice de fluidez vs nº de ciclos de processamento - PEAD 9089U

A variação do MFI apresentado pelo PEAD 9089U é pouco significativa e não evidencia tendências claras. Este comportamento irregular está certamente associado às dificuldades e deficiências no controlo do processo de moldação, já referidas nas secções 4.2.2 e 4.2.3.

Determinaram-se igualmente os índices de fluidez para as referências PEAD 9089UT e PEAD 7731T (materiais moldados a temperaturas de injeção elevadas) e para o PEAD recuperado. Os respectivos resultados são apresentados na tabela 4.5 e 4.6 e complementados com a representação gráfica nas figuras 4.26 a 4.28.

Para o PEAD 9089UT e o PEAD 7731T os resultados seguem o padrão obtido para os materiais moldados nas condições normais.

O material de maior massa molecular (PEAD 9089U) continua a apresentar uma variação muito pequena da fluidez com o número de ciclo de reprocessamento.

O PEAD recuperado tem um comportamento análogo aos outros polietilenos estudados. O MFI diminui com o aumento do número de ciclos de processamento, especialmente a partir do 4 ciclo.

Tabela 4.5 – Índice de fluidez – PEAD 7731T e 9089UT

material	Ciclos % R	n <sub>0</sub>	n <sub>1</sub>	n <sub>2</sub>	n <sub>3</sub>	n <sub>4</sub>	n <sub>5</sub>	n <sub>6</sub>	n <sub>7</sub>	n <sub>8</sub>	n <sub>9</sub>	n <sub>10</sub>
PEAD 9089T	k=0	6,789 $\sigma = 0,045$	6,068 $\sigma = 0,027$	6,179 $\sigma = 0,287$	6,098 $\sigma = 0,017$	5,996 $\sigma = 0,0301$	-	5,553 $\sigma = 0,116$	-	5,277 $\sigma = 0,008$	-	5,210 $\sigma = 0,035$
	k=0,5	5,988 $\sigma = 0,047$	7,427 $\sigma = 0,0007$	7,521 $\sigma = 0,0018$	7,309 $\sigma = 0,001$	7,557 $\sigma = 0,001$	-	6,996 $\sigma = 0,002$	-	6,612 $\sigma = 0,002$	-	6,062 $\sigma = 0,002$
PEAD 7731T	k=0	0,023 $\sigma = 0,002$	0,031 $\sigma = 0,002$	0,026 $\sigma = 0,004$	0,022 $\sigma = 0,004$	0,021 $\sigma = 0,004$	-	0,015 $\sigma = 0,004$	-	0,013 $\sigma = 0,005$	-	0,013 $\sigma = 0,003$
	k=0,5	0,033 $\sigma = 0,002$	0,026 $\sigma = 0,001$	0,025 $\sigma = 0,005$	0,022 $\sigma = 0,002$	0,016 $\sigma = 0,0003$	-	0,013 $\sigma = 0,003$	-	0,011 $\sigma = 0,001$	-	0,009 $\sigma = 0,002$

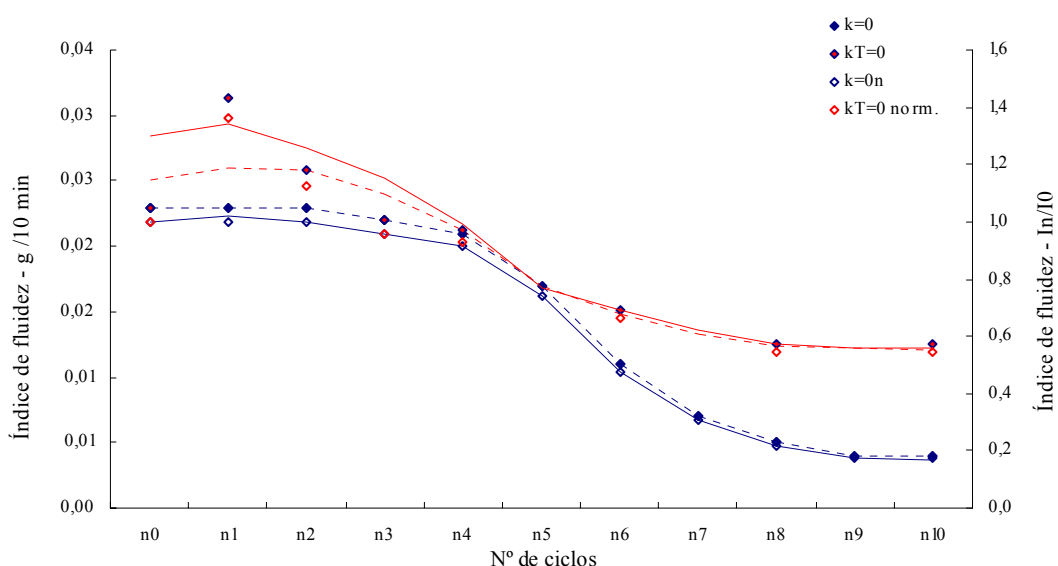


Figura 4.26 - Índice de fluidez vs nº de ciclos processamento - PEAD 7731T

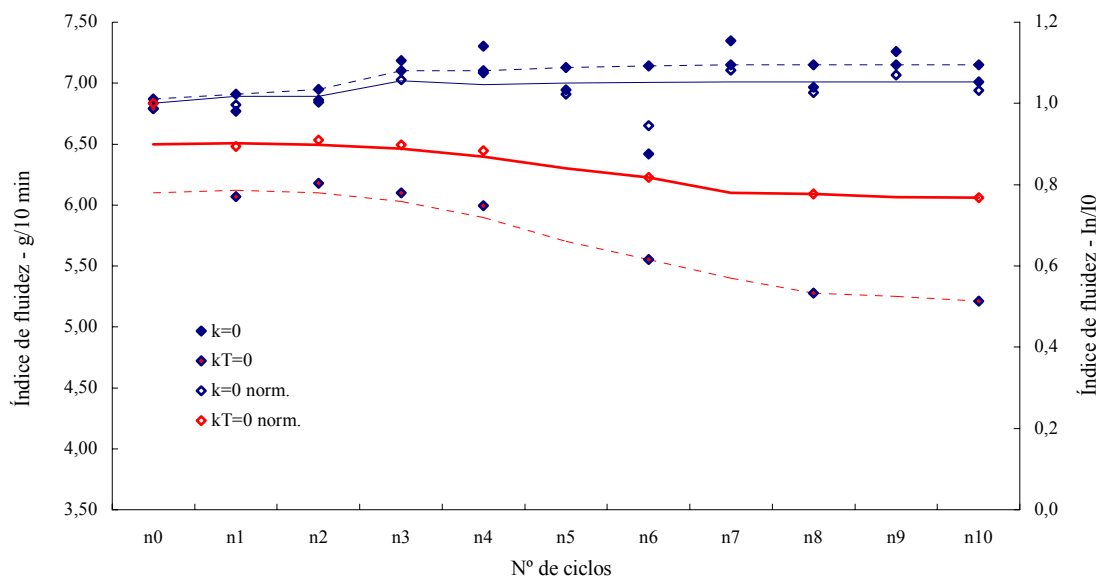


Figura 4.27 - Índice de fluidez vs nº de ciclos de processamento - PEAD 9089UT

Tabela 4.6 - Índice de fluidez – PEAD recuperado

Ciclos	n <sub>0</sub>	n <sub>1</sub>	n <sub>2</sub>	n <sub>3</sub>	n <sub>4</sub>	n <sub>5</sub>	n <sub>6</sub>	n <sub>7</sub>
PEAD recuperado	0,064 $\sigma = 0,004$	0,069 $\sigma = 0,005$	0,067 $\sigma = 0,002$	0,065 $\sigma = 0,002$	0,060 $\sigma = 0,003$	0,055 $\sigma = 0,003$	0,042 $\sigma = 0,0004$	0,039 $\sigma = 0,002$

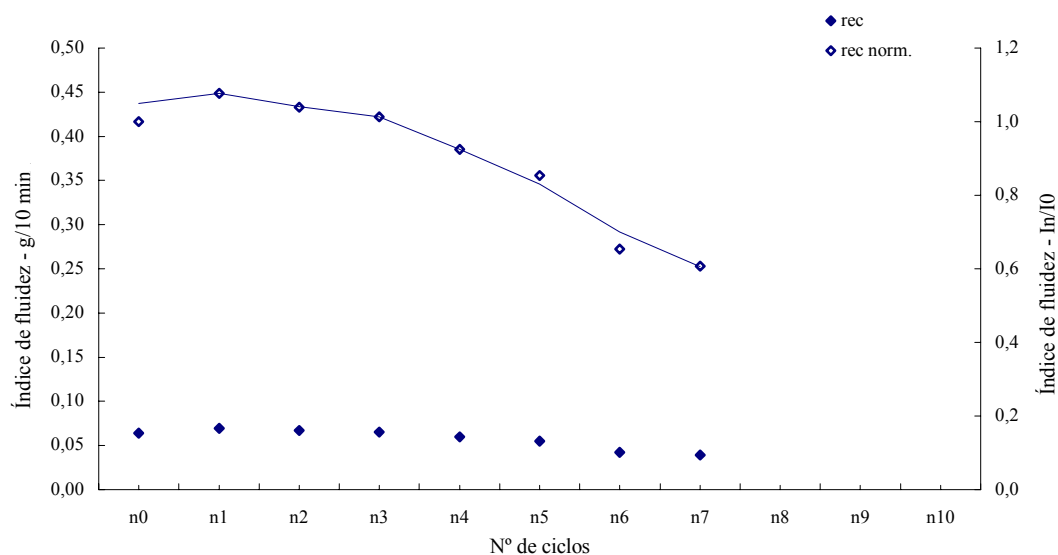


Figura 4.28 - Índice de fluidez vs nº de ciclos de processamento - PEAD recuperado

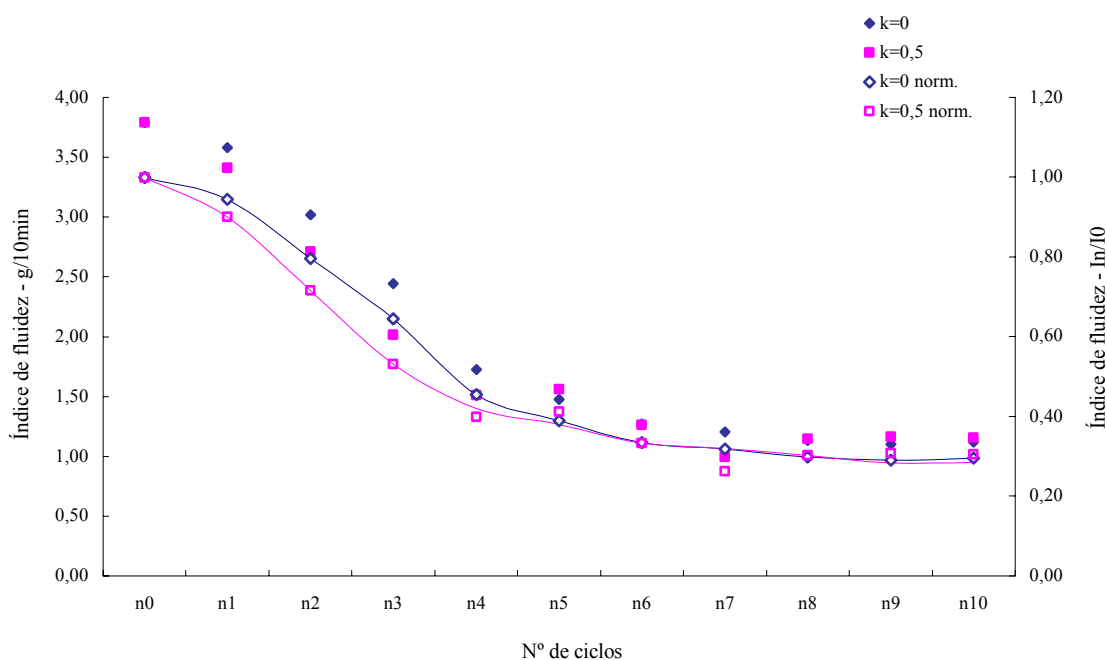


Figura 4.29 – Índice de fluidez vs nº de ciclos de processamento – PEBD 2304

O PEBD apresenta igualmente um decréscimo significativo da fluidez, sobretudo nos ciclos iniciais.

Os valores do índice de fluidez de todos os materiais analisados decrescem com o aumento do número de ciclos de processamento. Observam-se três tipos de comportamento:

- acentuado decréscimo nos 4 a 5 ciclos iniciais (casos do PEAD 7625 e PEAD 3H634 e PEBD 2304);
- período de indução inicial, com acentuado decréscimo a partir do 5º ciclo (PEAD 7731 e PEAD recuperado);
- pequena variação ao longo dos 10 ciclos de processamento (PEAD 9089U)

Este decréscimo está certamente associado ao desenvolvimento de reticulações entre as cadeias poliméricas, que vai restringir a fluidez do material. As diferenças de comportamento observadas resultam do balanço entre este fenómeno e a quebras de ligações [Graessley (1982)]. Como será discutido na secção 4.5 estes dois processos coexistem como mecanismos competitivos de degradação do material.

### 4.2.2 – Reometria

O comportamento reológico foi igualmente estudado por reometria capilar. As respectivas curvas de fluxo são apresentadas nas figuras 4.30 a 4.34

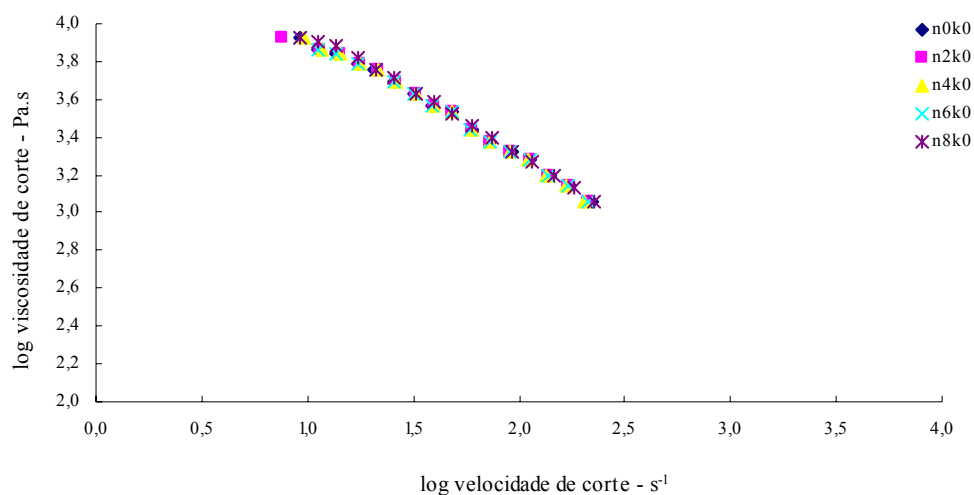


Figura 4.30 – Variação da viscosidade de corte com a taxa de corte – PEAD 7731

A tensão de corte cresce quando o número de ciclos de reprocessamento do material aumenta

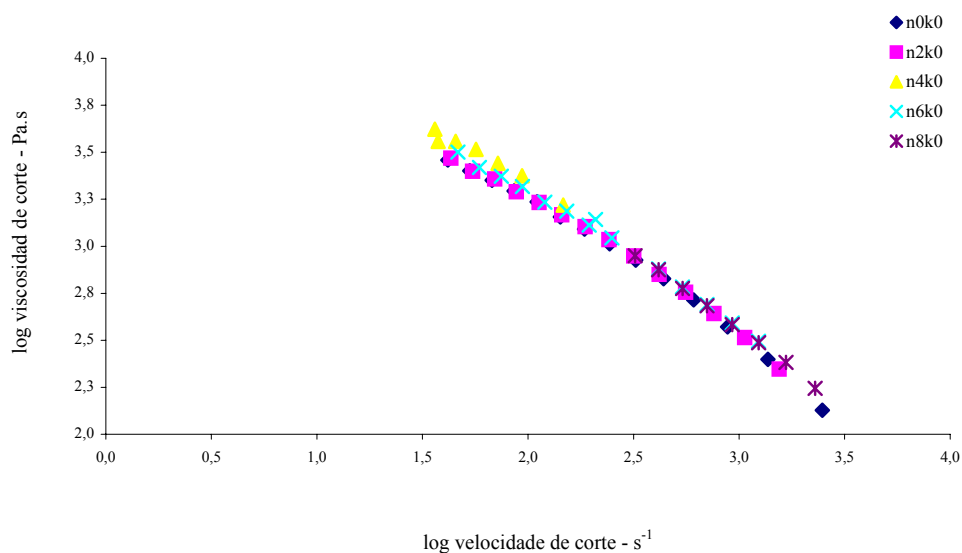


Figura 4.31 - Variação da viscosidade de corte com a taxa de corte – PEAD 7625

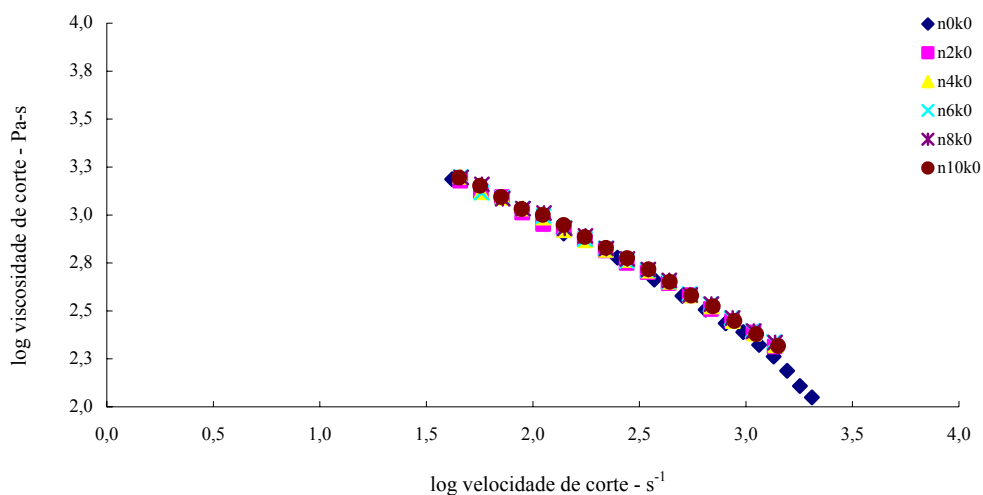


Figura 4.32 - Variação da viscosidade de corte com a taxa de corte – PEAD 3H634

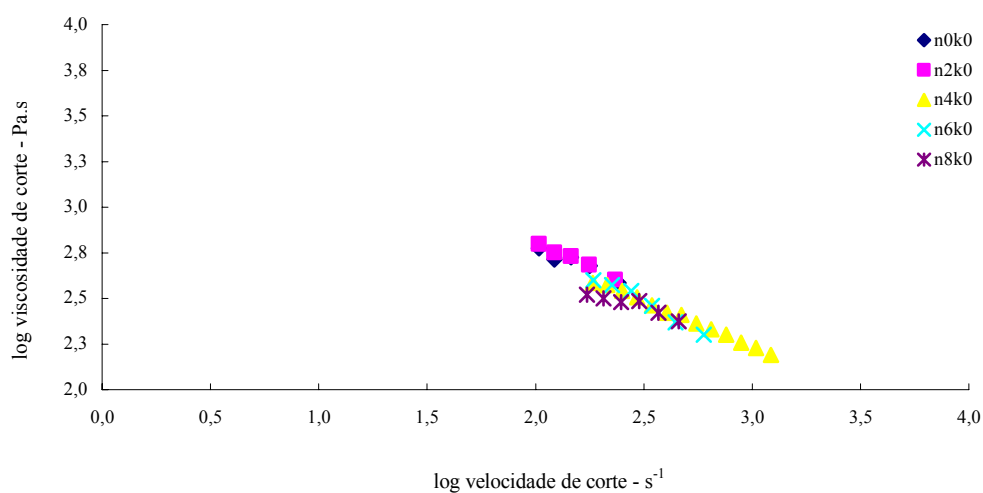


Figura 4.33 - Variação da viscosidade de corte com a taxa de corte – PEAD 9089U

Traçaram-se ainda as curvas defluxo para os ciclos  $n_0$ ,  $n_4$ ,  $n_6$  e  $n_8$  referentes ao PEBD 2304:

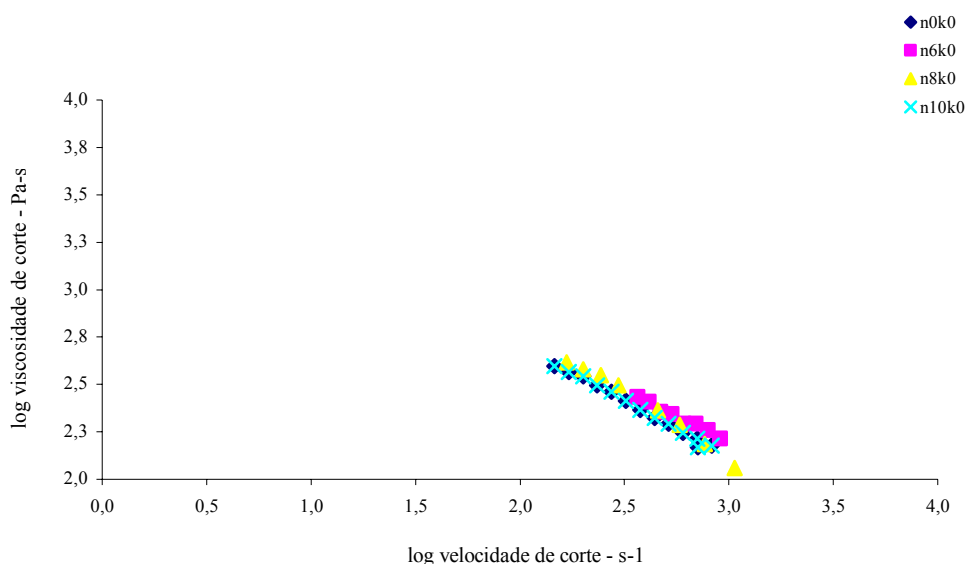


Figura 4.34 - Variação da viscosidade de corte com a velocidade de corte – PEBD 2304

Não se observam sinais significativos de mudanças na viscosidade de corte em função da taxa de corte para nenhum dos materiais estudado

### 4.3 - Comportamento Mecânico

Nas figuras 4.35 a 4.40 pode observar-se o comportamento à tracção de todos materiais estudados nas condições óptimas de injeção ( $n_1k=0$ ,  $n_5k=0$ ,  $n_{10}k=0$ ) e em condições de temperaturas elevadas ( $n_1k_{T=0}$ ,  $n_{10}k_{T=0}$ ).

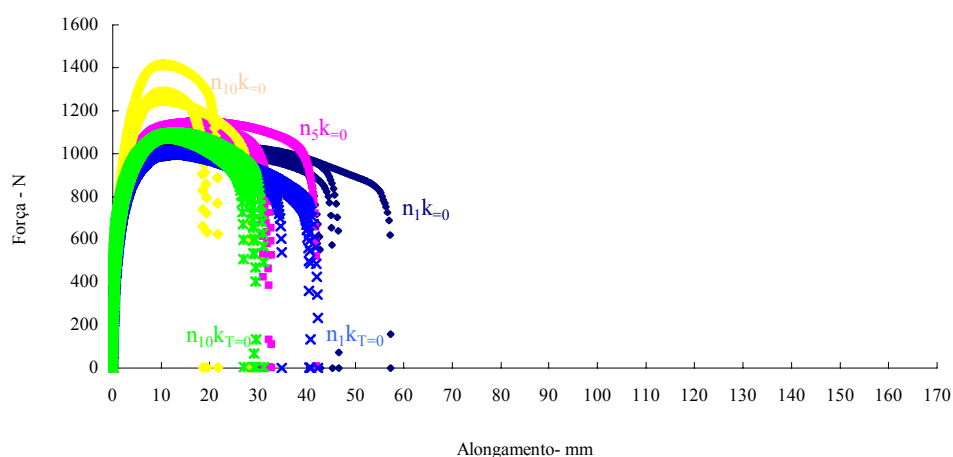


Figura 4.35 - Força vs alongamento - PEAD 7731



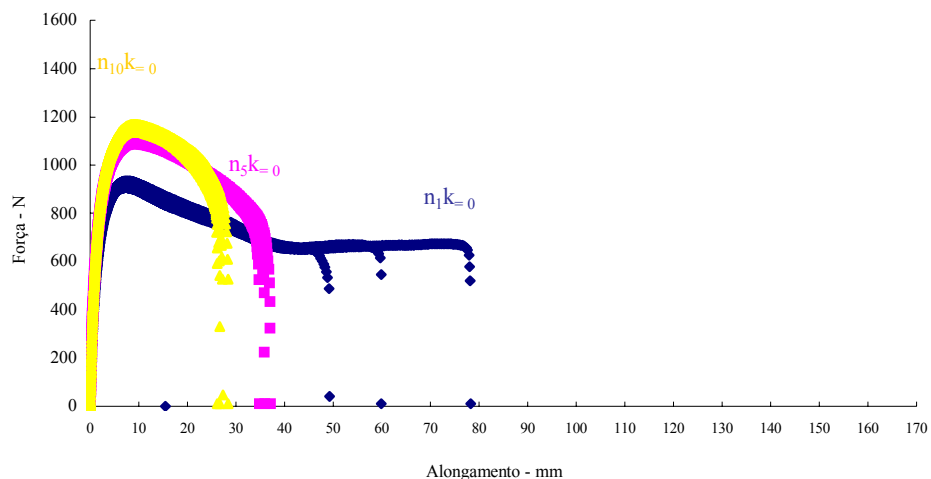


Figura 4.36 - Força vs alongamento - PEAD 7625

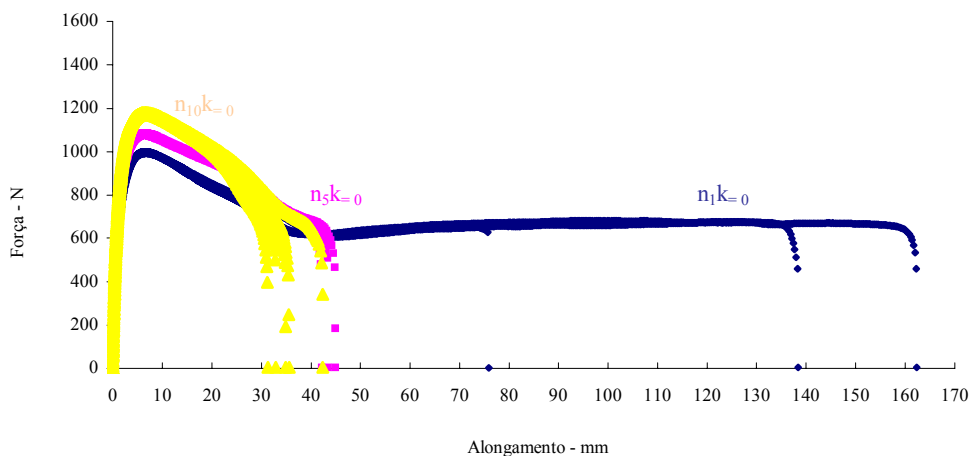


Figura 4.37 - Força vs alongamento – PEAD 3H634

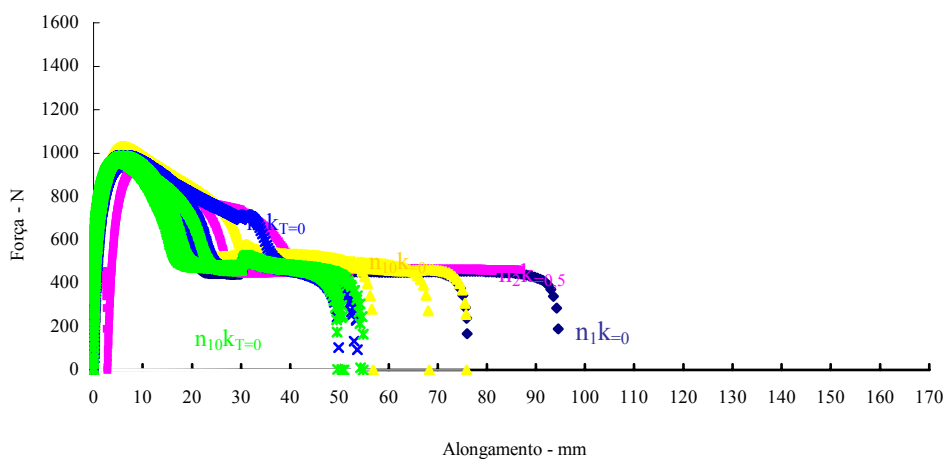


Figura 4.38 - Força vs alongamento - PEAD 9089U

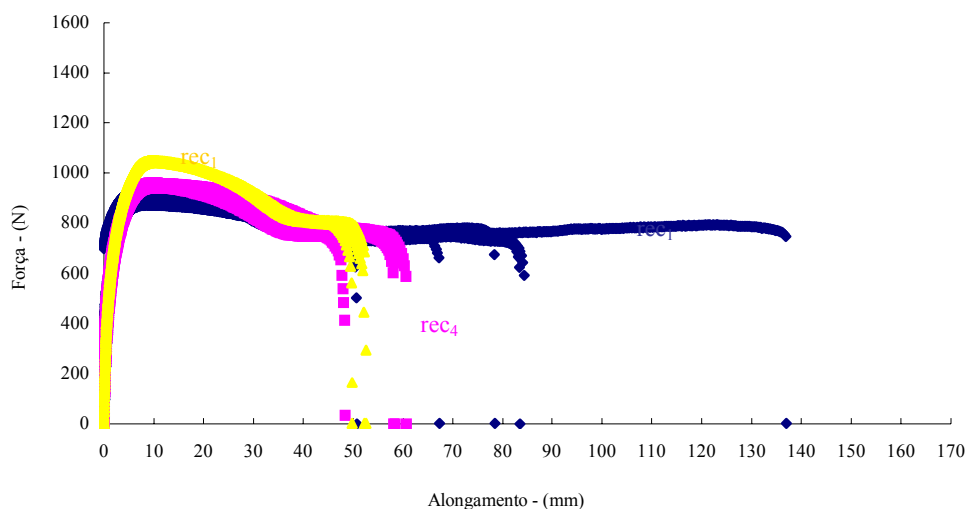


Figura 4.39 - Força vs alongamento - PEAD recuperado

Apesar das diferenças de rigidez e ductilidade entre os vários PEAD testados, o padrão de comportamento relativamente ao efeito do reprocessamento por moldação por injeção é idêntico. Assim, e numa análise, generalista, é possível afirmar que:

- para a mesma composição, a ductilidade (alongamento à rotura) decresce com o aumento do número de ciclos de processamento;
- verifica-se um aumento dos valores da resistência à tracção e da rigidez à medida que os materiais são sujeitos a maiores ciclos de processamento;
- os materiais processados a temperaturas mais elevadas apresentam uma maior perda da ductilidade e a mesma composição há uma perda de ductilidade com o aumento da temperatura.

Como expectável, o comportamento mecânico do PEBD é distinto (Figura 4.41). No entanto, o tipo de dependência do reprocessamento é semelhante, com uma perda de ductilidade ao longo dos vários ciclos de injeção.

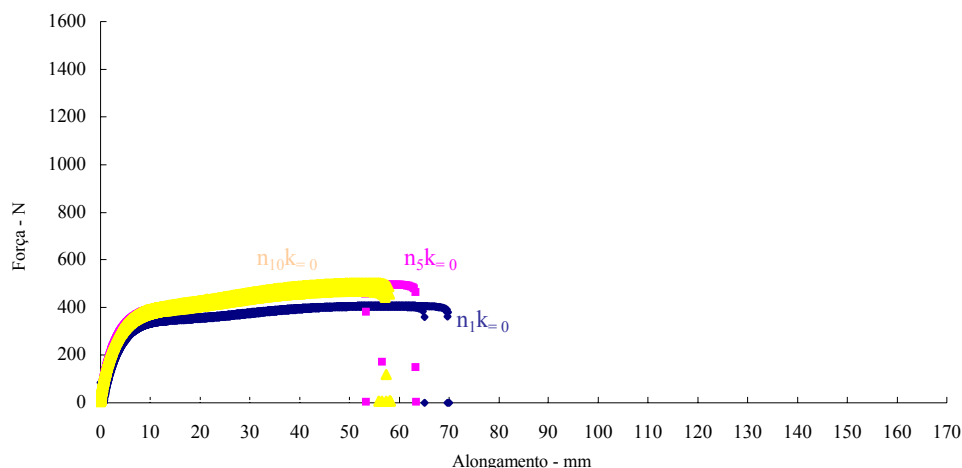


Figura 4.40 - Força vs alongamento - PEBD 2304

A perda de ductilidade observado para todos os materiais estudados está de acordo com o presumível aumento da reticulação inferido a partir da variação da fluidez com o reprocessamento (secção 4.2.1).

No entanto, os fenómenos de degradação termo-oxidativos [Mani et al. (1993)], potencialmente protagonizados pelo polietileno podem originar outro tipo de estruturas, como ligações duplas ou a quebra de cadeias com a formação de grupos carbonilo e carboxilo (secção 2.3), que contribuem igualmente para a redução da ductilidade do material.

A evolução das propriedades mecânicas ao longo dos ciclos de processamento, determinadas a partir das curvas tensão – deformação, pode ser observada nas tabelas e nos gráficos que se seguem.

Tabela 4.7 – Propriedades mecânicas - PEAD 7731

Ciclos	Propriedade % R	$\sigma$ (max)	$\epsilon$ (max)	F máx	F ced.	$\epsilon$ ced	E ( $\epsilon=1\%$ )	$\epsilon$ rot	Espessura (mm)	Largura (mm)
		(MPa)	(%)	(kN)	(kN)	(%)	(MPa)	(%)		
$n_1$	k=0	25,79 $\sigma = 0,43$	37,62 $\sigma = 1,63$	0,0675 $\sigma = 0,0375$	0,9983 $\sigma = 0,0242$	14,63 $\sigma = 0,57$	691,6 $\sigma = 46,9$	80,02 $\sigma = 0,25$	4,000 $\sigma = 0,001$	9,959 $\sigma = 0,001$
	k=0,5	26,76 $\sigma = 0,70$	25,18 $\sigma = 3,33$	0,0876 $\sigma = 0,0256$	1,0000 $\sigma = 0,03411$	14,85 $\sigma = 0,67$	684,3 $\sigma = 20,10$	78,30 $\sigma = 0,34$	3,97 $\sigma = 0,000$	9,931 $\sigma = 0,001$
$n_2$	k=0	25,57 $\sigma = 0,04$	52,55 $\sigma = 4,16$	0,0627 $\sigma = 0,0171$	0,9663 $\sigma = 0,0239$	13,08 $\sigma = 2,28$	664,8 $\sigma = 21,3$	98,06 $\sigma = 0,37$	3,96 $\sigma = 0,001$	10,005 $\sigma = 0,002$
	k=0,5	24,75 $\sigma = 0,86$	30,82 $\sigma = 8,40$	0,0656 $\sigma = 0,0163$	0,9756 $\sigma = 0,0069$	14,97 $\sigma = 0,31$	669,0 $\sigma = 21,3$	98,20 $\sigma = 0,31$	3,98 $\sigma = 0,002$	10,041 $\sigma = 0,007$
$n_3$	k=0	25,27 $\sigma = 0,48$	32,33 $\sigma = 6,01$	0,0471 $\sigma = 0,0391$	0,9948 $\sigma = 0,0242$	14,06 $\sigma = 1,86$	684,0 $\sigma = 25,2$	73,60 $\sigma = 0,11$	4,001 $\sigma = 0,000$	10,062 $\sigma = 0,001$

	k=0,5	<b>24,86</b> $\sigma = 0,03$	<b>23,01</b> $\sigma = 0,95$	<b>0,0731</b> $\sigma = 0,0269$	<b>0,9605</b> $\sigma = 0,0244$	<b>12,6</b> $\sigma = 2,25$	<b>644,7</b> $\sigma = 44,5$	<b>76,45</b> $\sigma = 0,20$	<b>3,980</b> $\sigma = 0,001$	<b>10,053</b> $\sigma = 0,001$
<b>n<sub>4</sub></b>	k=0	<b>26,36</b> $\sigma = 0,28$	<b>30,29</b> $\sigma = 5,80$	<b>0,0566</b> $\sigma = 0,0090$	<b>1,0380</b> $\sigma = 0,009$	<b>16,13</b> $\sigma = 1,53$	<b>693,6</b> $\sigma = 13,2$	<b>60,48</b> $\sigma = 0,21$	<b>3,965</b> $\sigma = 0,001$	<b>10,020</b> $\sigma = 0,001$
	k=0,5	<b>25,83</b> $\sigma = 0,29$	<b>29,78</b> $\sigma = 6,01$	<b>0,0854</b> $\sigma = 0,0217$	<b>0,9680</b> $\sigma = 0,0395$	<b>11,54</b> $\sigma = 2,888$	<b>695,2</b> $\sigma = 22,6$	<b>73,39</b> $\sigma = 0,27$	<b>3,990</b> $\sigma = 0,001$	<b>9,982</b> $\sigma = 0,001$
<b>n<sub>5</sub></b>	k=0	<b>28,77</b> $\sigma = 0,45$	<b>31,62</b> $\sigma = 2,84$	<b>0,0677</b> $\sigma = 0,0184$	<b>1,1140</b> $\sigma = 0,014$	<b>19,13</b> $\sigma = 0,86$	<b>732,9</b> $\sigma = 21,0$	<b>57,46</b> $\sigma = 0,20$	<b>3,952</b> $\sigma = 0,000$	<b>9,962</b> $\sigma = 0,001$
	k=0,5	<b>27,98</b> $\sigma = 0,23$	<b>30,75</b> $\sigma = 2,47$	<b>0,0831</b> $\sigma = 0,0201$	<b>1,089</b> $\sigma = 0,017$	<b>17,81</b> $\sigma = 1,97$	<b>723,0</b> $\sigma = 16,7$	<b>36,01</b> $\sigma = 0,12$	<b>3,975</b> $\sigma = 0,001$	<b>9,969</b> $\sigma = 0,001$
<b>n<sub>6</sub></b>	k=0	<b>31,92</b> $\sigma = 0,2301$	<b>28,70</b> $\sigma = 3,06$	<b>0,0712</b> $\sigma = 0,01474$	<b>1,2560</b> $\sigma = 0,0085$	<b>20,68</b> $\sigma = 0,7009$	<b>776,8</b> $\sigma = 49,17$	<b>45,14</b> $\sigma = 0,32$	<b>3,980</b> $\sigma = 0,002$	<b>9,970</b> $\sigma = 0,000$
	k=0,5	<b>31,52</b> $\sigma = 0,49$	<b>26,54</b> $\sigma = 2,69$	<b>0,0322</b> $\sigma = 0,0361$	<b>1,232</b> $\sigma = 0,005$	<b>21,1</b> $\sigma = 0,62$	<b>773,4</b> $\sigma = 27,7$	<b>45,64</b> $\sigma = 0,17$	<b>3,973</b> $\sigma = 0,002$	<b>9,977</b> $\sigma = 0,001$
<b>n<sub>7</sub></b>	k=0	<b>35,00</b> $\sigma = 0,51$	<b>22,88</b> $\sigma = 1,60$	<b>0,0913</b> $\sigma = 0,0249$	<b>1,377</b> $\sigma = 0,012$	<b>19,38</b> $\sigma = 0,68$	<b>840,2</b> $\sigma = 38,7$	<b>32,05</b> $\sigma = 0,08$	<b>3,939</b> $\sigma = 0,001$	<b>9,939</b> $\sigma = 0,001$
	k=0,5	<b>35,59</b> $\sigma = 0,12$	<b>21,27</b> $\sigma = 1,27$	<b>0,1184</b> $\sigma = 0,0333$	<b>1,395</b> $\sigma = 0,006$	<b>18,26</b> $\sigma = 0,01$	<b>878,4</b> $\sigma = 6,1$	<b>28,46</b> $\sigma = 0,03$	<b>3,960</b> $\sigma = 0,003$	<b>9,959</b> $\sigma = 0,001$
<b>n<sub>8</sub></b>	k=0	<b>37,69</b> $\sigma = 1,26$	<b>23,15</b> $\sigma = 1,62$	<b>0,1017</b> $\sigma = 0,0396$	<b>1,4670</b> $\sigma = 0,045$	<b>19,66</b> $\sigma = 0,90$	<b>869,5</b> $\sigma = 26,4$	<b>33,04</b> $\sigma = 0,13$	<b>3,899</b> $\sigma = 0,001$ 11	<b>9,891</b> $\sigma = 0,001$
	k=0,5	<b>35,58</b> $\sigma = 0,35$	<b>23,67</b> $\sigma = 0,32$	<b>0,0932</b> $\sigma = 0,0153$	<b>1,383</b> $\sigma = 0,022$	<b>20,11</b> $\sigma = 0,17$	<b>846,1</b> $\sigma = 29,9$	<b>30,252</b> $\sigma = 0,051$	<b>3,960</b> $\sigma = 0,001$	<b>9,921</b> $\sigma = 0,001$
<b>n<sub>9</sub></b>	k=0	<b>36,83</b> $\sigma = 0,77$	<b>22,61</b> $\sigma = 0,89$	<b>0,0855</b> $\sigma = 0,0153$	<b>1,4410</b> $\sigma = 0,035$	<b>19,29</b> $\sigma = 1,08$	<b>863,7</b> $\sigma = 18,1$	<b>32,80</b> $\sigma = 0,16$	<b>3,952</b> $\sigma = 0,001$	<b>9,891</b> $\sigma = 0,001$
	k=0,5	<b>37,40</b> $\sigma = 0,19$	<b>23,1</b> $\sigma = 0,71$	<b>0,0847</b> $\sigma = 0,0202$	<b>1,460</b> $\sigma = 0,010$	<b>19,91</b> $\sigma = 0,73$	<b>865,7</b> $\sigma = 26,6$	<b>30,19</b> $\sigma = 0,06$	<b>3,947</b> $\sigma = 0,001$	<b>9,939</b> $\sigma = 0,001$
<b>n<sub>10</sub></b>	k=0	<b>33,63</b> $\sigma = 1,87$	<b>21,49</b> $\sigma = 0,56$	<b>0,1076</b> $\sigma = 0,0257$	<b>1,3010</b> $\sigma = 0,074$	<b>18,04</b> $\sigma = 0,21$	<b>820,3</b> $\sigma = 14,0$	<b>36,81</b> $\sigma = 0,18$	<b>3,932</b> $\sigma = 0,000$	<b>9,860</b> $\sigma = 0,001$
	k=0,5	<b>38,72</b> $\sigma = 0,47$	<b>22,43</b> $\sigma = 1,00$	<b>0,1264</b> $\sigma = 0,0379$	<b>1,510</b> $\sigma = 0,019$	<b>19,68</b> $\sigma = 0,68$	<b>840,5</b> $\sigma = 13,5$	<b>29,20</b> $\sigma = 0,025$	<b>3,947</b> $\sigma = 0,004$	<b>9,934</b> $\sigma = 0,001$

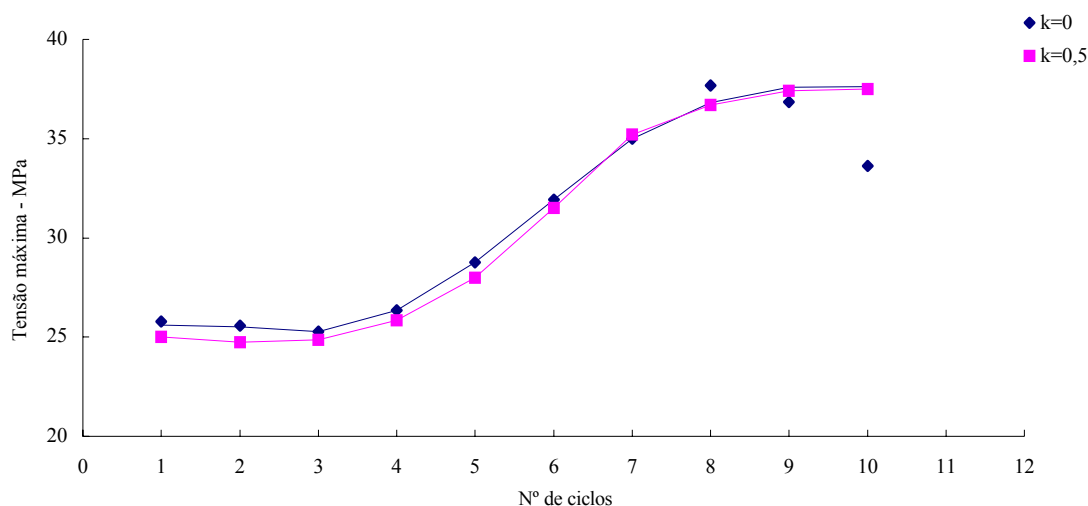


Figura 4.41 - Tensão máxima vs nº de ciclos de processamento - PEAD 7731

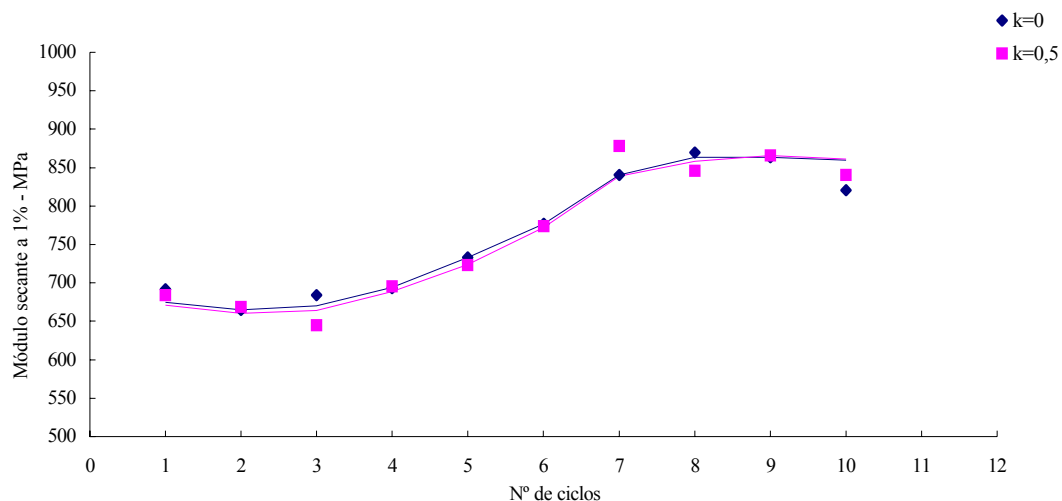
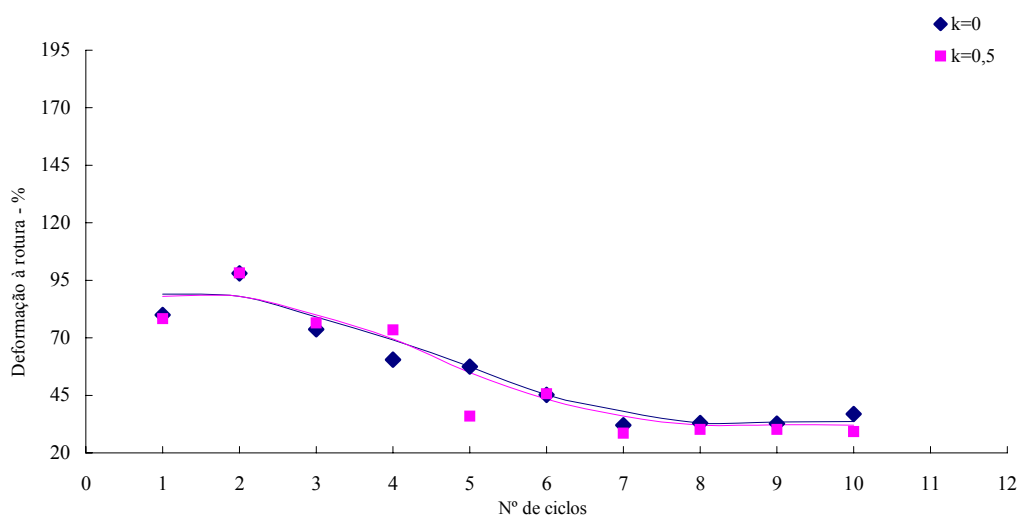
Figura 4.42 - Módulo secante ( $\epsilon=1\%$ ) vs nº de ciclos de processamento.- PEAD 7731

Figura 4.43 - Deformação à rotura vs nº de ciclos de processamento - PEAD 7731

Para este material, realizaram-se também ensaios a temperaturas de injeção elevadas. Os resultados apresentam-se na tabela 4.8 e figuras 4.44 a 4.46

Tabela 4.8 - Propriedades mecânicas PEAD 7731T (Temperaturas de injeção elevadas)

Propriedade		$\sigma$ (max) (MPa)	$\epsilon$ (max) (%)	F ( $\epsilon=1\%$ ) (kN)	F <sub>ced.</sub> (kN)	$\epsilon$ ced (%)	E( $\epsilon=1\%$ ) (MPa)	$\epsilon$ rot. (%)	Espessura (mm)	Largura (mm)
Ciclos	% R									
$n_1$	k=0	25,57 $\sigma = 0,12$	24,28 $\sigma = 0,63$	0,1473 $\sigma = 0,1200$	0,9613 $\sigma = 0,0172$	13,22 $\sigma = 1,15$	719,9 $\sigma = 117,6$	74,92 $\sigma = 62,92$	3,945 $\sigma = 0,01$	9,978 $\sigma = 0,0084$
	k=0,5	24,89 $\sigma = 0,25$	27,77 $\sigma = 0,55$	0,1239 $\sigma = 0,041$	0,9636 $\sigma = 0,0304$	16,48 $\sigma = 3,95$	693,3 $\sigma = 29,2$	69,47 $\sigma = 11,58$	4,010 $\sigma = 0,018$	10,001 $\sigma = 0,016$
$n_2$	k=0	25,94 $\sigma = 0,1542$	24,40 $\sigma = 0,7863$	0,1016 $\sigma = 0,1092$	0,9495 $\sigma = 0,1054$	14,34 $\sigma = 6,86$	757,8 $\sigma = 132,3$	71,48 $\sigma = 4,88$	3,948 $\sigma = 0,015$	9,965 $\sigma = 0,026$
	k=0,5	25,55 $\sigma = 0,25$	27,90 $\sigma = 1,37$	0,1804 $\sigma = 0,1258$	0,9787 $\sigma = 0,0200$	15,28 $\sigma = 2,88$	665,9 $\sigma = 119,7$	76,77 $\sigma = 11,39$	3,981 $\sigma = 0,010$	9,997 $\sigma = 0,022$
$n_3$	k=0	25,82 $\sigma = 0,18$	23,93 $\sigma = 1,12$	0,512 $\sigma = 0,0110$	1,0120 $\sigma = 0,223$	17,24 $\sigma = 3,36$	789,9 $\sigma = 55,5$	72,12 $\sigma = 11,69$	3,994 $\sigma = 0,004$	10,027 $\sigma = 0,036$
	k=0,5	26,18 $\sigma = 0,32$	26,19 $\sigma = 2,50$	0,1712 $\sigma = 0,0795$	1,0270 $\sigma = 0,0307$	17,90 $\sigma = 2,744$	648,2 $\sigma = 40,6$	63,06 $\sigma = 13,17$	4,011 $\sigma = 0,017$	10,001 $\sigma = 0,027$
$n_4$	k=0	27,26 $\sigma = 1,80$	24,59 $\sigma = 2,48$	0,1411 $\sigma = 0,1270$	1,0260 $\sigma = 0,033$	16,29 $\sigma = 3,46$	763,6 $\sigma = 150,8$	62,10 $\sigma = 14,75$	3,891 $\sigma = 0,222$	9,974 $\sigma = 0,038$
	k=0,5	26,67 $\sigma = 0,28$	25,26 $\sigma = 0,74$	0,3154 $\sigma = 0,1136$	1,0140 $\sigma = 0,0364$	14,13 $\sigma = 3,64$	545,20 $\sigma = 120,6$	70,08 $\sigma = 9,59$	3,990 $\sigma = 0,007$	9,994 $\sigma = 0,006$
$n_6$	k=0	27,43 $\sigma = 0,36$	24,91 $\sigma = 0,90$	0,0917 $\sigma = 0,0099$	1,0840 $\sigma = 0,0240$	19,37 $\sigma = 2,36$	774,8 $\sigma = 17,7$	68,44 $\sigma = 7,23$	4,010 $\sigma = 0,008$	9,979 $\sigma = 0,027$
	k=0,5	27,31 $\sigma = 0,34$	26,64 $\sigma = 0,81$	0,1702 $\sigma = 0,1170$	1,0770 $\sigma = 0,0080$	18,39 $\sigma = 0,86$	706,1 $\sigma = 109,8$	58,51 $\sigma = 3,32$	3,988 $\sigma = 0,006$	10,032 $\sigma = 0,0844$
$n_8$	k=0	27,44 $\sigma = 0,16$	26,06 $\sigma = 0,84$	0,1252 $\sigma = 0,0496$	1,0840 $\sigma = 0,0080$	19,45 $\sigma = 0,65$	793,4 $\sigma = 71,4$	60,36 $\sigma = 8,57$	3,995 $\sigma = 0,004$	9,981 $\sigma = 0,028$
	k=0,5	27,51 $\sigma = 0,131$	25,91 $\sigma = 0,7756$	0,1281 $\sigma = 0,0426$	1,0798 $\sigma = 0,0129$	19,148 $\sigma = 2,2154$	730,58 $\sigma = 27,9$	61,20 $\sigma = 13,96$	3,988 $\sigma = 0,017$	9,980 $\sigma = 0,016$
$n_{10}$	k=0	27,31 $\sigma = 0,33$	26,05 $\sigma = 0,93$	0,2633 $\sigma = 0,168$	0,8210 $\sigma = 0,4030$	11,1 $\sigma = 9,651$	639,2 $\sigma = 183,2$	54,35 $\sigma = 2,95$	3,975 $\sigma = 0,007$	9,970 $\sigma = 0,0141$
	k=0,5	26,88 $\sigma = 0,23$	26,89 $\sigma = 1,50$	0,1262 $\sigma = 0,018$	1,0580 $\sigma = 0,0144$	18,16 $\sigma = 0,658$	740,3 $\sigma = 32,5$	54,21 $\sigma = 2,68$	3,919 $\sigma = 0,001$	9,954 $\sigma = 0,001$

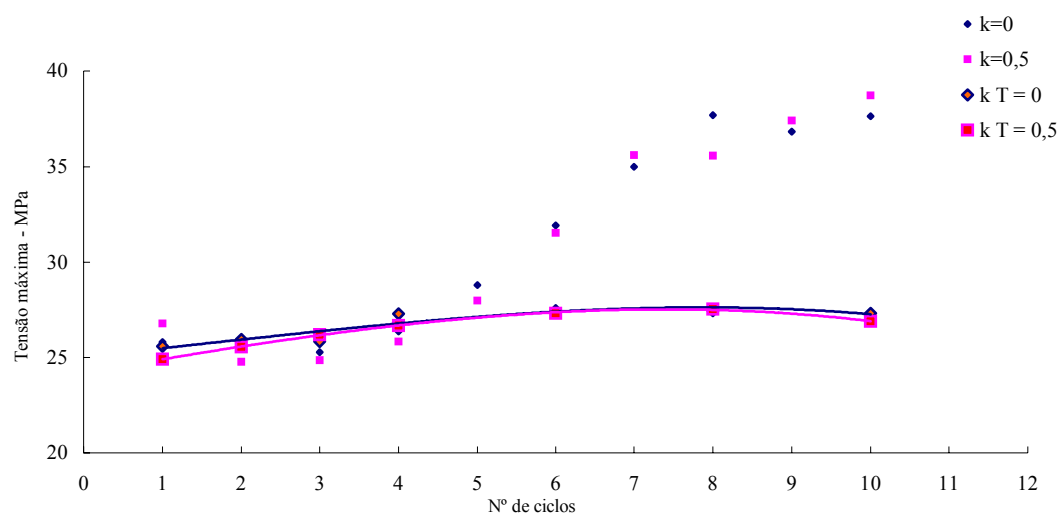


Figura 4.44 - Tensão máxima vs nº de ciclos de processamento - PEAD 7731T

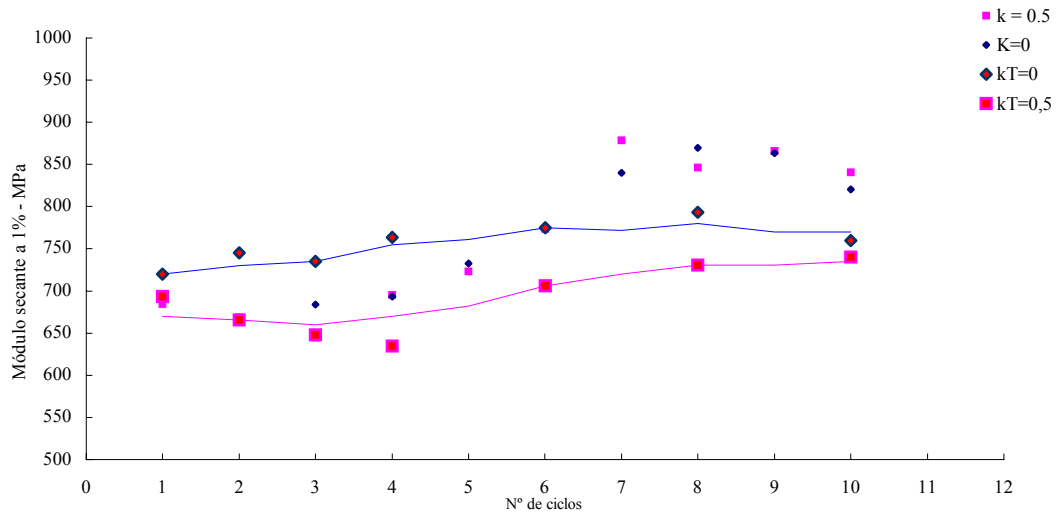


Figura 4.45 - Módulo secante ( $\epsilon=1\%$ ) vs nº de ciclos de processamento - PEAD 7731T

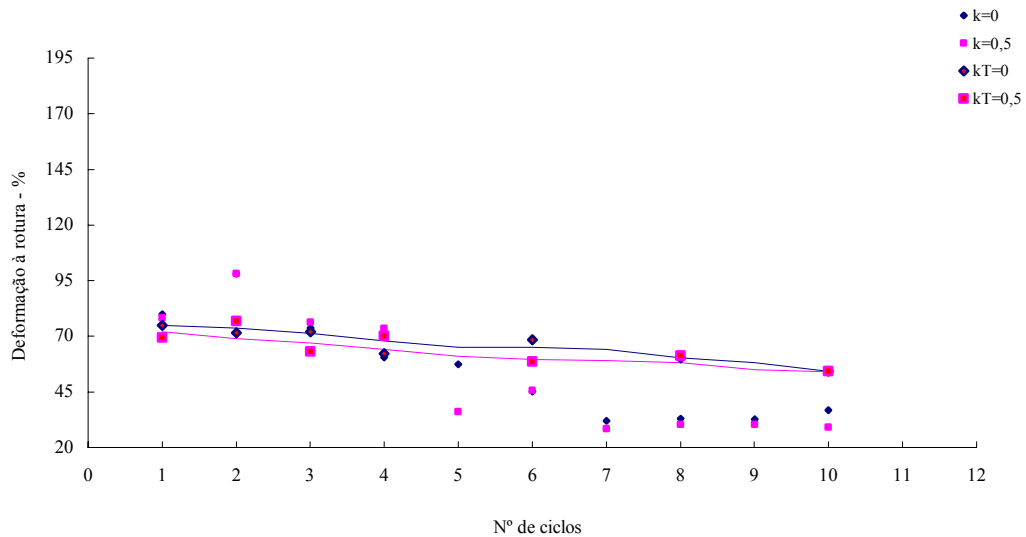


Figura 4.46 - Deformação à rotura vs nº de ciclos de processamento - PEAD 7731T

Para ambas as condições de moldação, a tensão máxima e o módulo secante a 1% de deformação crescem com o aumento do número de ciclos de reprocessamento, enquanto a deformação à rotura diminui. Este comportamento parece evidenciar como mecanismo predominante a reticulação, efeito que é mais pronunciado a temperaturas elevadas, estabilizando a partir do 6º ciclo.

Na tabela 4.9 e nas figuras 4.47, 4.48 e 4.49 estão representados os resultados dos ensaios de tracção para o PEAD 7625.

Tabela 4.9 - Propriedades mecânicas – PEAD 7625

Propriedade		$\sigma$ (max)	$\epsilon$ (max)	F ( $\epsilon=1\%$ )	Fced.	$\epsilon$ ced	E ( $\epsilon=1\%$ )	$\epsilon$ rot.	Espessura	Largura
Ciclos	% R	(MPa)	(%)	(kN)	(kN)	(%)	(MPa)	(%)	(mm)	(mm)
<b>n<sub>1</sub></b>	k = 0	<b>23,82</b> $\sigma = 0,47$	<b>15,89</b> $\sigma = 0,59$	<b>0,0744</b> $\sigma = 0,0521$	<b>0,9134</b> $\sigma = 0,0096$	<b>11,93</b> $\sigma = 0,86$	<b>685,0</b> $\sigma = 47,6$	<b>104,07</b> $\sigma = 0,58$	<b>3,886</b> $\sigma = 0,00$	<b>9,977</b> $\sigma = 0,002$
	k=0,5	<b>23,57</b> $\sigma = 0,19$	<b>16,15</b> $\sigma = 1,48$	<b>0,0186</b> $\sigma = 0,1515$	<b>0,9097</b> $\sigma = 0,0099$	<b>12,37</b> $\sigma = 1,46$	<b>655,8</b> $\sigma = 67,1$	<b>119,10</b> $\sigma = 0,96$	<b>3,919</b> $\sigma = 0,002$	<b>9,972</b> $\sigma = 0,002$
<b>n<sub>2</sub></b>	k = 0	<b>23,69</b> $\sigma = 0,21$	<b>15,85</b> $\sigma = 0,49$	<b>0,0768</b> $\sigma = 0,0336$	<b>0,9164</b> $\sigma = 0,0132$	<b>11,41</b> $\sigma = 1,377$	<b>661,1</b> $\sigma = 55,8$	<b>93,75</b> $\sigma = 0,17$	<b>3,939</b> $\sigma = 0,001$	<b>10,028</b> $\sigma = 0,002$
	k=0,5	<b>25,66</b> $\sigma = 0,43$	<b>15,42</b> $\sigma = 0,17$	<b>0,1020</b> $\sigma = 0,0133$	<b>0,9880</b> $\sigma = 0,0083$	<b>12,38</b> $\sigma = 0,87$	<b>724,0</b> $\sigma = 15,0$	<b>69,98</b> $\sigma = 0,08$	<b>3,874</b> $\sigma = 0,002$	<b>10,040</b> $\sigma = 0,0001$
<b>n<sub>3</sub></b>	k = 0	<b>24,35</b> $\sigma = 0,15$	<b>15,76</b> $\sigma = 0,84$	<b>0,0935</b> $\sigma = 0,0451$	<b>0,9388</b> $\sigma = 0,0034$	<b>11,26</b> $\sigma = 0,63$	<b>694,2</b> $\sigma = 4,2$	<b>91,168</b> $\sigma = 0,25$	<b>3,901</b> $\sigma = 0,001$	<b>10,061</b> $\sigma = 0,002$
	k=0,5	<b>26,51</b> $\sigma = 0,24$	<b>16,14</b> $\sigma = 0,75$	<b>0,0892</b> $\sigma = 0,0468$	<b>1,0370</b> $\sigma = 0,006$	<b>12,42</b> $\sigma = 0,51$	<b>753,7</b> $\sigma = 18,0$	<b>63,48</b> $\sigma = 0,16$	<b>3,919</b> $\sigma = 0,001$	<b>10,041</b> $\sigma = 0,003$
<b>n<sub>4</sub></b>	k = 0	<b>26,94</b> $\sigma = 0,33$	<b>17,71</b> $\sigma = 0,62$	<b>0,0830</b> $\sigma = 0,0390$	<b>1,0410</b> $\sigma = 0,013$	<b>13,39</b> $\sigma = 1,51$	<b>737,0</b> $\sigma = 28,6$	<b>60,80</b> $\sigma = 0,07$	<b>3,896</b> $\sigma = 0,001$	<b>10,051</b> $\sigma = 0,002$
	k=0,5	<b>28,68</b> $\sigma = 0,052$	<b>16,96</b> $\sigma = 0,1836$	<b>0,1319</b> $\sigma = 0,01098$	<b>1,1100</b> $\sigma = 0,00818$	<b>13,74</b> $\sigma = 0,7008$	<b>763,1</b> $\sigma = 24,3$	<b>52,014</b> $\sigma = 0,08$	<b>3,892</b> $\sigma = 0,001$	<b>9,987</b> $\sigma = 0,001$
<b>n<sub>5</sub></b>	k = 0	<b>27,99</b> $\sigma = 0,27$	<b>18,70</b> $\sigma = 0,24$	<b>0,0782</b> $\sigma = 0,0413$	<b>1,0740</b> $\sigma = 0,016$	<b>12,62</b> $\sigma = 0,94$	<b>749,1</b> $\sigma = 33,2$	<b>59,83</b> $\sigma = 0,04$	<b>3,891</b> $\sigma = 0,001$	<b>10,03</b> $\sigma = 0,0003$
	k=0,5	<b>30,14</b> $\sigma = 0,37$	<b>18,10</b> $\sigma = 0,66$	<b>0,0571</b> $\sigma = 0,0463$	<b>1,1560</b> $\sigma = 0,028$	<b>13,97</b> $\sigma = 2,57$	<b>826,7</b> $\sigma = 22,0$	<b>54,86</b> $\sigma = 0,10$	<b>3,904</b> $\sigma = 0,001$	<b>10,015</b> $\sigma = 0,001$
<b>n<sub>6</sub></b>	k = 0	<b>29,17</b> $\sigma = 0,29$	<b>18,71</b> $\sigma = 0,24$	<b>0,0738</b> $\sigma = 0,0631$	<b>1,1410</b> $\sigma = 0,013$	<b>15,62</b> $\sigma = 1,57$	<b>769,0</b> $\sigma = 9,3$	<b>49,74</b> $\sigma = 0,24$	<b>3,917</b> $\sigma = 0,001$	<b>10,051</b> $\sigma = 0,001$
	k=0,5	<b>30,47</b> $\sigma = 0,25$	<b>16,93</b> $\sigma = 0,10$	<b>0,0850</b> $\sigma = 0,0271$	<b>1,191</b> $\sigma = 0,013$	<b>15,08</b> $\sigma = 0,20$	<b>835,7</b> $\sigma = 11,0$	<b>45,04</b> $\sigma = 0,10$	<b>3,919</b> $\sigma = 0,001$	<b>10,043</b> $\sigma = 0,002$
<b>n<sub>7</sub></b>	k = 0	<b>30,40</b> $\sigma = 0,36$	<b>18,76</b> $\sigma = 0,31$	<b>0,0971</b> $\sigma = 0,0469$	<b>1,1800</b> $\sigma = 0,004$	<b>16,13</b> $\sigma = 0,36$	<b>794,8</b> $\sigma = 22,8$	<b>46,24</b> $\sigma = 0,03$	<b>3,904</b> $\sigma = 0,001$	<b>10,061</b> $\sigma = 0,004$
	k=0,5	<b>31,05</b> $\sigma = 0,21$	<b>17,56</b> $\sigma = 0,68$	<b>0,1074</b> $\sigma = 0,0272$	<b>1,2160</b> $\sigma = 0,013$	<b>15,25</b> $\sigma = 0,93$	<b>805,7</b> $\sigma = 20,3$	<b>41,63</b> $\sigma = 0,02$	<b>3,962</b> $\sigma = 0,001$	<b>9,939</b> $\sigma = 0,001$
<b>n<sub>8</sub></b>	k = 0	<b>30,42</b> $\sigma = 0,27$	<b>18,57</b> $\sigma = 0,13$	<b>0,0901</b> $\sigma = 0,0961$	<b>0,9813</b> $\sigma = 0,4669$	<b>16,11</b> $\sigma = 0,57$	<b>797,3</b> $\sigma = 56,6$	<b>46,18</b> $\sigma = 0,08$	<b>3,896</b> $\sigma = 0,001$	<b>10,041</b> $\sigma = 0,001$
	k=0,5	<b>31,44</b> $\sigma = 0,29$	<b>17,19</b> $\sigma = 0,30$	<b>0,0695</b> $\sigma = 0,0283$	<b>1,2160</b> $\sigma = 0,008$	<b>14,86</b> $\sigma = 0,46$	<b>856,9</b> $\sigma = 39,1$	<b>42,04</b> $\sigma = 0,08$	<b>3,899</b> $\sigma = 0,0001$	<b>9,911</b> $\sigma = 0,002$
<b>n<sub>9</sub></b>	k=0	<b>29,92</b> $\sigma = 0,25$	<b>18,27</b> $\sigma = 0,70$	<b>0,0750</b> $\sigma = 0,0541$	<b>1,1720</b> $\sigma = 0,004$	<b>15,67</b> $\sigma = 0,67$	<b>804,3</b> $\sigma = 19,8$	<b>46,50</b> $\sigma = 0,07$	<b>3,891</b> $\sigma = 0,001$	<b>10,013</b> $\sigma = 0,001$
	k=0,5	<b>31,29</b> $\sigma = 0,13$	<b>17,16</b> $\sigma = 0,31$	<b>0,1086</b> $\sigma = 0,0085$	<b>1,2050</b> $\sigma = 0,003$	<b>15,11</b> $\sigma = 0,12$	<b>846,7</b> $\sigma = 30,7$	<b>37,21</b> $\sigma = 0,03$	<b>3,874</b> $\sigma = 0,001$	<b>9,921</b> $\sigma = 0,002$
<b>n<sub>10</sub></b>	k=0	<b>29,75</b> $\sigma = 0,45$	<b>18,28</b> $\sigma = 0,93$	<b>0,0496</b> $\sigma = 0,0104$	<b>1,1540</b> $\sigma = 0,011$	<b>15,96</b> $\sigma = 0,43$	<b>808,0</b> $\sigma = 16,9$	<b>45,17</b> $\sigma = 0,06$	<b>3,874</b> $\sigma = 0,001$	<b>10,035</b> $\sigma = 0,002$
	k=0,5	<b>29,96</b> $\sigma = 0,17$	<b>17,18</b> $\sigma = 0,5657$	<b>0,0904</b> $\sigma = 0,03062$	<b>1,1630</b> $\sigma = 0,00424$	<b>14,47</b> $\sigma = 0,8768$	<b>809,9</b> $\sigma = 1,41$	<b>44,17</b> $\sigma = 0,23$	<b>3,887</b> $\sigma = 0,001$	<b>10,024</b> $\sigma = 0,001$



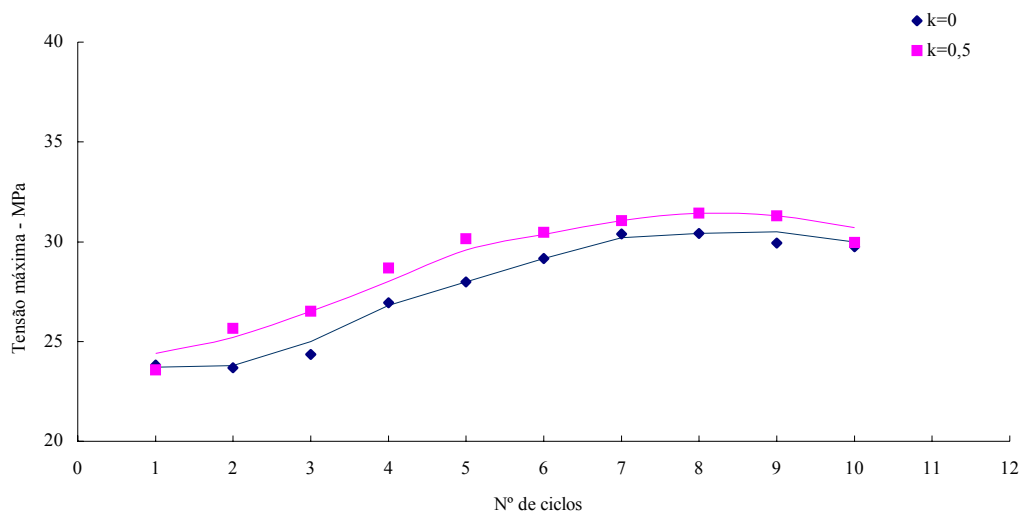


Figura 4.47 – Tensão máxima vs nº de ciclos de processamento - PEAD 7625

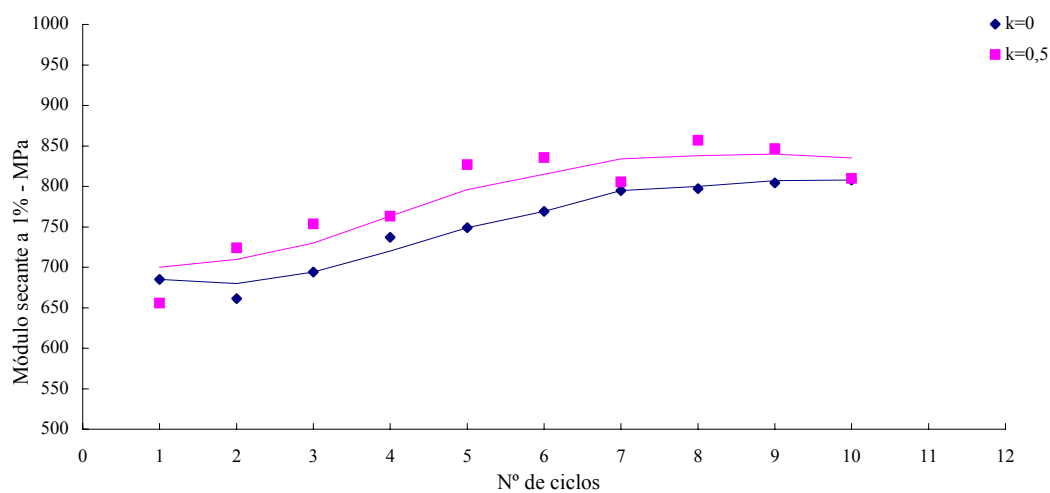


Figura 4.48 – Módulo secante ( $\epsilon=1\%$ ) vs nº de ciclos de processamento - PEAD 7625

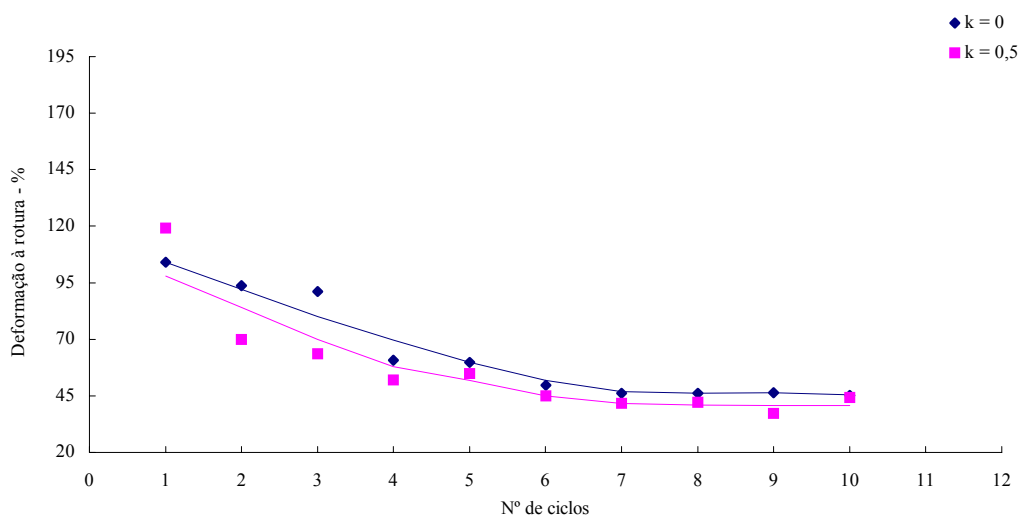


Figura 4.49 - Deformação à rotura vs nº de ciclos de processamento - PEAD 7625

O comportamento do PEAD 7625 é semelhante ao do material anterior, apenas com efeitos menos pronunciados.

Os resultados do comportamento à tracção do PEAD 3H634 apresentam-se na tabela 4.10 e graficamente nas figuras 4.50, 4.51 e 4.52.

Tabela 4.10 – Propriedades mecânicas – PEAD 3H634

Propriedade		$\sigma$ (max)	$\epsilon$ (max)	F ( $\epsilon=1\%$ )	Fced.	$\epsilon$ ced	E ( $\epsilon=1\%$ )	$\epsilon$ rot	Espessura	Largura
Ciclos	% R	(MPa)	(%)	(kN)	(kN)	(%)	(MPa)	(%)	(mm)	(mm)
n <sub>1</sub>	k=0	<b>23,30</b> $\sigma = 0,30$	<b>13,58</b> $\sigma = 0,20$	<b>0,0720</b> $\sigma = 0,0596$	<b>0,9903</b> $\sigma = 0,0063$	<b>10,77</b> $\sigma = 0,62$	<b>768,3</b> $\sigma = 19,8$	<b>209,183</b> $\sigma = 1,757$	<b>3,970</b> $\sigma = 0,0016$	<b>10,848</b> $\sigma = 0,0011$
	k=0,5	<b>25,42</b> $\sigma = 0,33$	<b>13,69</b> $\sigma = 0,07$	<b>0,0712</b> $\sigma = 0,0079$	<b>0,9845</b> $\sigma = 0,0018$	<b>11,08</b> $\sigma = 0,35$	<b>819,1</b> $\sigma = 35,5$	<b>189,158</b> $\sigma = 1,253$	<b>3,928</b> $\sigma = 0,0314$	<b>9,932</b> $\sigma = 0,055$
n <sub>2</sub>	k=0	<b>23,76</b> $\sigma = 1,20$	<b>13,94</b> $\sigma = 0,146$	<b>0,0398</b> $\sigma = 0,031$	<b>0,9852</b> $\sigma = 0,0066$	<b>11,41</b> $\sigma = 0,23$	<b>765,03</b> $\sigma = 27,91$	<b>180,919</b> $\sigma = 0,392$	<b>3,988</b> $\sigma = 0,0014$	<b>10,927</b> $\sigma = 0,0241$
	k=0,5	<b>25,25</b> $\sigma = 0,15$	<b>13,49</b> $\sigma = 0,53$	<b>0,9380</b> $\sigma = 0,0424$	<b>0,9706</b> $\sigma = 0,0113$	<b>10,00</b> $\sigma = 0,67$	<b>816,1</b> $\sigma = 17,2$	<b>197,471</b> $\sigma = 1,766$	<b>3,924</b> $\sigma = 0,001$	<b>9,949</b> $\sigma = 0,002$
n <sub>3</sub>	k=0	<b>23,44</b> $\sigma = 0,36$	<b>13,9</b> $\sigma = 0,18$	<b>0,1214</b> $\sigma = 0,052$	<b>0,9935</b> $\sigma = 0,0045$	<b>10,285</b> $\sigma = 0,26$	<b>740,0</b> $\sigma = 12,7$	<b>185,420</b> $\sigma = 0,511$	<b>3,962</b> $\sigma = 0,001$	<b>10,986</b> $\sigma = 0,003$
	k=0,5	<b>26,27</b> $\sigma = 0,14$	<b>13,49</b> $\sigma = 0,23$	<b>0,0667</b> $\sigma = 0,0448$	<b>1,021</b> $\sigma = 0,005$	<b>10,53</b> $\sigma = 0,33$	<b>864,4</b> $\sigma = 28,6$	<b>103,646</b> $\sigma = 0,265$	<b>3,942</b> $\sigma = 0,002$	<b>9,914</b> $\sigma = 0,001$
n <sub>4</sub>	k=0	<b>26,57</b> $\sigma = 0,21$	<b>13,41</b> $\sigma = 0,49$	<b>0,1202</b> $\sigma = 0,0307$	<b>1,035</b> $\sigma = 0,004$	<b>10,45</b> $\sigma = 0,32$	<b>795,6</b> $\sigma = 1,4$	<b>89,775</b> $\sigma = 0,220$	<b>3,947</b> $\sigma = 0,001$	<b>9,957</b> $\sigma = 0,001$
	k=0,5	<b>27,18</b> $\sigma = 0,17$	<b>13,11</b> $\sigma = 0,67$	<b>0,0839</b> $\sigma = 0,0285$	<b>1,0580</b> $\sigma = 0,005$	<b>10,28</b> $\sigma = 0,295$	<b>839,3</b> $\sigma = 23,3$	<b>80,931</b> $\sigma = 0,086$	<b>3,904</b> $\sigma = 0,001$	<b>10,005</b> $\sigma = 0,001$
n <sub>5</sub>	k=0	<b>25,04</b> $\sigma = 0,37$	<b>13,003</b> $\sigma = 0,6150$	<b>0,0509</b> $\sigma = 0,0168$	<b>1,074</b> $\sigma = 0,006$	<b>10,35</b> $\sigma = 0,46$	<b>808,0</b> $\sigma = 45,6$	<b>72,475</b> $\sigma = 0,054$	<b>3,981</b> $\sigma = 0,001$	<b>10,851</b> $\sigma = 0,008$
	k=0,5	<b>28,33</b> $\sigma = 0,25$	<b>13,47</b> $\sigma = 0,03$	<b>0,1261</b> $\sigma = 0,0152$	<b>1,104</b> $\sigma = 0,002$	<b>9,94</b> $\sigma = 0,06$	<b>871,8</b> $\sigma = 18,0$	<b>64,841</b> $\sigma = 0,179$	<b>3,942</b> $\sigma = 0,001$	<b>10,005</b> $\sigma = 0,001$
n <sub>6</sub>	k=0	<b>27,17</b> $\sigma = 1,12$	<b>13,36</b> $\sigma = 0,07$	<b>0,0918</b> $\sigma = 0,0392$	<b>1,106</b> $\sigma = 0,002$	<b>9,67</b> $\sigma = 0,81$	<b>871,3</b> $\sigma = 45,8$	<b>69,511</b> $\sigma = 0,104$	<b>3,957</b> $\sigma = 0,001$	<b>10,897</b> $\sigma = 0,019$
	k=0,5	<b>28,56</b> $\sigma = 0,46$	<b>13,62</b> $\sigma = 0,35$	<b>0,1326</b> $\sigma = 0,0748$	<b>1,117</b> $\sigma = 0,025$	<b>10,25</b> $\sigma = 0,76$	<b>874,0</b> $\sigma = 63,9$	<b>63,401</b> $\sigma = 0,366$	<b>3,884</b> $\sigma = 0,002$	<b>10,010</b> $\sigma = 0,002$
n <sub>7</sub>	k=0	<b>29,31</b> $\sigma = 0,27$	<b>13,45</b> $\sigma = 0,27$	<b>0,0840</b> $\sigma = 0,0371$	<b>1,132</b> $\sigma = 0,005$	<b>9,91</b> $\sigma = 0,60$	<b>916,3</b> $\sigma = 9,9$	<b>62,696</b> $\sigma = 0,115$	<b>3,874</b> $\sigma = 0,003$	<b>9,967</b> $\sigma = 0,001$
	k=0,5	<b>29,80</b> $\sigma = 0,12$	<b>13,84</b> $\sigma = 0,25$	<b>0,0969</b> $\sigma = 0,0244$	<b>1,148</b> $\sigma = 0,004$	<b>10,04</b> $\sigma = 0,20$	<b>916,9</b> $\sigma = 31,2$	<b>58,420</b> $\sigma = 0,164$	<b>3,950</b> $\sigma = 0,001$	<b>9,850</b> $\sigma = 0,001$
n <sub>8</sub>	k=0	<b>29,97</b> $\sigma = 0,12$	<b>13,37</b> $\sigma = 0,09$	<b>0,0802</b> $\sigma = 0,0293$	<b>1,162</b> $\sigma = 0,10$	<b>10,33</b> $\sigma = 0,09$	<b>941,0</b> $\sigma = 35,5$	<b>59,369</b> $\sigma = 0,002$	<b>3,925</b> $\sigma = 0,023$	<b>9,944</b> $\sigma = 0,015$
	k=0,5	<b>29,36</b> $\sigma = 0,53$	<b>13,79</b> $\sigma = 0,34$	<b>0,0678</b> $\sigma = 0,0396$	<b>1,142</b> $\sigma = 0,019$	<b>10,89</b> $\sigma = 0,73$	<b>912,5</b> $\sigma = 9,3$	<b>54,525</b> $\sigma = 0,153$	<b>3,919</b> $\sigma = 0,001$	<b>9,990</b> $\sigma = 0,003$
n <sub>9</sub>	k=0	<b>30,28</b> $\sigma = 0,26$	<b>13,7</b> $\sigma = 0,08$	<b>0,1086</b> $\sigma = 0,0191$	<b>1,169</b> $\sigma = 0,012$	<b>10,40</b> $\sigma = 0,58$	<b>923,7</b> $\sigma = 9,3$	<b>54,144</b> $\sigma = 0,049$	<b>3,924</b> $\sigma = 0,001$	<b>9,873</b> $\sigma = 0,002$
	k=0,5	<b>29,74</b> $\sigma = 0,14$	<b>14,02</b> $\sigma = 0,74$	<b>0,1165</b> $\sigma = 0,0267$	<b>1,164</b> $\sigma = 0,008$	<b>10,42</b> $\sigma = 0,14$	<b>903,3</b> $\sigma = 53,0$	<b>56,981</b> $\sigma = 0,185$	<b>3,970</b> $\sigma = 0,001$	<b>9,992</b> $\sigma = 0,001$
n <sub>10</sub>	k=0	<b>30,49</b> $\sigma = 0,32$	<b>13,58</b> $\sigma = 0,07$	<b>0,0996</b> $\sigma = 0,0335$	<b>1,167</b> $\sigma = 0,002$	<b>10,30</b> $\sigma = 0,20$	<b>970,1</b> $\sigma = 34,3$	<b>58,987</b> $\sigma = 0,168$	<b>3,899</b> $\sigma = 0,009$	<b>9,942</b> $\sigma = 0,001$
	k=0,5	<b>30,10</b> $\sigma = 0,22$	<b>13,63</b> $\sigma = 0,13$	<b>0,1144</b> $\sigma = 0,0328$	<b>1,165</b> $\sigma = 0,011$	<b>9,56</b> $\sigma = 0,38$	<b>922,0</b> $\sigma = 11,0$	<b>53,693</b> $\sigma = 0,044$	<b>3,950</b> $\sigma = 0,004$	<b>9,967</b> $\sigma = 0,001$

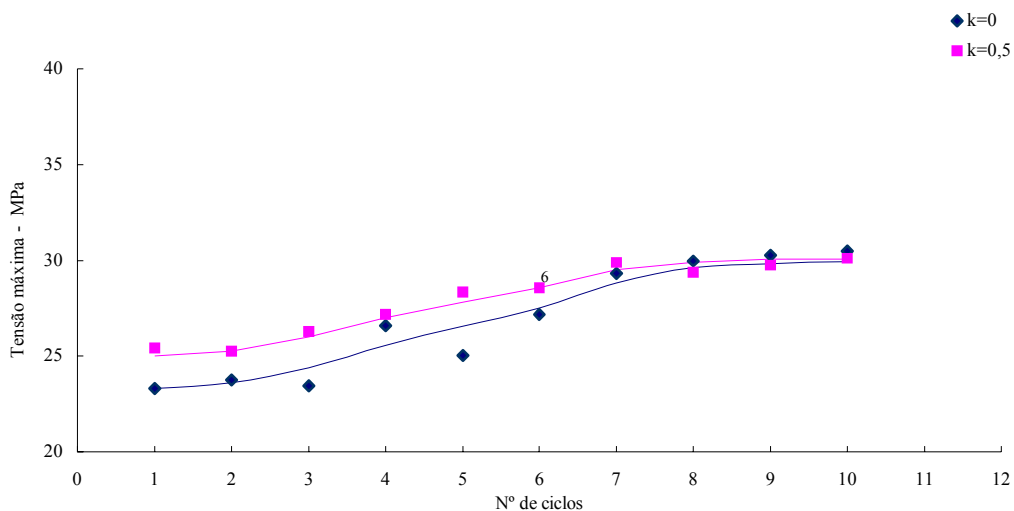


Figura 4.50 – Tensão máxima vs nº de ciclos de processamento - PEAD 3H634

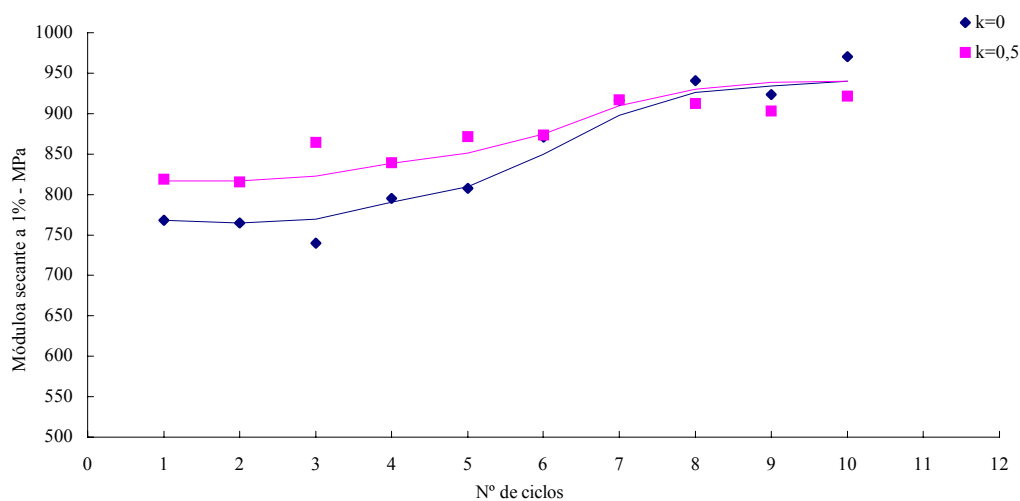


Figura 4.51 – Módulo secante ( $\epsilon=1\%$ ) vs nº de ciclos de processamento - PEAD 3H634

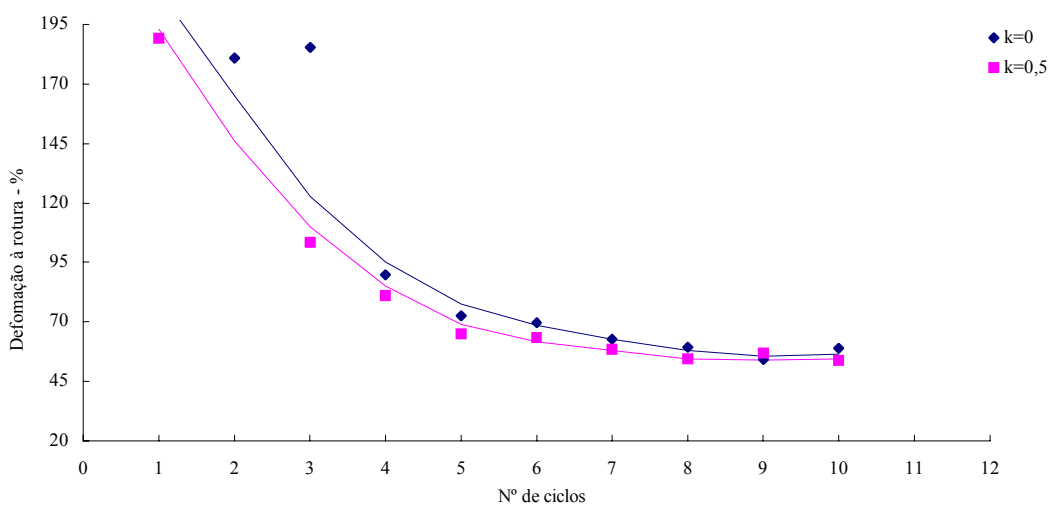


Figura 4.52 - Deformação à rotura vs nº de ciclos de processamento - PEAD 3H634

O comportamento à tracção do PEAD 3H634 é semelhante ao comportamento dos dois materiais analisadas anteriormente, porém são menos pronunciados os efeitos no caso da tensão máxima e do módulo secante. Neste material é mais acentuado o decréscimo da deformação à rotura.

Os vários materiais estudados são apresentados por uma sequência correspondente à sua massa molecular (sendo PEAD 7731 o que tem maior valor). Por isso, o facto de a variação das propriedades mecânicas ser cada vez menor na sequência de materiais apresentados nesta secção, revela a menor sensibilidade aos efeitos do reprocessamento por parte dos polímeros com massa molecular mais baixa (maiores valores do MFI). Na tabela 4.11 e figuras 4.53, 4.54 e 4.55 apresentam-se os resultados dos ensaios à tracção do PEAD 9089U.

Tabela 4.11 - Propriedades mecânicas – PEAD 9089U

Propriedade		$\sigma$ (max)	$\epsilon$ (max)	F ( $\epsilon=1\%$ )	F <sub>ced</sub> ,	$\epsilon$ <sub>ced</sub>	E ( $\epsilon=1\%$ )	$\epsilon$ <sub>rot</sub> ,	Espessura	Largura
Ciclos	% R	(MPa)	(%)	(kN)	(kN)	(%)	(MPa)	(%)	(mm)	(mm)
n <sub>1</sub>	k=0	25,73 $\sigma=0,06$	13,24 $\sigma=0,22$	0,0829 $\sigma=0,0427$	0,9331 $\sigma=0,0059$	10,5 $\sigma=0,57$	802,1 $\sigma=1,9$	142,22 $\sigma=0,52$	3,871 $\sigma=0,001$	9,784 $\sigma=0,001$
	k=0,5	25,83 $\sigma=0,12$	13,22 $\sigma=0,16$	0,0751 $\sigma=0,317$	0,9686 $\sigma=0,0080$	10,150 $\sigma=0,223$	858,4 $\sigma=39,8$	112,76 $\sigma=0,31$	3,871 $\sigma=0,001$	9,774 $\sigma=0,000$
n <sub>2</sub>	k=0	24,90 $\sigma=0,04$	13,37 $\sigma=0,13$	0,1189 $\sigma=0,0129$	0,9330 $\sigma=0,0022$	10,220 $\sigma=0,222$	792,1 $\sigma=27,2$	139,11 $\sigma=0,77$	3,871 $\sigma=0,002$	9,774 $\sigma=0,001$
	k=0,5	24,58 $\sigma=0,08$	13,25 $\sigma=0,12$	0,0596 $\sigma=0,0362$	0,9328 $\sigma=0,0036$	10,54 $\sigma=0,45$	811,7 $\sigma=35,0$	127,06 $\sigma=0,38$	3,922 $\sigma=0,003$	9,781 $\sigma=0,001$
n <sub>3</sub>	k=0	24,60 $\sigma=0,20$	13,28 $\sigma=0,12$	0,068 $\sigma=0,0335$	0,9333 $\sigma=0,0034$	10,50 $\sigma=0,17$	794,8 $\sigma=16,9$	122,79 $\sigma=0,27$	3,920 $\sigma=0,002$	9,820 $\sigma=0,000$
	k=0,5	24,44 $\sigma=0,02$	13,00 $\sigma=0,17$	0,0705 $\sigma=0,0383$	0,9238 $\sigma=0,0047$	10,28 $\sigma=0,05$	764,7 $\sigma=31,2$	135,49 $\sigma=0,27$	3,802 $\sigma=0,186$	9,769 $\sigma=0,016$
n <sub>4</sub>	k=0	24,95 $\sigma=0,05$	13,17 $\sigma=0,00$	0,0423 $\sigma=0,0409$	0,9345 $\sigma=0,0010$	10,89 $\sigma=0,16$	808,9 $\sigma=43,3$	139,32 $\sigma=0,47$	3,871 $\sigma=0,001$	9,751 $\sigma=0,003$
	k=0,5	24,81 $\sigma=0,15$	13,11 $\sigma=0,44$	0,0746 $\sigma=0,0155$	0,9370 $\sigma=0,0059$	9,766 $\sigma=1,005$	791,9 $\sigma=40,8$	142,93 $\sigma=0,77$	3,927 $\sigma=0,001$	9,779 $\sigma=0,000$
n <sub>5</sub>	k=0	24,70 $\sigma=0,15$	13,29 $\sigma=0,18$	0,0288 $\sigma=0,010$	0,9337 $\sigma=0,0019$	10,51 $\sigma=0,37$	801,0 $\sigma=55,8$	140,25 $\sigma=0,16$	3,929 $\sigma=0,002$	9,761 $\sigma=0,001$
	k=0,5	24,88 $\sigma=0,2941$	13,125 $\sigma=0,1318$	0,0730 $\sigma=0,0294$	0,9377 $\sigma=0,0211$	97,123 $\sigma=1,0866$	815,6 $\sigma=37,661$	118,39 $\sigma=0,51$	3,904 $\sigma=0,001$	9,764 $\sigma=0,001$
n <sub>6</sub>	k=0	25,41 $\sigma=0,25$	13,15 $\sigma=0,26$	0,0922 $\sigma=0,0203$	0,9229 $\sigma=0,0050$	10,42 $\sigma=0,17$	759,1 $\sigma=19,0$	134,75 $\sigma=0,50$	3,909 $\sigma=0,002$	9,799 $\sigma=0,001$
	k=0,5	24,82 $\sigma=0,18$	13,28 $\sigma=0,10$	0,0925 $\sigma=0,0189$	0,9408 $\sigma=0,007$	10,46 $\sigma=0,42$	795,6 $\sigma=10,1$	125,69 $\sigma=0,77$	3,876 $\sigma=0,001$	9,789 $\sigma=0,001$
n <sub>7</sub>	k=0	24,64 $\sigma=0,17$	13,34 $\sigma=0,12$	0,0558 $\sigma=0,0237$	0,9304 $\sigma=0,0070$	10,53 $\sigma=0,05$	821,2 $\sigma=14,1$	144,17 $\sigma=0,81$	3,889 $\sigma=0,003$	9,799 $\sigma=0,001$
	k=0,5	24,68 $\sigma=0,0021$	13,11 $\sigma=0,12$	0,0691 $\sigma=0,0210$	0,9415 $\sigma=0,0037$	10,30 $\sigma=0,09$	799,3 $\sigma=17,3$	129,98 $\sigma=0,81$	3,945 $\sigma=0,001$	9,787 $\sigma=0,002$
n <sub>8</sub>	k=0	24,69 $\sigma=0,02$	13,07 $\sigma=0,06$	0,0858 $\sigma=0,0002$	0,9302 $\sigma=0,0028$	10,13 $\sigma=0,336$	816,4 $\sigma=2,5$	154,81 $\sigma=1,25$	3,871 $\sigma=0,004$	9,815 $\sigma=0,004$
	k=0,5	18,64 $\sigma=0,22$	16,57 $\sigma=0,12$	0,0595 $\sigma=0,0066$	0,6996 $\sigma=0,0115$	11,85 $\sigma=0,55$	512,7 $\sigma=8,5$	102,91 $\sigma=0,57$	3,881 $\sigma=0,004$	9,784 $\sigma=0,003$
n <sub>9</sub>	k=0	25,02 $\sigma=0,11$	13,31 $\sigma=0,12$	0,0995 $\sigma=0,0277$	0,9318 $\sigma=0,0167$	9,714 $\sigma=1,309$	789,2 $\sigma=0,6$	134,51 $\sigma=0,90$	3,866 $\sigma=0,001$	9,779 $\sigma=0,001$
	k=0,5	20,66 $\sigma=1,23$	15,24 $\sigma=0,47$	0,0819 $\sigma=0,0215$	0,7742 $\sigma=0,0531$	10,53 $\sigma=0,934$	611,1 $\sigma=48,9$	114,23 $\sigma=0,59$	3,894 $\sigma=0,002$	9,787 $\sigma=0,001$
n <sub>10</sub>	k=0	27,16 $\sigma=0,06$	11,99 $\sigma=0,26$	0,1035 $\sigma=0,0270$	1,0110 $\sigma=0,008$	9,444 $\sigma=0,785$	895,7 $\sigma=6,0$	111,53 $\sigma=0,01$	3,861 $\sigma=0,000$	9,680 $\sigma=0,003$
	k=0,5	21,64 $\sigma=0,15$	15,11 $\sigma=0,20$	0,0662 $\sigma=0,0105$	0,8135 $\sigma=0,0067$	11,23 $\sigma=0,62$	623,9 $\sigma=24,1$	113,81 $\sigma=0,01$	3,899 $\sigma=0,004$	9,761 $\sigma=0,013$

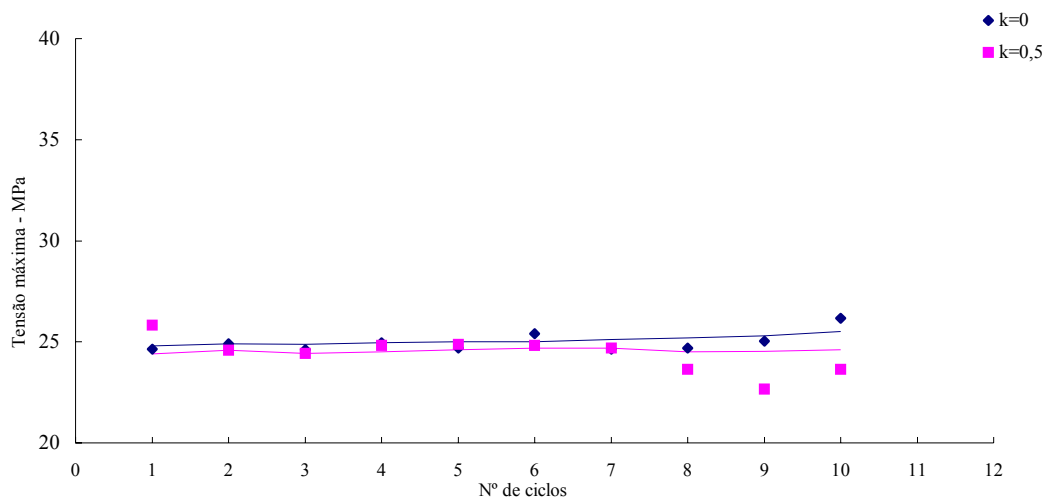


Figura 4.53 – Tensão máxima vs nº de ciclos de processamento - PEAD 9089U

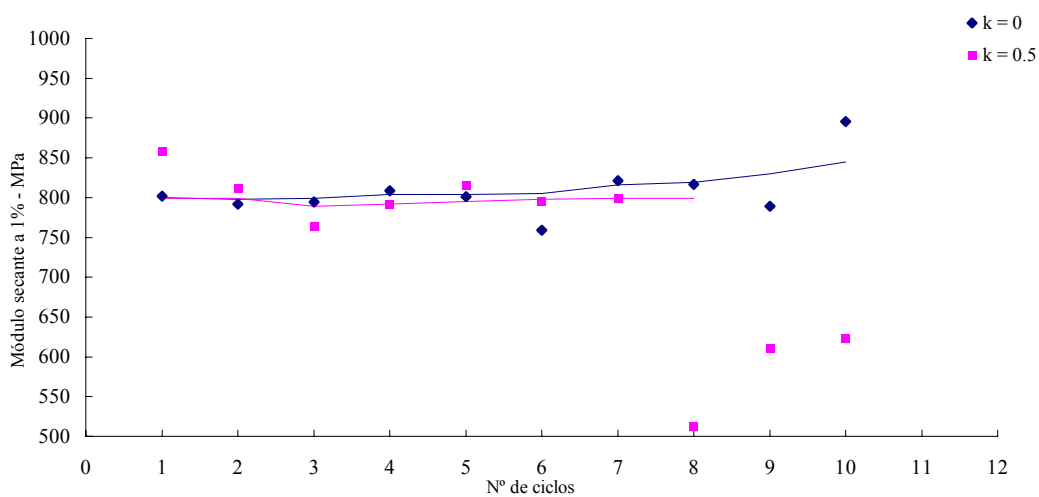


Figura 4.54 – Módulo secante ( $\epsilon=1\%$ ) vs nº de ciclos de processamento - PEAD 9089U

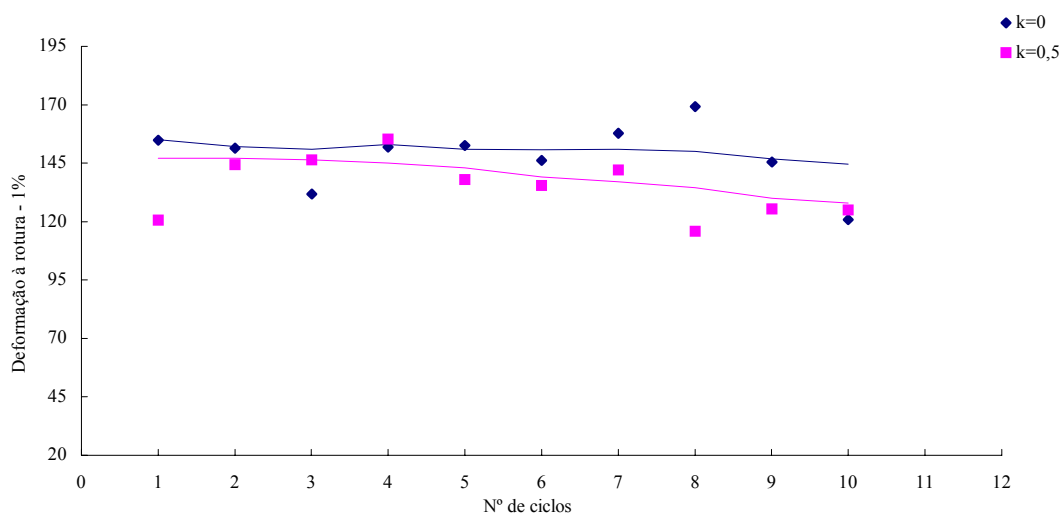


Figura 4.55 - Deformação à rotura vs nº de ciclos de processamento - PEAD 9089U

Os valores obtidos para as mesmas propriedades mecânicas em ensaios efectuados a temperaturas de injeção elevadas para o PEAD 9089U encontram-se na tabela 4.12.

Tabela 4.12 – Propriedades mecânicas – PEAD 9089UT

Propriedade		$\sigma$ (max)	$\varepsilon$ (max)	F ( $\varepsilon=1\%$ )	Fced.	sced	E ( $\varepsilon=1\%$ )	erot.	Espessura	Largura
Ciclos % R		(MPa)	(%)	(kN)	(kN)	(%)	(MPa)	(%)	(mm)	(mm)
$n_1$	k = 0	25,07 $\sigma = 1,09$	13,75 $\sigma = 0,56$	0,127 $\sigma = 0,030$	0,960 $\sigma = 0,011$	10,12 $\sigma = 0,414$	850,4 $\sigma = 55,6$	97,66 $\sigma = 3,00$	3,978 $\sigma = 0,012$	9,940 $\sigma = 0,412$
	k = 0,5	24,04 $\sigma = 0,26$	13,48 $\sigma = 0,31$	0,144 $\sigma = 0,036$	0,907 $\sigma = 0,015$	7,78 $\sigma = 0,52$	799,8 $\sigma = 48,2$	100,08 $\sigma = 3,45$	3,977 $\sigma = 0,006$	9,887 $\sigma = 0,070$
$n_2$	k = 0	25,15 $\sigma = 0,25$	13,25 $\sigma = 0,48$	0,385 $\sigma = 0,169$	0,975 $\sigma = 0,008$	8,19 $\sigma = 0,65$	606,6 $\sigma = 189,6$	104,76 $\sigma = 18,18$	3,980 $\sigma = 0,005$	9,908 $\sigma = 0,053$
	k = 0,5	23,77 $\sigma = 0,32$	13,39 $\sigma = 0,39$	0,211 $\sigma = 0,110$	0,901 $\sigma = 0,008$	7,72 $\sigma = 0,72$	718,2 $\sigma = 113,8$	103,80 $\sigma = 6,45$	3,977 $\sigma = 0,006$	9,877 $\sigma = 0,012$
$n_3$	k = 0	24,63 $\sigma = 0,49$	12,75 $\sigma = 0,14$	0,295 $\sigma = 0,16$	0,952 $\sigma = 0,021$	8,38 $\sigma = 0,60$	674,4 $\sigma = 184,3$	114,90 $\sigma = 7,40$	3,975 $\sigma = 0,009$	9,880 $\sigma = 0,004$
	k = 0,5	24,14 $\sigma = 0,22$	14,15 $\sigma = 0,55$	0,256 $\sigma = 0,102$	0,917 $\sigma = 0,011$	7,51 $\sigma = 0,37$	693,8 $\sigma = 98,7$	95,67 $\sigma = 4,04$	3,977 $\sigma = 0,009$	9,89 $\sigma = 0,005$
$n_4$	k = 0	24,29 $\sigma = 0,41$	13,10 $\sigma = 0,06$	0,128 $\sigma = 0,005$	0,929 $\sigma = 0,012$	7,93 $\sigma = 0,2664$	829,6 $\sigma = 12,6$	107,80 $\sigma = 8,5218$	3,980 $\sigma = 0,0029$	9,975 $\sigma = 0,024$
	k = 0,5	24,73 $\sigma = 0,11$	13,21 $\sigma = 0,17$	0,161 $\sigma = 0,075$	0,932 $\sigma = 0,006$	7,51 $\sigma = 0,47$	818,3 $\sigma = 87,9$	97,45 $\sigma = 4,77$	3,958 $\sigma = 0,017$	9,936 $\sigma = 0,003$
$n_6$	k = 0	24,41 $\sigma = 0,15$	13,35 $\sigma = 0,31$	0,208 $\sigma = 0,124$	0,935 $\sigma = 0,009$	8,02 $\sigma = 0,56$	759,5 $\sigma = 136,84$	112,18 $\sigma = 17,73$	3,955 $\sigma = 0,005$	9,957 $\sigma = 0,006$
	k = 0,5	24,00 $\sigma = 0,36$	14,28 $\sigma = 0,80$	0,198 $\sigma = 0,113$	0,909 $\sigma = 0,007$	7,70 $\sigma = 0,24$	735,0 $\sigma = 146,7$	94,95 $\sigma = 2,97$	3,970 $\sigma = 0,027$	9,880 $\sigma = 0,027$
$n_8$	k = 0	24,45 $\sigma = 5,54$	13,03 $\sigma = 0,38$	0,342 $\sigma = 0,155$	0,922 $\sigma = 0,030$	7,20 $\sigma = 0,89$	594,5 $\sigma = 133,0$	95,74 $\sigma = 9,46$	3,976 $\sigma = 0,006$	9,990 $\sigma = 0,010$
	k = 0,5	24,72 $\sigma = 0,33$	13,23 $\sigma = 0,18$	0,184 $\sigma = 0,082$	0,930 $\sigma = 0,021$	7,46 $\sigma = 0,89$	789,5 $\sigma = 93,0$	97,35 $\sigma = 1,98$	3,967 $\sigma = 0,023$	9,943 $\sigma = 0,040$
$n_{10}$	k = 0	24,83 $\sigma = 0,32$	12,91 $\sigma = 0,35$	0,376 $\sigma = 0,205$	0,944 $\sigma = 0,019$	7,05 $\sigma = 1,34$	647,8 $\sigma = 229,5$	96,51 $\sigma = 2,22$	3,963 $\sigma = 0,006$	9,867 $\sigma = 0,012$
	k = 0,5	24,93 $\sigma = 0,45$	13,19 $\sigma = 0,34$	0,305 $\sigma = 0,098$	0,944 $\sigma = 0,013$	6,94 $\sigma = 0,56$	684,8 $\sigma = 122,0$	130,5 $\sigma = 73,2$	3,970 $\sigma = 0,017$	9,960 $\sigma = 0,020$

T - Temperaturas de injeção elevada

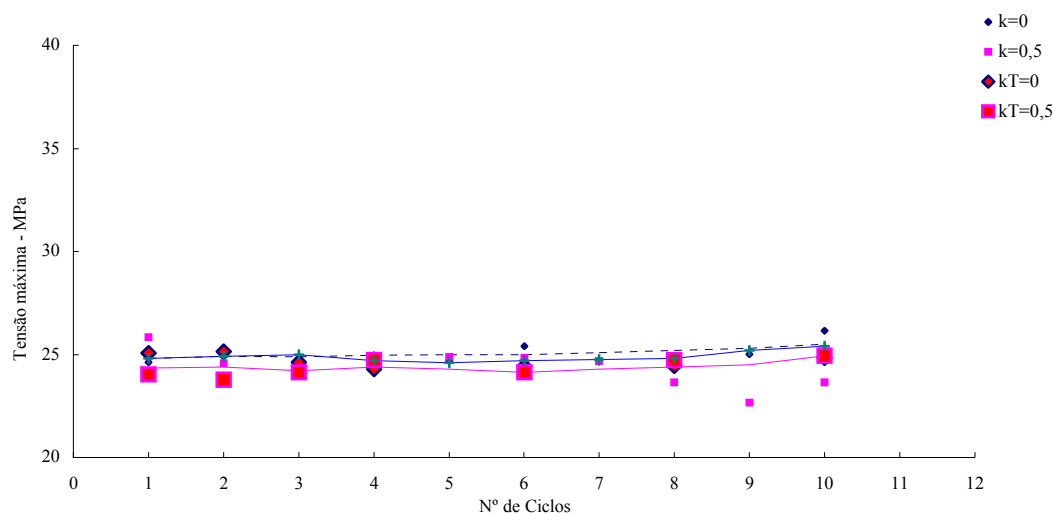


Figura 4.56 – Tensão máxima vs nº de ciclos de processamento - PEAD 9089UT

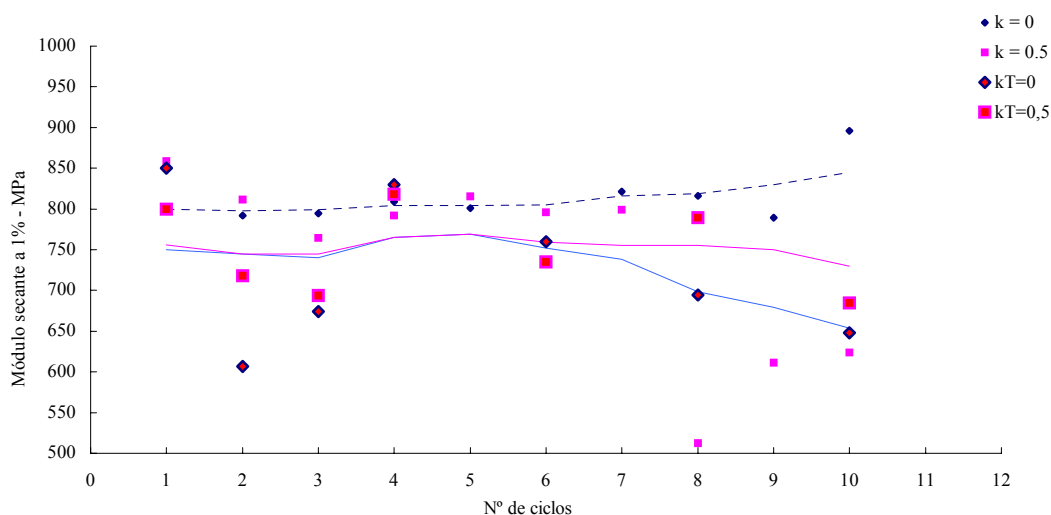


Figura 4.57 – Módulo secante ( $\epsilon=1\%$ ) vs nº de ciclos de processamento - PEAD 9089U T

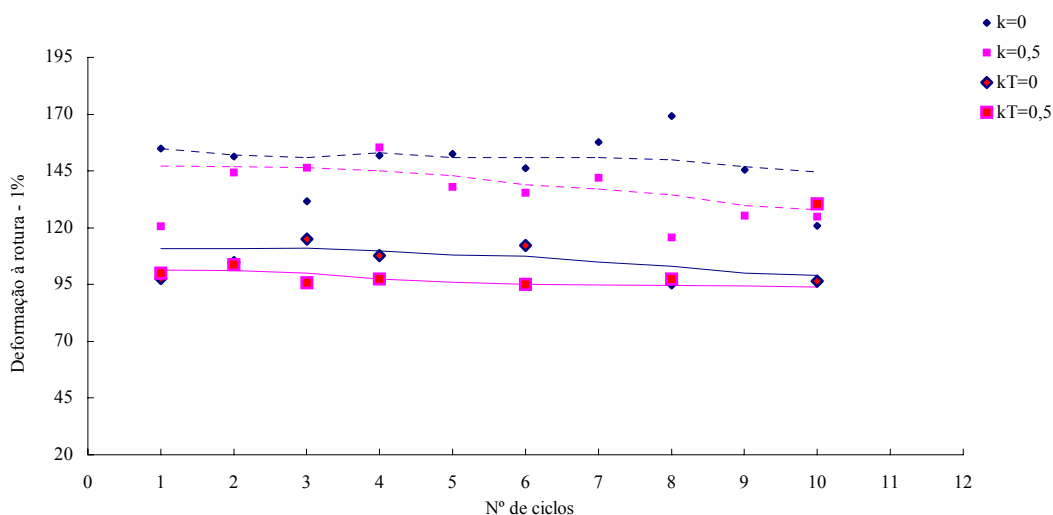


Figura 4.58 - Deformação à rotura vs nº de ciclos de processamento - PEAD 9089U T

A variação das propriedades mecânicas do PEAD 9089U são muito pouco pronunciadas, apresentando em alguns casos valores muito semelhantes ao longo dos 10 ciclos de injeção. De facto, e como referido, os materiais de menor peso molecular são menos sensíveis aos efeitos do reproprocessamento.

A variação das propriedades mecânicas de um PEAD reciclado pode observar-se na tabela 4.13 e graficamente nas figuras 4.59, 4.60 e 4.61.

Tabela 4.13 – Propriedades mecânicas - PEAD recuperado

Propriedade Ciclos	$\sigma$ (max) (MPa)	$\epsilon$ (max) (%)	F ( $\epsilon=1\%$ ) (kN)	F <sub>ced.</sub> (kN)	$\epsilon_{ced}$ (%)	E ( $\epsilon=1\%$ ) (MPa)	$\epsilon_{rot}$ (%)	Espessura (mm)	Largura (mm)
<b>n<sub>1</sub></b>	<b>23,10</b> $\sigma = 0,20$	<b>20,18</b> $\sigma = 0,201$	<b>0,378</b> $\sigma = 0,015$	<b>0,819</b> $\sigma = 0,108$	<b>6,987</b> $\sigma = 0,561$	<b>478,6</b> $\sigma = 98,7$	<b>128,80</b> $\sigma = 20,70$	<b>3,981</b> $\sigma = 0,013$	<b>9,935</b> $\sigma = 0,014$
<b>n<sub>2</sub></b>	<b>23,11</b> $\sigma = 0,20$	<b>20,21</b> $\sigma = 0,142$	<b>0,308</b> $\sigma = 0,085$	<b>0,816</b> $\sigma = 0,012$	<b>7,363</b> $\sigma = 0,604$	<b>465,9</b> $\sigma = 104,1$	<b>139,30</b> $\sigma = 31,10$	<b>3,975</b> $\sigma = 0,0173$	<b>9,940</b> $\sigma = 0,0018$
<b>n<sub>3</sub></b>	<b>23,70</b> $\sigma = 0,32$	<b>20,67</b> $\sigma = 1,280$	<b>0,156</b> $\sigma = 0,052$	<b>0,654</b> $\sigma = 0,325$	<b>5,934</b> $\sigma = 4,685$	<b>599,4</b> $\sigma = 58,0$	<b>105,60</b> $\sigma = 2,60$	<b>3,980</b> $\sigma = 0,01$	<b>9,932</b> $\sigma = 0,0375$
<b>n<sub>4</sub></b>	<b>24,18</b> $\sigma = 0,18$	<b>23,08</b> $\sigma = 2,926$	<b>0,137</b> $\sigma = 0,123$	<b>0,851</b> $\sigma = 0,029$	<b>8,854</b> $\sigma = 1,343$	<b>622,8</b> $\sigma = 103,4$	<b>105,90</b> $\sigma = 10,80$	<b>3,962</b> $\sigma = 0,0029$	<b>9,961</b> $\sigma = 0,0103$
<b>n<sub>5</sub></b>	<b>25,45</b> $\sigma = 0,40$	<b>16,59</b> $\sigma = 9,302$	<b>0,262</b> $\sigma = 0,389$	<b>0,817</b> $\sigma = 0,382$	<b>11,52</b> $\sigma = 6,489$	<b>586,7</b> $\sigma = 331,2$	<b>83,40</b> $\sigma = 23,20$	<b>4,005</b> $\sigma = 0,012$	<b>9,975</b> $\sigma = 0,0056$
<b>n<sub>6</sub></b>	<b>25,77</b> $\sigma = 0,26$	<b>20,95</b> $\sigma = 0,790$	<b>0,204</b> $\sigma = 0,140$	<b>0,987</b> $\sigma = 0,014$	<b>13,64</b> $\sigma = 1,280$	<b>628,3</b> $\sigma = 142,1$	<b>99,87</b> $\sigma = 6,60$	<b>3,869</b> $\sigma = 0,0085$	<b>9,869</b> $\sigma = 0,015$
<b>n<sub>7</sub></b>	<b>27,00</b> $\sigma = 0,10$	<b>20,68</b> $\sigma = 0,260$	<b>0,981</b> $\sigma = 0,033$	<b>1,031</b> $\sigma = 0,000$	<b>14,69</b> $\sigma = 0,610$	<b>723,7</b> $\sigma = 20,9$	<b>95,25</b> $\sigma = 2,80$	<b>3,975</b> $\sigma = 0,013$	<b>9,927</b> $\sigma = 0,040$

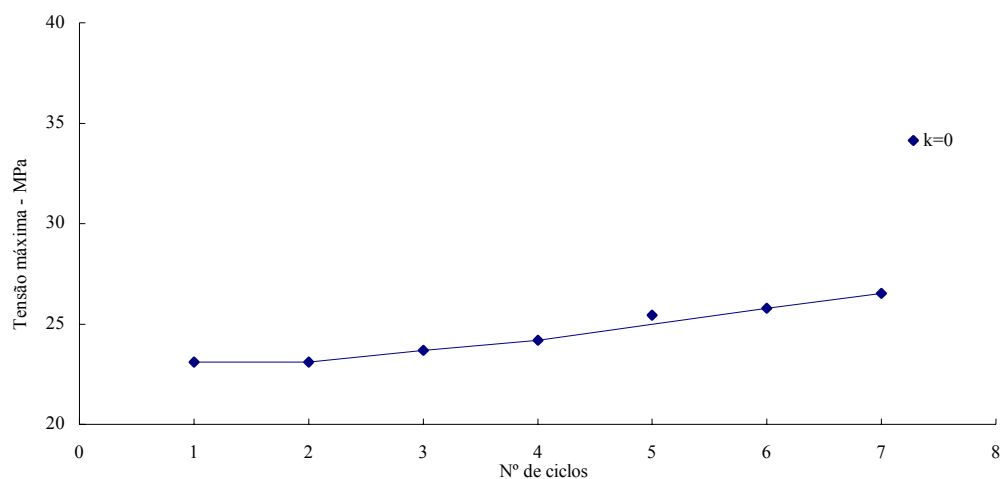
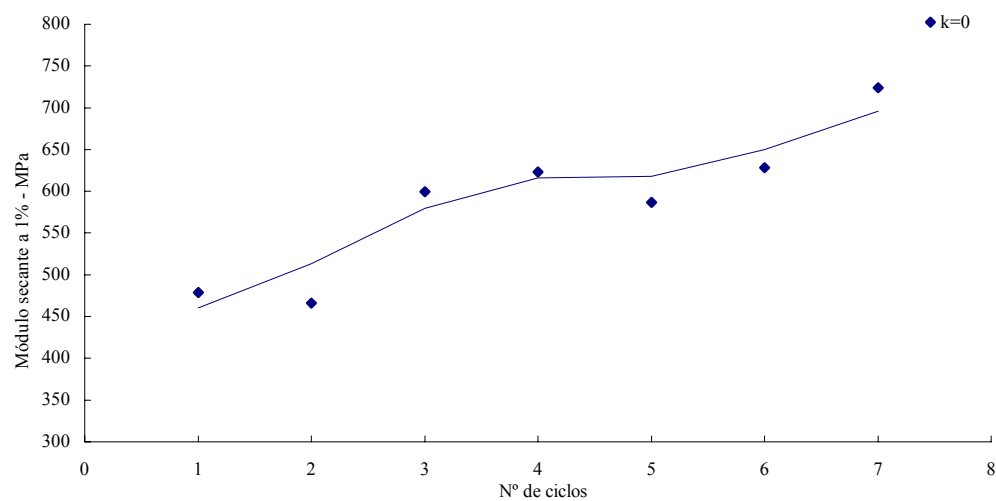


Figura 4.59 – Tensão máxima vs nº de ciclos de processamento - PEAD recuperado

Figura 4.60 – Módulo secante ( $\epsilon=1\%$ ) vs nº de ciclos de processamento - PEAD recuperado



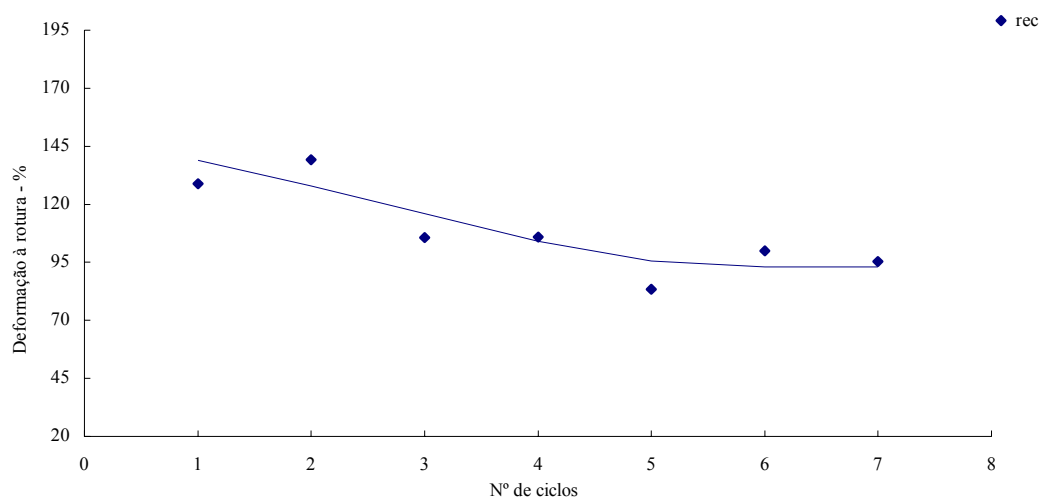


Figura 4.61 - Deformação à rotura vs nº de ciclos de processamento - PEAD recuperado

O PEAD recuperado apresenta o mesmo padrão de dependência. A tensão máxima e o módulo secante a 1% de deformação crescem com o aumento do número de ciclos de reprocessamento, o que é acompanhado por uma diminuição da deformação à rotura.

Apresentam-se de seguida, tabela 4.14 e figuras 4.62, 4.63 e 4.64, os resultados do comportamento à tracção de um polietileno de baixa densidade, o PEBD 2304.

Tabela 4.14 - Propriedades mecânicas – PEBD 2304

Propriedade		$\sigma$ (max)	$\epsilon$ (max)	F ( $\epsilon=1\%$ )	Fced.	$\epsilon$ ced	E ( $\epsilon=1\%$ )	$\epsilon$ rot.	Espessura	Largura
Ciclos	% R	(MPa)	(%)	(kN)	(kN)	(%)	(MPa)	(%)	(mm)	(mm)
$n_1$	k=0	<b>10,71</b> $\sigma = 0,21$	<b>121,25</b> $\sigma = 7,71$	<b>0,008</b> $\sigma = 0,000$	<b>0,306</b> $\sigma = 0,039$	<b>13,34</b> $\sigma = 4,29$	<b>157,0</b> $\sigma = 3,5$	<b>116,12</b> $\sigma = 0,26$	<b>3,885</b> $\sigma = 0,010$	<b>9,835</b> $\sigma = 0,002$
	k=0,5	<b>11,07</b> $\sigma = 0,28$	<b>120,60</b> $\sigma = 5,20$	<b>0,020</b> $\sigma = 0,003$	<b>0,333</b> $\sigma = 0,0127$	<b>15,83</b> $\sigma = 2,10$	<b>155,8</b> $\sigma = 8,7$	<b>112,16</b> $\sigma = 0,106$	<b>3,906</b> $\sigma = 0,066$	<b>9,739</b> $\sigma = 0,284$
$n_2$	k=0	<b>11,29</b> $\sigma = 0,12$	<b>113,28</b> $\sigma = 4,50$	<b>0,009</b> $\sigma = 0,009$	<b>0,3362</b> $\sigma = 0,034$	<b>14,55</b> $\sigma = 3,70$	<b>165,4</b> $\sigma = 7,8$	<b>108,48</b> $\sigma = 0,10$	<b>3,960</b> $\sigma = 0,001$	<b>9,911</b> $\sigma = 0,001$
	k=0,5	<b>11,48</b> $\sigma = 0,08$	<b>120,33</b> $\sigma = 2,80$	<b>0,021</b> $\sigma = 0,004$	<b>0,351</b> $\sigma = 0,010$	<b>17,88</b> $\sigma = 1,42$	<b>149,5</b> $\sigma = 17,90$	<b>113,00</b> $\sigma = 0,16$	<b>3,939</b> $\sigma = 0,001$	<b>9,911</b> $\sigma = 0,000$
$n_3$	k=0	<b>11,81</b> $\sigma = 0,08$	<b>111,10</b> $\sigma = 4,30$	<b>0,015</b> $\sigma = 0,016$	<b>0,353</b> $\sigma = 0,007$	<b>15,95</b> $\sigma = 1,12$	<b>160,5</b> $\sigma = 9,10$	<b>104,50</b> $\sigma = 0,14$	<b>3,975</b> $\sigma = 0,000$	<b>9,939</b> $\sigma = 0,001$
	k=0,5	<b>12,15</b> $\sigma = 0,13$	<b>115,10</b> $\sigma = 1,60$	<b>0,013</b> $\sigma = 0,011$	<b>0,366</b> $\sigma = 0,007$	<b>16,96</b> $\sigma = 1,13$	<b>169,8</b> $\sigma = 6,1$	<b>109,72</b> $\sigma = 0,06$	<b>3,935</b> $\sigma = 0,001$	<b>9,909</b> $\sigma = 0,001$
$n_4$	k=0	<b>12,66</b> $\sigma = 0,42$	<b>109,10</b> $\sigma = 2,90$	<b>0,012</b> $\sigma = 0,011$	<b>0,372</b> $\sigma = 0,021$	<b>17,04</b> $\sigma = 1,42$	<b>165,6</b> $\sigma = 7,5$	<b>99,67</b> $\sigma = 0,08$	<b>3,939</b> $\sigma = 0,001$	<b>9,939</b> $\sigma = 0,002$
	k=0,5	<b>12,55</b> $\sigma = 0,04$	<b>111,80</b> $\sigma = 7,8$	<b>0,009</b> $\sigma = 0,006$	<b>0,344</b> $\sigma = 0,020$	<b>12,77</b> $\sigma = 3,30$	<b>170,7</b> $\sigma = 6,9$	<b>100,90</b> $\sigma = 0,22$	<b>3,950</b> $\sigma = 0,000$	<b>9,924</b> $\sigma = 0,001$
$n_5$	k=0	<b>12,57</b> $\sigma = 0,14$	<b>103,80</b> $\sigma = 3,65$	<b>0,017</b> $\sigma = 0,007$	<b>0,365</b> $\sigma = 0,029$	<b>15,42</b> $\sigma = 3,52$	<b>169,9</b> $\sigma = 4,2$	<b>96,23</b> $\sigma = 0,16$	<b>3,960</b> $\sigma = 0,001$	<b>9,949</b> $\sigma = 0,001$
	k=0,5	<b>12,80</b> $\sigma = 0,02$	<b>112,90</b> $\sigma = 2,90$	<b>0,017</b> $\sigma = 0,010$	<b>0,370</b> $\sigma = 0,016$	<b>16,42</b> $\sigma = 2,12$	<b>163,7</b> $\sigma = 9,2$	<b>102,72</b> $\sigma = 0,07$	<b>3,962</b> $\sigma = 0,000$	<b>9,911</b> $\sigma = 0,001$
$n_6$	k=0	<b>12,16</b> $\sigma = 0,16$	<b>105,30</b> $\sigma = 1,61$	<b>0,007</b> $\sigma = 0,009$	<b>0,366</b> $\sigma = 0,026$	<b>14,93</b> $\sigma = 3,35$	<b>168,7</b> $\sigma = 2,00$	<b>97,017</b> $\sigma = 0,033$	<b>3,990</b> $\sigma = 0,020$	<b>9,959</b> $\sigma = 0,001$
	k=0,5	<b>12,66</b> $\sigma = 0,11$	<b>113,10</b> $\sigma = 5,90$	<b>0,012</b> $\sigma = 0,006$	<b>0,384</b> $\sigma = 0,005$	<b>18,00</b> $\sigma = 1,30$	<b>166,1</b> $\sigma = 7,7$	<b>103,05</b> $\sigma = 0,17$	<b>3,947</b> $\sigma = 0,001$	<b>9,944</b> $\sigma = 0,001$

<b>n<sub>7</sub></b>	<b>k=0</b>	<b>12,66</b> $\sigma = 0,11$	<b>108,80</b> $\sigma = 4,90$	<b>0,018</b> $\sigma = 0,009$	<b>0,363</b> $\sigma = 0,024$	<b>14,83</b> $\sigma = 3,19$	<b>164,7</b> $\sigma = 7,5$	<b>98,53</b> $\sigma = 0,146$	<b>3,950</b> $\sigma = 0,000$	<b>9,949</b> $\sigma = 0,001$
	<b>k=0,5</b>	<b>12,69</b> $\sigma = 0,23$	<b>113,20</b> $\sigma = 2,50$	<b>0,019</b> $\sigma = 0,006$	<b>0,382</b> $\sigma = 0,003$	<b>17,09</b> $\sigma = 0,96$	<b>164,5</b> $\sigma = 8,5$	<b>102,49</b> $\sigma = 0,09$	<b>3,945</b> $\sigma = 0,001$	<b>9,931</b> $\sigma = 0,000$
<b>n<sub>8</sub></b>	<b>k=0</b>	<b>12,51</b> $\sigma = 0,17$	<b>106,80</b> $\sigma = 2,70$	<b>0,012</b> $\sigma = 0,003$	<b>0,375</b> $\sigma = 0,013$	<b>16,25</b> $\sigma = 2,56$	<b>170,5</b> $\sigma = 11,2$	<b>97,79</b> $\sigma = 0,07$	<b>3,962</b> $\sigma = 0,001$	<b>9,949</b> $\sigma = 0,001$
	<b>k=0,5</b>	<b>12,38</b> $\sigma = 0,05$	<b>111,90</b> $\sigma = 0,30$	<b>0,020</b> $\sigma = 0,007$	<b>0,359</b> $\sigma = 0,020$	<b>14,07</b> $\sigma = 2,36$	<b>167,3</b> $\sigma = 8,0$	<b>102,04</b> $\sigma = 0,050$	<b>3,975</b> $\sigma = 0,000$	<b>9,937</b> $\sigma = 0,000$
<b>n<sub>9</sub></b>	<b>k=0</b>	<b>12,35</b> $\sigma = 0,04$	<b>106,60</b> $\sigma = 2,60$	<b>0,021</b> $\sigma = 0,002$	<b>0,363</b> $\sigma = 0,034$	<b>15,40</b> $\sigma = 5,15$	<b>170,8</b> $\sigma = 4,5$	<b>99,84</b> $\sigma = 0,01$	<b>3,937</b> $\sigma = 0,000$	<b>9,952</b> $\sigma = 0,000$
	<b>k=0,5</b>	<b>12,20</b> $\sigma = 0,10$	<b>110,20</b> $\sigma = 3,10$	<b>0,022</b> $\sigma = 0,001$	<b>0,362</b> $\sigma = 0,008$	<b>14,50</b> $\sigma = 1,35$	<b>167,6</b> $\sigma = 10,2$	<b>100,88</b> $\sigma = 0,11$	<b>3,990</b> $\sigma = 0,001$	<b>9,954</b> $\sigma = 0,001$
<b>n<sub>10</sub></b>	<b>k=0</b>	<b>12,39</b> $\sigma = 0,42$	<b>104,60</b> $\sigma = 1,90$	<b>0,020</b> $\sigma = 0,006$	<b>0,364</b> $\sigma = 0,027$	<b>15,64</b> $\sigma = 3,73$	<b>162,9</b> $\sigma = 6,1$	<b>57,18</b> $\sigma = 0,04$	<b>3,973</b> $\sigma = 0,001$	<b>9,975</b> $\sigma = 0,000$
	<b>k=0,5</b>	<b>11,93</b> $\sigma = 0,06$	<b>114,00</b> $\sigma = 2,50$	<b>0,019</b> $\sigma = 0,004$	<b>0,341</b> $\sigma = 0,028$	<b>12,90</b> $\sigma = 2,76$	<b>162,6</b> $\sigma = 3,0$	<b>104,79</b> $\sigma = 0,03$	<b>3,965</b> $\sigma = 0,000$	<b>9,921</b> $\sigma = 0,001$

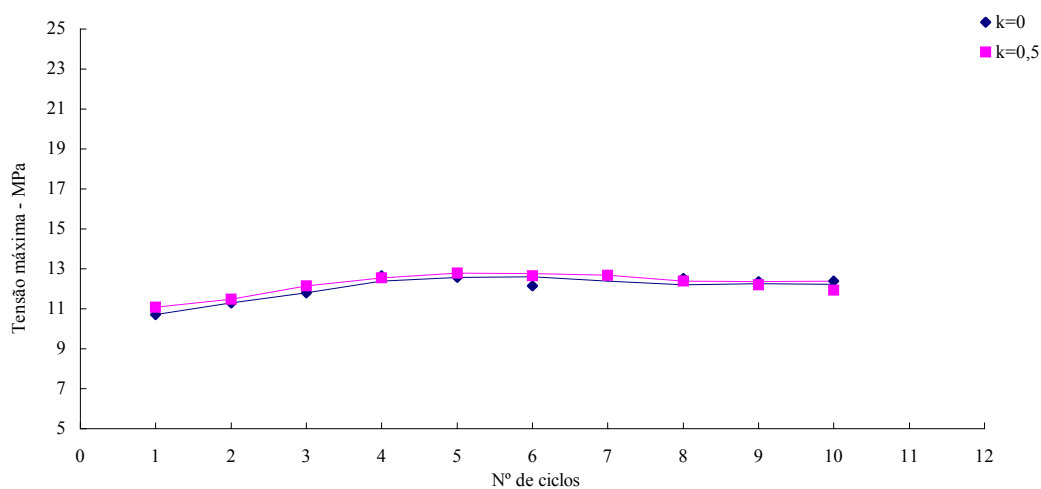


Figura 4.62 – Tensão máxima vs nº de ciclos de processamento - PEBD 2304

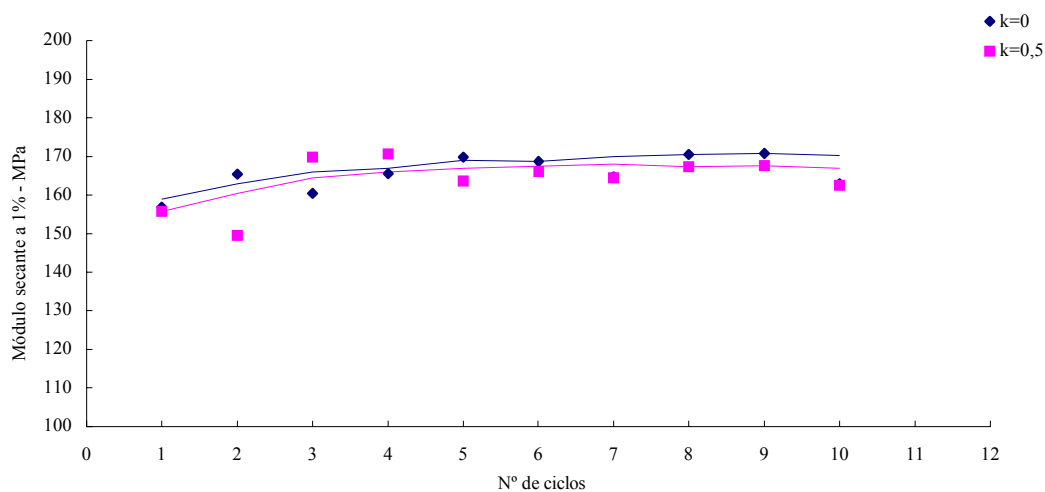


Figura 4.63 – Módulo secante ( $\epsilon=1\%$ ) vs nº de ciclos de processamento - PEBD 2304

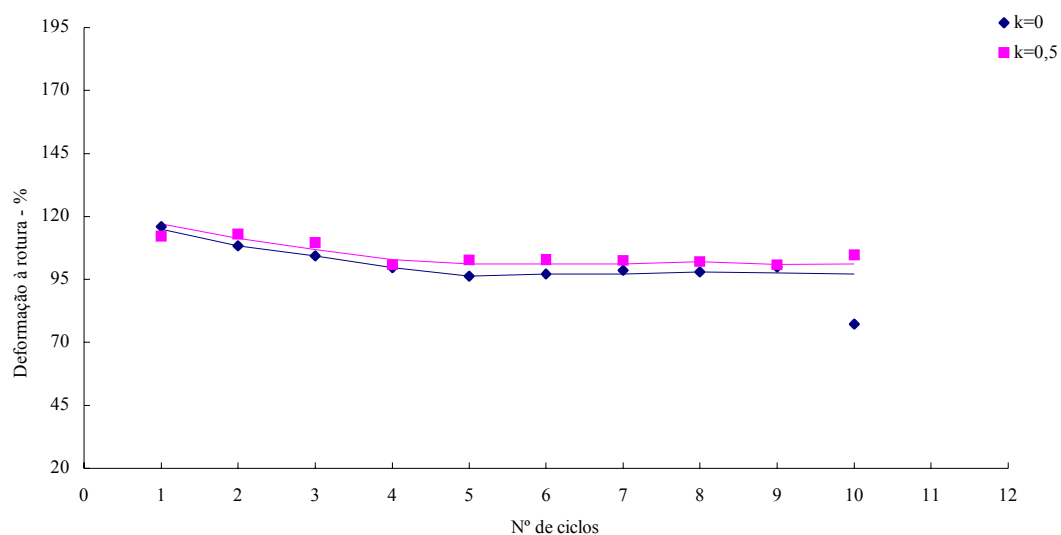


Figura 4.64 - Deformação à rotura vs nº de ciclos de processamento - PEBD 2304

Tal como nos polietilenos de alta densidade, também o PEBD apresenta um crescimento da tensão máxima e do módulo com o número de ciclos e um visível decréscimo da deformação à rotura. No entanto, estes efeitos são muito pouco pronunciados.

## 4.4 – Morfologia

### 4.4.1 – Microscopia de Varrimento Electrónico – SEM

As micrografias das figura 4.65 a 4.69 mostram as superfícies de fractura das moldações analisadas após os ciclos de processamento  $n_1k=0$ ,  $n_5k=0$ ,  $n_{10}k=0$  e  $n_1k=0,5$ ,  $n_{10}k=0,5$ , para todos os materiais estudados

Ampliação 30x

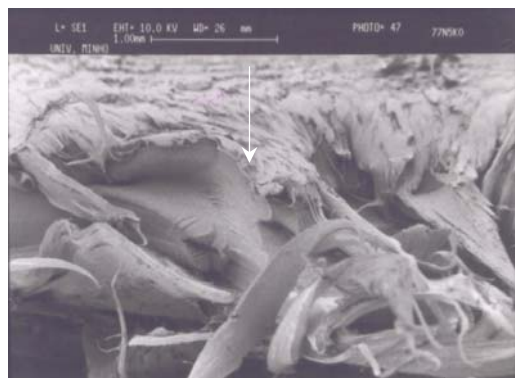


PEAD 7731 $n_1k=0$

Ampliação 250x



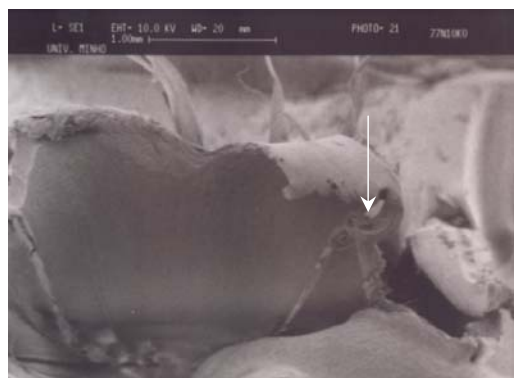
PEAD 7731 $n_1k=0$



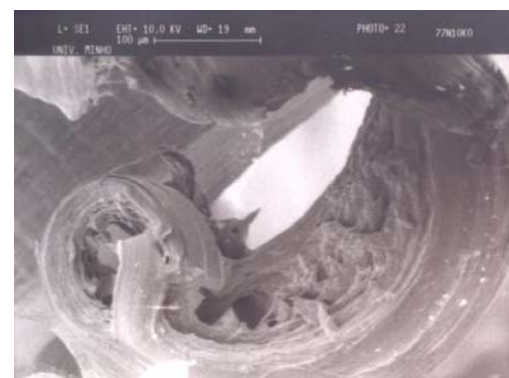
PEAD 7731 $n_5k=0$



PEAD 7731 $n_5k=0$

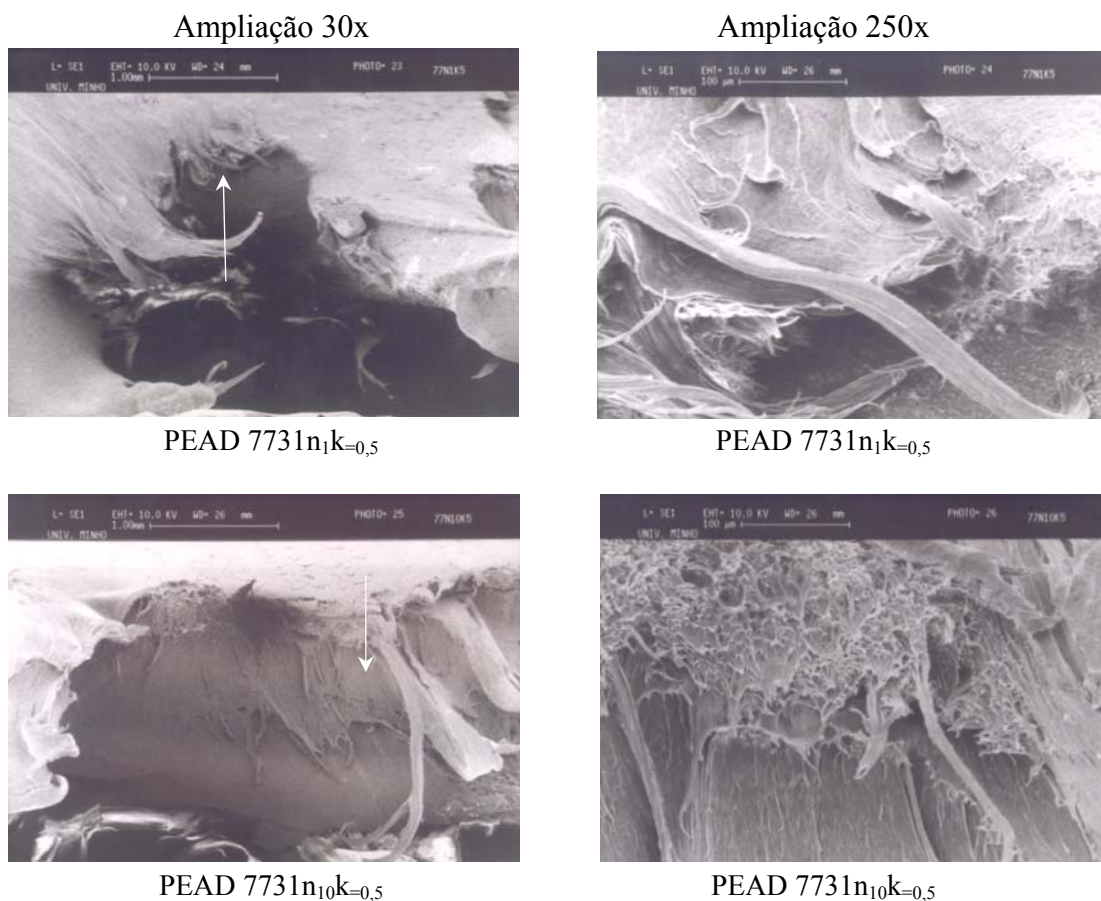


PEAD 7731 $n_{10}k=0$



PEAD 7731 $n_{10}k=0$

a) micrografias obtidas para material virgem ( $k=0$ )



b) micrografias de moldações obtidas para a composição  $k=0,5$  (50% de material virgem misturado com 50% de material com 1 ciclo de injeção)

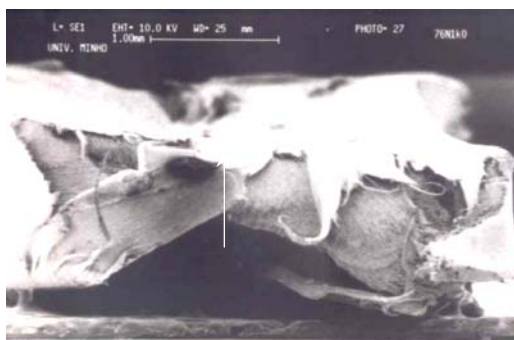
Figura 4.65 – Imagens SEM de superfícies de fractura - PEAD 7731  
(as setas indicam a zona da ampliação)

Analisando as diferentes micrografias obtidas pode concluir-se que a textura se torna menos plástica à medida que o material é sujeito a um crescente número de ciclos de reprocessamento [Tanaka et al. (2000)]. Esta evidência, que traduz uma fragilização do material com o aumento do número de ciclos de reprocessamento, confirma os resultados obtidos para a evolução da deformação à rotura (figura 4.44) e sustenta a hipótese de aumento da reticulação inferida a partir dos ensaios de MFI (figura 4.22).

As figuras seguintes (4.66 a 4.68) apresentam o mesmo tipo de comportamento para outros PEAD. No entanto, é notória a diminuição da grau de plasticidade da fractura para os polímeros de índice de fluidez mais elevado (massa molecular mais baixa).

As diferenças entre as referências  $k=0$  e  $k=0,5$  não são significativas. Este facto se tinha verificado nos resultados dos ensaios mecânicos apresentados ao longo da secção 4.3.

Ampliação 30x



PEAD 7625  $n_1k=0$

Ampliação 250x



PEAD 7625  $n_1k=0$



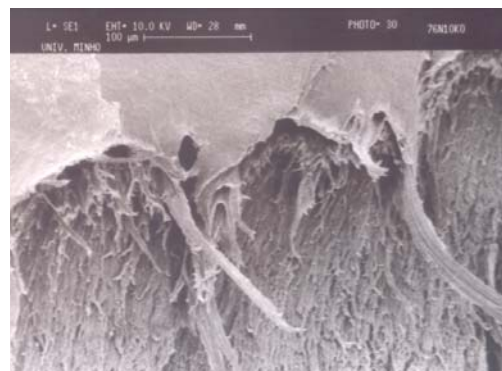
PEAD 7625  $n_5k=0$



PEAD 7625  $n_5k=0$



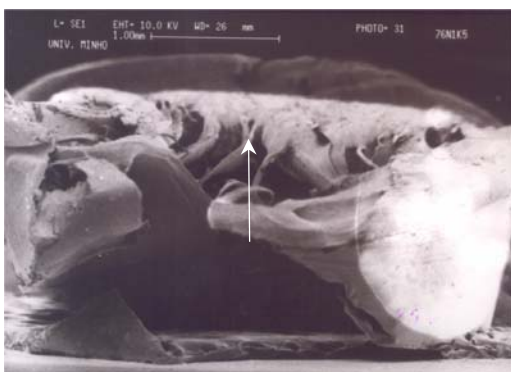
PEAD 7625  $n_{10}k=0$



PEAD 7625  $n_{10}k=0$

a) micrografias obtidas para material virgem ( $k=0$ )

Ampliação 30 x

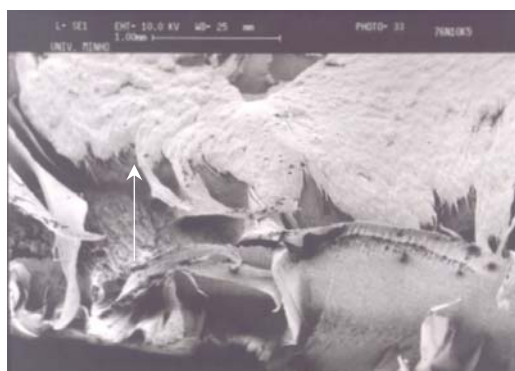


PEAD 7625n<sub>1</sub>k=0,5

Ampliação 250 x



PEAD 7625n<sub>1</sub>k=0,5



PEAD 7625n<sub>10</sub>k=0,5



PEAD 7625n<sub>10</sub>k=0,5

b) micrografias de moldações obtidas para a composição  $k=0,5$  (50% de material virgem misturado com 50% de material com 1 ciclo de injeção)

Figura 4.66 – Imagens SEM de superfícies de fractura - PEAD 7625

Ampliação 30x

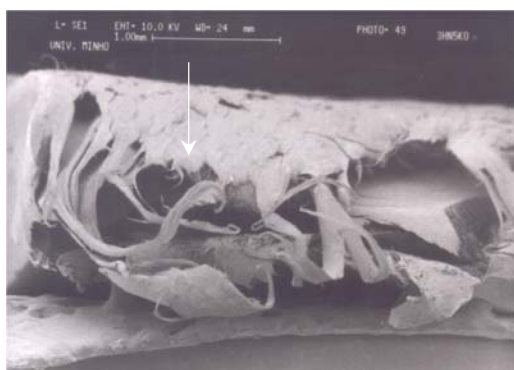


PEAD 3H634n<sub>1</sub>k=0

Ampliação 250x



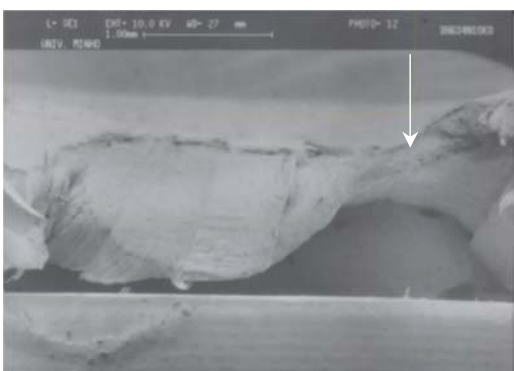
PEAD 3H634n<sub>1</sub>k=0



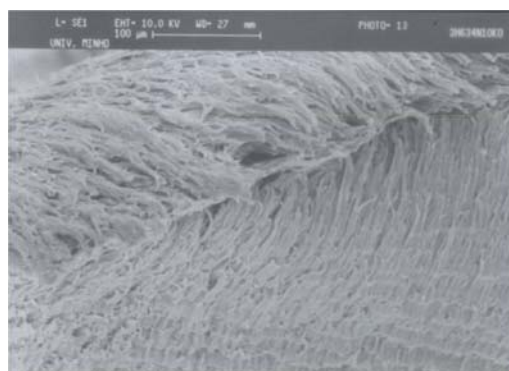
PEAD 3H634n<sub>5</sub>k=0



PEAD 3H634n<sub>5</sub>k=0



PEAD 3H634n<sub>10</sub>k=0



PEAD 3H634n<sub>10</sub>k=0

a) micrografias obtidas para material virgem (k=0)

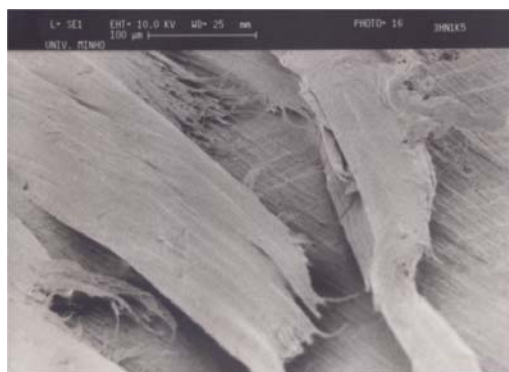


Ampliação 30 x

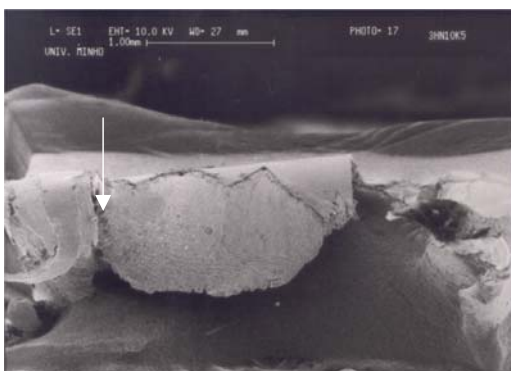


PEAD 3H634n<sub>1</sub>k=0,5

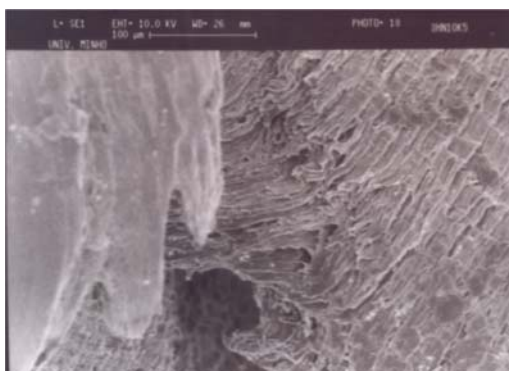
Ampliação 250 x



PEAD 3H634n<sub>1</sub>k=0,5



PEAD 3H634n<sub>10</sub>k=0,5

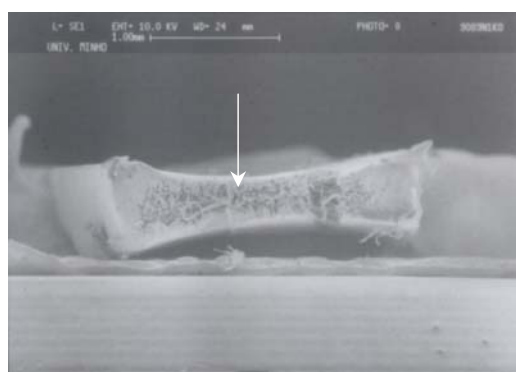


PEAD 3H634n<sub>10</sub>k=0,5

b) micrografias de moldações obtidas para a composição  $k=0,5$  (50% de material virgem misturado com 50% de material com 1 ciclo de injeção)

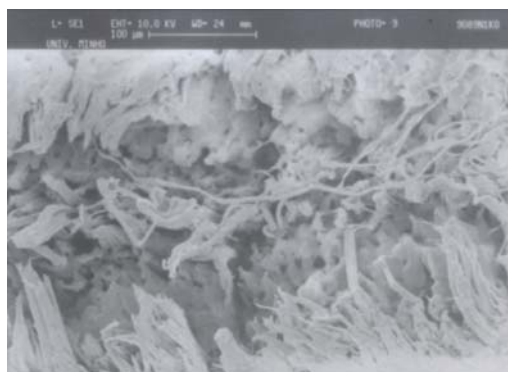
Figura 4.67 – Imagens SEM de superfícies de fractura - PEAD 3H634

Ampliação 30x

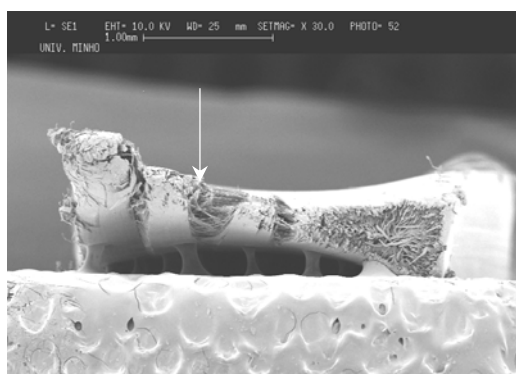


PEAD 9089U  $n_1k_0$

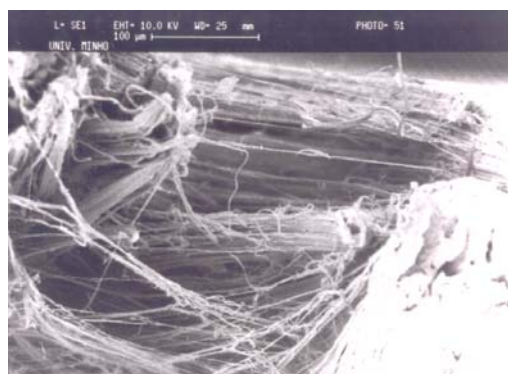
Ampliação 250x



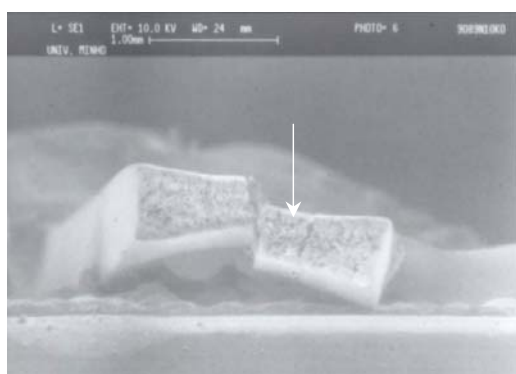
PEAD 9089U  $n_1k_0$



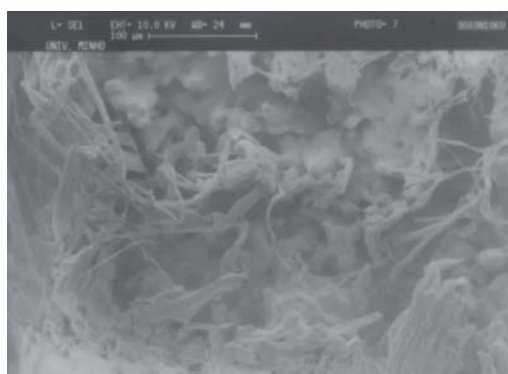
PEAD 9089U  $n_5k=0$



PEAD 9089U  $n_5k=0$



PEAD 9089U  $n_{10}k=0$



PEAD 9089U  $n_{10}k=0$

a) micrografias obtidas para material virgem ( $k=0$ )

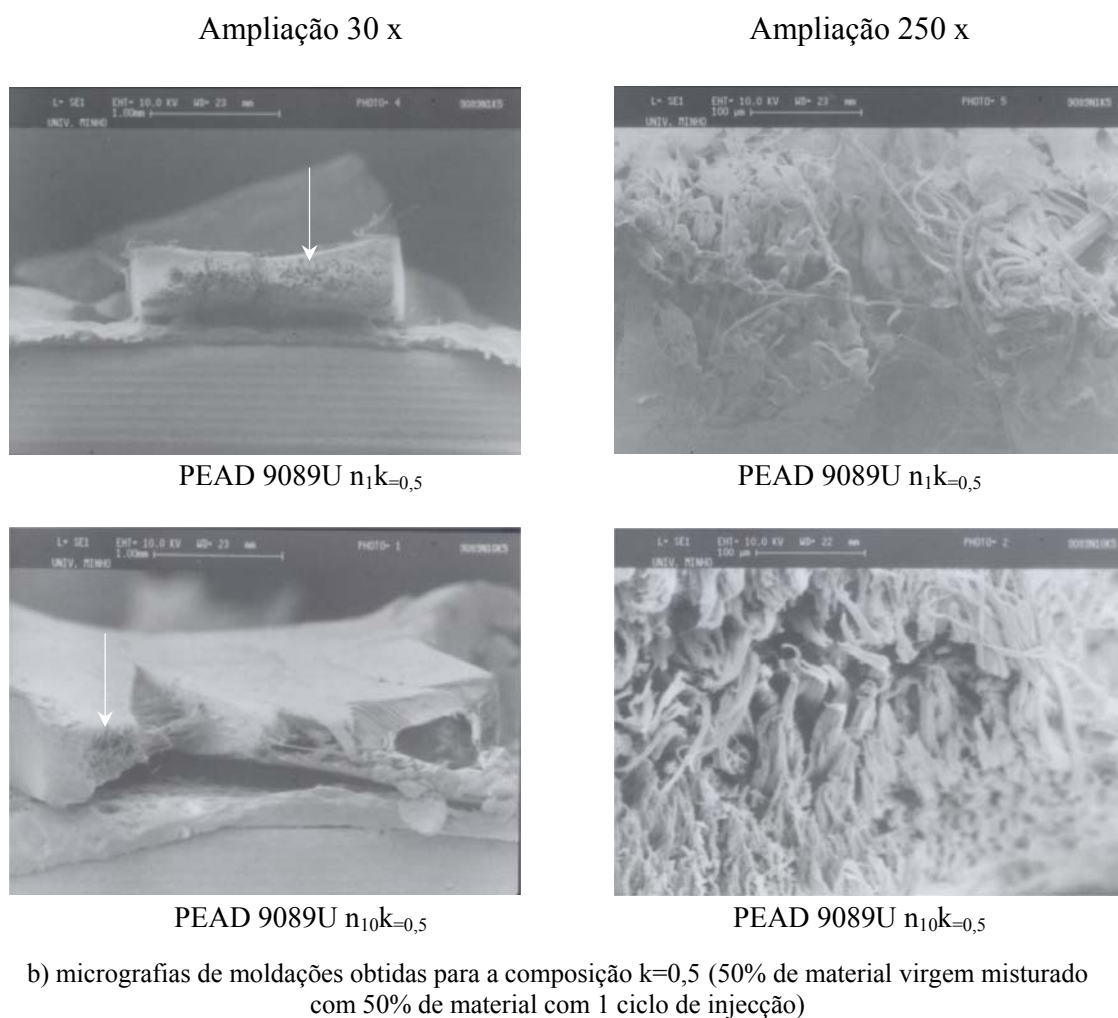


Figura 4.68 – Imagens SEM de superfícies de fractura - PEAD 9089U

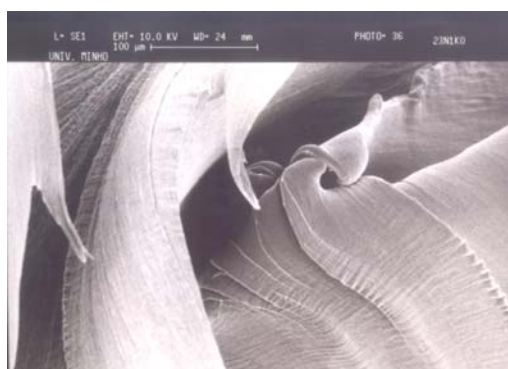
A figura 4.69 apresenta as superfícies de fractura para o PEBD 2304. Este material apresenta uma menor variação da morfologia destas superfícies com os ciclos de reprocessamento. Este resultado está em concordância com os resultados da figura 4.64, que evidencia uma variação negligível da deformação à rotura com os sucessivos ciclos de moldação.

Ampliação 30x

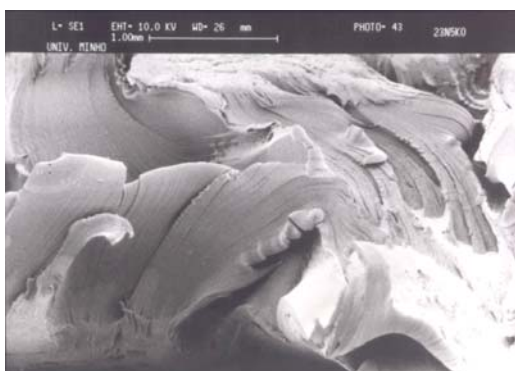


PEBD 2304 n<sub>1</sub>k=0

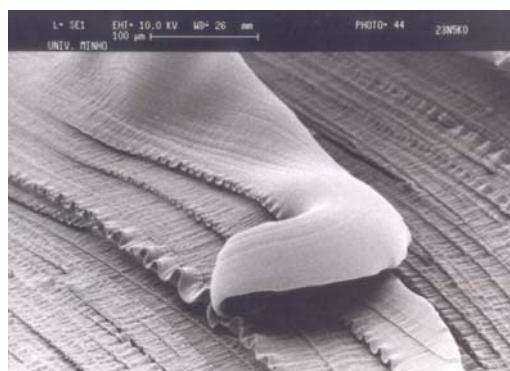
Ampliação 250x



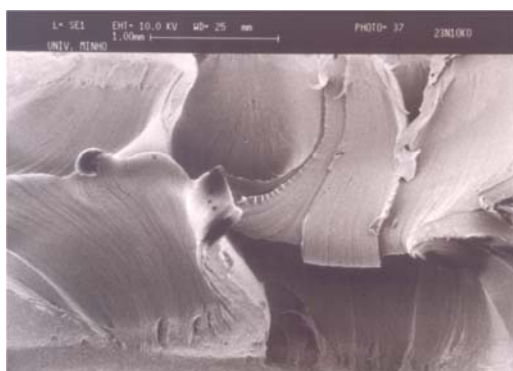
PEBD 2304 n<sub>1</sub>k=0



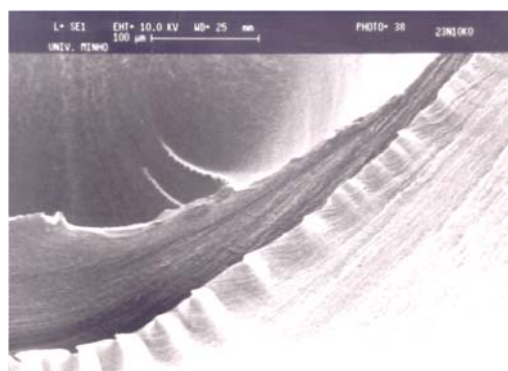
PEBD 2304 n<sub>5</sub>k=0



PEBD 2304 n<sub>5</sub>k=0



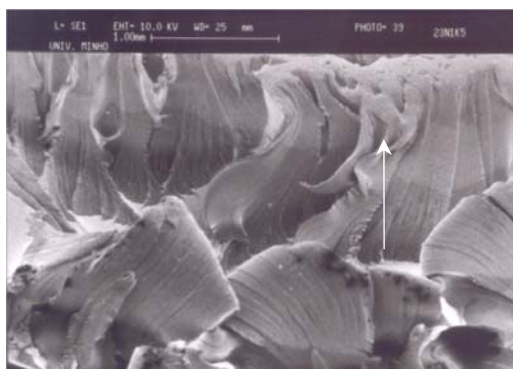
PEBD 2304 n<sub>10</sub>k=0



PEBD 2304 n<sub>10</sub>k=0

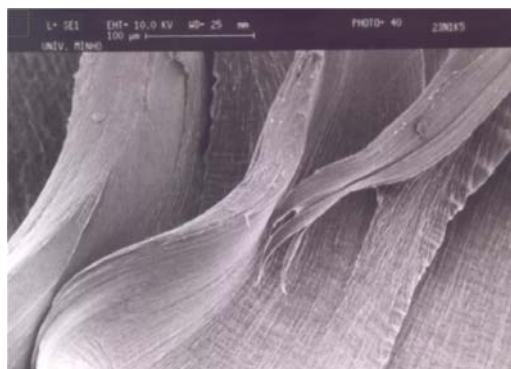
a) micrografias obtidas para material virgem (k=0)

Ampliação 30 x

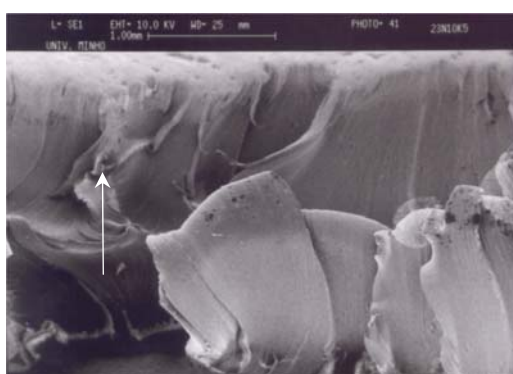


PEBD 2304  $n_1k=0,5$

Ampliação 250 x



PEBD 2304  $n_1k=0,5$



PEBD 2304  $n_{10}k=0,5$



PEBD 2304  $n_{10}k=0,5$

b) micrografias de moldações obtidas para a composição  $k=0,5$  (50% de material virgem misturado com 50% de material com 1 ciclo de injeção)

Figura 4.69 – Imagens SEM de superfícies de fractura - PEBD 2304

#### 4.4.2 – Microscopia de Luz Polarizada

Pode observar-se nas figuras 4.70 a 4.72 as alterações morfológicas semicristalinas para os materiais PEAD 7731, 9089 (moldados a temperaturas de injeção elevadas) e PEAD recuperado. Estas observações sob luz polarizada revelam a estrutura laminada típica destes materiais, com uma casca exterior muito birrefringente (em resultado de uma orientação molecular) e um miolo esferulítico. Como característico do polietileno, a textura granular da camada interior é muito fina, correspondendo a esferulites de pequenas dimensões.

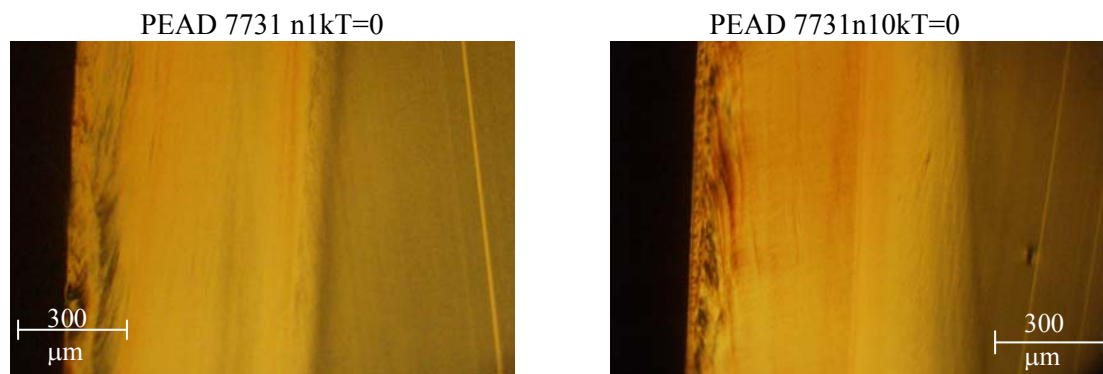


Figura 4.70 – Fotografia obtida por microscopia de luz polarizada – PEAD7731n<sub>1</sub>k<sub>T</sub>=0  
(Ampliação:objectiva 10x ocular 2,5 x)

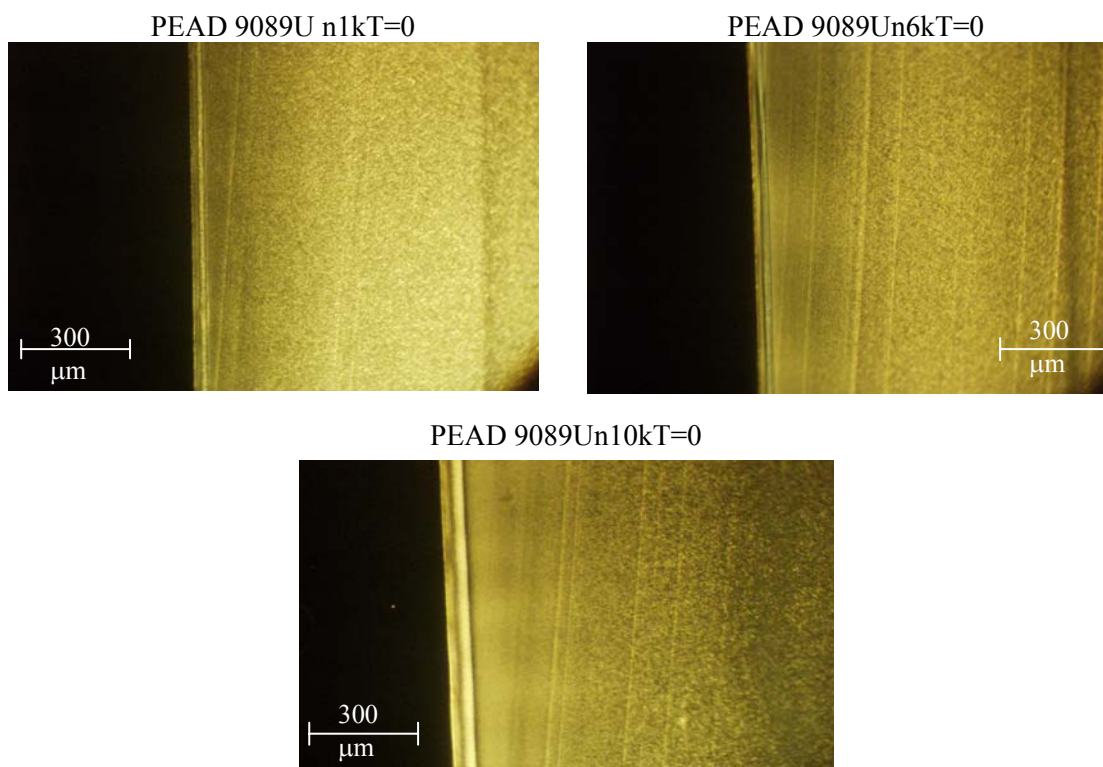


Figura 4.71 – Fotografia obtida por microscopia de luz polarizada – PEAD 9089U  
(Ampliação: objectiva 10x ocular 2,5 x)

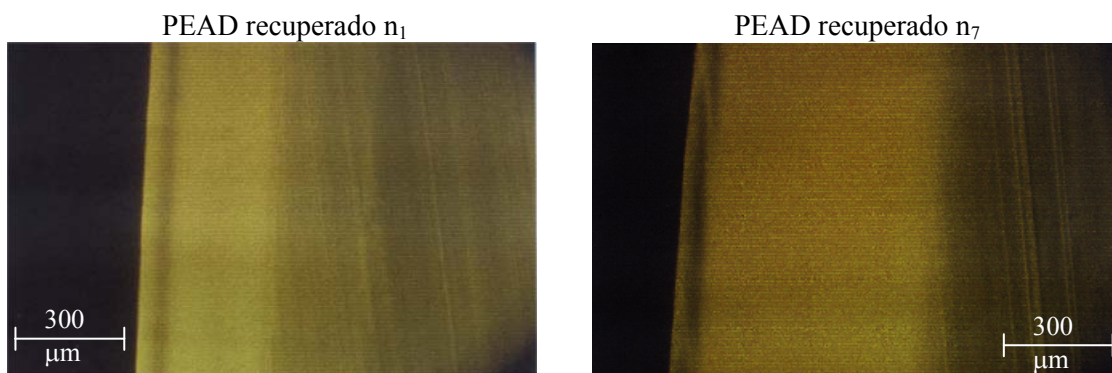


Figura 4.72 – Fotografia obtida por microscopia de luz polarizada – PEAD recuperado (Ampliação:objectiva 10x ocular 2,5 x)

A dimensão relativa da casca orientada é muito superior para o PEAD 7731, que é o material de massa molecular maior. Este resultado está de acordo com a informação disponível na literatura [p. ex. Godinho (2000)]. Importa referir que o PEAD recuperado foi moldado a temperaturas de injeção inferiores, pelo que não pode ser envolvido nesta comparação.

Para os três casos apresentados verifica-se um aumento da casca orientada à medida que se submete o material a sucessivos ciclos de reprocessamento. Este resultado é expectável, com base numa expectativa da predominância de um mecanismo de reticulação dos materiais que conduzirá a um aumento da respectiva massa molecular. De facto, este processo traduz-se num aumento da viscosidade do polímero (menor MFI) e numa maior dificuldade de relaxação que inibe o desenvolvimento das estruturas esferulíticas.

## 4.5 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

De modo a compreender as alterações mecânicas e reológicas evidenciadas nas secções anteriores, procedeu-se à caracterização química (por FTIR e RMN) e física (por DSC) das amostras produzidas. O objectivo desta análise foi o tentar discriminar os mecanismos de degradação envolvidos, uma vez que, de acordo com a literatura [Tüdös (1985)] é conhecida a coexistência de processos de reticulação e de cisão de cadeias em resultado das acções termo mecânicas associadas ao reprocessamento sucessivo de poliolefinas.

Por outro lado, os resultados da secção 4.1 e 4.2 evidenciam o desenvolvimento de reticulação, nomeadamente através da significativa diminuição do MFI e do aumento da rigidez. No entanto, a diferente evolução das respectivas curvas com o número de ciclos de reprocessamento e clara presença de fases de indução no mecanismo de perda de propriedades, confirmam a coexistência de reacções de cisões de cadeia.

Como referido em [Tüdös (1985), Benham (1976)] a cisão de cadeias pode originar apenas a formação de grupos  $\text{CH}_3$  ou ser seguida de reacções termo-oxidativas com a formação de grupos carbonilo. Por isso, tentou-se igualmente identificar a natureza química dos grupos formados.

### 4.5.1 – Espectrofotometria de Infravermelhos com Transformadas de Fourier

A análise de FTIR resultou da abordagem a cima referida, e procurou quantificar a variação de reticulação (através do índice Iret), de cisão (através do índice Ic) e da tipologia dos grupos terminais formados (ésteres e éteres ou aldeídos e cetonas, respectivamente  $\text{Ic}_I$  e  $\text{Ic}_{II}$ ).

Os resultados encontram-se nas tabelas 4.15 a 4.20 e estão representados graficamente nas figuras 4.73 a 4.89. Os valores das tabelas que se seguem, obtiveram-se por integração das áreas correspondentes aos picos de transmitância a 724, 1460, 1720 e 2638  $\text{cm}^{-1}$ , tal como se exemplifica na secção 3.7.1 para o espectro do PEAD 9089U.



## 4.15 – Resultados FTIR – PEAD 7731

		Ciclos	$n_0$	$n_1$	$n_2$	$n_3$	$n_4$	$n_5$	$n_6$	$n_7$	$n_8$	$n_9$	$n_{10}$
Propriedade		$n^{\circ}$ onda( $cm^{-1}$ )	compos.										
Transmitância - %	$\approx 724$ ( $CH_2$ )	k=0	5,86	4,97	2,56	2,64	2,94	5,21	5,13	2,23	3,16	6,05	4,49
		$k_{T=0}$		4,60		3,22			5,96		4,33		2,25
		k=0,5		4,58	4,83	7,31	1,47	4,95	9,30	2,89	4,58	2,99	1,54
		$k_{T=0,5}$		2,17		1,84			2,18		8,07		3,56
	$\approx 909$ (C=O)	k=0	71,5	73,01	68,06	69,93	68,58	72,10	73,39	68,77	70,27	73,86	71,80
		$k_{T=0}$		69,70		68,87			75,83		70,43		67,07
		k=0,5		71,61	74,22	75,50	68,51	73,12	77,13	70,69	73,80	72,42	66,57
		$k_{T=0,5}$		66,96		66,27			67,58		73,69		70,58
	$\approx 1460$ ( $CH_3$ )	k=0	0,53	0,34	0,19	0,14	0,17	0,45	0,41	0,14	0,15	0,55	0,35
		$k_{T=0}$		0,81		0,56			1,19		0,77		0,31
		k=0,5		0,65	0,34	0,81	0,03	0,34	1,12	0,13	0,32	0,14	0,03
		$k_{T=0,5}$		0,27		0,22			0,25		1,76		0,56
	$\approx 1720$ (C=O)	k=0	75,43	77,78	74,33	75,73	73,44	76,25	77,55	74,55	75,30	77,36	75,68
		$k_{T=0}$		74,85		74,86			80,76		75,49		73,37
		k=0,5		76,88	78,50	79,35	76,15	77,34	80,67	77,04	79,41	78,82	73,35
		$k_{T=0,5}$		75,24		70,63			74,80		76,66		75,10
	$\approx 2638$	k=0	41,07	41,31	32,68	34,24	34,05	37,10	41,49	32,56	36,19	43,57	39,06
		$k_{T=0}$		32,75		29,22			39,33		33,61		25,60
		k=0,5		39,43	42,79	46,25	30,43	40,98	49,48	34,10	41,38	37,26	28,97
		$k_{T=0,5}$		25,65		24,07			26,52		42,19		31,65
Índice reticulação $\%T_{724}/\%T_{2638}$ <b>Iret</b>	k=0	0,14	0,12	0,08	0,08	0,08	0,14	0,12	0,07	0,09	0,149	0,125	
	$k_{T=0}$		0,15		0,11			0,15		0,13		0,09	
	k=0,5		0,11	0,11	0,16	0,05	0,12	0,19	0,09	0,12	0,08	0,05	
	$k_{T=0,5}$		0,07		0,08			0,08		0,19		0,11	
Índice carbonilo I $\%T_{909}/\%T_{2638}$ <b>Ic<sub>I</sub></b>	k=0	1,74	1,82	2,08	2,04	2,01	1,94	1,77	2,15	1,94	1,70	1,86	
	$k_{T=0}$		2,12		2,36			1,93		2,095		2,62	
	k=0,5		1,78	1,74	1,63	2,25	1,78	1,48	2,07	1,78	1,94	2,30	
	$k_{T=0,5}$		2,61		2,76			2,55		1,82		2,37	
Índice cisão $\%T_{1460}/\%T_{2638}$ <b>Ic</b>	k=0	0,01	0,01	0,01	0,004	0,01	0,012	0,01	0,01	0,004	0,013	0,01	
	$k_{T=0}$		0,03		0,02			0,03		0,02		0,01	
	k=0,5		0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,004	0,001	
	$k_{T=0,5}$		0,01		0,01			0,01		0,02		0,01	
Índice carbonilo II $\%T_{1720}/\%T_{2638}$ <b>Ic<sub>II</sub></b>	k=0	1,84	1,89	2,28	2,21	2,16	2,06	0,94	2,29	2,08	1,78	1,93	
	$k_{T=0}$		2,32		2,56			2,05		2,25		2,87	
	k=0,5		1,19	1,83	1,72	2,50	1,89	1,63	2,26	1,92	2,12	2,53	
	$k_{T=0,5}$		2,93		2,93			2,82		1,82		2,37	

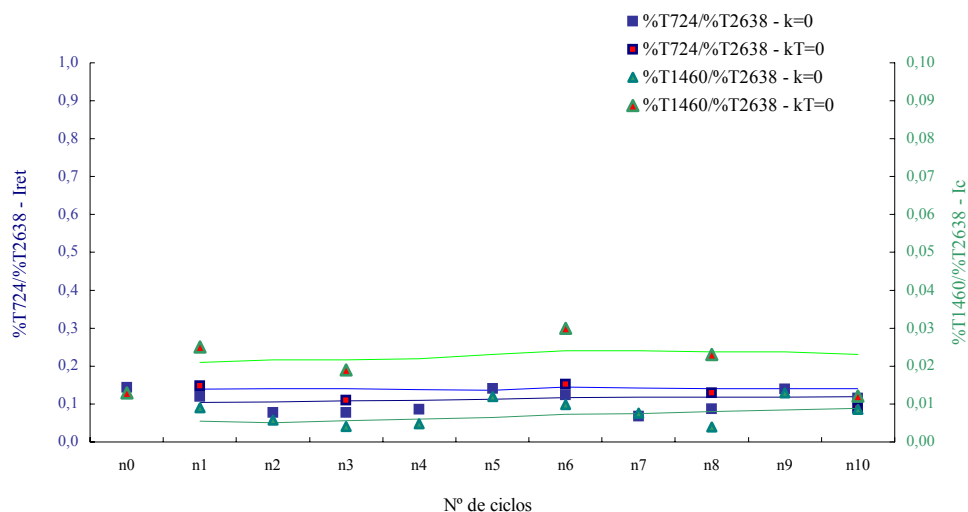


Figura 4.73 – Índices de reticulação e cisão vs nº de ciclos de processamento - PEAD 7731

A variação destes índices é pouco significativa. No entanto, verifica-se um aumento das reacções de reticulação e de cisão ao longo dos vários ciclos de processamento. Este processo verifica-se para ambas as condições de processamento utilizadas. Como expectável, a intensidade do sinal é mais significativa para as amostras moldadas a temperaturas mais elevadas.

Embora a pequena variação observada para este índices não permita uma análise conclusiva, é possível inferir da figura 4.73 um maior aumento das reacções de cisão de cadeias nos primeiros ciclos ( $n_1$  a  $n_5$ ) o que poderá justificar a evolução do gráfico da figura 4.22, onde a significativa redução do MFI deste material é inibida nos ciclos iniciais.

A figura 4.74 apresenta a evolução do carbonilo I ( $I_{cI}$ ) para o PEAD 7731 processado nas duas condições de injeção utilizadas. De modo a permitir uma análise comparativa, estes resultado são apresentados em conjunto com a evolução dos índices de reticulação e de cisão.

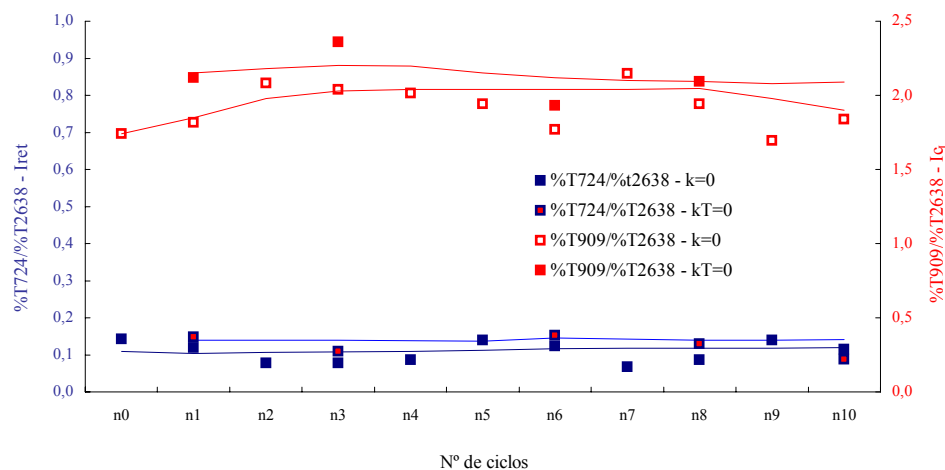


Figura 4.74 – Índices de reticulação e carbonilo I vs nº de ciclos de processamento – PEAD-7731

A variação do índice  $I_{C_I}$  é igualmente pequena. No entanto, após uma tendência crescente nos primeiros ciclos observa-se uma estabilização, ou mesmo decréscimo, deste índice. Este resultado ajuda a suportar a hipótese de as reacções de cisão de cadeias ocorrerem preferencialmente nos primeiros ciclos de processamento.

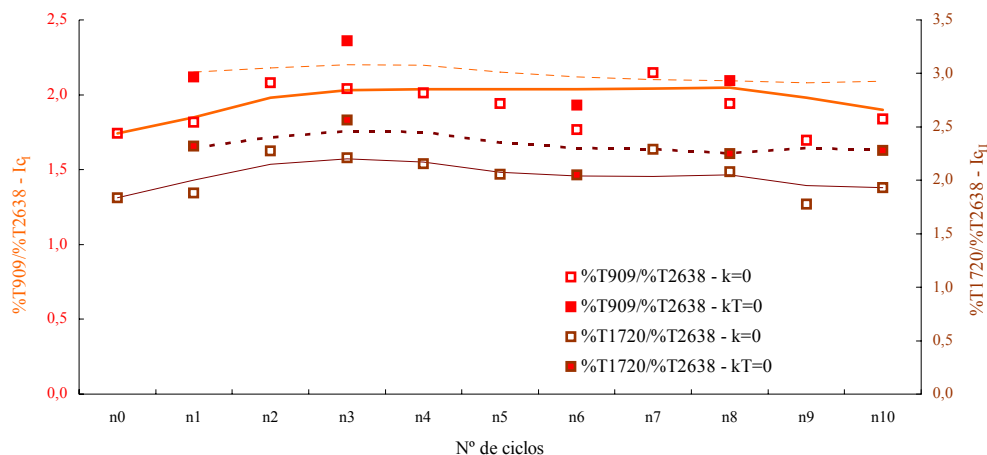


Figura 4.75 – Índices de carbonilo I e carbonilo II vs nº de ciclos de processamento - PEAD 7731

Na figura 4.75 apresenta-se conjuntamente a evolução dos índices  $I_{C_I}$  e  $I_{C_{II}}$ . Não se observa diferença sensível de comportamento quer se trate da formação de álcoois ou éteres (índice de carbonilo I) ou formação de aldeídos, cetonas, ácidos ou ésteres (índice de carbonilo II). No entanto, também se observa no caso do  $I_{C_{II}}$  um aumento inicial seguido de uma estabilização.

O PEAD 7625 apresenta um comportamento diferente. De facto, a análise mecânica e reológica deste polímero evidenciaram um decréscimo significativo de propriedades nos primeiros ciclos, seguidos de uma estabilização (figuras 4.49 e 4.23). Os resultados dos ensaios de FTIR a seguir apresentados ajudam a explicar este comportamento.

Tabela 4.16 – Resultados FTIR – PEAD 7625

Ciclos			<b>n<sub>0</sub></b>	<b>n<sub>1</sub></b>	<b>n<sub>2</sub></b>	<b>n<sub>3</sub></b>	<b>n<sub>4</sub></b>	<b>n<sub>5</sub></b>	<b>n<sub>6</sub></b>	<b>n<sub>7</sub></b>
Propriedade nºonda(cm <sup>-1</sup> ) compos.										
Transmitância - %	≈724 (CH <sub>2</sub> -o)	k=0	6,035		4,135		5,730		8,735	
	≈909 (C=O)	k=0	71,535		69,570		71,990		75,520	
	≈1460 (CH <sub>3</sub> )	k=0	1,350		0,805		1,245		2,160	
	≈1720 (C=O)	k=0	77,540		74,470		73,075		73,435	
	≈2638	k=0	37,275		33,595		38,975		43,340	

Índice reticulação %T <sub>724</sub> /T <sub>2638</sub> <b>I<sub>ret</sub></b>	k=0	0,162		0,123		0,147		0,202	
Índice carboniloI %T <sub>909</sub> /T <sub>2638</sub> <b>I<sub>C<sub>I</sub></sub></b>	k=0	1,919		2,071		1,847		1,743	
Índice cisão %T <sub>1460</sub> /T <sub>2638</sub> <b>I<sub>C</sub></b>	k=0	0,036		0,024		0,032		0,05	
Índice carboniloII %T <sub>1720</sub> /T <sub>2638</sub> <b>I<sub>C<sub>II</sub></sub></b>	k=0	2,08		2,217		1,875		1,694	

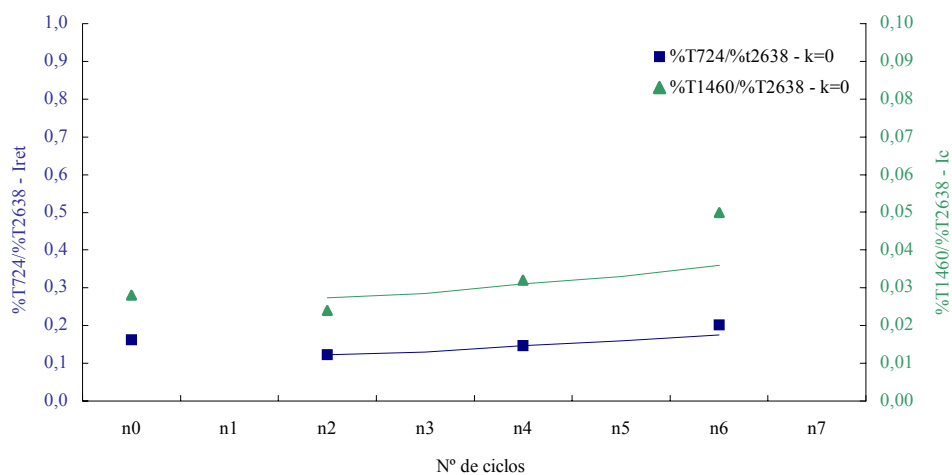


Figura 4.76 – Índices de reticulação e cisão vs nº de ciclos de processamento – PEAD 7625

De facto, e ao contrário do verificado para o PEAD 7731, o aumento da cisão de cadeias torna-se mais importante nos ciclos finais, parecendo haver um predomínio dos mecanismos de reticulação nos iniciais.

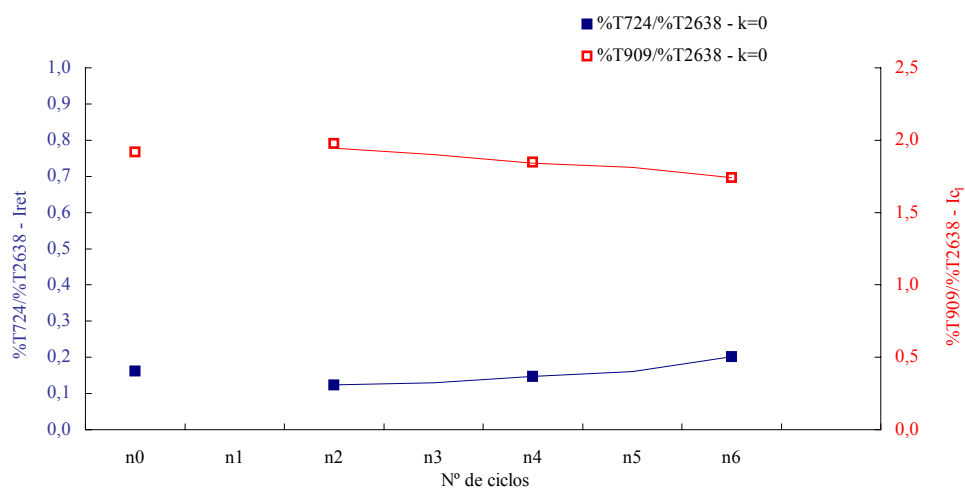


Figura 4.77 – Índices de reticulação e carbonilo I vs nº de ciclos de processamento, PEAD 7625

A pequena variação dos índices carbonilo (figuras 4.77 e 4.78), que apresentam uma ligeira diminuição revelam a pouca importância relativa dos mecanismos de formação de grupos C=O, o que permite explicar a relativamente baixa fragilização

destes materiais (p.ex., figuras 4.36 e 4.49) apesar da alteração muito significativa da fluidez.

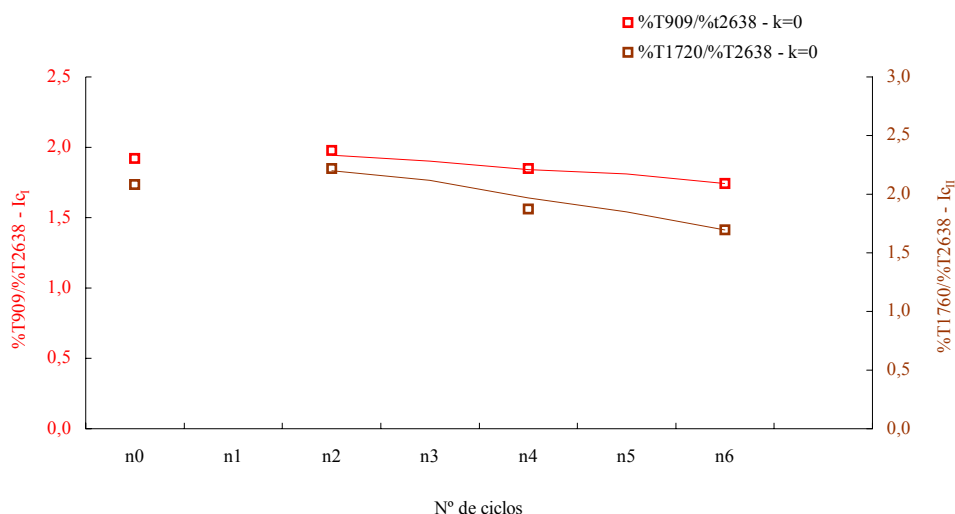


Figura 4.78 – Índices de carbonilo I e carbonilo II vs nº de ciclos de processamento – PEAD 7625

O PEAD 3H634 apresenta uma evolução semelhante ao PEAD 7625, embora com uma variação dos índices ainda mais ténue. Este resultado está de acordo com a evolução do comportamento mecânico e reológico deste material que, genericamente segue as mesmas tendências do PEAD 7625, embora com variações menos significativas.

Tabela 4.17 – Resultados FTIR – PEAD 3H634

Ciclos			n <sub>0</sub>	n <sub>1</sub>	n <sub>2</sub>	n <sub>3</sub>	n <sub>4</sub>	n <sub>5</sub>	n <sub>6</sub>	n <sub>7</sub>
Propriedade nºonda(cm <sup>-1</sup> ) compos.										
Transmitância - %	≈724 (CH <sub>2</sub> O)	k=0	13,05		5,71		9,06		6,06	
	≈909 (C=O)	k=0	78,65		73,75		76,66		73,31	
	≈1460 (CH <sub>3</sub> )	k=0	3,68		1,30		2,23		1,40	
	≈1720 (C=O)	k=0	78,61		74,41		77,10		73,80	
	≈2638	k=0	49,83		37,21		44,96		37,39	
Índice reticulação %T <sub>724</sub> /T <sub>2638</sub> <b>I<sub>ret</sub></b>			k=0	0,260		0,150		0,200		0,160
Índice carbonilo I %T <sub>909</sub> /T <sub>2638</sub> <b>I<sub>CI</sub></b>			k=0	1,580		1,982		1,710		1,960
Índice cisão %T <sub>1460</sub> /T <sub>2638</sub> <b>I<sub>C</sub></b>			k=0	0,074		0,035		0,050		0,037
Índice carbonilo II %T <sub>1720</sub> /T <sub>2638</sub> <b>I<sub>CI</sub></b>			k=0	1,578		1,999		1,710		1,970

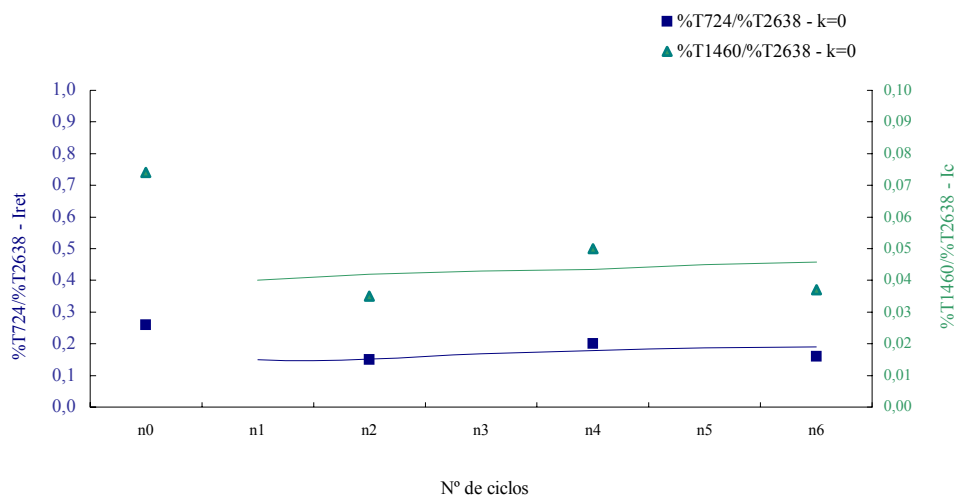


Figura 4.79 – Índices de reticulação e cisão vs nº de ciclos de processamento – PEAD 3H634

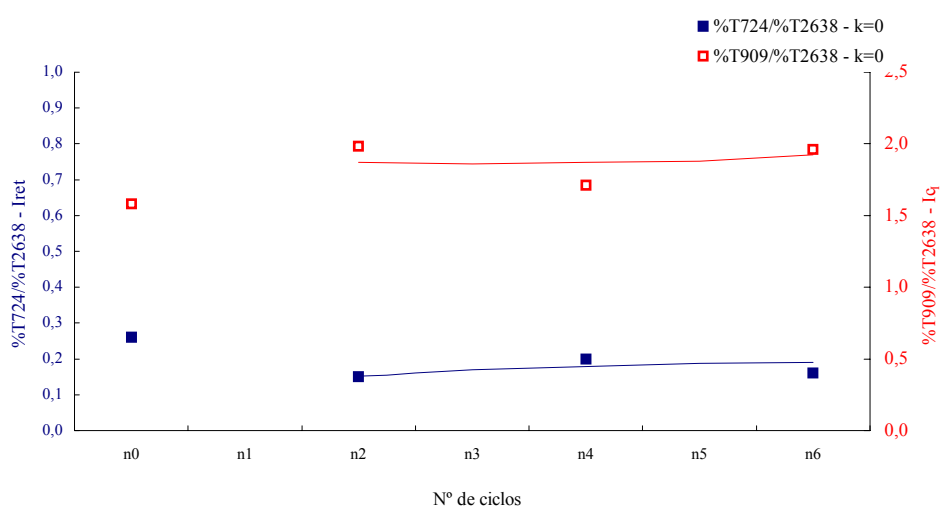


Figura 4.80 – Índices de reticulação e carbonilo I vs nº de ciclos de processamento – PEAD 3H634

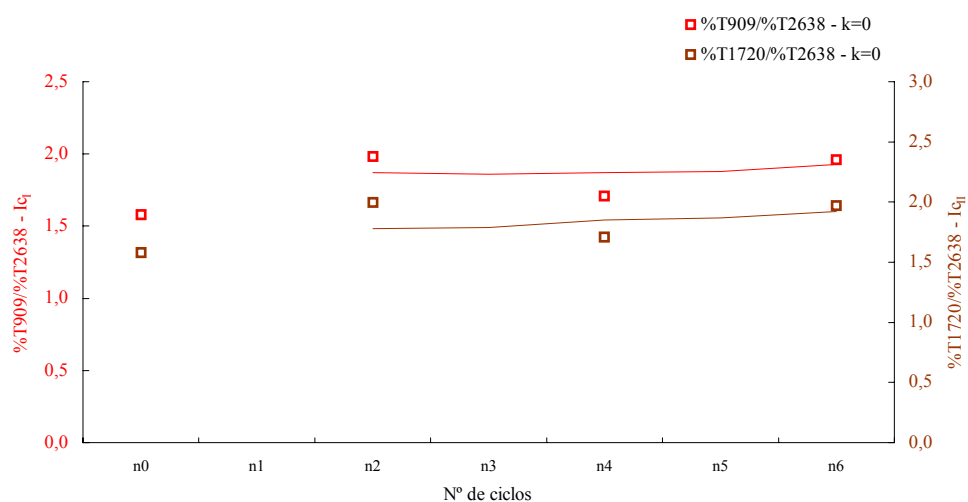


Figura 4.81 – Índices de carbonilo I e carbonilo II vs nº de ciclos de processamento - PEAD 3H634

A tendência evidenciada anteriormente é reforçada pelos resultados do PEAD 9089U. De facto, este polímero apresenta variações praticamente negligenciáveis dos índices de FTIR utilizados para quantificar alterações da sua estrutura química. Este

comportamento está em sintonia com a reduzida perda de propriedades mecânicas e reológicas evidenciado nas figuras (4.25,4.53, 4.54 e4.55).

Tabela 4.18– Resultados FTIR - PEAD 9089U

Propriedade n° onda (cm <sup>-1</sup> ) compos.		Ciclos		n <sub>0</sub>	n <sub>1</sub>	n <sub>2</sub>	n <sub>3</sub>	n <sub>4</sub>	n <sub>5</sub>	n <sub>6</sub>	n <sub>7</sub>	n <sub>8</sub>	n <sub>9</sub>	n <sub>10</sub>	
		k=0	k <sub>T=0</sub>												
Transmitância - %	≈724 (CH <sub>2</sub> )	k=0		20,81		22,55		25,045		24,62		13,995			
		k <sub>T=0</sub>			19,93		11,53			16,97		13,99		18,04	
		k=0,5													
		k <sub>T=0,5</sub>			15,68		15,84			9,61		16,04		28,87	
	≈909 (C=O)	k=0		78,50		82,72		81,54		80,94					
		k <sub>T=0</sub>			76,63		78,4			79,13		77,91		77,30	
		k=0,5													
		k <sub>T=0,5</sub>			76,70		79,92			80,72		79,25		79,94	
	≈1460 (CH <sub>3</sub> )	k=0		7,25		7,88		9,515		8,995					
		k <sub>T=0</sub>			6,73		2,87			5,25		4,07		5,93	
		k=0,5													
		k <sub>T=0,5</sub>			4,45		4,87			2,31		5,47		10,28	
	≈1720 C=O)	k=0													
		k <sub>T=0</sub>													
		k=0,5													
		k <sub>T=0,5</sub>													
≈2638	k=0		55,58		59,44		60,66		60,78						
	k <sub>T=0</sub>			55,65		47,86			54,12		50,05		52,08		
	k=0,5														
	k <sub>T=0,5</sub>			53,50		52,17			45,74		51,57		58,01		
Índice reticulação %T <sub>724</sub> /%T <sub>2638</sub> <b>I<sub>ret</sub></b>	k=0		0,374		0,379		0,413		0,405						
	k <sub>T=0</sub>			0,360		0,241			0,313		0,280		0,35		
	k=0,5														
	k <sub>T=0,5</sub>			0,300		0,304			0,21		0,311		0,411		
Índice carbonilo %T <sub>909</sub> /%T <sub>2638</sub> <b>I<sub>c1</sub></b>	k=0		1,384		1,398		1,344		1,332						
	k <sub>T=0</sub>			1,377		1,638			1,462		1,557		1,484		
	k=0,5														
	k <sub>T=0,5</sub>			1,430		1,532			1,765		1,537		1,378		
Índice cisão %T <sub>1460</sub> /%T <sub>2638</sub> <b>I<sub>c</sub></b>	k=0		0,130		0,133		0,157		0,148						
	k <sub>T=0</sub>					0,06			0,097		0,081		0,114		
	k=0,5														
	k <sub>T=0,5</sub>			0,083		0,093			0,051		0,106		0,177		

Assim, as análises de FTIR confirmam os resultados das secções 4.2 e 4.3 no sentido de que a degradação resultante do efeito de sucessivos ciclos de processamento é menor para polímeros de massa molecular mais baixa (índices de fluidez mais elevados).

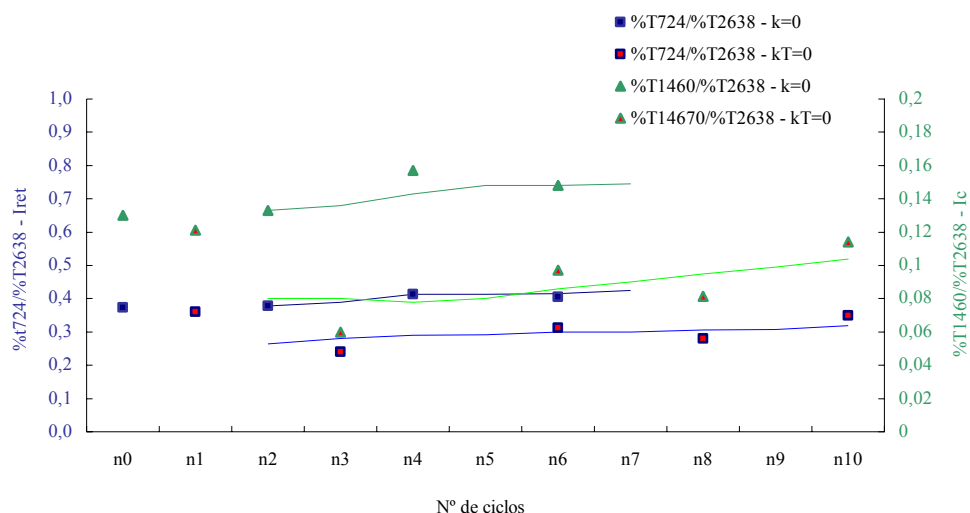


Figura. 4.82 – Índices de reticulação e cisão vs nº de ciclos de processamento – PEAD 9089U

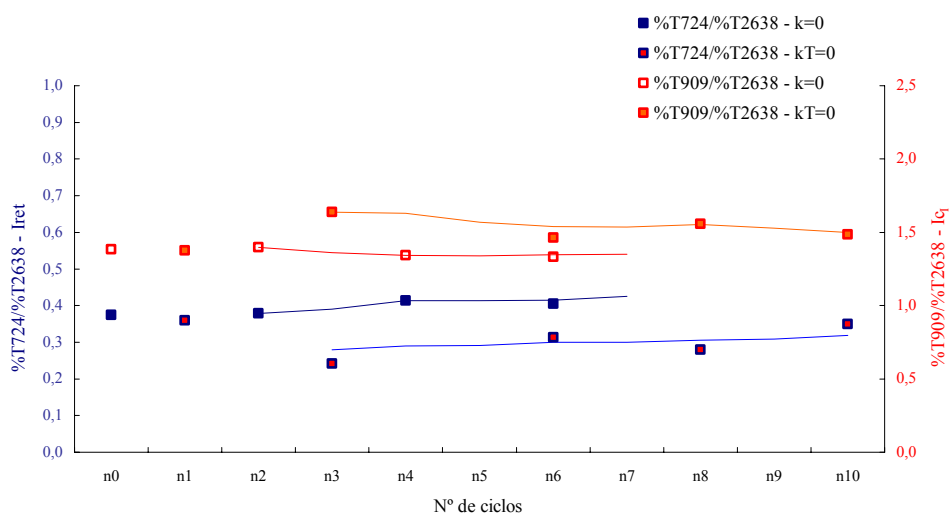


Figura 4.83 – Índices de reticulação e carbonilo I vs ciclos de processamento – PEAD 9089U

O PEAD recuperado segue a mesma linha de variação, podendo ser afirmado que o seu comportamento é intermédio entre o PEAD 3H364 e o PEAD 9089U. De facto, o seu índice de fluidez situa-se entre o desses dois materiais.

No entanto, as variações evidenciadas pelos índices  $I_{cI}$  e  $I_{cII}$  são mais significativas que no caso dos materiais analisados anteriormente. Esta situação pode ser justificável pelo maior grau de contaminação e de degradação por efeitos ambientais que este material sofreu antes de ser sujeito aos ciclos de reprocessamento efectuados neste estudo.



Tabela 4.19 – Resultados FTIR – PEAD recuperado

Propriedade		Ciclos n <sup>o</sup> onda(cm <sup>-1</sup> ) compos.	n <sub>0</sub>	n <sub>1</sub>	n <sub>2</sub>	n <sub>3</sub>	n <sub>4</sub>	n <sub>5</sub>	n <sub>6</sub>	n <sub>7</sub>
Transmitância - %	≈724 (CH <sub>2</sub> ) <sub>o</sub>	k=0		8,590		4,330		2,680		3,945
	≈909 (C=O)	k=0		73,780		67,045		66,325		68,085
	≈1460 CH <sub>3</sub>	k=0		1,770		0,715		0,305		0,560
	≈1720 (C=O)	k=0		78,500		73,415		73,990		74,340
	≈2638	k=0		44,240		31,870		28,205		32,790
Índice reticulação %T <sub>724</sub> /%T <sub>2638</sub> <b>I<sub>ret</sub></b>		k=0		0,194		0,136		0,095		0,120
Índice carbonilo %T <sub>909</sub> /%T <sub>2638</sub> <b>I<sub>cI</sub></b>		k=0		1,668		2,104		2,352		2,076
Índice cisão %T <sub>1460</sub> /%T <sub>2638</sub> <b>I<sub>c</sub></b>		k=0		0,040		0,022		0,011		0,017
Índice carbonilo %T <sub>1720</sub> /%T <sub>2638</sub> <b>I<sub>cII</sub></b>		k=0		1,774		2,304		2,623		2,267

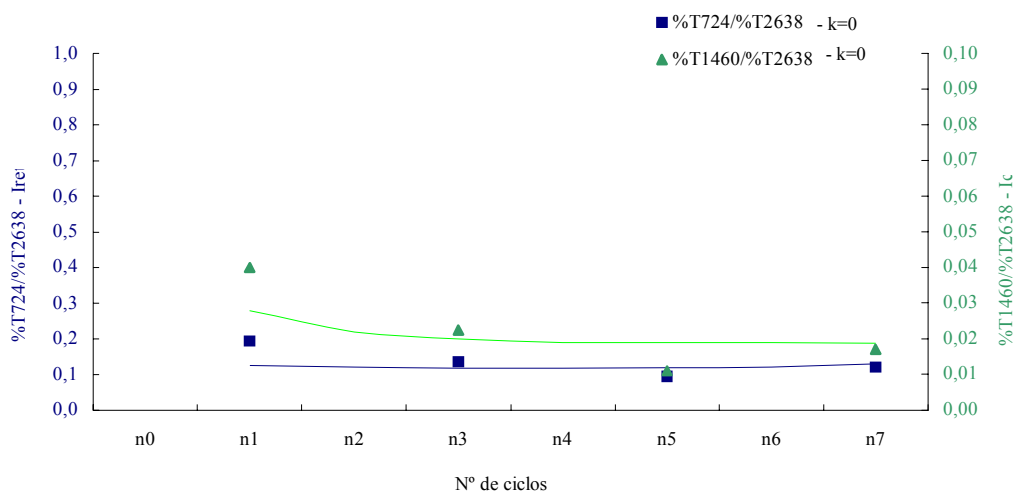


Figura 4.84 – Índices de reticulação e de cisão vs ciclos de processamento - PEAD recuperado

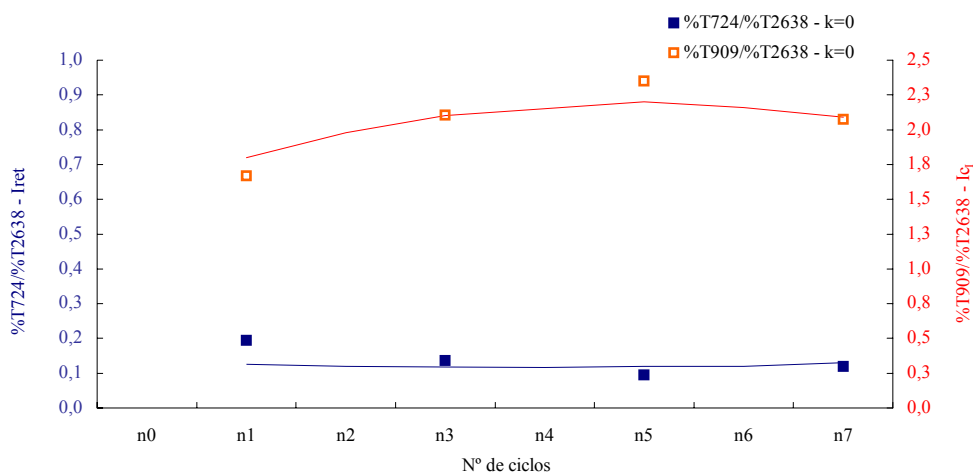


Figura 4.85 – Índices de reticulação e carbonilo I vs nº de ciclos de processamento – PEAD recuperado

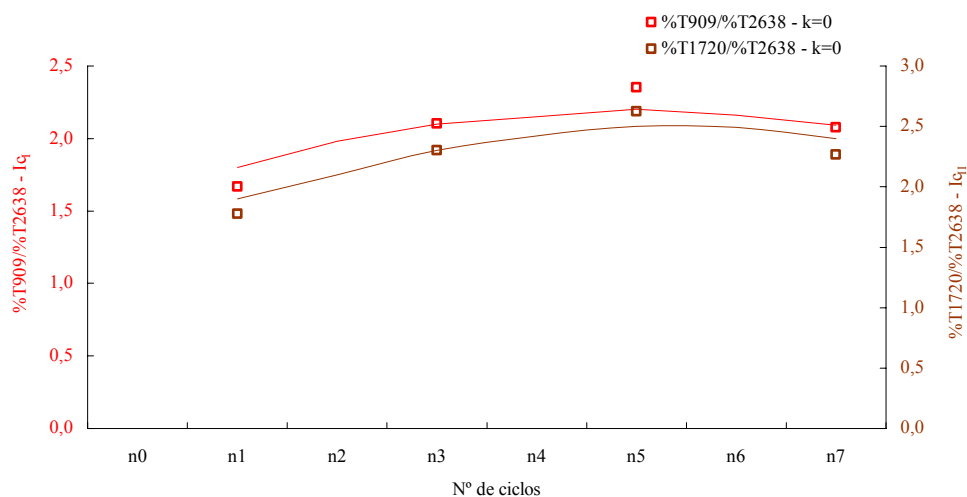


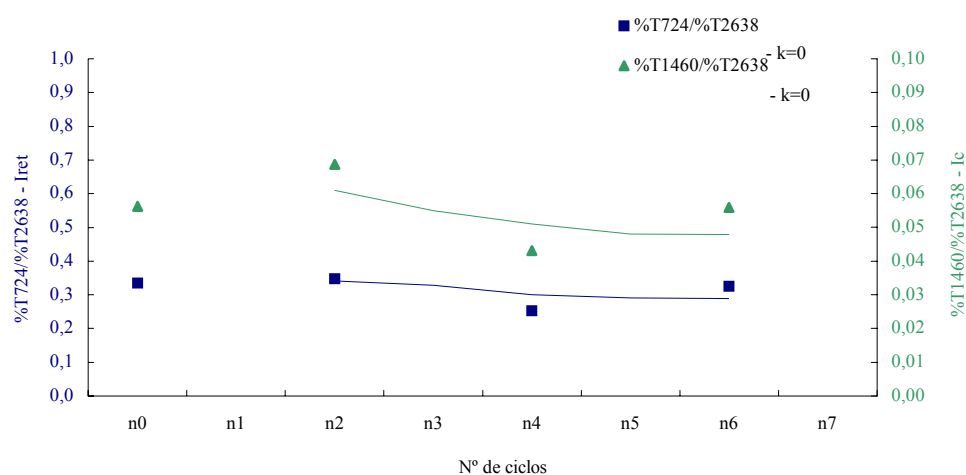
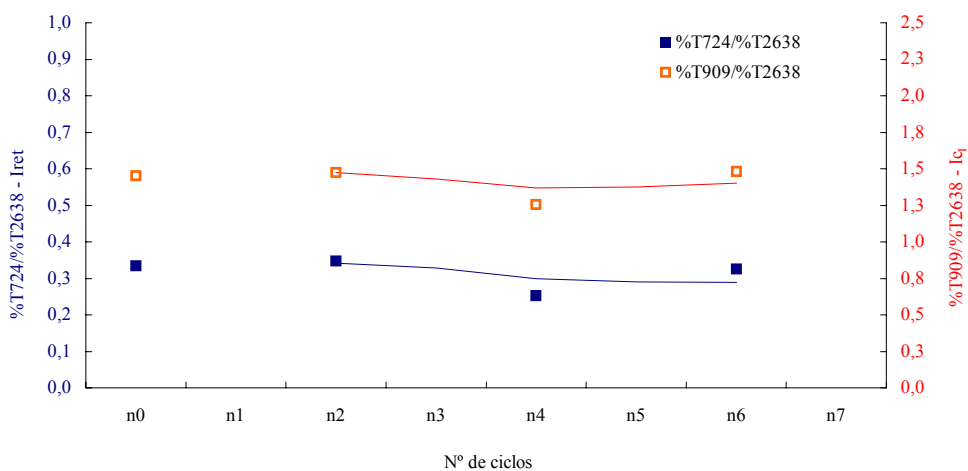
Figura 4.86 – Índices de carbonilo I e carbonilo II vs nº de ciclos de processamento – PEAD recuperado

O PEBD 2304 foi analisado seguindo a mesma metodologia usada para os polietilenos de alta densidade. As variações detectadas ao nível dos índices de reticulação e carbonilos são menores. De facto, este polímero evidenciou uma degradação mecânica e reológica muito pouco significativa.

No entanto, o índice de cisão apresenta um pequeno decréscimo, mais significativo nos ciclos iniciais. Este resultado permite especular que a degradação apresentada por este material nos ciclos iniciais (a mais importante), fica a dever-se principalmente a mecanismos de reticulação molecular.

Tabela 4.20 – Resultados FTIR - PEBD 2304

Propriedade n <sup>o</sup> onda(cm <sup>-1</sup> ) compos.		Ciclos	n <sub>0</sub>	n <sub>1</sub>	n <sub>2</sub>	n <sub>3</sub>	n <sub>4</sub>	n <sub>5</sub>	n <sub>6</sub>	n <sub>7</sub>
Transmitância - %	≈724 (CH <sub>2-s</sub> )	k=0	18,795		19,040		16,015		18,020	
	≈909 (C=O)	k=0	81,405		81,001		79,580		81,950	
	≈1460 (CH <sub>3</sub> )	k=0	3,150		3,775		2,740		3,075	
	≈1720 (C=O)	k=0	80,170		78,715		71,930		81,050	
	≈2638	k=0	56,050		54,910		63,365		55,355	
Índice reticulação %T <sub>724</sub> /T <sub>2638</sub> <b>I<sub>ret</sub></b>		k=0	0,335		0,347		0,253		0,326	
Índice de carboniloI %T <sub>909</sub> /T <sub>2638</sub> <b>I<sub>CI</sub></b>		k=0	1,452		1,475		1,256		1,480	
Índice cisão %T <sub>1460</sub> /T <sub>2638</sub> <b>I<sub>C</sub></b>		k=0	0,056		0,069		0,043		0,056	
Índice de carboniloII %T <sub>1720</sub> /T <sub>2638</sub> <b>I<sub>CI</sub></b>		k=0	1,430		0,717		1,135		1,464	

Figura 4.87 – Índices de reticulação e cisão vs n<sup>o</sup> de ciclos de processamento - PEBD 2304Figura 4.88 – Índices de reticulação e carbonilo I vs n<sup>o</sup> de ciclos de processamento – PEBD 2304

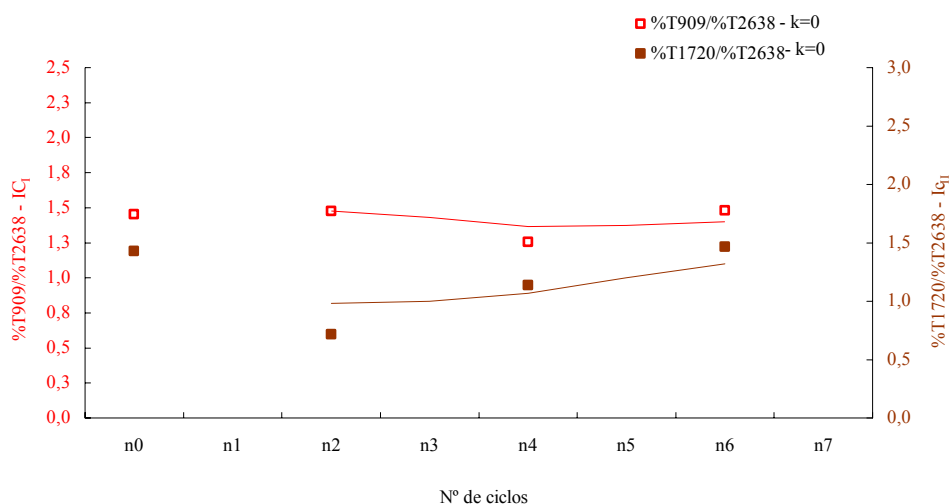


Figura 4.89 – Índices de carbonilo I e carbonilo II vs nº de ciclos de processamento – PEBD 2304

#### 4.5.2– Espectrofotometria de Ressonância Magnética Nuclear – RMN

Os resultados obtidos por espectrofotometria de ressonância magnética nuclear do  $^1\text{H}$ , são os que se observam nas tabelas e nos gráficos que se seguem.

Para o PEAD 7731 (tabela 4.21 e figura 4.90) observa-se uma importante diminuição da intensidade do sinal de ressonância do próton associado aos grupos  $\text{CH}_2$  das cadeias de polietileno. A respectiva quantificação em termos deste tipo de grupos por cadeia permite construir o gráfico da figura 4.90.

Uma análise similar permite quantificar a evolução da quantidade de grupos terminais  $\text{CH}_3$  na amostra, para as condições de processamento e composição seleccionadas.

Tabela 4.21 – Espectroscopia do  $^1\text{H}$  – PEAD 7731

		$n_0k=0$		$n_{10}k=0$		Variação		$n_{10}k_{T=0,5}$		Variação	
		int. abs (u.a)	int.rel (%)	int. abs (u.a)	int.rel (%)	protões (%)	grupos (%)	int. abs (u.a)	int rel (%)	protões (%)	grupos (%)
Próton	$\text{CH}_2$ cadeia	7,94E+07	99,99	2,63E+07	99,7	-0,29		1,85E+07	99,65	-0,34	
	$\text{CH}_3$ terminal	5,92E+03	0,01	7,90E+04	0,3	0,29		6,41E+04	0,35	0,34	
Grupos	$\text{CH}_2$ cadeia	3,97E+07	99,995	1,32E+07	99,8		-0,195	9,25E+06	99,77		-0,225
	$\text{CH}_3$ terminal	1,97E+03	0,005	2,63E+04	0,2		0,195	2,14E+04	0,23		0,225

Estes resultados evidenciam uma significativa diminuição do número de grupos  $\text{CH}_2$  por cadeia, o que é acompanhado por um ligeiro aumento do número de grupos terminais. Alterações semelhantes, em termos de tipologia e de magnitude,

foram evidenciadas pela composição  $n_{10kT=0,5}$  (onde se utilizaram condições de processamento mais agressivas, mas procedeu-se à incorporação de material virgem).

O conjunto de informação obtida por esta análise de RMN permite confirmar a existência do mecanismo de cisão de cadeia. De facto, o número de grupo terminais aumenta de um factor superior a 10 em ambos aos casos considerados. Esta cisão molecular é acompanhada por uma diminuição do número de grupos  $\text{CH}_2$  por cadeia. No entanto, este decréscimo é muito menos significativo (3,08 para as composições  $k=0$  e 4,44 para as moldações  $k_{T=0,5}$ ). Este resultado evidencia a coexistência de mecanismos de reticulação, que compensam significativamente a perda de peso molecular resultante do processo de cisão.

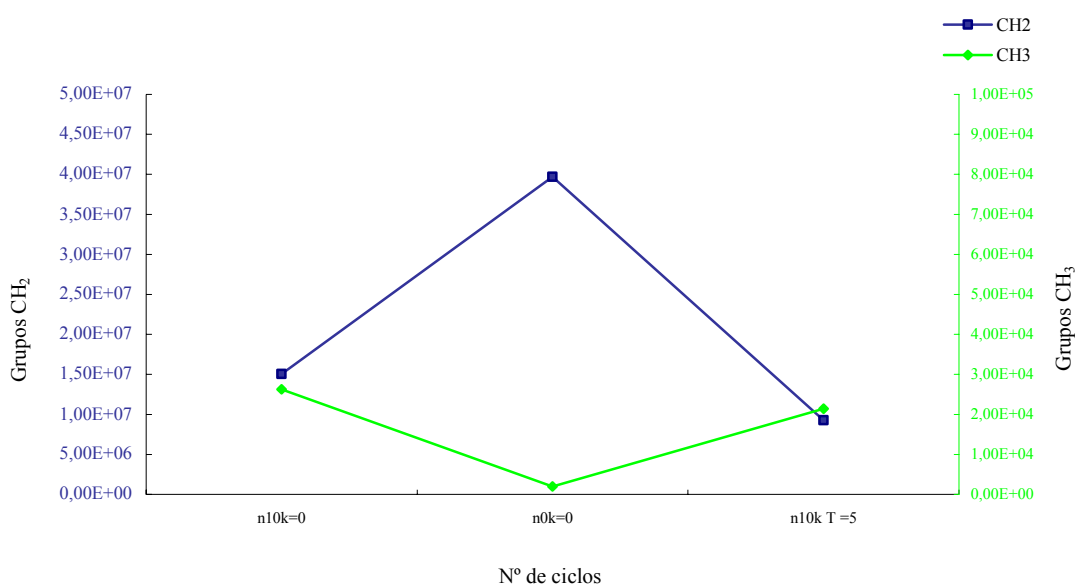


Figura 4.90 – Variação dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  vs nº de ciclos de processamento - PEAD 7731

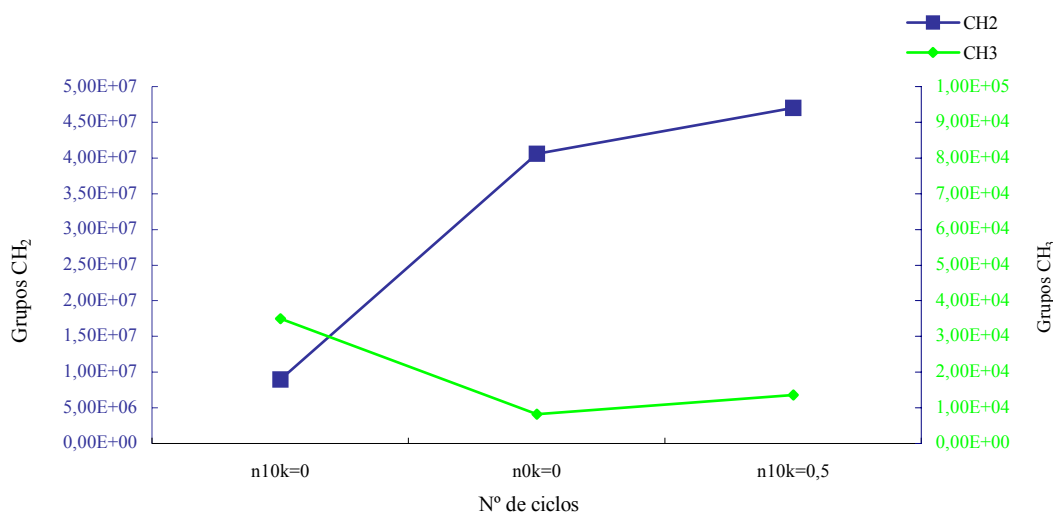
O efeito combinado destes dois fenómenos permite explicar, com base em alterações da estrutura macromolecular, o comportamento macroscópico deste polímero em resultado dos sucessivos ciclos de processamento a que foi submetido. De facto, a significativa perda de fluidez (figura 4.22), o importante aumento da resistência e da rigidez (figura 4.41 e 4.42) e a grande diminuição da ductilidade (figura 4.43) só podem ser explicados pela coexistência dos dois mecanismos químicos referidos, como confirmado igualmente pelas análises de FTIR (figuras 4.73 a 4.75).

Os resultados do PEAD 7625 (tabela 4.22 e figura 4.91) são genericamente semelhantes. No entanto, a importância do mecanismo de reticulação parece ser relativamente menor.

Tabela 4.22 – Espectroscopia do próton  $^1\text{H}$  - PEAD 7625

		$n_0k=0$		$n_{10}k=0$		Variação		$n_{10}k=0,5$		Variação	
		int. abs (u.a)	Int.rel (%)	int. abs (u.a)	int.rel (%)	protões (%)	grupos (%)	int. abs (u.a)	Int.rel (%)	protões (%)	grupos (%)
		Protão	$\text{CH}_2$ cadeia	8,11E+07	99,97	1,80E+07	99,41	-0,56		9,40E+07	99,96
$\text{CH}_3$ terminal	2,45E+04	0,03	1,06E+05	0,59	0,56	0,37	4,09E+04	0,04	0,01	0,01	
Grupos	$\text{CH}_2$ cadeia	4,06E+07	99,98	9,00E+06	99,61	-	-0,37	4,70E+07	99,97	-	-0,01
	$\text{CH}_3$ terminal	8,20E+03	0,02	3,53E+04	0,39	-	0,37	1,36E+04	0,03	-	0,01

Para este polímero também foram obtidas ressonâncias de amostras com composição  $k=0,5$ . Como seria expectável, a presença de material virgem atenua a magnitude das alterações estruturais, fazendo com que o material evidencie alterações muito menos significativas ao nível da quantidade de grupos terminais formados, bem como no número de grupos  $\text{CH}_2$  por cadeia.

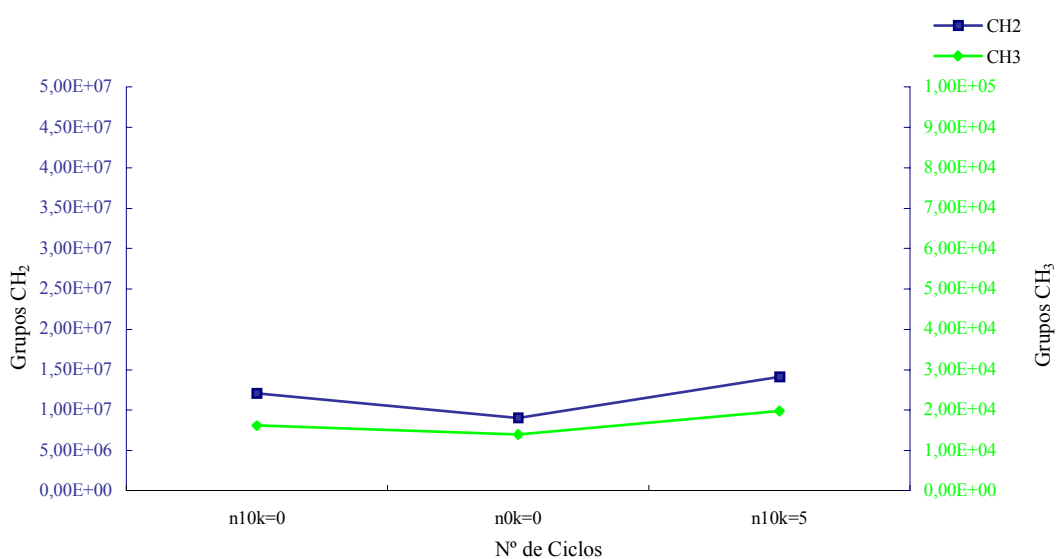
Figura 4.91 – Variação dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  vs nº de ciclos de processamento – PEAD 7625

Para os PEAD de menor massa molecular, casos dos PEAD 3H634 e do PEAD 9089U, as variações relativas dos sinais RMN são muito menos importantes, o que está de acordo com o comportamento macroscópico destes materiais aos níveis mecânico e reológico.

Para o caso do PEAD 3H634 (tabela 4.23 e figura 4.92) as alterações são muito pouco significativas, para as duas composições utilizadas ( $k=0$  e  $k=0,5$ ). Como já referido anteriormente, esta atenuação das alterações estruturais foi igualmente confirmada pelos resultados de FTIR.

Tabela 4.23 – Espectroscopia do próton  $^1\text{H}$  - PEAD 3H634

		$n_{0k=0}$		$n_{10k=0}$		Variação		$n_{10k=0,5}$		Variação	
		int. abs (u.a)	int. rel (%)	int. abs (u.a)	int. rel (%)	protões (%)	grupos (%)	int. abs (u.a)	int. rel (%)	protões (%)	grupos (%)
Próton	$\text{CH}_2$ cadeia	1,80E+07	99,77	2,41E+07	98,03	-1,74		2,82E+07	99,79	0,02	
	$\text{CH}_3$ terminal	4,17E+04	0,23	4,83E+05	1,97	1,73	1,16	5,93E+04	0,21	-0,02	0,01
Grupos	$\text{CH}_2$ cadeia	9,00E+06	99,85	1,21E+07	98,69		-1,16	1,41E+07	99,86		0,01
	$\text{CH}_3$ terminal	1,39E+04	0,15	1,61E+04	1,31		1,16	1,98E+04	0,14		-0,01

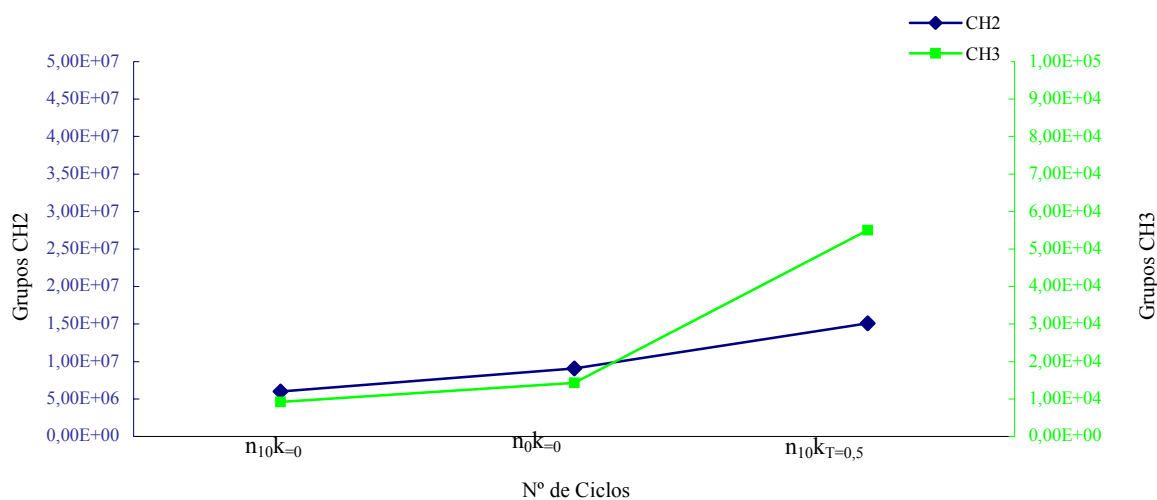
Figura 4.92 – Variação dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  vs  $n^\circ$  de ciclos de processamento – PEAD 3H634

A magnitude da variação dos sinais de ressonância para o PEAD 9089U é muito reduzido, não permitindo uma análise quantitativa sustentada. No entanto, e contrário de todos os materiais analisados anteriormente, verifica-se um decréscimo do número de grupos terminais.

Este polímero apresenta igualmente variações relativamente importantes para as moldações  $n_{10kT=0,5}$  o que traduz o efeito das condições de processamento mais agressivas. De facto, estas amostras evidenciam um importante aumento de grupos terminais que é acompanhado por um acréscimo muito significativo do número de grupos  $\text{CH}_2$  por cadeia. Este resultado evidencia uma grande importância do mecanismo de reticulação neste material, uma vez que, apesar de haver cisões de cadeias, o número final de grupos  $\text{CH}_2$  por cadeia aumenta.

Tabela 4.24 - Espectroscopia do próton  $^1\text{H}$  - PEAD 9089U

		$n_0k=0$		$n_{10}k=0$		Variação		$n_{10}k_{T=0,5}$		Variação	
		int. abs (u.a)	int.rel (%)	int. abs (u.a)	int.rel (%)	protões (%)	grupos (%)	int. abs (u.a)	int.rel (%)	protões (%)	grupos (%)
Próton	CH <sub>2</sub> cadeia	1,82E+07	99,76	1,20E+07	99,77	0,01		3,01E+07	99,45	-0,31	
	CH <sub>3</sub> terminal	4,30E+04	0,24	2,75E+04	0,23	-0,01		1,66E+05	0,55	0,31	
Grupos	CH <sub>2</sub> cadeia	9,50E+06	99,85	6,00E+06	99,85		0,00	1,51E+07	99,64		-0,21
	CH <sub>3</sub> terminal	1,43(3E+04	0,15	9,20E+03	0,15		0,00	5,50E+04	0,36		0,21

Figura 4.93 – Variação dos grupos CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> vs nº de ciclos de processamento – PEAD 9089U

No caso do PEAD recuperado foram obtidas ressonâncias para amostras correspondentes a 3 ciclos de reprocessamento diferentes:  $n=1$ ,  $n=4$  e  $n=7$  (tabela 4.25 e figura 4.94).

Tabela 4.25 – Espectroscopia do próton  $^1\text{H}$  - PEAD recuperado

		$n_1$		$n_4$		Variação		$n_7$		Variação	
		int. abs (u.a)	int.rel (%)	int. abs (u.a)	int rel (%)	protões %	grupos %	int. abs (u.a)	int.rel (%)	protões %	grupos %
Próton	CH <sub>2</sub> cadeia	1,79E+07	99,29	1,32E+07	99,06	-0,23		3,30E+07	99,19	-0,1	
	CH <sub>3</sub> terminal	1,29E+05	0,71	1,25E+05	0,94	0,22		2,68E+05	0,81	0,1	
Grupos	CH <sub>2</sub> cadeia	8,95E+06	99,62	6,60E+06	99,37		-0,25	1,65E+07	99,46		-0,16
	CH <sub>3</sub> terminal	3,40E+04	0,38	4,20E+04	0,63		0,25	8,93E+04	0,54		0,16

Estes resultados evidenciam alterações da estrutura macromolecular muito pouco significativas até ao ciclo 4, seguindo-se uma evolução diferente até ao ciclo 7.



Este resultado confirma a evolução do comportamento macroscópico do material. De facto, a fluidez (figura 4.28), a resistência e a ductilidade (figuras 4.59 e 4.61) apresentam variações ténues até ao ciclo 4, seguidas de uma variação significativa para os ciclos seguintes. A exemplo da situação anterior, o facto de o número de grupos  $\text{CH}_2$  por cadeia aumentar, apesar do acréscimo do número de grupos terminais, traduz a predominância do mecanismo de reticulação. No entanto, como esta situação só é evidenciada a partir do 4º ciclo, é possível especular que as reacções de reticulação têm um período de indução durante os primeiros ciclos de processamento.

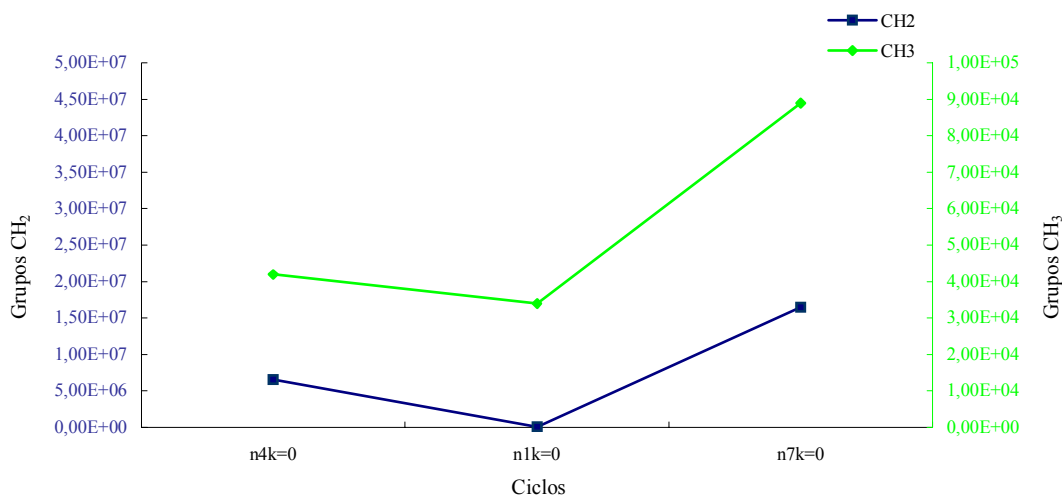


Figura 4.94–Variação dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  vs nº de ciclos de processamento–PEAD recuperado

O PEBD apresenta igualmente variações pouco significativas, evidencia uma diminuição do número de grupos terminais e de grupos  $\text{CH}_2$  por cadeia. Esta tipo de resultado global é de difícil interpretação e deveria ter sido acompanhado de ensaios mais exaustivos para os vários ciclos de processamento. No entanto, dificuldades de acessibilidade ao equipamento não permitiram essa análise.

Tabela 4.26 - Espectroscopia do próton  $^1\text{H}$  - PEBD 2304

		$n_{0k=0}$		$n_{10k=0}$		Variação		$n_{10k=0,5}$		Variação	
		int. abs (u.a)	int.rel (%)	int. abs (u.a)	int.rel (%)	protões (%)	grupos (%)	int. abs (u.a)	int.rel (%)	Protões (%)	grupos (%)
		<b>Próton</b>	$\text{CH}_2$ cadeia	$3,72\text{E}+07$	98,18	$2,32\text{E}+07$	98,21	0,03		$1,25\text{E}+08$	98,78
	$\text{CH}_3$ terminal	$6,91\text{E}+05$	1,82	$4,23\text{E}+05$	1,79	-0,03		$1,55\text{E}+06$	1,22	-0,60	
<b>Grupos</b>	$\text{CH}_2$ cadeia	$1,86\text{E}+07$	98,78	$1,16\text{E}+07$	98,8		0,02	$6,25\text{E}+07$	99,17		0,39
	$\text{CH}_2$ terminal	$2,3\text{E}+05$	1,22	$1,41\text{E}+05$	1,2		-0,02	$5,20\text{E}+05$	0,83		-0,39

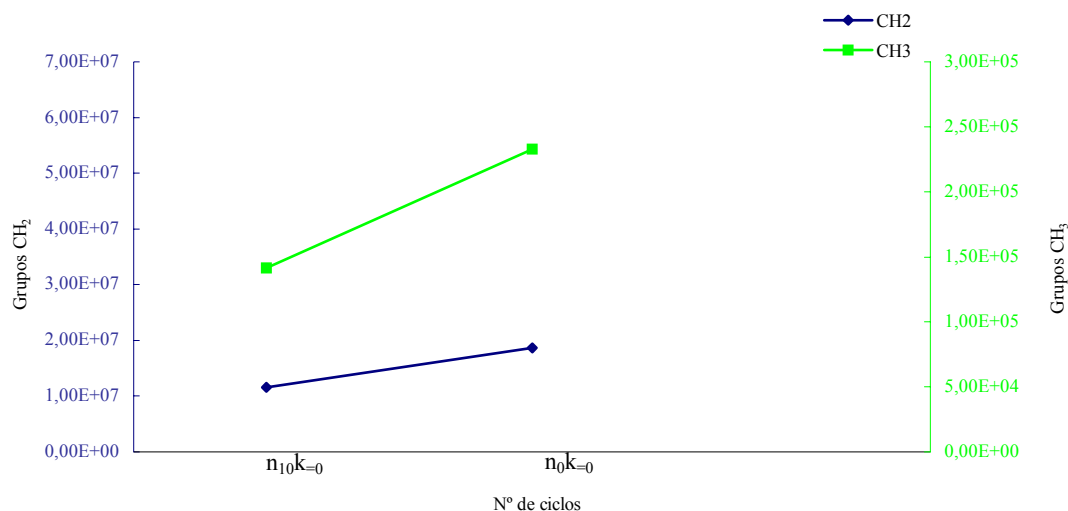


Figura 4.95 – Variação dos grupos CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> vs nº de ciclos de processamento – PEBD 2304

#### 4.5.3 - Análise Térmica

Efectuou-se a análise térmica por calorimetria diferencial de varrimento (DSC) de todos os materiais em estudo. Os respectivos termogramas são apresentados e discutidos nesta secção (tabelas 4.27 a 4.32 e figuras 4.104 a 4.109).

Na figura 4.96 apresenta-se os termogramas para as amostras de PEAD 7731.

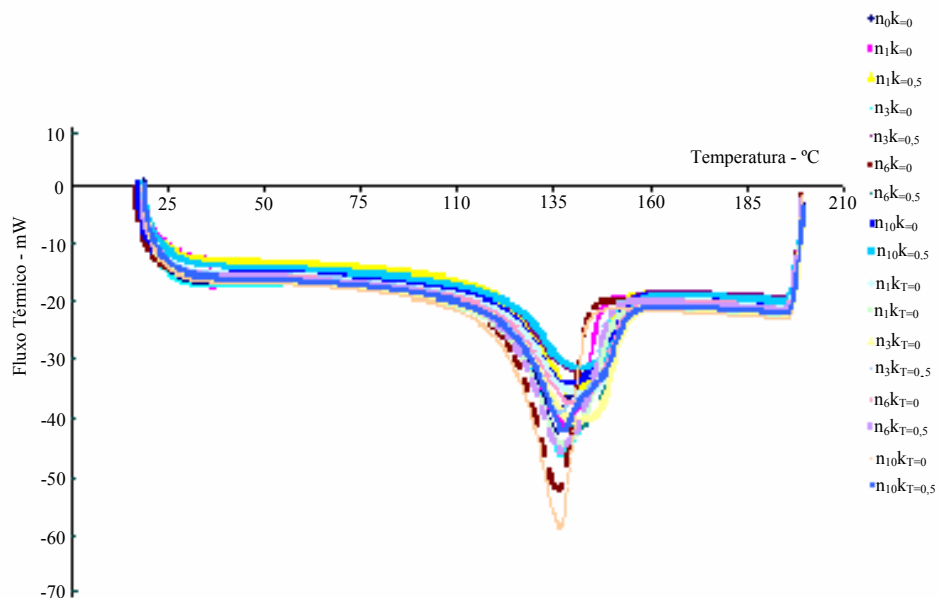


Figura 4.96 - Termograma-PEAD 7731: diferentes ciclos, condições de processamento e composições

Este resultados são complementados com os dados apresentados na tabela 4.27 que incluem os valores da entalpia de fusão e do grau cristalinidade, calculados de acordo com a metodologia exposta na secção 3.9.

Como pode ser observado no gráfico da figura 4.97, verifica-se uma ligeira diminuição da entalpia de fusão para amostras correspondentes a materiais sujeitos a um maior número de ciclos de processamento. Estes resultados são expectáveis, tendo em conta a evolução da densidade evidenciada pelo gráfico da figura 4.17.

É igualmente evidente a diminuição do grau de cristalinidade com o número de ciclos de processamento. De facto, a presença de reticulações intra-moleculares, condiciona o mecanismo de dobragem de cadeias e restringe as possibilidades de o material se organizar em estruturas cristalinas.

Tabela 4.27 – Entalpia de fusão e grau de cristalinidade – PEAD 7731

Ciclos	k = 0		k = 0,5		k <sub>T</sub> = 0		k <sub>T</sub> = 0,5	
	Entalpia (J/g)	Grau cristalinidade e (%)	Entalpia (J/g)	Grau cristalinidade (%)	Entalpia (J/g)	Grau cristalinidade (%)	Entalpia (J/g)	Grau cristalinidade (%)
n <sub>0</sub>	141,1649 $\sigma = 1,037$	47,7						
n <sub>1</sub>	132,7601 $\sigma = 0,695$	34,0	92,4832 $\sigma = 1,859$	31,2	105,5979 $\sigma = 0,012$	35,7	130,7393 $\sigma = 1,447$	44,2
n <sub>3</sub>	131,9065 $\sigma = 1,622$	44,6	89,326 $\sigma = 3,659$	30,2	129,9254 $\sigma = 1,690$	43,9	113,0086 $\sigma = 2,577$	38,2
n <sub>6</sub>	143,9146 $\sigma = 2,993$	48,6	126,5729 $\sigma = 1,142$	42,8	115,8212 $\sigma = 1,441$	39,2	135,2889 $\sigma = 2,426$	45,7
n <sub>10</sub>	100,3139 $\sigma = 1,037$	33,9	80,1731 $\sigma = 3,022$	27,1	142,6772 $\sigma = 0,935$	48,2	122,369 $\sigma = 4,851$	41,3

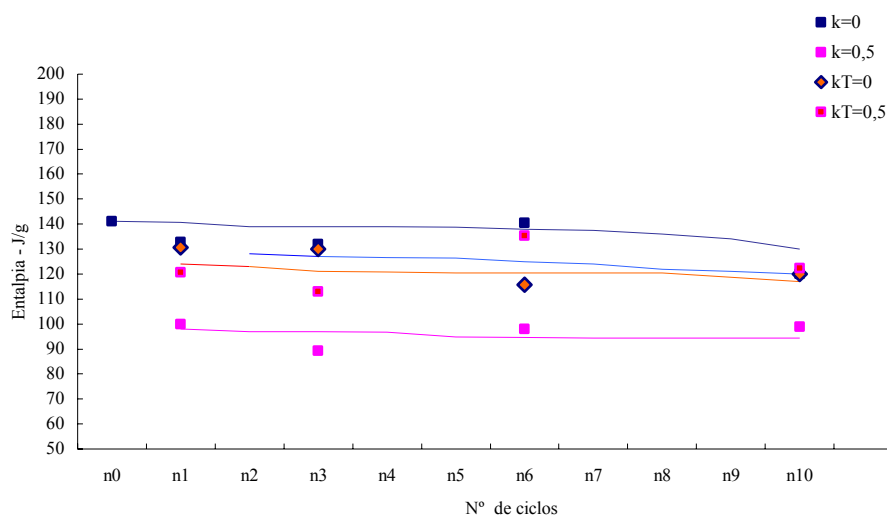


Figura 4.97 – Entalpia de fusão vs número de ciclos de processamento - PEAD 7731

O PEAD 7625 evidencia um comportamento semelhante, como pode ser comprovado pelos resultados apresentados na tabela 4.28 e figura 4.98.

Tabela 4.28 – Entalpia de fusão e grau de cristalinidade – PEAD 7625

Propriedade Ciclos	k = 0		k = 0,5	
	Entalpia J/g	Grau cristalinidade %	Entalpia J/g	Grau cristalinidade %
<b>n<sub>0</sub></b>	160,3386 $\sigma = 3,087$	54,2		-
<b>n<sub>1</sub></b>	147,878 $\sigma = 0,847$	47,8	138,8264 $\sigma = 3,107$	46,9
<b>n<sub>3</sub></b>	149,6591 $\sigma = 1,397$	50,6	129,7863 $\sigma = 1,757$	43,8
<b>n<sub>6</sub></b>	156,9668 $\sigma = 2,155$	53,0	165,1383 $\sigma = 2,523$	55,8
<b>n<sub>10</sub></b>	143,234 $\sigma = 4,948$	40,3	145,2916 $\sigma = 1,116$	49,1

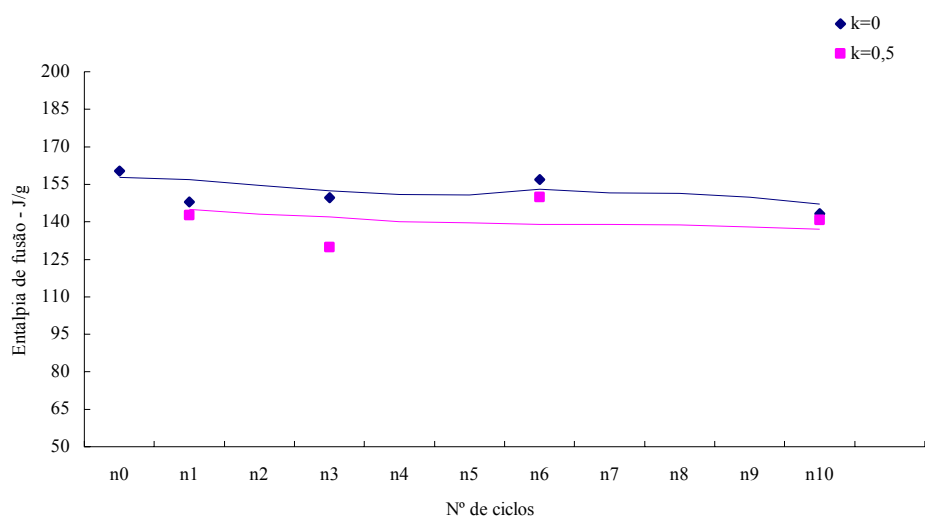


Figura 4.98 – Entalpia de fusão vs número de ciclos de processamento - PEAD 7625

No caso do PEAD 3H634 o comportamento também é idêntico. No entanto, a variação para as composições k=0,5 são negligenciáveis.

Tabela 4.29 – Entalpia de fusão e grau de cristalinidade – PEAD 3H634

Propriedade Ciclos	k = 0		k = 0,5	
	Entalpia J/g	Grau cristalinidade %	Entalpia J/g	Grau cristalinidade %
<b>n<sub>0</sub></b>	163,960 $\sigma = 1,825$	55,4		
<b>n<sub>1</sub></b>	173,828 $\sigma = 1,642$	58,7	160,976 $\sigma = 1,789$	54,4
<b>n<sub>3</sub></b>	164,532 $\sigma = 0,605$	55,6	146,145 $\sigma = 1,600$	49,4
<b>n<sub>6</sub></b>	141,774 $\sigma = 1,442$	44,5	161,166 $\sigma = 2,409$	54,4
<b>n<sub>9</sub></b>				
<b>n<sub>10</sub></b>	147,589 $\sigma = 1,570$	54,3	158,359 $\sigma = 0,480$	53,5

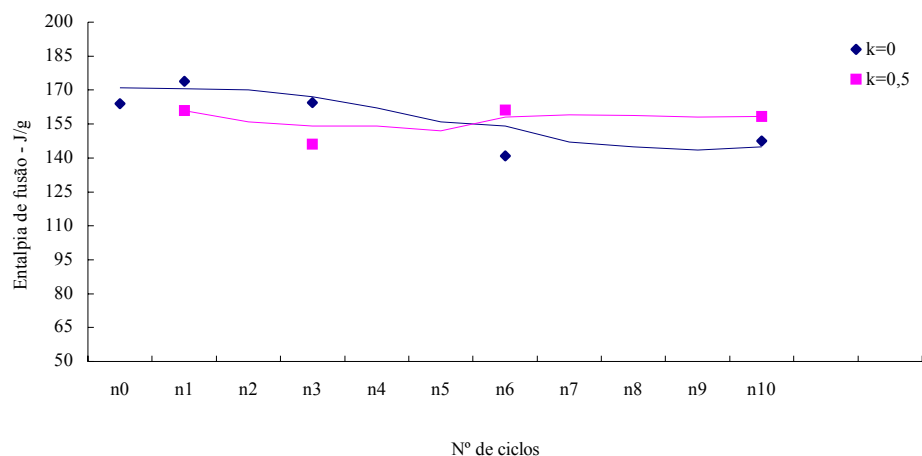


Figura 4.99 - Entalpia de fusão vs número de ciclos de processamento - PEAD 3H634

Na linha dos resultados apresentados nas secções anterior, as alterações estruturais ao nível de cristalinidade são muito pequenas para os PEAD de massas moleculares inferiores (PEAD 9089 e PEAD recuperado), como pode ser comprovado nas tabelas 4.30 e 4.31 e nas figuras 4.100 e 4.101.

Tabela 4.30 – Entalpia de fusão e grau de cristalinidade – PEAD 9089U

Propriedades ciclos	k = 0		k = 0,5		k <sub>T=0</sub>		k <sub>T=0,5</sub>	
	Entalpia J/g	Grau cristalinidade %	Entalpia J/g	Grau cristalinidade %	Entalpia J/g	Grau cristalinidade %	Entalpia J/g	Grau cristalinidade %
<b>n<sub>0</sub></b>	188,355 $\sigma = 1,922$	63,6						
<b>n<sub>1</sub></b>	197,034 $\sigma = 1,529$	66,6	180,540 $\sigma = 2,673$	61,0	179,105 $\sigma = 4,337$	60,5	174,312 $\sigma = 2,769$	56,0
<b>n<sub>4</sub></b>	189,419 $\sigma = 7,674$	64,0	177,737 $\sigma = 5,232$	60,0	176,957 $\sigma = 12,419$	59,8	179,020 $\sigma = 0,980$	60,5
<b>n<sub>5</sub></b>								
<b>n<sub>6</sub></b>	192,326 $\sigma = 1,045$	65,0	147,121 $\sigma = 1,235$	49,7	176,551 $\sigma = 1,920$	59,6	177,792 $\sigma = 4,370$	60,1
<b>n<sub>10</sub></b>	179,411 $\sigma = 0,714$	60,6	159,775 $\sigma = 11,806$	54,0	176,345 $\sigma = 1,981$	60,4	171,853 $\sigma = 7,934$	58,1

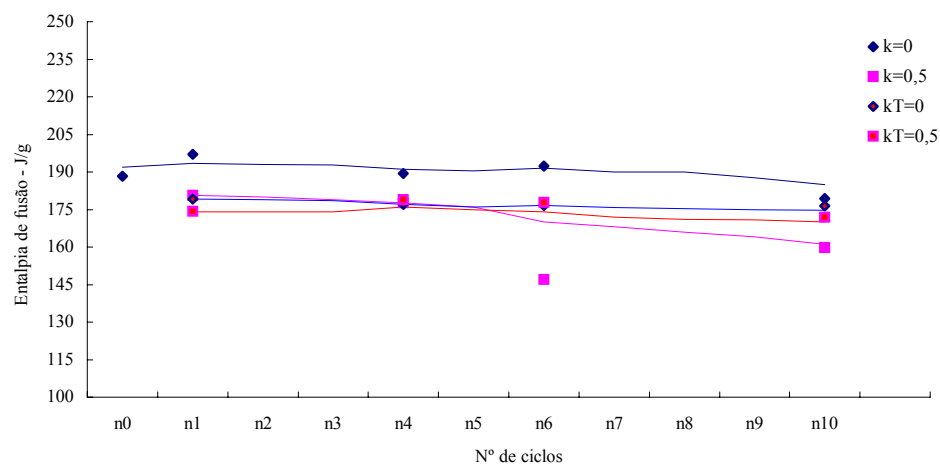


Figura 4.100 - Entalpia de fusão vs número de ciclos de processamento - PEAD 9089U

Tabela 4.31 – Entalpia de fusão e grau de cristalinidade – PEAD recuperado

Propriedade Ciclos	Entalpia J/g	Grau de Cristalinidade %
<b>n<sub>0</sub></b>	4	
<b>n<sub>1</sub></b>	120,904 $\sigma = 0,22$	40,8
<b>n<sub>2</sub></b>	119,634 $\sigma = 6,293$	40,4
<b>n<sub>5</sub></b>	115,498 $\sigma = 0,712$	39,0
<b>n<sub>6</sub></b>	104,542 $\sigma = 2,710$	35,3
<b>n<sub>7</sub></b>	99,353 $\sigma = 0,353$	33,6

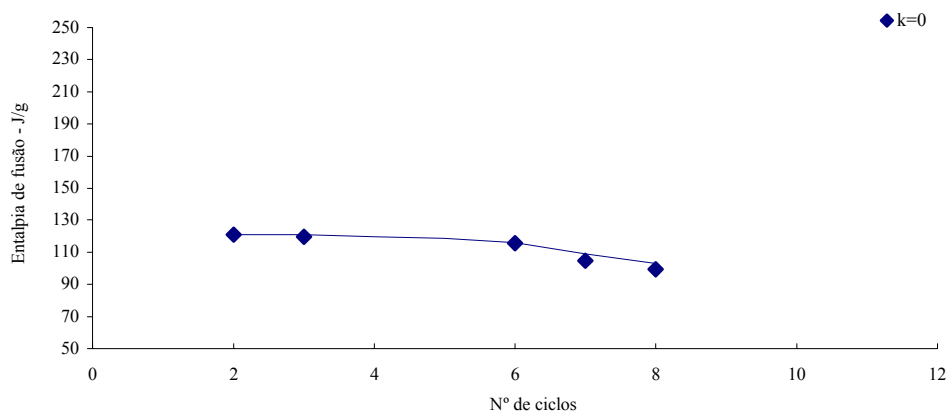


Figura 4.101 - Entalpia de fusão vs número de ciclos de processamento – PEAD recuperado

Como expectável, o PEBD apresenta valores mais baixos do grau de cristalinidade e uma menor sensibilidade do processo e cristalização às condições de processamento e ao número de ciclos de processamento. De facto, e de acordo com a tabela 4.32, a variação do grau de cristalinidade é muito pequena (ente 25,1 e 23,4%).

Tabela 4.32 - Entalpia de fusão e grau de cristalinidade – PEBD 2304

Propriedade Ciclos	<b>k = 0</b>		<b>k = 0,5</b>	
	Entalpia J/g	Grau cristalinidade %	Entalpia J/g	Grau cristalinidade %
<b>n<sub>0</sub></b>	71,001 $\sigma = 1,584$	24,0		
<b>n<sub>1</sub></b>	74,324 $\sigma = 0,274$	25,1	72,407 $\sigma = 4,478$	24,5
<b>n<sub>3</sub></b>			66,758 $\sigma = 5,123$	22,6
<b>n<sub>6</sub></b>	71,131 $\sigma = 3,290$	24,0	67,483 $\sigma = 2,953$	22,8
<b>n<sub>10</sub></b>	69,164 $\sigma = 4,016$	23,4	61,697 $\sigma = 2,980$	20,8

Os resultados apresentados nesta secção, confirmam as tendências observadas no conjunto de ensaios mecânicos, reológicos e de caracterização química. Assim, os PEAD de massa molecular mais elevada apresentam uma maior sensibilidade, do ponto de vista estrutural e comportamental, ao reprocessamento sucessivo. Verifica-se igualmente que o PEBD apresenta uma menor sensibilidade que os PEAD.

#### 4.6 – Referências

BENHAM, J. V.; PULLUKAT, T. J. – Analysis of the types and amounts of carbonyl species present in oxidized polyethylene. **Journal of Applied Polymer Science**. Vol:20 nº 12 (1976), p. 3295-3303.

CUNHA, A. M. - **A study on mechanical behavior of injection moulded polypropylene parts**. Braga: Universidade do Minho, 1991. Tese de Doutoramento

GODINHO, J. S.; CUNHA, A. M.; CRAWFORD, R. J. – Influence of thermomechanical conditions on structure development and mechanical properties of polyethylene mouldings produced using different moulding methods. **Plastics, rubber and composites processing applications**. Vol. 29, (2000), p. 316-328

GRAESSLEY, W. - Effect of Long Branches on the Temperature Dependence of Viscoelastic Properties in Polymer Melts. **Macromolecules**. Vol. 15: nº 4 (1982), p. 1164-1167

HATZIKIRIAKOS, G. S. – Long chain branching and polydispersity effects on the rheological properties of polyethylenes. **Polymer Engineering and Science**. Vol.40: nº 11 (2000),p. 2279-2286.

INCARNATO, L.; SCARFATO, P.; ACIERNO, D. – Rheological and Mechanical Properties of Recycled PP. **Polymer Engineering and Science**. Vol. 39: nº 4 (1999), p 748-755.

INCARNATO, L.; SCARFATO, P.; GIULIANA, G.; VITTORIA, V. ACIERNO, D. – Structural Modifications Induced by Recycling of Polypropylene. **Polymer Engineering and Science**. Vol. 39: nº 9 (1999), p 1661-1666.

MACOSCO, CHRISTOPHER W. - **Rheology: Principles, Measurements, and Applications**. New York: VCH Publishers, Inc., 1994. ISBN 1-56081-579-5

poly(phenylene oxide)/polyamide-6 blends. **Polymer engineering and science**. Vol.40: nº6 (2000), p. 1376-1383.

SHETH, B.; BARRY, C. M. F.; NICK, R. S.; HIGDON, R. D.; DAVIDSON, B. – **Improved part quality using cavity pressure switchover**. Dallas: SPE ANTEC 2001. p. 543-547.

SON, Y.; AHN, K. H.; CHAR, K. – Morphology of injection molded modified poly(phenylene oxide)/polyamide-6 blends. **Polymer Engineering and Science**. Vol. 40: n°6 (2000), p. 1376-1383.

TANAKA, A. MIYAGAWA, E.; UNO, HIROMITSU; KITAMARA, M.; ITTA, K. – Influence of Morphology on Photo-Degradation of Low Density Polyethylene Films. **Polymer Engineering and Science**. Vol. 40: n° 9 (2000).

VARGAS, E. R.; RODRIGUEZ, D. N.; RODRIGUEZ, M. F. J.; MARTINEZ, H. M. B.; LIN, J. S. - Morphological and mechanical properties of polypropylene/poly(ethylene vinyl acetate) blends I homopolymer PP/EVA systems. **Polymer engineering and science**. Vol. 40: n°10 (2000), p. 2240-2250.