

PRODUÇÃO TÉCNICO CIENTÍFICA
DO IPEN
DEVOLVER NO BALCÃO DE
EMPRÉSTIMO

CBPol 193



COMPORTAMENTO EM FLUÊNCIA DE FILMES DE
POLIETILENO IRRADIADOS COM ELÉTRONS DE
ALTA ENERGIA

Eddy Segura Pino e Leonardo G. Andrade e Silva

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Comissão Nacional de Energia Nuclear
Travessa R 400 Cidade Universitária, 05508-900
São Paulo, SP, Brasil
E- mail: espino@net.ipen.br

Abstract

Polymers are viscoelastic materials at all temperatures, so that mechanical loads induce time dependable deformations. The recovery of these deformations, on load release, take some time and it is not always recovered completely. The main objective of this work was to analyze the creep behavior of electron irradiated polyethylene films. From the experimental results, it was stated that polyethylene creeps less with an increase on irradiation dose and also that the creep recovery in this material increases with doses but it is not complete. This behavior can be attributed to the crosslinking effect witch stabilize elements of the molecular structure of the polyethylene, thus reducing their mobility and so inhibiting the creep mechanism. The partial creep recovery could be also attributed to the reticulation effect and to the polyethylene plastic behavior. Additional information on the creep behavior was obtained by fitting the experimental data with exponential functions and evaluating the mathematical parameters with a modified Kelvin-Voigt mechanical model.

PALAVRAS -CHAVE

polietileno; irradiação; fluência; recuperação; função-fluência; Kelvin-Voigt

INTRODUÇÃO

Polímeros são materiais viscoelásticos em todas as temperaturas, de modo que, tensões mecânicas aplicadas sobre estruturas poliméricas induzem deformações dependentes do tempo. A recuperação destas deformações, na ausência da tensão aplicada, toma sempre um certo tempo e em alguns casos o material ficará parcialmente deformado de modo irreversível [1,2]. O polietileno é um polímero semicristalino que, sobre o efeito da radiação ionizante, reticula de tal maneira que a probabilidade de degradação é menor que 3% da probabilidade de reticulação. Como resultado dessa característica, a reticulação forma uma estrutura molecular interligada que se manifesta no aumento de sua massa molar e essa estrutura reduz a mobilidade dos componentes moleculares estruturais do polímero, produzindo assim mudanças nas suas propriedades mecânicas.

No comportamento dos materiais, assume-se que, os corpos deformados recuperam imediatamente e completamente o seu estado original quando são liberados da carga mecânica que os deforma. Porém, as substâncias macromoleculares se recuperam após algum tempo e em alguns casos elas ficam parcialmente deformadas. Nestes materiais, se dá a cooperação simultânea entre o comportamento elástico, independente do tempo, e propriedades viscosas dependentes do tempo. Estes dois comportamentos podem ser reproduzidos por modelos mecânicos. O comportamento elástico é modelado com o uso de molas, e os efeitos de taxa de deformação usando amortecedores. O objetivo deste trabalho foi analisar o efeito da radiação ionizante nas propriedades viscoelásticas do polietileno por meio de ensaios de fluência.

PARTE EXPERIMENTAL

Os materiais utilizados nos ensaios de fluência foram filmes de polietileno de densidade média ($0,94\text{g/cm}^3$), com forma retangular de $20 \times 2\text{mm}$ e espessuras de 80 a $100\mu\text{m}$. Os ensaios de fluência foram realizados a temperatura constante de 60°C e uma tensão mecânica inicial de 4MPa , que corresponde a um terço da tensão de escoamento do material, o que foi determinado em ensaios de tensão-deformação. O equipamento utilizado foi um TMA-50 da

7715

599

Shimadzu, com capacidade para medir deformações de até 5000 μm , com uma precisão de $\pm 0,2\mu\text{m}$. As amostras foram irradiadas com elétrons de 1,5MeV e doses entre 5 e 40Mrad. O grau de reticulação foi determinado pela porcentagem de gel, obtido pelo método padronizado de extração com solvente [3]. Os resultados destas determinações são mostrados na Figura 1.

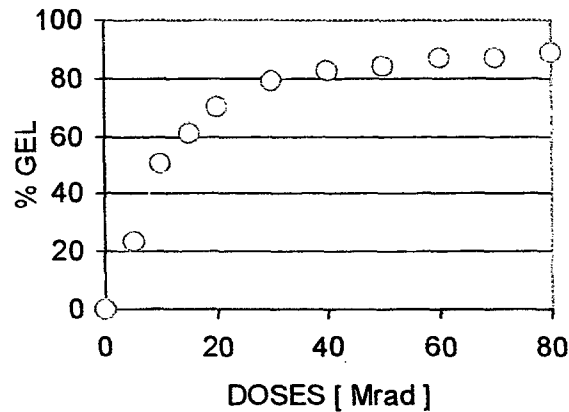


Fig.1 Porcentagem de Gel do polietileno irradiado em relação à dose.

As condições dos ensaios foram:

Fluência

Temperatura: 60°C
Tensão inicial: 4,0 MPa
Duração: 180 min.

Recuperação

Temperatura: 60°C
Tensão: 0 MPa
Duração: 230 min.

Os resultados experimentais dos ensaios de fluência, foram ajustados com somatória de expressões exponenciais e os coeficientes obtidos foram avaliados com os parâmetros matemáticos do modelo Kelvin-Voigt, onde o comportamento em fluência é simulado por uma mola em série com elementos formados por mola e amortecedor ("dash-pot") em paralelo, como mostrado esquematicamente na Figura 2.

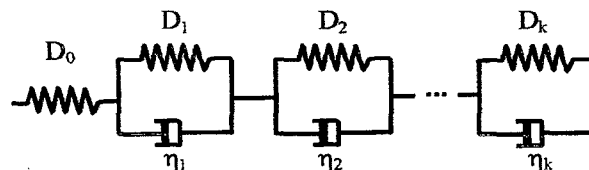


Fig. 2 Modelo modificado de Kelvin-Voigt[4].

Este modelo tem a forma matemática[4]:

$$D(t) = D_0 + \sum_{k=1}^K D_k [1 - \exp(-t/\tau_k)] \quad (1)$$

Onde:

$D(t)$ é a função-fluência ("Compliance") em função do tempo

$D(t) = \epsilon(t)/\sigma_0 = \Delta l(t)/\sigma_0 l_0$, para $t \geq t_0$

$\epsilon(t)$ = deformação a tempo t .

σ_0 = tensão inicial a $t = 0 = (t_0)$

l_0 = comprimento inicial da amostra.

$\tau_k = \eta_k D_k$, tempo de retardamento no elemento k .

η_k = viscosidade do fluido no amortecedor k .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 3 e 4 mostram o efeito das doses de radiação com elétrons no comportamento em fluência e em recuperação do polietileno.

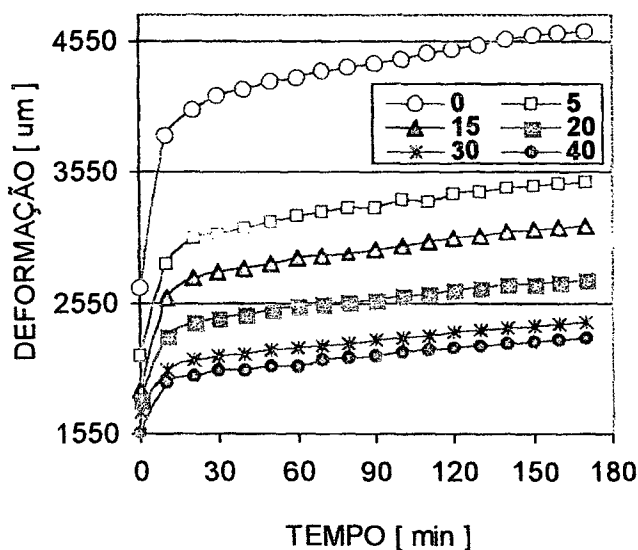


Fig.3 Comportamento em fluência do polietileno irradiado.

Das curvas mostradas na Fig.3, observa-se que as doses de radiação afetam fortemente o comportamento em fluência do polietileno. Assim, entre 0 e 5Mrad, a deformação tem redução de aproximadamente 25%. Entre 5, 15, 20 e 30Mrad, esta redução é de aproximadamente de 10 % entre elas, e entre 30 e 40Mrad quase não existe diferença dentro da taxa de erros experimentais.

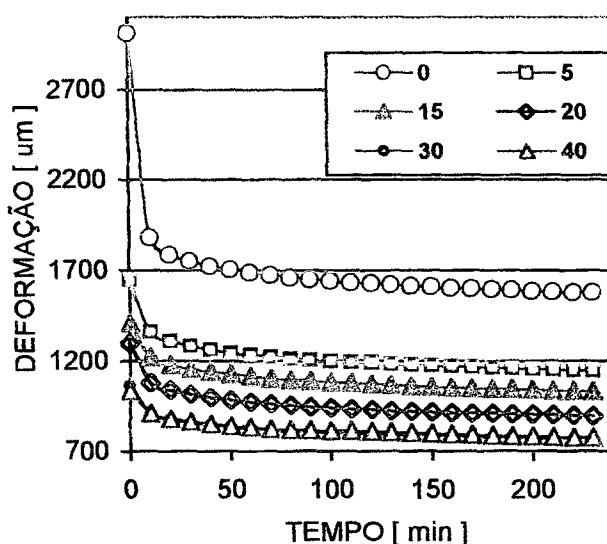


Fig.4 Comportamento da recuperação do polietileno irradiado.

No processo de recuperação, mostrado na Figura 4, o comportamento é similar ao processo de fluência, mas de forma inversa, assim, comparando as curvas a 0 e 5Mrad, a recuperação a 5Mrad é, aproximadamente, 27% maior que a 0Mrad. Entre 5, 15, 20 e 30Mrad, as curvas mostram uma recuperação, de 12 %. Acima de 30 Mrad, as curvas se sobrepõem.

Estes resultados mostram que existe um efeito sistemático de estabilização da estrutura molecular do polietileno em função da dose de irradiação. Considera-se que polímeros não irradiados que possuem estrutura esferulítica deformam ou escoam sob ação de tensões mecânicas por meio do deslizamento das lamelas, e que, com tensões

maiores e tempos maiores, o esticamento de algumas cadeias moleculares contribuem para a deformação do polímero.

Por outro lado, fica evidenciado que a reticulação se concentra, preferencialmente, entre lamelas e cadeias moleculares da região amorfa. Por essas considerações, para o material analisado, e pelo fato de serem filmes parcialmente opacos, este polímero poderia ter estrutura esferulítica[2], de modo que, a reticulação reduz sensivelmente o deslizamento das lamelas e o esticamento das cadeias moleculares, inibindo assim o processo de fluência[5,6].

Na recuperação, esta estrutura reticulada pode explicar também porque o polietileno tem maior grau de recuperação em função das doses de irradiação.

Outras informações sobre o comportamento em fluência do material, foram obtidas ajustando os dados experimentais com a somatória de expressões exponenciais em função do tempo e avaliando os parâmetros matemáticos obtidos com a expressão matemática do modelo modificado de Kelvin-Voigt, dada na equação (1).

Um exemplo do ajuste dos dados experimentais do polietileno não irradiado com a somatória de duas exponenciais é mostrada na Figura 5.

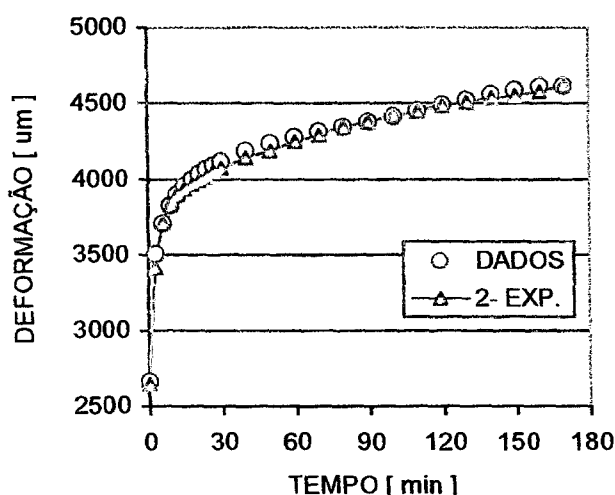


Fig.5 Ajuste dos dados experimentais de fluência do polietileno não irradiado com a somatória de duas expressões exponenciais.

Dados experimentais obtidos para outras doses, foram ajustados de forma similar. Os coeficientes destes ajustes, na formulação de Kelvin-Voigt, são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Coeficientes da função-fluência (D_k) e tempos de retardamento (τ_k) para os filmes de polietileno.

Dose [Mrad]	D_0 [MPa^{-1}]	D_1 [MPa^{-1}]	τ_1 [min]	D_2 [MPa^{-1}]	τ_2 [min]
0	0,0313	0,0145	2,89	0,0117	98,16
5	0,0201	0,0134	213,89	0,0089	5,89
15	0,0194	0,0106	187,84	0,0091	3,26
20	0,0211	0,0064	3,69	0,0065	121,07
30	0,0195	0,0066	156,14	0,0003	9,41
40	0,0186	0,0042	2,60	0,0057	109,9

A resposta instantânea à tensão aplicada é modelada por uma mola com função-fluência D_0 e cada elemento do modelo contribui com uma função-fluência de retardamento, $D_k[1 - \exp(-t/\tau_k)]$, onde o valor do tempo de retardamento é dado por τ_k . Portanto, valores altos de τ_k correspondem a pequenas contribuições do elemento k nessa função. Os valores tabelados D_0 confirmam o aumento da rigidez do material em função da dose. Analisando os dados a 5Mrad, com 6 minutos de ensaio, observa-se que o primeiro módulo tem uma contribuição de 5% no retardamento e, o segundo elemento retarda 95%. Passados 100 minutos, cada elemento tem uma participação no retardamento de aproximadamente 50%. Deve-se considerar, ainda, que cálculos com 2 ou mais funções de retardamento não são muito confiáveis, pela existência da interação entre os módulos[4].

CONCLUSÃO

O efeito da radiação ionizante nas propriedades viscoelásticas de filmes de polietileno, foram avaliadas por meio de ensaios de fluência. A distribuição das curvas de fluência e de recuperação, em função das doses de radiação recebidas, mostra marcadamente um efeito sistemático de estabilização da estrutura molecular do material que se manifesta no aumento na resistência ao processo de deformação em fluência, assim como no aumento da sua capacidade de recuperação na ausência da tensão mecânica.

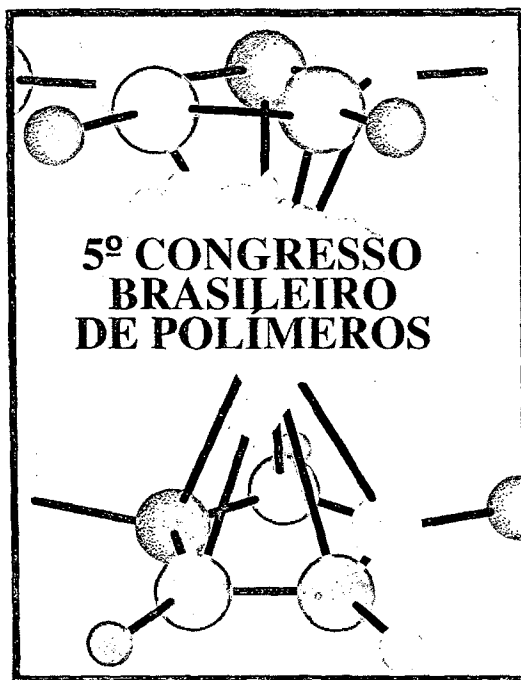
Pelas características do material inicial, de serem filmes opacos, e pelo comportamento nos ensaios de fluência, pode-se considerar que a reticulação induzida pela radiação atinge lamelas e cadeias moleculares existentes na fase amorfa do polímero reduzindo a movimentação destas estruturas, inibindo assim, o processo de deformação. No processo de recuperação, esta estrutura reticulada possibilita a formação de uma tensão de restituição que promove a recuperação do material quando é liberada da força que o deforma. A não totalidade na recuperação pode ser atribuída à característica plástica do polietileno.

A função-fluência do modelo Kelvin-Voigt, permitiu avaliar os parâmetros de ajuste obtidos com a somatória de expressões exponenciais. Estes parâmetros permitiram estimar como cada elemento da função-fluência participa no processo de deformação.

Conclui-se, ainda, que a radiação ionizante pode ser utilizada para melhorar a estabilidade dimensional de alguns materiais.

REFERÊNCIA:

- [1] McCrum, N.G., "*Principles of Polymer Engineering*", Oxford University Press, New York, (1988)
- [2] Hans-Georg, E., "*Macromolecules 1, Structure and Properties*", Plenum Press, New York, (1984).
- [3] ASTM Designation D2765, Standard Test Methods for Degree of Crosslinking in Crosslinked Ethylene Plastics As Determined By Solvent Extraction, (1978).
- [4] Weick, B.,L. and Bhushan, B., *Journal of Polymer Science*, 58, p. 2381-2398, (1995).
- [5] Dixon-Stubbs, P. J., *Journal of Material Science*, 16, p. 389 – 396, (1981).
- [6] Patel and Keller, H.H., *Journal of Polymer Science*, 13, p. 303-321, (1975).



TC
599
C
syonato

7 a 10 de novembro de 1999
Águas de Lindóia - Hotel Vacance

O maior e mais importante encontro técnico-científico em polímeros do Brasil. Mais de 530 apresentações de especialistas da indústria, centros de P&D e universidades.

Principais sessões temáticas:

aditivos
biopolímeros
blendas poliméricas
caracterização/instrumentação
compósitos
desenvolvimento de produto/mercado

elastômeros
estrutura e propriedades
géis e membranas
polímeros biodegradáveis
polímeros condutores
polímeros naturais

processos de polimerização
processos de transformação
projeto de moldes e equipamentos
reciclagem
síntese
tintas e revestimentos

Exposição industrial paralela ao Congresso

PATROCINADORES:

- ASPENTECH BRASIL S/C LTDA. • BASF S/A • BAYER POLÍMEROS S/A
- CENTRO DE CARACTERIZAÇÃO E DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS/UFSCar/UNESP
- CIBA ESPECIALIDADES QUÍMICAS LTDA • DINATESTES INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA
- DP INSTRUMENTOS CIENTÍFICOS LTDA. • DP UNION INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA E CIENTÍFICA LTDA
- DSM SOUTH AMERICA • EMIC EQUIP. E SISTEMAS DE ENSAIO LTDA
- ESCOLA SENAI MARIO AMATO/DUPONT • FUNDAÇÃO CPqD EM TELECOMUNICAÇÕES
- GE PLASTICS SOUTH AMERICA S/A • IMPORT. E EXPORTAÇÃO DE MEDIDORES POLIMATE LTDA
- INSTITUTO DO PVC • IPIRANGA PETROQUÍMICA • IRMÃOS SEMERARO LTDA • MICRONAL S/A
- NETZSCH DO BRASIL IND. E COMÉRCIO LTDA. • NOVANALITICA IMPORT. E EXPORT. LTDA
- NÚCLEO DE REOLOGIA E PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS / UFSCar/DEMa
- OPP PETROQUÍMICA S/A • PETROFLEX INDÚSTRIA E COMÉRCIO S.A
- PETROQUÍMICA TRIUNFO S/A • POLITENO INDÚSTRIA E COMÉRCIO S/A
- RADICPLASTICS COM. E IMPORT. LTDA. • RHODIA STER FIPACK S/A • UNIROYAL QUÍMICA S/A