13° CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS
NATAL - RN
18 a 22 de outubro de 2015

ANÁLISE DO COMPORTAMENTO À FLUÊNCIA DE POLÍMEROS E COMPÓSITOS POLIMÉRICOS SUBMETIDOS A ENVELHECIMENTO POR AÇÃO DE FLUIDOS

A. A. C. Pereira[1], J. R. L. Monteiro[1], L. R. De Souza[2], José R. M. d'Almeida[1,2*]
[1]*Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ*
[2]*Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro –PUC-Rio, Rio de Janeiro – RJ, dalmeida@puc-rio.br*

Resumo: Esse trabalho avalia o comportamento à fluência devido ao efeito da exposição de polímeros termoplásticos e de compósitos poliméricos a diversos fluidos, tais como água e gasolina, com os quais esses materiais podem estar em contato durante sua vida útil. É feita uma discussão sobre os principais modelos viscoelásticos que são usualmente empregados para descrever o comportamento à fluência, bem como são apresentados resultados dos efeitos combinados da exposição aos fluidos, à pressão e à temperatura.
Palavras-chave: *envelhecimento; fluência; modelos visco-elásticos; polietileno; compósitos de fibra de vidro*.

Analysis of the creep behavior of polymers and polymer composites due to aging by fluids

Abstract: This study evaluates the creep behavior due to the effect of exposure of thermoplastic polymers and polymer composites to various fluids, such as water and gasoline, fluids with which these materials can be in contact over their lifetime. A discussion is made on the main viscoelastic models that are usually used to describe the creep behavior. The results obtained due to the combined effects of exposure of polymers and polymer composites to fluids, pressure and temperature are also presented.

Keywords: *aging; creep; visco-elastic models; polyethylene; glass fiber composites.*

Introdução

Polímeros e compósitos de matriz polimérica apresentam inúmeras características que tornam esses materiais atrativos para um grande número de segmentos industriais. Baixo custo, facilidade de instalação e manutenção, além de baixa densidade, são algumas das diversas características que, combinadas, fizeram com que esses materiais ganhassem maior atenção no cenário de engenharia ao longo das últimas décadas.

Apesar desse grande aumento do emprego de polímeros e compósitos, mas comum aos diversos materiais de engenharia, existem diversas situações práticas nas quais polímeros e compósitos são expostos a ambientes agressivos, que podem causar alterações importantes nos seus comportamentos mecânicos [1]. Particularmente importantes são as situações onde o nível de tensões aplicadas é considerado baixo em relação às propriedades estáticas. Ou seja, as tensões aplicadas são menores que o limite de escoamento do material e, portanto, em uma curta escala de tempo não se deve prever qualquer falha. Porém, o efeito causado por agentes externos ao longo do tempo, tal como o efeito de plastificação causado pela água em diversos polímeros, pode vir a reduzir a resistência do material e, mesmo sob tensões baixas, acarretar a falha desse material. Nesse aspecto o fenômeno de fluência é particularmente importante, pois pode levar a falha do material por deformação [2,3].

O objetivo desse trabalho é avaliar o efeito da exposição de polímeros de largo emprego e de compósitos de matriz polimérica a fluidos que possam alterar as propriedades a longo prazo do material. Além disso, visando simular as condições práticas em que diversos desses materiais são empregados, o comportamento à fluência foi também avaliado em função da temperatura e da

pressão externas aplicadas.

Experimental

O polímero termoplástcio analisado foi o PEAD, recebido na forma de *pellets*. Esses *pellets* foram processados diretamente na forma de corpos de prova, seguindo a norma ASTM D 638 – corpo de prova tipo V – com dimensões médias de 27 mm de comprimento útil, 3,20 mm de largura e 3,10 mm de espessura. A transformação dos pellets em corpos de prova se deu através do processo de extrusão (em uma microextrusora de dupla rosca (Micro 5cc Twin Screw Compounder – DSM Xplore) seguido de injeção (microinjetora Micro 5,5cc Injection Moulding Machine – DSM Xplore). As temperaturas usadas na injetora e no molde foram de 180 ºC e 60 ºC respectivamente. A pressão usada no processo foi de 8 bar (0,8 MPa).

Compósitos comerciais de fibra de vidro obtidos por laminação manual + vácuo (matriz epoxi) ou por pultrusão (matriz poliéster) também foram analisados. A partir das placas de compósito recebidas dos fabricantes foram usinadas amostras com 25,4 mm de largura e 100 mm de comprimento.

Os corpos de prova de PEAD foram envelhecidos em gasolina comum e em óleo diesel. Esses dois produtos foram usados na sua forma comercial, disponível nas bombas de combustível. O envelhecimento teve duração de 388 dias e foi realizado à temperatura ambiente. Os compósitos foram envelhecidos em água e óleo, e tempos de 6 e 12 meses para os compósitos pultrudados e de 4 meses para os compósitos laminados. Para os compósitos laminados o envelhecimento foi realizado apenas em óleo, mas sob temperatura de 70°C.

Os ensaios de fluência foram realizados utilizando-se uma máquina universal de ensaio, modelo AME-2kN – Oswaldo Filizola. Para o PEAD, foi aplicada uma carga de tração constante de 30 N, que simulou uma tensão de 3 MPA (30 bar), tensão bem elevada em relação as máximas pressões de operação admissíveis em tubulações de PEAD – 7 bar. A velocidade de aplicação da carga foi ajustada de modo a poder ser considerada como sendo uma aplicação instantânea, porém de modo a não ultrapassar a carga alvo. Para esses corpos de prova os ensaios tiveram duração de 10 minutos.

Para os compósitos foi aplicado um carregamento de flexão em três pontos. Para os compósitos laminados a carga instantânea aplicada foi de 60 N durante 3 horas. Os compósitos pultrudados foram ensaiados por 8 horas sob uma carga constante de 500 N.

Resultados e Discussão

Polímeros e compósitos de matriz polimérica apresentam um comportamento viscoelástico. Assim, para analisar o comportamento experimental observado foi necessário primeiro avaliar qual modelo viscoelástico melhor representava os dados experimentais. Os modelos testados nesse trabalho foram aqueles mais largamente discutidos na literatura, a saber: o modelo do sólido linear padrão – ou de três parâmetros, o modelo de quatro parâmetros (modelo de Burgers), o modelo de Burgers modificado ("*stretched* Burgers") e a lei de Findley.

Conforme mostrado na Fig.1, o modelo de três parâmetros foi desenvolvido com a finalidade de reduzir as limitações apresentadas pelos modelos básicos, de Maxwell, que representa uma associação em série entre uma mola e um amortecedor, e de Kelvin-Voigt (KV), que representa a combinação em paralelo dos elementos elástico e viscoso. As limitações são reduzidas pela associação em série de mais um elemento, mola ou amortecedor, ao modelo básico de Kelvin-Voigt. A equação que descreve a variação da deformação ao longo do tempo neste modelo é dada pela equação [4,5]:

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{E_2}\left(1 - \exp\left(-\frac{E_1 t}{\eta}\right)\right) \qquad (1)$$

onde t representa o tempo após o carregamento, σ_0 a tensão constante durante o carregamento, $\varepsilon(t)$

a deformação resultante no instante t, E_2 o módulo elástico associado à mola em paralelo, η a viscosidade do amortecedor e E_1 o módulo elástico associado à mola em série.

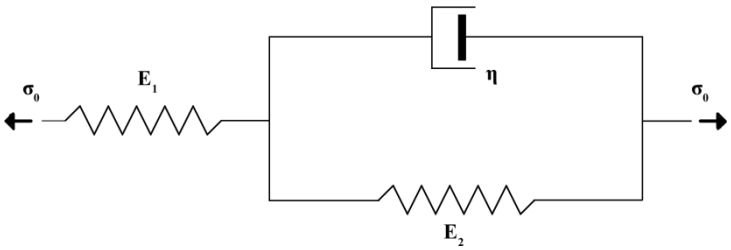

Figura 1- Representação esquemática do modelo de três parâmetros.

O modelo de quatro parâmetros é composto pela associação em paralelo de uma mola e amortecedor (modelo KV) somado a uma associação em série dos elementos de Maxwell, como mostrado na Fig.2. Baseado na relação constitutiva dos elementos desse modelo, o comportamento à fluência é dado pela equação [6]:

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{\eta_1} t + \frac{\sigma_0}{E_2}\left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right) \quad (2)$$

onde η_1 é a viscosidade do amortecedor associado em série, η_2 representa a viscosidade do amortecedor associado em paralelo e τ representa o tempo de relaxação do material. O tempo de relaxação está associado à relação existente entre a viscosidade do amortecedor (η_2) e o módulo elástico da mola (E_2) no modelo KV, sendo seu valor dado pela razão entre essas duas variáveis (η_2/E_2).

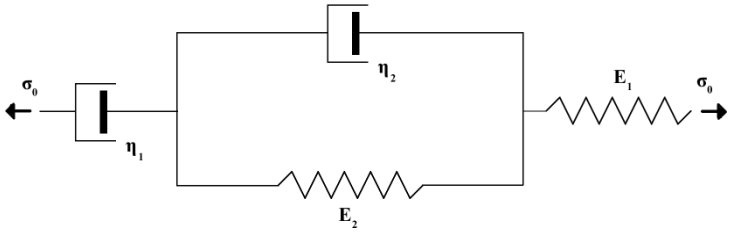

Figura 2 - Representação esquemática do modelo de quatro parâmetros.

O modelo modificado de Burgers é baseado na construção matemática e esquemática do modelo de quatro parâmetros. Porém, neste modelo considera-se uma distribuição de tempos de relaxação, ao invés de um único tempo. A equação que descreve o comportamento à fluência é [7]:

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{E_2}\left(1 - \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^n\right)\right) \quad (3)$$

onde o expoente de alongamento n é determinado pela amplitude da distribuição dos tempos de relaxação e τ, agora, está associado a um tempo médio de relaxação dentro da distribuição espectral de tempos de relaxação para o material.

A Lei de Findley é dada por uma relação empírica e é utilizada geralmente para descrever o comportamento à fluência de materiais poliméricos em longo prazo [7]:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 t^n \quad (4)$$

onde ε_0é a deformação instantânea, ε_1 é a amplitude da deformação transiente e n é o expoente relacionado ao tempo, usualmente considerado independente da deformação, porém dependente do material e da temperatura.

Para o PEAD, todos os modelos apresentaram uma alta convergência com os dados experimentais. Esta pôde ser verificada: (i) graficamente, através da nítida aproximação, ou até em casos da

superposição entre pontos experimentais e curvas de cada modelo (Fig.3); ou (ii) numericamente, com a obtenção de valores de coeficientes de determinação (r^2) bem próximos de 1 em todas as situações ensaiadas. Apesar da diferença no coeficiente de determinação (r^2) entre os modelos ser pequena (distinção apenas na segunda casa decimal), pode-se arranjar os modelos em ordem crescente de convergência, a saber: modelo de três parâmetros, modelo de quatro parâmetros, Lei de Findley e modelo modificado de Burgers. De fato, pela Fig. 3 pode-se verificar que o modelo de três parâmetros foi aquele que apresentou o maior distanciamento em relação à curva formada pelos dados experimentais, não acompanhando a formação de um plateau de equilíbrio.
Os resultados listados na Tabela 1 mostram os valores encontrados para os parâmetros do modelo modificado de Burgers. A melhor convergência entre esse modelo e os resultados experimentais indica que a consideração de um único tempo de relaxação para a descrição do comportamento do PEAD não é correta e pode-se esperar uma resposta diferente entre as regiões cristalinas e, portanto, com um maior nível de organização molecular e as regiões amorfas, que têm baixo nível de organização molecular. Esta diferença estrutural forma domínios com características e propriedades distintas, sendo impossível a descrição de rigidez ou do relaxamento das moléculas levando em consideração apenas um único tempo de relaxação (τ).

Tabela 1 – Parâmetros de modelo modificado de Burgers.

		Como Recebido	Diesel	Gasolina
Modelo de Stretched Burgers	E_1 x 10^8(Pa)	2,43	1,84	1,72
	E_2 x 10^8(Pa)	5,07	4,02	6,55
	η x 10^{11} (Pa.s)	15,5	3,75	1,00
	n	0.39	0,40	0,51
	r^2	0,999	0,999	0,999

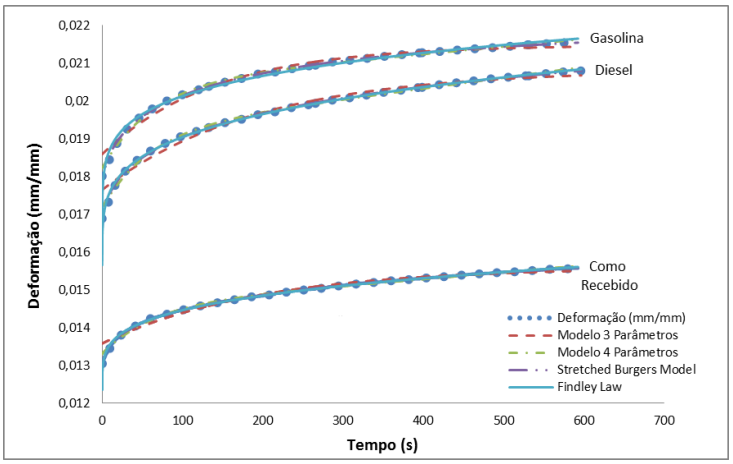

Figura 3 - Convergência dos modelos testados com os dados experimentais obtidos.

A partir da região de fluência estacionária observada nas curvas experimentais foi determinada a taxa de fluência estacionária ($\dot{\varepsilon}_s$), que está listada na Tabela 2. Observa-se que a maior taxa de fluência foi obtida para os corpos de prova envelhecidos no diesel, seguidos pelos envelhecidos na gasolina, e por último aqueles sem envelhecimento. Como a taxa de fluência está relacionada à capacidade de deformação ao longo do tempo do material, pode-se afirmar que os corpos envelhecidos no diesel serão aqueles que apresentarão menor vida útil sob aplicação de uma carga constante.

Tabela 2 - Taxa de fluência estacionária.

	Como Recebido	Diesel	Gasolina
Taxa de Fluência $\dot{\varepsilon}_s$ x 10^{-6} (s^{-1})	1,62	3,40	2,22

O mesmo tipo de análise foi realizado para os compósitos. No caso dos compósitos laminados o modelo de quatro parâmetros mostrou um ajuste melhor indicando, assim, que o comportamento à fluência pode ser explicado empregando-se apenas um tempo de relaxamento. Esse comportamento está diretamente relacionado ao fato de que as fibras de vidro não sofrem fluência – do ponto de vista prático – sob os níveis de tensão aos quais os compósitos são submetidos e restringem a deformação sob carga do polímero. Além disso, a matrix epoxi é formada por uma rede tridimensional de ligações cruzadas, cuja estrutura macromolecular pode ser considerada, em uma primeira análise, como mais homogênea que a estrutura macromolecular do PEAD semicristalino. O envelhecimento também acarretou aumento da taxa de fluência estacionária de 3,6 x 10^{-8} (s^{-1}) do material como fabricado para 9,0 x 10^{-8} (s^{-1}) para o material envelhecido. Por outro lado, o modelo de três parâmetros foi aquele que melhor descreveu o comportamento dos compósitos pultrudados. Essa diferença de comportamento pode estar associada a maior porcentagem de fibras desse compósito em relação ao laminado ou a diferença na orientação das fibras entre os dois tipos de compósito, mas esse é um ponto ainda sob discussão. Os resultados obtidos indicaram uma acentuada que da rigidez do compósito em função do tempo de envelhecimento.

Conclusões

A utilização de diferentes modelos de viscoelasticidade possibilitou a caracterização do comportamento em fluência do PEAD e dos compósitos poliméricos em situações de envelhecimento distintas. Embora todos os modelos tenham apresentado excelente convergência numérica com os dados experimentais, graficamente o modelo modificado de Burgers representou melhor o comportamento do PEAD sob fluência, enquanto os modelos de tres e quatro parâmetros representaram melhor o comportamento dos compósitos pultrudado e laminado, respectivamente. Essa diferença de comportamento – PEAD vs. compósitos – foi atribuída a existência de diferentes tempos de relaxação para o polímero termoplástcio, enuanto para as matrizes termorrígidas apenas um tempo de relaxamento pode ser considerado. Os resultados encontrados para as amostras envelhecidas indicam que a vida dos materiais envelhecidos é reduzida, pois houve aumento da taxa de fluência estacionária.

Agradecimentos

O autor agradece o contínuo apoio financeiro do CNPq e FAPERJ.

Referências Bibliográficas

1. N. Düşünceli; O.U. Çolak *Materials and Design*, 2008, *29*, 1117.
2. C. Zhang; I. Moore *Polym. Eng. Sci*., 1997, *37*, 404.
3. S. S. Yeo; Y. G. Hsuan *Geotextiles and Geomembranes*, 2010, *28*, 409.
4. I. M. Ward; D. W. Hadley, *Mechanical Properties of Solid Polymers*, John Wiley & Sons, New York, 1993.
5. S. V. Canevarolo in *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*, Artliber Editora; São Paulo, 2002.
6. A. Shaito; D. FairBrother; J. Sterling; N. A. D'Souza Plymer Engineering and Science, 2010, 60, 1653
7. M. I. Faraz; N. A. M. Besserling; A. V. Korobko; S. J. Picken *Polym. Comp.*, 2014, *36*, 322.