

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

**EFEITO DA ABSORÇÃO DE ÁGUA NO COMPORTAMENTO DA TENSÃO DE
RELAXAMENTO DO POLÍMERO POLIAMIDA**

por

INÁCIO ARAIS LOPES

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, abril de 2023

CIP - Catalogação na Publicação

Lopes, Inácio Arais
Efeito da Absorção de Água no Comportamento da
Tensão de Relaxamento do Polímero Poliamida / Inácio
Arais Lopes. -- 2023.
22 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, 2023.

1. Polímeros. 2. Poliamida. 3. Viscoelasticidade.
4. Absorção de água. 5. Ensaio de relaxação. I.
Vassoler, Jakson Manfredini, orient. II. Título.

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

INÁCIO ARAIS LOPES

**EFEITO DA ABSORÇÃO DE ÁGUA NO COMPORTAMENTO DA TENSÃO DE
RELAXAMENTO DO POLÍMERO POLIAMIDA**

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. Cirilo Seppi Bresolin
Coordenador do Curso de Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Mecânica dos Sólidos

Orientador: Prof. Jakson Manfredini Vassoler

Comissão de Avaliação:

Prof. Jakson Manfredini Vassoler (Presidente)

Prof. Ignacio Iturrioz

Prof. Rogério José Marczak

Porto Alegre, abril de 2023

Arais Lopes, Inácio. **Efeito da absorção de água no comportamento da tensão de relaxamento do polímero poliamida**. 2023. 22 p. Monografia de Trabalho de Conclusão do Curso em Engenharia Mecânica – Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2023.

RESUMO

Polímeros apresentam muita versatilidade para fabricação e possuem relativo baixo custo, gerando muito interesse do mercado. Porém, possuem difícil caracterização, são facilmente afetados por condições ambientais e podem apresentar comportamento viscoelástico, o que dificulta muito sua condição de projeto. Este trabalho tem por objetivo contribuir na linha de pesquisa de uma série de estudos sobre efeitos da absorção de água em polímeros, realizando o estudo experimental de efeitos viscosos no domínio do tempo, através de ensaios de relaxação. Para tanto, foram preparados corpos de prova de poliamida com diferentes níveis de absorção de água e estes foram submetidos à ensaios de relaxação de 5 horas. Foi possível observar comportamentos muito diferentes entre os grupos de amostras. As amostras secas apresentaram uma relaxação de tensões superior ~~às~~ amostras com absorção de água. Foi observado também um aumento de rigidez ao longo do ensaio de 5h, indicando que mesmo para pequenas mudanças de massa de água absorvida ao longo do ensaio, pode haver mudança de comportamento de viscoelasticidade. Por fim, este estudo demonstrou que materiais poliméricos estão sujeitos a grande sensibilidade no comportamento viscoelástico, mesmo no domínio do tempo.

PALAVRAS-CHAVE: Polímero; Poliamida 6; Ensaio de relaxação; Viscoelasticidade; Absorção de água.

Arais Lopes, Inácio. *Effect of water absorption on the relaxation tension behavior of polyamide polymer*. 2023. 22 p. *Mechanical Engineering End of Course Monography – Mechanical Engineering degree, The Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2023.*

ABSTRACT

Polymers are very versatile to manufacture and relatively inexpensive, generating high market's interest. However, its characterization is difficult, environmental conditions can easily affect it, and it may exhibit viscoelastic behavior, which makes its design usage very difficult. This study aims to contribute to the line of research of a series of studies on the effects of water absorption in polymers, performing the experimental study of viscous effects in the time domain, through relaxation tests. For this, polyamide specimens with different levels of water absorption were prepared and subjected to 5 hour relaxation tests. It was possible to observe very different behavior between the groups of samples. The dry samples showed a higher stress relaxation than the samples with water absorption. An increase in stiffness over the 5-hour test was also observed, indicating that even for small changes in the water mass absorbed over the test, there can be a change in viscoelasticity behavior. Finally, this study demonstrated that polymeric materials are subjected to great sensitivity in viscoelastic behavior, even in the time domain.

KEYWORDS: *Polymer; Polyamide 6; Relaxation test; Viscoelasticity; Water absorption.*

NOMENCLATURA

Símbolos

D

C

G

q_i

γ_i

Descrição

Coefficiente de difusão

Concentração penetrante

Módulo de Cisalhamento

Força conjugada

Módulo relativo de relaxação

Símbolos gregos

σ

ε

η

Descrição

Tensão

Deformação

Coefficiente de Viscosidade

Abreviaturas

GMAP

DMA

LDPE

LLDPE

HDPE

UHDPE

PVC

ABS

PS

Grupo de Mecânica Aplicada

ensaios dinâmico-mecânicos

low density polyethylene

linear low density polyethylene

high density polyethylene

ultra high density polyethylene

ultra high density polyethylene

Acrylonitrile-butadiene-styrene

Polystyrene

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
2.	OBJETIVO	1
3.	POLÍMEROS	2
3.1.	ORGANIZAÇÃO ESTRUTURAL	2
3.2.	ABSORÇÃO DE ÁGUA.....	3
4.	VISCOELASTICIDADE.....	4
4.1.	TENSÃO DE RELAXAMENTO	5
5.	METODOLOGIA.....	6
5.1.	OBTENÇÃO E PREPARO DAS AMOSTRAS	6
5.1.1.	AMOSTRAS SECAS	7
5.1.2.	AMOSTRAS COM ABSORÇÃO DE ÁGUA	7
5.2.	ENSAIO DE RELAXAÇÃO	8
5.3.	HISTÓRICO DE ABSORÇÃO DE ÁGUA	10
6.	RESULTADOS	10
6.1.	ABORÇÃO DE ÁGUA DOS CORPOS DE PROVA	10
6.2.2.	AMOSTRAS INTERMEDIÁRIAS.....	11
6.2.3.	AMOSTRAS SATURADAS.....	12
6.2.4.	COMPARAÇÃO ENTRE CONDIÇÕES DE SATURAÇÃO.....	13
7.	CONCLUSÃO.....	15
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	16

1. INTRODUÇÃO

Materiais poliméricos apresentam uma grande variedade de aplicações. Segundo Brinson (2008), nos últimos anos, os polímeros se tornaram uma boa escolha como material estrutural de engenharia, devido ao baixo preço, facilidade de síntese, leveza, resistência à corrosão, entre outras vantagens. Isso leva a uma melhor eficiência tanto na etapa de projeto quanto de fabricação de componentes.

Esta versatilidade é de grande interesse para diversos setores da indústria, porém, a compreensão do comportamento destes materiais vem com diversos desafios. Os polímeros podem apresentar comportamento elástico não-linear, sensibilidade à taxa de deformação, plasticidade, a condição ambiental de operação, e outras características que fazem necessária a realização de ensaios para entender seus limites, além de estudos numéricos para modelagem destes materiais e utilização em projeto, principalmente para finalidades estruturais.

Além de todos os desafios inerentes da natureza dos materiais poliméricos em condições ideais, ainda deve-se considerar sua resposta com a variação das condições ambientais de operação relacionadas a temperatura, raios solares e umidade. Segundo Ward (2004), a temperaturas suficientemente baixas, um polímero elastomérico se comporta como um plástico vítreo, e se quebrará sob condições de impacto; correspondentemente, um plástico vítreo se comportará como um polímero elastomérico a uma temperatura suficientemente alta (WARD; SWEENEY, 2004).

Outra condição que deve ser considerada é a umidade do ambiente, e a quantidade de água absorvida pela estrutura do componente. Neste tópico, a literatura ainda apresenta muitos espaços para desenvolvimento, uma vez que não há muitos estudos direcionados a compreender o comportamento de um material polimérico com diferentes níveis de absorção de água. Esta área carece de mais avanços, tanto do ponto de vista numérico com modelos de material, bem como de observações experimentais que fornecem informações para o desenvolvimento de modelos e validações. Qualquer aplicação estrutural de materiais poliméricos, que esteja sujeita a mudanças de umidade durante sua funcionalidade, necessita levar em consideração sua mudança de comportamento mecânico visto condição do ambiente.

Dentro deste escopo, existe uma linha de trabalhos desenvolvidos no GMA~~P~~P (UFRGS) que procura compreender melhor e modelar mecanicamente o impacto da absorção de umidade pela estrutura polimérica. Desenvolvimentos anteriores, realizados por Jost (2020) e Casagrande (2020), avaliaram amostras com ensaios dinâmico-mecânicos (DMA) com respostas no domínio da frequência, e puderam quantificar e comparar o efeito da absorção de água para estas condições, além de possibilitar o estudo de modelos numéricos que descrevem o fenômeno, como em Silva (2021) e em Pescador (2021). A linha de estudo no domínio da frequência é extremamente útil a aplicações dinâmicas, porém aplicações quase estáticas também podem requer observações experimentais diferentes. Ainda não foram realizados estudos experimentais no referido grupo com resultados no domínio do tempo. Segundo os trabalhos numérico-experimentais realizados no domínio da frequência, pode-se relacionar a absorção de água diretamente com o comportamento viscoelástico, que pode ser obtido por ensaios de fluência ou relaxação.

2. OBJETIVO

Dentro do contexto apresentado, este trabalho busca contribuir na linha de pesquisa de absorção de água em polímeros, através de um estudo experimental do comportamento mecânico, no domínio do tempo, para diferentes níveis de absorção de água. Para isto, pretende-

se realizar ensaios de relaxação para entender e quantificar o impacto de diferentes níveis de umidade absorvida por um polímero.

O resultado pode ser auxiliar para desenvolvimento de modelos numéricos e uma melhor precisão no projeto de componentes destes materiais, levando em conta os seus comportamentos viscoelásticos, somados a situações de elevados índices de umidade.

3. POLÍMEROS

Os polímeros são compostos de origem natural ou sintética, caracterizados por longas cadeias de átomos unidos por ligações covalentes, cada cadeia formada pela repetição de unidades menores, os chamados monômeros (LENI AKCELRUD, 2007). A estrutura molecular de um polímero sintético é semelhante à das plantas e animais.

Muitos materiais encontrados na natureza são polímeros, como seda, borracha e celulose. Entretanto, a maioria dos polímeros com aplicações de engenharia são sintéticos e sua síntese é planejada para um fim específico, utilizando-se da maneira mais eficiente de suas propriedades (BRINSON, 2008).

3.1. ORGANIZAÇÃO ESTRUTURAL

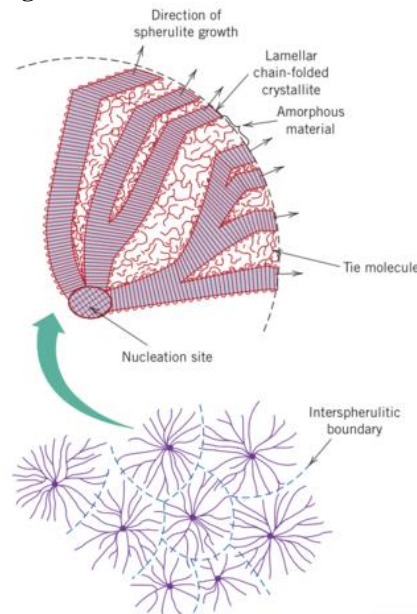
Os polímeros são geralmente divididos em grandes grupos, onde se destacam os termoplásticos e os termofixos. Termoplásticos possuem estas já mencionadas longas cadeias moleculares e apenas ligações secundárias entre elas, essa configuração permite que sejam fundidos e moldados. Em geral termoplásticos são mais fáceis de produzir e custam menos que termofixos (WARD; SWEENEY, 2004).

Os polímeros termofixos possuem características particulares. Nestes, é possível realizar ligações cruzadas (ou *cross link*) entre as cadeias moleculares, o processo de reticulação. Para muitos polímeros, este processo, normalmente ativado por aquecimento, progressivamente aumenta o número de ligações cruzadas e eventualmente dá origem à polímeros termofixos, que não podem mais ser fundidos com aumento de temperatura. Portanto, estes materiais não são recicláveis e não podem ser reutilizados. Em geral, são utilizados por sua alta estabilidade dimensional e térmica, podem ser aplicados para isolamento térmico e elétrico, e possuem alta resistência mecânica. Exemplos de termofixos são as baquelites e resinas epóxi (WARD; SWEENEY, 2004).

Os termoplásticos, por sua vez, podem ser amorfos ou cristalinos (isto é, apresentam algum grau de cristalinidade - organização periódica --, muito menor que os dos metais, por exemplo), a cristalinidade faz com que haja maior proximidade entre as cadeias moleculares, e isso, além de aumentar a densidade do polímero, aumenta a dureza do material, eleva a resistência ao desgaste e à corrosão, e diminui sua fluência.

Os termoplásticos amorfos são caracterizados por não apresentar nenhuma estrutura molecular regular. Alguns exemplos são: o PVC (*ultra high density polyethylene*), o ABS (Acrylonitrile-butadiene-styrene) e o PS (*Polystyrene*) (BRINSON, 2008). Já os termoplásticos podem se organizar em diferentes graus de cristalinidade (semicristalinos), tendo fases amorfas e cristalinas na sua organização, como apresentado na Figura 1.

Figura 1 – Polímero semicristalino.



Fonte: CALLISTER, 2009.

O polietileno é um exemplo de termoplástico que se encontra em diferentes graus de cristalinidade, caso do LDPE (*low density polyethylene*) e LLDPE (*linear low density polyethylene*), que são considerados semicristalinos, enquanto o HDPE (*high density polyethylene*) e o UHDPE (*ultra high density polyethylene*) são considerados altamente cristalinos. Alguns outros termoplásticos cristalinos são os acetatos, poliésteres, e o material de interesse deste estudo, a poliamida.

Quando o polímero passa pelos processos de relaxação e plastificação, ao aquecer e resfriar, há o surgimento de volumes livres internos. Estes espaços são onde se acredita que fica mais de 90% da água, quando absorvida pelo material (ZIELINSKI, 1996). Água também pode ficar presa ao longo da cadeia polimérica devido a interações físicas e químicas (FAN, 2008).

Os espaços vazios (volumes livres) dão liberdade às cadeias para se movimentarem, o que explica em parte o fenômeno viscoso destes materiais. Este fenômeno, relacionado ao movimento das cadeias, pode modificar ainda mais o comportamento mecânico quando associado à mudança de temperatura, que no seu aumento dá mais liberdade para o movimento, ou a absorção de umidade, que preenche os vazios e também impacta diretamente neste no comportamento viscoelástico.

3.2.ABSORÇÃO DE ÁGUA

Os mecanismos de como ocorre a absorção de água nos polímeros não é tão extenso e claro na literatura. Uma abordagem que pode ser utilizada para estimar o comportamento de absorção é assumir que ele segue a segunda lei de Fick para fenômenos de transporte de massa, como realizado por Alamri (2012), e encontrado por Dhakal (2006), para temperatura ambiente. A seguir, é apresentada a lei de difusão de Fick:

$$\frac{dc}{dt} = D(\nabla^2 C) \quad (1)$$

onde D é o coeficiente de difusão (m²/s), t é tempo (s) e C é a concentração penetrante (kg/m³).

Fan (2008) menciona que existem diferenças na absorção de água no estado líquido e no estado gasoso, que um material à prova de água pode não absorver água no estado líquido, mas pode ser capaz de absorver vapor de água presente no ar atmosférico. Ele também aponta que há diferenças entre a difusão de água na região superficial e no interior do material polimérico.

No seu interior, o mecanismo de difusão da água ocorre conforme a segunda lei de Fick (Equação 3.1), que é amplamente utilizada para descrever a difusão de matéria ou energia em diferentes meios. Entretanto, a difusão na superfície depende bastante das condições de umidade atmosférica e da química do material (FAN, 2008).

4. VISCOELASTICIDADE

A teoria clássica para o comportamento de um sólido elástico define que, para pequenas deformações, ele sempre terá uma relação proporcional de tensão x deformação, independentemente da taxa de deformação. O contrário é tido para a descrição clássica do comportamento de um fluido, em que a tensão será proporcional à taxa de deformação, mas independe diretamente da deformação sofrida (FERRY, 1980).

Em geral, os polímeros sólidos apresentam viscoelasticidade, o que significa que a tensão no material (ou deformação) é uma função do tempo (WARD; SWEENEY, 2004). Segundo Tschoegl (1989), para um material ideal puramente viscoso, a sua resposta à excitação é instantânea, ocorrendo em um tempo irrelevante em comparação ao experimento, e toda energia utilizada para causar a deformação é dissipada em forma de calor.

Já para um sólido ideal puramente elástico, o tempo de rearranjo interno do material é considerado infinito, e toda energia é armazenada, podendo ser liberada com a retirada das forças que geraram a deformação. Porém, para um material viscoelástico, o tempo de reação e adaptação do material é proporcional em grandeza ao tempo do experimento. Como consequência, a relação tensão x deformação não pode ser obtida por uma constante do material, mas sim, por uma função dependente do tempo que considera o histórico da deformação sofrida.

A viscoelasticidade é um fenômeno descrito por um comportamento viscoso e elástico, internos, não mensuráveis diretamente, e que precisam de relações matemáticas com a resposta externa, mensurável diretamente. Para isto, são necessárias definições das grandezas envolvidas.

A equação que representa o comportamento elástico linear de um sólido é dada a seguir:

$$\sigma = E\varepsilon \quad (2)$$

onde σ é a tensão, E é o módulo de elasticidade e ε é a deformação do material. Esta relação é representada pelo comportamento de uma mola elástica. Para este caso, com E sendo uma constante, a relação tensão x deformação é direta e linear, ou seja, uma mola linear.

O comportamento puramente viscoso, por sua vez, pode ser representado por:

$$\sigma = \eta\dot{\varepsilon} \quad (3)$$

onde σ é a tensão, η é o coeficiente de viscosidade e $\dot{\epsilon}$ é a taxa de deformação. Os valores de tensão são diretamente proporcionais à taxa de deformação. Esta relação é representada pelo comportamento de um amortecedor. Para este caso, com η sendo uma constante, a relação tensão x taxa de deformação é direta e linear, ou seja, um amortecedor linear.

A relação viscoelástica, por sua vez, é formada da combinação de comportamentos mecânicos elásticos e viscosos. Existem diversas tratativas. Para comportamentos viscoelásticos de sólidos, o mais utilizado é o de Maxwell generalizado. O modelo de Maxwell generalizado combina um componente elástico em paralelo com um componente de Maxwell (que é um componente de mola em série com um amortecedor). Assim, é possível caracterizar a viscoelasticidade, caracterizando a elasticidade e a viscosidade do material, através da obtenção dos parâmetros destes modelos mecânicos.

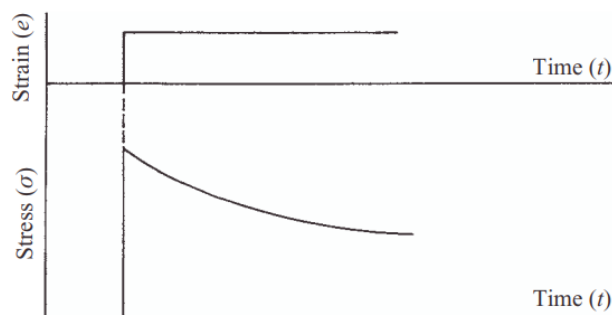
Uma característica interessante dos polímeros é que um polímero individualmente pode apresentar todas as propriedades entre um sólido elástico e um líquido viscoso dependendo da temperatura e o tempo do experimento (WARD; SWEENEY, 2004), bastando usar um modelo e um teste experimental adequado para sua caracterização numérico-experimental.

4.1. TENSÃO DE RELAXAMENTO

Existem diversas formas de observar experimentalmente o fenômeno viscoelástico. Uma delas é o efeito de relaxação. Ao se aplicar uma deformação instantânea em um sólido elástico ideal, será gerada uma tensão finita constante. Entretanto, para um sólido viscoelástico sob as mesmas condições, a tensão será função do tempo. Inicialmente ela será proporcional à deformação, porém, ao longo do tempo, o valor de tensão decairá à uma taxa caracterizada pelo tempo de relaxação.

Para polímeros amorfos lineares sob altas temperaturas, a tensão pode decair até zero (WARD; SWEENEY, 2004). Na Figura 3 são mostrados dois gráficos representando os valores de deformação (acima) e tensão (abaixo) ao longo do tempo. Pode-se ver o decaimento da tensão e sua estabilização em um patamar mais baixo, comportamento este da maioria dos polímeros reais.

Figura 2 - Comportamento idealizado da tensão de relaxamento



Fonte: WARD; SWEENEY, 2004.

Os mecanismos de deformação associados à tensão de relaxamento podem ser relacionados com a longa cadeia molecular estrutural dos polímeros e sua liberdade para movimentar. Com a deformação inicial ocorrendo de forma repentina, a estrutura molecular não tem tempo para acomodá-la tão rapidamente, porém, com a passagem do tempo, as moléculas rotacionam e são descontraídas de uma maneira que não é necessária tanta tensão

para manter o mesmo nível de deformação (BRINSON, 2008). Mudanças de temperatura, ou existência de água entre as macromoléculas podem aumentar a liberdade de movimento.

O ensaio de relaxação é um ensaio amplamente utilizado para caracterizar viscoelasticidade. Uma das formas de representar numericamente fenômenos de viscoelasticidade é através da separação dos efeitos elásticos dos efeitos de relaxação na formulação do problema. Neste caso são utilizadas forças conjugadas q_i , tipo tensão, atribuindo o efeito de relaxação a parâmetros de módulos relativos γ_i . Estes módulos relativos contabilizam a queda percentual de uma tensão considerada puramente elástica σ^0 , necessitando apenas de observações experimentais de queda de tensão para sua caracterização viscosa do problema (ajuste de curvas). A parte elástica, por sua vez, vai caracterizada por ensaios clássicos, determinando a rigidez do problema. Assim, a caracterização viscosa fica a cargo da identificação dos módulos relativos γ_i e dos tempos de relaxação do seguinte problema:

$$\sigma(t) = \sigma^0 - q_i(t) \quad (4)$$

$$\dot{q}_i(t) + \frac{1}{\tau_i} q_i = \frac{\gamma_i}{\tau_i} \sigma^0 \quad (5)$$

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} q_i(t) = 0 \quad (6)$$

Visto que o escopo deste trabalho é puramente experimental da parte viscosa, mais informações sobre a solução numérica deste problema, que é usado para ajustar o modelo e obter os parâmetros do material viscoelástico, podem ser obtidas em SIMO (1997).

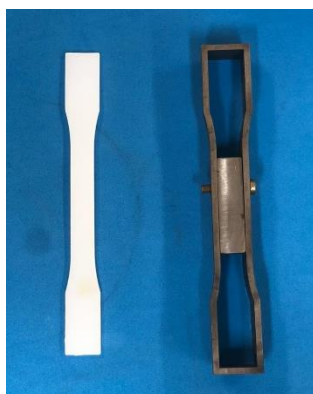
5. METODOLOGIA

Neste trabalho foi desenvolvida uma caracterização experimental do fenômeno de viscoelasticidade para o polímero poliamida 6, em diferentes quantidades de absorção de água. Para isto, foi escolhido o ensaio de relaxação, que pode ser realizado facilmente com uma máquina universal através do deslocamento da garra e mantendo a posição constante. Para isto, primeiramente, foram obtidos os corpos de prova, após, aos mesmos foram adicionadas as condições de umidade, sendo elas: seca, intermediária e saturada. Por fim, estes foram ensaiados e os resultados de queda de tensão ao longo do tempo foram analisados.

5.1. OBTENÇÃO E PREPARO DAS AMOSTRAS

De uma placa de poliamida 6 (Nylon®) de 2mm de espessura foram cortados corpos de prova para ensaio de tração, conforme a Figura 3.

Figura 3 – Corpo de prova de poliamida



Fonte: De autoria própria.

Após, as amostras foram secadas em um forno TCE – N300 SHIMADZU (figura 4) com temperatura de 50°C por 24h, e acondicionadas até o resfriamento em um dessecador à vácuo, com dessecante de sílica-gel, conforme a norma ASTM D570 (1998). Deste momento em diante, as amostras só foram retiradas para serem colocadas na água ou para realização dos testes.

Este armazenamento impede a amostra de readquirir umidade em contato com o ar atmosférico, mantendo a condição próxima à da saída do forno. Com a secagem das amostras foi possível a obtenção de uma condição homogênea entre elas para então se adicionar água na medida desejada.

Figura 4 – Forno em que foram secadas as amostras



Fonte: De autoria própria.

5.1.1. AMOSTRAS SECAS

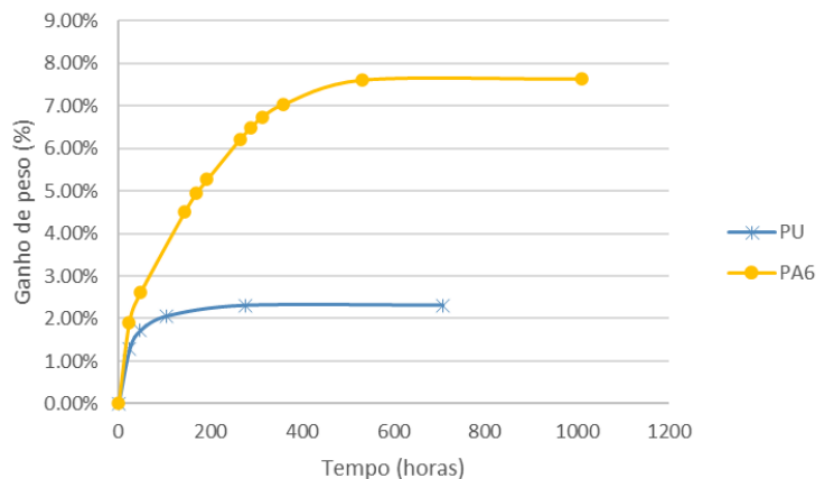
As amostras secas foram obtidas apenas com a secagem no forno por 24h a 50°C e mantidas no dessecador até o momento da realização do teste.

5.1.2. AMOSTRAS COM ABSORÇÃO DE ÁGUA

Para ambas as condições de absorção de água (intermediária e saturada),- amostras em cada condição foram submersos em água, seguindo a curva de saturação da poliamida de Jost (2020), conforme Figura 5. O trabalho de Jost (2020) uso a mesma placa de poliamida para obtenção da curva de saturação.

Na situação saturada, as amostras foram submersas em água desmineralizada à temperatura ambiente por no mínimo 400h (aproximadamente 17 dias). Para condição intermediária (correspondente a 50% da absorção da condição saturada), as amostras secas foram submersas em água desmineralizada à temperatura ambiente por aproximadamente 144h (6 dias) antes da realização dos testes.

Figura 5 - Ganho de massa por absorção de água ao longo do tempo (PA6)



Fonte: Adaptado de Jost, 2020.

5.2. ENSAIO DE RELAXAÇÃO

Os ensaios foram realizados ao longo de 2 semanas, onde foi utilizado sistema de climatização existente para manter as condições de temperatura de laboratório padronizadas. As amostras, preparadas conforme descrito na seção 4.1, foram submetidas à ensaios de relaxação em uma máquina SHIMADZU AG-X plus, indicada na Figura 7, utilizando célula de carga de 1kN e extensômetro de deslocamento tipo clip-gauge.

Figura 6 - SHIMADZU AG-X plus 250kN

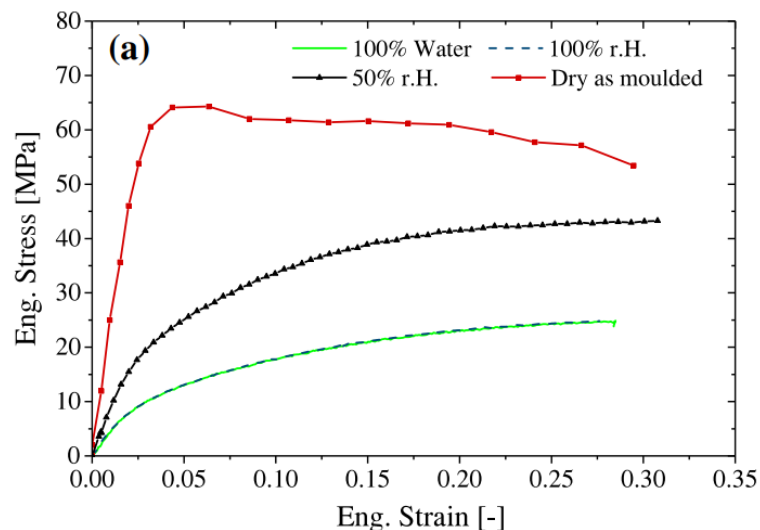


Fonte: De autoria própria.

Para o deslocamento aplicado ao corpo de prova nos testes, se escolheu uma deformação de 1,25%, que representaria uma deformação em região elástica. Este valor foi definido conforme os resultados de Sharma (2019) que demonstram que o material ainda apresenta comportamento elástico nesta região do diagrama “tensão X deformação” para condição seca em um ensaio de tração. Já para as condições intermediária e saturada, é esperada uma zona elástica que possibilita maiores deformações sem ocorrer a plasticidade, conforme indicado no gráfico de curvas de saturação da Figura 7.

As amostras foram submetidas a esta deformação em um tempo de 3s, seguindo a norma ASTM D2990 (2017), e foi mantido por 5h, medindo-se a alteração da força ao longo do tempo. As 5h foram escolhidas de forma que viabilizassem o estudo pois a norma sugere 1000h de ensaio (42 dias).

Figura 7 - Diagrama de tensão x deformação para amostra seca (vermelho), intermediária (preto) e saturada (verde)



Fonte: Adaptado de Sharma, 2019.

Respostas de viscoelasticidade são fortemente dependentes do estado inicial tensões internas do material, podendo levar a resultados diferentes para o valor máximo de tensão (valor do início da relaxação). Nestes casos podem ser necessários pré-condicionamentos com ciclos

de carga ou cargas constantes para minimizar o efeito. Neste trabalho, inicialmente, foi mantida uma força constante de 15N ao longo de 1min sob o corpo de prova. Esta carga visa minimizar o efeito de quaisquer folgas no dispositivo que pudessem interferir nos resultados da aplicação dos 1,25% de deformação, além de reorganizar as cadeias internas das amostras, padronizando-as. Para garantir que a deformação alcançada pelo deslocamento da garra foi igual, foi utilizado um *clip-gauge* no corpo de prova, onde observou-se que este foi perfeitamente atendido.

A obtenção de pontos foi configurada para aumentar o detalhamento próximo do momento de aplicação do deslocamento, coletando valores de força e deslocamento para cada milissegundo durante 5s após o momento da aplicação. Após, os pontos foram obtidos a cada centésimo de segundo por 5min, e depois disso os pontos foram configurados para um a cada minuto, até o final das 5h de teste. Para reportar os valores e fazer as médias das repetições, foram usados os seguintes instantes de tempo, em minutos: 1, 6, 12, 30, 60, 120 e 300, seguindo a sugestão da norma ASTM D2990.

5.3. HISTÓRICO DE ABSORÇÃO DE ÁGUA

Depois de realizados testes pilotos, observou-se que, mesmo em apenas 5h de ensaio, as amostras estão sujeitas a mudança significativa de comportamento mecânico com pequenas variações de absorção de água. Tal efeito não havia sido observado nos ensaios de DMA pois estes ocorriam em apenas alguns segundos, sendo as amostras saturadas e intermediárias estando submersos. Assim, a situação de ensaio de relaxação foi replicada e o peso das amostras na condição de laboratório foram controladas próximas ao local onde ocorreram os testes, e periodicamente pesando-as.

6. RESULTADOS

6.1. ABSORÇÃO DE ÁGUA DOS CORPOS DE PROVA

O primeiro procedimento realizado após a secagem inicial das amostras foi a submersão de parte delas em água. As amostras saturadas foram submergidas por 400h, e alcançaram um valor de 7%, próxima ao valor de 7,7% obtido por Jost (2020). Já para as amostras intermediárias, a absorção foi feita com 144h de submersão, e os valores obtido foram de 4,9%, coerentes com Jost (2020) que foi de 5%.

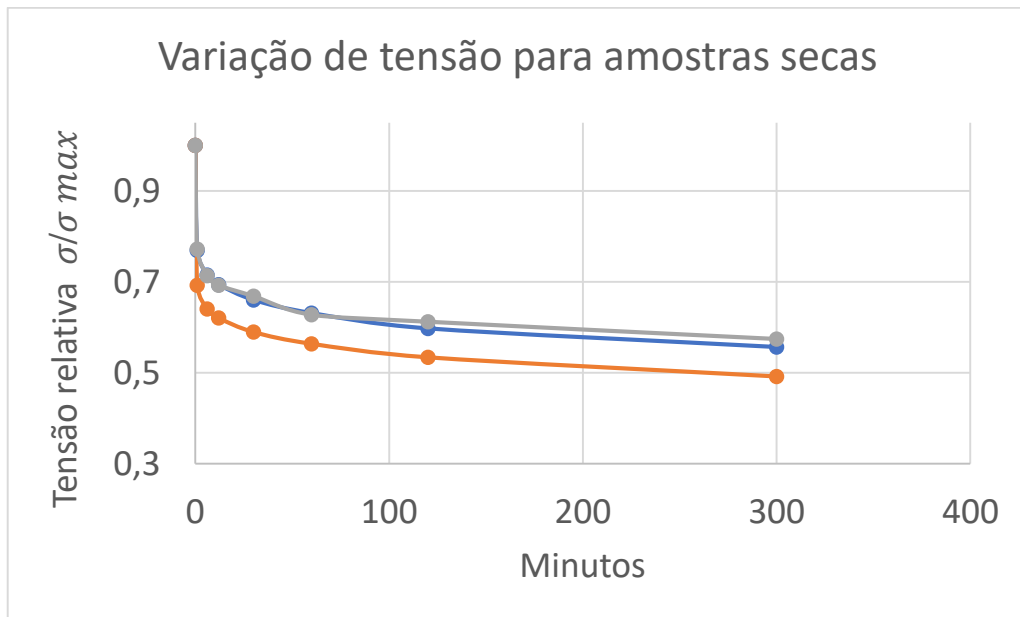
6.2. ENSAIOS DE RELAXAÇÃO

Neste item, primeiramente, serão apresentados os resultados para as amostras secas, as intermediárias e as saturadas. Após, serão apresentadas uma comparação entre as médias para cada comportamento e a comparação direta entre elas.

6.2.1. AMOSTRAS SECAS

Primeiramente, foram conduzidos todos os ensaios das amostras secas buscando menor variabilidade entre os resultados. Estes foram realizados enquanto as amostras submersas estavam saturando. Na Figura 8 pode ser visto o gráfico do comportamento da queda de tensão em relação ao pico durante um período de 5h (300min) para 3 amostras.

Figura 8 - Resultados sobrepostos dos ensaios de relaxação das amostras secas



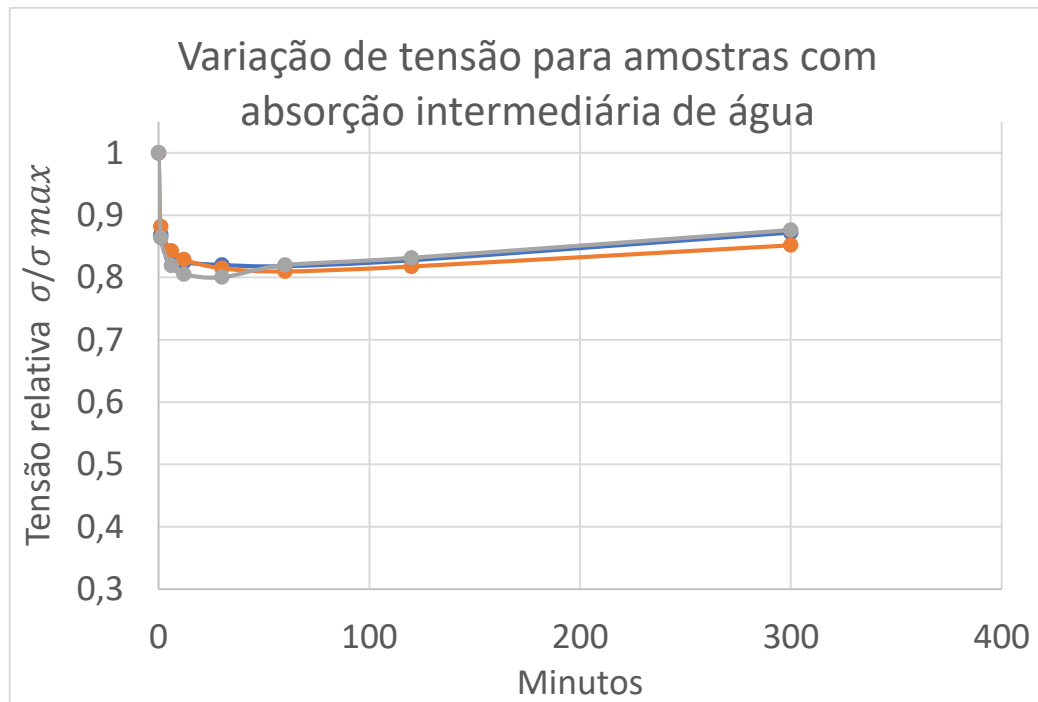
Fonte: De autoria própria.

Para as amostras secas, é possível perceber uma queda de mais de 30% da tensão nos primeiros 30min de ensaio para todas as amostras, e após, uma constante queda que não se estabiliza claramente mesmo após 5h de ensaio.

6.2.2. AMOSTRAS INTERMEDIÁRIAS

Em uma segunda etapa, as amostras intermediárias foram ensaiadas após cada uma das amostras alcançarem individualmente aproximadamente 144h submersa. Esta condição correspondente a 50% de saturação. Os resultados para 3 ensaios podem ser vistos na Figura 9.

Figura 9 - Resultados sobrepostos dos ensaios de relaxação das amostras intermediárias



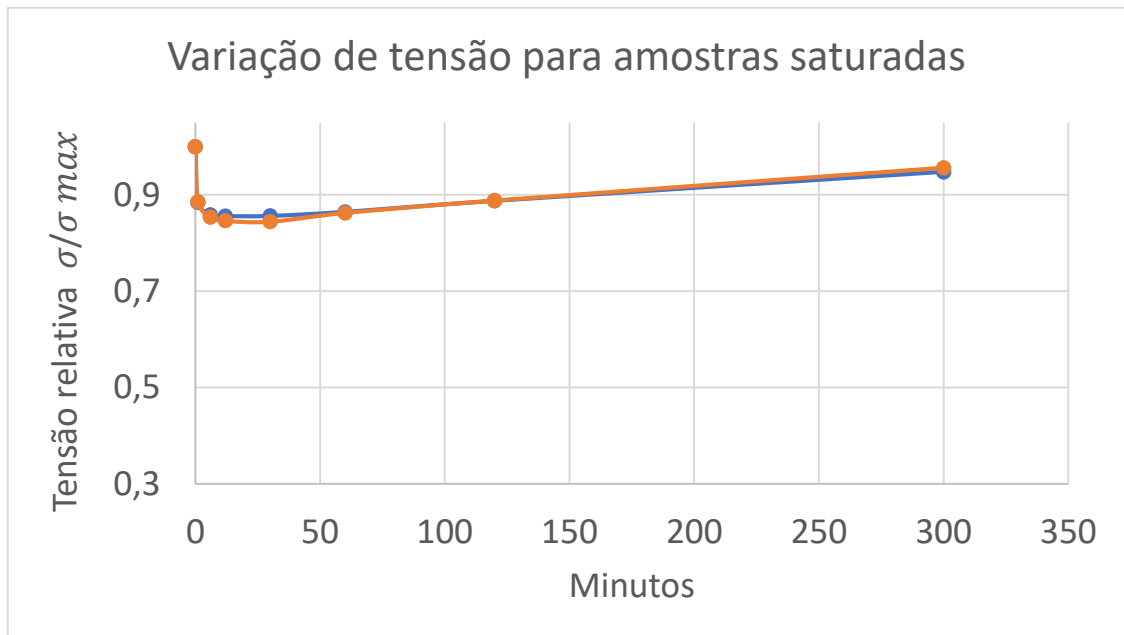
Fonte: De autoria própria.

Para as amostras em condições intermediárias de absorção de água, pôde-se notar um efeito de enrijecimento ao longo do ensaio após 1h de ensaio. A queda de tensão, que em poucos minutos alcança cerca de 17%-20%, aumenta alcançando ao final das 5h do teste um patamar de 10%-15%.

6.2.3. AMOSTRAS SATURADAS

Por fim, as amostras saturadas foram ensaiadas após 400h submersas em água. Visto que estas não absorveriam mais água, algumas tiveram mais tempo submersas em água do que outras, mas sempre respeitando o mínimo de 400h. Nesta condição, apenas os testes de 2 amostras puderam ser aproveitados. Na última tentativa de repetição o resultado apresentou uma mudança abrupta ao longo do ensaio, indicando um fator externo, provavelmente interrupção do funcionamento do climatizador. Os resultados considerados satisfatórios são apresentados no gráfico da Figura 10:

Figura 10 - Resultados sobrepostos dos ensaios de relaxação das amostras saturadas



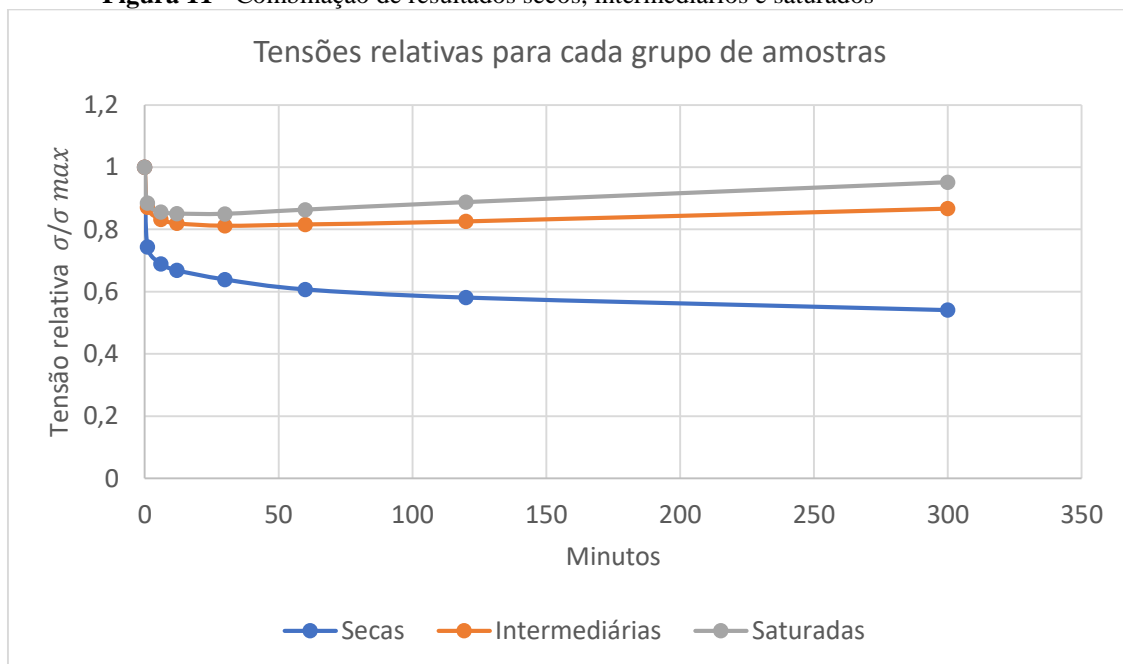
Fonte: De autoria própria.

Como na amostra intermediária, as amostras saturadas tiveram um enrijecimento após 1h hora de ensaio, porém com maior enrijecimento final. No início do ensaio houve uma queda de tensão inicial de 14% a 16%, alcançado uma queda de cerca de 5% pós as 5h de ensaio.

6.2.4. COMPARAÇÃO ENTRE CONDIÇÕES DE SATURAÇÃO

Para melhor entendimento do fenômeno, a Figura 11 mostra a comparação entre as médias dos ensaios para cada uma das condições de saturação.

Figura 11 - Combinação de resultados secos, intermediários e saturados



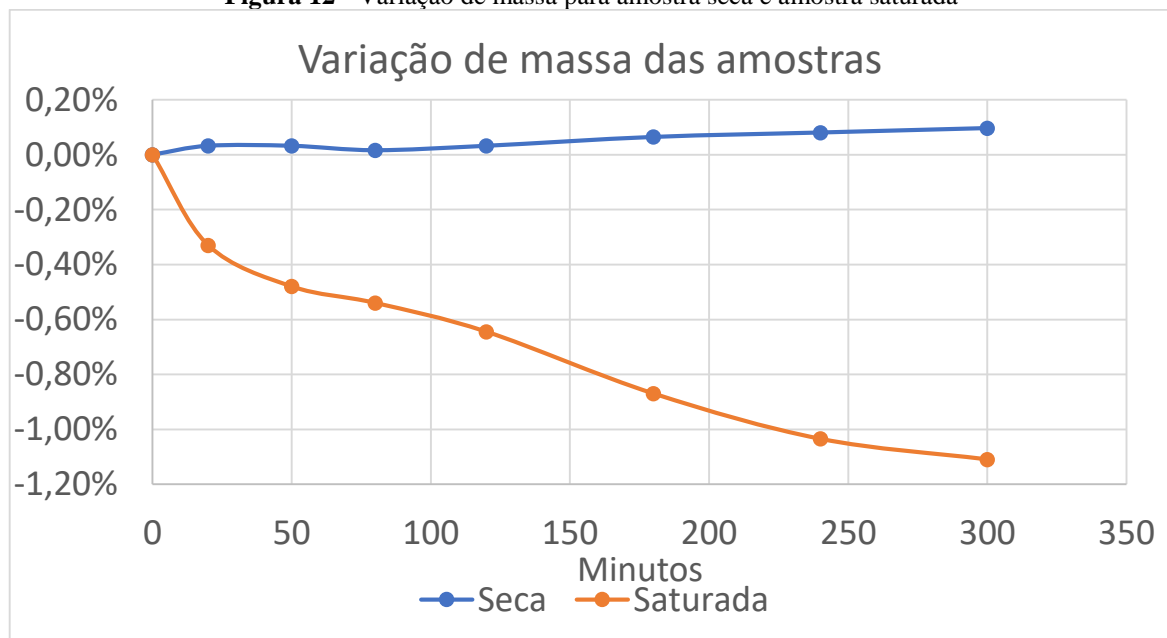
Fonte: De autoria própria.

É possível observar uma tendência clara frente a absorção, com grande diferença no comportamento da relaxação de tensão, no domínio do tempo, para as diferentes condições testadas. Para as amostras com absorção de água, a queda de tensão relativa não atinge nem 20% na primeira hora de ensaio, enquanto as amostras secas decaem 40%. Este comportamento inicial indica que um corpo de poliamida com médio ou alto conteúdo de água absorvida reduz a liberdade de movimento das cadeias em teste quase estático. Este resultado de viscosidade difere do observado nos ensaios de DMA (Jost 2020), que são de respostas dinâmicas. Nos resultados de DMA observou uma queda significativa no módulo de perda (dissipação viscosa) da condição seca para a intermediária, e uma segunda queda da absorção intermediária para a condição de saturação. Já no fator de dissipação (medida de amortecimento) não houve mudanças significativas. Isto indica que o material pode ter comportamento viscoelástico diferente para respostas quase estáticas e dinâmicas.

Outro ponto importante, e não esperado inicialmente, é o enrijecimento da resposta. Apenas as amostras secas possuem queda de tensão, sem enrijecimento, ao longo do ensaio de relaxação. Se este enrijecimento acontece de fato, algum fator deve contribuir para isto. A alteração da tendência pode ser explicada por uma alteração na rigidez do material durante o teste, deixando-o mais rígido com o passar do tempo. Sabe-se que fatores ambientais como umidade e temperatura alteram a rigidez do material, e como as médias das temperaturas eram semelhantes nos inícios e nos finais dos ensaios devido ao controle climático, decidiu-se por avaliar a variação da umidade da amostra durante a realização do ensaio.

Assim, foi realizado um estudo da variação de massa das amostras em condição seca, e em condição saturada. Não foi possível obter uma amostra na condição intermediária para este teste. Os resultados são mostrados na Figura 12.

Figura 12 - Variação de massa para amostra seca e amostra saturada



Fonte: De autoria própria.

Para amostra seca, existe uma lenta absorção de água durante o período de teste, chegando próximo de 0,1% de aumento de massa. Já para amostra saturada, há uma perda considerável de água no material, perdendo cerca de 0,5% de massa na primeira hora do ensaio, e ao final das 5h perdendo 1,1%.

Essa diferença de variação de massa de aproximadamente 10 vezes entre estes grupos de amostras indica que as amostras saturadas estavam muito mais sujeitas a passar por variações na sua rigidez devido às condições de umidade do ar no momento dos testes. O que deve explicar o seu comportamento incomum nas curvas de relaxação das amostras saturadas. Também se esperaria uma perda de água significativa para as amostras intermediárias, pois sua rigidez também passou a aumentar com o passar do tempo nos testes de relaxação.

De acordo com a Figura 7, a rigidez da poliamida no estado seco é muito maior do que nos estados intermediário e saturado. Sendo assim, mudanças sensíveis no estado de absorção de água podem causar grandes diferenças em características que dependem da rigidez do material. Vale ressaltar que essa grande diferença aumenta a imprevisibilidade da resposta do polímero, pois a perda ou absorção de água não ocorrem de maneira homogênea em toda estrutura do mesmo, é possível que uma amostra, mesmo possuindo maior quantidade de água que outra, tenha uma rigidez maior devido à distribuição da água no seu interior. Estudos sobre este tema ainda são escassos e necessitam de mais investigações e resultados para entender seus efeitos e correlações.

7. CONCLUSÃO

Com a metodologia realizada, foi possível investigar o efeito da absorção de água pela estrutura do material na resposta mecânica ao longo do tempo por meio de ensaios de relaxação.

Este estudo mostrou que amostras secas são mais propensas a efeitos de relaxação ao longo do tempo, enquanto amostras com níveis de absorção superior a 50% possuem comportamento similar, e com menor relaxação percentual. Os resultados indicam que a absorção de água na realidade reduz a liberdade de movimentação das cadeias, tendo menor viscosidade associada. Esta tendência difere do observado nos ensaios dinâmicos de DMA, indicando que o comportamento quase estático e dinâmico pode indicar resposta com tendências diferentes. Tais fenômenos devem ser investigados com mais condições de ensaios, mais repetições, e inclusive com variação de temperatura.

Nos resultados também foram observadas respostas com enrijecimento de tensão após 1h de ensaio. Este enrijecimento não era esperado, mas sua existência pode estar associada a perda de massa de água que a amostra sofre. Esta tendência de mudança de massa também foi observada no corpo seco, que aumento a massa absorvida de água, que pode explicar a não estabilização da relaxação, mesmo em 5 horas de ensaio. Esta resposta também deve ser melhor investigada, realizando o registro de mudança de massa causado pelo ambiente, para cada um dos ensaios realizados. Ou buscar estratégias para eliminar a mudança de massa de água absorvida durante ensaio.

Boa parte dos desafios na utilização dos polímeros se deve às muitas variáveis que impactam suas características. Para uma avaliação direta da influência da absorção de água na relaxação da poliamida, deve-se testar amostras em um ambiente controlado. Entretanto, dada a velocidade que as variações atmosféricas podem causar alterações no material, podem-se correlacionar também influências de distribuição interna heterogênea de água no corpo, como evidenciado nesta pesquisa, principalmente para o momento de perda de água.

Essas dúvidas, e a grande sensibilidade a mudança de condições destes materiais, são parte da motivação desta série de trabalhos desenvolvidos no GMAp (UFRGS). Sendo assim, estes resultados e metodologia para testes de relaxação podem influenciar e direcionar outras abordagens no futuro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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, 2008.

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.

FERRY, J. D. **Viscoelastic Properties of Polymers**. John Wiley & Sons, 1980.

JOST, M. **Estudo do Efeito da Absorção de Água e Variação da Temperatura Sobre o Comportamento Viscoelástico dos Polímeros Poliamida 6 e Poliuretano**. 2020.

PESCADOR, M. **Numeric experimental study of thermal plastics subject to different water absorption ratios, different temperatures and its effects on viscoelastic behavior**. Associação Brasileira de Engenharia e Ciências Mecânicas, 2021.

SHARMA, Prateek et al. **Moisture transport in PA6 and its influence on the mechanical properties**. *Continuum Mechanics and Thermodynamics*, v. 32, p. 307-325, 2020.

SILVA, L. B. G. da. **Estudos de modelos numéricos na representação de fenômenos viscoelásticos da poliamida quando sob efeito de absorção de água**. 2021.

SIMO, J.C.; HUGHES, T.J.R. **Computational Inelasticity**. New York. Springer, 1998

WARD, I. M.; SWEENEY, J. **An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers**. John Wiley & Sons, 2012.