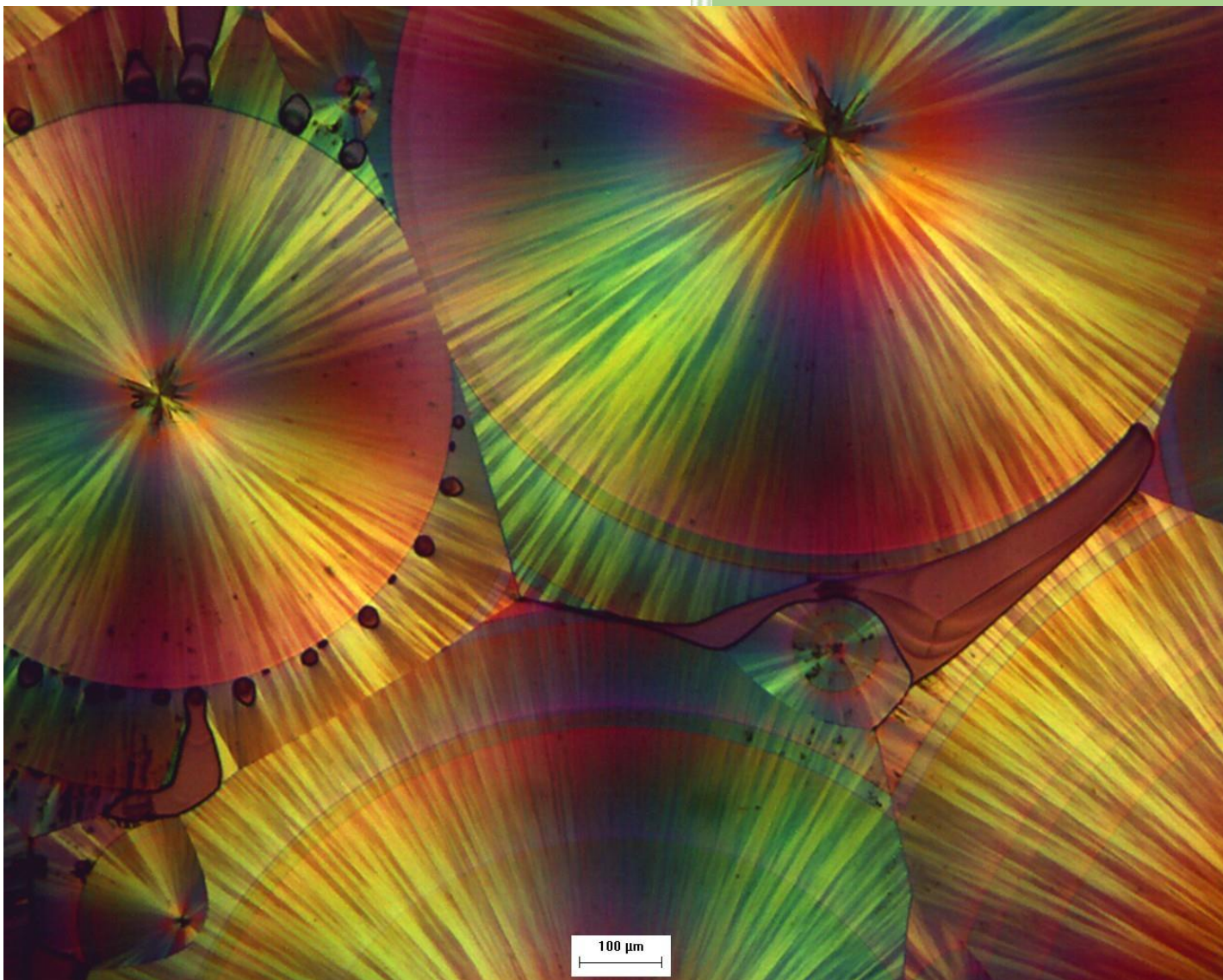


Materiais Poliméricos I

Apostila de Aulas Práticas



Universidade de São Paulo
Escola de Engenharia de Materiais
Departamento de Engenharia de Materiais

Antonio José Felix de Carvalho

Materiais Poliméricos I – SMM0303
Apostila de Aulas Práticas

EESC/USP
São Carlos
2017

Ficha catalográfica elaborada pela Seção de Atendimento ao Usuário
do Serviço de Biblioteca “Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes”

C331m Carvalho, Antonio José Félix de
 Materiais poliméricos I: apostila de aulas práticas /
 Antonio José Félix de Carvalho.
São Carlos : EESC/USP, 2017.
 75 p.

1. Polímeros. 2. Macromoléculas. 3. Roteiros de
fabricação. 4. Sobremetal de usinagem. I. Título.

Eduardo Graziosi Silva – CRB-8/8907

Está autorizada a reprodução parcial ou total desta obra desde que citada a fonte.
Proibido uso com fins comerciais.

Agradecimentos

Agradeço a Deliane Cabral aluna de doutorado e monitora PAE da disciplina pela ajuda na formatação dessa apostila e no desenvolvimento da prática sobre viscoelasticidade envolvendo o pendulo de torção. Agradeço também aos técnicos do Laboratório Silvano e Ricardo Gomes da Costa pela colaboração no desenvolvimento das práticas.

Agradeço ao meu colega Marcelo Aparecido Chinelatto pela elaboração do roteiro da prática de cristalização de Polímeros, pela parceria na elaboração de outras práticas, em especial na prática sobre ensaios mecânicos. Meus agradecimentos também para a minha esposa Debora T. Balogh pela leitura do texto e para os monitores da graduação e de pós-graduação que em anos anteriores auxiliaram. Minha gratidão também a todos os alunos que de algum modo ajudaram na melhoria desse material com sugestões e críticas.

Com o intuito de melhorar as edições futuras, peço a todos que utilizarem essa apostila que enviem comentários, sugestões e correções.

Antonio José Felix de Carvalho

SUMÁRIO

<i>Introdução – Polímeros.....</i>	7
<i>Materiais Poliméricos.....</i>	9
<i>Segurança em Laboratório.....</i>	11
<i>Dicas para a confecção dos relatórios.....</i>	13
Prática 1 – Identificação de Polímeros.....	15
Prática 2 – Cristalização de Polímeros.....	29
Prática 3 – Ensaio Mecânicos em Materiais Poliméricos.....	35
Prática 4 – Viscoelasticidade dos Polímeros.....	43
Prática 5 – Síntese do Poliestireno em Suspensão.....	63
Anexo 1. – Densidade de alguns polímeros.....	69
Anexo 2. - Informações gerais sobre alguns polímeros.....	70
Anexo 3. – Dados de parâmetro de solubilidade de solventes e plastificantes..	71
Anexo 4. – Dados de parâmetro de solubilidade de diversos polímeros.....	74
Anexo 5. – Dados adicionais de parâmetros de solubilidade e de energia coesiva.....	75

Introdução – Polímeros

Os polímeros são moléculas “gigantes” ou macromoléculas formadas pela união repetitiva de unidades menores denominadas de meros. Todavia, o termo macromolécula engloba além dos polímeros estruturas mais complexas onde não se observa uma unidade que se repete de forma regular. Apesar disso muitas vezes os termos são empregados como sinônimos. Utilizaremos nessa apostila o termo polímero de forma geral.

Os polímeros sempre estiveram entre nós, na realidade somos constituídos de macromoléculas. O DNA, as proteínas, o colágeno e outros constituintes nossos são macromoléculas. No caso dos vegetais, a mesma situação se repete, sendo que aproximadamente 95% do material seco é formado por macromoléculas. Aproximadamente 50% é constituído de celulose, 25 % de hemiceluloses (um polímero similar a celulose, porém menos ordenado) e uns 20 % de lignina (um polímero aromático e amorfo). Nos cereais e tubérculos temos ainda o amido, uma das reservas mais importantes de energia que também trata-se de um polímero cuja estrutura repetitiva pode ser considerada igual a da celulose. É interessante notar, que na natureza, os polímeros assumem diversas características, podendo variar desde materiais rígidos a flexíveis, hidrofílicos ou hidrofóbicos, opacos ou transparentes, podem assumir diversas funções, como estruturais, funcionais podendo responder à estímulos elétricos como no caso dos músculos ou servir para o armazenamento da informação genética (DNA e RNA). Perceba que com apenas 4 elementos, o carbono, o hidrogênio, o oxigênio e o nitrogênio, temos quase a totalidade das macromoléculas conhecidas na natureza. Evidentemente que outros elementos como enxofre, fósforo também podem compor certos polímeros, contudo em quantidades muito menos expressivas. Tudo isso graças a capacidade do carbono de se ligar de diversas maneiras com esses elementos.

Os primeiros polímeros sintéticos apareceram no século XIX, contudo, nessa época a natureza macromolecular desses materiais não era compreendida. Muitos desses polímeros eram na verdade polímeros naturais modificados como a borracha vulcanizada, o nitrato de celulose entre outros. A natureza macromolecular dos polímeros foi compreendida apenas no início do século XX. Foi apenas na década de 1920 que Hermann Staudinger descreveu os polímeros como sendo formados

por cadeias lineares em 1924 [Staudinger e Huer, 1930], estabelecendo o conceito de polímeros como conhecemos hoje, o que lhe rendeu o Premio Nobel em 1953.

A partir da década de 30 do século XX surgiu um grande número de polímeros sintéticos e a sua utilização cresceu acentuadamente [Ultracki 1995]. Em 1990 a produção de plásticos de um modo geral ultrapassa a produção do aço em termos volumétricos [Plastics Europe – ISSO]. A produção de polímeros continua crescendo e hoje esses materiais ocupam um importante espaço em inúmeros campos de aplicações, indo desde embalagens, materiais para uso médico, em veículos, móveis, sistema de defesa, aeroespacial enfim por onde você olhar lá estarão os polímeros sintéticos e naturais também.

Esse sucesso está relacionado com várias características dos polímeros, como baixa densidade, baixo custo, facilidade de processamento e baixo consumo energético na produção, processamento e reciclagem. Muitos polímeros são considerados funcionais como os polímeros condutores, os que apresentam propriedades biocida e fungicida, os biodegradáveis, atuadores mecânicos e muitos outros.

Devido à sua baixa densidade e a sua capacidade para ser modelado e moldado a temperaturas relativamente baixas em comparação com os materiais tradicionais, tais como metais, os polímeros são o material de escolha quando se integra várias peças para formar um único componente. De fato, muitas das peças e componentes que têm sido tradicionalmente fabricados em madeira, metal, cerâmica ou vidro tem sido redesenhados em plásticos.

Staudinger, H., and Huer, W., Ber. der Deutsch. Chem Gesell., 63, 222, (1930).

Ultracki, L.A., History of Commercial Polymer Alloys and Blendas (From a Perspective of the Patent Literature), Polymer Engineering and Science, 35, 2-17 (1995).

Plastics Europe – ISO (<https://committee.iso.org/files/live/sites/tc61/files/The%20Plastic%20Industry%20Berlin%20Aug%202016%20-%20Copy.pdf>)

Materiais Poliméricos I

A disciplina “Materiais Poliméricos I” tem como objetivo introduzir os polímeros abordando aspectos fundamentais relacionados com a ciência e tecnologia dos polímeros de modo que ao final do curso o aluno seja capaz de correlacionar a estrutura desses materiais e as suas propriedades peculiares. As aulas de laboratório têm como objetivo introduzir o assunto abordando alguns tópicos básicos como identificação dos polímeros, ensaios mecânicos, métodos de polimerização, cristalização e viscoelasticidade.

Os roteiros das práticas tem a finalidade de apresentar os objetivos e métodos dos experimentos propostos, que deverão ser compreendidos antes de realizar a aula prática. A introdução teórica é apenas um guia para revisar os conceitos teóricos imprescindíveis para entender a prática. Para uma discussão mais aprofundada, na seção de Bibliografia são indicados livros de referência. O fator mais importante para garantir o aproveitamento da aula prática é a interação com o professor, os técnicos e os colegas: sempre discuta suas dúvidas com eles.

Esta apostila contém também informações gerais sobre segurança em laboratório e dicas de como deve ser preparado o relatório das atividades práticas.

Segurança em Laboratório

A ocorrência de acidentes em laboratório é uma possibilidade, assim como também em uma cozinha ou oficina. Todavia, os acidentes podem ser evitados por meio da adoção de práticas seguras e as suas consequências, quando ocorrem, podem ser minimizadas pelo uso de equipamentos de segurança e conhecimento de técnicas de primeiro socorros e ações que devem ser tomadas nessas circunstâncias. Esse roteiro de segurança não tem por objetivo assustar os alunos, mas de integrar a sua formação para uma futura vida profissional tanto em laboratório como em uma planta fabril.

Para início de discussão, o trabalho em laboratório exige concentração máxima. Dessa forma, não converse desnecessariamente nem distraia seus colegas. Aja com calma e cautela em situações de emergência. Evite atos intempestivos e não se afaste do local quando estiver com algum processo em andamento, como uma reação, por exemplo. Mas o mais importante de tudo é planejar as suas atividades no laboratório e no momento do planejamento prever o que pode acontecer e dar errado. Por exemplo, se você for utilizar uma fonte de calor deve estar preparado previamente com os equipamentos necessários e também com o que fazer no caso de uma queimadura. Na dúvida pare e pense. Tente mentalizar cada etapa do processo que está conduzindo e alerte seus colegas das possibilidades envolvidas.

Abaixo estão reunidas algumas recomendações importantes a serem seguidas durante o trabalho:

- Não coma ou beba nada nas dependências do laboratório.
- Não pipete nenhum tipo de produto com a boca, use pipetadores apropriados para isso.
- Use calçados fechados, de couro ou similar, nunca chinelos/sandálias
- Utilize óculos de segurança nos laboratórios onde seu uso é obrigatório. Use-os quando for executar uma operação que represente riscos.
- Utilize sempre jaleco (avental) e calças compridas.
- Não coloque materiais de laboratório em roupas ou gavetas de uso pessoal.
- Não leve as mãos à boca ou aos olhos quando estiver manipulando produtos químicos ou quando estiver usando luvas de proteção

- Lave cuidadosamente as mãos com bastante água e sabão antes de cada lanche ou refeição.
- Não coloque alimentos nas bancadas, armários e geladeiras dos laboratórios.
- Não utilize vidraria de laboratório como utensílios domésticos.
- Não use lentes de contato, elas podem ser danificadas por produtos químicos causando graves lesões.
- Não se exponha às radiações ultravioleta, infravermelho ou luminosidade intensa sem proteção adequada (óculos com lentes filtrantes).
- Feche todas as gavetas e portas antes de sair.
- Mantenha as bancadas sempre limpas e livres de materiais estranhos ao trabalho.
- Rotule imediatamente todo e qualquer preparado, reagente ou solução e amostras coletadas.
- Jogue papéis e materiais usados no lixo somente quando não apresentarem riscos.
- Limpe imediatamente todo e qualquer derramamento de produtos e reagentes.
- Em caso de derramamento de líquidos inflamáveis, faça o seguinte:
 - interrompa o trabalho.
 - avise as pessoas próximas sobre o ocorrido.
 - solicite ou efetue a limpeza imediatamente.
 - alerte o responsável pelo laboratório.
- Quando utilizar algum equipamento que tenha partes quentes utilize luvas e tome as precauções necessárias de sinalização.
- Cuidado com equipamentos com partes móveis como agitadores. Cuidado especial com o cabelo e roupas soltas, gravatas ou com tiras.

Dicas para a confecção dos Relatórios

Não existe um padrão rígido para a elaboração de um relatório. Tendo isso em mente esse roteiro deve servir como uma orientação para a elaboração de um relatório. Na realidade esse roteiro segue o que se pode ver na maioria dos relatórios e artigos científicos. Portanto, fique a vontade para alterar e colocar a sua criatividade em ação, desde que o bom senso e a compreensão de que o que deve ser relatado deve ser feito com clareza, precisão e concisão.

Título: Deve indicar qual a área à qual se relaciona o trabalho e qual o aspecto fundamental que foi abordado.

Resumo: Apresentar de forma clara e objetiva qual o problema abordado, como foi realizado o estudo, os principais resultados e conclusões. Os objetivos podem ser apresentados no resumo.

Introdução: A introdução fornece as bases para o entendimento da importância, complexidade e relevância do assunto. É interessante terminar a introdução com uma frase onde seja relatado de forma resumida o que foi feito e como foi feito. Um encadeamento interessante de ideais é o seguinte: campo ou assunto tratado > qual o problema > as bases teóricas para tratar o problema > uma indicação de como os resultados são interpretados.

Metodologia Experimental: Deve apresentar de forma objetiva e precisa o que exatamente foi feito e não o que deveria ter sido feito. Ou seja, não reproduza o roteiro, mas sim relate o que foi de fato feito.

Resultados e discussões: Deve fornecer de forma clara e precisa o que foi observado. Discutir os resultados a luz da introdução fornecida.

Conclusões: Deve apresentar de forma clara o que se concluiu. Em geral a conclusão deve responder aos aspectos levantados nos objetivos do trabalho.

Referências bibliográficas: Atenção, elas devem permitir que os leitores saibam quais as fontes foram utilizadas para a elaboração do experimento e do relatório e devem, portanto.

Prática 1 – Identificação de Polímeros

1. Objetivo

Identificar amostras de materiais poliméricos através do uso de técnicas simples.

2. Fundamentos Teóricos

Os polímeros podem ser identificados por meio de diversas técnicas, desde testes mais simples como análise visual e tato, teste de chama como por meio de técnicas mais sofisticadas como, por exemplo, espectroscopia no infravermelho e de ressonância magnética nuclear e por meio de difração de raios-X. Na presente prática faremos a identificação de polímeros comuns por meio de técnicas muito simples e amplamente acessíveis.

2.1. Técnicas Preliminares para Identificação de Polímeros

A maioria dos polímeros de maior utilização são identificados por meio de códigos. Na Figura 1 são apresentados os respectivos códigos para classificação de polímeros comerciais de ampla utilização. Esses códigos foram criados com o objetivo de facilitar a reciclagem. Contudo, quando essa informação não está disponível, é necessário identificar o material por meio de testes laboratoriais ou mesmo por meio de testes simples. Alguns exemplos de materiais comumente encontrados são as garrafas para refrigerantes produzidas em poli(etileno tereftalato) (PET); plásticos utilizados para recipientes, tais como embalagens de leite são geralmente de polietileno de alta densidade (HDPE); garrafas utilizadas para xampus ou materiais de limpeza são normalmente feitas a partir do cloreto de polivinila (PVC); sacos plásticos e alguns envoltórios de plástico são geralmente em polietileno de baixa densidade (LDPE).

Na presente prática iremos identificar alguns materiais fornecidos por meio de técnicas disponíveis em qualquer laboratório. Para auxiliar na identificação preliminar os materiais serão observados e os resultados devem ser organizados segundo os critérios apresentados na tabela 1.

Tabela 1 - Tabela para Identificações Preliminares de Plásticos:

Polímero	Aparência	Rigidez	Superfície	Teste de Chama*	Observações	Odor dos fumos*	PF (°C)	Densidade
PELD	Transparente/translúcido	Flexível	ceroso	Azul, vértice amarelo	Goteja como vela	Odor de vela	105	0,89-0,93
PEHD	Transparente/translúcido	Flexível	ceroso	Azul, vértice amarelo	Goteja como vela	Odor de vela	130	0,94-0,98
PP	Transparente/translúcido	Semi-rígido	ceroso	amarela, crepita ao queimar, fumaça fuliginosa	Goteja como vela	Odor agressivo	165	0,85-0,92
ABS	Opaco	Semi-rígido	Opaca	amarela, crepita ao queimar, fumaça fuliginosa	Amolece e goteja	Monômero de estireno	230	1,04-1,06
PS	Transparente	Rígido	Vítrea	Amarela com base azul, fumaça neutra	Amolece e goteja, carboniza completamente	Adocicado	-	0,98-1,10
POM	Opaco	Semi-rígido	Vítrea	Azul, sem fumaça com centelha	Amolece e borbulha	Monômero de estireno	130	1,08
PET	Transparente	Semi-rígido	Vítrea	amarela, fumaça mas centelha	-	Manteiga rançosa	180	1,15-1,25
PVC-U	Transparente	Semi-rígido	Vítrea	amarela, vértice verde	Chama auto extingüível	-	127	1,34-1,37
PVC-P	Transparente	Flexível	Vítrea	amarela, vértice verde	Chama auto extingüível	Odor de cloro	150	1,19-1,35
PTFE	Opaco	Flexível	Vítrea	Amarela, deforma-se	Chama auto extingüível	nenhum	205 327	2,15-2,20
PU	Opaco	Flexível/ semi-rígido/ rígido	-	Amarela com base azul	Goteja, fumaça preta	Picante, azedo	-	1,12-1,25
PA66	Translúcido	Semi-rígido	vítrea	azul, vértice amarelo, centelhas, difíceis de queimar	Formam bolas na ponta	Pena ou cabelo queimado	260	1,12-1,16

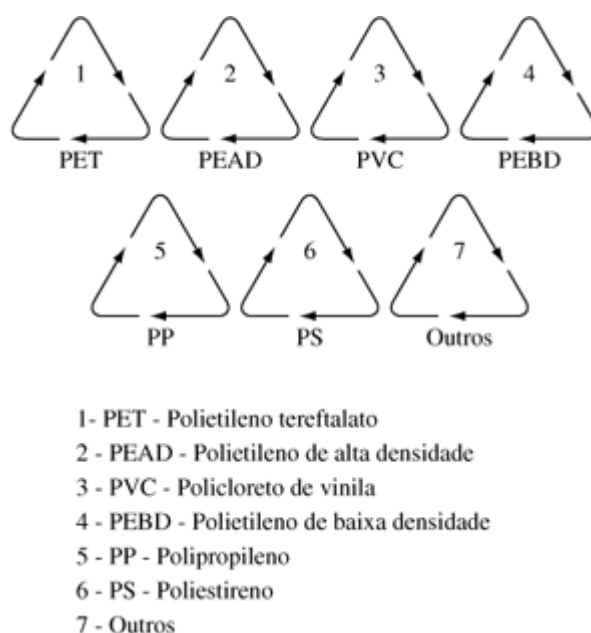


Figura 1. Códigos empregados na identificação de polímeros, visando a sua reciclagem, segundo norma ABNT NBR 13239. Extraído de Leda Coltro; Bruno F. Gasparino; Guilherme de C. Queiroz, Revista Polímeros, V. 18, 119, 2008.

Em seguida são apresentados os principais testes simples que podem ser utilizados na identificação de polímeros.

2.2. Testes para Análise de Polímeros

Densidade: A densidade pode ser determinada por meio do cálculo direto a partir do volume da amostra e de sua massa. Contudo, em geral não é possível determinar o volume com exatidão. Nesses casos se utiliza o método de Arquimedes, onde o corpo de prova suspenso por um fio é pesado ao ser imerso em um recipiente com um líquido de densidade inferior a esse. Outro processo bastante útil é utilizar líquidos de densidade conhecida e distinta e realizar o teste de flotação.

A densidade pode ser calculada com precisão por meio da determinação da massa de uma amostra do polímero imerso em um líquido, como por exemplo, água ou etanol e compará-la com a sua massa conhecida da referida amostra. Esse método é o método de Arquimedes, cujo princípio é “um objeto imerso em água é empurrado para flutuar com uma força igual ao peso da água que ele desloca”. A densidade nesse caso, é dada por:

$$\text{densidade} = \frac{B - A}{B - A - D + C}$$

B = massa da amostra + fio no ar

A = massa do fio no ar

C = massa do fio na água

D = massa da amostra + fio na água

$$d = \frac{\text{dens do objeto}}{\text{densi da água}} = \frac{\text{mas da amostra no ar}}{\text{mass da H}_2\text{O deslocp. obj}} = \frac{(\text{mass. obj.} + \text{fio no ar}) - (\text{mas. do fio no ar})}{(\text{mass obj no ar}) - (\text{mass. obj na H}_2\text{O})} = \frac{B - A}{(B - A) - (D - C)}$$

Para polímeros que são menos densos do que a água (poliolefinas) usar um fio rígido que impeça o material de flutuar, ou usar um solvente menos denso do que a água, como o etanol anidro, por exemplo.

Teste do fio de cobre ou teste de Beilstein: É um teste rápido para a identificação de halogênios no polímero, principalmente a presença de cloro. Consiste no aquecimento de um fio de cobre até que se torne “rubro”, tocando imediatamente o material a ser analisado com o fio de cobre e levando novamente à chama do Bico de Bunsen. A formação de uma chama verde, mesmo que momentânea, indicará a presença de cloro (principalmente) ou outros halogênios. Ex: PVC, PVDC, etc.

Teste de chama: Consiste na queima do material polimérico em uma chama, sendo feitas observações sobre o comportamento da chama. Cada tipo de material apresenta comportamento específico quando queimado. Em alguns casos a chama pode não ocorrer ou pode se extinguir quando a chama empregada para induzir a queima é removida. Além disso, é possível verificar algumas propriedades da chama, por exemplo, sua coloração, presença ou não de fuligem e o odor emanado. Com base nas características observadas é possível identificar o tipo de material polimérico que está sendo testado. **Atenção, não respire diretamente os gases de uma chama. Para fazer esse experimento é necessário muito cuidado e já ter descartado certas possibilidades de polímeros que geram fumos extremamente tóxicos e que podem ser fatais se inalados como o politetrafluoroetileno e os poliuretanos.**

Teste de aquecimento em água: Este método pode nos ajudar a determinar se a temperatura de transição vítrea é superior ou inferior a temperatura de ebulição da água (90 – 95 C na a 800 m de altitude). Você sabe que um material rígido com um comportamento frágil à temperatura ambiente deve ter uma temperatura de transição vítrea superior a ambiente, e um material borrachoso à temperatura ambiente deve ter uma temperatura de transição vítrea inferior à temperatura ambiente. Utilize o mesmo raciocínio aqui, só que para a temperatura de ebulição da água no aquecimento do material em água fervente. Essa técnica pode ser interessante no caso do Poli (etileno tereftalato).

Pirólise: A análise dos produtos de pirólise pode dar uma indicação da natureza química do polímero. Um procedimento interessante é medir o pH dos gases evoluídos da pirólise.

3. Roteiro da Prática

A seguir é apresentado o roteiro sugerido para a realização dos experimentos para a identificação dos materiais fornecidos. Na figura 2 é apresentado um esquema que sumariza o procedimento que deve ser adotado.

1. Testes Preliminares

- (a) Selecionar a amostra a ser identificada
- (b) Verificar seu aspecto superficial
- (c) Observar seu nível de transparência e compará-lo com os dados da Tabela 1
- (d) Observar sua rigidez aplicando força (Tabela 1)
- (e) Com uma tesoura dividir a amostra em três amostras menores
- (f) Segurar uma das amostras com pinça, dentro de uma capela, e expô-la à chama até sua inflamação. CUIDADO! Não respirar a fumaça em especial se o material for desconhecido.
- (g) Observar as características da chama, como cor, presença de fumaça, cor da fumaça e gotejamento. Os resultados devem ser comparados aos dados da Tabela 1

2. Teste de densidade.

Em água:

- (a) Colocar 100mL de água em um béquer de 250mL
- (b) Colocar a amostra no líquido
- (c) Certifique-se que não haja bolhas na interface polímero-líquido. Se houver bolhas, mexa o polímero para retirar as bolhas de ar que se aderirem à superfície.
- (d) Se o corpo de prova não flutuar a densidade é superior a 1 g/cm^3 . Realize o teste 3 do fio de cobre.
- (e) Se a amostra flutuar (densidade inferior a 1 g/cm^3) proceda com o teste de densidade em solução aquosa de álcool isopropílico 45,5 % v/v.
- (f) Seque a amostra antes de proceder com os ensaios.

Densidade em álcool isopropílico 45,5 % v/v.

- (a) Preparar solução de álcool isopropílico 45,5 %v/v, diluindo 45,5 mL de álcool isopropílico puro para 100 mL com água. (Solução 45,5% V/V). Essa solução apresenta uma densidade entre $0,91$ e $0,95 \text{ g/cm}^3$.
- (b) Colocar a amostra que flutuou no teste de água.
- (c) Certifique-se que não haja bolhas na interface polímero-líquido. Se houver bolhas, mexa o polímero para retirar as bolhas de ar que se aderirem à superfície.
- (d) Note se a amostra flutua ou afunda e seque-a caso for usar no teste de densidade em óleo.

Obs. A densidade da solução de álcool isopropílico fica entre $0,91$ e $0,95 \text{ g/cm}^3$ de modo que o HDPE pode ser diferenciado do PP e do LDPE. Ver anexo 1.

Densidade em óleo vegetal (soja ou algodão):

- (a) Colocar 50ml de óleo vegetal em um béquer de 250ml.
- (b) Colocar a amostra que flutuou no teste em álcool.
- (c) Certifique-se que não haja bolhas na interface polímero-líquido. Se houver bolhas, mexa o polímero para retirar as bolhas de ar que se aderirem à superfície.
- (d) Verifique se o polímero afunda ou flutua.

Obs. A densidade do óleo vegetal de soja ou de algodão é de $0,98 \text{ g/cm}^3$, de modo que o PP e o LDPE podem ser diferenciados, ver anexo 1.

3. *Teste do fio de cobre:*

- (a) Aquecer o fio de cobre no Bico de Bunsen.
- (b) Tocar o material com o fio aquecido.
- (c) Retornar o fio novamente à chama do Bico de Bunsen.
- (d) Observar a coloração da chama.
- (e) Se não identificado o material, seguir com o teste 4.

4. *Teste de Solubilidade*

- (a) Verificar se a amostra é solúvel em acetona, colocando-a em um béquer (150ml) com 50ml de acetona.
- (b) Caso não dissolva, realizar o teste 5.

5. *Teste de Aquecimento*

- (a) Colocar o material em água fervente.
- (b) Retirar o material e observar se houve ou não amolecimento do mesmo.

6. Solubilidade dos Polímeros

Por meio de testes de solubilidade e da comparação dos resultados com dados tabelados de solubilidade apresentados na Tabela 2 e no Anexo 3, é possível também obter informações úteis para a identificação dos polímeros.

Teste de Solubilidade: São analisados os polímeros e os solventes em termos dos parâmetros de solubilidade. Tem-se uma ideia da solubilidade do polímero no solvente, se o parâmetro de solubilidade do solvente é próximo ao do polímero. Fazendo-se o teste, têm-se as seguintes situações quanto ao polímero: solúvel a temperatura ambiente; insolúvel a temperatura ambiente, solúvel a temperaturas mais elevadas; ocorre inchamento; insolúvel sem ocorrer inchamento. Os termoplásticos podem ser solúveis, insolúveis ou solúveis a elevada temperatura. Os termorrígidos são insolúveis e não apresentam inchamento, mas passíveis de serem

atacados superficialmente por solventes. Em borrachas ocorre o fenômeno de inchamento o qual é inversamente proporcional à densidade de ligações cruzadas.

Tabela 2. Dados de solubilidade de diversos polímeros.

Polímero	Gasolina	Tolueno	Acetona	Ciclohexanona
ABS	In	S	S	S
LDPE, HDPE	I	I	I	I
PA (poliamidas)	I	I	I	I
PET	I	I	I	I
PMMA	I	In	S	S
PP	I	I	I	I
PPO	I	In	S	S
PS	S	S	S	S
PVC	I	In	In	S

Testes realizados à temperatura ambiente: I = insolúvel In = Incha S = solúvel.

Contudo, é interessante também prever a solubilidade dos polímeros e para isso introduziremos o conceito de parâmetros de solubilidade.

Parâmetro de solubilidade

O tipo de interação solvente – polímero é de fundamental importância para diversas aplicações práticas, dentre as quais a escolha de um solvente apropriado para dissolver um polímero em função de sua compatibilidade ou a escolha do par solvente – polímero em função da sua incompatibilidade quando se pretende utilizar, por exemplo, um componente de borracha que não deve sofrer inchamento excessivo em contato com o solvente. Existem várias tabelas que aliadas ao conhecimento acumulado têm sido utilizadas na escolha do par solvente – polímero seja por sua compatibilidade ou incompatibilidade.

Descreveremos aqui uma abordagem semiempírica proposta por Hildebrand que se baseia na afirmação de que semelhante dissolve semelhante e está baseado na relação que existe entre a entalpia de mistura e a densidade de energia coesiva

(E/V). Foi definido o parâmetro de solubilidade de uma substância como $\delta = (E/V)^{1/2}$, onde E é a energia molar de vaporização e V o volume molar do componente. Para os líquidos de baixa massa molar, a energia coesiva é equivalente a energia molar de vaporização.

Considerando a energia livre de mistura, dada por:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

E considerando que para polímeros razoavelmente não polares e na ausência de ligações de hidrogênio, ΔH é positivo, foi proposto que o calor de mistura por unidade de volume é dado por:

$$\Delta H = v_1 v_2 (\delta_1 - \delta_2)^2$$

Onde v é a fração de volume (1= solvente e 2 = polímero). A quantidade δ^2 é a densidade de energia coesiva ou para moléculas pequenas a energia de vaporização por unidade de volume. A quantidade δ é conhecida como parâmetro de solubilidade.

Para substâncias com parâmetros de solubilidade similares, ΔH é pequeno, indicando solubilidade.

Portanto, na ausência de fortes interações ou de ligações de hidrogênio, a solubilidade pode ser esperada quando $\delta_1 - \delta_2$ for menor do que 1,7 – 2,0 [Collins, Bares e Billmeyer, 1973].

No de caso solventes e líquidos de baixa massa molar em geral (plasticantes, monômeros, etc.) o parâmetro de solubilidade pode ser calculado a partir do valor de vaporização ou da energia molar de vaporização, E. Já para os polímeros não é possível determinar o calor de vaporização (energia coesiva) diretamente e para determinar o parâmetro de solubilidade é necessário lançar mão de métodos experimentais. Uma abordagem é ordenar os solventes de um polímero em função dos seus parâmetros de solubilidade e determinar a viscosidade intrínseca das soluções desse polímero nesses solventes. O parâmetro de solubilidade daquele

solvente onde se observar a maior viscosidade pode ser assumido como o parâmetro de solubilidade do polímero. Caso o polímero não seja solúvel, como uma borracha vulcanizada um procedimento análogo pode ser feito, só que para o grau de inchamento, onde o solvente que provocar o maior inchamento é aquele que apresenta parâmetro de solubilidade mais próximo do polímero.

Outro método de estimar o parâmetro de solubilidade de um polímero caso a sua estrutura seja regular e conhecida é utilizar os grupos de contribuição conforme equação a seguir:

$$\delta_2 = \frac{\sum \delta_i}{\sqrt{M}}$$

O valor de E é a soma das contribuições da estrutura das unidades repetitivas na cadeia do polímero com massa molecular M e densidade ρ . [Billmeyer - Textbook, 2nd Ed, pg. 25].

Os valores de contribuição de grupo são dados na tabela a seguir para uma série de grupos químicos:

Tabela 3. Valores de contribuição de grupo F.

Grupo químico	Referência do parâmetro de grupo $\delta \text{ (J cm}^{-3})^{1/2}$	
	Sm all	Hoy
- CH ₃	438	303,4
- CH ₂	272	269,0
C-H	57	176,0
- C-	-190	65,5
- CH(CH ₃)	495	479,4
- C(CH ₂) ₂	686	672,3
-CH=CH-	454	497,4
-C=CH-	266	421,5
-C(CH ₃)=CH-	704	724,9
Ciclopentil	-	1295,1
Ciclohexil	-	1473,3
Fenil	150	1392,4
	4	
p-fenileno	134	1442,2

	6	
-F	250	84,5
-Cl	552	419,6
-Br	696	527,7
-I	870	-
-CN	839	725,5
-CHCN-	896	901,5
-OH	-	462,0
-O-	143	235,3
-CO-	563	538,1
-COOH-	-	1000,1
-COO-	634	668,2
-O-CO-O-O	-	903,5
-CO-O-CO-	-	1160,7
-CO-NH-	-	906,4
-O-CO-NH-	-	1036,5
-S	460	428,4

No apêndice dessa apostila você irá encontrar o parâmetro de solubilidade para uma série de polímeros, solventes e plastificantes. Observe que nessa tabela também são apontadas a tendência de formar ligação hidrogênio. Quanto maior a tendência de formar ligações hidrogênio maior será o desvio observado em relação a teoria de parâmetro de solubilidade de Hildebrand [Hildebrand, J.H. and Scott, R.L., 1962].

Uma abordagem mais detalhada foi adotada por Hansen no que é chamada de parâmetros de solubilidade de Hanse. Essa abordagem leva em conta que o calor de vaporização consiste de vários componentes devido às interações moleculares devido as forças de van der Waals compostas por um parâmetro dispersivo (D), um devido as interações dipolo-dipolo (P) e um devido às ligações hidrogênio (H). A energia coesiva total é dada então pela soma das três contribuições, dada por $\delta = (\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2)^{1/2}$.

7. Discussão e exposição dos Resultados

A discussão deve conter as características relevantes relacionadas aos resultados de cada teste, com base nas informações dispostas nas aulas, análise crítica citando os exemplos prováveis de polímeros dos quais podem ser constituída

a amostra e os argumentos, de acordo com o resultado de cada ensaio. Se não for possível identificar o polímero correspondente, apontar as possíveis possibilidades e apresentar um resultado conclusivo.

Referências Bibliográficas:

- Harper, A., and Nickels, K. 2008. Identifying Polymers. Queensland University of Technology.
- Canevarolo, V., Sebastião, J.R., 2003. Técnicas De Caracterização De Polímeros. Editora Artliber, 1ª ED.
- Carvalho, A.JF., Notas de aula – Arquivo: A5-Poli-I-identificaçãoPolímeros.pdf, Departamento de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de São Carlos/USP, (1º semestre 2012).
- Hansen, C., Hansen Solubility Parameters, - A User's Handbook. CRC Press, 1999.
- Hildebrand, J.H. and Scott, R.L., Regular Solutions, Prentice-Hall, 1962.
- Billmeyer, F.W., Textbook of Polymer Science, John Wiley and Sons, 1985.
- Collins, E.A., Bares, J., Billmeyer, F.W.Jr., Experiments in Polymer Science., John Wiley and Sons, New York, 1973.

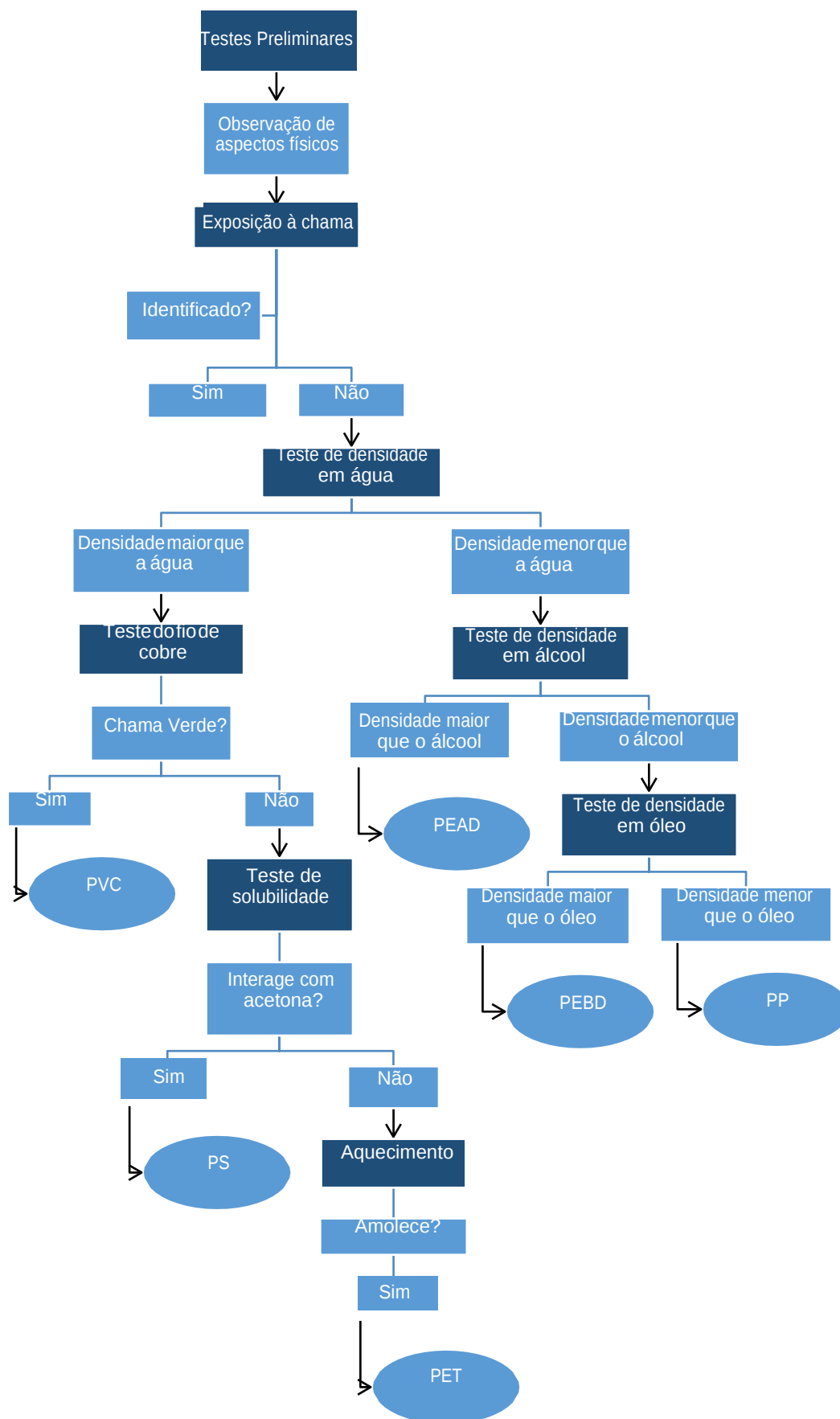


Figura 2. Roteiro esquemático do procedimento a ser adotado.

Prática 2 – Cristalização de Polímeros

1. Objetivo

O objetivo desta prática é estudar a cristalização de materiais poliméricos a partir do estado fundido e analisar a influência das condições de resfriamento na morfologia do polímero.

2. Fundamentos Teóricos

2.1. Cristalização de Polímeros

A estrutura do estado sólido dos polímeros depende do modo como as cadeias moleculares estão empacotadas. O empacotamento das cadeias pode ser desordenado, formando uma fase amorfa; ou ordenado, onde uma certa regularidade é observada, definindo a fase cristalina.

A cristalinidade em polímeros consiste no alinhamento de segmentos de cadeias em um arranjo tridimensional. Devido à alta massa molar de suas moléculas somente uma parte (segmento) destas macromoléculas adota a conformação ordenada, responsável pela sua cristalinidade. Portanto, os materiais poliméricos cristalinos são, na verdade parcialmente cristalinos ou semicristalinos, uma vez que não existe na prática um polímero que seja 100% ordenado. Por outro lado alguns polímeros atáticos ou contendo irregularidades em sua estrutura são totalmente amorfos.

A estrutura cristalina dos polímeros está relacionada com a organização das longas cadeias poliméricas em uma escala nanométrica, ou seja, com a disposição espacial na qual os segmentos moleculares preenchem o elemento fundamental da estrutura cristalina: a cela unitária. Para ilustrar esse conceito, o polietileno (PE) será tomado como exemplo. A cela unitária do PE é mostrada na figura 1.

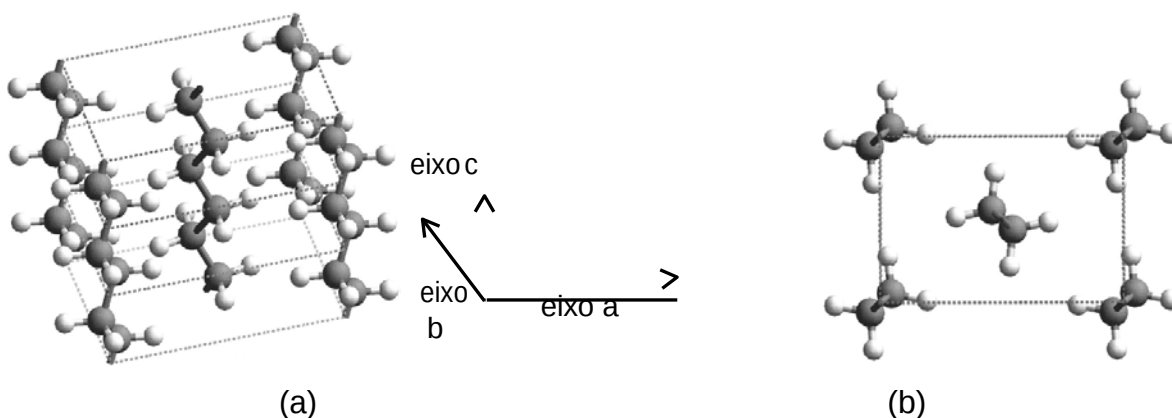


Figura 1. Vistas lateral (a) e de cima (b) da cela unitária ortorrômbica do PE. Adaptado de S. Serra, S. Iarlori, E. Tossatti, S. Scandolo, M.C Righi & G.E. Santoro – “*Self-trapping VS. non-trapping of electrons and holes in organic insulators: polyethylene*”. Chemical Physics Letters, 360, 5-6, 487-493 (2002).

A cela unitária do PE é ortorrômbica, cujas parâmetros de rede a 30°C são:

$$a=7,41\text{\AA}$$

$$b=4,94\text{\AA}$$

$$c=2,55\text{\AA}$$

$$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$$

2.2. Cristalização de Polímeros a partir do estado fundido

Quando um polímero cristalizável fundido é resfriado, a cristalização se inicia em núcleos individuais e se desenvolve radialmente, formando os **esferulitos**. Estas estruturas possuem diferentes tamanhos e graus de perfeição, sendo tão importantes quanto as estruturas de grãos em materiais policristalinos, pois sua morfologia interfere diretamente nas propriedades do material. O **esferulito** é um agregado de cristalitos de aparência fibrosa (*ribbon-like*) contendo cadeias dobradas em seu interior. Estes cristalitos, também chamados de lamelas, têm aproximadamente 10 nm de espessura e, crescem a partir de um centro, chamado de núcleo. A figura 2 mostra a micrografia de um esferulito de borracha natural, obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Nesta figura, as lamelas cristalinas aparecem como finas linhas brancas.

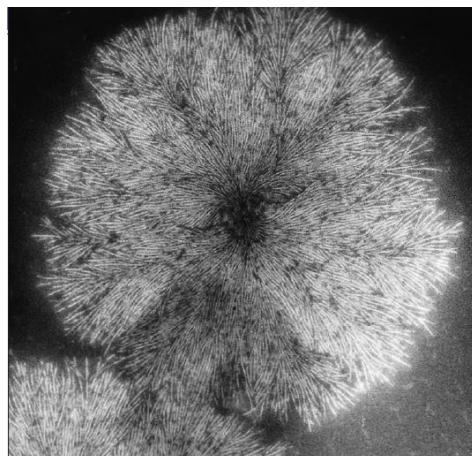


Figura 2. Micrografia de um esferulito de borracha natural.

A estrutura detalhada de um esferulito é ilustrada esquematicamente na figura 3. Como pode ser observado, o material amorfo separa as lamelas cristalinas constituídas por cadeias dobradas. Algumas moléculas de ligação (*tie molecules*) que conectam duas lamelas adjacentes passam através destas regiões amorfas.

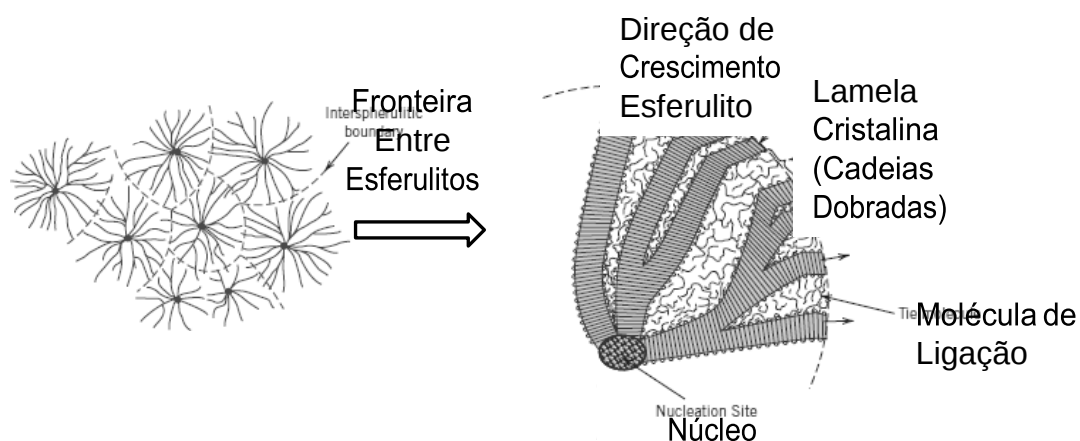


Figura 3. Representação esquemática do esferulito.

O crescimento de um esferulito é interrompido quando ele encontra a superfície em crescimento de outro esferulito. Deste encontro origina-se o aspecto planar das fronteiras entre esferulitos, como mostrado na figura 4. Além do aspecto planar das fronteiras entre esferulitos, a micrografia do polietileno obtida através de um microscópio óptico de luz polarizada apresenta ainda um padrão característico de Cruz de Malta dentro de cada esferulito. Este padrão é resultado da natureza birrefringente dos esferulitos.

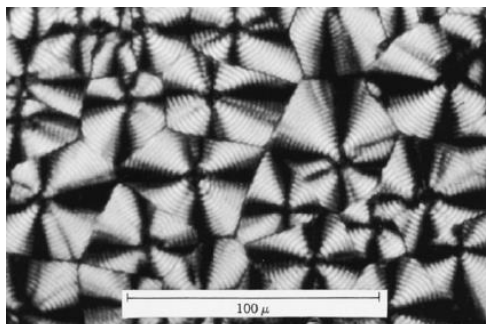


Figura 4. Micrografia dos esferulitos do PE mostrando a cruz de Malta.

2.3. Cinética de Cristalizaço

A cristalizaço é um fenmeno termodinâmico. O que força a cristalizaço ocorrer em um fundido é o abaixamento da energia livre associada com a transformaço. Entretanto, esta transformaço não ocorre imediatamente em todo o material. Primeiramente, núcleos da nova fase aparecem, provavelmente com o tamanho de poucas centenas de átomos. Depois estes núcleos crescem até que a transformaço atinja um máximo. Assim a velocidade de qualquer transformaço vai ser determinada pela velocidade de nucleaço e pela velocidade de crescimento da estrutura cristalina.

Assumindo que os núcleos sejam esféricos, a velocidade de nucleaço ($\dot{n}$) tem uma variaço com a temperatura dada por:

$$\dot{n} = n_0 \exp\left[-\frac{\Delta G^* + \Delta G_d}{kT}\right] \quad (1)$$

onde:

ΔG^* é a energia de ativaço para a nucleaço;

ΔG_d é a energia de ativaço para a difusço;

k é a constante de Boltzmann;

T é a temperatura (em K) e

A é uma constante.

Pode ser mostrado também que ΔG^* varia inversamente com o quadrado da temperatura ($\Delta G = G_c - G_s$, onde G_c é a temperatura de transformaço e T é a temperatura da medida).

A velocidade de crescimento do esferulito ($\dot{r}$), por outro lado tem variaço com a temperatura como segue:

$$\dot{v} = B \exp\left(-\frac{U}{RT}\right) \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2)$$

onde B é uma constante.

As equações (1) e (2) predizem as variações com a temperatura de $\dot{v}$ e $\dot{N}$ como mostrado na figura 6. De acordo com esta figura a velocidade de crescimento ($\dot{v}$) é alta, próxima à temperatura de transformação T_g , enquanto a velocidade de nucleação atinge um valor máximo à temperatura muito abaixo de T_g . A velocidade total de transformação, que é o produto de $\dot{v}$ e $\dot{N}$, pode ser representada pela curva designada $\dot{G}$ na figura 5.

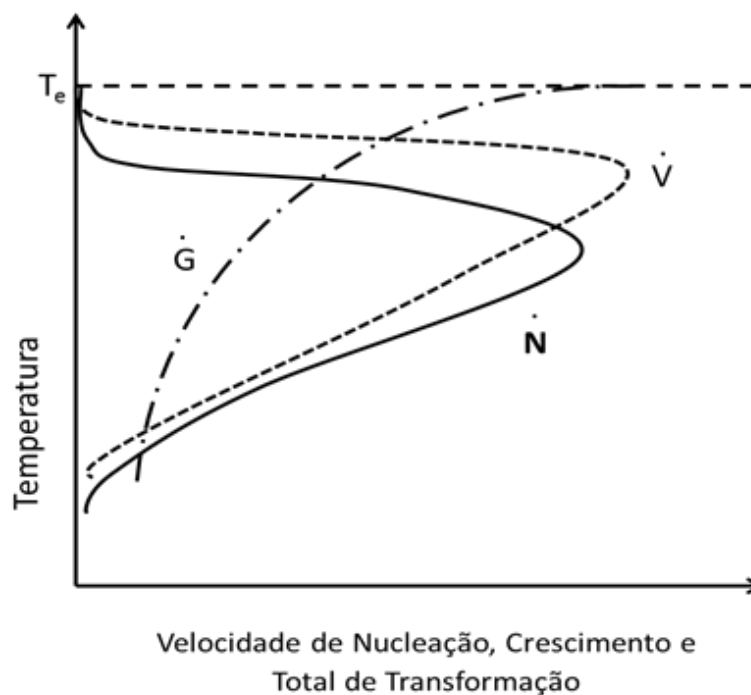


Figura 5. Variação esquemática das velocidades de nucleação ($\dot{N}$), crescimento ($\dot{v}$) e total de transformação ($\dot{G}$)

3. Materiais e Métodos

- ✓ Polietileno glicol de massa molar 1500 g/mol e temperatura de fusão (T_m) de 53°C.
- ✓ Três pares de lâminas para microscopia;
- ✓ Placa de aquecimento;
- ✓ Pinças ou luvas.

4. Procedimento Experimental

Colocar poucas gramas de polietileno glicol (pedaços de um único floco já são suficientes) sobre uma lâmina de microscópio. Coloque-a sobre a placa de aquecimento a uma temperatura acima da T_m do polietileno glicol utilizado neste experimento. Após a fusão do polímero, coloque uma segunda lâmina de microscópio sobre o material fundido e pressione-a com auxílio de luvas ou pinças, obtendo assim uma fina camada de polímero fundido entre elas.

Com o auxílio da pinça ou luva retire o conjunto formado por lâminas e polímero fundido e coloque dentro da geladeira.

Repita o procedimento acima, colocando um outro conjunto de lâminas de microscópio e polímero para resfriar sobre a bancada. Um terceiro conjunto deve ser deixado para resfriar sobre a placa de aquecimento.

Faça um esboço dos esferulitos obtidos nas diferentes condições de resfriamento. Correlacione as morfologias observadas com as curvas de velocidade de nucleação ($\square'$), de crescimento ($\square$) mostradas na fig. 5.

5. Questões

- 1) Desenhe a estrutura química do polietileno glicol.
- 2) Determine o número médio de unidades de repetição (ou grau de polimerização) assumindo que sua massa molar média é de 1500 g/mol.
- 3) Explique como seriam as morfologias obtidas se, ao invés do polietileno glicol, fosse utilizado neste experimento um poliestireno comercial.

Bibliografia

- E.C. Subbarao, D. Chakravorty, M.F. Merriam, V. Raghavan & L.K. Singhal – *“Experiências de Ciências dos Materiais”*, Tradução: José Roberto Gonçalves da Silva, Ed. Edgard Blücher, 1973, 236 p.
- S.V. Canevarolo – *“Ciência dos Polímeros – um texto básico para tecnólogos e engenheiros”*, Artlibler, 2006, 277 p.
- W.D. Callister – *“Ciência e Engenharia de Materiais – uma Introdução”*, LTC, 2008, 724 p.
- F.W. Billmeyer – *“Textbook of Polymer Science”*, John Wiley & Sons, 1984, 578 p.
- S. Serra, S. Iarlori, E. Tossatti, S. Scandolo, M.C. Righi & G.E. Santoro – *“Self-trapping VS. non-trapping of electrons and holes in organic insulators: polyethylene”*. Chemical Physics Letters, 360, 5-6, 487-493 (2002).

Prática 3 – Ensaio Mecânicos em Materiais Poliméricos

1. Objetivos

Realizar ensaio de tração em polímeros empregando um equipamento universal para ensaios mecânicos e a partir da curva de tensão deformação gerada determinar os valores característicos dos materiais como módulo de elasticidade, limite de resistência e alongamento na ruptura.

2. Introdução

As propriedades mecânicas dos polímeros são dependentes da mobilidade molecular que é influenciada pela natureza química das macromoléculas, pela massa molar, pela presença de ramificações e de ligações cruzadas, do grau de cristalinidade, presença de plastificantes, cargas, aditivos, orientação molecular e outros aspectos relacionados à história térmica da amostra em particular. É imprescindível que o polímero apresente um desempenho mecânico satisfatório durante a vida útil projetada para uma determinada aplicação. Alguns materiais poliméricos apresentam grande resistência mecânica, comparáveis à resistência de alguns aços, sendo utilizados quando se necessita de alta resistência aliada a um baixo peso.

O Ensaio de Tração:

O Ensaio de tração é amplamente utilizado para o levantamento de informações fundamentais sobre a resistência e comportamento mecânico dos polímeros, em especial flexíveis e semirrígidos. O ensaio consiste na aplicação de uma carga uniaxial crescente à amostra, ao mesmo tempo em que são medidas as variações na sua dimensão. As especificações quanto à forma e dimensões dos corpos de prova, velocidade de tração, condições de condicionamento são determinadas em geral por normas técnicas como, por exemplo, a ASTM D638-10.

A partir das medidas de cargas e os respectivos alongamentos, constrói-se a curva tensão-deformação como apresentado na Figura 1, onde materiais com diferentes comportamentos são apresentados.

Os materiais poliméricos apresentam comportamento visco-elástico, fato que torna o seu comportamento mecânico complexo. As propriedades em tensão são

influenciadas pela forma como são preparados os corpos de prova, velocidade de tração empregada e pelas condições ambientais nas quais os corpos de prova foram condicionados e ensaiados.

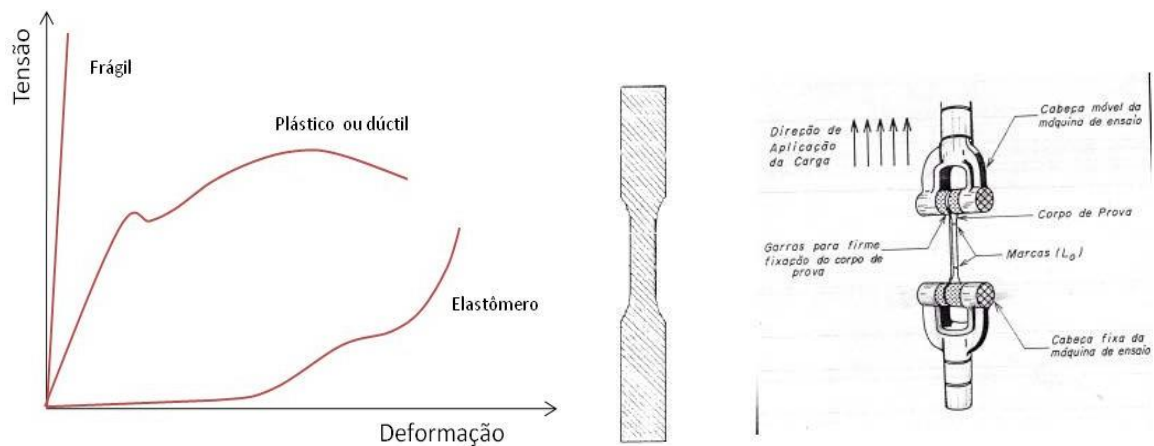


Figura 1: A esquerda curvas típicas para elastômeros, materiais flexíveis (plásticos) e rígidos (frágeis) e a direita corpo de prova e forma de fixação para o ensaio de tração.

Para efeito de comparação de resultados de diferentes amostras, deve-se assegurar que os materiais foram preparados exatamente da mesma forma.

O equipamento de ensaio para o teste de tração é composto basicamente dos seguintes componentes:

Máquina de tração. Realiza um movimento com velocidade controlada com respeito a um membro fixo onde será preso o corpo de prova. A essa parte móvel é presa uma das garras que irá prender o corpo de prova.

Membro fixo. Ao membro fixo da máquina de prova é presa a segunda garra que prenderá o corpo de prova pela sua outra extremidade.

Célula de carga e indicadores de deslocamento e da carga resultante. A célula de carga é em geral posicionada entre o braço móvel que realiza a tração e a garra onde está preso o corpo de prova.

Extensômetro. O extensômetro se destina a determinar a distância entre dois pontos determinados no corpo de prova na área útil deste (G na Figura 2).

Corpo de prova para ensaios de tração

Podem ser utilizados corpos de prova na forma de placa plana, na forma de tubos ou bastão e na sua forma mais comum de gravata borboleta. Os corpos de prova são padronizados e designados segundo códigos específicos. A Figura 2 apresenta uma representação típica de um corpo de prova em forma de borboleta.

Os corpos de prova podem ser injetados na forma desejada ou então podem ser cortados de placas planas empregando facas com formato do corpo de prova.

O número de corpos de prova a ser testado para materiais isotrópicos é de pelo menos cinco. Para matérias não isotrópicos devem ser ensaiados ao menos dez corpos de prova de cada amostra. Devem ser descartados os resultados dos ensaios onde ocorrer fratura em algum defeito ou para o qual os valores obtidos forem muito diferentes da maioria dos ensaios.

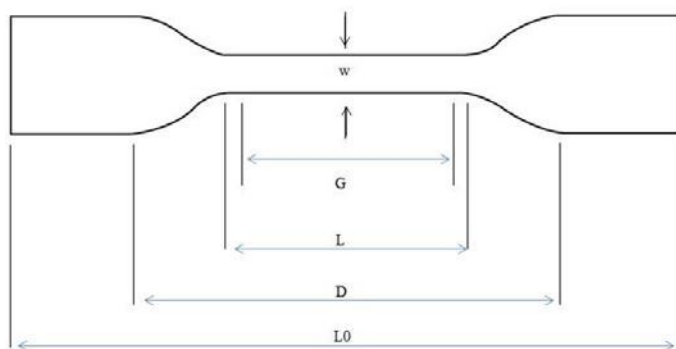


Figura 2. Corpo de prova em forma de borboleta e suas principais medidas.

Velocidade de ensaio

A velocidade de ensaios deve ser fixada de acordo com o especificado em norma para o material a ser ensaiado ou de modo que a ruptura do corpo de prova ocorra entre 0,5 e 5 minutos de teste.

Condicionamento. Os corpos de prova devem ser condicionados em ambiente com temperatura e umidade controlada por pelo menos 48 horas antes do ensaio.

Realização do ensaio mecânico de tração

Realizar a medição dos corpos de prova individualmente medindo a espessura e a largura da área útil (compreendida dentro de G) com exatidão de 0,025 mm. Caso os corpos de prova tenham sido injetados e tenha sido determinado previamente que a variação de um corpo de prova para outro é menor do que 1% um único corpo de prova pode ser medido e a sua medida usada para o conjunto.

Posicione o corpo de prova no equipamento de ensaio e prenda por meio das garras de modo que esse fique alinhado no sentido da tração.

Posicione o extensômetro, em especial quando pretende determinar o módulo de elasticidade do material.

Ajuste a velocidade do ensaio e inicie a tração, registrando os dados.

Dados que podem ser obtidos a partir do ensaio de tração:

Limite de resistência. Calcule o limite de resistência dividindo a carga máxima observada em newtons pela seção de área média transversal calculada no segmento G em m^2 . Expresse o resultado em pascals.

De acordo com nota A2.2 da norma ASTM D 638 – 10 “Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics” o alongamento pode ser definido como o aumento no comprimento entre duas marcas padrão no corpos de prova (“gage marks”) pelo carregamento de tensão. O “gage marks” depende do tipo de corpo de prova utilizado e está definido por norma. O alongamento é expresso em unidades de comprimento, usualmente milímetros. O alongamento é também conhecido como extensão.

A deformação é a razão entre o alongamento pelo comprimento entre duas marcas padrão no corpo de prova (gage marks), isto é, a mudança no comprimento por unidade do comprimento original (gage marks). Pode ser expresso como uma razão adimensional, ou mais comumente em porcentagem, basta multiplicar o valor por 100.

Deformação na Ruptura (em porcentagem). A deformação na ruptura é calculada pela diferença entre o comprimento do corpo de prova no momento da fratura e o comprimento original G, dividido pelo comprimento original. Para obter a deformação na ruptura em porcentagem multiplica-se o valor obtido por 100.

Módulo de Elasticidade (E). O módulo de elasticidade ou módulo de Young é estimado através da razão entre a tensão e a deformação, dentro do limite elástico, em que a deformação é totalmente reversível e proporcional à tensão. Relaciona-se com a área da seção transversal do corpo de prova no início do ensaio. Os polímeros de alta cristalinidade, ou aqueles que apresentam estruturas rígidas aromáticas, ou ainda os polímeros reticulados, revelam módulos de elasticidade mais elevados. Os módulos dos polímeros em geral não excedem 500 kgf/mm^2 ,

enquanto que, algumas fibras podem atingir 1500 kgf/mm^2 . Para calcular o módulo de elasticidade estendendo a porção linear da curva e dividindo a diferença à tensão correspondente de cada segmento da seção linear pela deformação correspondente (inclinação). Computar os dados sempre em função da área da seção transversal original.

Módulo secant. O módulo secante é determinado tomando-se uma certa deformação como referência e dividindo o valor da tensão correspondente pela deformação correspondente. É sempre preferível determinar o módulo elástico e usar o módulo secante apenas quando isso for de fato necessário.

Limite de escoamento. O limite de escoamento é a tensão observada no primeiro ponto da curva de tensão-deformação onde um aumento na deformação não provoca variação na tensão.

Limite de proporcionalidade. Ponto a partir do qual ocorre desvio da linearidade. Até esse ponto o material apresenta comportamento elástico e, portanto hookeano.

Curvas de Tensão-deformação. Em geral as curvas de tensão-deformação típicas apresentem uma região inicial não linear indicada por 1-3 na Figura 3 e que não representem em absoluto uma propriedade do material, mas sim um artefato devido a acomodação do material na garra ou ao alinhamento no sentido da tração. Nesse caso deve-se tomar a linha 2-4 tendo como ponto zero o ponto 2. Essa correção deve ser feita para então proceder aos cálculos corretos.

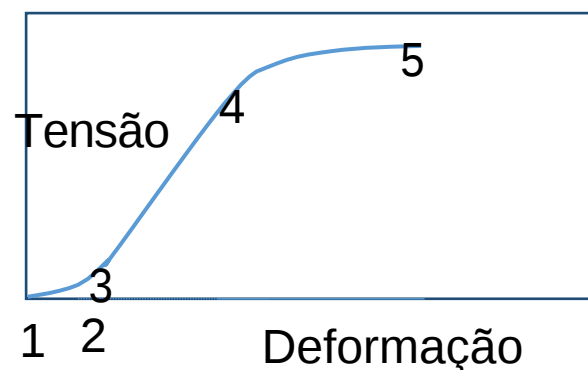
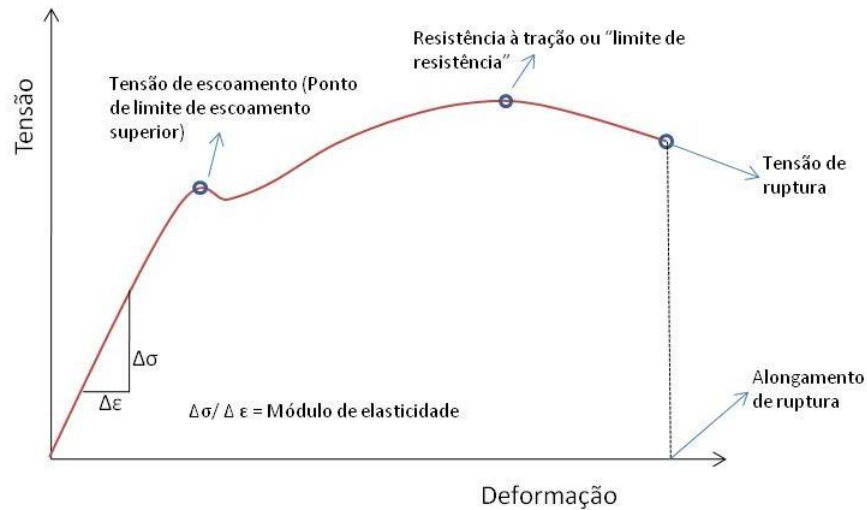


Figura 3. Curva com inflexão inicial devido a acomodação e alinhamento do corpo de prova (artefato), que deve ser desconsiderado. Em 2 temos o ponto zero de deformação corrigido.

A seguir curvas de tensão-deformação com os principais pontos característicos.



(a)



(b)

Figura 4. Curvas de tensão-deformação (a) com ponto de escoamento nítido e (b) com indicação de linha arbitrária em 0,2%.

A Norma ASTM D608-10

Os ensaios de tensão-deformação de polímeros termoplásticos são os mais utilizados para a caracterização mecânica desse tipo de material. Como o comportamento mecânico dos polímeros difere da maioria dos materiais que apresentam comportamento linear elástico para a resposta de tensão-deformação, esses ensaios são normatizados por normas como DIN 55457 e ASTM D638 ou a sua equivalente ISO 527-1.

ASTM D638. A ASTM D638 é uma das normas mais importantes e pode ser aplicada tanto para materiais não reforçados como reforçados, com espessura

desde 1 até 14 mm, empregando corpos de prova padronizados na forma de borboleta (ou gravata). As condições ambientais de temperatura, umidade e de velocidade de ensaio devem ser controladas. O número de amostragem recomendado é de 10, podendo ser 5 para materiais anisotrópicos. A velocidade de aplicação da carga ou velocidade de ensaio é dada pelo deslocamento da garra móvel em mm/min. e é estimada de acordo com o tipo de material, variando entre 5-500 (mm/min.). A taxa de deformação é escolhida em função da rigidez do material, sendo utilizada uma taxa baixa para materiais frágeis (rígidos) e uma taxa elevada para materiais dúcteis (não rígidos). Um critério geral para determinar a taxa a ser utilizada, é selecionar a menor velocidade capaz de produzir a ruptura do corpo de prova entre $\frac{1}{2}$ e 5 min. Previamente ao ensaio, as amostras devem ser condicionadas em ambiente com umidade e temperatura controlado. Maiores detalhes sobre o condicionamento são obtidos na ASTM D618.

Bibliografia

ASKLAND, D.R. - The Science and Engineering of Materials - Solution manual, Chapman & Hall, 1996. 400p.

CALLISTER JR, W.D. - Ciência e engenharia e materiais: uma introdução. 5 ed.; LTC, Rio de Janeiro, 2000. 259p.

SHACKELFORD, J.F. - Ciência dos Materiais, Editora Pearson Prentice Hall.

Roteiro da Prática:

Ensaio de Tração

- (a) Medir as dimensões da seção transversal do corpo de prova
- (b) Após preparado o equipamento e posicionado a amostra, medir a distância entre as garras e a distância útil (G)
- (c) Programar ensaio com velocidade de 50mm/min.
- (d) Determinar o módulo de elasticidade, o limite de escoamento, o limite de resistência, a tensão e alongamento na ruptura.
- (e) Repetir o ensaio para o mesmo material, com o mesmo condicionamento e dimensões, porém variar a velocidade de ensaio para 500mm/min.
- (f) Comparar as duas curvas geradas e discutir a influência da velocidade no limite de resistência à tração e deformação máxima dos corpos de prova.

- (g) Ensaia diferentes tipos de polímeros, em uma mesma velocidade, e comparar as curvas geradas para cada um deles.

Prática 4 – Viscoelasticidade dos Polímeros: O Pêndulo de Torção

1. Objetivo

Avaliar o comportamento viscoelástico de materiais polímeros empregando um pêndulo de torção e determinar os módulos de armazenamento, de perdas e a tangente de perdas.

2. Introdução

O comportamento mecânico dos materiais pode ser caracterizado pela resposta que estes apresentam quando submetidos a uma tensão aplicada ou a uma deformação. O módulo elástico definido como a razão entre a tensão aplicada e a deformação observada pode ser determinado por meio de um ensaio estático ou dinâmico. Como os polímeros são materiais viscoelásticos, existe uma dependência do módulo com o tempo e parte da energia mecânica aplicada a um corpo de prova é dissipada. Como consequência, quando uma deformação é aplicada de forma cíclica, seja em uma frequência natural ou imposta, a deformação irá se manifestar com um atraso em relação a tensão aplicada. Desse modo, o módulo pode ser representado por uma quantidade complexa, onde a razão entre a parte imaginária e a parte real é dada pelo fator de amortecimento ou $\tan \delta$.

2.1. Viscoelasticidade

Os polímeros são exemplos de materiais viscoelásticos e apresentam algumas propriedades dos líquidos e dos sólidos elásticos. Materiais elásticos têm a capacidade de armazenar energia mecânica sem dissipação de energia, e por outro lado, os líquidos ou fluídos viscosos dissipam a energia, desde que não estejam sob tensão hidrostática. Quando um material polimérico é deformado, parte da energia é armazenada como energia potencial e parte é dissipada como calor. A energia dissipada como calor é responsável pelo amortecimento mecânico ou fricção interna. Polímeros amorfos viscoelásticos são bons materiais de amortecimento e apresentam elevada fricção interna ($\tan \delta$ de 0,1 a 0,3), sendo capazes de dissipar grande quantidade de energia (Murayama, T., 1978).

Como consequência dos mecanismos de relaxação e dissipação, um corpo de prova deformado não irá recuperar totalmente sua forma original depois de liberado da tensão aplicada e quanto maior o tempo de tensão aplicada maior deverá ser a deformação permanente do material.

Em nível molecular, este processo pode ser descrito da seguinte forma: a massa polimérica pode ser vista no seu estado não deformado, como possuidora de cadeias enoveladas ou emaranhadas. Quando esta estrutura emaranhada é sujeita a uma tensão constante, as moléculas exercem uma resposta retrativa a esta tensão para manter sua conformação mais estável (enovelada). Sob influência contínua da tensão aplicada com o tempo, as cadeias deslizam umas em relação às outras. Portanto, a estrutura emaranhada é deformada, passando para uma conformação alongada.

Após a remoção da tensão aplicada ao material, suas moléculas que estão em uma conformação alongada tendem a voltar ao seu estado termodinâmico mais estável, ou seja, a conformação enovelada. Desta forma, o material tende a retornar à sua dimensão original. A Figura 1 ilustra o processo de forma esquemática, (A) conformação das moléculas no estado não perturbado (conformação enovelada), (B) sob tensão (conformação alongada) e (C) após a retirada a tensão (recuperação parcial da conformação enovelada).

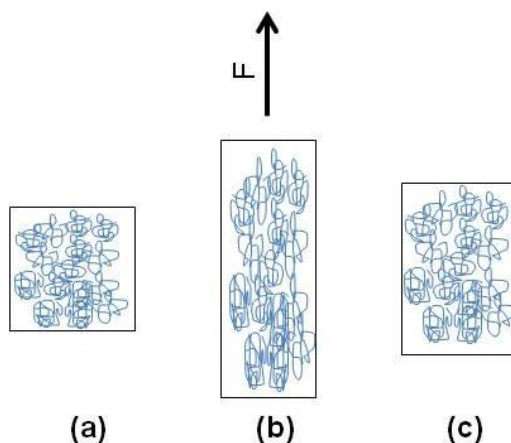


Figura 1. Esquema ilustrativo das cadeias de um polímero amorfo nas diferentes conformações, (a) antes do carregamento (estado de equilíbrio, conformação enovelada), (b) durante o carregamento (conformação alongada) e (c) após o descarregamento (recuperação parcial da conformação alongada).

2.2. Modelo de Viscoelasticidade Linear

A modelagem utilizada para a interpretação dos polímeros é baseada em modelos que combinam mola e amortecedor, sendo os dois mais simples o modelo de Maxwell que combina esses elementos em série e o modelo de Kelvin ou Voight que combina esses elementos em paralelo.

Mas antes vamos introduzir os modelos mecânicos para representar as componentes elástica e viscosa do material, representados respectivamente pela **mola** e pelo **amortecedor**.

O comportamento de um sólido elástico ideal pode ser descrito através de um modelo simples, tal como uma **mola**. Uma mola ideal segue um comportamento de mola de Hooke, onde para uma tensão aplicada, σ , teremos uma relação diretamente proporcional a deformação observada, ϵ , onde a constante de proporcionalidade é o módulo de elasticidade ou módulo de Yong, E (Equação 1).

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad (1)$$

Para o comportamento viscoso, característico dos fluidos ideais com comportamento Newtoniano podemos usar um amortecedor formado por um pistão e um embolo que permite a passagem do líquido entre os lados do pistão, veja Figura 2.

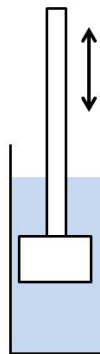


Figura 2. Amortecedor formado por embolo, pistão (perfurado) e fluído (cinza).

Por sua vez, a deformação permanente de fluidos ideais quando submetidos a uma tensão pode ser melhor interpretada através do modelo de um amortecedor hidráulico (pistão), conforme ilustrado na Figura 2. Neste caso, o pistão está imerso em um fluido viscoso dentro de um cilindro obedecendo à Lei de Newton. Os fluidos

viscosos apresentam deformações plásticas, isto é, permanentes, porque os grupos químicos que constituem esses materiais se movimentam dentro da estrutura do material, adquirindo novas posições permanentes com respeito aos seus vizinhos. Esta situação pode ser matematicamente descrita através da equação 2.

$$\dot{\gamma} = \eta \cdot \frac{d\gamma}{dt} \quad (2)$$

Onde: η = viscosidade do fluido; $\frac{d\gamma}{dt}$ = Variação da deformação em função do tempo (taxa de cisalhamento); τ = tensão aplicada.

Utilizaremos a seguir os modelos mais simples para compreender o comportamento visco-elástico dos materiais, o modelo de Maxwell e o modelo de Voigh ou Kelvin.

Modelo de Maxwell

Como um fluido viscoelástico apresenta por definição os dois componentes da deformação, um elástico e um plástico, Maxwell sugeriu que este pudesse ser representado por uma associação de uma mola e um amortecedor, como mostrado na figura 3.

Ao se aplicar uma tensão constante (τ) durante um intervalo de tempo (t), obtém-se uma deformação (ϵ) que é dependente das características da mola (E) e do amortecedor (η). A curva resposta da deformação com o tempo é a soma do comportamento individual de cada um dos componentes. Assim, resposta à deformação desse elemento em função de uma tensão aplicada é:

- 1 – Deformação elástica instantânea, referente à mola.
- 2 – Deformação plástica dependente do tempo, referente ao amortecedor.
- 3 – Recuperação elástica instantânea, referente à mola.
- 4 – Recuperação plástica residual irreversível, referente ao amortecedor.

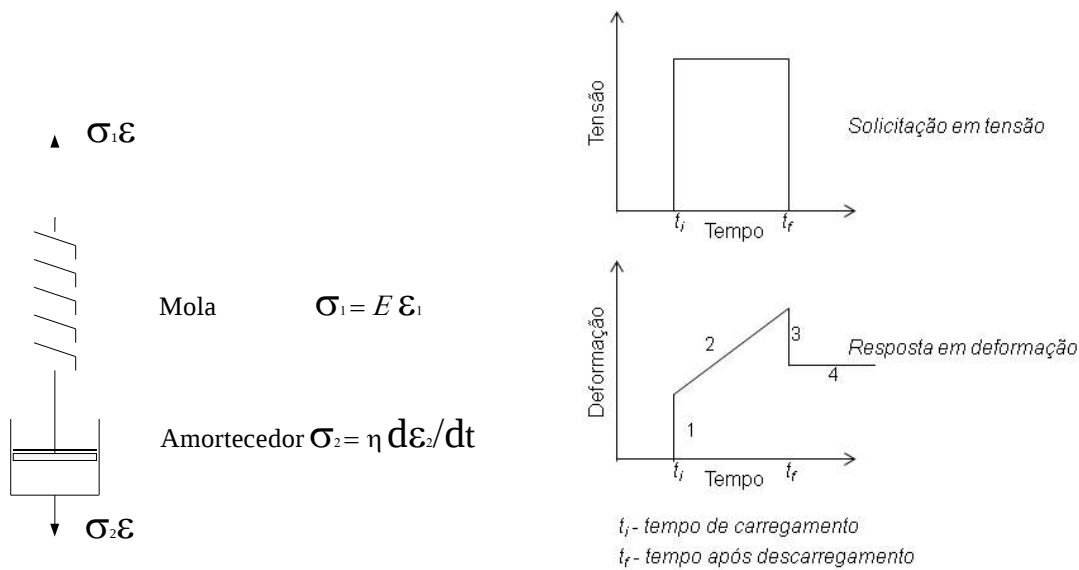


Figura 3. Modelo de Maxwell com elementos em série de mola e amortecedor

Modelo de Kelvin ou Voight

Nesse modelo, a associação de amortecedor e mola é realizada em paralelo. Ao se aplicar uma tensão durante determinado intervalo de tempo, obtém-se como resposta, uma curva da variação da deformação com o tempo, conforme na Figura 4.

Neste modelo, a tensão total é iniciada no pistão, isto porque a mola não pode se deformar instantaneamente. Sob influência da tensão constante, o pistão começa a fluir transferindo parte da carga para a mola. Retirada a tensão, o sistema retorna a sua forma original devido a ação da mola.

Desse modo, a resposta à deformação desse elemento em função de uma tensão aplicada é:

- 1 – Deformação elástica retardada por um componente viscoso.
- 2 – Recuperação elástica retardada pelo mesmo componente viscoso.

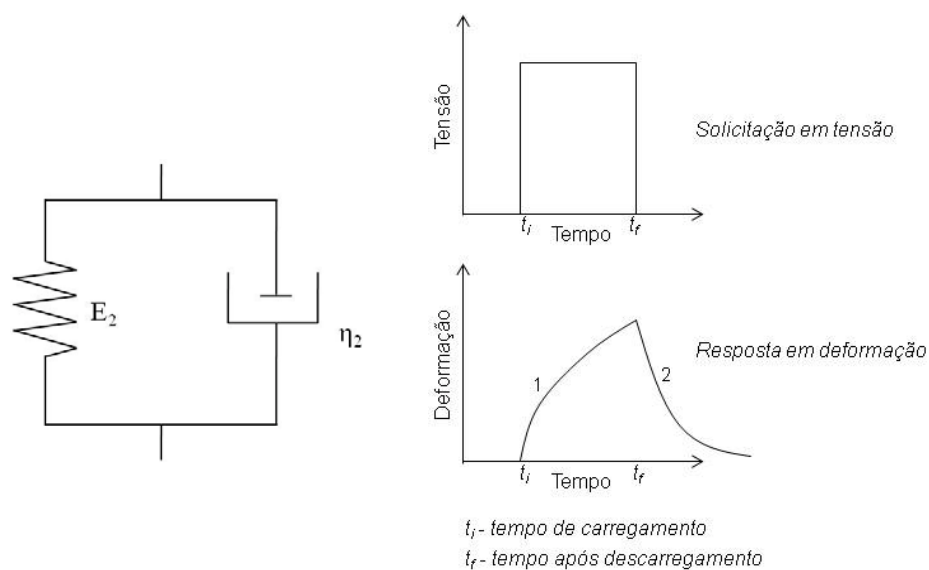


Figura 4. Modelo de Kelvin ou Voight.

Modelo de Maxwell – Voigt

Com o propósito de representar mais fielmente o comportamento dos materiais reais, os modelos descritos podem ser combinados de diversas formas. Uma das combinações mais simples e que nos dá uma boa visão sobre o comportamento dos materiais reais é apresentada na Figura 5. Nesse sistema temos a combinação dos sistemas de Maxwell e Voight em série.

Ao aplicar uma tensão constante por um determinado intervalo de tempo, obtém-se como resposta uma curva de variação da deformação com o tempo, como demonstrado na Figura 5.

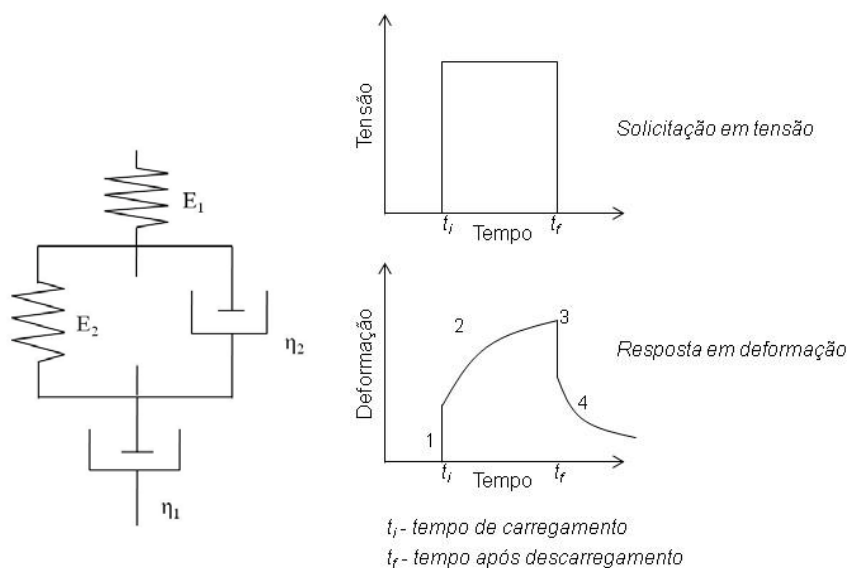


Figura 5: Modelo de Maxwell-Voigt e curva resposta.

Nesse caso, cada porção da curva resposta ($\epsilon \times t$) é a função da ação conjunta dos dois elementos.

Onde:

- 1 → Resposta instantânea da mola.
- 2 → Deformação elástica retardada por dois componentes viscosos.
- 3 → Recuperação elástica instantânea da mola.
- 4 → Recuperação elástica retardada por um dos componentes viscosos.

Ensaaios dinâmicos para a caracterização de Materiais e a viscoelasticidade

Os ensaios dinâmicos podem ser conduzidos pela oscilação natural de um corpo de prova ou por meio da oscilação forçada. A oscilação natural pode ser produzida por meio de um pêndulo de torção onde o eixo do pêndulo é substituído pelo corpo de prova a ser caracterizado. O pêndulo de torção é a forma mais simples de realizar um teste dinâmico-mecânico. Já no caso da oscilação forçada é necessário um atuador mecânico que imponha uma tensão aplicada com intensidade senoidal em função do tempo e um sensor para registrar a deformação defasada em função do tempo. Alternativamente de ser aplicada uma deformação senoidal registrando-se como resposta a tensão resultante. Para o método de oscilação forçada, existem vários equipamentos comerciais denominados de ensaio dinâmico mecânico (DMA) ou ensaio térmico dinâmico mecânico (DMTA).

Utilizaremos a seguir o modelo de Maxwell para compreender como os métodos dinâmico-mecânicos funcionam.

Para fins de ilustrar o comportamento de um material real, com natureza elástica e viscosa ao mesmo tempo e considerando que o mesmo está submetido a deformações muito pequenas, podemos combinar a relação linear tensão *versus* deformação, do tipo lei de Hooke com a relação linear dos líquidos viscosos Newtonianos.

Considerando o elemento de Maxwell, que é a combinação de um elemento viscoso e um elemento elástico e que pode ser visualizado em termos mecânicos como sendo constituído de uma mola de Hooke conectada em série a um amortecedor mecânico newtoniano (Figura 6).

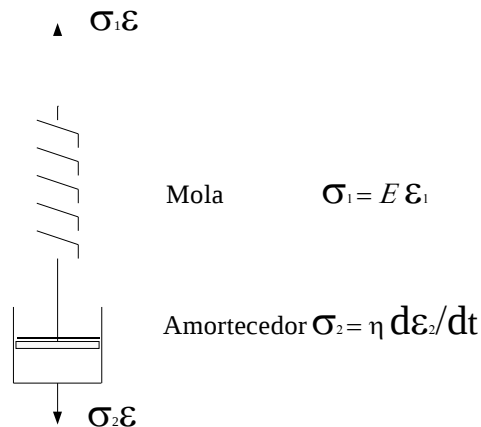


Figura 6. Esquema do elemento de Maxwell com mola (Hooke) em série com amortecedor (Newtoniano).

onde σ é a tensão, ϵ é a deformação (alongamento), e $\frac{d\epsilon}{dt}$ é a variação da deformação com o tempo, E é a constante da lei de Hooke ou módulo de Young, e η é um coeficiente de viscosidade. A partir do diagrama da figura 6 vemos que

$$\sigma = \sigma_1 = \sigma_2 \quad \epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_2$$

e

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{d\epsilon_1}{dt} + \frac{d\epsilon_2}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (3)$$

A aplicação deste modelo pode ser considerado em dois sistemas, taxa constante de deformação, como em geral se processa um ensaio de tensão x deformação em uma máquina de tração e movimento harmônico, tal qual ocorre em um ensaio de DMA (Rodriguez, F., 1996) ou de um pêndulo de torção. A diferença principal é que no pêndulo de torção (oscilação livre), a frequência de oscilação é definida pelo módulo de elasticidade do material que por sua vez varia com a temperatura. Desse modo se mudamos a temperatura de ensaio mudamos também a frequência. Já no caso do DMA ou DMTA podemos impor a frequência de vibração em uma faixa bastante larga de frequências, que em geral varia de 0,01 Hz a 100 Hz.

Contudo, antes de discutirmos o que ocorre em um experimento oscilante vamos discutir um ensaio realizado a uma **deformação constante**.

Muitos equipamentos de teste comerciais (equipamentos de tração) operam nestas condições, de **taxa de deformação constante**, onde $d\varepsilon/dt = K_0$ (constante). Na figura 7, temos o efeito do modelo de Maxwell em um sistema com razão constante de deformação ou extensão.

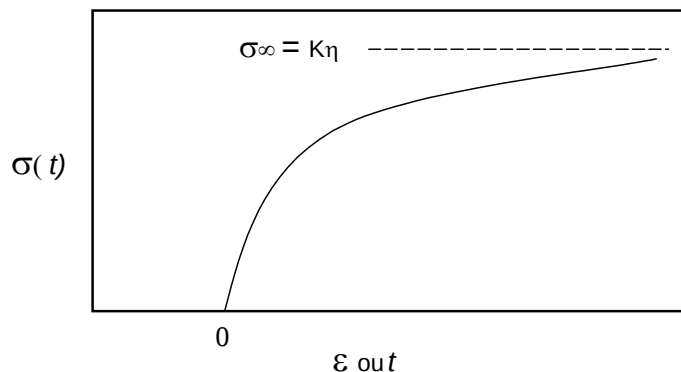


Figura 7. O modelo de Maxwell para razão constante de extensão. Adaptado de Rodriguez, F., 1996.

Para se ter a tensão em função do tempo ou do alongamento, então $\varepsilon = K_0 t$.

$$\frac{d\varepsilon_1}{dt} + \frac{d\varepsilon_2}{dt} = K_0 \quad (4)$$

$$E^{-1} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} = K_0 \quad (5)$$

$$\int_0^{\sigma(t)} \frac{d\sigma}{K_0 \eta \sigma} = \int_0^t \frac{E}{\eta} dt \quad (6)$$

A tensão em função do tempo será dada por

$$\sigma(t) = K_0 \eta \left[1 - \exp\left(-\frac{Et}{\eta}\right) \right] = K_0 \eta \left[1 - \exp\left(-\frac{E\varepsilon}{K_0 \eta}\right) \right] \quad (7)$$

$K_0 = d\varepsilon/dt$ e para taxa de deformação constante podemos calcular o valor de K_0 como segue: $K_0 = [\text{taxa de deformação (cm/seg)} / \text{Comprimento do corpo de prova (cm)}] \text{ (s}^{-1}\text{)}$.

Movimento harmônico

Por outro lado, se uma força senoidal atua sobre um elemento de Maxwell, a deformação resultante será senoidal na mesma frequência, mas fora de fase. O mesmo vale para um estímulo de deformação, ao invés de uma força, onde a resposta fora de fase será da força. Se considerarmos a deformação como uma função senoidal em função do tempo com frequência ω (rad/s) e de um ângulo de fase δ ,

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (8)$$

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (9)$$

O movimento do elemento de Maxwell (com módulo E e tempo de relaxação $\theta = \eta/E$) é dado por

$$\frac{d\varepsilon}{dt} - \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\theta E} = 0 \quad (10)$$

A tensão resultante será diretamente proporcional a E (Rodriguez, F., 1996). A grandeza também será afetada pelo produto $\omega\theta$ e irá levar a deformação a um ângulo $\delta = \cot^{-1} \omega\theta$.

A tensão será dada por:

$$\sigma = \varepsilon_0 \frac{E \omega \theta}{(1 + \omega^2 \theta^2)^{1/2}} \sin(\omega t + \delta) \quad (11)$$

Esta situação é mostrada na figura 8. Uma notação mais comum para os testes em regime senoidal é o módulo complexo dinâmico E^* , que é constituído do módulo dinâmico E' e do módulo de perdas E'' :

$$E^* = E' + iE'' = \frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} \quad (12)$$

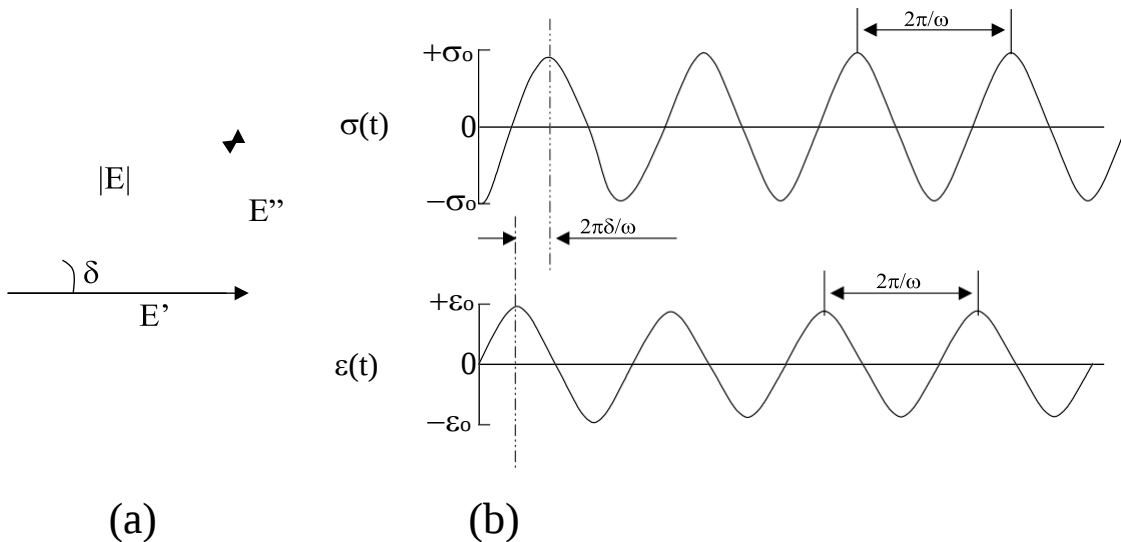


Figura 8. O elemento de Maxwell na oscilação harmônica. A deformação ε é um parâmetro de entrada, enquanto a tensão, σ é um parâmetro de saída ou resposta. Em (a) representação vetorial do módulo complexo E^* onde temos a tangente de perdas δ , o módulo real E' e o módulo imaginário E'' .

A partir das equações 8 e 9 (Murayama, T., 1978), uma forma mais simples de visualizar a tensão, é

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t \sin \delta \quad (13)$$

Nota-se claramente os dois componentes da tensão, um em fase com a deformação ($\sigma_0 \cos \delta$) e o outro 90° fora de fase ($\sigma_0 \sin \delta$). Quando esses componentes são divididos pela deformação, podemos separar o módulo nos seus dois componentes em fase (real) e fora de fase (imaginário). E da mesma forma que na equação 13, teremos,

$$E^* = E_0' \cos \delta + i E_0' \sin \delta \quad (14)$$

portanto
$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad \text{e} \quad E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \quad (15 \text{ e } 16)$$

Tomando a deformação como sendo uma função oscilante complexa do tempo com a amplitude máxima ε_0 , e frequência ω , temos que $\varepsilon = \varepsilon_0 \exp(i\omega t)$ e de forma análoga, $\sigma = \sigma_0 \exp i(\omega t + \delta)$ (Rodríguez, F., 1996).

A deformação total é a parte real da deformação complexa ε^* . A razão resultante de tensão/deformação é dada por (Rodríguez, F., 1996).

$$\frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} = \frac{E \omega^2 \theta^2}{1 + \omega^2 \theta^2} + i \frac{\omega \theta E}{1 + \omega^2 \theta^2} \quad (17)$$

ou seja,

$$\sigma^* = \varepsilon_0 \exp i(\omega t + \delta) \quad (18)$$

Portanto σ^* é levado a ε^* por um ângulo de perda δ . Identificando com a equação 12 e analogamente ao mostrado nas equações 15 e 16, teremos

$$E = \frac{E \omega^2 \theta^2}{1 + \omega^2 \theta^2} \quad \text{e} \quad E = \frac{E \omega \theta}{1 + \omega^2 \theta^2} \quad (19)$$

A razão adimensional entre a energia perdida por ciclo na forma de calor (energia dissipada) pela energia potencial armazenada que pode ser recuperada (mola de Hooke) é denominada de amortecimento ou atrito ou fricção interna do material, e é conhecido como tangente de perda representado por $\tan \delta$.

$$\tan \delta = \frac{1}{\omega \theta} = \frac{E''}{E'} \quad (20)$$

Similarmente ao modulo de elasticidade podemos obter relações para o módulo de cisalhamento complexo G^* (Murayama, T., 1978),

$$|G^*|^2 = G'^2 + G''^2 \quad (21)$$

onde G' é a parte real do módulo de cisalhamento e G'' a parte imaginária e o ângulo de fase δ , é dado por $\tan \delta = G''/G'$

O amortecimento é um indicativo do desvio que o comportamento de um determinado material apresenta com relação ao comportamento totalmente elástico (comportamento ideal). Materiais com elevado amortecimento dissipam muita energia na forma de calor, energia essa que foi empregada na sua deformação. Exemplo de total dissipação são os líquidos newtonianos, que teriam $\tan \delta = \infty$. Já um material perfeitamente elástico (mola ideal) não apresenta amortecimento e $\tan \delta = 0$. Os materiais poliméricos apresentam um comportamento misto, intermediário entre esses dois sistemas (viscoelástico) e apresentam $\tan \delta$ que varia na prática de 0,001 a 3 (Canevarolo Jr., S. V., 1991). A tangente delta é uma propriedade extensiva e é portanto proporcional à fração volumétrica do componente responsável pela transição em uma mistura.

2.3. Pêndulo de torção

O pêndulo de torção é o dispositivo mais simples para testar materiais no modo oscilante. Em geral um corpo com seção transversal circular ou retangular é suspenso verticalmente com uma das extremidades presas firmemente e a outra ligada a um elemento de torção como um disco ou preferencialmente uma barra com pesos ajustáveis que permitem alterar o seu momento de inércia (I) e o período de oscilação. Um esquema do equipamento é mostrado na figura 9.

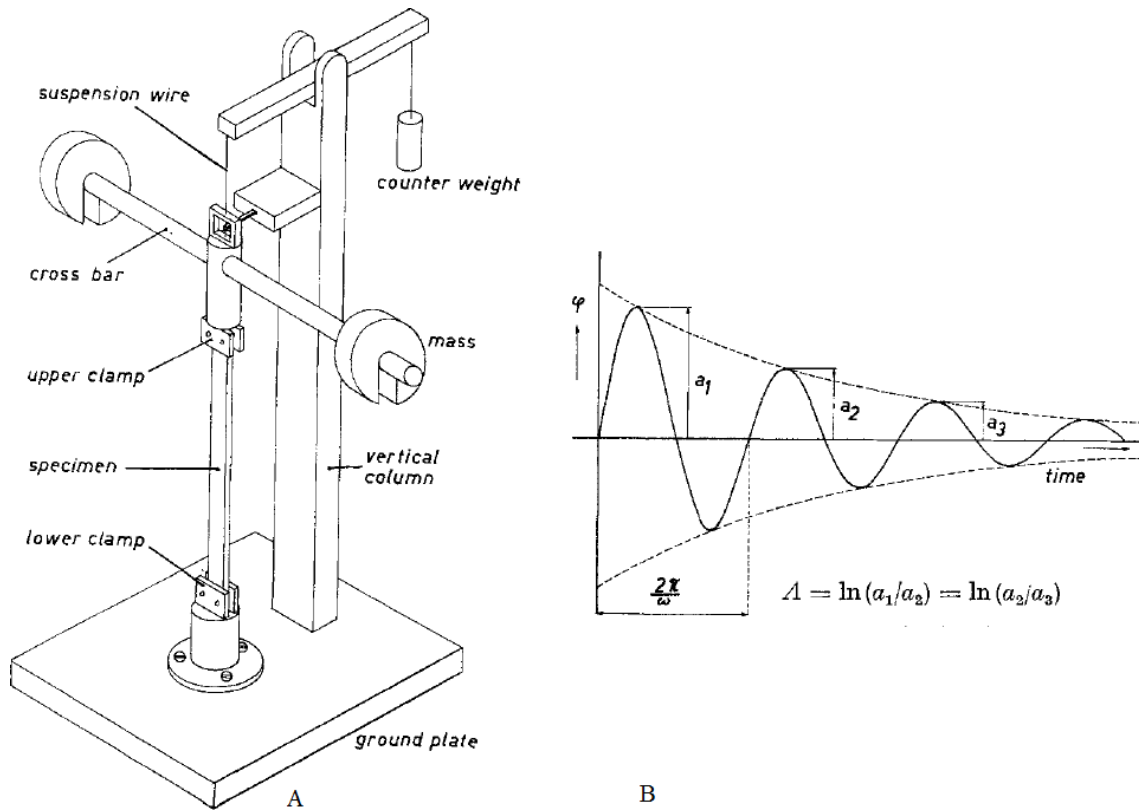


Figura 9. (A) Esquema de um pêndulo de torção. (B) Resposta obtida. (NEDERVEEN, C. J. 1967).

Para realizar o experimento, a barra ou disco de inércia é defletido de um determinado ângulo e solta para que oscile livremente. O fio que suporta o corpo de prova deve ser longo e apresentar torque desprezível sendo o seu efeito desconsiderado. O deslocamento angular do elemento de inércia é então registrado em função do tempo, gerando uma curva da amplitude de oscilação que decai com o tempo, como esquematizado na Figura 9B.

O fenômeno de oscilação pode ser ilustrado considerando-se a resposta de materiais elásticos e viscosos à tensão imposta senoidal, ϵ :

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t) \quad (22)$$

Onde σ_0 é a amplitude e ω é a frequência angular do movimento (em radianos por segundo, $\omega = 2\pi f$; f é em ciclos por segundo). Para um corpo puramente elástico, a lei de Hooke é obedecida. Consequentemente,

$$\sigma = \epsilon E_0 \sin(\omega t) \quad (23)$$

Onde η é o módulo de cisalhamento. É evidente a partir dessas equações que, para corpos elásticos, tensão e deformação estão em fase.

Agora, considere um fluido puramente viscoso. A lei de Newton, que determina a tensão de cisalhamento é dada por:

$$\tau = \eta_0 \frac{dv}{dy} \quad (23)$$

Neste caso, a tensão de cisalhamento e a deformação estão 90° fora de fase. A resposta de materiais viscoelásticos situa-se entre estes dois extremos. Segue-se que a tensão e a deformação senoidal para materiais viscoelásticos estão fora de fase por um ângulo, δ .

O pêndulo de torção para teste de materiais funciona como um oscilador harmônico simples amortecido pelo corpo de prova (HALLIDAY, 2009). O único torque experimentado pelo sistema é aquele induzido pelo corpo de prova, que tende a retornar o pendulo para a sua posição nula. Portanto, a frequência angular e o período são dados por

$$\omega = \sqrt{\frac{C}{I}} \quad (24)$$

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{I}{C}} \quad (25)$$

Onde I é o momento de inércia e C é o chamado módulo de torção do fio.

Vamos considerar um pêndulo de torção formado por uma barra cilíndrica de massa m e comprimento L suspensa por uma haste ou fio delgado que passa pelo centro de massa do sistema, conforme Figura 10. A barra sustenta dois pesos de massa m cada, a uma distância r do centro da mesma, o momento de inércia é dado por:

(PÊNDULO DE TORÇÃO, acesso em 2016).

$$I = \frac{1}{12} m L^2 + 2 m r^2 \quad (26)$$

O ângulo de defasagem entre tensão e deformação é definido pelo fator de dissipação ou $\tan \delta$, que nos dá uma medida da relação entre a energia dissipada na forma de calor para o máximo de energia armazenada no material durante um ciclo de oscilação.

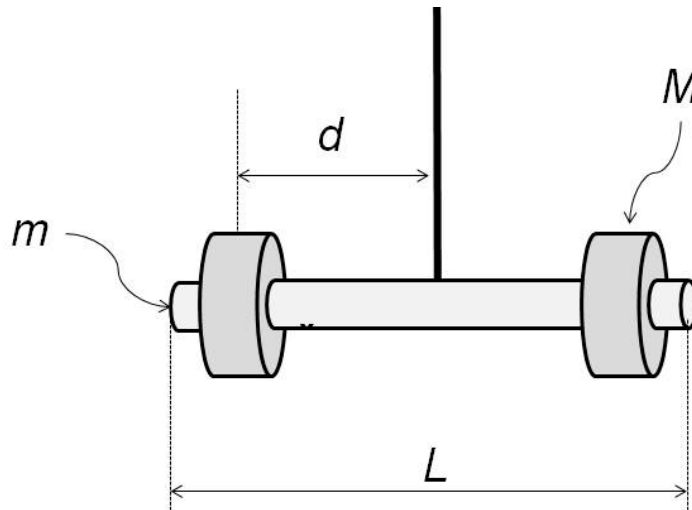


Figura 10. Esquema da montagem do pêndulo com as massas e o braço oscilante.

O sistema ressonante oscila com frequência ω que decai com o tempo. A razão das sucessivas amplitudes A_n e A_{n+1} gera o decaimento logarítmico dado por:

$$\Lambda = \frac{A_n}{A_{n+1}} \quad (27)$$

Para valores de decaimento pequenos ($\Lambda \ll 1$) a tangente de perdas $\tan \delta$ se relaciona com o decaimento logarítmico por meio da seguinte expressão:

$$\tan \delta = \frac{\Lambda}{2} \quad (28)$$

Nesse sistema, A_1 , e A_2 são as amplitudes de dois picos consecutivos (Figura 8B). Alternativamente, esta pode ser expressa em termos do decaimento (Λ) para instrumentos de vibração livre como o pêndulo de torção. (WARD, Thomas C. et. al. 1972).

$$\Lambda = \frac{A_1}{A_2} = \frac{A_2}{A_3} = \frac{A_3}{A_4} = \dots \quad (29)$$

Para um corpo de prova com seção transversal retangular, o módulo de armazenamento, E' , e o módulo de perda, E'' , também podem ser determinados experimentalmente através das relações abaixo:

$$E' = \frac{6,4 \pi^2 \rho \omega^2 L^3}{\pi^3} \quad (30)$$

Onde ρ é o momento de inércia (kg.m^2), L é o comprimento da amostra entre os grampos, ω é a frequência, π é a largura, π é a espessura e π é um fator de forma, que depende da relação largura-espessura. Valores típicos de π estão listados na tabela 1.

Tabela 1. Fator de forma, μ para várias razões de seção transversal retangular (OSSWALD, Tim A., 2012).

Razão largura/espessura do corpo de prova	Fator de forma, μ
1,0	2,249
1,2	2,658
1,4	2,990
1,6	3,250
1,8	3,479
2,0	3,659
2,5	3,990
3,0	4,213
4,0	4,493
5,0	4,662
10,0	4,997
50,0	5,266
∞	5,333

Para calcular a parte imaginária do módulo ou módulo de perdas (viscoso), G'' podemos empregar a relação:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (31)$$

3. Procedimento Experimental

Serão ensaiados dois materiais em três temperaturas diferentes: corpo de prova em temperatura ambiente, corpo de prova em banho de gelo e corpo de prova em banho à 80° C.

Antes de iniciar o experimento é necessário medir e pesar os componentes do pêndulo para o cálculo do momento de inércia. Para isso é necessário determinar a massa média, $\bar{m}$.

O pêndulo deve ser montado de acordo com a figura abaixo e a Figura 9. Prender o corpo de prova verticalmente abaixo da barra transversal.

Medir a largura, a espessura e o comprimento entre os grampos do corpo de prova.

Posicionar uma câmera capaz de captura vídeo (um *smartphone* funciona muito bem para esse propósito) em local estratégico para filmar o experimento de cima para baixo pegando o movimento do pêndulo e a escala em ângulos fixada na base do aparato.

Torcer o pêndulo o máximo que puder, porém evitando a quebra do corpo de prova. Disparar a filmadora e liberar o pêndulo registrando a sua oscilação até a imobilidade.

Repetir o procedimento para os demais corpos de prova

3. Tratamento dos Dados

Obter a amplitude de oscilação dada em ângulo de torção para cada ciclo em função tempo a partir do vídeo reproduzido em câmera lenta. Para isso, você pode utilizar um software de análise e edição de vídeos, como por exemplo o *Movie Maker*. Reproduza o vídeo passo a passo e colete as informações necessárias. Com os dados de ângulo (amplitude) e tempo construa uma curva de ângulo de oscilação em função do tempo. Esse é uma curva de amortecimento como exemplificada na Figura 9b. Na Figura 11 é apresentado um exemplo de curva de amortecimento obtida com esse método.

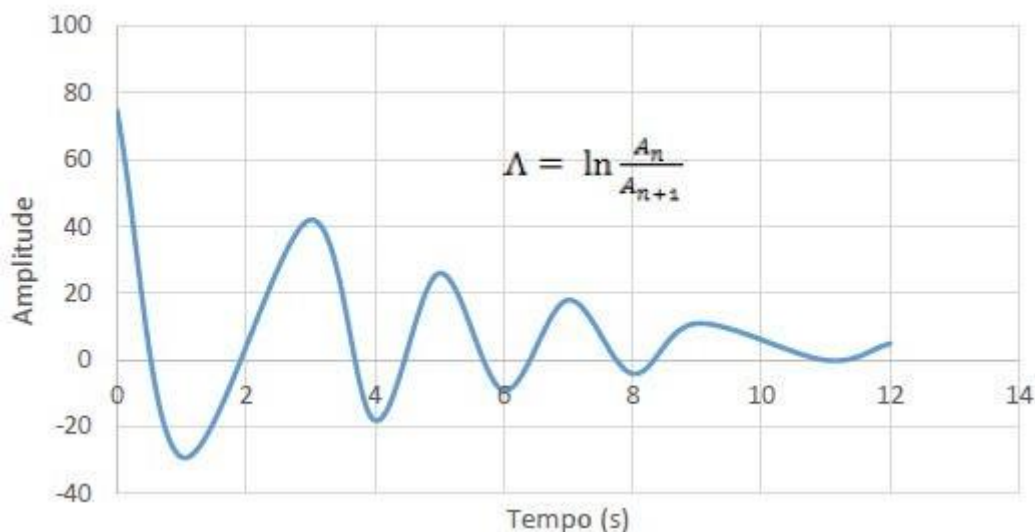


Figura 10. Curva de amortecimento obtida para um polímero termoplástico.

Calcule o momento de inércia do pêndulo em unidades do sistema internacional (SI), determine a frequência angular a partir do período (tempo médio das oscilações) e a partir dessas informações e dos dados de amortecimento registrados na forma de decaimento da amplitude das oscilações (Λ) determine

η , η' e η'' .

Discuta os resultados obtidos em função da temperatura e em função dos materiais ensaiados. Como você estimaria a temperatura de transição vítrea de um material utilizando o pêndulo de torção?

4. Referências Bibliográficas

Ward, Thomas C.; Evans, Morris L. Torsion pendulum measurements on viscoelastic materials during vacuum exposure. Washington, D. C: Nasa Contractor Report, 1972.

PÊNDULO DE TORÇÃO. Disponível em: <http://www2.fis.ufba.br/dfg/fis2/Pendulo_torcao.pdf>. Acesso em: 24 out. 2016.

NEDERVEEN, C. J.; WAL, C. W. Vander. A Torsion Pendulum for the Determination of Shear Modulus and Damping around 1 Hz. Rheologica Acta, Netherlands, v. 4, n. 6, p.316-323, mar. 1967.

Halliday, Resnick, Walker. Fundamentos de Física. Vol. 2. 8 ed. Editora LTC, 2009.

Osswald, Tim A.; Menges, Georg. Material Science of Polymers for Engineers. 3. ed. Munich: Hanser, 2012.

Ashida, M., Noguchi, T., Dynamic Moduli for Short Fiber-CR Composites, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 29,661-670 (1984).

Murayama, T. 1978. Dynamic mechanical analysis of polymeric materials, Elsevier Scientific Publication Company, Amsterdam, The Netherlands.

Rodriguez, F., 1996. Mechanical properties at small deformations in Principles of Polymer Systems, Fourth Edition, Cap. 8. Ed. Taylor&Francis, Washington, USA.

Canevarolo, S. V. 1991. Análise dinâmico-mecânica para sistemas poliméricos – Parte 1- O amortecimento ($\tan \delta$). Boletim 6 - ABPol, 36 – 40.

Stevens, M. P., 1999. Polymer Chemistry. An Introduction. 3ed. Oxford University Press, Oxford.

Menard, H. P., 2008. Dynamic Mechanical Analysis. A Practical Introduction. 2 ed. CRC Press, Boca Raton.

Flink, P. e Stenberg, B. 1990. Mechanical properties of natural rubber/grafted cellulose Fibre composites. British Polym. J. 22, 147 – 153.

Prática 5 – Síntese do Poliestireno em Suspensão

1. Objetivo:

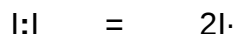
Realizar a síntese de poliestireno via polimerização radicalar em suspensão aquosa.

2. Introdução:

O poliestireno é um importante polímero que em geral é preparado por polimerização radicalar. Esse tipo de polimerização envolve três etapas, iniciação, propagação e terminação.

Iniciação

A iniciação envolve a formação de radicais livres que irão reagir com moléculas do monômero para formar um radical que então seguirá reagindo. A iniciação pode ocorrer por diversas maneiras, sendo empregado em geral um iniciador que trata-se de uma molécula termicamente instável, como por exemplo peróxidos orgânicos. Os peróxidos orgânicos mais frequentemente utilizados são o peróxido de benzoíla, peróxido de dicumila e outros. Atuam também como iniciadores os azocompostos como a azoisobutironitrila (AIBN). Se simbolizarmos a molécula de iniciador como $I:I$, onde os dois pontos representam os eletros da ligação termoinstável como $O-O$ nos peróxidos, a primeira etapa do processo irá gerar um radical livre como segue:



O ponto simples representa um elétron desemparelhado que caracteriza um radical livre. Note que o radical livre trata-se de uma entidade eletricamente neutra.

Na segunda etapa do processo de iniciação o radical livre é adicionado à uma molécula de monômero, M .



O fragmento I será, portanto incorporado à molécula do polímero em crescimento.

Na segunda etapa do processo, todos os radicais formados já foram adicionados aos monômeros gerando cadeias ativas. Como cada molécula de

iniciador produz dois radicais, teoricamente se o processo tiver 100% de rendimento termos para cada molécula de iniciador duas moléculas ativas $IM\cdot$.

Propagação

Os radicais ativos formados na primeira etapa podem adicionar moléculas de monômero sucessivamente para formar uma cadeia:

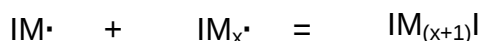
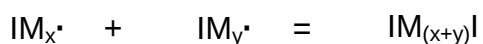


Ou, de uma forma mais genérica:



Terminação

As cadeias ativas radicalares são extremamente reativas umas em relação às outras de modo que duas cadeias ativas podem reagir para formar uma cadeia estável.



Técnicas de Polimerização

De um modo geral, o processo de polimerização pode ser conduzido de modo homogêneo ou heterogêneo. Um exemplo de polimerização em meio homogêneo é a polimerização em massa e um exemplo de polimerização em meio heterogêneo é a polimerização em emulsão. Os principais métodos de polimerização quanto a homogeneidade do sistema são:

Polimerização em Massa: É aplicada especialmente para a polimerização por policondensações, onde as reações são apenas moderadamente exotérmicas e o aumento da viscosidade do meio é lento, permitindo agitação, transferência de calor e eliminação de subprodutos se houver. No caso de reações em cadeia, como por exemplo a síntese radicalar do poliestireno esse método tem pouca utilidade devido à grande exotermia do sistema e a dificuldade em eliminar o calor gerado. Com isso, existe o risco de perda de controle do processo e mesmo risco de explosão (A

conversão da ligação dupla em ligação simples dos monômeros vinílicos libera de 15 a 20 kcal/mol de calor).

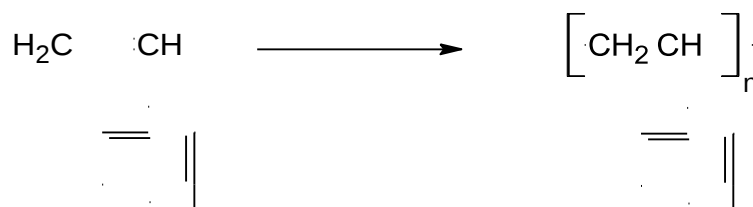
Polimerização em Solução: Nesse processo é utilizado um solvente para o(s) monômero(s), que poderá ou não dissolver também o polímero. Nesse processo é mais fácil controlar a temperatura devido à exotermia já que o calor pode ser mais facilmente transferido tanto em função da menor quantidade de calor gerado por volume como pela diminuição da viscosidade do meio com o progresso da polimerização. Durante a polimerização pode ocorrer a precipitação do polímero após determinada massa molar, podendo nesse caso ser denominada de polimerização por precipitação. Nesse ponto a polimerização da cadeia precipitada é encerrada. Apesar disso o mecanismo de polimerização segue sendo em meio homogêneo e, portanto similar ao que ocorre em massa.

Polimerização em Emulsão: A diferença fundamental da polimerização em emulsão com relação aos demais métodos é a presença de um sabão. Quando um sabão ou detergente é adicionado à água e a sua concentração é progressivamente elevada se atinge o limite de solubilidade para as moléculas de sabão. Acima desse limite, a adição de mais sabão irá provocar a formação de micelas contendo de 50 a 100 moléculas de sabão. Essa concentração crítica deve, portanto ser conhecida. Nas *micelas*, a cauda apolar do surfactante fica voltada para dentro da *micela*, produzindo um ambiente hidrofóbico propício para o alojamento de moléculas do monômero. Quando um monômero com baixa solubilidade em água, tipicamente de 0,01 a 1% é adicionado, e o sistema é homogeneizado por meio de agitação vigorosa, as micelas de sabão irão inchar dissolvendo as moléculas de monômero. O restante do monômero é emulsificado (dispersão de gotas relativamente estáveis com dimensões da ordem de micrometros). Nesse tipo de polimerização o iniciador é solúvel em água, como o perssulfato de potássio. Ao ingressar na micela o radical livre formado no meio aquoso inicia o processo de polimerização. Em geral apenas um único radical livre propicia a polimerização no interior das micelas, até que um segundo radical ingresse e o processo é então encerrado. Esse método tem como desvantagem a dificuldade de remoção completa do emulsificante, porém leva a formação de polímeros de elevada massa molar.

Polimerização em Suspensão: Tem também aplicação industrial, sendo o meio reacional constituído de monômeros, um iniciador neles solúvel, e água. Agitação vigorosa faz com que se formem gotículas do monômero (10 – 1000 µm), onde ocorre a polimerização. É comum o uso de estabilizadores de emulsão, que podem ser eletrólitos, para aumentar a tensão interfacial entre as fases. Ao final da reação, cessada a agitação, precipitam as ‘pérolas’ do polímero. O mecanismo de polimerização é idêntico ao da polimerização em massa, contudo nesse caso cada gotícula opera como um reator individual, facilitando assim a remoção do calor gerado durante a polimerização, em função da baixa concentração e baixa viscosidade uma vez que se trata de uma suspensão aquosa. Em geral, ao final do processo o polímero é recuperado por filtração e lavagem seguido de secagem.

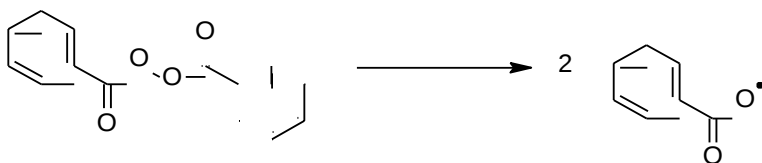
O Poliestireno (PS):

O poliestireno aparece entre os materiais poliméricos de maior utilização, com aplicações que variam desde utensílios domésticos rígidos em geral transparentes. É utilizado na forma expandida (EPS) para isolamento térmico, isolamento de ruídos, para absorção de impacto em capacetes, na confecção de embalagens protetoras e bandejas de alimentos. O poliestireno é obtido pela polimerização do estireno, cujas estruturas são apresentadas a seguir.



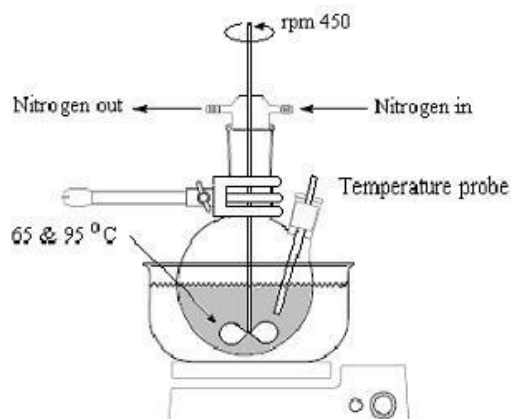
Iniciadores:

Os iniciadores mais empregados na polimerização radicalar do poliestireno são aqueles ativados termicamente como os peróxidos. A seguir é apresentado o peróxido de benzoíla e o radical formado. Note que o radical é estabilizado devido ao grupo carbonila.



Roteiro da Prática:**8. Polimerização em Suspensão**

- (a) Colocar 600ml de água destilada, 0,5g de poli(álcool vinílico) e 0,1g de fosfato de cálcio no reator.
- (b) Em um recipiente separado, Dissolver 0,5g de peróxido de benzoíla e 0,25g de óleo mineral em 50g de estireno destilado.
- (c) Colocar a mistura de monômero no balão, quando a solução estiver a 90°C e deixar sob agitação (de 1000 à 1200rpm).
- (d) Após 10 minutos, desativar a circulação de nitrogênio do sistema. Manter a agitação e aumentar a temperatura para 95°C.
- (e) Observar a formação das partículas.
- (f) Após o endurecimento das partículas (aproximadamente 3h após o início da reação), filtra-las através de um funil de vidro, lavar diversas vezes com água destilada (remoção de estabilizadores solúveis em água) e secar ao ar livre.



Obs.: O monômero comercial é fornecido com inibidores, que são substâncias capazes de desativar radicais livres. Para eliminar os inibidores, o monômero pode ser destilado ou pode ser feita uma lavagem com solução básica. Utilizaremos o segundo método. Para tal, colocar o monômero em funil de separação e adicionar uma quantidade equivalente de NaOH (0,5M). Agitar e verificar a ocorrência de coloração. Repetir o processo mais uma vez. Lavar com água duas vezes e filtrar em papel de filtro comum contendo aproximadamente 2 gramas de sulfato de magnésio anidro ou óxido de cálcio. O líquido obtido deve ser límpido.

Anexo 1. – Densidade de alguns polímeros

Polímero ou material (ordem crescente de densidade)	Densidade aparente	Intervalo de densidade aparente
Carvalho (madeira)	0,86	
Polipropileno, PP	0,89	
Polietileno de baixa densidade, LDPE	0,91	0,91-0,92
Polietileno de alta densidade, HDPE	0,95	0,94-0,96
ABS	1,04	
Polióxido de p-fenileno, PPO	1,06	
Poliestireno, PS	1,06	1,04-1,10
Poliéster, PET	1,10	1,01-1,20
Epóxi (cast)	1,11	
Nylon	1,15	1,13-1,20
Acrílico	1,18	
PMMA	1,18	
Poliuretano	1,18	1,11-1,25
Policarbonato	1,20	
Polisulfona,	1,24	
Nitrato de celulose	1,25	1,16-1,35
Poli(cloreto de vinila), PVC	1,25	
Resina fenol-formaldeído	1,27	1,25-1,30
Acetato de celulose	1,30	
Poliacetal	1,42	
Resina melamina formaldeído	1,48	
Poli(cloreto de finilideno)	1,70	
Silicone	1,75	
Teflon - FEP	2,14	
Politetrafluoretileno PTFE	2,16	2,14-2,20
Alumínio	2,50	
Vidro	2,50	
Aço	7,70	

Anexo 2. Informações gerais sobre alguns polímeros.

Código	Polímero	Propriedades	Aplicações frequentes	T _m e T _g (°C)
 01 PET	Polietileno tereftalato (PET, PETE)	Transparente, resistente, tenaz, barreira para gases e água.	Bebidas carbonatadas, água, molhos e outros alimentos.	T _m = 250 T _g = 76
 02 PE-HD	Polietileno de alta densidade (PEAD ou do inglês HDPE)	Resistente, rígido porém tenaz, resistente à água.	Tubos de água, recipientes para combustíveis, tintas, garrafas para água, leite e alimentos, embalagens plásticas como filmes resistentes.	T _m = 130 T _g = -125
 03 PVC	Policloreto de vinila (PVC)	Versátil, fácil de formar blenda, resistente e tenaz	Embalagens, isolamento de cabos, tubos e mangueiras, discos de vinil, brinquedos infláveis, piscinas.	T _m = 240 T _g = 85
 04 PE-LD	Polietileno de baixa densidade (PEBD ou do inglês LDPE)	Fácil de processar, resistente, tenaz, flexível, barreira para umidade.	Comida congelada, sorvetes, copos e embalagens flexíveis, embalagens plásticas transparentes, isolantes elétricos.	T _m = 120 T _g = -125
 05 PP	Polipropileno (PP)	Resistente, tenaz, resistente ao calor, a produtos químicos, graxa e óleo, versátil, barreira para umidade.	Utensílios de cozinha reutilizáveis (para microondas, etc.), embalagens diversas, tubo, pratos.	T _m = 173 T _g = -10
 06 PS	Poliestireno (PS)	Versátil, claro e facilmente formado	Embalagens para ovos, copos para bebidas quentes, bandejas para alimentos, embalagens para proteção de equipamentos em geral.	T _m = 240 (isotático); T _g = 100 (atático e isotático)
 07 O	Em geral trata-se de policarbonato (PC) ou acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS)	Dependente de polímeros ou combinação de polímeros.	Utensílios de cozinha, CDs, lentes, tetos transparentes, partes de veículos, óculos de sol e de proteção, lentes de faróis de automóveis, canopis de aeronaves.	T _g = 145, T _m = 225

Anexo 3. – Dados de parâmetro de solubilidade de solventes e plastificantes

Solventes para homopolímeros representativos de classes selecionadas de polímeros – fonte: Catálogo Sigma-Aldrich.

Unidade de Repetição	Solventes
1,4-Fenil etileno	Bifenilo, éter fenílico
Acetileno	Isopropilamina, anilina
Ácido acrílico	Álcoois, água, álcali aquoso diluído
Ácido láctico	Clorofórmio, dioxano
Ácido metacrílico	Álcoois, água, hidróxido de sódio aquoso diluído
Ácidos amic	DMF, DMSO, tetrametiluréia
Acrilamida	Morfolina, água
Acrilonitrila	Fenilenodiaminas, carbonato de etileno, ácido sulfúrico
Adipato de hexametileno (Nylon 6/6)	Tricloroetanol, fenóis, ácido sulfúrico
Anidrido Maleico	Dioxano, éteres, cetonas
Aril sulfonatos	DMF
Butadieno	Hidrocarbonetos, THF, cetonas superiores
Celulose	Ácido trifluoroacético, soluções aquosas de cuprietenodiamina
Cloreto de vinila	THF, metiletilcetona
Cloreto de vinilideno	THF (quente), tricloroetano
Cloropreno	Benzeno, hidrocarbonetos clorados, piridina
Diimida piromelítica	<i>m</i> -Cresol, ácido sulfúrico concentrado
Ésteres de acrilato	Hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos clorados, THF, ésteres, cetonas
Ésteres de metacrilato	Benzeno, cloreto de metileno, metiletilcetona
Ésteres de vinil e alquil	Benzeno, hidrocarbonetos halogenados, metiletilcetona
Estireno	Benzeno, hidrocarbonetos alifáticos clorados, metil etil cetona, acetato de etila
Éteres de celulose	Álcalis aquosos
Etileno	Acima de 80 °C: hidrocarbonetos halogenados, ésteres alifáticos e cetonas superiores
Fenil glicidil éter	Xileno (quente), 1,2-diclorobenzeno (quente)
Fenil sulfona	Cloreto de metileno, DMSO
Fluoreto de vinilideno	Ciclohexanona, carbonato de etileno
Formaldeído	À temperatura elevada: fenol, anilina, carbonato de etileno
Ftalimida de etileno	Ácido sulfúrico
Isobuteno	Hidrocarbonetos clorados, THF, éteres alifáticos
Isopreno	Hidrocarbonetos, THF, cetonas superiores
N-Vinil pirrolidona	Clorofórmio, etanol, piridina
Óxido de etileno	Clorofórmio, álcoois, ésteres
Óxido de propileno	Benzeno, clorofórmio, etanol
Propileno	Acima de 80 °C: hidrocarbonetos halogenados, ésteres alifáticos e cetonas superiores
Siloxanos	Hidrocarbonetos aromáticos e clorados, ésteres
Tereftalato de etileno	Tricloroacetaldeído hidratado, fenol, clorofenol
Tetrafluoroetileno	Perfluoroquerosene (350 °C)
Tiofenileno	Bifenilo, diclorobifenio
Triacetato de celulose	Cloreto de metileno, THF, carbonato de etileno
Ureias	Fenol, <i>m</i> -cresol, ácido fórmico
Uretanas	Fenol, <i>m</i> -cresol, ácido fórmico
Vinil acetal	Benzeno, clorofórmio, THF
Vinil acetato	Tolueno, clorofórmio, metanol
Vinil álcool	Glicóis (quentes), água, piperazina

Vinil carbazole	Clorofórmio, clorobenzeno, dioxano
Vinil-butiral	Cloreto de metileno, álcoois, cetonas
ε-Caprolactama (Nylon 6)	m-Cresol, clorofenol, ácido fórmico

¹ Uma seleção mais ampla é encontrada em "Polymer Handbook", Eds. Brandrup, J.; Immergut, E.H.; Grulke, E.A., 4ª edição, John Wiley, Nova York, **1999**, VII / 497-535. Número do catálogo Aldrich Z41,247-3.

Parâmetros de solubilidade para plastificantes e solventes (sequência alfabética) – fonte:Catálogo Sigma-Aldrich

Solvente	δ (cal/cm ³) ^{1/2}	δ MPa ^{1/2} (SI) ³	Força de ligação - H ⁴	Solvente	δ (cal/cm ³) ^{1/2}	δ MPa ^{1/2} (SI) ³	Força de ligação H ⁴
1,2-Diclorobenzeno	10,0	20,5	p	Éter dimetílico	8,8	18,0	m
1,1,2,2-Tetracloreto	9,7	19,8	p	Éter dimetílico de etilenoglicol	8,6	17,6	m
1,2-Propilenocarbonato	13,3	27,2	m	Éter metílico de propilenoglicol	10,1	20,7	m
1,4-dioxano	10,0	20,5	m	Éter monobutílico de Di(etilenoglicol) (Butyl Carbitol®)	9,5	19,4	m
Acetato de amila	8,5	17,4	m	Éter monobutílico de etileno glicol (Butyl Cellosolve®)	9,5	19,4	m
Acetato de butila	8,3	17,0	m	Éter monoetílico de Di(etilenoglicol) (Carbitol®)	10,2	20,9	m
Acetato de etila	9,1	18,6	m	Éter monoetílico de etilenoglicol (Cellosolve®)	10,5	21,5	m
Acetato de propila	8,8	18,0	m	Éter Monometílico de di(propileno glicol)	9,3	19,0	m
Acetona	9,9	20,3	m	Etil amil cetona	8,2	16,8	m
Acetonitrila	11,9	24,3	p	Etilenoglicol	14,6	29,9	f
Adipato dioctil	8,7	17,8	m	Ftalato de diamila	9,1	18,6	m
Água	23,4	47,9	f	Ftalato de dibutila	9,3	19,0	m
Álcool butílico	11,4	23,3	f	Ftalato de dietila	10,0	20,5	m
Álcool furfurílico	12,5	25,6	f	Ftalato de diisodecilo	8,9	18,2	m
Álcool isopropílico	8,8	18,0	m	Ftalato de dimetila	10,7	21,9	m
Anilina	10,3	21,1	f	Ftalato de di-n-hexila	8,9	18,2	m
Benzeno	9,2	18,8	p	Ftalato de dioctila	7,9	16,2	m
Butirato de butila	8,1	16,6	m	Ftalato de dipropila	9,7	19,8	m
Carbonato de dietila	8,8	18,0	m	Glicerol	16,5	33,8	f
Carbonato de etileno	14,7	30,1	m	Hexano	7,3	14,9	p
Ciclohexanol	11,4	23,3	f	Metanol	14,5	29,7	f
Cloreto de metileno	9,7	19,8	p	Metil amil cetona	8,5	17,4	m
Clorobenzeno	9,5	19,4	p	Metil etil cetona	9,3	19,0	m
Clorofórmio	9,3	19,0	p	Metil isobutil cetona	8,4	17,2	m
Cresol	10,2	20,9	f	N,N-dimetilacetamida	10,8	22,1	m
Di(etilenoglicol)	12,1	24,8	f	N,N-dimetilformamida	12,1	24,8	m
Di(propileno glicol)	10,0	20,5	f	N-butirato de etila	8,5	17,4	m
Diacetato de etilenoglicol	10,0	20,5	m	Piridina	10,7	21,9	f
Dicloreto de etileno	9,8	20,0	p	Propilenoglicol	12,6	25,8	f
Dietil cetona	8,8	18,0	m	Sebacato de dibutila	9,2	18,8	m
Dimetilsiloxanos	4,9-5,9	10,0-12,1	p	Sebacato dioctil	8,6	17,6	m
Dissulfeto de carbono	10,0	20,5	p	Sulfóxido de dimetila	12,0	24,5	m
Éter diamílico	7,3	14,9	m	Tetracloroeto de carbono	8,6	17,6	p
Éter dibenzílico	9,4	19,2	m	Tetracloroetileno (percloroetileno)	9,3	19,0	p
Éter dietílico	7,4	15,1	m	Tetrahidrofurano	9,1	18,6	m
Éter dietílico de	8,3	17,0	m	Tolueno	8,9	18,2	p

etilenoglicol

² "Polymer Handbook", Eds. Brandrup, J.; Immergut, E.H.; Grulke, E.A., 4ª edição, John Wiley, Nova York, 1999, VII / 675-711. Número de catálogo Aldrich Z41,247-3.

³ As unidades utilizadas são a $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ e o $\text{MPa}^{1/2}$ (SI), com a seguinte equivalência: $1 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2} = 2,0455 \text{ MPa}^{1/2}$.

⁴ Força de ligação – H: p = pobre; m = moderado; f = forte.

Parâmetros de Solubilidade (δ) para Plastificantes e Solventes (Aumento da sequência de valores δ) – fonte: Catálogo Sigma-Aldrich

Solvente	$\delta (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$	$\delta \text{ MPa}^{1/2} (\text{SI})^3$	Força de ligação – H ⁴	Solvente	$\delta (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$	$\delta \text{ MPa}^{1/2} (\text{SI})^3$	Força de ligação – H ⁴
Dimetilsiloxanos	4,9-5,9	10,0-12,1	p	Clorobenzeno	9,5	19,4	p
Éter diamílico	7,3	14,9	m	Éter monobutílico de Di(etilenoglicol) (Butyl Carbitol®)	9,5	19,4	m
Hexano	7,3	14,9	p	Éter monobutílico de etileno glicol (Butyl Cellosolve®)	9,5	19,4	m
Éter dietílico	7,4	15,1	m	1,1,2,2-Tetracloroetano	9,7	19,8	p
Ftalato de dioctila	7,9	16,2	m	Cloreto de metileno	9,7	19,8	p
Butirato de butila	8,1	16,6	m	Ftalato de dipropila	9,7	19,8	m
Etil amil cetona	8,2	16,8	m	Dicloreto de etileno	9,8	20	p
Acetato de butila	8,3	17	m	Acetona	9,9	20,3	m
Éter dietílico de etilenoglicol	8,3	17	m	1,2-Diclorobenzeno	10	20,5	p
Metil isobutil cetona	8,4	17,2	m	1,4-dioxano	10	20,5	m
Acetato de amila	8,5	17,4	m	Di(propileno glicol)	10	20,5	f
Metil amil cetona	8,5	17,4	m	Diacetato de etilenoglicol	10	20,5	m
N-butirato de etila	8,5	17,4	m	Dissulfeto de carbono	10	20,5	p
Éter dimetílico de etilenoglicol	8,6	17,6	m	Ftalato de dietila	10	20,5	m
Sebacato dioctil	8,6	17,6	m	Éter metílico de propilenoglicol	10,1	20,7	m
Tetracloroeto de carbono	8,6	17,6	p	Cresol	10,2	20,9	f
Adipato dioctil	8,7	17,8	m	Éter monoetílico de Di(etilenoglicol) (Carbitol®)	10,2	20,9	m
Acetato de propila	8,8	18	m	Anilina	10,3	21,1	f
Álcool isopropílico	8,8	18	m	Éter monoetílico de etilenoglicol (Cellosolve®)	10,5	21,5	m
Carbonato de dietila	8,8	18	m	Ftalato de dimetila	10,7	21,9	m
Dietil cetona	8,8	18	m	Piridina	10,7	21,9	f
Éter dimetílico	8,8	18	m	N,N-dimetilacetamida	10,8	22,1	m
Ftalato de diisodécilo	8,9	18,2	m	Álcool butílico	11,4	23,3	f
Ftalato de di-n-hexila	8,9	18,2	m	Ciclohexanol	11,4	23,3	f
Tolueno	8,9	18,2	p	Acetonitrila	11,9	24,3	p
Acetato de etila	9,1	18,6	m	Sulfóxido de dimetila	12	24,5	m
Ftalato de diamila	9,1	18,6	m	Di(etilenoglicol)	12,1	24,8	f
Tetrahidrofurano	9,1	18,6	m	N,N-dimetilformamida	12,1	24,8	m
Benzeno	9,2	18,8	p	Álcool furfúrico	12,5	25,6	f
Sebacato de dibutila	9,2	18,8	m	Propilenoglicol	12,6	25,8	f
Clorofórmio	9,3	19	p	1,2-Propilenocarbonato	13,3	27,2	m
Éter Monometílico de di(propileno glicol)	9,3	19	m	Metanol	14,5	29,7	f
Ftalato de dibutila	9,3	19	m	Etilenoglicol	14,6	29,9	f
Metil etil cetona	9,3	19	m	Carbonato de etileno	14,7	30,1	m
Tetracloroetileno (percloroetileno)	9,3	19	p	Glicerol	16,5	33,8	f
Éter dibenzílico	9,4	19,2	m	Água	23,4	47,9	f

⁴ Força de ligação – H: p = pobre; m = moderado; f = forte.

Carbitol e Cellosolve são marcas registradas da Union Carbide Corp.

Anexo 4. – Dados de parâmetro de solubilidade de diversos polímeros

Parâmetros de Solubilidade para Homopolímeros⁵ – fonte: Catálogo Sigma-Aldrich

Unidade de repetição	δ (cal/cm ³) ^{1/2}	δ MPa ^{1/2} (SI)	Unidade de repetição	δ (cal/cm ³) ^{1/2}	δ MPa ^{1/2} (SI)
Sequência alfabética			Sequência crescente do valor de δ		
1,4-cis-isopreno	8	16,4	Tetrafluoroetileno	6,2	12,7
Acetato de celulose (56% de grupos Ac)	27,8	56,9	Metacrilato de isobutila	7,2	14,7
Acetato de vinila	10	20,5	Dimetilsiloxano	7,5	15,3
Acrilato de butila	9	18,4	Óxido de propileno	7,5	15,3
Acrilato de etila	9,5	19,4	Isobutileno	7,8	16
Acrilato de isobutila	8,2	16,8	Metacrilato de estearila	7,8	16
Acrilato de metila	10	20,5	1,4-cis-isopreno	8	16,4
Acrilato de propila	9	18,4	Etileno	8	16,4
Acrilonitrila	12,5	25,6	Metacrilato de isobornila	8,1	16,6
Álcool vinílico	12,6	25,8	Acrilato de isobutila	8,2	16,8
Celulose	15,6	31,9	Isopreno, borracha natural	8,2	16,8
Cloreto de vinil	9,5	19,4	Metacrilato de laurila	8,2	16,8
Cloreto de vinilideno	12,2	25,0	Metacrilato de octila	8,4	17,2
Cloropreno	9,4	19,2	Metacrilato de <i>n</i> -hexila	8,6	17,6
Dimetilsiloxano	7,5	15,3	Estireno	8,7	17,8
Estireno	8,7	17,8	Metacrilato de butila	8,8	18
Etileno	8	16,4	Metacrilato de propila	8,8	18
Formaldeído (Oximetileno)	9,9	20,3	Acrilato de butila	9	18,4
Hexametileno adipamida (Nylon 6/6)	13,6	27,8	Acrilato de propila	9	18,4
Isobutileno	7,8	16,0	Metacrilato de etila	9	18,4
Isopreno, borracha natural	8,2	16,8	Propileno	9,3	19
Metacrilato de butila	8,8	18,0	Cloropreno	9,4	19,2
Metacrilato de estearila	7,8	16,0	Tetrahidrofurano	9,4	19,2
Metacrilato de etila	9	18,4	Acrilato de etila	9,5	19,4
Metacrilato de isobornila	8,1	16,6	Cloreto de vinil	9,5	19,4
Metacrilato de isobutila	7,2	14,7	Metacrilato de metila	9,5	19,4
Metacrilato de laurila	8,2	16,8	Formaldeído (Oximetileno)	9,9	20,3
Metacrilato de metila	9,5	19,4	Acetato de vinila	10	20,5
Metacrilato de <i>n</i> -hexila	8,6	17,6	Acrilato de metila	10	20,5
Metacrilato de octila	8,4	17,2	Metacrilonitrila	10,7	21,9
Metacrilato de propila	8,8	18,0	Tereftalato de etileno	10,7	21,9
Metacrilonitrila	10,7	21,9	Cloreto de vinilideno	12,2	25
Nitrato de celulose (11,8% N)	14,8	30,3	Acrilonitrila	12,5	25,6
Óxido de propileno	7,5	15,3	Álcool vinílico	12,6	25,8
Propileno	9,3	19,0	Hexametileno adipamida (Nylon 6/6)	13,6	27,8
Tereftalato de etileno	10,7	21,9	Nitrato de celulose (11,8% N)	14,8	30,3
Tetrafluoroetileno	6,2	12,7	Celulose	15,6	31,9
Tetrahidrofurano	9,4	19,2	Acetato de celulose (56% de grupos Ac)	27,8	56,9

⁵ Os valores relatados são para homopolímeros da Unidade de Repetição. Os valores de δ relatados variam de acordo com o método de determinação e condições de teste. Os valores médios são apresentados nesta tabela.

Anexo 5. – Dados adicionais de parâmetros de solubilidade e de energia coesiva.

Parâmetros de solubilidade médios de Hildebrand e dados de energia coesiva.

Composto	δ_h (MPa ^{1/2})	E _{coh} (J/mol)
Poly(vinyl chloride) (PVC)	19.6	17300
Poly(vinylidene chloride) (PVDC)	20.6	24600
Poly(2-chloro-1,3-butadiene) (Neoprene)	18.1	23300
Poly(cyanomethyl acrylate)	26.3	56600
Poly(ethyl acrylate) (PEA)	19.1	32800
Poly(isobutyl acrylate)	18.2	39400
Poly(methyl acrylate) (PMA)	20.0	28200
Poly(propyl acrylate) (PPA)	18.7	35900
Poly(ethylene) (PE, LDPE, HDPE)	16.7	9200
Poly(isobutylene) (PIB)	15.8	16300
Poly(propylene) (PP)	16.2	12900
Poly(octano-8-lactam) (Nylon 8)	24.7	82700
Poly(caprolactam) (Nylon 6)	25.5	67600
Poly(hexamethylene adipamide) (Nylon 6,6)	26.1	142900
Polybutadiene (PB)	17.0	17500
Polyisoprene (PI)	16.5	20600
Poly(ethylene terephthalate) (PET)	21.2	64800
Poly(lactic acid) (PLA)	20.2	23300
Poly(epichlorohydrin)	19.7	26800
Polyoxyethylene (PEO, PEG)	20.8	16800
Poly(oxypropylene) (PPG)	17.2	17200
Poly(tetrahydrofuran) (PTMO, PTMG)	17.5	22600
Poly(oxymethylene), Polyacetal (POM)	21.1	10900
Poly(2-ethoxyethyl methacrylate)	18.6	50100
Poly(butyl methacrylate) (PBMA)	17.9	43100
Poly(ethyl methacrylate) (PEMA)	18.4	34700
Poly(isobutyl methacrylate) (PIBMA)	18.0	43600
Poly(methyl methacrylate)	19.0	31300
Poly(acrylonitrile) (PAN)	26.2	30700
Poly(methacrylonitrile) (PMAN)	22.9	31600
Poly(α -methylstyrene)	18.4	37200
Polystyrene (PS)	18.3	33100
Polysulfone (PSU)	21.2	160800
Poly(vinyl alcohol) (PVA, PVOH)	30.5	31900
Poly(vinyl acetate) (PVA)	19.6	27700
Poly(vinyl propionate)	18.6	31100
Poly(vinyl butyrate)	18.6	35900
Poly(butyl vinyl ether)	18.2	36100
Poly(methyl vinyl ether)	18.3	18600
Poly(methyl vinyl thioether)	19.1	24400

Os dados de Energia coesiva e de parâmetros de solubilidade são valores médios determinados experimentalmente.

Fonte: <http://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Polymer%20Solubility.html>