

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA - CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

RELATÓRIO FINAL

ESTUDO DO EFEITO DA ABSORÇÃO DE ÁGUA E VARIAÇÃO DA TEMPERATURA
SOBRE O COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICO DOS POLÍMEROS POLIAMIDA 6 E
POLIURETANO

por

Marcelo Jost

Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia Mecânica da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Engenheiro Mecânico.

Porto Alegre, novembro de 2020

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO

CIP - Catalogação na Publicação

Jost, Marcelo
ESTUDO DO EFEITO DA ABSORÇÃO DE ÁGUA E VARIAÇÃO DA
TEMPERATURA SOBRE O COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICO DOS
POLÍMEROS POLIAMIDA 6 E POLIURETANO / Marcelo Jost. --
2020.
18 f.
Orientador: Jakson Manfredini Vassoler.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de
Engenharia, Curso de Engenharia Mecânica, Porto
Alegre, BR-RS, 2020.

1. Poliamida 6. 2. Poliuretano. 3. Caracterização
Dinâmico-mecânica. 4. Temperatura. 5. Absorção de
água. I. Manfredini Vassoler, Jakson, orient. II.
Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Marcelo Jost

ESTUDO DO EFEITO DA ABSORÇÃO DE ÁGUA E VARIAÇÃO DA TEMPERATURA
SOBRE O COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICO DOS POLÍMEROS POLIAMIDA 6 E
POLIURETANO

ESTA MONOGRAFIA FOI JULGADA ADEQUADA COMO PARTE DOS
REQUISITOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
ENGENHEIRO MECÂNICO
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELA BANCA EXAMINADORA DO
CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

Prof. Mário Roland Sobczyk Sobrinho
Coordenador do Curso de Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Mecânica dos Sólidos

Orientador: Prof. Jakson Manfredini Vassoler

Comissão de Avaliação:

Prof. Jakson Manfredini Vassoler

Prof. Rogério José Marczak

Prof. Ignacio Iturrioz

Porto Alegre, novembro de 2020

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Simone, que produz esforços sobre-humanos para sempre estar ao meu lado me apoiando ao longo dessa caminhada.

Ao meu pai, Carlos, que me motivou direta e indiretamente e foi inspiração para muitas das minhas escolhas.

Aos meus tios, Julmar e Miriam, que não sabem o quanto foram essenciais para que o caminho não fosse ainda mais árduo que já foi.

À minha vó, Margot, que por muito tempo esperou esse momento.

À minha irmã, Paula, meu cunhado, Bruno, e minha sobrinha, Mirella, que apesar da distância são cada vez mais presentes.

Aos meus amigos, sem os quais nunca teria conseguido chegar aqui, sempre sendo motivação, suporte e alicerce para seguir em frente.

A todos que de uma forma ou outra colaboraram para que esse momento chegasse.

Jost, Marcelo. Estudo do efeito da absorção de água e variação da temperatura sobre o comportamento viscoelástico dos polímeros poliamida 6 e poliuretano. 2020. 18 páginas. Monografia de Trabalho de Conclusão do Curso em Engenharia Mecânica – Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020.

RESUMO

Materiais termoplásticos possuem comportamentos mecânicos de difícil caracterização, que impõem limitações em sua utilização em projetos estruturais, uma vez que são fatores de incertezas nas predições de respostas. Estes também podem ser utilizados em ambientes que possuem condições adversas, como submersos em água ou em locais extremamente úmidos, somados, ainda, com variação de temperaturas, o que impõe ainda mais dificuldades no seu uso. Assim, o presente trabalho tem como objetivo estudar como se dá a resposta mecânica de dois polímeros sintéticos de interesse, a poliamida 6 e um poliuretano utilizado em aplicações *offshore*, após esses sofrerem influência da absorção de água e da variação de temperatura. Para isto, foram realizados ensaios de análise dinâmico-mecânica (DMA) nos dois materiais, em duas temperaturas distintas e em três pontos de absorção de água (seco, intermediário e saturado). Os resultados demonstram que a variação dos dois parâmetros estudados, absorção de água e temperatura, influenciam significativa no comportamento mecânico dos materiais escolhidos, uma vez que o módulo de armazenamento, variável resultado dos ensaios e ligada diretamente ao comportamento elástico do material teve seu valor alterado nas condições testadas.

PALAVRAS-CHAVE: poliamida 6, poliuretano, caracterização dinâmico-mecânica, temperatura, absorção de água.

Jost, Marcelo. Study of the effect of water absorption and temperature variation on the mechanical behavior of polyamide 6 and polyurethane. 2020. 18 pages. Mechanical Engineering End of Course Monography – Mechanical Engineering degree, The Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, year.

ABSTRACT

Thermoplastic Materials have mechanical behavior that are difficult to characterize, what brings limitations in its application in structural projects, once they are uncertainty factors on the prediction of its' answers. These, also, can be used in environments that are submitted to adverse conditions, like under water or in extremely wet places, adding still, temperature variations, which brings even more difficulties to its' use. The present work aims to study how the mechanical answer of two synthetic polymers of interest, the polyamide 6 and one kind of polyurethane used in offshore applications, behave after these two have been exposed to water absorption and different temperatures. Dynamic Mechanical Analysis test were held on both materials, in two distinct temperatures and in three water-absorption points (dry, intermediate and saturated). The results had shown that both studied parameters variation, water intake and temperature, have strong influence on the mechanical behavior of the chosen materials, once the storage modulus, one DMA output that is connected to the elastic behavior of the material, had its value changed under the tested conditions

KEYWORDS: polyamide 6, polyurethane, Dynamic-Mechanical characterization, temperature, water-absorption.

NOMENCLATURA

Símbolos

C	Concentração penetrante	[kg/m ³]
t	Tempo	[s]
D	Coeficiente de difusão	[m ² /s]
E'	Módulo de armazenamento	[N/mm ²]
E''	Módulo de perda	[N/mm ²]

Símbolos gregos

δ	Ângulo de fases	[°]
$Tan \delta$	Fator de dissipação	-

Abreviaturas e acrônimos

DMA	Dynamic Mechanical Analysis (Análise Dinâmico-mecânica)
-----	--

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	1
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
3.1. POLÍMEROS	2
3.1.1. Propriedades físicas, térmicas e mecânicas.....	2
3.1.2. Viscoelasticidade.....	3
3.1.3. Mecanismos de difusão e absorção de água em materiais poliméricos	3
3.1.4. Sensibilidade a temperatura de materiais poliméricos	4
3.1.5. Acoplamento Temperatura e Absorção de água	5
3.2. ENSAIOS MECÂNICOS	5
3.2.1. Análise dinâmico-mecânica (DMA).....	6
4. METODOLOGIA	7
4.1 OBTENÇÃO DE CORPO DE PROVA	7
4.2 CARACTERIZAÇÃO DA ABSORÇÃO DE UMIDADE E CONDICIONAMENTO DAS AMOSTRAS	7
4.3 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA).....	8
5. RESULTADOS.....	9
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA ABSORÇÃO DE ÁGUA.....	9
5.2 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA.....	10
5.2.1 Poliamida 6 (Nylon ®).....	11
5.2.2 Poliuretano.....	13
6. CONCLUSÃO	15
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	16
8. APÊNDICES.....	17

1. INTRODUÇÃO

A presença de estudos que caracteriza os materiais quanto às suas propriedades mecânicas, físicas, químicas e térmicas passou a ser objetivo de interesse uma vez que a indústria entendeu que esforços despendidos nessa direção trazem resultados benéficos, tanto em desempenho, quanto financeiros. Ainda, a aparição de mais e mais diferentes materiais sintéticos tornou essa área de estudo ainda mais relevante, uma vez que foi criada a possibilidade de concepção de componentes com aplicações cada vez mais específicas.

A partir da segunda guerra mundial, o uso de polímeros como plástico e borracha vem crescendo consideravelmente entre os dispositivos criados pela humanidade. Sua versatilidade, baixo custo e grande variação de características entre as suas classes acabam sendo um trunfo da utilização deste tipo de material por parte da indústria, tendo estes substituídos em aplicações clássicas materiais típicos de engenharia, como metais. Porém, estes possuem comportamentos mecânicos de difícil caracterização, que impõem limitações em seu uso em projetos estruturais uma vez que são fatores de incertezas nas predições de respostas. São comportamentos típicos respostas não linearidades, sensibilidade a velocidade de deformação, entre outros, onde diversos estudos têm se ocupado de caracterizá-los para dar mais segurança em aplicações bem controladas.

Com a atual evolução da tecnologia, polímeros também utilizados em situações não-convencionais, como em aplicações *offshore*, em *risers* de plataformas de extração de petróleo, também em próteses e *stents* que são implantados dentro do corpo humano. Esse tipo de aplicação dos materiais poliméricos acaba os situando em ambientes que possuem condições adversas, como submersos em água ou em locais extremamente úmidos, e com variação de temperaturas, que impõe ainda mais dificuldade na sua caracterização. Dadas essas utilizações não usuais, e o seu comportamento particularmente complexo, estudos que buscam explicar melhor a forma na qual as características de um certo polímero é afetada por variações nas condições de ambiente onde vão ser inseridos são consideravelmente encorajados, tanto pelo meio acadêmico, quanto pela indústria.

Tendo isso em conta, segundo Fan (2008), os mecanismos de difusão e absorção das moléculas da água bem como os efeitos disto na resposta mecânica do material ainda não foi objeto de estudo extensivo da esfera acadêmica, desta forma, há ainda uma lacuna a ser preenchida por pesquisas nesta área. Acrescenta-se que o acoplamento desse fenômeno com a variação de temperatura presente em ambientes onde componentes constituídos de materiais sintéticos são aplicados também carece de um maior acervo bibliográfico.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como principal objetivo realizar um estudo experimental para compreender como as variações de absorção de água e de temperatura afetam o comportamento mecânico de materiais poliméricos, dando continuidade ao tema de pesquisa que vem sendo desenvolvido no grupo de pesquisa. Assim, através de um estudo experimental em poliamida 6 e um poliuretano usado em aplicações *offshore*, pretende-se obter uma compreensão mais profunda de como as variações citadas afetam o comportamento do material e como isso poderia afetar na sua aplicação estrutural.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. POLÍMEROS

Polímeros são materiais formados por macromoléculas de monômeros, eles são encontrados tanto na forma de materiais naturais quanto na forma de materiais sintéticos. Dessa maneira, eles compreendem uma classe vasta que varia desde proteínas, enzimas e amidos até plásticos, borrachas e fibras. (CALLISTER; RETHWISCH, 2009).

Polímeros sintéticos vêm ganhando importância cada vez maior dentro da indústria devido à versatilidade, ao relativo baixo custo de produção e a possibilidade de serem produzidos especialmente para servir a um propósito específico.

Sua estrutura interna é um dos fatores que mais alteram as propriedades do material, como os comportamentos mecânico e térmico, o mecanismo de difusão e a sensibilidade à temperatura, sendo assim, se torna de suma importância uma breve revisão desses conceitos.

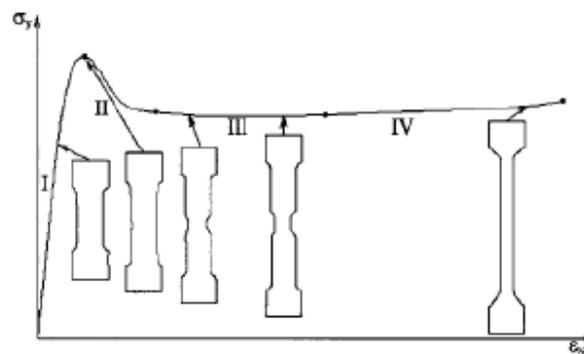
3.1.1. PROPRIEDADES FÍSICAS, TÉRMICAS E MECÂNICAS

De acordo com Kantesh et al (2015), peso molecular, volume molar, grau de densidade e grau de cristalinidade são propriedades físicas dos polímeros. A forma molecular também afeta diretamente as propriedades físicas pois, tendo em conta que os polímeros consistem em grandes números de cadeias moleculares, deve-se considerar que cada uma dessas cadeias pode espiralar, dobrar-se ou contorcer-se de uma maneira particular (CALLISTER; RETHWISCH, 2009).

Das propriedades térmicas, a primeira classificação dos polímeros foi feita baseada nas reações dos materiais à alteração de temperatura, seja via aquecimento ou resfriamento, assim eles foram classificados em termoplásticos e termofixos (BRASEL; ROSEN, 2012). Os polímeros termoplásticos são relativamente moles e dúcteis, estes amolecem quando são aquecidos e endurecem quando são resfriados, esses processos são reversíveis e, assim, podem ser repetidos. São fabricados, em geral, através de aplicações de calor e pressão simultâneas. Constituem os termoplásticos a maioria dos polímeros que são lineares e os que possuem ramificações com cadeias flexíveis (CALLISTER; RETHWISCH, 2009). Segundo Brasel e Rosen (2012), os polímeros termofixos não possuem a característica de passar pelas alterações de temperatura em processos reversíveis, ou seja, o aquecimento acaba causando que eles passem por um processo de cura, sendo assim, repetir o processo levaria somente à degradação do material. Estes polímeros são geralmente mais duros e frágeis que os termoplásticos, muito devido às ligações cruzadas covalentes que são formadas durante o tratamento térmico inicial do material.

De acordo com Ward e Sweeney (2012), é muito difícil classificar os materiais poliméricos de acordo com seu comportamento mecânico, pois suas propriedades mecânicas são dependentes das condições nas quais são testados. Muitos materiais poliméricos possuem comportamentos distintos ao longo de suas curvas características de engenharia, dessa forma, possuem comportamento elástico para pequenas deformações, após as quais, o mesmo material alcança o ponto de escoamento. Portanto, pode-se dividir essa curva característica em quatro partes, sendo a primeira dela responsável pela aparição da deformação elástica linear, seguida pela porção da curva onde ocorre a estricção e queda pronunciada, e, finalizando na propagação da estricção por toda extensão da peça ensaiada e a deformação homogênea até a ruptura (RODRIGUES, 2013), como pode ser visto na Figura 1:

Figura 1 - Curva de engenharia de materiais poliméricos



Fonte: Adaptado de Rodrigues (2013)

Portanto, tendo em conta todos os fatores que afetam as propriedades de cada tipo de material polimérico, é de suma importância que se compreenda as distintas características de cada classe de polímero a ser estudada pois as mesmas variam com alta sensibilidade às taxas de carga, deformação, temperatura e à natureza química do ambiente.

3.1.2. VISCOELASTICIDADE

As características de um material são estudadas de forma intimamente ligadas aos seus estados físicos, dessa forma para realizar-se uma análise elástica de um material sólido têm-se como base a Lei de Hooke, que resulta em resultados satisfatórios para sólidos elásticos, ao mesmo tempo, que para realizar-se a análise hidrodinâmica utiliza-se a lei de Newton que abrange boa parte dos fluidos viscosos. No entanto Ferry (1980) traz que alguns materiais podem ter características tanto sólidas quanto líquidas, sendo assim esses materiais foram classificados como viscoelásticos.

Os polímeros, em sua maioria, têm como suas características serem materiais viscoelásticos, tendo comportamentos que transitam conforme a variação do ambiente em que estão inseridos, logo, têm seu comportamento sensível à exposição a umidade ou variações de temperatura, objeto de estudo deste trabalho.

3.1.3. MECANISMOS DE DIFUSÃO E ABSORÇÃO DE ÁGUA EM MATERIAIS POLIMÉRICOS

Diferente de comportamentos relacionados à variação da temperatura, os mecanismos de absorção e difusão dos polímeros não foram investigados extensivamente até hoje. A lei que rege o mecanismo de difusão nos polímeros é a lei geral da difusão ou segunda lei de difusão de Fick, descrita pela equação abaixo:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D(\nabla^2 C) \quad (1)$$

onde C é a concentração penetrante (kg/m^3), t é tempo (s) e D é o coeficiente de difusão (m^2/s).

Fan (2008) sugere uma absorção de água em dois estágios em comportamentos não-fickianos, o primeiro estágio consiste de uma rápida absorção até um momento de quase-equilíbrio, seguido

por uma absorção mais lenta até atingir o verdadeiro ponto de equilíbrio, porém ao invés de atingir a saturação, comum do comportamento da lei de Fick, a curva toma um comportamento não-fickiano a partir daí, o que está diretamente relacionado à relaxação do polímero.

Em Duda e Zielinski (1996) tem-se que o volume do polímero é dividido em três elementos, sendo eles, o volume ocupado, que é o volume do material sem nenhum volume livre, o volume livre intersticial, volume livre porém inacessível que é ligado a energia de vibrações das ligações do polímero e o volume livre, que é resultante do processo de relaxação e plastificação quando o material passa pelos processos de aquecimento e resfriamento. Esses volumes livres acabam sendo espaços onde moléculas como H₂O penetram e se difundem, causando alterações nas propriedades mecânicas e físicas do polímero. São dois mecanismos diferentes que são responsáveis pelo transporte de umidade e água dentro dos polímeros, um que é responsável pelo transporte através da superfície do material e outro pelo transporte interno. Enquanto o transporte interno obedece a lei de Fick, água e umidade têm comportamentos distintos dos propostos pela equação da lei geral da difusão quando se trata do transporte pela superfície (enquanto água está no estado líquido, a umidade está no estado gasoso) (FAN,2008).

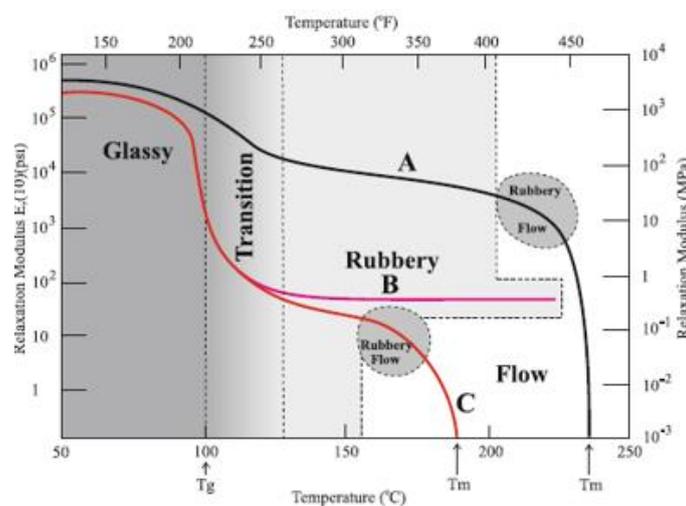
3.1.4. SENSIBILIDADE A TEMPERATURA DE MATERIAIS POLIMÉRICOS

Materiais poliméricos são materiais sensíveis à temperatura, uma vez que, como supracitados, são classificados conforme seu comportamento frente a diferentes processos de alteração de temperatura.

Segundo Callister e Rethwisch (2009), o módulo de relaxação ($E_T(t)$) é um módulo de elasticidade dependente do tempo e ligado ao comportamento viscoelástico dos materiais poliméricos, sua magnitude é função da temperatura.

Em Brinson e Brinson (2015) tem-se o conceito de cinco regiões de comportamento viscoelástico conforme o material é submetido a diferentes temperaturas. A primeira delas consiste da região vítrea, a segunda é a região de transição, a terceira, região onde o material toma uma forma emborrachada, platô de borracha, a quarta representa uma transição entre a região “emborrachada” e fluída, que é chamada de escoamento como borracha, e, finalizando na região de comportamento como escoamento viscoso. As cinco regiões são retratadas na Figura 2:

Figura 2 – Cinco regiões de comportamento viscoelástico



Fonte: Adaptado de Brinson e Brinson (2015)

Em termos científicos, a dependência de temperatura dos polímeros tem dois principais pontos a serem levados em consideração, o primeiro deles é o fato de que não é possível obter através de apenas uma técnica de ensaio experimental a variedade de frequências necessárias para entender o espectro de relaxação do material, o segundo se trata da interpretação molecular do comportamento viscoelástico, uma vez que este é ligado a região do comportamento em que o material se encontra (WARD;SWEENEY, 2012). Consegue-se, portanto, compreender que a sensibilidade à temperatura é um assunto complexo quando se trata desse tipo de material.

3.1.5. ACOPLAMENTO TEMPERATURA E ABSORÇÃO DE ÁGUA

Uma vez revisados os mecanismos de difusão e absorção de umidade e água e a sensibilidade à temperatura nos polímeros, é importante também um estudo realizado em como o acoplamento dos dois influencia no material.

Em Yu (2011) e Yang (2003), foi mostrado que a temperatura de transição vítrea (T_G) de espumas de poliuretano teve seu valor diminuído de forma importante após a absorção de umidade. Dessa maneira, entende-se que a curva de comportamento viscoelástico do material acaba sendo alterada uma vez que a temperatura de transição vítrea é o que define em qual estado do comportamento viscoelástico o material assume para uma dada temperatura.

Acrescenta-se a isso ainda o fato que uma vez que para temperaturas mais elevadas, aumenta-se o volume livre dos polímeros, e por este motivo o mecanismo de difusão intramolecular de umidade e água acaba tendo comportamentos diferentes, afetando as propriedades mecânicas a serem estudadas.

3.2. ENSAIOS MECÂNICOS

Ensaio mecânicos são formas de caracterizar e parametrizar comportamentos de diversos materiais. Os ensaios têm como objetivo submeter os corpos de prova a condições como aplicação de carga determinada, aplicação de deformação, variação de temperatura ou outras situações que permitam estudar como dado material reage quando submetido a estas condições.

Dentre os ensaios mecânicos mais utilizados para esse tipo de caracterização estão os ensaios de tração, de compressão, de torção e o de flexão. Enquanto os ensaios de tração e compressão resultam na geração de uma curva tensão-deformação, o ensaio de torção caracteriza a curva torção-ângulo de torção, permitindo obter parâmetros como o limite de escoamento à torção, já o ensaio de flexão demonstra o valor da carga aplicada-deformação máxima, permitindo entender o módulo de elasticidade e de resiliência (HECKLER, 2016).

Para a aplicação em materiais poliméricos há ainda outros ensaios que são importantes, além dos já citados. Um desses ensaios é o ensaio de fluência, que avalia a deformação de um material submetido a uma tensão constante por um longo período de tempo. Como visto em Callister e Rethwisch (2009), essa propriedade é de extremo interesse em fenômenos viscoelásticos, uma vez que o módulo de relaxação ($E_T(t)$) é uma função em variação do tempo. Outro ensaio utilizado em polímeros para caracterização viscoelástica é o ensaio de relaxação de tensão que é resultado da aplicação de uma deformação constante no material para acompanhar a relaxação de tensão apresentada. Estes são apenas alguns dos ensaios mecânicos para caracterização de materiais.

3.2.1. ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)

Um ensaio de maior capacidade de caracterizar fenômenos viscoelásticos é a análise dinâmico-mecânica. Em Menard (2002), tem-se que a análise dinâmico-mecânica é o método mais utilizado para compreender as propriedades mecânicas de materiais como Nylon®, poliésteres e poliuretanos, afetados pela absorção de água ou umidade.

A técnica de análise através deste tipo de ensaio consiste em aplicar uma pequena deformação sinusoidal ao corpo de ensaio de uma maneira cíclica, essa deformação acaba causando uma tensão sinusoidal, medindo ambas no seu pico e a diferença de fases entre as ondas é a forma de aplicação que permite a obtenção de parâmetros relacionados com o módulo de elasticidade e viscosidade uma vez que o material apresenta diferentes respostas à temperatura, tempo, tensão, frequência e outros valores a serem estudados.

O ângulo de fases, δ , é a medida da diferença de fase entre a tensão e a deformação durante o ensaio. O ângulo de fases é um atraso que se faz necessário uma vez que é preciso de um tempo para o acontecimento de movimentos moleculares e relaxamento no material. Desta forma, tensão dinâmica, σ , e deformação, ε , podem ser definidos da seguinte maneira:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (3)$$

Neste caso, ω é a frequência angular e t é o tempo (s). Com esta definição, a tensão pode ser dividida entre o componente em fase com a deformação ($\sigma_0 \cos(\delta)$) e o componente fora de fase ($\sigma_0 \sin(\delta)$), sendo reescrita como:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t) \cos(\delta) + \sigma_0 \cos(\omega t) \sin(\delta) \quad (4)$$

Com isso, é possível dividir pela tensão inicial resultando nos módulos E' e E'' que são, respectivamente, o módulo de armazenamento e o módulo de perda:

$$\sigma = \varepsilon_0 E' \sin(\omega t) + \varepsilon_0 E'' \cos(\omega t) \quad (5)$$

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos(\delta) \quad (6)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin(\delta) \quad (7)$$

A partir dos módulos E' e E'' e do ângulo de fases (δ) é possível definir um módulo complexo E^* :

$$E^* = \frac{\sigma}{\varepsilon} = E' + iE'' \quad (8)$$

Ainda, a tangente do ângulo de fase é definida como o fator de dissipação, sendo:

$$\text{Tan } \delta = \frac{E''}{E'} \quad (9)$$

4. METODOLOGIA

Neste trabalho foi realizada uma caracterização experimental de dois polímeros de interesse, a poliamida 6 (Nylon®) e um poliuretano usado em aplicações *offshore* (*risers*), para isso submeteu-se ambos materiais à diferentes condições de temperatura e umidade para compreender qual sua resposta mecânica perante esses fenômenos. Pode-se dividir o procedimento experimental nas etapas de obtenção de corpo de prova, condicionamento e caracterização da absorção de umidade das amostras e realização do teste DMA.

4.1 OBTENÇÃO DE CORPO DE PROVA

Para a obtenção dos corpos de prova, utilizou-se uma placa de poliamida 6 e outra de poliuretano, ambas com espessura média de 2mm fornecidas pelo laboratório do GMAp (Grupo de Mecânica Aplicada) da UFRGS. A partir dessas placas foram cortados os corpos de prova em formatos retangular com dimensionamento de 2 x 13 x 60 mm, pois, segundo a norma ASTM D4065 (2012) no ensaio DMA, as análises são usualmente realizadas em corpos com esse tipo de formato.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA ABSORÇÃO DE UMIDADE E CONDICIONAMENTO DAS AMOSTRAS

Segundo a norma ASTM D618 (2013), após a obtenção as amostras foram secas, condicionando-as em um forno com temperatura de 50°C durante 24 horas, como pode ser visto na Fig 3.

Figura 3 – Amostras condicionadas no Forno à 50°C



Subsequentemente, de acordo com a norma, as amostras foram resfriadas em um dessecador a vácuo, com dessecante de sílica-gel. Essas duas medidas tem como objetivo retirar a quantidade de água contida nos polímeros antes do procedimento experimental.

Após essas etapas, amostras de cada material foram pesadas com a utilização de uma balança digital com resolução de 0,01 mg, como apresentado na figura 6, para então, serem submergidas em água desmineralizadas à temperatura ambiente de 23° C.

A partir de então, periodicamente cinco amostras de poliuretano e quatro amostras de poliamida 6 foram retiradas da solução na qual estavam submersas, secadas com papel, pesadas e retornadas para o recipiente, com esse procedimento conseguiu-se identificar o ponto de saturação bem como a curva que representava o comportamento da absorção de água pelos dois materiais.

Uma vez finalizada a etapa de caracterização do mecanismo de absorção e ponto de saturação dos materiais, novos corpos de prova foram submetidos ao mesmo processo de condicionamento acima citado, e então submergidos em água pelo tempo necessário a fim de serem utilizados em três pontos diferentes de interesse de absorção, sendo eles o inicial ou seco, absorção intermediária e saturado.

4.3 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)

Com o objetivo de analisar o comportamento viscoelástico dos materiais e a influência da temperatura e absorção de água sobre ele, foram realizados ensaios de análise dinâmico-mecânica (DMA). O teste oferece a caracterização mecânica do material em função da resposta dada por uma varredura de frequências, no presente estudo foram selecionadas as frequências de 0.1, 1, 10 e 100 Hz. Para a realização dos ensaios, foi utilizado o equipamento TA ElectroForce® 3200 Serie III que está representado na Figura 4.

Figura 4 - TA ElectroForce® 3200 Serie III



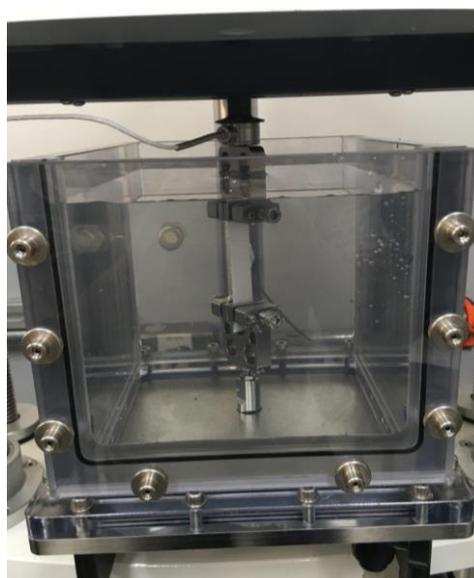
Para fins de calibração do controle da máquina, um corpo de prova que não havia sido testado anteriormente foi utilizado seguindo as instruções do manual. Após a calibração foram realizados ensaios com novos corpos de prova com a finalidade de ajustar os parâmetros a serem utilizados no experimento. Os parâmetros selecionados, através do controle de deslocamento, foram deslocamento médio de 0,08 mm com amplitude dinâmica de 0,04 mm, antes de cada aplicação

do ensaio foi determinado um tempo de espera de 120 segundos com a intenção de mitigar a influência da carga anterior na resposta obtida.

Foram determinadas cinco diferentes condições de ensaio para cada material (Apêndice A), é importante ressaltar que visando uma maior confiabilidade dos resultados cada uma das condições de ensaio foi repetida ao menos cinco vezes.

Para os ensaios com amostras secas foram realizados ensaios apenas a temperatura ambiente, para isso houve um controle de temperatura no laboratório para que o mesmo se encontrasse em 23°C. Enquanto isso, para os ensaios com amostras com absorção intermediária e saturada, foi necessária a utilização do acessório do banho, que permite manter a amostra submersa durante o ensaio, assim, evitando uma eventual perda de água absorvida durante o ensaio, bem como permitindo manter um controle de temperatura dentro da redoma. Esses ensaios foram realizados em duas temperaturas diferentes, sendo a primeira a mesma dos ensaios anteriores, controlando a temperatura da sala à 23°C e a segunda utilizando o controle de temperatura do acessório e mantendo a temperatura em 35°C. Com a finalidade de identificar caso houvesse alteração na quantidade de água absorvida pelos materiais ao longo do ensaio, as amostras eram pesadas antes e depois de serem ensaiadas. Figura 5 mostra o corpo de prova condicionado dentro do banho.

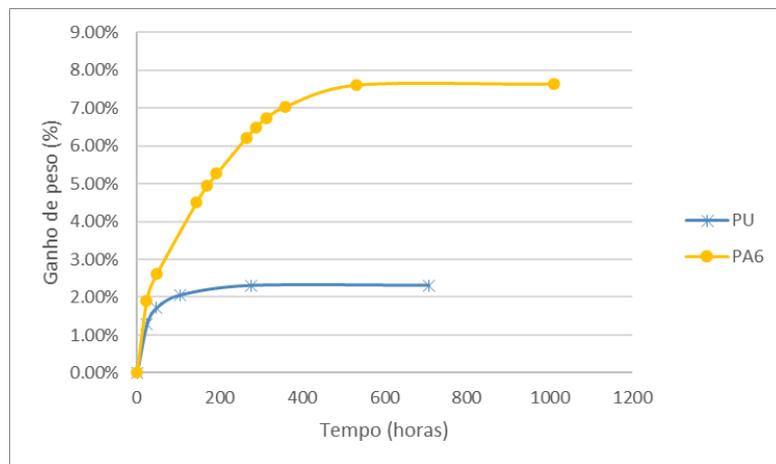
Figura 5 - Corpo de prova condicionado dentro do acessório do banho do TA ElectroForce®
3200 Serie III



5. RESULTADOS

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA ABSORÇÃO DE ÁGUA

Uma vez finalizado o processo de caracterização do comportamento da absorção de água dos materiais os resultados (Apêndice B) têm suas médias mostradas na Figura 6:

Figura 6 – Percentual de peso ganho pela absorção de água pela Poliamida 6 e Poliuretano

Dessa forma identifica-se os pontos de saturação dos materiais no momento em que as curvas de ganho percentual de peso por absorção acabam se estabilizando num patamar horizontal, ainda, segundo a norma ASTM 570-98 (2018), para corpos de prova com a espessura de 2 mm é esperado que o tempo de saturação da poliamida 6 seja de 400 horas, o que se aproxima do resultado apresentado no procedimento. Já o Poliuretano levou aproximadamente 240 horas para atingir seu ponto de saturação. Baseando-se na curva da Figura 9 e na norma ASTM 570-98 (2018) foram selecionados os parâmetros apresentados na Tabela 1 para determinar o tempo ao qual as amostras foram mantidas em submersão na água antes da realização dos ensaios:

Tabela 1 – Tempo (h) para as amostras atingirem os pontos de interesse de absorção de água

Material	Tempo para absorção intermediária	Tempo para saturação
Poliamida 6	144 horas	400 horas
Poliuretano	24 horas	240 horas

Na Tabela 2 pode-se observar a média de ganho de peso pela absorção de água médio para cada uma das condições de ensaio:

Tabela 2 – Ganho de peso médio das amostras por absorção de água

Condição	Ganho de peso por absorção de água (%)
PA6T1U1	-
PA6T1U2	5.139%
PA6T1U3	8.268%
PA6T2U2	5.325%
PA6T2U3	8.336%
PUT1U1	-
PUT1U2	1.3759%
PUT1U3	2.2730%
PUT2U2	1.4539%
PUT2U3	2.3079%

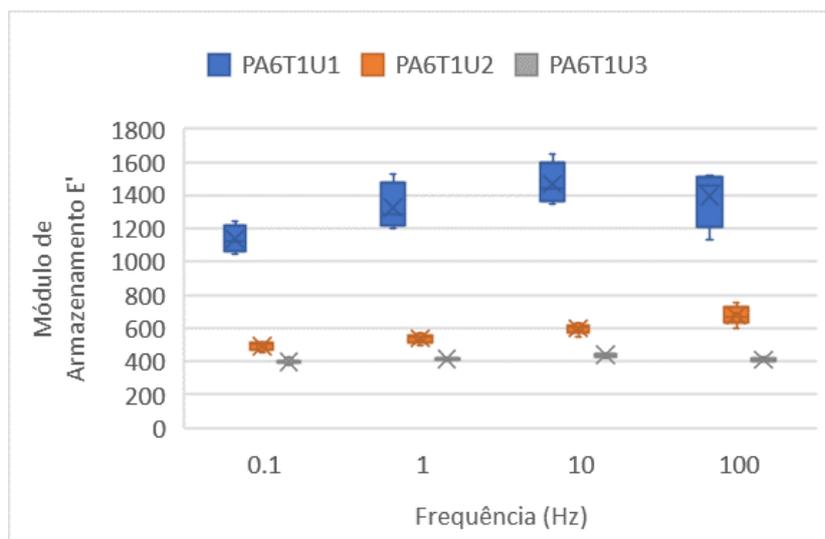
5.2 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA

Uma vez que o ensaio DMA foi concluído, obteve-se as três variáveis resultado, módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e o fator de dissipação (δ), para cada uma das condições estabelecidas. Tendo em vista que foram realizados 5 ensaios para cada condição estipulada de ensaio, uma forma efetiva de analisar os resultados seria através da análise gráfica. Dessa forma pode-se identificar as diferenças que tanto a absorção de água e a temperatura têm em cada um dos materiais. Para a análise gráfica foi escolhido os gráficos *boxplot*, neste tipo de gráficos temos a mediana representado no meio de uma caixa retangular, acima e abaixo da mediana está representado o intervalo interquartil (onde 50% mediano dos resultados aparece), fora dessa caixa encontram-se as linhas que determinam o limite superior e o inferior dos resultados obtidos.

5.2.1 POLIAMIDA 6 (NYLON ®)

Para a poliamida 6 o resultado da análise do módulo de armazenamento para os três diferentes níveis de absorção pode ser visto na Figura 7:

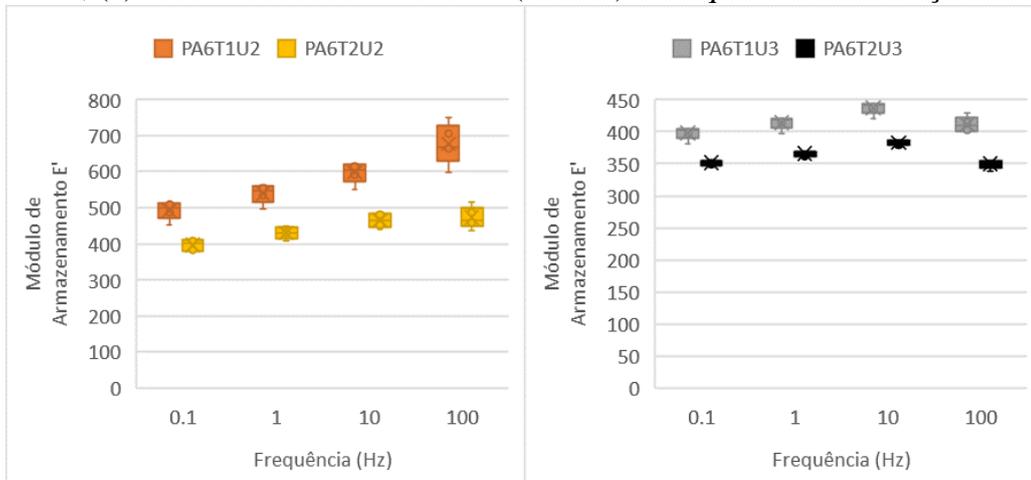
Figura 7 – Módulo de Armazenamento (N/mm^2) x Frequência (Hz)



Pode-se identificar claramente que há uma influência importante da absorção de água nessa resposta quando observamos a grande queda no módulo de armazenamento da condição seca para a intermediária, ainda há uma segunda queda da absorção intermediária para a condição de saturação, essa com menor intensidade, o que caracteriza um comportamento não linear com a absorção de água.

Utilizando o mesmo módulo de armazenamento, agora para uma análise da influência de temperatura no material, tem-se os resultados apresentados nas Figura 8(a) e 8(b).

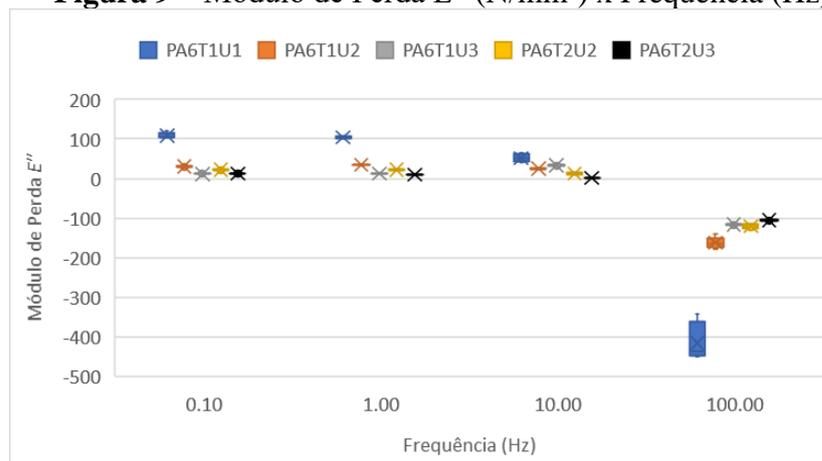
Figura 8 – (a) Módulo de Armazenamento (N/mm^2) x Frequência em condição de absorção intermediária; (b) Módulo de Armazenamento (N/mm^2) x Frequência em condição de saturação



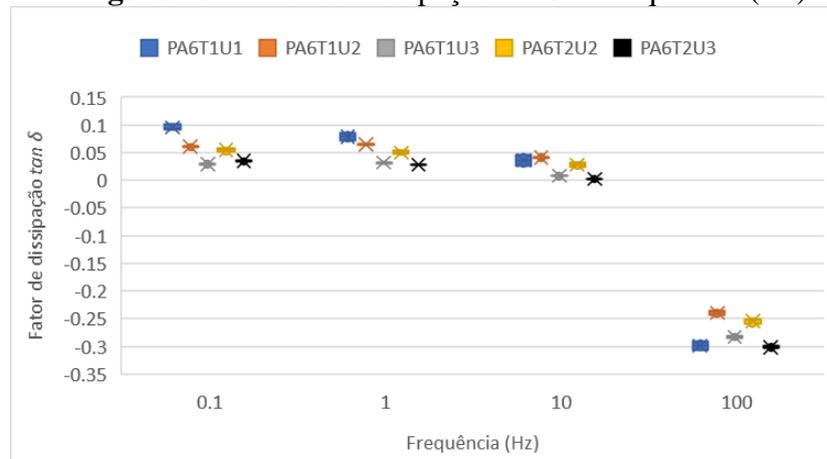
Analisando os gráficos das Fig. 9(a) e 9(b), pode-se notar uma queda no módulo de armazenamento quando alteramos a temperatura do ensaio de $23^{\circ}C$ para $35^{\circ}C$, mesmo tendo em vista que o aumento da temperatura não é de alta magnitude. Vale ressaltar também, que apenas os ensaios PA6T1U2 apresentaram um módulo E' maior para a frequência de 100 Hz, enquanto todos os demais apresentaram quedas da média para essa frequência.

Com relação ao módulo de perda (E'') a influência das diferentes condições de ensaio é menor, porém é possível identificar que há uma diferença da condição inicial (T1U1) ainda que essa diferença não seja tão significativa para as frequências mais baixas, sendo mais representativa para a frequência de 100 Hz, que trouxe resultados negativos, diferente do que visto em trabalhos com metodologia semelhante, como pode ser visto na Fig. 10.

Figura 9 – Módulo de Perda E'' (N/mm^2) x Frequência (Hz)

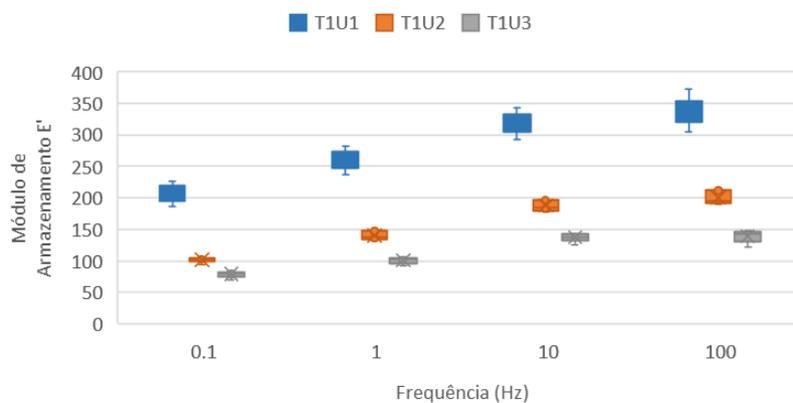


Já quanto ao fator de dissipação ($\tan \delta$), com os resultados obtidos não fica claro que há uma influência consideravelmente importante causada pelas distintas condições impostas nos ensaios, no entanto, para as condições diferente de T1U1, é identificado um padrão de comportamento nos resultados obtidos, como pode ser visto na Fig. 10.

Figura 10 – Fator de dissipação $\tan \delta$ x Frequência (Hz)

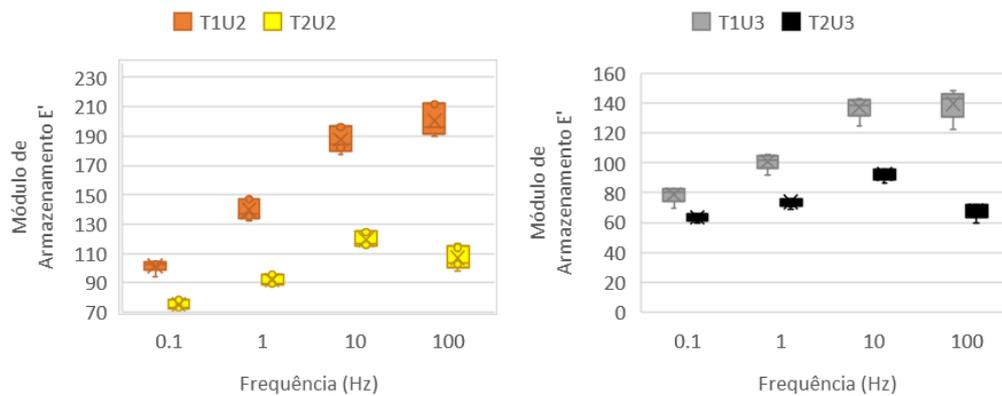
5.2.2 POLIURETANO

Para o poliuretano, percebe-se que houve uma absorção de água em menor quantidade que para o *nylon*, no entanto o comportamento do módulo de armazenamento teve um perfil semelhante, não linear, embora quantitativamente menor, como é possível notar na Figura 11.

Figura 11 - Módulo de Armazenamento E' (N/mm²) x Frequência (Hz)

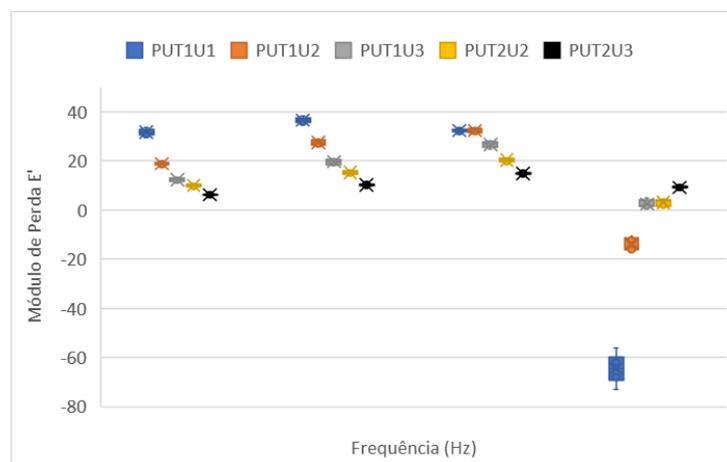
Com relação a variação de temperatura, novamente pode-se perceber um perfil semelhante ao encontrado na poliamida 6, até mesmo com o aumento no módulo de armazenamento para a frequência de 100 Hz em comparação às demais frequências e condições de ensaio, se repetindo para a condição PUT1U2 como pode ser visto nas Figuras 12(a) e 12(b).

Figura 12 - (a) Módulo de Armazenamento(N/mm^2) x Frequência em condição de absorção intermediária; (b) Módulo de Armazenamento (N/mm^2) x Frequência em condição de saturação

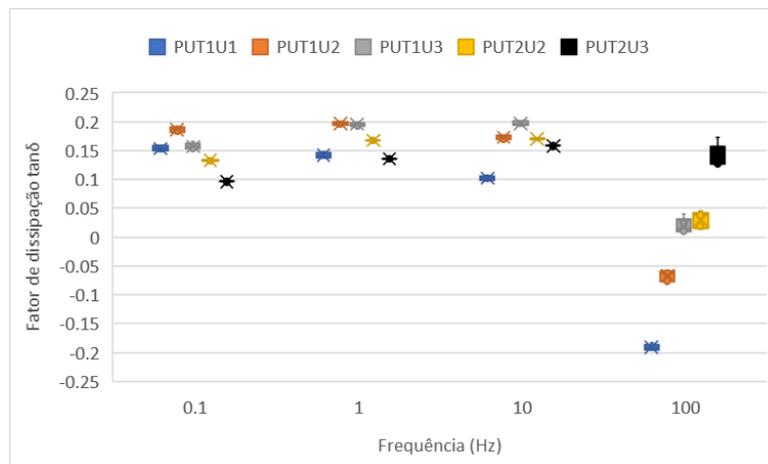


Quanto ao módulo de perda, para o poliuretano é visível que a temperatura teve uma influência mais importante que o impacto causado pela absorção de água, tendo uma queda quase linear nos resultados, com exceção da frequência de 100Hz, que novamente trouxe resultados negativos como resultado para essa variável, como pode-se identificar na Fig. 13.

Figura 13 – Módulo de Perda E'' (N/mm^2) x Frequência (Hz)



Tendo em vista o fator de dissipação, para o poliuretano, encontrou-se um comportamento mais distinto, uma vez que foi possível identificar um aumento dessa variável conforme as amostras eram submetidas às condições de maior absorção de água ou aumento de temperatura para a frequência de 10Hz, porém é importante ressaltar que como a diferença entre os resultados amostrais, não é possível concluir que esse efeito é resposta direta por essas mudanças ou se é influência externa durante o ensaio. A Figura 14 mostra o fator de dissipação.

Figura 14 – Fator de dissipação $\tan\delta$ x Frequência (Hz)

6. CONCLUSÃO

Tendo como finalizado o presente trabalho onde foram analisadas a influência da absorção de água e da variação da temperatura dentro do comportamento mecânico de dois polímeros sintéticos, a poliamida 6 e o poliuretano, através de uma análise dinâmico-mecânica, pode-se concluir que ambos parâmetros estudados têm atuação dentro da resposta mecânica desses materiais, essa afirmação fica evidenciada quando se avalia as respostas do módulo de armazenamento para as condições ensaiadas, que se relaciona com a rigidez elástica do material.

Tanto a poliamida 6, que teve maior ganho de peso percentual por infiltração de água, quanto o poliuretano tiveram esse parâmetro alterado de forma significativa, seja pela absorção de água onde ambos os materiais tiveram quedas de alta magnitude se tem a análise comparativa das duas situações de absorção ensaiadas *versus* a situação considerada inicial, ou seja, seca. Acrescenta-se que o módulo de armazenamento também sofreu uma variação considerável quando analisados os resultados para as diferentes temperaturas de experimento e níveis de absorção próximo, dessa forma, tem-se uma sugestão muito forte que a variação desse indicador altera o comportamento mecânico dos materiais, ainda mais se for levado em conta que a magnitude da variação de temperatura pode ser considerada baixa.

Além do módulo de armazenamento, o módulo de perda também teve mudanças no comportamento ao longo dos ensaios, ficando mais evidenciado no poliuretano, onde tivemos uma maior influência da temperatura que da absorção, que na poliamida 6. Já o fator de dissipação foi a variável avaliada que trouxe menores alterações comparando as condições ensaiadas com a inicial, ainda que seja relevante mencionar que o poliuretano teve seu fator elevado frente as condições impostas.

Os resultados obtidos demonstram a necessidade de realizar mais estudos que visem caracterizar estes materiais em condições ambientais próximas a aplicação. Estes dados também podem ser úteis para caracterizações de modelos numéricos que venham a prever o comportamento de polímeros submetidos a variações de temperatura e umidade, como o poliuretano como elemento com função estrutural em *risers*.

Por fim, conclui-se que os materiais sintéticos, tais quais os polímeros estudados, são uma classe de material complexa e com um espaço considerável para estudo, tendo em vista que são materiais considerados novos, possuem uma vasta gama de utilizações e ainda não possuem seus fenômenos estressados pela academia.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. **D 570-98: Standard Test Method for Water Absorption of Plastics**. West Conshohocken. 2018.
- AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. **D 618-13: Standard Practice for Conditioning Plastics for Testing**. West Conshohocken. 2013.
- BRINSON, H. F.; BRINSON, L. C. **Polymer Engineering Science and Viscoelasticity: An Introduction**. Springer US, 2015.
- CALLISTER, W. D. J.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: An Introduction**, 8th Edition. Wiley, 2009.
- CASAGRANDA, L. **Estudo do efeito da absorção de água sobre o comportamento viscoelástico do polímero poliamida 6**. 2019.
- DUDA, J.M. ZIELINSKI. **Diffusion in Polymers**. Ch. 3, Marcel Dekker, New York, 1996.
- FAN, X. **Mechanics of Moisture for Polymers: Fundamental Concepts and Model Study**. 9th. Int. Conf. on Thermal, Mechanical and Multiphysics Simulation and Experiments in Micro-Electronics and Micro-Systems, EuroSimE. 2008. p. 1-14.
- FERRY, J. D. **Viscoelastic Properties of Polymers**. John Wiley & Sons, 1980.
- HECKLER, C E B. **Caracterização De Materiais Termoplásticos: Projeto De Dispositivo E Metodologia De Ensaio Para Teste Arcan Modificado**. 2016.
- KANTESH, B.; VIVEK, V.; ARVIND AGARWAL, R. PHYSICAL, THERMAL, AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMERS. In: SOCIETY, T. A. C. **Biosurfaces: A Materials Science and Engineering Perspective**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2015.
- MENARD, K. P. **Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction**. CRC Press, 2002.
- WARD, I. M.; SWEENEY, J. **An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers**. John Wiley & Sons, 2012.
- YANG, B; HUANG, W M; LI, C; LEE, C M; LI, L. **On The Effects of Moisture in a Polyurethane Shape Memory Polymer**. Smart Materials and Structures, v. 13, n. 1, p. 191, 2003.
- YU, Ya-Jen et al. **The effect of moisture absorption on the physical properties of polyurethane shape memory polymer foams**. Smart Materials and Structures, v. 20, n. 8, p. 085010, 2011.

8. APÊNDICES

APÊNDICE A – Condições de Ensaio com suas respectivas Nomenclaturas

Nomenclatura	Material	Nível de Absorção de Água (Em ganho de porcentagem de peso)	Temperatura
PA6T1U1	Poliamida 6	Seco	23°C
PA6T1U2	Poliamida 6	Intermediário	23°C
PA6T1U3	Poliamida 6	Saturado	23°C
PA6T2U2	Poliamida 6	Intermediário	35°C
PA6T2U3	Poliamida 6	Saturado	35°C
PUT1U1	Poliuretano	Seco	23°C
PUT1U2	Poliuretano	Intermediário	23°C
PUT1U3	Poliuretano	Saturado	23°C
PUT2U2	Poliuretano	Intermediário	35°C
PUT2U3	Poliuretano	Saturado	35°C

APÊNDICE B – Níveis de Absorção de água das amostras

Tempo (h)	Ganho de Peso percentual				
	POLIAMIDA 6				
	CP4	CP3	CP2	CP1	
0	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%	
23	2.041%	1.859%	1.866%	1.871%	
48	2.593%	2.611%	2.611%	2.641%	
144	4.422%	4.531%	4.504%	4.561%	
169	4.863%	4.945%	4.934%	5.006%	
193	5.138%	5.288%	5.258%	5.362%	
265	6.061%	6.241%	6.191%	6.368%	
289	6.323%	6.547%	6.468%	6.622%	
313	6.519%	6.784%	6.690%	6.951%	
361	6.765%	7.121%	6.990%	7.289%	
532	7.267%	7.767%	7.568%	7.822%	
1012	7.271%	7.735%	7.547%	7.966%	
	POLIURETANO				
	cp1	cp2	cp3	cp4	cp5
0	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%	0.000%
24	1.276%	1.252%	1.308%	1.232%	1.359%
48	1.720%	1.705%	1.743%	1.668%	1.777%
106	2.083%	2.054%	2.052%	2.004%	2.103%
277	2.314%	2.290%	2.319%	2.314%	2.318%
709	2.307%	2.321%	2.319%	2.296%	2.318%