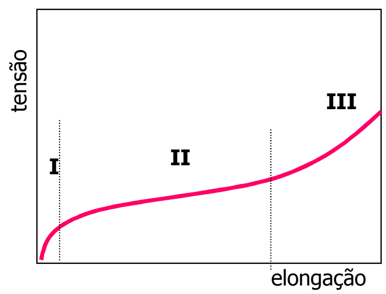
V. Elasticidade da Borracha

V.1. Definição

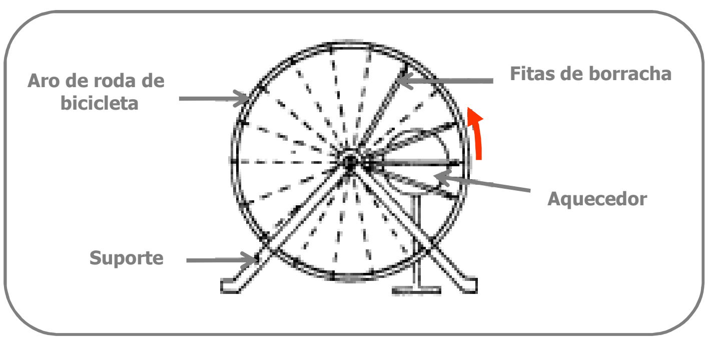
Um material é considerado uma borracha ou elastômero, quando é capaz de sofrer um grande deformação e depois retornar às dimensões originais.



V.2. Aspectos fenomenológicos

Gough, 1805:

- **Uma tira de borracha aquece quando estirada.**
- **O comprimento de uma tira submetida a uma carga diminui com o aumento da temperatura.**



Borrachas *versus* outros materiais

Força necessária para causar uma deformação de 1%:

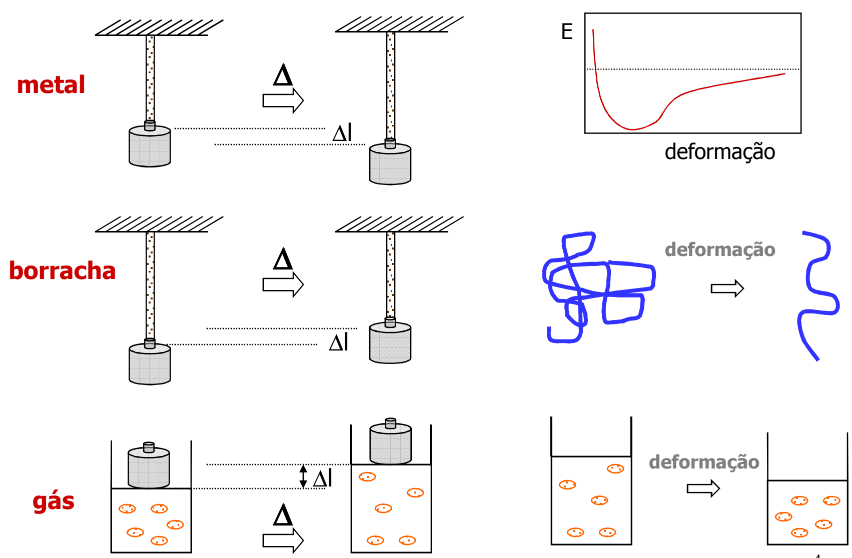
- **Metal 16 N**
- **Borracha 0,0001 N**

Substância	$\alpha \times 10^3$ ($^oC)^{-1}$	β cm^2/dina
Gases	4	$1,0 \times 10^{-6}$
n-hexano	1,1	16×10^{-11}
Borracha	0,66	$5,1 \times 10^{-11}$
Ferro	0,03	$7,0 \times 10^{-13}$

α = Coeficiente de expasão térmica
β = Coeficiente de compressibilidade isotérmica

3

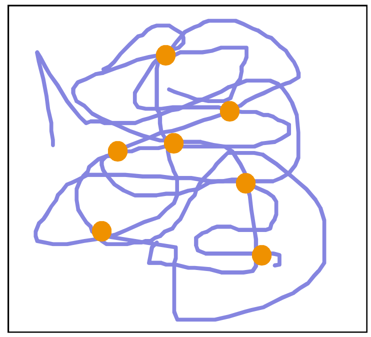
Comportamento elástico



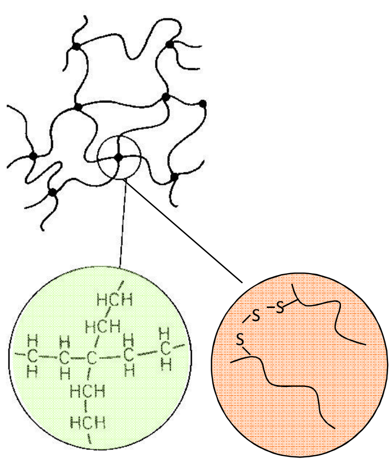
4

Condições para a elasticidade:

- **Cadeias com alta massa molar e alta flexibilidade**
- **As cadeias devem estar ligadas umas às outras, formando uma estrutura do tipo rede**

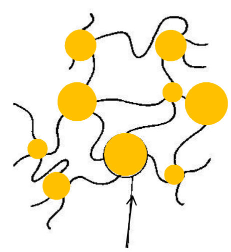


Rede permanente



Poli(cis-isopreno); polibutadieno

Elastômero termoplástico



Segmentos rígidos
Cristalitos

SBS, poliuretanas termoplásticas

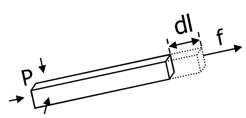
V.3. Termodinâmica da elasticidade

V.3.1. Termodinâmica Clássica

Joule e Thomson:

1ª lei da termodinâmica: $dU = dQ + dw$ **(1)**

U = energia interna
Q = calor liberado
W = trabalho realizado pela borracha durante a deformação



$dw = fdl - pdV$ **(2)**

$dQ = TdS$ **(3)**

(2) e (3) em (1):

$dU = TdS + fdl - PdV$ **(4)**

Borracha: $\Delta V \approx 0$ $\Longrightarrow$ $dU = TdS + fdl$

7

Para experimentos a pressão constante.......

Energia livre de Gibbs: $G = H - TS = U + PV - TS$ **(5)**

$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$ **(6)**

Combinando (4) e (6):

$$dG = TdS + fdl - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$dG = fdl + VdP - SdT$ **(7)**

Da equação (7): G = f(ℓ,P,T)

$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial l}\right)_{P,T} dl + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,L} dP - \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,L} dT$ **(8)**

Comparando as equações (7) e (8):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial l}\right)_{P,T} = f \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,l} = -S \qquad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,l} = V$$

8

Regra de Schwarz:

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial l}\right)_{P,T}\right)_{l,P} = \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{l,P} = \left(\frac{\partial}{\partial l}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{l,P}\right)_{T,P} = -\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{T,P} \qquad \textbf{(9)}$$

Derivando a equação (5) com respeito a *l*:

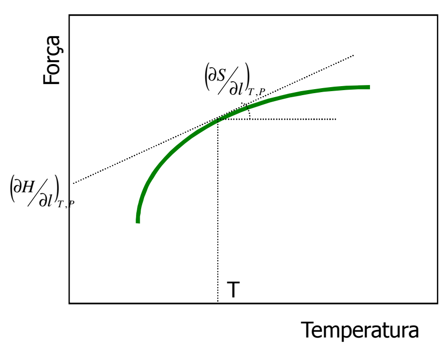
$$\left(\frac{\partial G}{\partial l}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial H}{\partial l}\right)_{T,P} - T\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_{T,P} = f \qquad \textbf{(10)}$$

Combinando com (9):

$$\boxed{\left(\frac{\partial G}{\partial l}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial H}{\partial l}\right)_{T,P} + T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{l,P} = f} \qquad \textbf{(11)}$$

Similar a equação para gases:

$$\boxed{\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_{T} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T} + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V} = P}$$



$$\boxed{\left(\frac{\partial G}{\partial l}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial H}{\partial l}\right)_{T,P} + T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{P,l} = f}$$

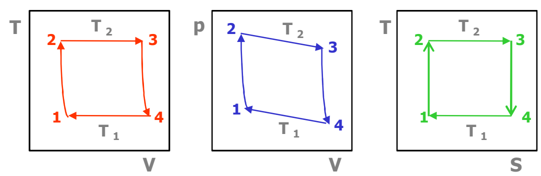
Borracha ideal: $\left(\frac{\partial H}{\partial l}\right)_{T,P} = 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{f = T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{P,l}}$ **(12)**

$\Downarrow$

(todas as conformações são energeticamente iguais e não há alteração de volume com a deformação!)

Ciclo de Carnot

Aplicado a gases



$$U_{1\to 2} = -\int_{V_1}^{V_2} PdV$$

$$U_{2\to 3} = T_2\Delta S - \int_{V_2}^{V_3} PdV$$

$$U_{3\to 4} = -\int_{V_3}^{V_4} PdV$$

$$U_{4\to 1} = -T_1\Delta S - \int_{V_4}^{V_1} PdV$$

$$U = Q + w$$

$$\Delta U_{ciclo} = U_{1\to 2} + U_{2\to 3} + U_{3\to 4} + U_{4\to 1}$$

$$\Delta U_{ciclo} = Q_{1\to 2} + w_{1\to 2} + Q_{2\to 3} + w_{2\to 3} + Q_{3\to 4} + w_{3\to 4} + Q_{4\to 1} + w_{4\to 1} = 0$$

$$w_{1\to 2} + w_{2\to 3} + Q_{2\to 3} + w_{3\to 4} + w_{4\to 1} + Q_{4\to 1} = 0$$

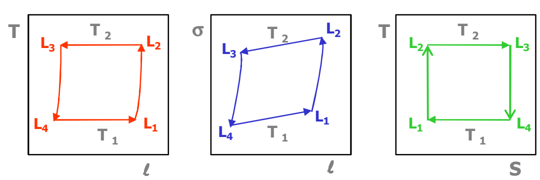
$$Q_{2\to 3} + Q_{4\to 1} = -w_{1\to 2} - w_{2\to 3} - w_{3\to 4} - w_{4\to 1}$$

$$Q_{ciclo} = -w_{ciclo}$$

11

Ciclo de Carnot

Aplicado a borrachas

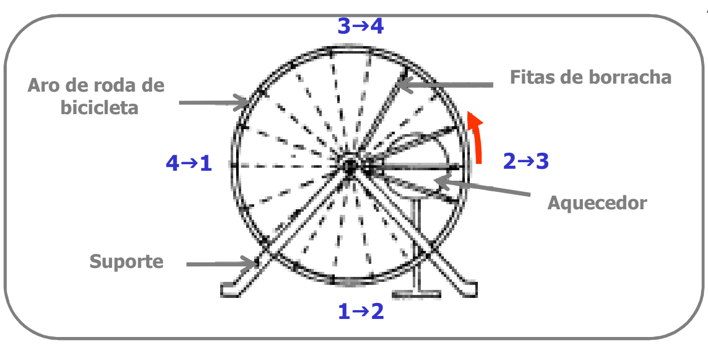


$$U_{1\to 2} = -\int_{L_1}^{L_2} \sigma dl$$

$$U_{2\to 3} = T_2\Delta S - \int_{L_2}^{L_3} \sigma dl$$

$$U_{3\to 4} = -\int_{L_3}^{L_4} \sigma dl$$

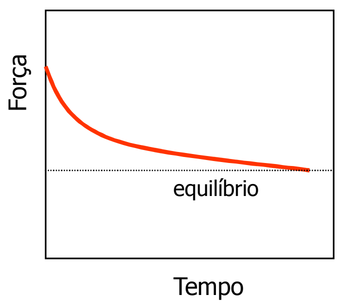
$$U_{4\to 1} = -T_1\Delta S - \int_{L_4}^{L_1} \sigma dl$$

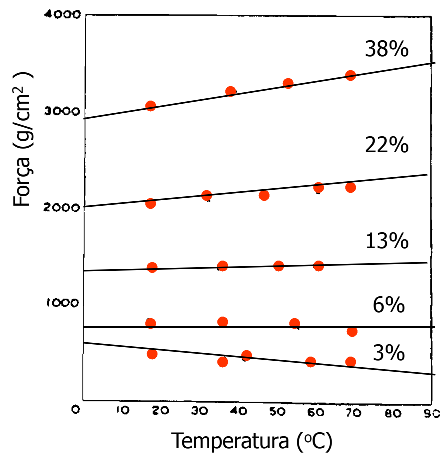


12

V.3.1.1. Resultados Experimentais

Ensaio de relaxação de tensão





Borracha natural vulcanizada

13

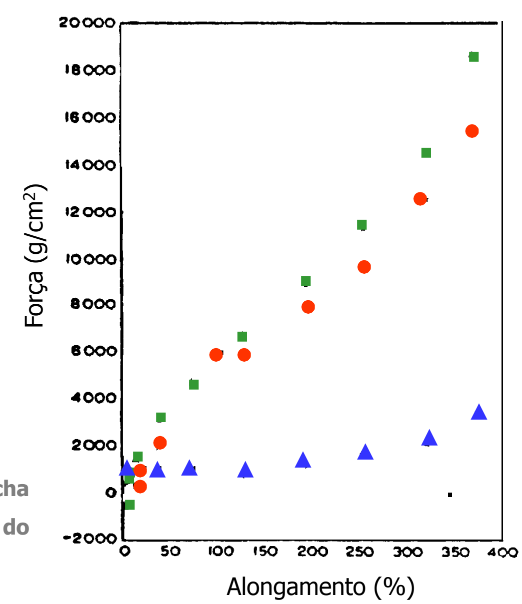
Para borrachas reais:

$$\lim_{T \to 0} \left(\frac{\partial H}{\partial l} \right)_{T,P} = 0$$

$$\Downarrow$$

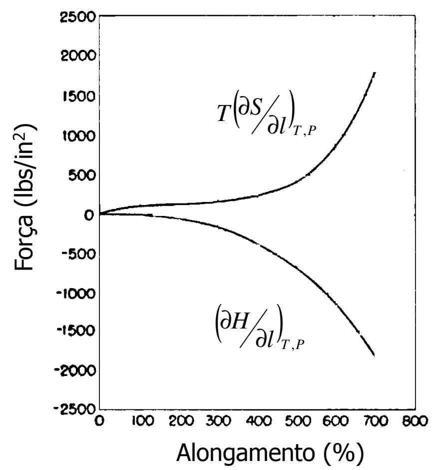
$$\boxed{f = T\left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{P,l}}$$

(■) Força; (▲) $(\partial H/\partial L)_{T,P}$, (●) $-T(\partial S/\partial L)_{T,P}$ para borracha natural vulcanizada em função do alongamento a 20°C.



14

Componentes da força de retração



15

V.3.2. Caracterização de uma rede

Os pontos de reticulação ou nós estão espalhados aleatoriamente

Parâmetros utilizados para caracterizar uma rede:

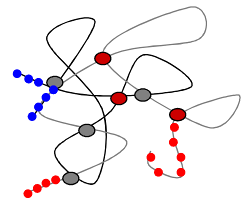
- **Densidade de reticulação -** ν
- **Fração de unidades estruturais envolvidas na reticulação -** ρ
- **Fração de unidades em cadeias terminais livres -** ρ_t
- **Funcionalidade do reticulante**

16

Dado N_o unidades iniciais, tem-se após a reticulação:

- **Número de unidades ligadas a rede por um ponto ou moléculas primárias, N:**

$$N = \frac{N_o \rho_t}{2}$$



Em termos de massa molar: $$N = \frac{N_o M_o}{M}$$

- **Número de unidades envolvidas na reticulação:** $\nu = N_o \rho$

Assumindo v_{sp} como sendo o volume específico do polímero e V o volume total:

$$N = \frac{V}{v_{sp} M} \quad (13) \qquad \nu = N_o \frac{M_o}{M_c} \quad (14)$$

Onde: M = massa molecular média das moléculas primárias

M_o = massa molar da unidade estrutural

M_c = massa molar por unidade reticulada

17

Rede ideal: não há cadeias terminais livres

massa molar = ∞

Rede real: há cadeias terminais livres (Não contribuem para a elasticidade)

há a formação de ciclos

há entrelaçamento

$$\nu_e = \nu - 2N = \nu(1 - 2N/\nu)$$

$$\boxed{\nu_e = \nu\left(\frac{1 - 2M_c}{M}\right)} \quad (15)$$

18

V.3.3. Termodinâmica Estatística

Deformação macroscópica: $\left(\frac{\partial G}{\partial l}\right)_{P,T} = f = \left(\frac{\partial G}{\partial r}\right)_{P,T}$: Deformação molecular

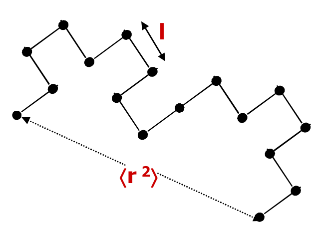
Assume:

- Cadeias longas capazes de assumir infinitas conformações.
- Densidade de reticulação baixa (não interfere na mobilidade das cadeias).
- Cadeias tendem a assumir conformações que maximizem a entropia.

Estratégia para a descrição do comportamento elástico:

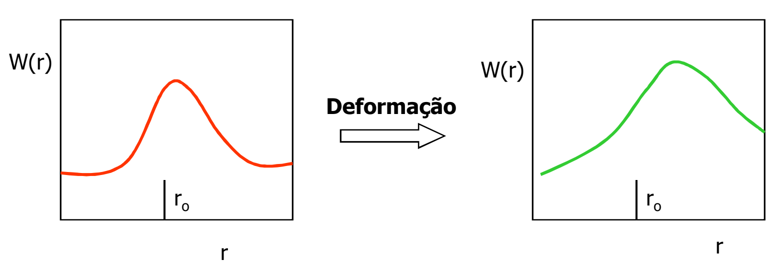
- Cálculo da entropia conformacional de cadeias em repouso (S_R).
- Cálculo da entropia conformacional de cadeias em função da deformação da rede (S_D)
- Cálculo da variação de entropia conformacional: $\Delta S_{conformacional} = S_D - S_R$

V.3.3.1. Entropia Conformacional



Distância média quadrática de ponta a ponta de cadeia:

$$\langle r^2 \rangle = nl^2 \qquad (16)$$



Modelo para o cálculo da entropia conformacional

1. **Molécula simples:**

- Rotação livre de ligações
- Não há restrições de ângulo de ligação

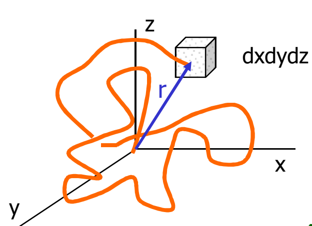
2. **Rede:**

- Constituída de ν cadeias internas
- Cada cadeia na rede comporta-se como no estado não reticulado
- $\langle r^2 \rangle_{\text{das cadeias internas}} = \langle r^2 \rangle_{\text{das cadeias livres de mesmo comprimento}}$
- As componentes do vetor "r" mudam com a deformação

21

Modelo Affine

1º Passo: Cálculo da entropia conformacional de uma cadeia livre



Probabilidade que o vetor "r" se desloque no espaço dxdydz:

$$\underbrace{W(x,y,z)}_{\text{(Função de distribuição)}}\,dxdydz = \left(\frac{\beta}{\pi^{1/2}}\right)^3 e^{-\beta^2 r^2}\,dxdydz \quad (18)$$

Com: $\beta^2 = \dfrac{3}{2nl^2} = \dfrac{3}{2\overline{r_o^2}}$ $\qquad r^2 = x^2 + y^2 + z^2$

$\overline{r_o^2}$ **= dimensões das cadeias não-deformadas**

Tem-se:

$$\boxed{W(r)\,dr = \left(\frac{\beta}{\pi^{1/2}}\right)^3 e^{-\beta^2 r^2}\, 4\pi r^2 dr} \quad (19)$$

22

Entropia: $S = k \ln \Omega$ **(20)**

Onde Ω é o número de conformações possíveis para uma cadeia com distância média quadrática de ponta a ponta igual a ⟨r²⟩ .

Para uma distância ⟨r²⟩ :

$$\Omega = \left(\frac{\beta}{\pi^{1/2}} \right)^3 e^{-\beta^2 r^2} \qquad \textbf{(21)}$$

Combinando (20) e (21):

$$S = k \ln \left[\left(\frac{\beta}{\pi^{1/2}} \right)^3 e^{-\beta^2 r^2} \right] \qquad \textbf{(22)}$$

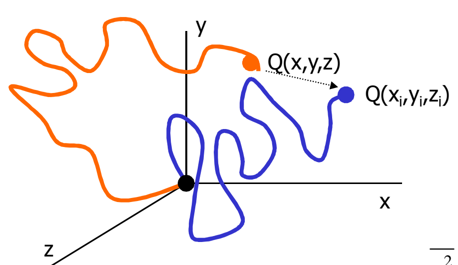
$$\boxed{S = C - k\beta^2 r^2} \qquad \textbf{(23)}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial l} \right)_{P,T} = f = \left(\frac{\partial G}{\partial r} \right)_{P,T} \approx \left(\frac{\partial S}{\partial r} \right)_{P,T}$$

$$\boxed{f = -kT \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial r} \right)_{P,T} = -2\beta^2 r = \frac{3kTr}{\overline{r_o^2}}} \qquad \textbf{(24)}$$

2º Passo: Cálculo da entropia conformacional da rede deformada

Uma cadeia "i" na rede
- **Antes da deformação:** $x_i/\alpha_x, \; y_i/\alpha_y, \; z_i/\alpha_z$
- **Sob deformação:** $x_i, \; y_i, \; z_i$



(Razão de extensão: α = λ)

$$x_i = x\alpha_x$$

$$\overline{r^2} = \frac{1}{3}\left(\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2\right)\overline{r_i^2} \qquad \textbf{(25)}$$

$$\overline{r_i^2} \approx \overline{r_o^2}$$

Para um segmento de cadeia entre os nós de uma rede

Para uma cadeia livre

Trabalho realizado pela borracha reticulada: $-w = \Delta G_{el}$ **(26)**

Combinando (24) e (26), tem-se para "ν" cadeias:

$$f = \left(\frac{\partial G}{\partial r}\right)_{P,T} \quad \Longrightarrow \quad \Delta G_{el} = \frac{3\nu RT}{\overline{r_o^2}} \int_{\left(\overline{r_o^2}\right)^{1/2}}^{\left(\overline{r^2}\right)^{1/2}} r dr$$

Integrando e substituindo pela equação (25):

$$\Delta G_{el} = \frac{\nu RT}{2} \frac{\overline{r_i^2}}{\overline{r_o^2}} \left(\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2 - \alpha_{x_o}^2 - \alpha_{y_o}^2 - \alpha_{z_o}^2\right) \qquad (27)$$

Onde : $\alpha_{x_o}^2 = \alpha_{y_o}^2 = \alpha_{z_o}^2 = 1$ (28) Não deformado!!!)

Assumindo a razão de Poisson, κ, como sendo 1/2 (sólido incompressível):

$$\alpha_x \cdot \alpha_y \cdot \alpha_z = 1$$

No caso de deformação unidirecional: $\alpha_y = \alpha_z = 1 / \alpha^{1/2}$ (29)

25

Combinando (27), (28) e (29): $$\Delta G_{el} = \frac{\nu RT}{2}\left(\alpha^2 + \frac{2}{\alpha} - 3\right) \qquad (30)$$

$$f = \left(\frac{\partial G}{\partial l}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial G}{\partial \alpha}\right)_{T,P}\left(\frac{\partial \alpha}{\partial l}\right)_{T,P} = \frac{\partial\left[\frac{\nu RT}{2}\left(\alpha^2 + \frac{2}{\alpha} - 3\right)\right]}{\partial \alpha} \bullet \frac{\partial}{\partial l}\left(\frac{l}{l_o}\right)$$

$$f = \frac{\sigma \cdot A_o}{\alpha} = \frac{\nu RT}{l_o}\left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2}\right)$$

$$\sigma = \frac{\nu RT}{V_o}\left(\alpha^2 - \frac{1}{\alpha}\right) \qquad (31)$$

Considerando as equações (13), (14) e (15):

$$\boxed{\sigma = \frac{RT}{v_{sp} M_c} \cdot \frac{1 - 2M_c}{M} \cdot \left(\alpha^2 - \frac{1}{\alpha}\right)} \qquad (32)$$

Tensão depende de três fatôres:

- Temperatura (↑T ⇒ ↑ σ)
- Fator estrutural (ν/V e M_c)
- Fator deformação (α)

26

A partir desta relação, várias outras podem ser obtidas:

Módulo de Young:

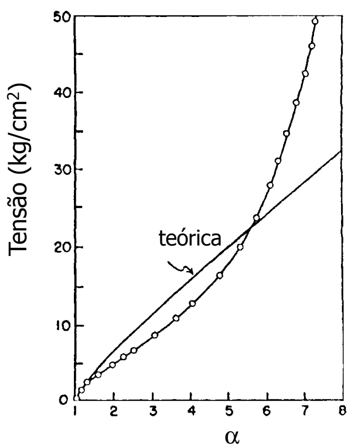
$$E = L\left(\frac{\partial \sigma}{\partial l}\right)_{T,P} \Rightarrow \boxed{E = \nu RT\left(2\alpha^2 - \frac{1}{\alpha}\right) \cong 3\nu RT}$$

Módulo de Cisalhamento: $G = \dfrac{E}{2(1+\kappa)}$

$$\boxed{G = \nu RT} \Rightarrow \boxed{\sigma = G\left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2}\right)}$$

27

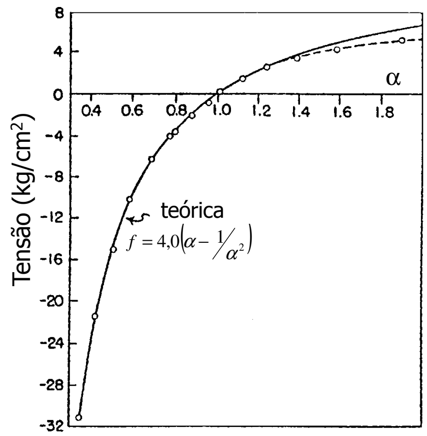
V.3.3.2. Comportamento de borrachas vulcanizadas



Curvas tensão-deformação teórica e experimental para tração de borracha natural vulcanizada

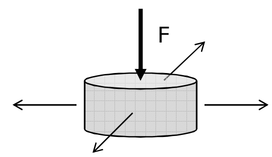
- Baixos valores de α: boa concordância entre a teoria e os dados experimentais.
- Acima de α = 5, 6 : acentuado desvio entre os dados experimentais e a teoria: cristalização.
- Parte das discrepâncias observadas entre dados experimentais e a teoria podem ser atribuídos às condições experimentais e quase-equilíbrio .

28



Curvas tensão-deformação teórica e experimental para compressão da borracha natural vulcanizada

- α < 1: a teoria se ajusta bem



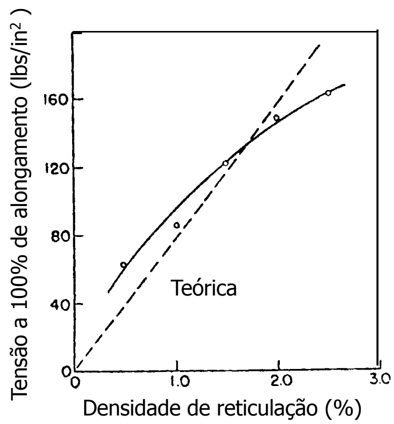
$$\alpha_x \cdot \alpha_y \cdot \alpha_z = 1$$

$$\alpha_y = \alpha_z = \frac{1}{\alpha^{1/2}}$$

29

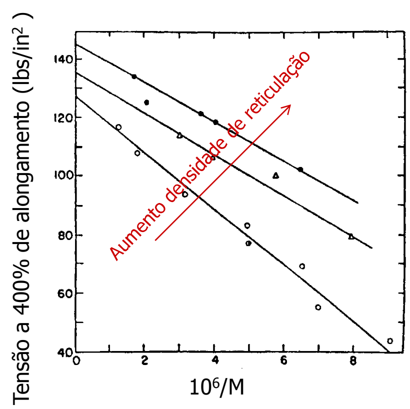
Relação entre a força elástica e a estrutura do material reticulado

Influência da densidade de reticulação



Polibutadieno

Influência da densidade da massa molar primária



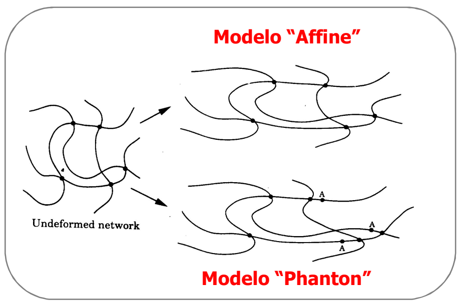
Borracha butilica com diferentes massas molares, mas com mesma densidade de reticulação

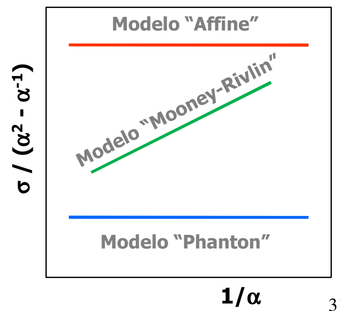
30

Modelo Phanton

- Moléculas tem secção transversal = 0
- Os nós de reticulação flutuam no espaço e sob deformação esta flutuação é assimétrica, minimizando a deformação macroscópica imposta.
- Neste caso a tensão deve ser diminuída por um fator K<1.

$$\sigma = K\frac{\nu RT}{V_o}\left(\alpha^2 - \frac{1}{\alpha}\right)$$





V.4. Descrição Macroscópica da Elasticidade da Borracha

V.4.1. Equação de Mooney-Rivlin

$$\boxed{\sigma = 2C_1\left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2}\right) + 2C_2\left(1 - \frac{1}{\alpha^3}\right)} \qquad (33)$$

$$\sigma = \left(2C_1 + \frac{2C_2}{\alpha}\right)\left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2}\right)$$

Da equação (31) e (33):

$$\boxed{C_1 = \frac{1}{2}\frac{\nu RT}{V}} \qquad (34)$$

$\Downarrow$

(Expressão para uma rede ideal)

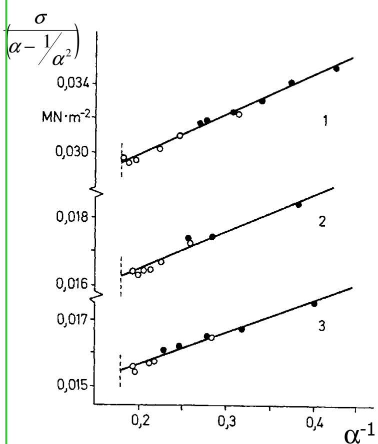
$$\boxed{\sigma == \frac{\nu RT}{V}\left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2}\right)} \qquad (31)$$

C_2 é uma correção que pode estar associada a:

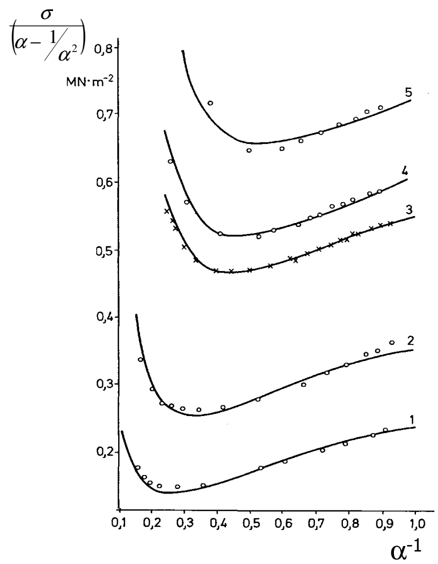
1. impedimento estérico
2. vizinhança dos segmentos

V.4.2. Diagrama de Mooney

$$\sigma = \left(2C_1 + \frac{2C_2}{\alpha}\right)\left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2}\right)$$



PDMs com diferentes densidades de reticulação



Borracha natural com diferentes densidades de reticulação

Bibliografia

U.W. Gedde. Polymer Physics, Chapman & Hall, London, 1996.

L.H. Sperling, Introduction to Physical Polymer Science, John Wiley & Sons, New York, 2006.

P.J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, 1986.

J.E. Mark, "The Rubber Elastic State" em J.F. Mark, A Eisenberg, W.W. Graessly, L. Mandelkern, E.T. Samulski, J.L. Koenig, G.D. Wignall, eds., "Physical Properties of Polymers", ACS, Washington, 1993, pag. 145.