

5 – INTERLIGAÇÃO ESTRUTURA - COMPORTAMENTO MECÂNICO e REOLÓGICO

5.1 - Interligação Comportamento Mecânico – Comportamento Reológico

O comportamento macroscópico dos materiais poliméricos, ao nível mecânico e reológico, é o resultado da resposta da sua estrutura a diferentes tipos de solicitações. Neste capítulo faz-se uma análise integrada desses comportamentos, interpretando-os com base nas alterações estruturais resultantes dos ciclos de reprocessamento a que foram submetidos.

Assim nas figuras 5.1 a 5.4 apresenta-se a inter-relação entre a resistência à tracção e a fluidez do material, para os polímeros: PEAD 7731, PEAD 3H634, PEAD recuperado e PEBD 2304. Para todos os casos verifica-se que os valores mais elevados da tensão máxima correspondem a índices de fluidez baixos, correspondendo esta situação para as amostras sujeitas a um número elevado de ciclos de processamento (amostras com elevado grau de reticulação). Este efeito é mais pronunciado nas amostras processadas a temperaturas de injeção mais elevadas (como se pode verificar pela análise conjunta das figuras 4.22 e 4.41), onde as condições termo-mecânicas mais agressivas favorecem o processo de reticulação. Verifica-se igualmente que este tipo de interdependência é muito atenuado para o caso dos materiais de massa molecular mais baixa (maior fluidez), casos do PEAD 3H634, do PEAD recuperado e do PEBD 2304.

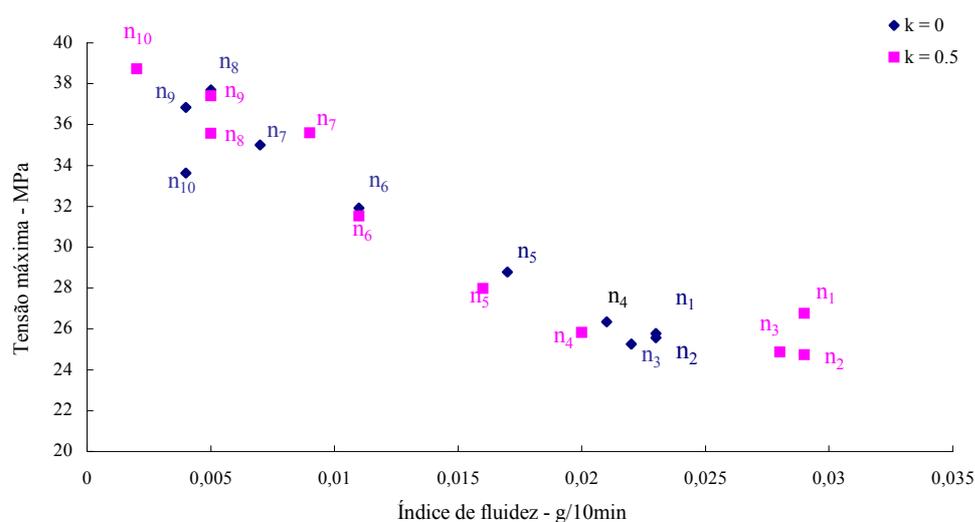


Figura. 5.1 – Tensão máxima vs índice de fluidez – PEAD 7731

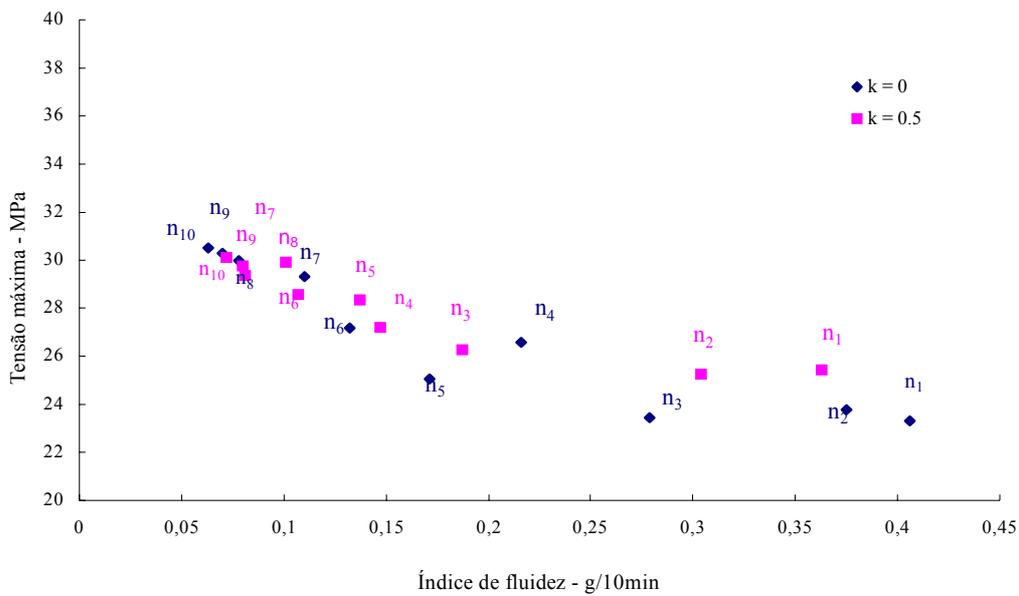


Figura 5.2 – Tensão máxima vs índice de fluidez – PEAD 3H634

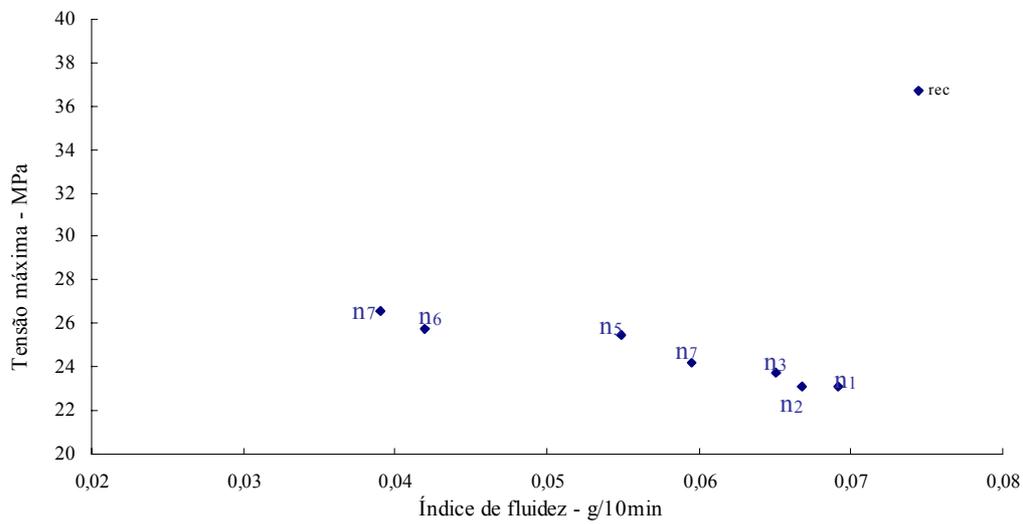


Figura 5.3 – Tensão máxima vs índice de fluidez – PEAD recuperado

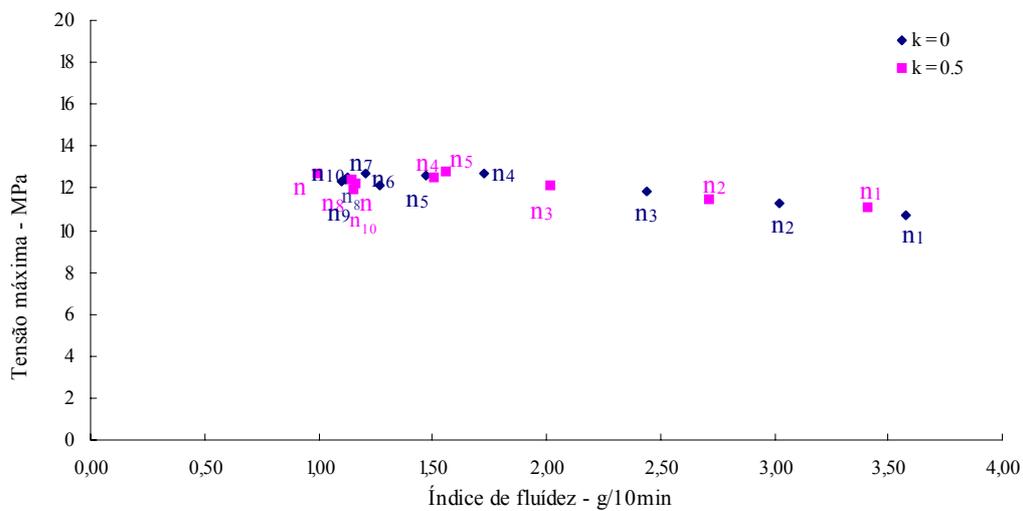


Figura 5.4 – Tensão máxima vs índice de fluidez – PEBD 2304

Conclusões semelhantes podem ser retiradas da análise da inter-relação entre a rigidez e a fluidez dos materiais testados. As figuras 5.5 a 5.8 evidenciam alguns exemplos deste comportamento, confirmando a existência de valores mais elevados do módulo para as amostras de índice de fluidez mais baixo. Esta relação verifica-se entre aos valores de referência dos materiais virgens, mas igualmente face à respectiva evolução em resultado dos sucessivos ciclos de reprocessamento. Analogamente ao observado para os valores da resistência, esta inter-relação é muito atenuado no casos dos materiais de massa molecular mais baixa.

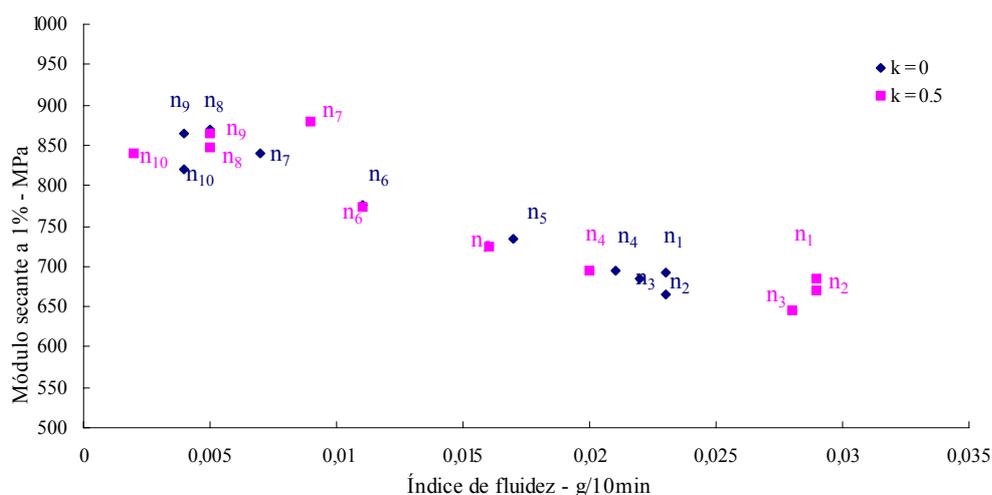


Figura 5.5 - Módulo secante ($\epsilon=1\%$) vs índice de fluidez – PEAD 7731

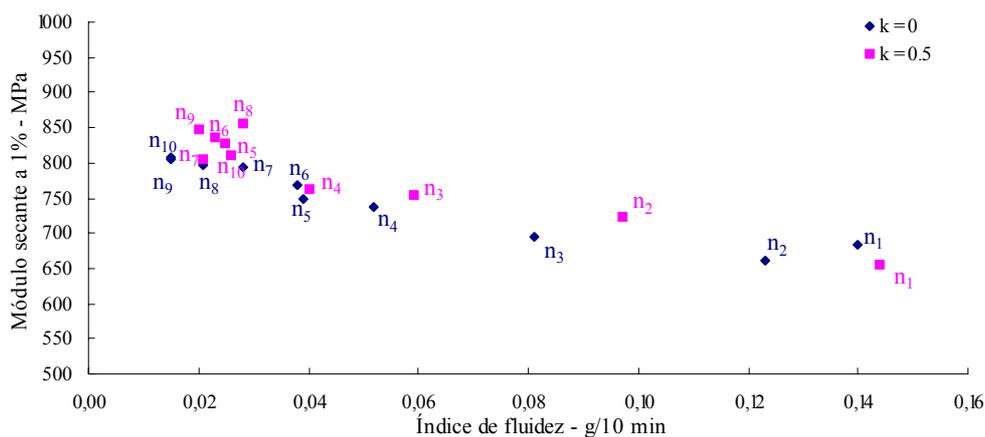
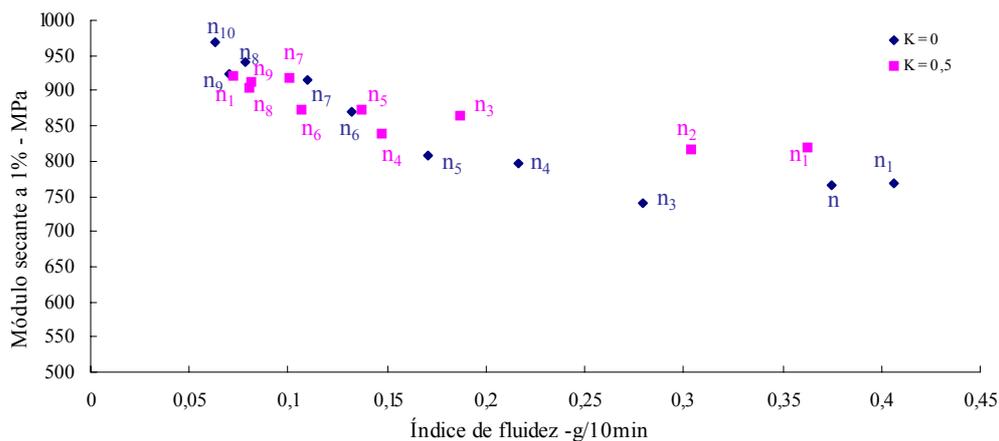
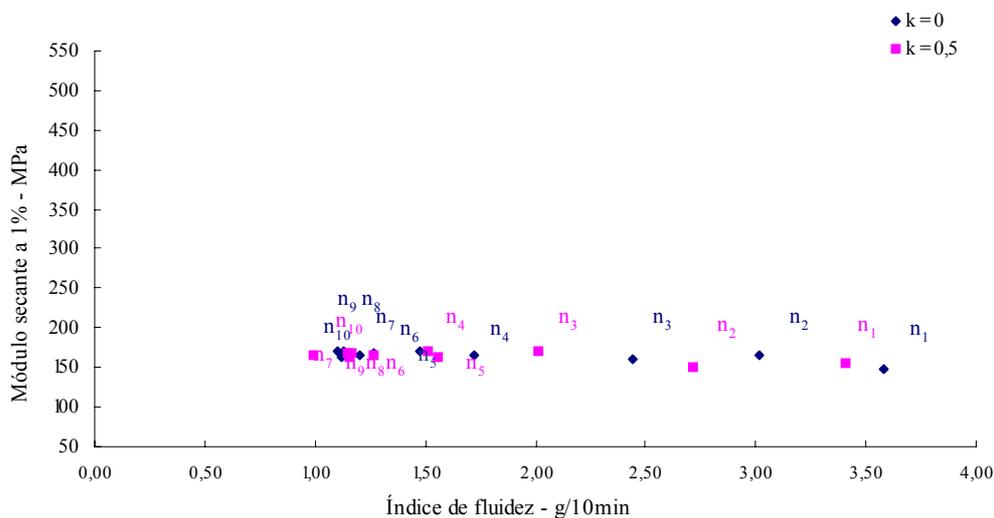


Figura 5.6 - Módulo secante ($\epsilon=1\%$) vs índice de fluidez – PEAD 7625

Figura 5.7 - Módulo secante ($\epsilon=1\%$) vs índice de fluidez – PEAD 3H634Figura 5.8 - Módulo secante ($\epsilon=1\%$) vs índice de fluidez – PEBD 2304

As figuras 5.9 a 5.13 revelam a evolução da deformação à rotura em função da fluidez dos polímeros testados. A ductilidade destes materiais é muito sensível a fenómenos de quebra de cadeias ou de reticulação.

A exemplo dos dois casos anteriores esta tipo de interdependência é significativo nos polímeros de massa molecular mais elevada (casos do PEAD 7731 e PEAD 7625). Os resultados obtidos confirmam que em resultado dos sucessivos ciclos de reprocessamento traduz-se numa perda simultânea da fluidez e da ductilidade o que, em termos estruturais, só pode ser justificado pela preponderância dos mecanismos de reticulação face aos de quebra de cadeias.

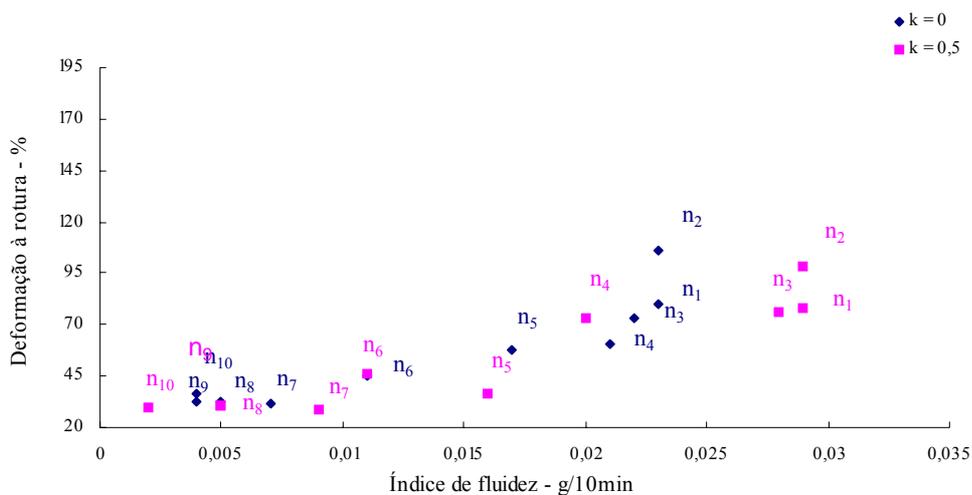


Figura 5.9 – Deformação à rotura vs índice de fluidez - PEAD 7731

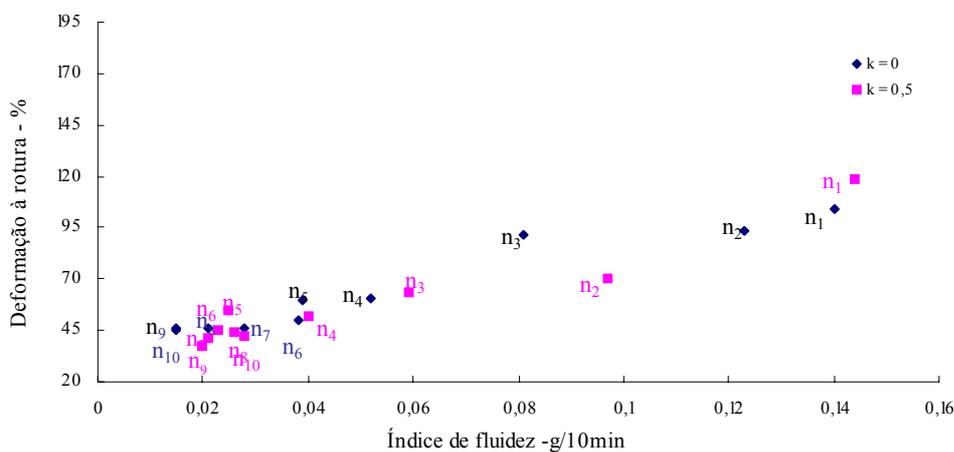


Figura 5.10 – Deformação à rotura vs índice de fluidez - PEAD 7625

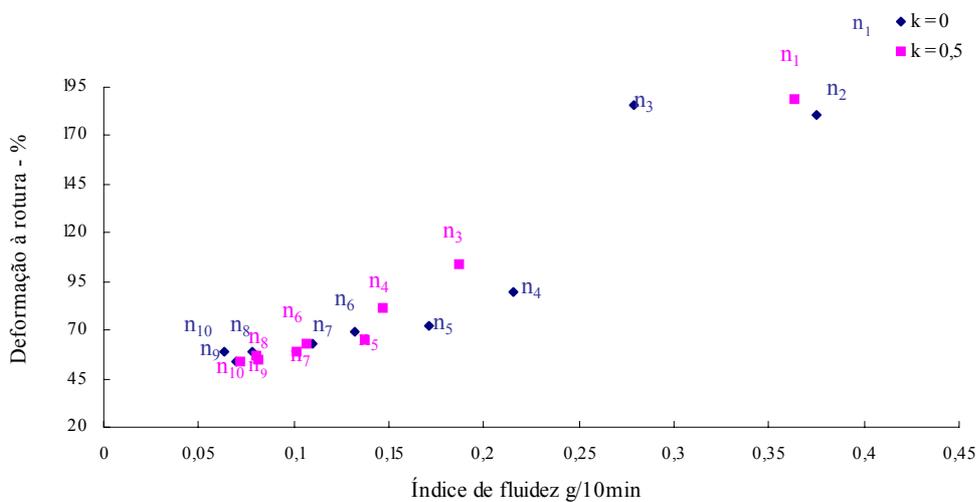


Figura 5.11 – Deformação à rotura vs índice de fluidez - PEAD 3H634

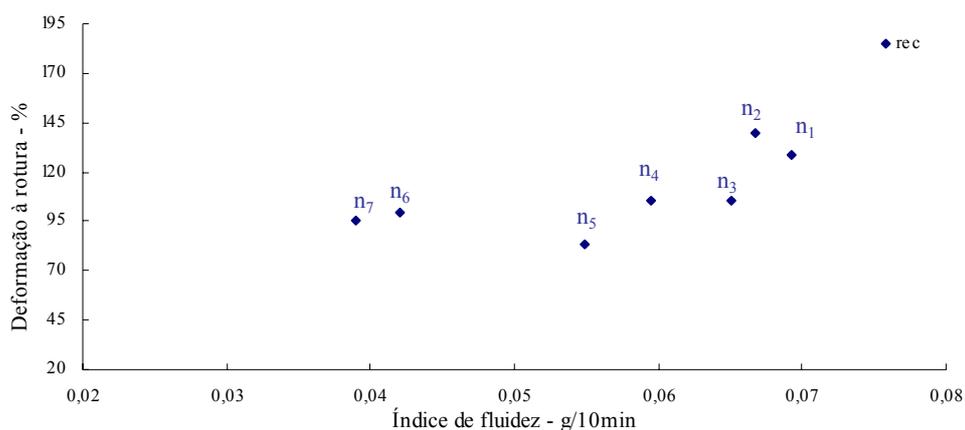


Figura 5.12 – Deformação à rotura vs índice de fluidez - PEAD recuperado

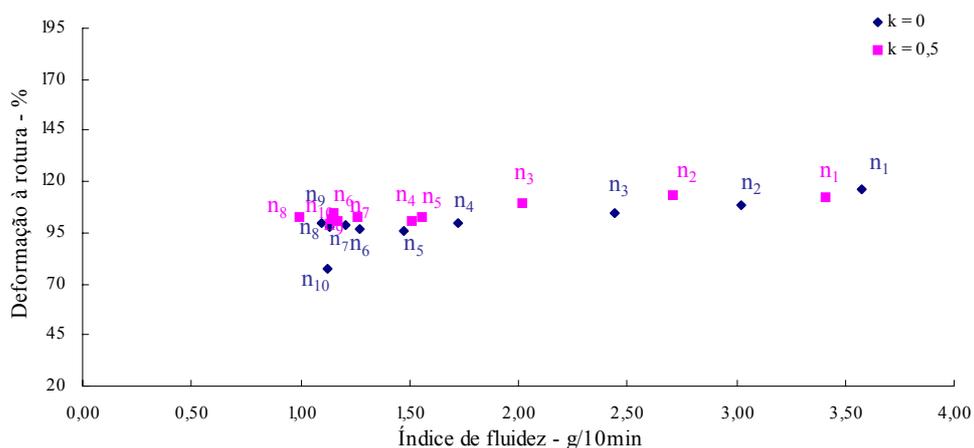


Figura 5.13 – Deformação à rotura vs índice de fluidez - PEBD 2304

5.2 – Inter-Relação Comportamento Mecânico e Estrutura Molecular

Rigidez e resistência

Nas figuras 5.14 a 5.23 apresenta-se a variação do comportamento mecânico com a razão índice de reticulação/índice de cisão, para alguns dos materiais estudados, em resultado do efeito dos diversos ciclos de reprocessamento.

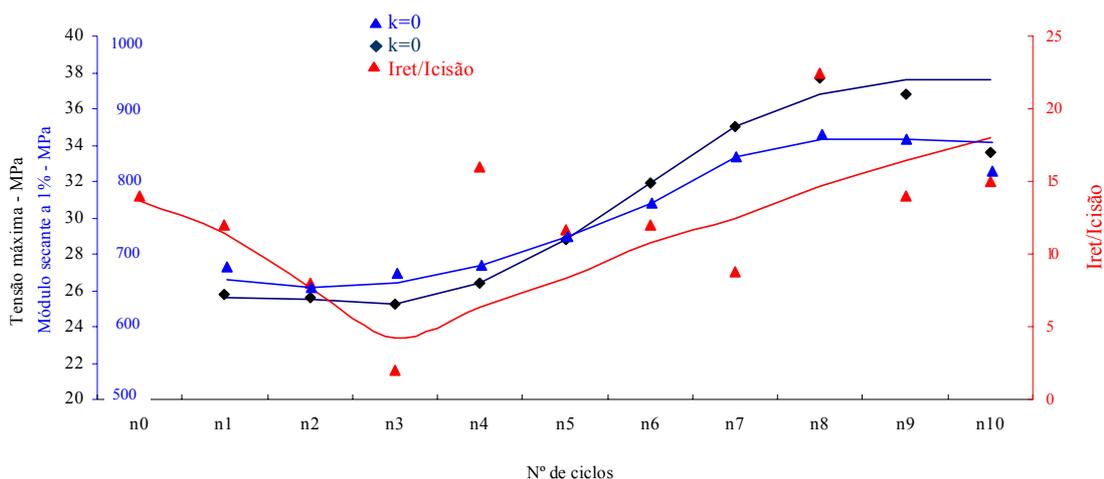


Figura 5.14 – Tensão e módulo secante_($\epsilon=1\%$) vs razão índice ret/índice de cisão - PEAD 7731

A evolução, com o número de ciclos de processamento, da resistência e da rigidez é semelhante, observando-se um patamar inicial seguido de um aumento destas propriedades. Estes resultados macroscópicos são acompanhados por um decréscimo inicial, na razão Iret/Icisão, evidência de uma predominância do processo cisão nos primeiros ciclos. No entanto, a partir do 5º ciclo de reprocessamento, as reacções de reticulação passam a dominar o processo degradativo, justificando a evolução positiva do módulo e da tensão máxima.

No caso do PEAD 3H634 (figura 5.15), verifica-se uma ligeira predominância do processo de reticulação, traduzido por uma tendência positiva da razão Iret/Icisão face ao aumento do número de ciclos de processamento. A exemplo do caso anterior, a rigidez e a resistência aumentam, mas de modo mais moderado.

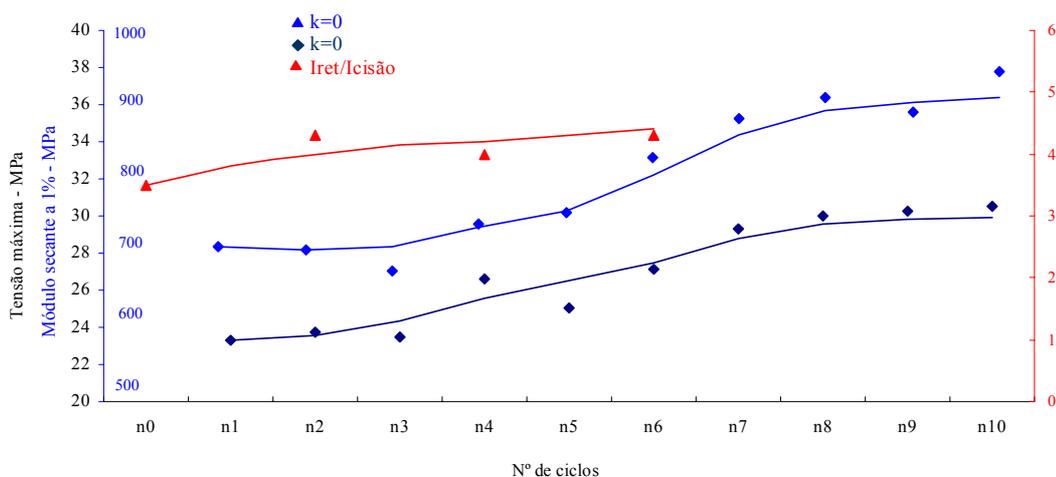


Figura 5.15 – Tensão e módulo secante_($\epsilon=1\%$) vs razão índice ret/índice de cisão - PEAD 3H634

De facto, e como já referido em 4.5, os materiais de menor massa molecular apresentam processos degradativos menos acentuados, como pode ser confirmado muito claramente pela figura 5.16 (PEAD 9089U).

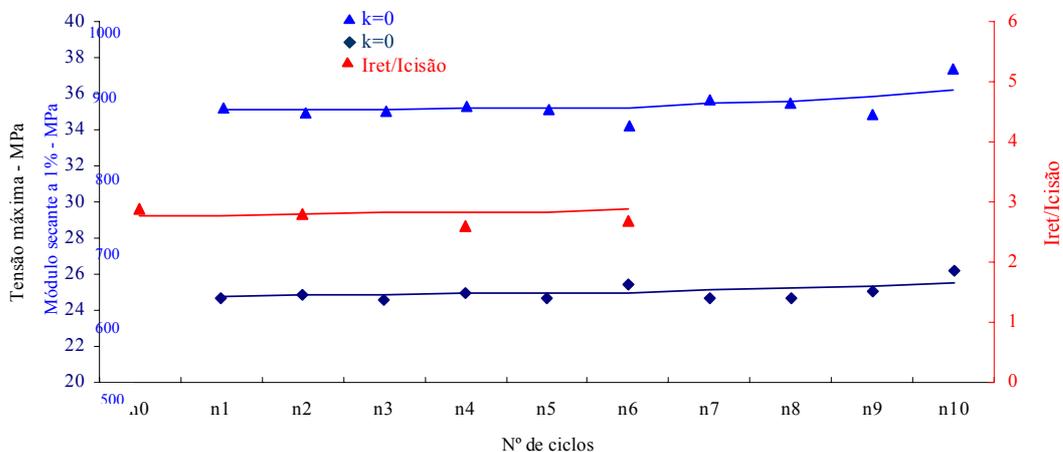


Figura 5.16 – Tensão e módulo secante_($\epsilon=1\%$) vs razão índice ret/índice de cisão - PEAD 9089U

A concordância entre o aumento da rigidez e da resistência e a evolução positiva da razão Iret/Icisão, é igualmente confirmada pelos resultados obtidos com o PEAD recuperado (figura 5.17).

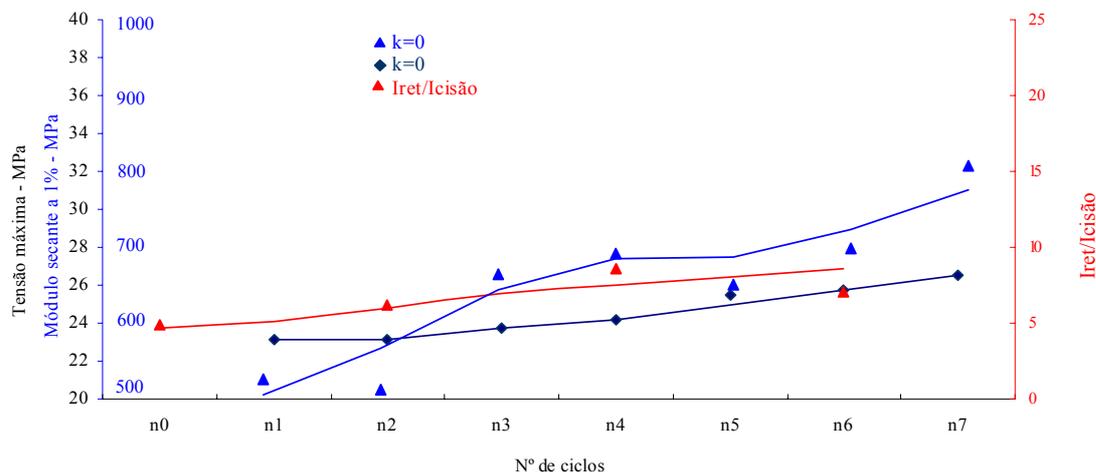


Figura 5.17 – Tensão e módulo secante_($\epsilon=1\%$) vs razão índice de reticulação/índice de cisão - PEAD recuperado

No caso do PEBD (figura 5.18) não se conseguiu detectar um processo degradativo dominante, uma vez que a evolução da razão Iret/Icisão é negligenciável

Esta realidade traduz uma variação igualmente muito pequena das grandezas mecânicas em análise.

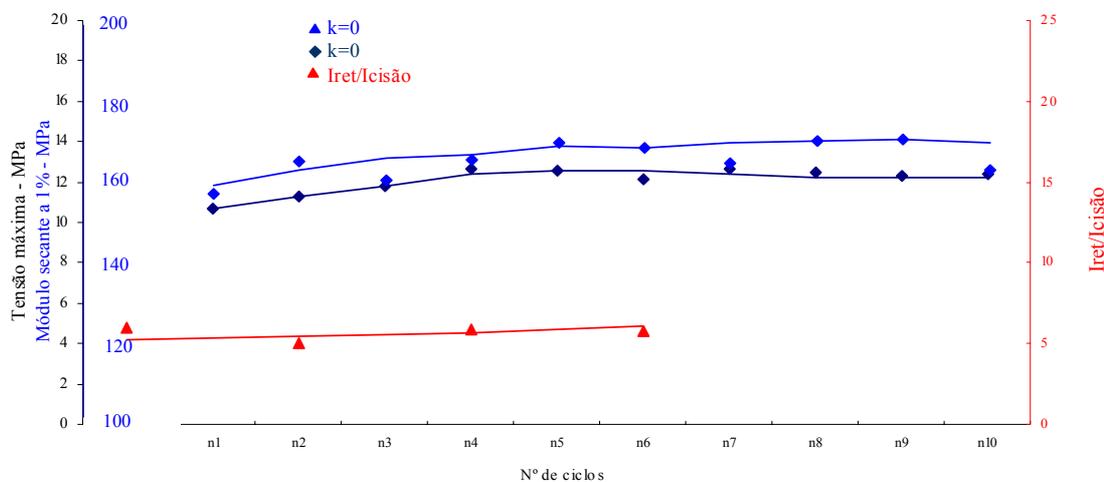


Figura 5.18 – Tensão e módulo secante $_{(\epsilon=1\%)}$ vs razão índice de reticulação/índice de cisão - PEBD 2304

Deformação à rotura

Como expectável e de um modo genérico, a evolução da deformação à rotura com o aumento do número de ciclos de processamento (figs 5.19 a 5.23) é inversa da observada para a rigidez e para a resistência (figs 5.14 a 5.18), para os vários tipos de materiais estudados (PEAD, PEAD recuperado e PEBD).

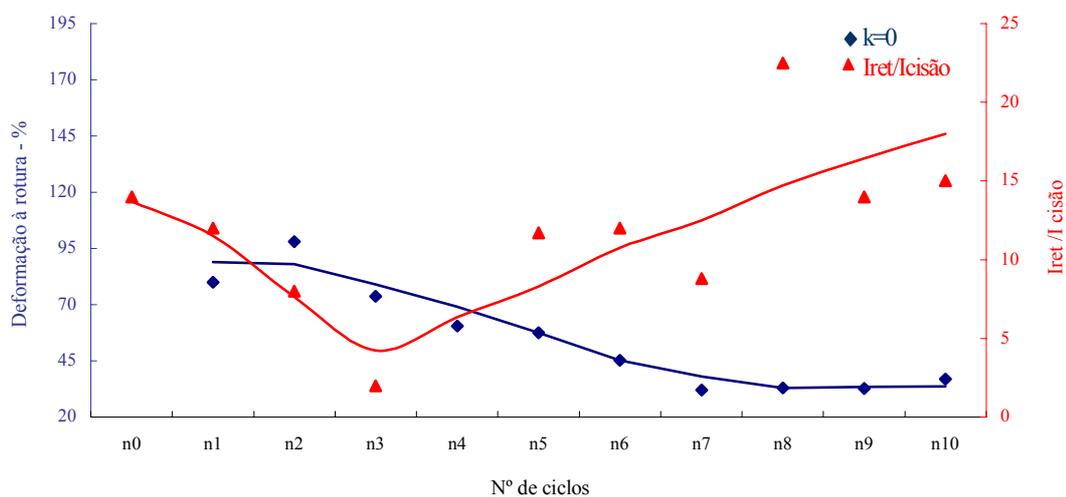


Figura 5.19 – Deformação à rotura vs razão índice de reticulação/índice de cisão – PEAD 7731

De facto, a predominância do processo de reticulação é sempre acompanhada por uma diminuição da ductilidade do material. Analogamente ao observado em a), esta variação é muito pequena para os polímeros de massa molecular mais baixa.

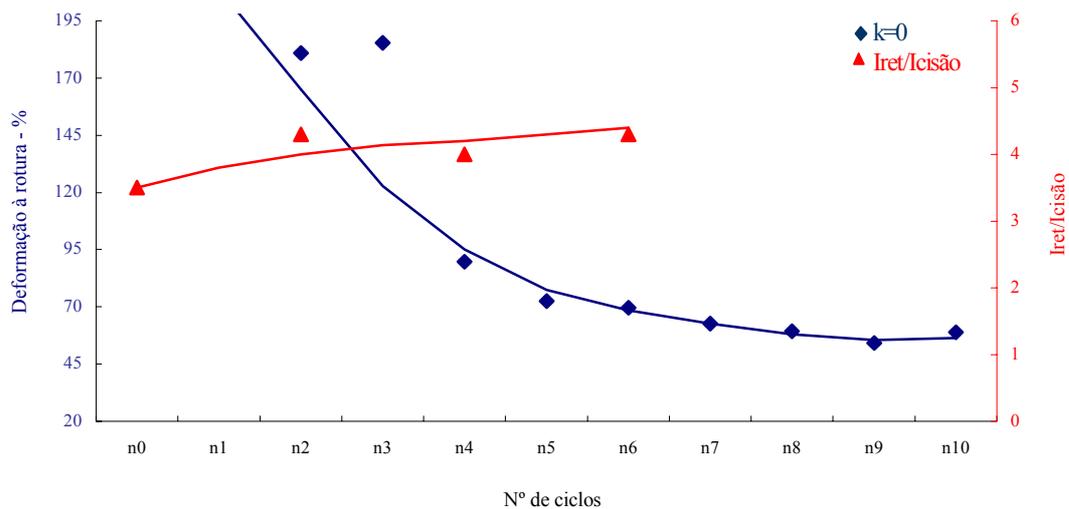


Figura 5.20 – Deformação à rotura vs razão índice de reticulação/índice de cisão – PEAD 3H634

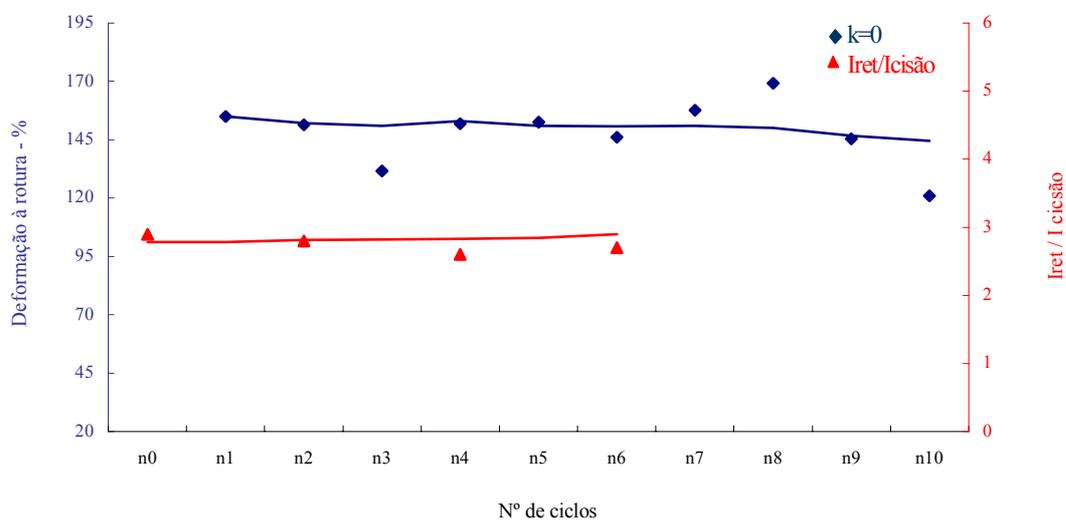


Figura 5.21 – Deformação à rotura vs razão índice de reticulação/índice de cisão – PEAD 9089U

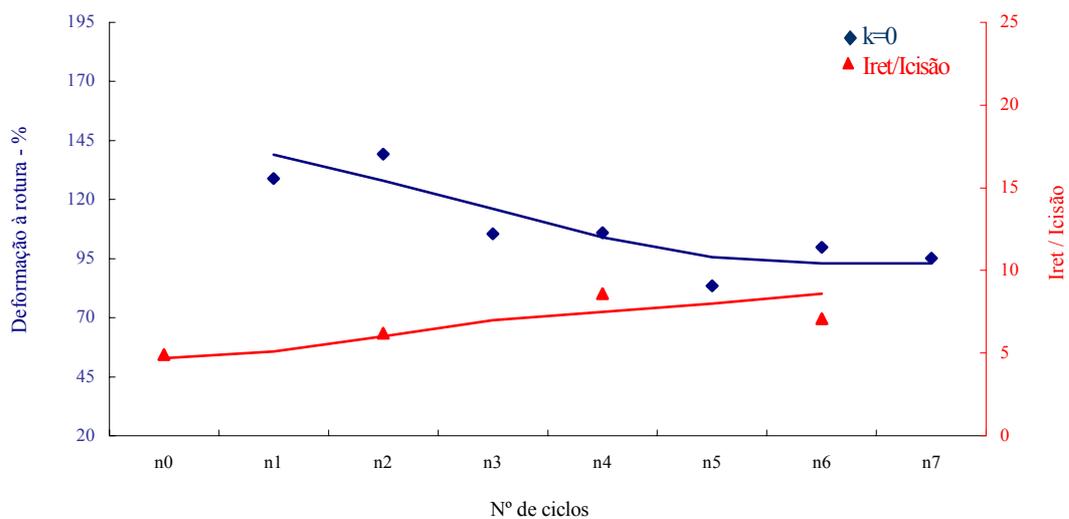


Figura 5.22 – Deformação à rotura vs razão índice de reticulação/índice de cisão – PEBD recuperado

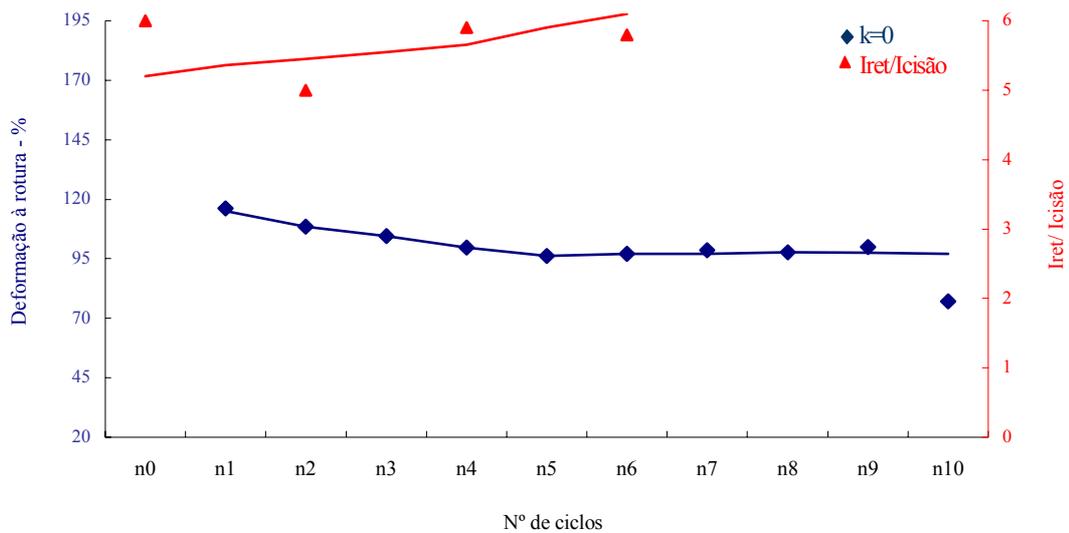


Figura 5.23 – Deformação à rotura vs razão índice de reticulação/índice de cisão – PEBD 2304

