

## Capítulo II – Relaxações em Polímeros

Relaxações

→

Mudanças conformacionais

1

### Fatores que determinam as diferenças de energia ( $\Delta U$ ) entre os confôrmeros

1. características da estrutura química
2. ângulo e comprimento de ligação
3. Interações intra e intermoleculares

### Fatores que determinam a flexibilidade das macromoléculas

- **Termodinâmicos:**  
"flexibilidade termodinâmica" =  $f(\Delta U, T)$
- **Cinéticos:**  
"flexibilidade cinética" =  $f(\Delta E, T, \text{massa molar})$

2

## Relaxações.....

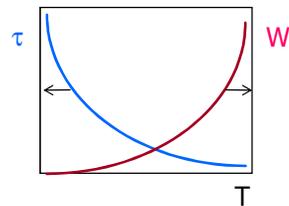
- O termo relaxação descreve processos através dos quais o equilíbrio é estabelecido.
- A velocidade com que as relaxações ocorrem depende da probabilidade  $W$  de que a transição ocorra:

Lei de Boltzmann:  $W = W_0 e^{-\Delta E/RT}$

$\Delta E$  = barreira de rotacional (energia de ativação)

O inverso da probabilidade de relaxação  $W$  é o tempo de relaxação  $\tau$ :

$$\tau = \tau_0 e^{\Delta E/RT}$$



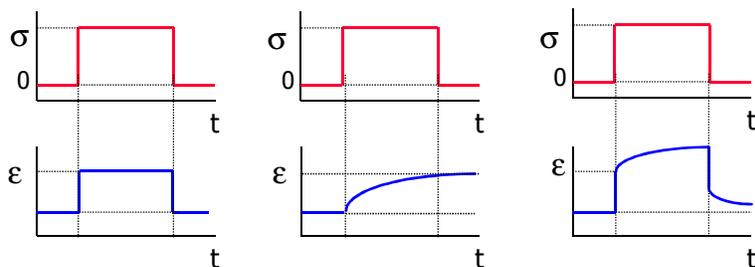
Tempos de relaxação:

- Líquido:  $10^{-10}$  s
- Borrachas:  $10^{-6}$  a  $10^{-1}$  s

3

## I. Relaxação de Tensão e Fluência

### I.1. Comportamento mecânico de polímeros



**Elástico**

Lei de Hooke:  
 $\sigma = E \cdot \epsilon$

**Viscoso**

Lei de Newton:  
 $\sigma = \eta \, dV/dy$

**Viscoelástico**

$$\sigma = E \cdot \epsilon + \eta \, dV/dy$$

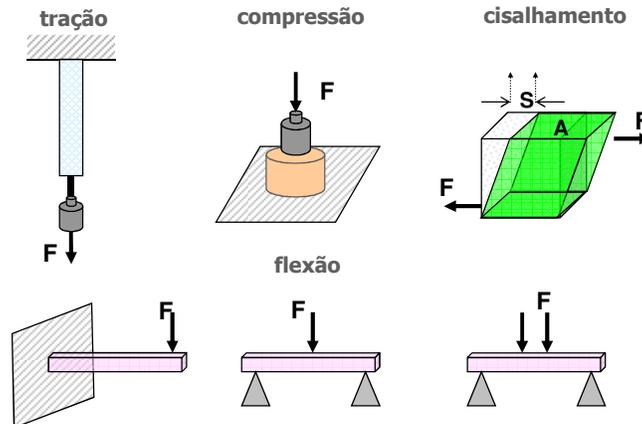
$V$  = velocidade

4

## I.2 Ensaio mecânicos

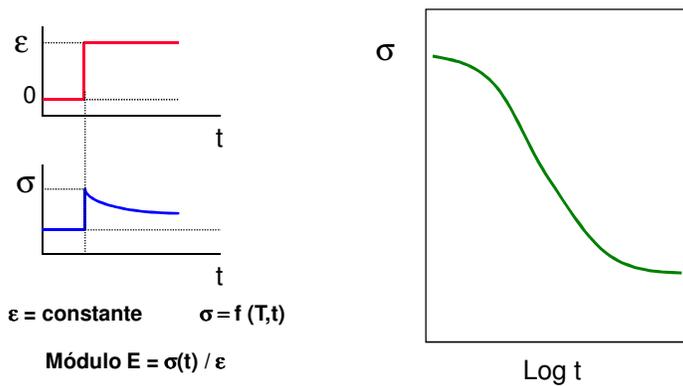
**Princípio:** aplicação de uma tensão ou deformação com monitoramento da deformação ou tensão resultantes, respectivamente.

**Arranjos experimentais para a realização de ensaios mecânicos**



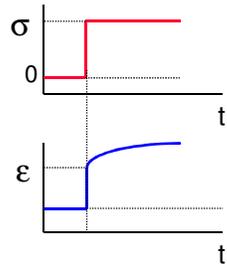
5

### a) Relaxação de tensão



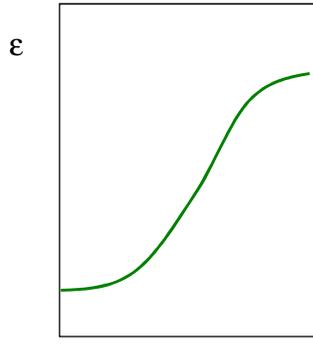
6

**b) Fluência**



$\sigma = \text{constante} \quad \epsilon = f(T, t)$

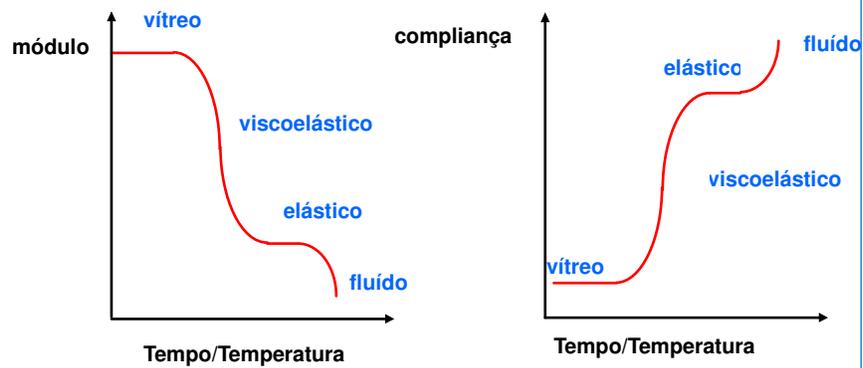
Compliança  $J = \epsilon(t) / \sigma$



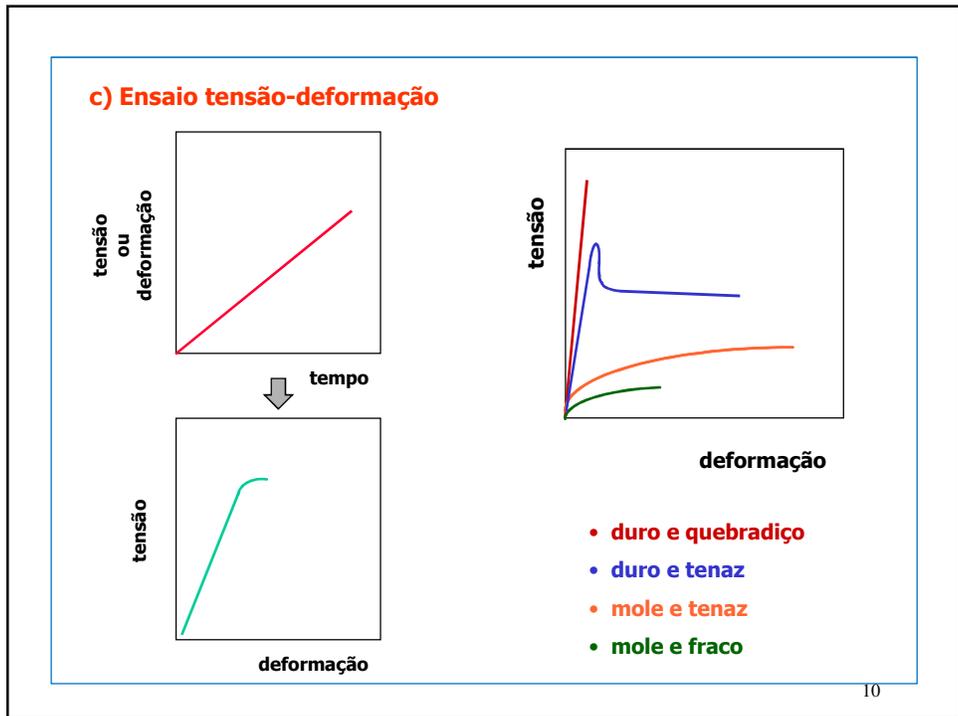
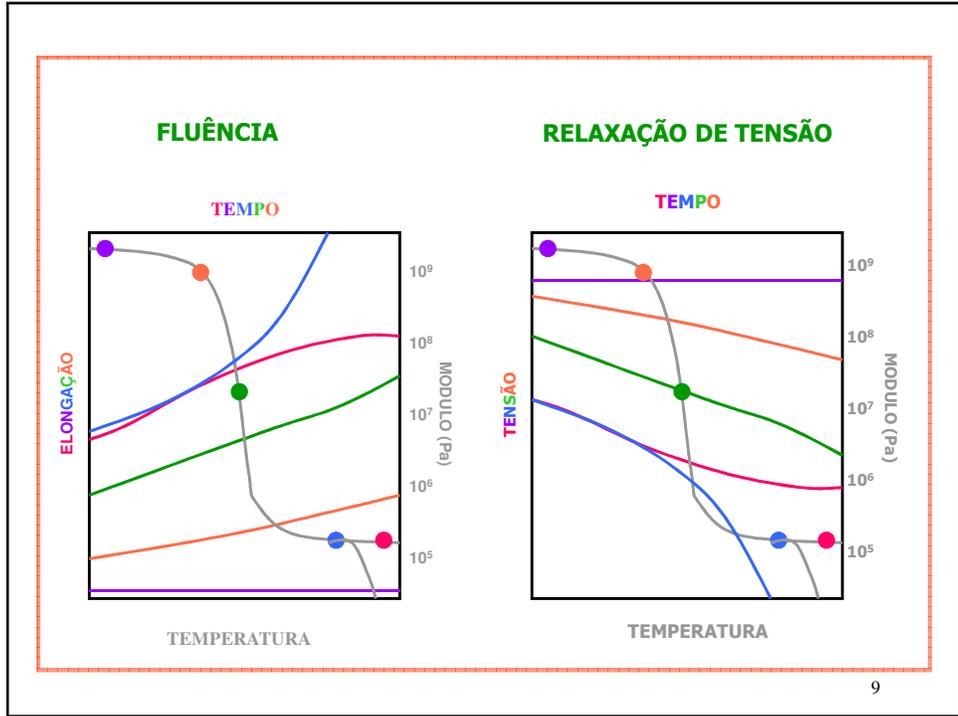
$\text{Log } t$

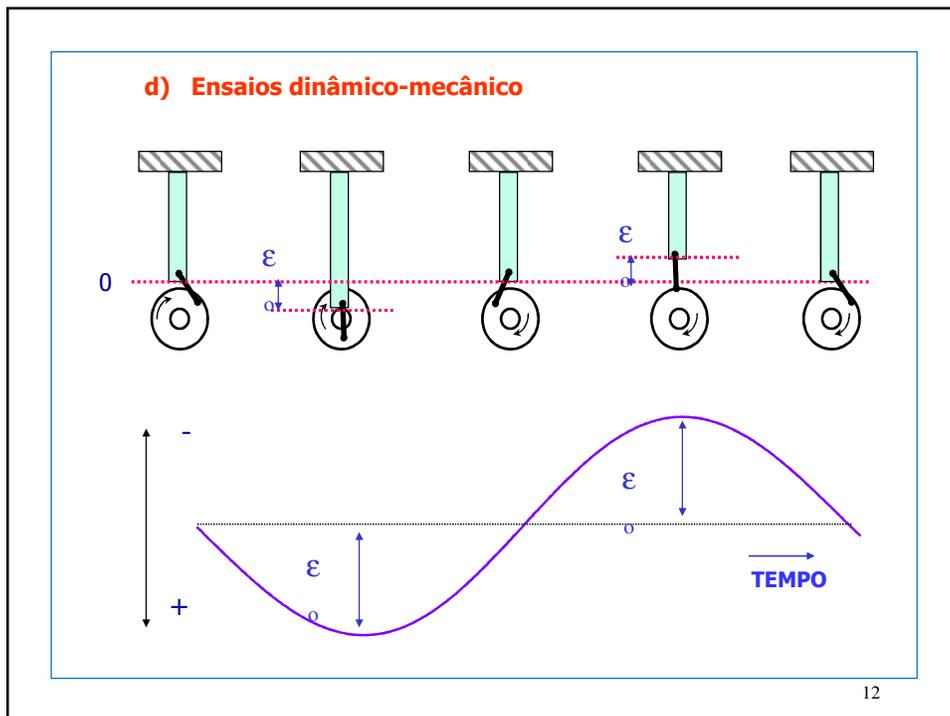
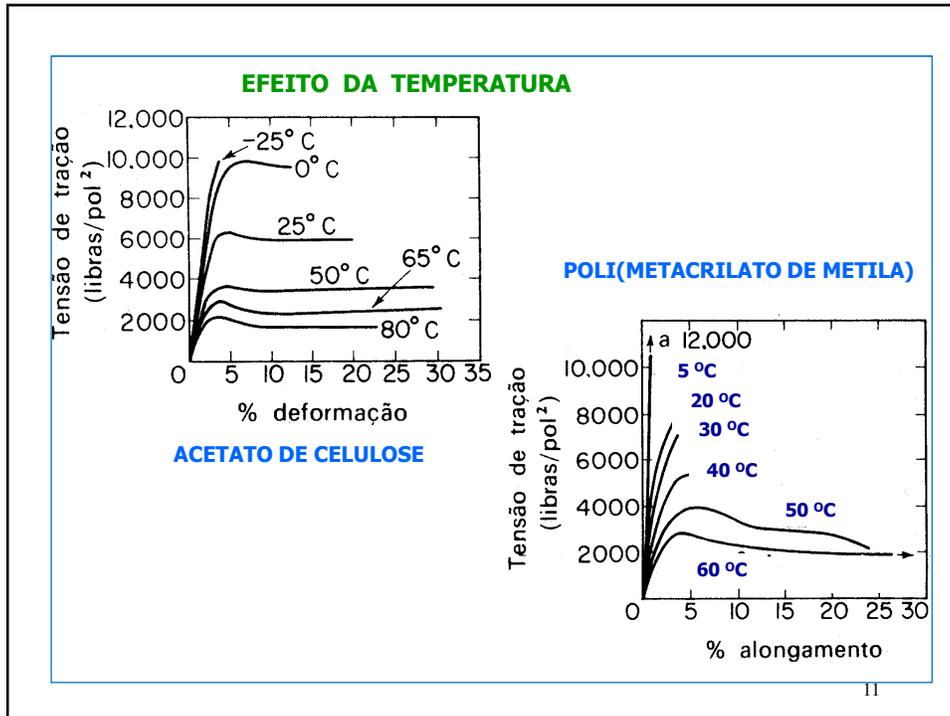
7

**Comportamento do módulo "E" e da compliança "J" com o tempo e com a temperatura**

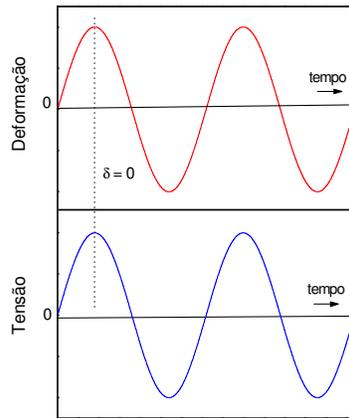


8



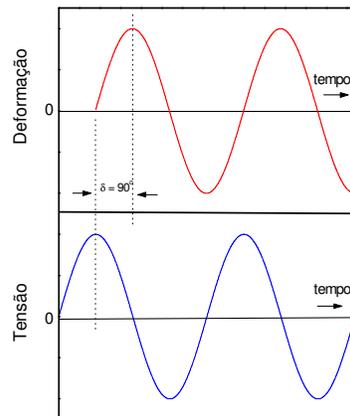


## COMPORTAMENTO ELÁSTICO



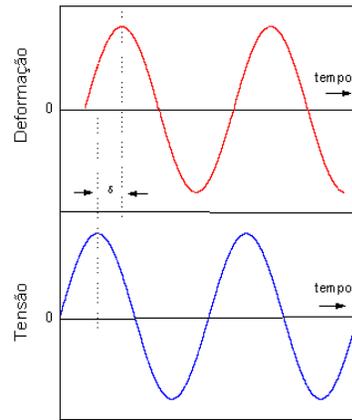
13

## COMPORTAMENTO VISCOSO



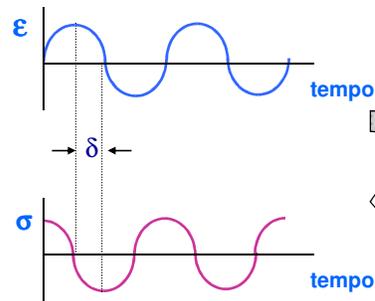
14

## COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICO



$$0^\circ < \delta < 90^\circ$$

15



$$\epsilon = \epsilon_0 \text{ sen } (\omega t)$$

$$\sigma = \sigma_0 \text{ sen } (\omega t + \delta)$$

**MATERIAL ELÁSTICO:**  $\delta = 0^\circ$

**MATERIAL VISCOZO:**  $\delta = 90^\circ$

**MATERIAL VISCOELÁSTICO:**  $0^\circ < \delta < 90^\circ$

$\omega = \text{FREQUÊNCIA}$

$\delta = \text{ÂNGULO DE DEFASAGEM}$

16

## PARÂMETROS DINÂMICO-MECÂNICOS

**SOLICITAÇÃO MECÂNICA**

$$\varepsilon = \varepsilon_o \text{sen}(wt)$$

**RESPOSTA**

$$\sigma = \sigma_o \text{sen}(wt + \delta)$$

$$\sigma = \sigma_o \cos(\delta) \text{sen}(wt) + \sigma_o \text{sen}(\delta) \cos(wt)$$

$\omega$  = FREQUÊNCIA

$\delta$  = ÂNGULO DE DEFASAGEM

$\varepsilon_o$  = AMPLITUDE DA DEFORMAÇÃO

$\varepsilon$  = DEFORMAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO

$\sigma_o$  = AMPLITUDE DA TENSÃO

$\sigma$  = TENSÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO

17

## DEFINIÇÕES :

**MÓDULO DE ARMAZENAMENTO: E' OU G'**

$$\varepsilon = \varepsilon_o \text{sen}(wt)$$

$$\sigma = \sigma_o \cos(\delta) \text{sen}(wt) + \sigma_o \text{sen}(\delta) \cos(wt)$$

$$E' = \frac{\sigma_o \cos(\delta)}{\varepsilon_o}$$

$$G' = \frac{\sigma_o \text{sen}(\delta)}{\varepsilon_o}$$

18

**MÓDULO DE PERDA: E'' OU G''**

$$\varepsilon = \varepsilon_o \text{sen}(wt)$$

$$\sigma = \sigma_o \cos(\delta) \text{sen}(wt) + \sigma_o \text{sen}(\delta) \cos(wt)$$

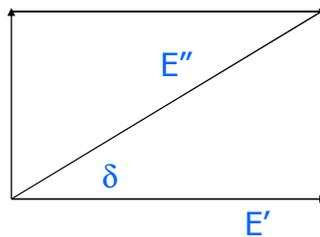
$$E' = \frac{\sigma_o \text{sen}(\delta)}{\varepsilon_o}$$

$$G' = \frac{\sigma_o \text{sen}(\delta)}{\varepsilon_o}$$

19

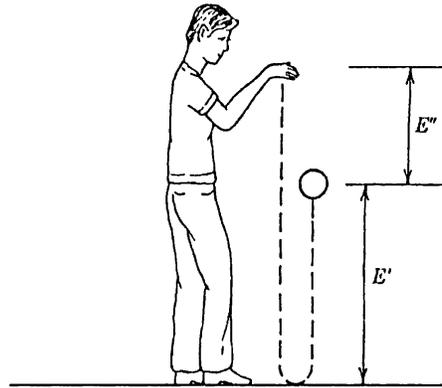
**FATOR DE PERDA**

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

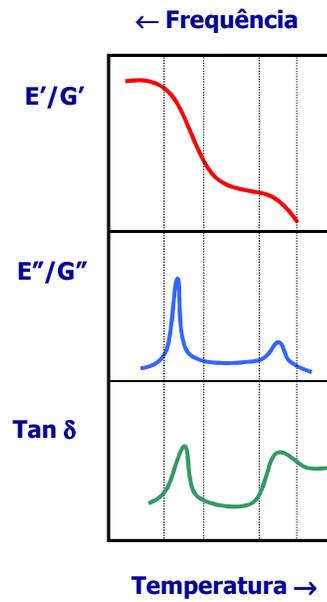


20

## Armazenamento e dissipação de energia mecânica



21



22

### COMPARAÇÃO ENTRE AS PROPRIEDADES MECÂNICAS A 25 °C PARA DIFERENTES MATERIAIS

MATERIAL	E (GPA)	G (GPA)
AÇO	220	85,9
COBRE	120	44,4
VIDRO	60	24,4
GRANITO	30	15,5
POLIESTIRENO	34	12,8
POLIETILENO	24	8,7
BORRACHA NATURAL	0,02	0,0067

COWIE, J.M.G., POLYMERS: CHEMISTRY & PHYSICS OF MODERN MATERIALS, 2ª EDITION,  
BLACKIE ACADEMIC & PROFESSIONAL, GLASGOW, 1991P. 275

23

### I.3 Tensão e Deformação

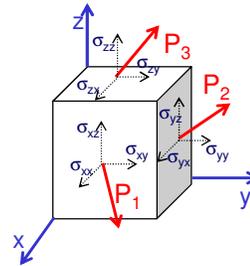
#### Tensão

Tensões que atuam em um elemento de volume:

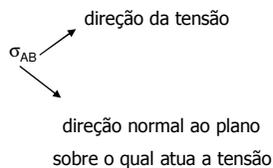
$$P_1 : \sigma_{xx}, \sigma_{xy}, \sigma_{xz}$$

$$P_2 : \sigma_{yx}, \sigma_{yy}, \sigma_{yz}$$

$$P_3 : \sigma_{zx}, \sigma_{zy}, \sigma_{zz}$$



$$\text{Tensor tensão: } \sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zy} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix}$$



Se o torque = 0  $\Leftrightarrow \sigma_{xy} = \sigma_{yx}$   $\sigma_{xz} = \sigma_{zx}$   $\sigma_{yz} = \sigma_{zy}$  então

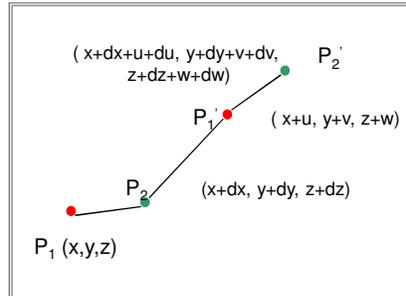
A tensão é descrita por 6 parâmetros independentes:

- 3 componentes de tensão normal:  $\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}$
- 3 componentes de cisalhamento:  $\sigma_{xy}, \sigma_{yz}, \sigma_{zx}$

24

## Deformação

**Deslocamento de um ponto em relação a outro:**



$x, y$  e  $z$  = sistema cartesiano adotado para o estado não deformado  
 $u, v$  e  $w$  = sistema cartesiano paralelo ao  $(x, y, z)$  adotado para o estado deformado

**Deslocamento relativo  $du, dv$  e  $dw$ :**

25

**Para deformações infinitesimais  $dx, dy$  e  $dz$ :**

$$du = \frac{\partial u}{\partial x} dx + \frac{\partial u}{\partial y} dy + \frac{\partial u}{\partial z} dz$$

$$dv = \frac{\partial v}{\partial x} dx + \frac{\partial v}{\partial y} dy + \frac{\partial v}{\partial z} dz$$

$$dw = \frac{\partial w}{\partial x} dx + \frac{\partial w}{\partial y} dy + \frac{\partial w}{\partial z} dz$$

**Agrupamento das nove componentes da deformação:**

**Componentes de deformação ao longo dos eixos  $x, y$  e  $z$**

$$e_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x} \quad e_{yy} = \frac{\partial v}{\partial y} \quad e_{zz} = \frac{\partial w}{\partial z}$$

**Componentes de cisalhamento nos planos  $xy, yz, zx$**

$$e_{yz} = \frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \quad e_{zx} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \quad e_{xy} = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y}$$

**Componentes de rotação do corpo rígido**

$$2\bar{\omega}_x = \frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z} \quad 2\bar{\omega}_y = \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial x} \quad 2\bar{\omega}_z = \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y}$$

26

**Tensor deformação:**

$$\mathcal{E}_{ij} = \begin{bmatrix} \mathcal{E}_{xx} & \mathcal{E}_{xy} & \mathcal{E}_{xz} \\ \mathcal{E}_{yx} & \mathcal{E}_{yy} & \mathcal{E}_{yz} \\ \mathcal{E}_{zx} & \mathcal{E}_{zy} & \mathcal{E}_{zz} \end{bmatrix}$$

**Definindo:**

$$\mathcal{E}_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \text{ com } \begin{cases} i, j=1, 2 \text{ ou } 3 \\ x_1 = x; x_2 = y; x_3 = z \\ u_1 = u; u_2 = v; u_3 = w \end{cases}$$

$$\mathcal{E}_{ij} = \begin{bmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right) & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right) \\ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right) & \frac{\partial v}{\partial y} & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) \\ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right) & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) & \frac{\partial w}{\partial z} \end{bmatrix}$$

**Tensor deformação:**

$$\mathcal{E}_{ij} = \begin{bmatrix} e_{xx} & \frac{1}{2}e_{xy} & \frac{1}{2}e_{xz} \\ \frac{1}{2}e_{yx} & e_{yy} & \frac{1}{2}e_{yz} \\ \frac{1}{2}e_{zx} & \frac{1}{2}e_{zy} & e_{zz} \end{bmatrix}$$

27

**Generalização da lei de Hooke**

**Estabelecimento de relação linear entre tensão e deformação:**

$$\sigma_{xx} = a \epsilon_{xx} + b \epsilon_{yy} + c \epsilon_{zz} + d \epsilon_{xz} + \dots \text{etc.}$$

$$\epsilon_{xx} = a' \sigma_{xx} + b' \sigma_{yy} + c' \sigma_{zz} + d' \sigma_{xz} + \dots \text{etc.}$$

onde a, b, c, ... a', b', c' ..... são constantes

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl}$$

$$\epsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl}$$

Convenções:

- > i, j, k, l = 1, 2, 3
- > x = 1, y = 2, z = 3
- > tensão e deformação  $\Rightarrow$  x, y, z
- > módulo e compliança  $\Rightarrow$  1, 2, 3

- $C_{ijkl}$  está relacionado ao módulo
- $S_{ijkl}$  está relacionado a compliança

28

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zy} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} = \text{matrix (6 X 6)} \quad \cdot \quad \begin{bmatrix} e_{xx} & \frac{1}{2}e_{xy} & \frac{1}{2}e_{xz} \\ \frac{1}{2}e_{yx} & e_{yy} & \frac{1}{2}e_{yz} \\ \frac{1}{2}e_{zx} & \frac{1}{2}e_{zy} & e_{zz} \end{bmatrix}$$

Nomeclatura abreviada:

$$\sigma_p = C_{pq} \varepsilon_q$$

$$\varepsilon_p = S_{pq} \sigma_q$$

onde p e q assumem valores 1, 2, ..., 6.

$$11 \Rightarrow 1; \quad 22 \Rightarrow 2; \quad 33 \Rightarrow 3; \quad 23 \Rightarrow 4; \quad 13 \Rightarrow 5; \quad 12 \Rightarrow 6$$

$$\sigma_{xx} = C_{11} e_{xx} + C_{12} e_{yy} + C_{13} e_{zz} + C_{14} e_{xz} + C_{15} e_{yz} + C_{16} e_{xy}$$

29

### Matrizes que descrevem as relações entre a tensão e a deformação de um sólido e parâmetros mecânicos

$$S_{pq} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ S_{13} & S_{23} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ S_{14} & S_{24} & S_{34} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ S_{15} & S_{25} & S_{35} & S_{45} & S_{55} & S_{56} \\ S_{16} & S_{26} & S_{36} & S_{46} & S_{56} & S_{66} \end{bmatrix}$$

#### Parâmetros mecânicos

**Módulo de Young:**  $E = 1 / s_{11}$

**Razão de Poisson:**  $\nu = -s_{12} / s_{11}$

**Módulo de cisalhamento:**  $G = 1/2 (s_{11} - s_{12})$

**Módulo "Bulk":**  $B = 1/3 (s_{11} + 2s_{12})$

$$C_{pq} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{bmatrix}$$

#### Relações entre E, G, B e $\nu$

$$E = 2(1 + \nu)G$$

$$B = E/3(1 - 2\nu)$$

30

### Lei de Newton

$$\sigma = \eta \frac{\partial V}{\partial y}$$

Para o gradiente de velocidade no plano xy:

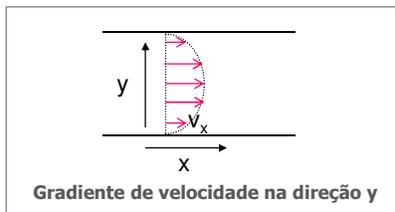
$$V_x = \frac{\partial u}{\partial t} \quad V_y = \frac{\partial v}{\partial t}$$

$$\sigma_{xy} = \eta \left( \frac{\partial V_y}{\partial x} + \frac{\partial V_x}{\partial y} \right)$$

u e v são os deslocamentos nas direções x e y.

$$\sigma_{xy} = \eta \left[ \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial u}{\partial t} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial v}{\partial t} \right) \right] =$$

$$= \eta \frac{\partial}{\partial t} \left[ \left( \frac{\partial u}{\partial y} \right) + \left( \frac{\partial v}{\partial x} \right) \right]$$



$$\sigma_{xy} = \eta \frac{\partial e_{xy}}{\partial t}$$

31

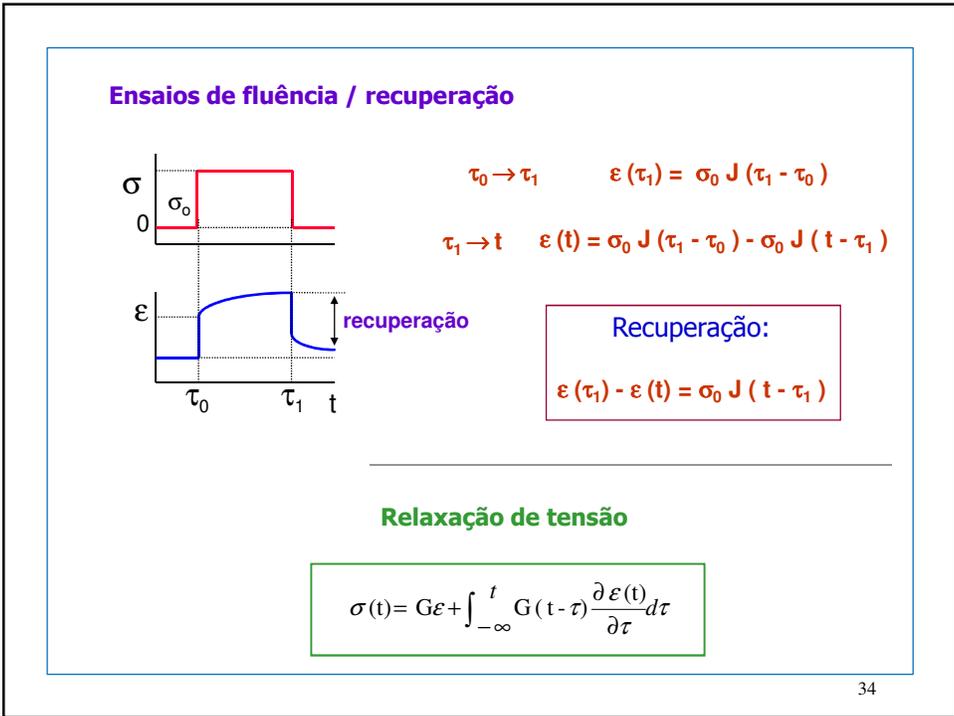
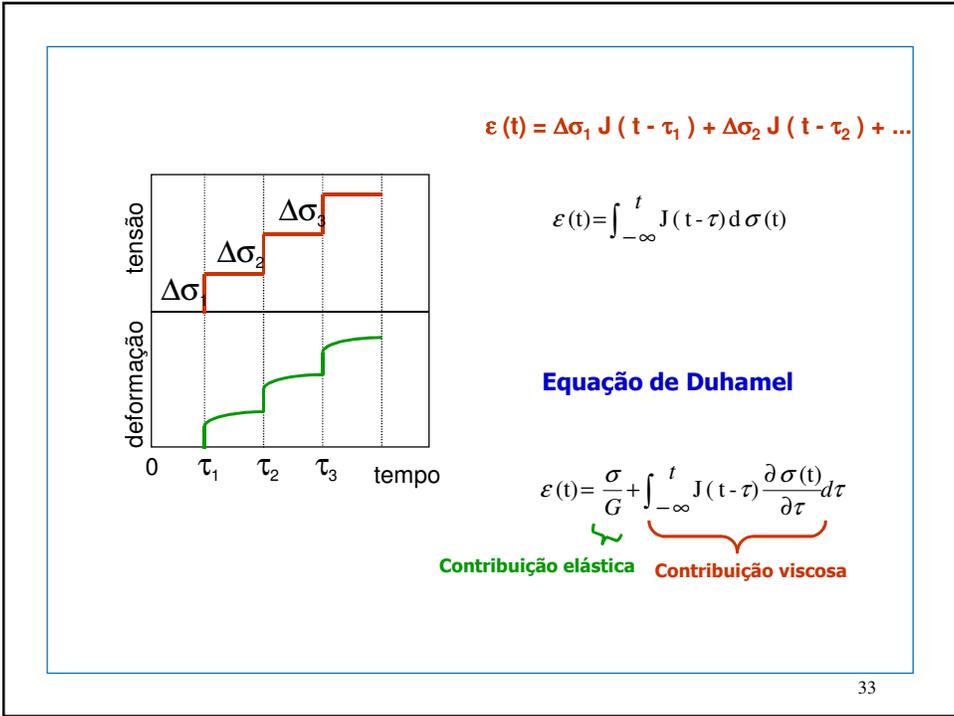
## II. Comportamento Viscoelástico

$$\text{Equação constitutiva: } \sigma_{xy} = G e_{xy} + \eta \frac{\partial e_{xy}}{\partial t}$$

### II.1. Princípio de Superposição de Boltzmann

- O comportamento de fluência é função da solitação mecânica total (carga a que o material é submetido).
- A adição de cargas resulta em contribuições independentes para a fluência, de forma que a deformação total pode ser uma simples adição de contribuições individuais

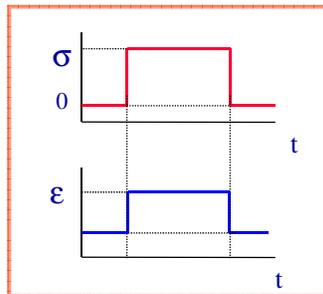
32



## II.2 Modelos Mecânicos

- Todos os modelos mecânicos para descrever o comportamento mecânico de polímeros e, conseqüentemente, as relaxações são baseados nos elementos: *mola e amortecedor*.

### COMPORTEAMENTO ELÁSTICO



### MODELO MECÂNICO



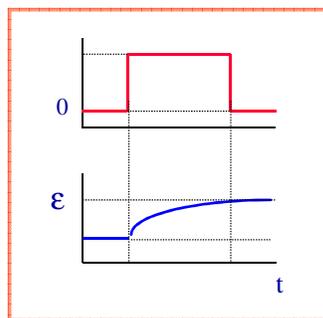
### LEI DE HOOKE

$$F = kx$$

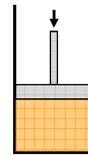
$$\sigma = E\varepsilon$$

35

### COMPORTEAMENTO VISCOSO



### MODELO MECÂNICO

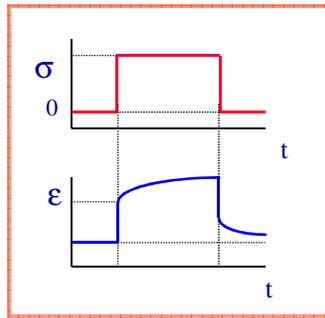


### LEI DE NEWTON

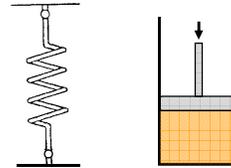
$$\sigma = \eta \frac{\partial \varepsilon}{\partial t}$$

36

## COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICO



### MODELO MECÂNICO



### EQUAÇÃO CONSTITUTIVA

$$\sigma = E\epsilon + \eta \frac{\partial \epsilon}{\partial t}$$

37

### II.2.1 Modelo de Maxwell

- Mola com módulo  $E_m$  e amortecedor com viscosidade  $\eta_m$  montados em série



$\sigma_1, \epsilon_1, E_m$

$\sigma_2, \epsilon_2, \eta_m$

38

**Mola...**

$$\sigma_1 = E_m \cdot \varepsilon_1$$

$$\frac{d\sigma_1}{dt} = E_m \cdot \frac{d\varepsilon_1}{dt} \Rightarrow \boxed{\frac{1}{E_m} \cdot \frac{d\sigma_1}{dt} = \frac{d\varepsilon_1}{dt}} \quad (1)$$

**Amortecedor...**

$$\sigma_2 = \eta_m \cdot \frac{d\varepsilon_2}{dt}$$

$$\boxed{\frac{\sigma_2}{\eta_m} = \frac{d\varepsilon_2}{dt}} \quad (2)$$

**Somando (1) e (2)**

$$\frac{d\varepsilon_2}{dt} + \frac{d\varepsilon_1}{dt} = \frac{1}{E_m} \cdot \frac{d\sigma_1}{dt} + \frac{\sigma_2}{\eta_m}$$

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E_m} \cdot \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta_m}$$

Para um sistema em série:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$$

$$\sigma = \sigma_1 = \sigma_2$$

39

**Aplicação do modelo de Maxwell**

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E_m} \cdot \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta_m}$$

**Ensaio de relaxação de tensão**

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = 0$$

$$\frac{1}{E_m} \cdot \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta_m} = 0$$

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{E_m}{\eta_m} dt$$

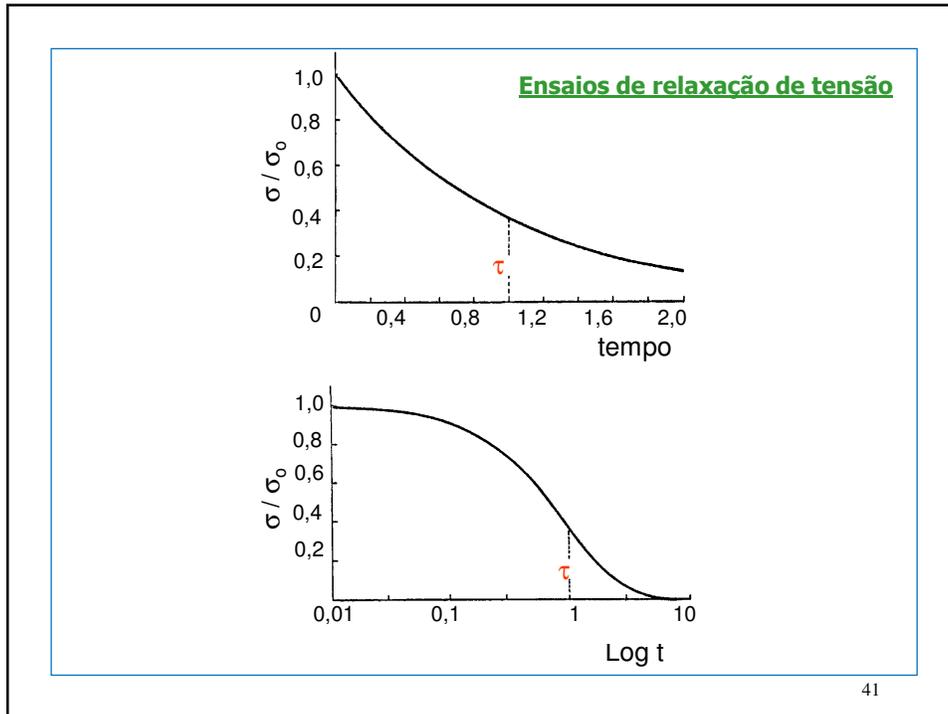
$$\int_{\sigma}^{\sigma_0} \frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{E_m}{\eta_m} \int_0^t dt$$

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_m}{\eta_m} t\right)$$

**Onde o tempo de relaxação:**  
 $\tau = \eta_m / E_m$

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right)$$

40



**Ensaio de fluência**  $\Rightarrow \frac{d\sigma}{dt} = 0$

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E_m} \cdot \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta_m}$$

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma}{\eta_m}$$

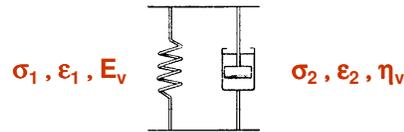
**Limitações do modelo de Maxwell**

- **Relaxação de tensão: a tensão não cai necessariamente a zero, como previsto pelo modelo.**
- **Fluência: modelo só descreve fluxo newtoniano.**

42

## II.2.2 Modelo de Kelvin ou Voigt

Mola com módulo  $E_v$  e amortecedor com viscosidade  $\eta_v$  montados em paralelo



**Mola...**

$$\sigma_1 = E_v \cdot \epsilon_1$$

**Amortecedor...**

$$\sigma_2 = \eta_v \cdot \frac{d\epsilon_2}{dt}$$

Para um sistema em paralelo:  $\epsilon = \epsilon_1 = \epsilon_2$

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$$

$$\sigma = E_v \cdot \epsilon + \eta_v \cdot \frac{d\epsilon}{dt}$$

43

### Aplicação do modelo de Kelvin-Voigt

$$\sigma = E_v \cdot \epsilon + \eta_v \cdot \frac{d\epsilon}{dt}$$

#### Ensaio de fluência

$\sigma$  é constante, portanto, integrando:  $\epsilon = \frac{\sigma_0}{E_v} \left( 1 - \exp\left(-\frac{E_v}{\eta_v} t\right) \right)$

Em ensaios de recuperação:  $\sigma = 0$

$$E_v \cdot \epsilon + \eta_v \cdot \frac{d\epsilon}{dt} = 0$$

Integrando:

$$\epsilon = \epsilon_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau'}\right)$$

Onde o tempo de retardamento:

$$\tau = \eta_v / E_v$$

44

### Ensaio de relaxação de tensão

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = 0$$

$$\sigma = E_v \cdot \varepsilon + \eta_v \cdot \frac{d\varepsilon}{dt}$$

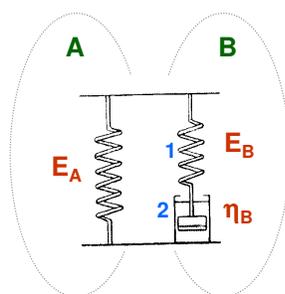
$$\sigma = E_v \cdot \varepsilon$$

### Limitações do modelo de Kelvin-Voigt

- Relaxação de tensão: modelo só descreve o comportamento hookiano.
- Fluência: a recuperação não é total como prevê o modelo.

45

### II.2.3 Modelo do sólido linear padrão - Zener



A

$$\sigma_A = E_A \cdot \varepsilon \quad (1)$$

$$d\sigma_A = E_A \cdot d\varepsilon \quad (2)$$

B

Modelo de Maxwell

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E_B} \cdot \frac{d\sigma_B}{dt} + \frac{\sigma_B}{\eta_B}$$

$$\sigma_B = \eta_B \cdot \frac{d\varepsilon}{dt} - \frac{\eta_B}{E_B} \cdot \frac{d\sigma_B}{dt} \quad (3)$$

Combinado (1), (2), (3), (4) e (5):

$$\varepsilon_A = \varepsilon_B = \varepsilon \quad (4)$$

$$\sigma = \sigma_a + \sigma_b \quad (5)$$

$$E_A \cdot \varepsilon + \tau(E_B + E_A) \frac{d\varepsilon}{dt} = \sigma + \tau \frac{d\sigma}{dt}$$

46

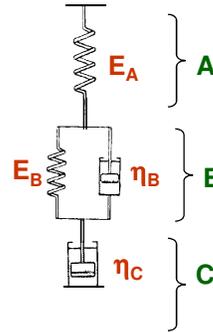
## II.2.4 Modelo dos quatro elementos

Kelvin-Voigt:

$$\sigma_B = E_B \cdot \varepsilon_B + \eta_B \cdot \frac{d\varepsilon_B}{dt}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_A + \varepsilon_B + \varepsilon_C$$

$$\sigma = \sigma_A = \sigma_B = \sigma_C \quad (4)$$



$$\sigma_A = E_A \cdot \varepsilon_A \quad \frac{d\varepsilon_A}{dt} = \frac{1}{E_A} \frac{d\sigma_A}{dt} \quad (1)$$

$$\frac{d\varepsilon_B}{dt} = \frac{\sigma_B}{\eta_B} - \frac{E_B}{\eta_B} \cdot \varepsilon_B \quad (2)$$

$$\sigma_C = \eta_C \frac{d\varepsilon_C}{dt}$$

$$\frac{d\varepsilon_C}{dt} = \frac{\sigma_C}{\eta_C} \quad (3)$$

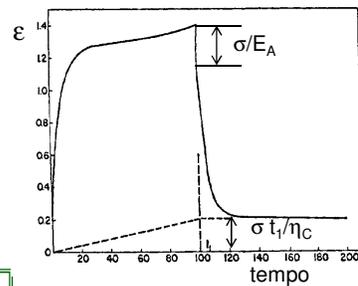
47

Combinado (1), (2), (3) e (4):

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E_A} + \frac{\sigma}{E_B} \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) + \frac{\sigma}{\eta_C} t$$

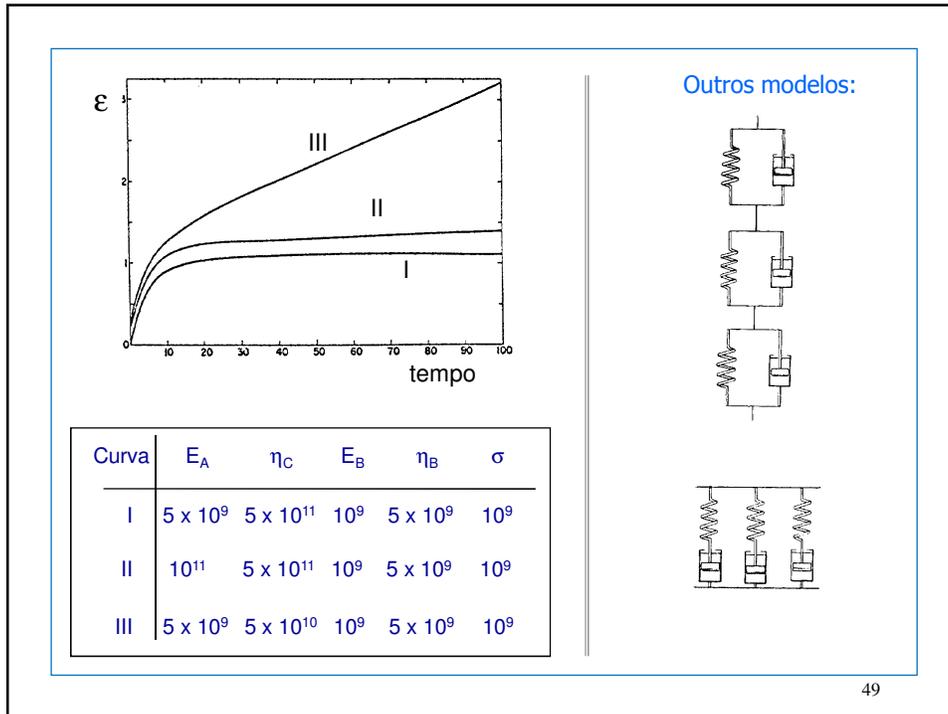
No instante  $t_1$  a tensão  $\sigma$  é removida:

- Remoção imediata na deformação de  $\sigma/\varepsilon_1$
- Recuperação ao longo do tempo:



$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E_B} \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \cdot \left( \exp\left(-\frac{(t-t_1)}{\tau}\right) \right) + \frac{\sigma}{\eta_C} t$$

48



49

### II.3. Espectro de Relaxação e Espectro de Retardamento

- Os modelos mecânicos de Maxwell e Kelvin-Voigt descrevem apenas um tempo de relaxação e retardamento, respectivamente.
- Macromoléculas apresentam um grande número de relaxações, para as quais estão associados diferentes tempos de relaxação.
- Os tempos de relaxação distribuem-se em várias décadas de tempo.

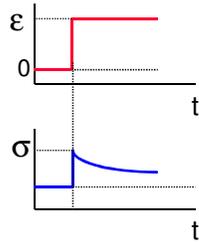
Espectro de relaxação e espectro de retardamento

- Representa a distribuição dos tempos de relaxação.
- Fornece informações sobre as concentrações relativas das relaxações

50

### II.3.1 Distribuição de tempos de relaxação

A. Aplicando Boltzmann, para a relaxação de tensão tem-se:



$$\sigma(t) = G\varepsilon + \int_{-\infty}^t G(t-\tau) \frac{\partial \varepsilon(\tau)}{\partial \tau} d\tau$$

Modelo de Maxwell

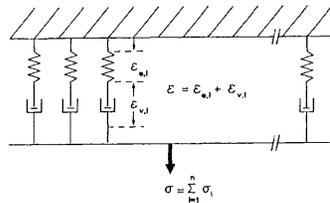
$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

$$\sigma(t) = E_m \varepsilon \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon} = E_m \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

51

Para vários elementos de Maxwell em paralelo.....



$$G(t) = \sum_0^n E_n \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right)$$

$E_n$  = constante da mola

$\tau_n$  = tempo de relaxação

Combinando com Boltzmann:

$$\sigma(t) = G\varepsilon + \int_{-\infty}^t G(t-\tau) \frac{\partial \varepsilon(\tau)}{\partial \tau} d\tau$$

$$\sigma(t) = G\varepsilon + \varepsilon \int_0^t f(\tau) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d\tau$$

→ **F(t) é o espectro de tempos de relaxação**

52

Na prática é mais conveniente trabalhar com  $\log t$ . Portanto, define-se um novo espectro de relaxação  $H(t)$ , que fornece as contribuições para a relaxação de tensão associadas a tempos de relaxação compreendidos entre  $\ln t$  e  $\ln t + d(\ln t)$

$$G(t) = G + \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d(\ln \tau)$$

- $G$  é a contribuição para a relaxação de tensão com  $\tau \rightarrow \infty$
- $H(\tau)$  é o espectro de relaxação

53

#### Descrição dos polímeros analisados:

**(I)** Solução diluída de PS em solvente clorado (0,015 g/ml).  $T_r = 25^\circ\text{C}$ . *Cadeias tem mobilidade independente.*

**(II)** PVAc, 10.500 g/Mol,  $T_r = 75^\circ\text{C}$ . *Propriedades viscoelásticas governadas por forças de fricção local.*

**(III)** Poli(metacrilato de octila).  $M = 3.620.000$  g/Mol. *A maior parte do volume é ocupado pelo grupo substituinte.*

**(IV)** PS atático, 600.000 g/mol,  $T_r = 100^\circ\text{C}$ . *Propriedades viscoelásticas governadas por forças de fricção local e por entrelaçamentos.*

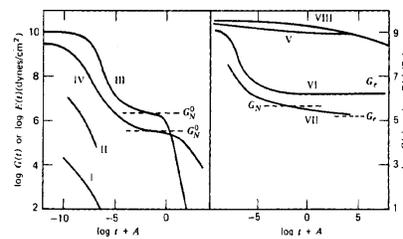
**(V)** PMMA,  $T_r = -22^\circ\text{C}$ . *Polímero vítreo*

**(VI)** Borracha natural vulcanizada,  $T_r = 25^\circ\text{C}$ .

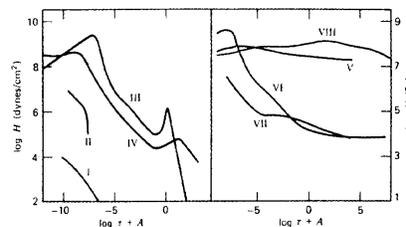
**(VII)** Poliestireno-co-butadieno fracamente reticulado,  $T_r = 25^\circ\text{C}$ .  $M_n$  original = 100.000 g/mol.  $M_c = 23.000$  g/Mol ( $M_e = 3.000$  g/Mol).

**(VIII)** Polietileno de alta densidade.  $T_r = 20^\circ\text{C}$ . *Altamente cristalino.*

#### Módulo



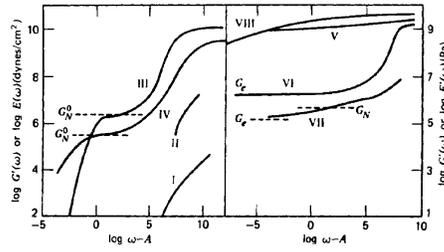
#### Espectro de Relaxação



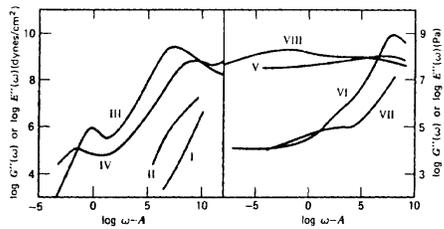
54

### Ensaio dinâmico

Módulo  $G'$

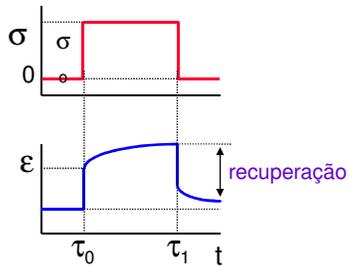


Módulo  $G''$



55

### B. Aplicando Boltzmann, para a fluência tem-se:



$$\epsilon(t) = \frac{\sigma}{G} + \int_{-\infty}^t J(t-\tau) \frac{\partial \sigma(\tau)}{\partial \tau} d\tau$$

### Modelo de Kelvin-Voigt

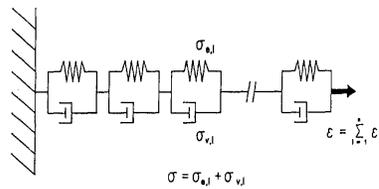
$$\epsilon(t) = \frac{\sigma}{E_v} \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right)$$

$$J(t) = \frac{\epsilon(t)}{\sigma}$$

$$J(t) = \frac{1}{E_v} \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right)$$

56

Para vários elementos de Kelvin-Voigt em série.....



$$\epsilon(t) = \sigma \sum_0^n \frac{1}{E_n} \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right) \right)$$

$E_n$  = constante da mola

$\tau_n$  = tempo de retardamento

Combinando com Boltzmann:

$$\epsilon(t) = \epsilon + \int_{-\infty}^t J(t-\tau) \frac{\partial \sigma(\tau)}{\partial \tau} d\tau$$

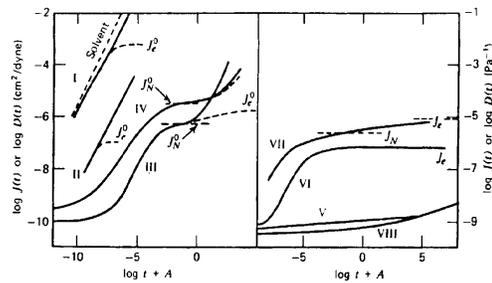
$$\epsilon(t) = \epsilon + \sigma \int_0^{\infty} f(\tau) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d\tau$$

$$J(t) = J + \int_0^{\infty} L(\tau) \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) d \ln \tau$$

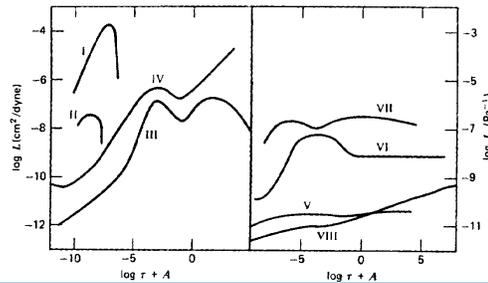
$L(t)$  é o espectro de tempos de retardamento

57

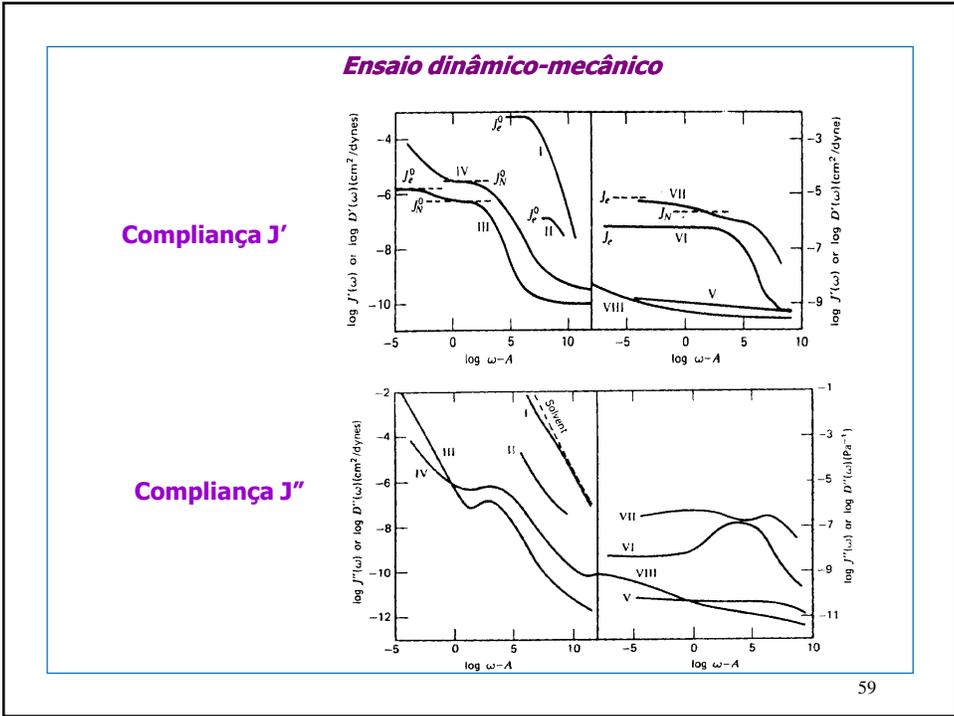
Compliance J



Espectro de Retardamento



58



**Experimentos dinâmicos**

➤ Experimentos alternativos a relaxação de tensão e fluência

$$\epsilon = \epsilon_0 \sin(\omega t) \quad \Rightarrow \quad \sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$$

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \cos\delta \cdot \sin\omega t + \sigma_0 \cdot \sin\delta \cdot \cos\omega t$$

$$\sigma = \epsilon_0 \cdot G' \cdot \sin\omega t + \epsilon_0 \cdot G'' \cdot \cos\omega t$$

Módulo de armazenamento

 $G' = (\sigma_0 / \epsilon_0) \cdot \cos\delta$

Módulo de perda

 $G'' = (\sigma_0 / \epsilon_0) \cdot \sin\delta$

Fator de perda

 $\tan\delta = G'' / G'$

$G = G' + iG''$

60

$$\sigma = G\varepsilon = (G' + iG'')\varepsilon \quad \Rightarrow \quad \varepsilon = \sigma / (G' + iG'')$$

$$\sigma = \sigma_0 \exp(i\omega t) \quad (1)$$

**Modelo de Maxwell:** 
$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E_m} \cdot \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta_m} \quad \tau = \frac{\eta_m}{E_m}$$

$$\sigma + \tau \cdot \frac{d\sigma}{dt} = E_m \tau \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (2)$$

**Substituindo (1) e (2):**

$$\sigma_0 \exp(i\omega t) + i\omega\tau\sigma_0 \exp(i\omega t) = \frac{E_m \tau i\omega\sigma_0 \exp(i\omega t)}{G' + iG''}$$

$$G' + iG'' = \frac{E_m \tau i\omega}{1 + i\omega\tau} \left\{ \begin{array}{l} G' = \frac{E_m \omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \\ G'' = \frac{E_m \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \end{array} \right. \quad \tan \delta = \frac{1}{\omega\tau}$$

61

**Analogamente, utilizando o modelo de Kelvin-Voigt:**

$$J' = \frac{1}{E_v} \cdot \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$$J'' = \frac{1}{E_v} \cdot \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$$\tan \delta = \omega \tau$$

**Outra forma de expressar comportamento viscoelástico**



**Viscosidade dinâmica**

$$\eta' = G'' / \omega$$

$$\eta'' = G' / \omega$$

$$\eta = \eta' + i\eta''$$

**Viscosidade dinâmica é usada para descrever o comportamento líquidos viscoelásticos**

62

### Espectro de Relaxação: H(t)

**Relaxação de Tensão**

$$G(t) = G + \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d(\ln \tau)$$

$$G''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} d \ln \tau$$

$$G'(\omega) = G + \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) \frac{\omega^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2} d \ln \tau$$

### Espectro de Retardamento: L(t)

**Fluência**

$$J(t) = J + \int_0^{\infty} L(\tau) \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right) d \ln \tau$$

$$J''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{L(\tau)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} d \ln \tau + \frac{1}{\omega\eta_0}$$

$$J'(\omega) = J + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{L(\tau)}{1 + \omega^2\tau^2} d \ln \tau$$

63

### Funções viscoelásticas para o Módulo e para a Complança

#### Modelo de Maxwell

$$G(t) = G e^{-t/\tau}$$

$$J(t) = J + t/\eta$$

$$G'(\omega) = G \frac{\omega^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2}$$

$$G''(\omega) = G \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$

$$\eta'(\omega) = \frac{\eta}{1 + \omega^2\tau^2}$$

$$J'(\omega) = J = 1/G$$

$$J''(\omega) = 1/\omega\eta$$

$$\tan \delta = 1/\omega\tau$$

#### Modelo de Kelvin-Voigt

$$G(t) = G$$

$$J(t) = J(1 - e^{-t/\tau})$$

$$G'(\omega) = G$$

$$G''(\omega) = \omega\eta = G_1\omega\tau$$

$$\eta'(\omega) = \eta$$

$$J'(\omega) = \frac{J}{1 + \omega^2\tau^2}$$

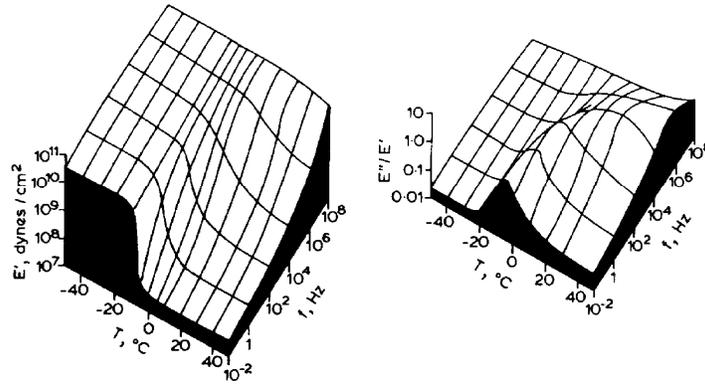
$$J''(\omega) = J \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$

$$\tan \delta = \omega\tau$$

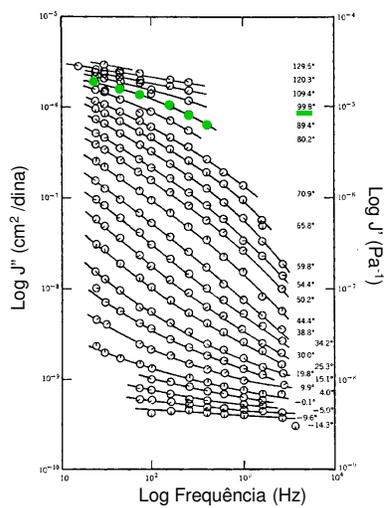
64

## II.4. Princípio de Superposição Tempo-Temperatura

Experimentalmente observa-se a dependência das propriedades viscoelásticas com a temperatura e com o tempo ou frequência:

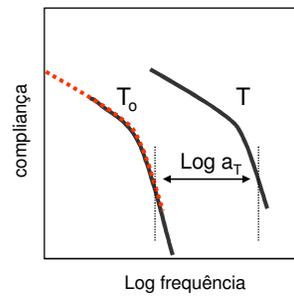


65

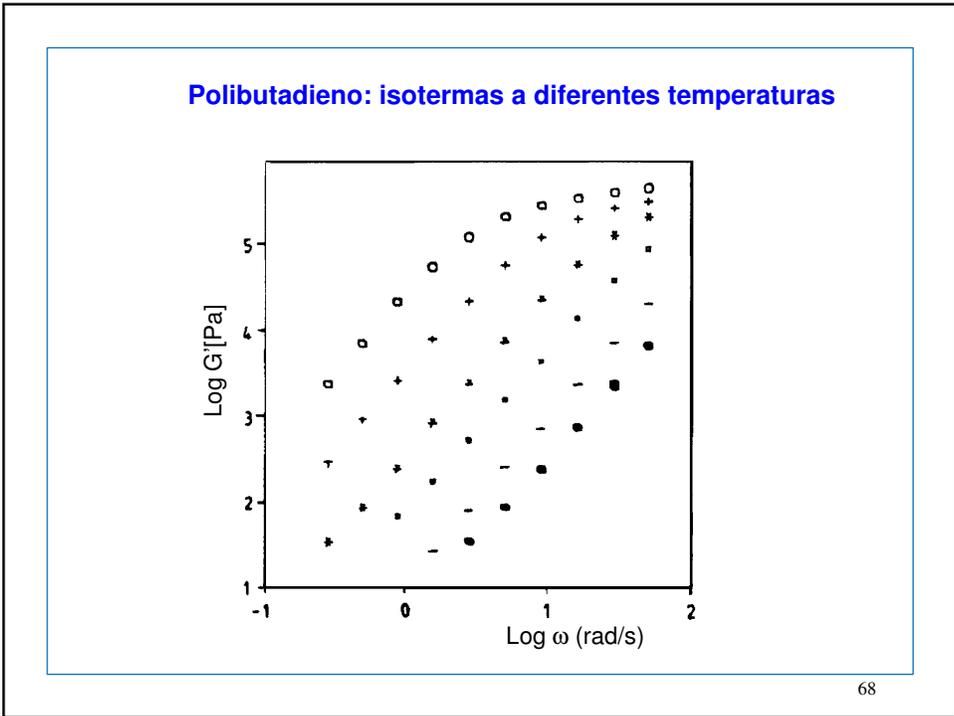
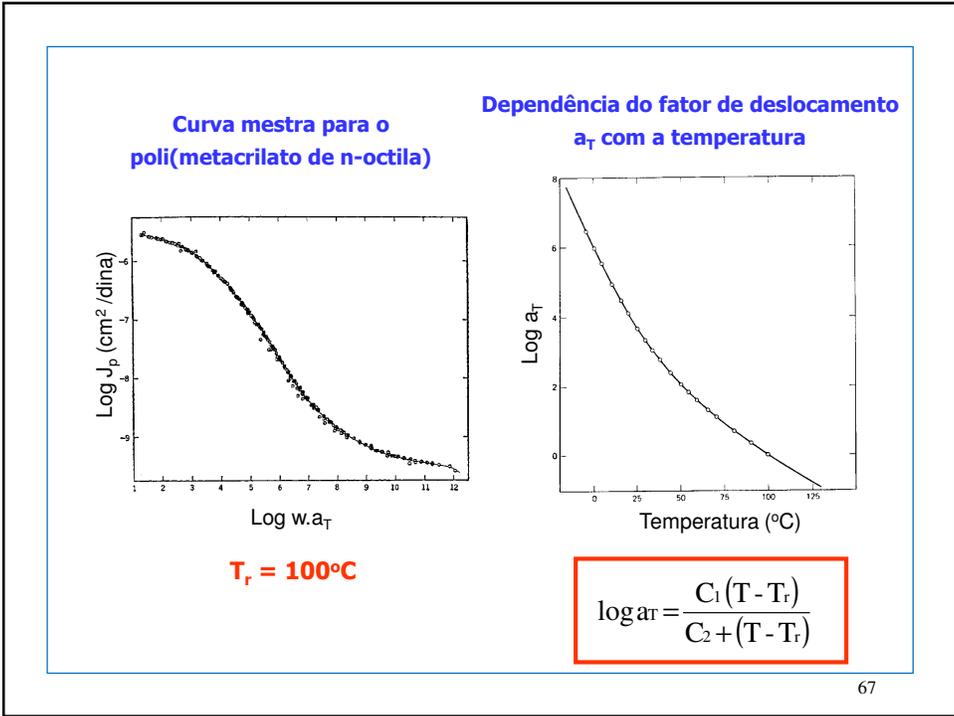


Compliance para o poli(metacrilato de n-octila) em função da temperatura e frequência

A equivalência tempo-temperatura implica que o comportamento viscoelástico a uma dada temperatura pode ser relacionado para uma outra temperatura apenas por um deslocamento na escala de tempo:



66

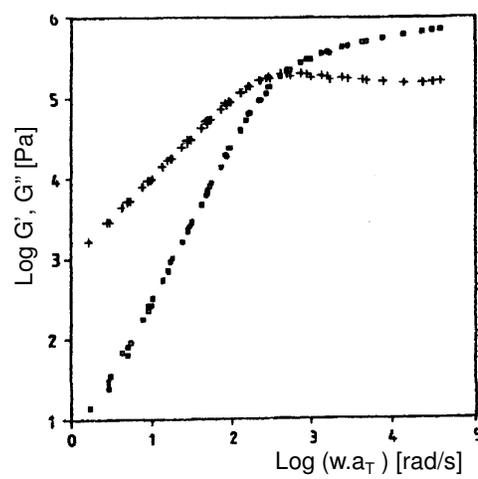


### Fatores de deslocamento

	Log $a_T$ (mm)	log $a_T$ (rad/s)	$a_T$ (rad/s)
$T_1 \rightarrow T_0$	0,9	0,24	1,73
$T_2 \rightarrow T_0$	0,9 + 1,6	0,66	4,55
$T_3 \rightarrow T_0$	2,5 + 1,4	1,03	10,62
$T_4 \rightarrow T_0$	3,9 + 1,85	1,51	32,59
$T_5 \rightarrow T_0$	4,75 + 1,85	2,0	100

69

### Curvas Mestra para Polibutadieno



70

## II.5 Cálculo do Espectro de Relaxação e de Retardamento

- A partir do espectro de relaxação e de retardamento é possível obter *facilmente* informações sobre várias funções viscoelásticas
- A recíproca não é verdadeira.
- **Condição necessária para o cálculo algébrico das funções  $H(\tau)$  e  $L(\tau)$ :**
  - Descrição analítica de funções viscoelásticas:  $G'$ ,  $G''$ ,  $J'$ ,  $J''$ , ...
- **Dificuldades: expressar analiticamente as funções viscoelásticas que apresentam inflexões, máximos e mínimos.**
- **Conseqüência: o cálculo algébrico de  $H(\tau)$  e  $L(\tau)$  normalmente envolve o tratamento de dados tabulados.**

71

### II.5.1 Aproximações e métodos utilizados no cálculo de $H(\tau)$ e $L(\tau)$ a partir de funções experimentais

$$G(t) = G_e + \int_{-\infty}^{+\infty} H \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d \ln \tau \quad (1)$$

$$\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) = \begin{cases} 0 & \text{Para } t < \tau \\ 1 & \text{Para } t > \tau \end{cases}$$

$$\left. \begin{array}{l} (1) \\ \text{caso acima} \end{array} \right\} G(t) = G_e + \int_{-\ln t}^{+\infty} H d \ln \tau$$

Se  $\lim_{\tau \rightarrow \infty} H(\tau) = 0$ . Então,

- **Espectro de relaxação para  $t = t$**
- **Primeira aproximação**

$$\left. -\frac{dG(t)}{d \ln t} \right|_{t=\tau} \cong H_1(\tau)$$

72

## A. Espectro de relaxação a partir do módulo de relaxação

### Método de Ferry e Williams

Considera de  $H_1(\tau)$  é uma função exponencial:  $H_1(\tau) = kt^{-m}$

**Substituindo em:** 
$$G(t) = G_e + \int_{-\infty}^{+\infty} H \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d \ln \tau$$

**Tem-se:** 
$$G(t) = G_e + \int_{-\infty}^{+\infty} kt^{-m} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d \ln \tau$$

**Função gama:** 
$$\Gamma(s+1) = \int_0^{\infty} x^s e^{-x} dx$$

$$G(t) = G_e + kt^{-m} \Gamma(m)$$

$$H_2(\tau) = \left. \frac{H_1(\tau)}{\Gamma(m+1)} \right|_{t=\tau}$$

73

### *Utilizando os parâmetros experimentais.....*

**G experimental**

↓ **Cálculo**

1ª aproximação 
$$-\frac{dG(t)}{d \ln t} \Big|_{t=\tau} \cong H_1(\tau)$$

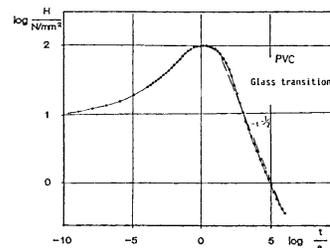
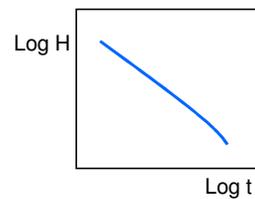
↓ **Determinação de m:**

$$H_1(\tau) = kt^{-m}$$

$$\log H_1(\tau) = \log k - m \cdot \log t$$

↓ **Cálculo de m**

$$\Gamma(m+1)$$



**Espectro de relaxação correspondente a região de transição vítrea do PVC.**

74

### Método de Schwarzl e Stavermann

$$G(t) = G_e + \int_{-\infty}^{+\infty} H \exp \frac{-t}{\tau} d \ln \tau = G_e + \underbrace{\int_0^{+\infty} h(\tau) \exp \frac{-t}{\tau} d \tau}_{\text{Transformada de Laplace}}$$

Onde:

Transformada de Laplace

$$H(\tau) = \tau h(\tau) \quad e \quad d \ln \tau = \frac{1}{\tau} d \tau$$

- Se a função  $G(t)$  tiver uma descrição analítica exata, então  $H(t)$  é determinado por inversão da transformada de Laplace.
- Devido a dificuldade em se descrever exatamente a função  $G(t)$  a transformação de Laplace tem que ser feita a partir de aproximações que resultam em:

$$H_1(\tau) = \left[ \frac{-dG(t)}{d \ln t} + \frac{d^2 G(t)}{d(\ln t)^2} \right]$$

75

### **B. Espectro de retardamento a partir da Compliance**

#### Método de Ferry e Williams

$$L(\tau) = \frac{1}{\Gamma(m+1)} \left[ J(t) - \frac{t}{\eta_0} \right] \frac{d \log [J(t) - t/\eta_0]}{d \log t}$$

#### Método de Schwarzl e Stavermann

$$L(\tau) = \left. \left[ \frac{dJ(t)}{d \ln t} - \frac{d^2 J(t)}{d(\ln t)^2} \right] \right|_{t=2\tau}$$

**m é obtido de  $\log L \times \log t$**

76

## C. Espectro de relaxação a partir do módulo de armazenamento

### Método de Ferry e Williams

Se  $m < 1$

$$H(\tau) = A G' \left. \frac{dG'}{d \log \omega} \right|_{1/\omega = \tau}$$

$$A = \frac{\text{sen } m\pi/2}{m\pi/2}$$

Se  $m > 1$

$$H(\tau) = A' G' \left. 2 - \frac{dG'}{d \log \omega} \right|_{1/\omega = \tau}$$

$$A = \frac{\text{sen } m\pi/2}{\pi(1-m/2)}$$

**Procedimento:** pode se utilizar o método iterativo

1. Assume-se  $A = 1$  e determina-se  $H(\tau)$  para  $\tau = 1/\omega$
2. A partir do gráfico  $H(\tau) \times \omega$  determina-se  $m$
3. Calcula-se o novo espectro de relaxação
4. Calcula-se  $G'$  e compara-se com o experimental.
5. Retorna a (2) até média quadrática do erro  $< 0,001$ .

77

### Tschoegl

Se  $m < 0$

$$H(\tau) = \left. \frac{dG'}{d \ln \omega} + \frac{1}{2} \frac{d^2 G'}{d(\ln \omega)^2} \right|_{1/\omega = \sqrt{2}\tau}$$

Se  $m > 0$

$$H(\tau) = \left. \frac{dG'}{d \ln \omega} - \frac{1}{2} \frac{d^2 G'}{d(\ln \omega)^2} \right|_{1/\omega = \tau\sqrt{2}}$$

**Método Iterativo:**

1. Determina-se  $H(\tau)$ .
2. A partir de  $H(\tau)$  calcula-se  $G'(\omega)$ .
3. Determina-se  $Q(\omega) = G''(\omega)_{\text{exp}} / G''(\omega)_{\text{calc}}$ .
4. Corrige-se  $H(t)$  por um fator de  $Q(\omega)/20$
5. Retorna a 2 até o erro médio quadrático  $< 0,001$ .

78

## D. Espectro de retardamento a partir de J'

### Método de Ferry e Williams

Se  $m < 1$

$$L(\tau) = -A J' \left| \frac{d \log J'}{d \log \omega} \right|_{1/\omega = \tau}$$

Se  $m > 1$

$$L(\tau) = -A J' \left[ 2 + \frac{d \log J'}{d \log \omega} \right]_{1/\omega = \tau}$$

### Tschoegl

Se  $m < 0$

$$L(\tau) = - \left[ \frac{d J'}{d \ln \omega} + \frac{1}{2} \frac{d^2 J'}{d (\ln \omega)^2} \right]_{1/\omega = \sqrt{2} \tau}$$

Se  $m > 0$

$$L(\tau) = \left[ \frac{d J'}{d \ln \omega} - \frac{1}{2} \frac{d^2 J'}{d \ln \omega^2} \right]_{\tau = \tau / \sqrt{3}}$$

79

## E. Espectro de relaxação a partir do módulo de perda

- O módulo de perda pode em uma primeira aproximação ser tomado como o espectro de relaxação para  $\tau = 1/\omega$

### Método de Ferry e Williams

$$H(\tau) = B G'' \cdot \left[ 1 - \left| \frac{d \log G''}{d \log \omega} \right|_{1/\omega = \tau} \right]$$

$$\text{Se } m < 1 \quad B = \frac{\cos m \pi / 2}{1 + m \sqrt{3}^m}$$

$$\text{Se } m > 1 \quad B = \frac{\cos m \pi / 2}{1 + m / \sqrt{3}^m}$$

### Tschoegl

Se  $m < 0$

$$H(\tau) = (2/\pi) \cdot \left[ G'' + \left| \frac{d \log G''}{d \log \omega} \right|_{1/\omega = \tau / \sqrt{3}} \right]$$

Se  $m > 0$

$$H(\tau) = (2/\pi) \cdot \left[ G'' - \left| \frac{d \log G''}{d \log \omega} \right|_{1/\omega = \tau / \sqrt{3}} \right]$$

80

## F. Espectro de retardamento a partir de $J''$

### Método de Ferry e Williams

$$L(\tau) = B J'' \left( 1 - \left. \frac{d \log J''}{d \log \omega} \right|_{1/\omega = \tau} \right)$$

Para polímeros lineares:  $\lim_{\omega \rightarrow 0} J''(\omega) = 1/\omega \eta_p$

Ou seja,  $J''$  aumenta indefinidamente. Portanto,

$$L(\tau) = B \left( J'' - 1/\omega \eta_p \right) \left( 1 - \left. \frac{d \log \left( J'' - 1/\omega \eta_p \right)}{d \log \omega} \right|_{1/\omega = \tau} \right)$$

81

## II.5.2. Interrelações entre os espectros

$$L = \frac{H}{\left[ G_e - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(t)}{t-1} d \ln t \right]^2 + \pi^2 H^2}$$

- dimensiona as contribuições do comportamento viscoelástico para a compliança

- revela detalhes do comportamento de processos com tempos de relaxação alto

$$H = \frac{L}{\left[ J_g - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{L(t)}{1-t/\tau} d \ln t - \frac{\tau}{\eta_0} \right]^2 + \pi^2 L^2}$$

- dimensiona as contribuições do comportamento viscoelástico para o módulo

- revela detalhes do comportamento de processos com tempos de relaxação curto

82

### II.5.3. Cálculo de funções viscoelásticas a partir de espectros

$$G(t) = G_c + \int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d \ln \tau$$

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \exp^{-t/\tau} = 0$$

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \exp^{-t/\tau} = 1$$

$$G' = G_c + \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} d \ln \tau$$

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} = 0$$

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} = 1$$

$$G'' = \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d \ln \tau$$

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} = 0$$

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} = 0$$

$$\tau \rightarrow \infty \Rightarrow H(\tau) \rightarrow 0$$

83

$$J(t) = J_g + \int_{-\infty}^{+\infty} L(\tau) \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right) d \ln \tau + \frac{\tau}{\eta_0}$$

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} 1 - \exp^{-t/\tau} = 1$$

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} 1 - \exp^{-t/\tau} = 0$$

$$J' = J_g + \int_{-\infty}^{\infty} L(\tau) \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} d \ln \tau$$

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} = 1$$

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} = 0$$

$$J'' = \int_{-\infty}^{\infty} L(\tau) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d \ln \tau + \frac{1}{\omega \eta_0}$$

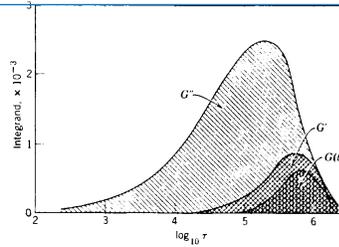
$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} = 0$$

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} = 0$$

$$\tau \rightarrow 0 \Rightarrow L(\tau) \rightarrow 0$$

84

**Determinação gráfica de G, G' e G'' para PVAc na região terminal**

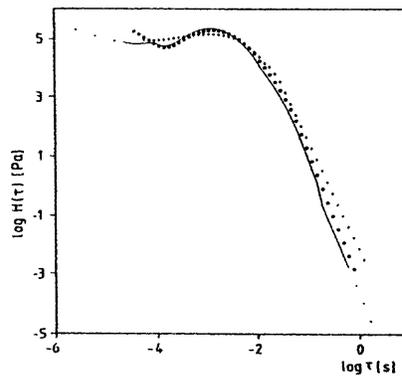


**Parâmetros viscoelásticos determinados a partir do espectro de relaxação:**

$\omega = 0$	$\eta_0 = \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} d \ln \tau$	$\eta_0 = \int_{-\infty}^{\infty} H \tau d \ln \tau$	<b>Viscosidade no estado estacionário</b>
$\omega = \infty$	$G' = G_e + \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} d \ln \tau$	$G' = G_e + \int_{-\infty}^{\infty} H d \ln \tau$	<b>Módulo instantâneo</b>
$\omega = 0$	$J' = J_g + \int_{-\infty}^{\infty} L(\tau) \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} d \ln \tau$	$J' = J_g + \int_{-\infty}^{\infty} L d \ln \tau$	<b>Compliança no equilíbrio</b>
$\omega = 0$	$G'' = \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d \ln \tau$	$G'' = \omega \int_{-\infty}^{\infty} H \tau d \ln \tau = \omega \eta_0$	

85

**Método de Tschoegl**



**Polibutadieno: (o) G'(w); (●) G''(w), -- curva otimizada**

86

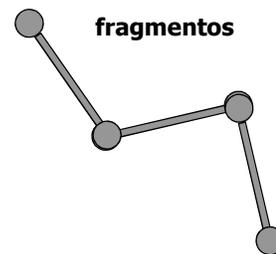
## II.6 Modelos macromoleculares

Para determinar as propriedades viscoelásticas é necessário:

- Modelo mecânico
- Teoria cinética que relacione o tensor tensão ou deformação com os modelos mecânicos

Modelo mais simples: **alteres**

- Duas contas ligadas através de uma mola: polímeros flexíveis
- Duas contas ligadas através de uma barra: polímeros "rodlike"



*Teorias moleculares foram desenvolvidas inicialmente para soluções diluídas, mas podem ser aplicadas a polímeros puros*

87

Macromolécula em solução



novelo



Energia térmica

Mudanças conformacionais



Conformação média



Interação polímero-solvente



Energia mínima relativa entre os confôrmeros

88

- A descrição das conformações pode ser feita estatisticamente:
- Considera-se que a distância entre dois pontos na macromolécula separados por 50 ou mais unidades repetitivas, ou seja, o comprimento dos fragmentos, pode ser descrita por uma distribuição de Gauss, quando em solução em um solvente  $\theta$ , não considerando ângulo e comprimento de ligação.

Assim, tem-se:

$$C_{\infty} = \overline{r_0^2} / nl^2$$

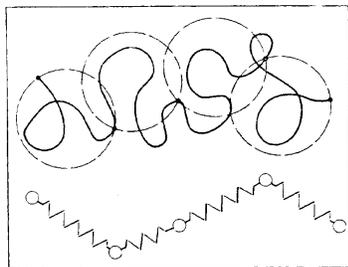
Onde:

- $C_{\infty}$  é a razão característica
- $\overline{r_0^2}$  é a distância média quadrática de ponta a ponta da cadeia
- $n$  é o número de unidades repetitivas
- $l$  é o comprimento da ligação

89

## II.6.1 Teoria de Rouse e Zimm

*Modelo: conta e mola*



**Modelo:**

- a massa está concentrada nas contas.
- O coeficiente de fricção está concentrado sobre as contas e é definido como:

$$\zeta = \frac{N}{N_R + 1} \cdot \zeta_0$$

Onde:

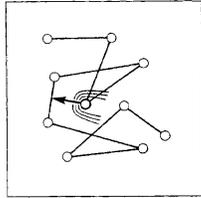
- $N$  é o grau de polimerização
- $N_R$  é o número de fragmentos
- $\zeta$  é o coeficiente de atrito para uma conta e
- $\zeta_0$  é o coeficiente de atrito para uma unidade monomérica

90

### Teoria de Rouse

Distribuição gaussiana para  $r_o^2$

Interações hidrodinâmica negligenciáveis

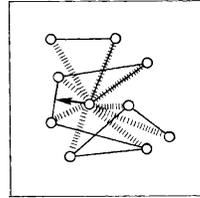


Varição de energia associada a diminuição de entropia em conformações "orientadas"

### Teoria de Zimm

Distribuição gaussiana para  $r_o^2$

Interações hidrodinâmica dominante

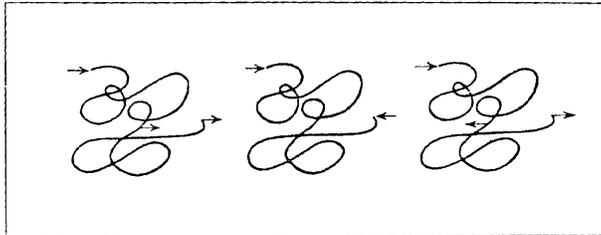


Força sobre cada conta = força hidrodinâmica do solvente, força associada com movimento Browniano e a força exercida sobre a mola por dois fragmentos vizinhos

91

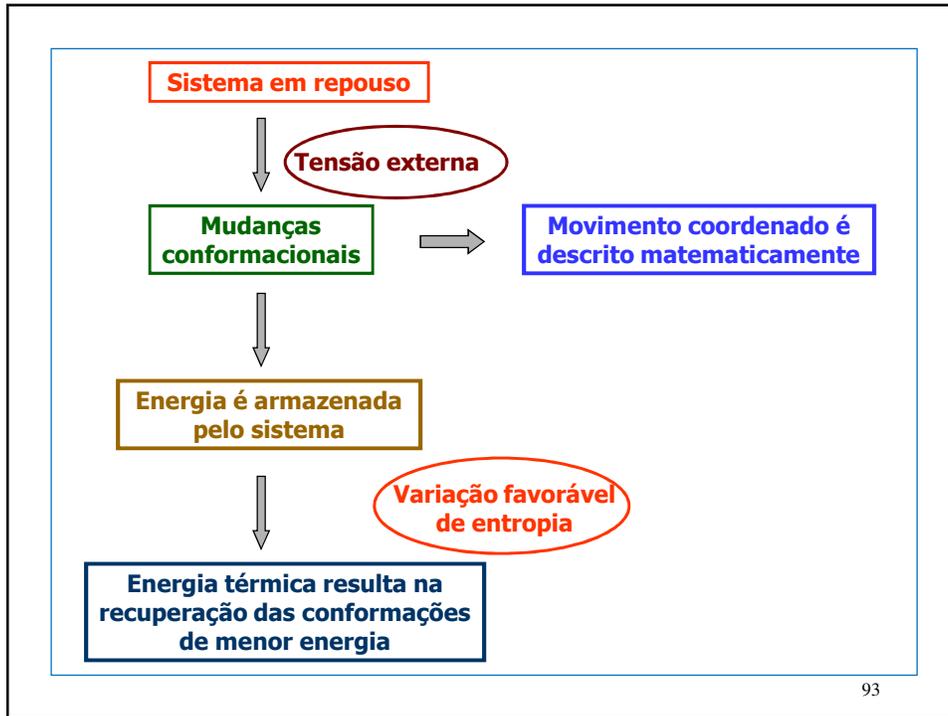
### Modelo de Rouse e Zimm....

A mobilidade da cadeia é independente de cada segmento



Representação da mobilidade da macromolécula: (1)  $p = 1$  (translação);  $p = 2$  e  $p = 3$ .

92



The diagram shows a polymer chain segment with three beads labeled  $i-1$ ,  $i$ , and  $i+1$ . A 3D coordinate system with axes  $x$ ,  $y$ , and  $z$  is shown. The position of bead  $i$  is given by coordinates  $(x_i, y_i, z_i)$ . The length of the segment between beads  $i$  and  $i+1$  is denoted as  $l$ .

**Probabilidade conformacional para toda a cadeia:**

$$P_m dx_1 \dots dz_m = \prod_{i=1}^m p_i(x_i, y_i, z_i) dx_i dy_i dz_i =$$

$$= \left( \frac{b^3}{\pi^{3/2}} \right)^m \exp \left[ -b^2 \left( \sum_{i=1}^m x_i^2 + y_i^2 + z_i^2 \right) \right] dx_1 \dots dz_m$$

Onde:

- $l$  = comprimento do segmento
- $m$  = números de contas
- $z = n/m$  = números de ligações entre as contas

Com:  $b^2 = \frac{3}{2zl^2}$

94

Mudança conformacional  $\Rightarrow$   $\Delta S$  } Assumindo energia interna igual para todas as conformações:  $\Delta A = -T\Delta S$

**Considere:**

1. Deslocamento de  $x_i$  do segmento  $i$  da situação de equilíbrio
2. Reestabelecimento de conformações

**Força restauradora:**

Deslocamento de  $i-1$  e  $i$  **Equação para o movimento global:**

$$T \left( \frac{\partial S_m}{\partial x_i} - \frac{\partial S_m}{\partial x_{i-1}} \right) \quad \zeta \dot{x}_i = T \left( 2 \frac{\partial S_m}{\partial x_i} - \frac{\partial S_m}{\partial x_{i-1}} - \frac{\partial S_m}{\partial x_{i+1}} \right)$$

Deslocamento de  $i$  e  $i+1$  **Onde:**  $S_m = k \ln P_m$

$$T \left( \frac{\partial S_m}{\partial x_{i+1}} - \frac{\partial S_m}{\partial x_i} \right) \quad \zeta \dot{x}_i + \frac{3kT}{zl^2} (2x_i - x_{i-1} - x_{i+1}) = 0$$

95

**Combinado com a equação para o elemento de Voigt:**  $\eta(d\varepsilon/dt) + E\varepsilon = 0$

$$G(t) = N \cdot k \cdot T \cdot \sum_{p=1}^m \exp\left(\frac{-t}{\tau_p}\right)$$

$$G'(\omega) = N \cdot k \cdot T \cdot \sum_{p=1}^m \frac{\omega^2 \tau_p^2}{1 + \omega^2 \tau_p^2}$$

$$G''(\omega) = N \cdot k \cdot T \cdot \sum_{p=1}^m \frac{\omega \tau_p}{1 + \omega^2 \tau_p^2}$$

**Onde:**

$$\tau_R = z \cdot l^2 \cdot \zeta \cdot \left[ 24 kT \sin^2 \left[ \frac{p\pi}{2(m+1)} \right] \right]^{-1}$$

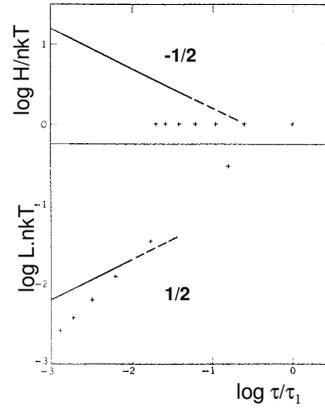
**N** = número de moléculas / cm<sup>3</sup>  
**T** = Temperatura  
**t** = tempo  
 **$\tau_R$**  = tempo de relaxação  
**b** = comprimento da ligação  
**p** = modo de relaxação

96

**Consequência do modelo de Rouse:**

**Espectro de relaxação: linhas discretas**

**↑ m ⇒ espectro contínuo**



**Equação que descreve o espectro contínuo determinada a partir dos dados do espectro descontínuo:**

$$H = \frac{(aP_n / 2\pi)(\zeta_o kT / 6)^{1/2}}{\tau^{1/2}}$$

$$L = \left( \frac{2}{\pi a P_n} \right) \left( \frac{6}{\zeta_o kT} \right)^{1/2} \cdot \tau^{1/2}$$

97

**Modificação da Teoria de Rouse para descrição de sistemas não diluídos**

**Para um polímero puro: número de moléculas/cm³ = ρN<sub>o</sub>M**

$$G(t) = \frac{\rho RT}{M} \sum_{p=1}^m \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right)$$

$$G'(\omega) = \frac{\rho RT}{M} \sum_{p=1}^m \frac{\omega^2 \tau_p^2}{1 + \omega^2 \tau_p^2}$$

$$G''(\omega) = \frac{\rho RT}{M} \sum_{p=1}^m \frac{\omega \tau_p}{1 + \omega^2 \tau_p^2}$$

$$\tau_p = a^2 \cdot P^2 \cdot \zeta_o / 6\pi^2 p^2 kT$$

$$\zeta_o = \frac{36\eta_o M_o^2}{\rho a^2 M N_o}$$

$$\tau_p = \frac{6\eta_o M}{\pi^2 p^2 \rho RT}$$

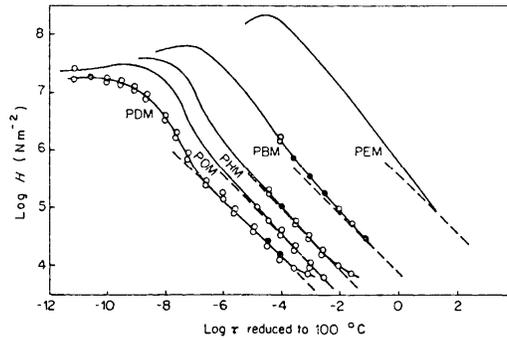
**Zona terminal:**

$$\tau_p = \frac{6\eta_o M}{\pi^2 \rho RT}$$

98

**Ferry:**

$$H(\ln \tau) = \left( \frac{Nnl}{2\pi} \right) \cdot \left( \frac{kT\eta_0}{6} \right) \cdot \tau^{-1/2}$$



**PDM = poli(metacrilato de n-dodecila); POM = poli(metacrilato de n-octila); PHM = poli(metacrilato de hexila); PBM = poli(metacrilato de butila); PEM = poli(metacrilato de etila).**

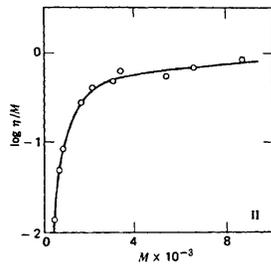
99

**Na zona terminal.....**

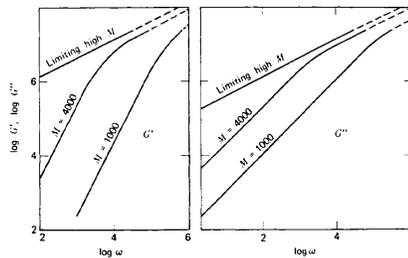
$$\tau_p = \frac{6\eta_0 M}{\pi^2 \rho RT}$$

$$G' = 1,08 \left( \frac{\rho RT}{M} \right) \omega^2 \tau_1^2$$

$$G'' = \omega \eta_0$$



**Log η<sub>0</sub>/M vs. M para poliisobutileno a 30° C**



**G' e G'' para Poliisobutileno a 30° C**

100

## II.6.2 Modelo do tubo

Modelo de Rouse é válido em casos onde o entrelaçamento de cadeias é negligenciável. Descreve a dinâmica molecular para curtas distâncias

### *Modelo do tubo:*

- Descreve o comportamento viscoelástico para polímeros onde efeitos de entrelaçamento tornam-se importantes.
- Proposto inicialmente por De Gennes para estudar a elasticidade de borrachas.

O problema da teoria da elasticidade é o cálculo da entropia conformacional  $\Rightarrow$  deve considerar as restrições topológicas.

- Solução para o problema: Molécula é aprisionada em um tubo.
- Conseqüência: as conformações permitidas devem estar confinadas no tubo.

101

## Representação de uma borracha reticulada

Um segmento de cadeia entre nós da rede

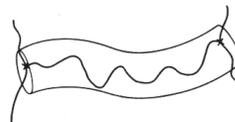
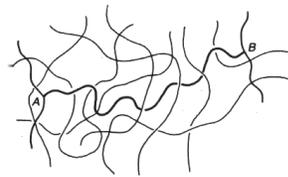
Congelando as cadeias vizinhas



Representação esquemática do segmento de cadeia entre nós da rede



Modelo do tubo

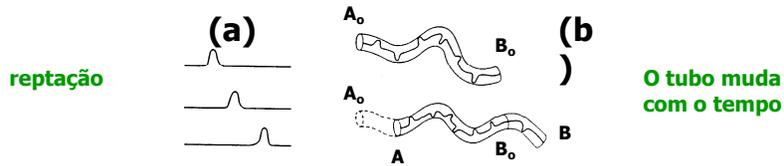


102

*Mas o tubo é "lábil" para borrachas e polímeros no estado fundido...*



O movimento das cadeias é principalmente de difusão de um defeito na cadeia para frente e para trás ao longo da cadeia:



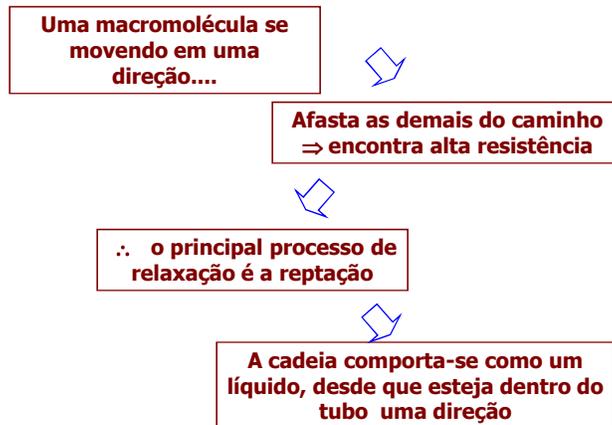
(a) Difusão de um defeito; (b) difusão de um defeito em um tubo.

103

### Doi e Edwards

*Extensão do modelo do tubo para polímeros não-reticulados.....*

Os movimentos moleculares em polímeros lineares também ocorre através de reptação:



104

### **Modelo:**

1. Propriedades moleculares da cadeia são descritas pelo modelo de Rouse ( $N, b, \zeta$ )  $\Rightarrow$  O entrelaçamento não influencia a propriedades estatísticas, mas sim as dinâmicas.

#### 2. Considerações:

A. O caminho original é determinado pela conexão mais curta entre as pontas da cadeia de mesma topologia



B. Para tempos curtos, a mobilidade da cadeia é restrita a flutuações no caminho original.

C. Para tempos longos as mudanças conformacionais devido a reptação conduzem a uma variação do caminho original

105

### **Descrição matemática**

**Simplificação do modelo: considerar apenas as relaxações com longos tempos**

A posição de um determinado ponto no caminho original em função do tempo é descrito por um vetor  $R(s,t)$ , onde:

$$u(s,t) = \frac{\partial}{\partial s} R(s,t) \quad \text{é a tangente ao caminho primitivo.}$$

A dinâmica da cadeia primitiva é caracterizada pelas seguintes considerações:

1. Comprimento da cadeia primitiva é  $L$  (Flutuações de  $L$  são negligenciadas)
2. A cadeia primitiva se move para frente ou para trás com um certo coeficiente de difusão  $D_c$
3. A correlação entre  $u(s,t)$  e  $u(s',t)$  decresce rapidamente com  $|s-s'|$ .

106

**A distância média quadrática entre dois pontos para uma cadeia, cujas conformações são descritas por uma Gaussiana:**

$$\langle (R(s,t) - R(s',t))^2 \rangle = a |s - s'| \quad \text{para} \quad |s - s'| \gg a$$

**Onde a = comprimento de passos na cadeia primitiva.**

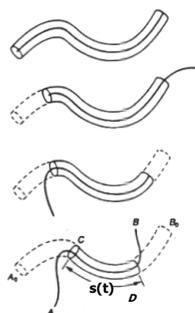
**Relação entre os parâmetros do modelo de Rouse e do tubo:**

$$D_c = \frac{k_b T}{N \zeta} \quad L = \frac{N b^2}{a} \quad b = \frac{3}{2z l^2}$$

107

### Descrição da dinâmica da cadeia:

➤ **Função que descreve a fração da cadeia que ainda se encontra no tubo após um tempo  $t > t_0$ .**



**$t = 0$ , cadeia está totalmente contida no tubo**

**Com o passar do tempo.....**

**Segmentos AC e DB estão em outro tubo**

**Função correlação do vetor distância:**

$$P(0) = A_0 C + CD + DB_0 \quad \text{e} \quad P(t) = AC + CD + DB$$

$$\langle P(0) \cdot P(t) \rangle = \langle CD^2 \rangle = a \sigma(t), \quad \text{onde } \sigma \text{ é o comprimento de } CD$$

108

**Definindo:**

1.  $\Psi(s,t)$  = probabilidade de que um segmento "s" permaneça no tubo original.

Tem-se: 
$$\langle \sigma(t) \rangle = \int_0^t ds \psi(s,t) \quad \text{Equação (1)}$$

2.  $\Psi(\xi, t, s)$  = probabilidade que a cadeia primitiva se desloque de  $\xi$  sem que o final do tubo seja atingido pelo segmento "s". A probabilidade satisfaz a condição:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = D_c \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \xi^2} \quad \text{Equação (2)}$$

**Condições de contorno:**

Para  $\xi = s$  o segmento "s" atingiu o final do tubo

Para  $\xi = s - L$  o segmento "s" alcança a outra ponta do tubo

109

**Solução da equação (2) para estas condições de contorno:**

$$\Psi(\xi, t, s) = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{2}{L} \text{sen}\left(\frac{p\pi s}{L}\right) \text{sen}\left(\frac{p\pi(s-\xi)}{L}\right) \exp(-p^2 t / \tau_d)$$

Com: 
$$\tau_d = L^2 / D_c \pi^2$$

**Considerando a situação....**

Para um segmento "s" permanecer no tubo:  $s-L < \xi < s$

Integrando nos novos limites:

$$\Psi(s,t) = \int_{s-L}^s d\xi \Psi(\xi, s, t)$$

$$\Psi(t, s) = \sum_{p=\text{ímpar}}^{\infty} \frac{4}{p\pi} \text{sen}\left(\frac{p\pi s}{L}\right) \exp(-p^2 t / \tau_d) \quad \text{Equação (3)}$$

110

Combinando as equações:

$$\langle P(0).P(t) \rangle = \langle CD^2 \rangle = a \sigma(t)$$

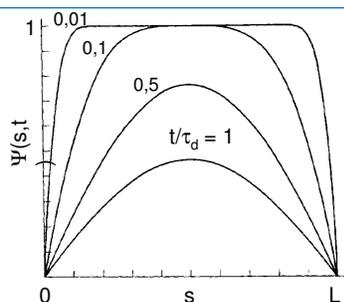
$$\langle \sigma(t) \rangle = \int_0^L ds \psi(s, t) \quad \text{Equação (1)}$$

$$\Psi(t, s) = \sum_{p=\text{ímpar}} \frac{4}{p\pi} \text{sen}\left(\frac{p\pi s}{L}\right) \exp(-p^2 t / \tau_d) \quad \text{Equação (3)}$$

Tem-se:  $\langle P(0).P(t) \rangle = La\Psi(t) = Nb^2 \Psi(t)$

Onde:  $\Psi(s, t) = \frac{1}{L} \int_0^L ds \Psi(s, t) = \sum_{p=\text{ímpar}} \frac{4}{p^2 \pi^2} \exp\left(-\frac{p^2 t}{\tau_d}\right)$

111



⇒ O maior tempo de relaxação de  $\langle P(0).P(t) \rangle$  é dado por  $\tau_d$

⇒  $\tau_d$  é denominado tempo de reptação

(tempo necessário para a cadeia se "livre" do caminho original)

**Combinando:**

$$\tau_d = L^2 / D_c \pi^2$$

$$D_c = \frac{k_b T}{N \zeta}$$

$$L = \frac{Nb^2}{a}$$

$$\tau_d = \frac{\xi N^3 b^4}{\pi^2 k_B T a^2}$$

112

## Cálculo do módulo pelo modelo de reptação

Polímero em repouso submetido a uma tensão

⇒ Relaxa para retornar ao equilíbrio

A) Para  $t < \tau_d$  o modelo de Rouse descreve a dinâmica macromolecular

$$G(t) = \frac{\rho RT}{M} \sum_{p=1}^m \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right)$$

B) Para  $t > \tau_d$  o "comportamento de Rouse" é barrado pelo tubo, começando a ocorrer reptação.

Considerando que somente a fração de cadeia que se encontra em um tubo deformado contribui para a tensão tem-se:

$$G(t) = G_N^{(0)} \Psi(t) \quad (t \geq \tau_e)$$

Onde  $G_N^{(0)}$  é uma constante dada por:  $G_N^{(0)} \cong G(\tau_e) \cong \frac{\rho RT}{M} \left( \frac{\tau_R}{\tau_d} \right)$

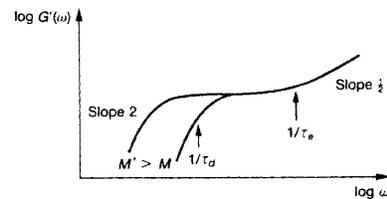
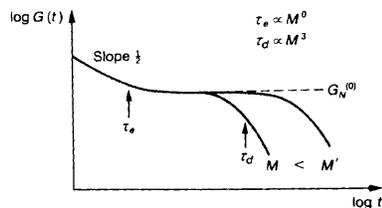
113

$$G_N^{(0)} \cong \frac{\rho RT}{M} \frac{Nb^2}{a^2}$$

$$G_N^{(0)} \cong \frac{\rho RT}{M_e}$$

$$a \cong \left( \frac{M_e}{M} Nb^2 \right)^{1/2} \equiv \bar{R}_{M_e}$$

### Resultados teóricos



114

