

Reologia e Propriedades Mecânicas – Cap. 13

AJF Carvalho

Reologia: Estudo da Deformação e do Fluxo sob a influência de uma força aplicada

Fenômenos reológicos envolvidos

1. Fluxo de líquidos viscosos, isto é, deformação irreversível
2. Propriedades mecânicas de sólidos elásticos
3. Viscoelasticidade, isto é, as propriedades dos polímeros são dependentes do tempo

As cinco regiões da viscoelásticidade

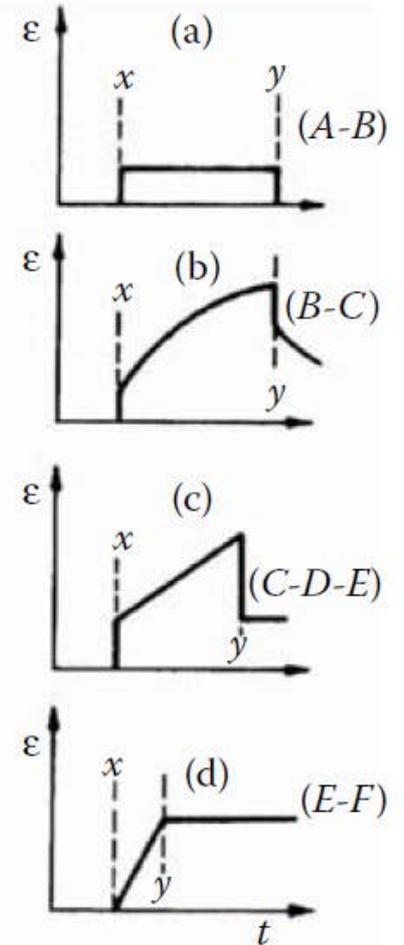
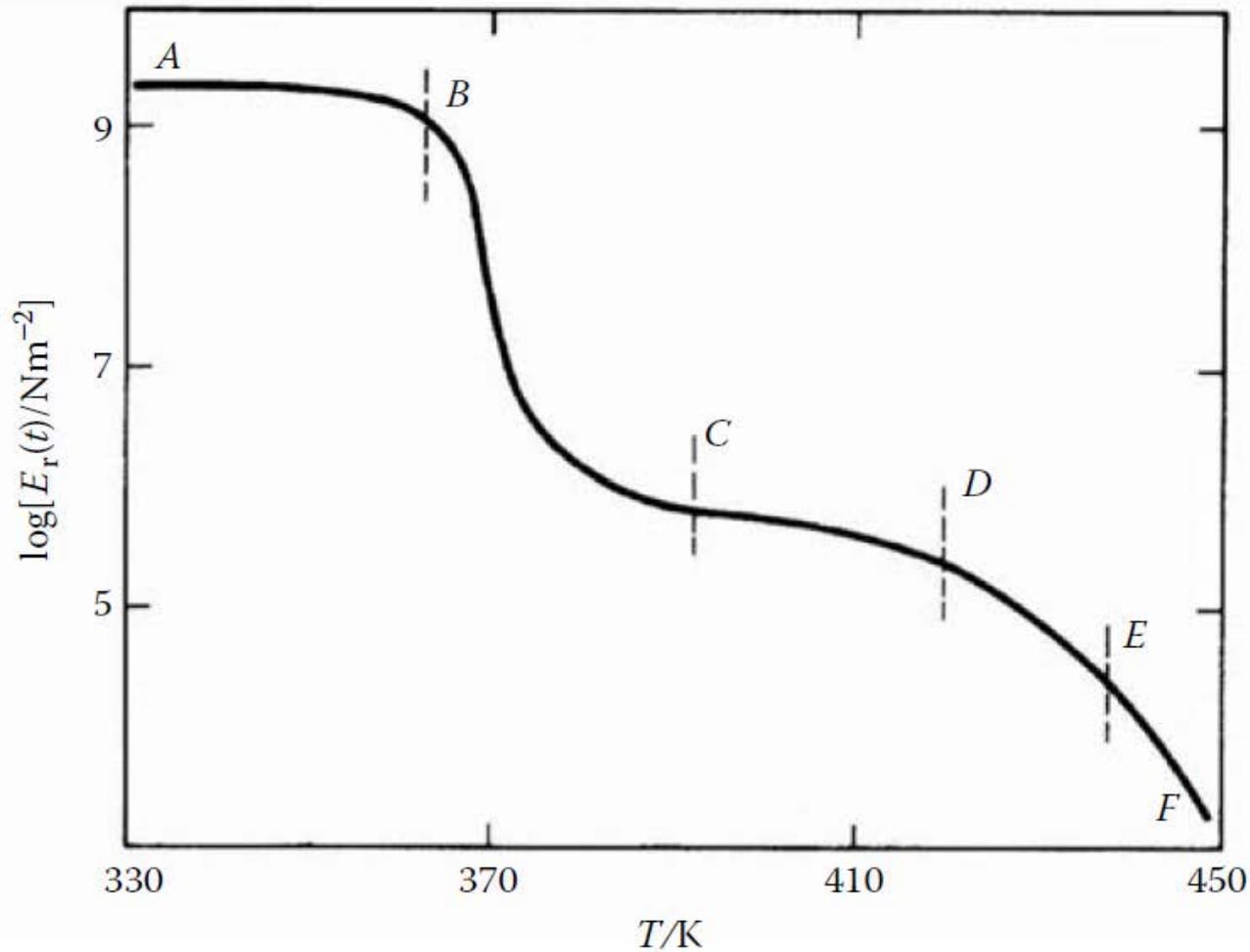
1 - Estado vítreo: Caracterizado apresentar módulo de elasticidade entre $10^{9,5}$ a 10^9 Nm^{-2} . Os movimentos cooperativos das cadeias estão congelados e o material responde de forma elástica à tensão.

2- Couráceo ou Estado altamente elástico retardado: Região de transição onde o módulo cai de 10^9 para $10^{5,7} \text{ Nm}^{-2}$. A T_g é localizada nessa área. A mudança brusca do módulo reflete um aumento dramático da mobilidade molecular com o aumento da temperatura.
até $T_g + 30\text{K}$.

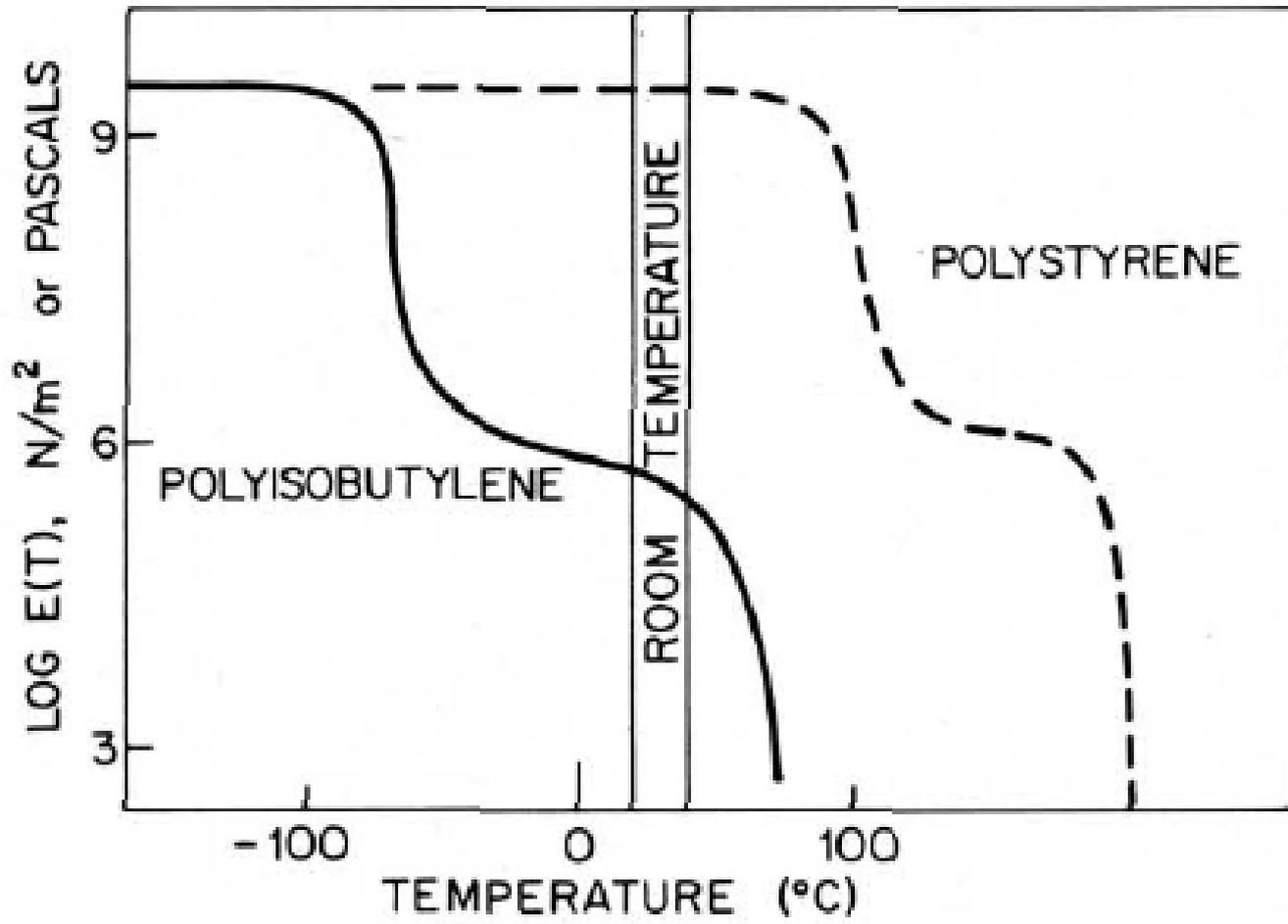
3 - Estado borrachoso: Em 30K acima da T_g o módulo inicia uma curva para um platô denominado de platô borrachoso.

4 - Fluxo borrachoso: Após o platô borrachoso diminui de $10^{5,4}$ a $10^{4,5} \text{ Nm}^{-2}$. Uma recuperação elástica é notada apesar de características de fluxo.

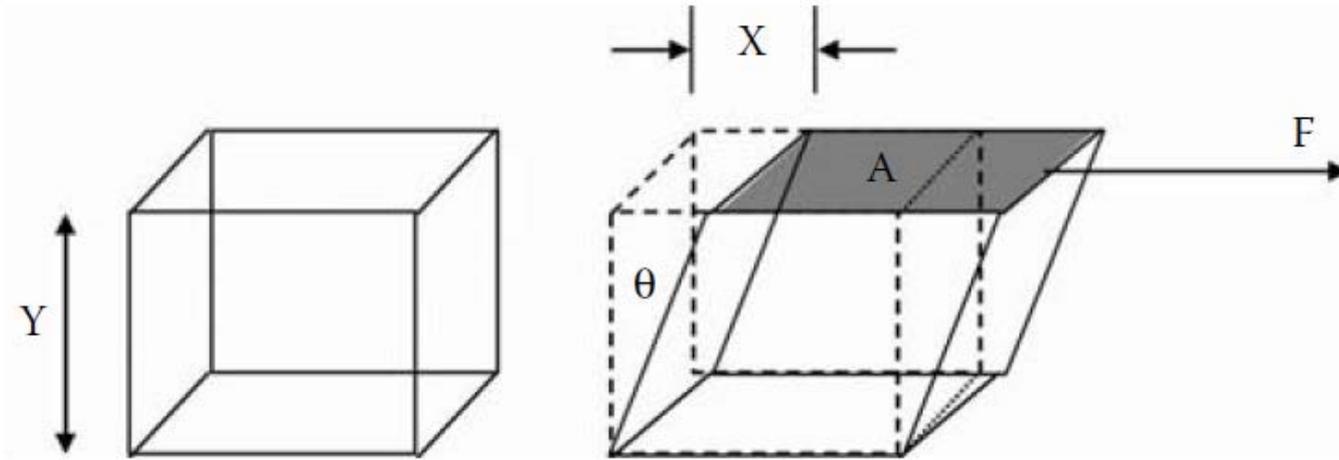
5 - Estado viscoso. Acima de uma certa temperatura o material apresenta fluxo e pouco ou quase nenhuma recuperação elástica.



Cinco regiões de viscoelasticidade, ilustradas usando uma amostra de poliestireno. Também são mostradas as curvas de tensão-tempo para tensão aplicada em x e removidas em y : (a) estado vítreo, (b) estado de couro, (c) estado emborrachado e (d) estado viscoso.



O fluxo viscoso



Tensão de cisalhamento

$$\tau = \frac{F}{A}$$

Taxa de cisalhamento para pequenas deformações:

$$\gamma = \tan \theta = \frac{X}{Y}$$

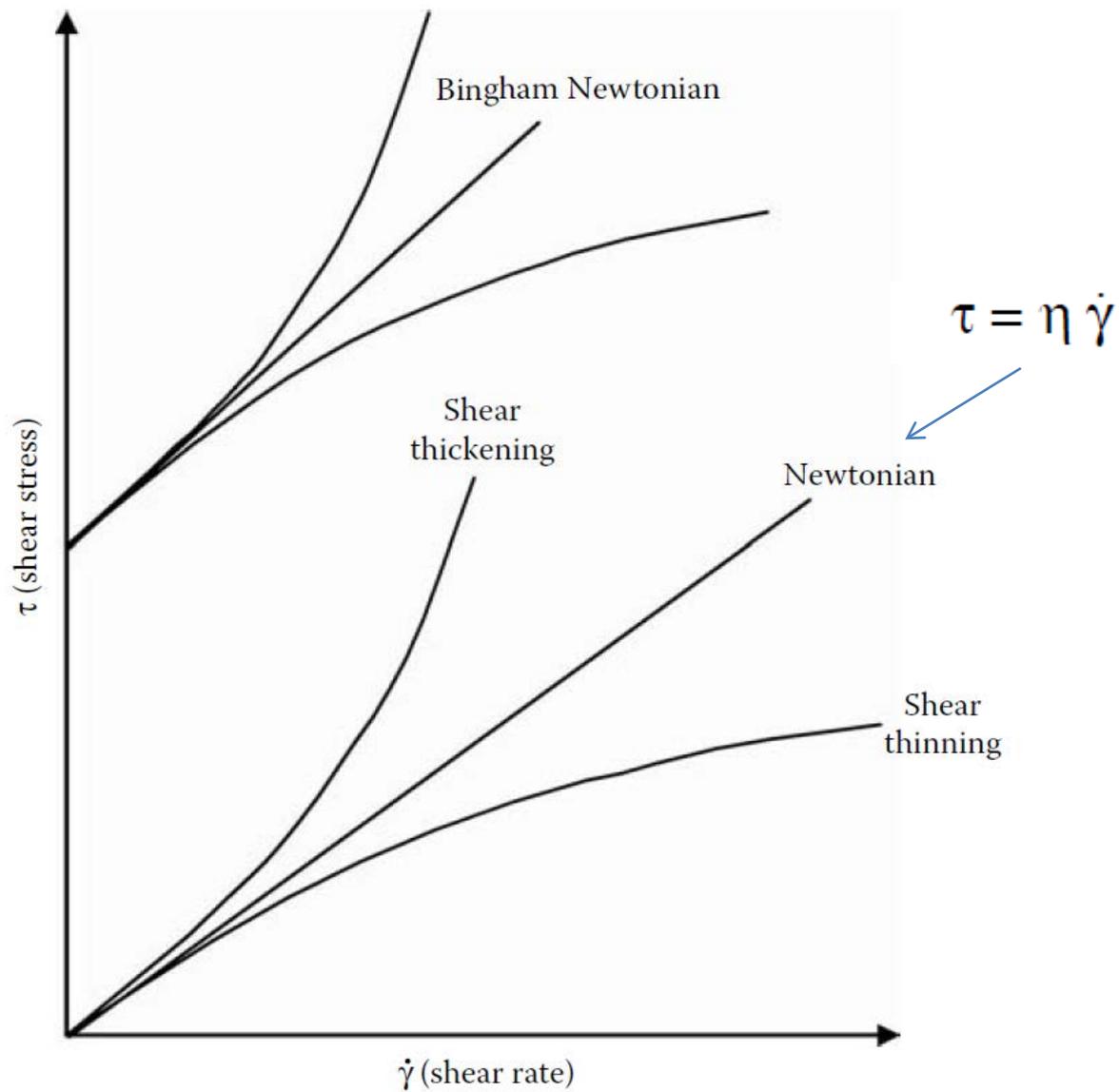
Líquido ideal (Newtoniano)

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad \rightarrow \quad \dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}$$

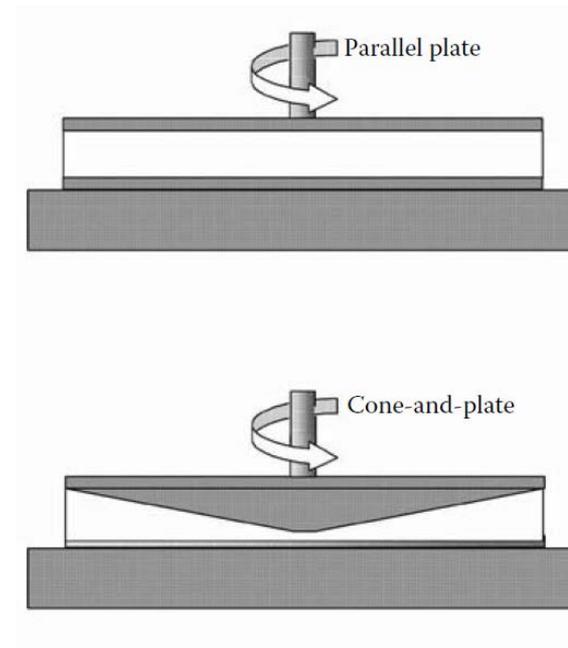
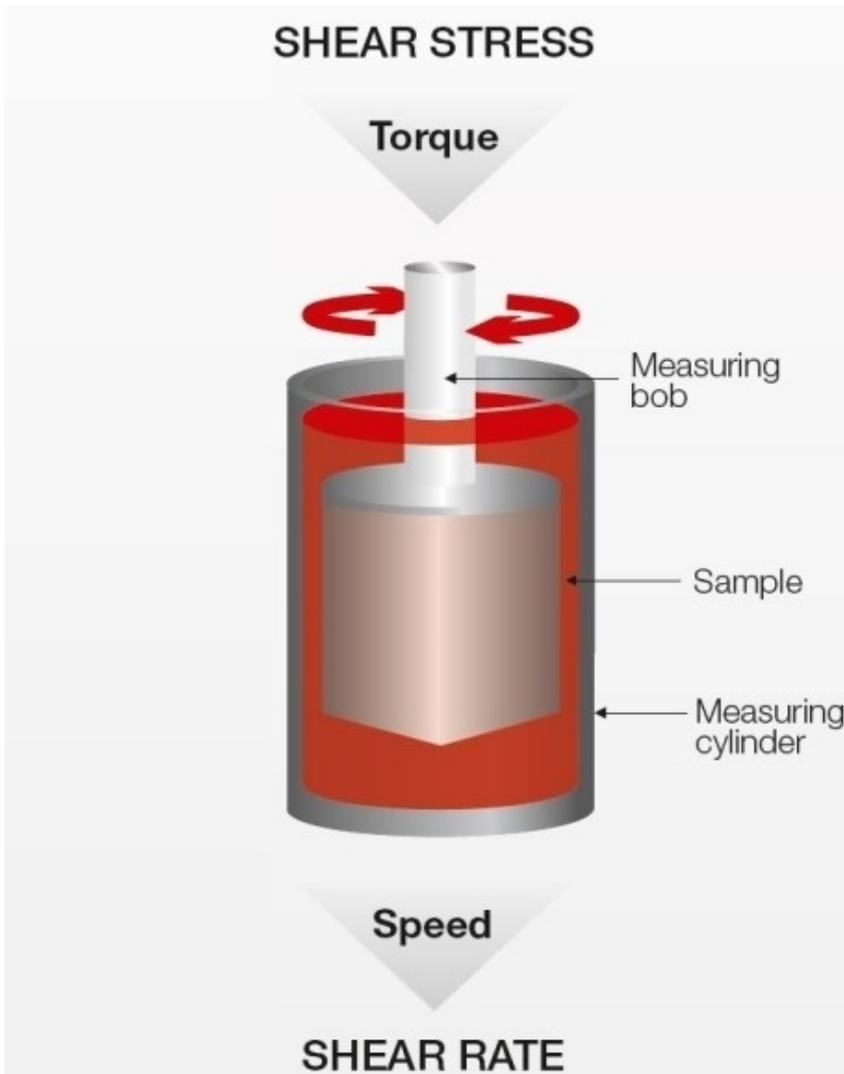
$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \left(\frac{\text{Force}}{\text{Area}} \right) \cdot \text{time} = \text{Pa} \cdot \text{s}$$

$$1 \text{ P (poise)} = 1 \text{ dyne s/cm}^2$$

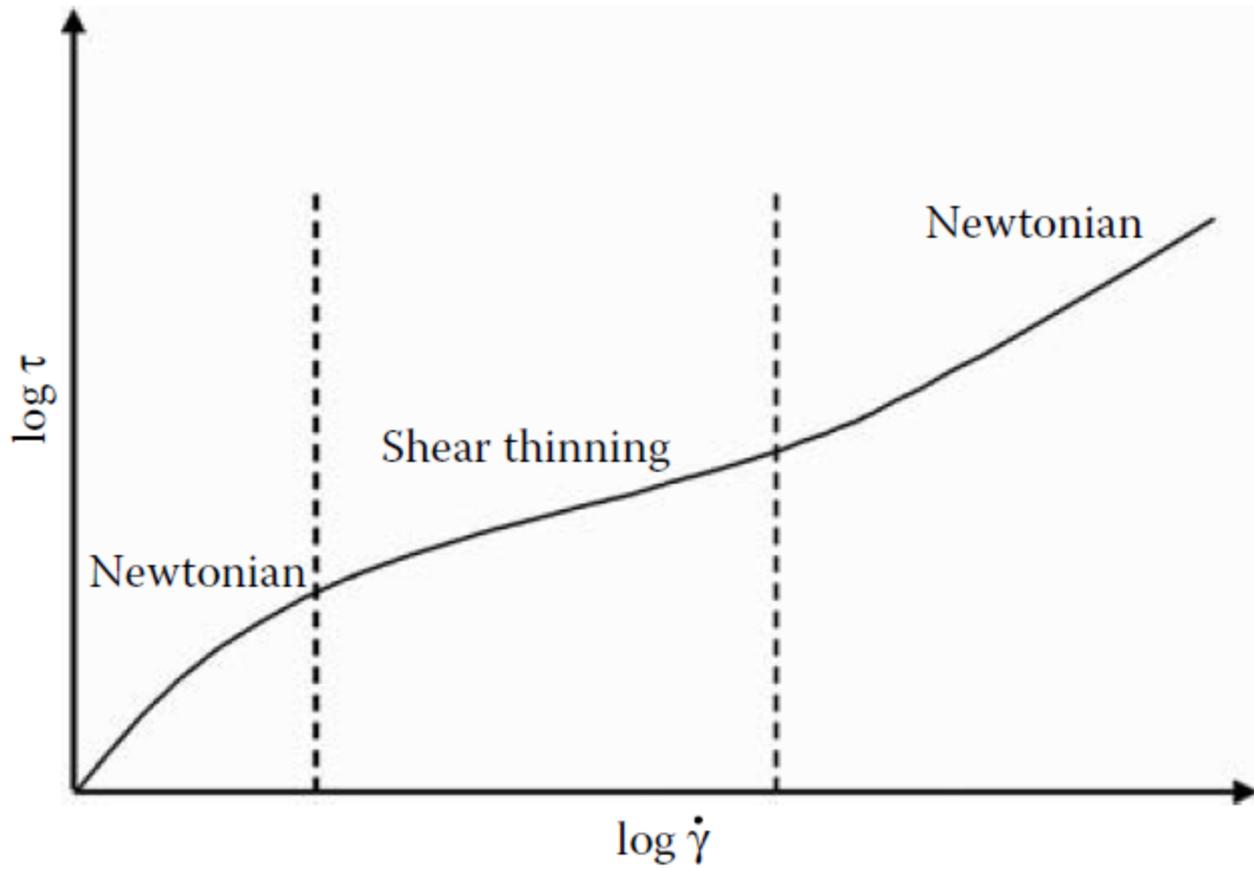
Quando uma tensão mínima é requerida para o início da movimentação



Viscosímetros no modo dinâmico ou oscilante: cilindros concêntricos, placas paralelas e cone-placa



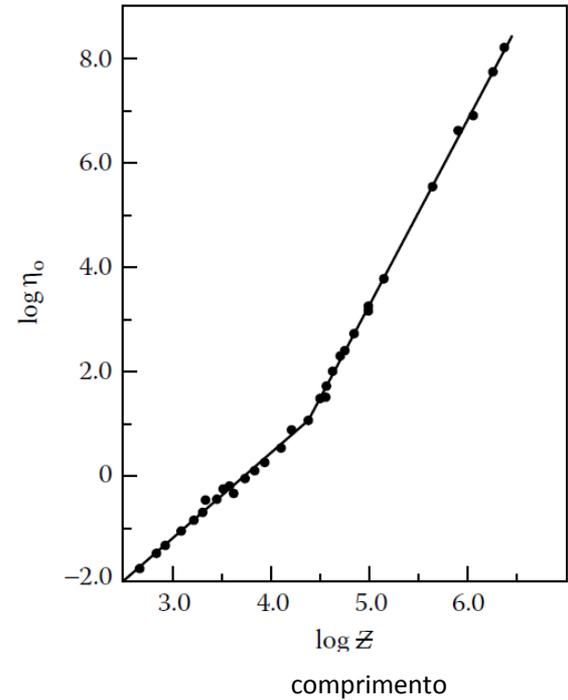
(b)



A viscosidade e sua.....

Dependência com o comprimento da cadeia

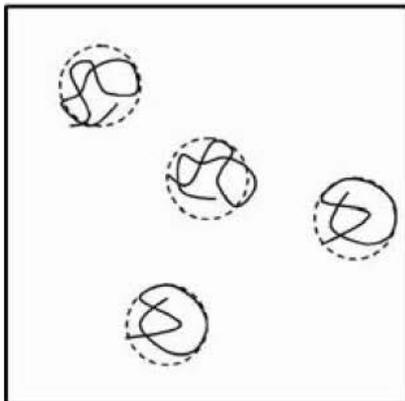
Comprimento crítico de cadeia a partir do qual os enganchamentos entre as macromoléculas passa a afetar a viscosidade do fundido ou da solução



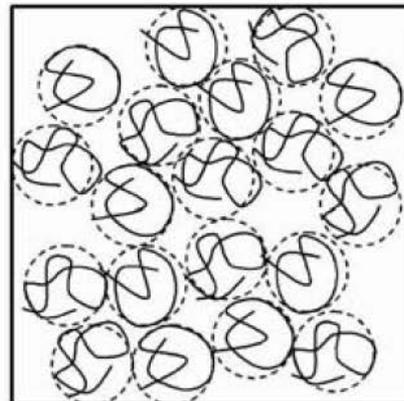
Dependência com a temperatura

$$\eta = A \exp (\Delta H/RT)$$

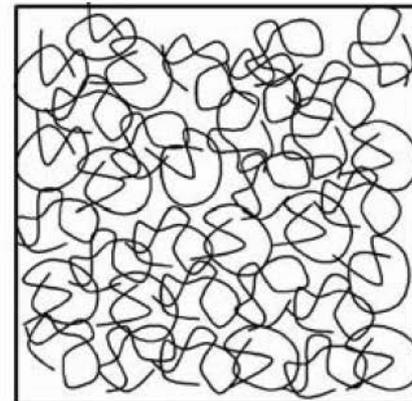
Dependência com a concentração



Dilute

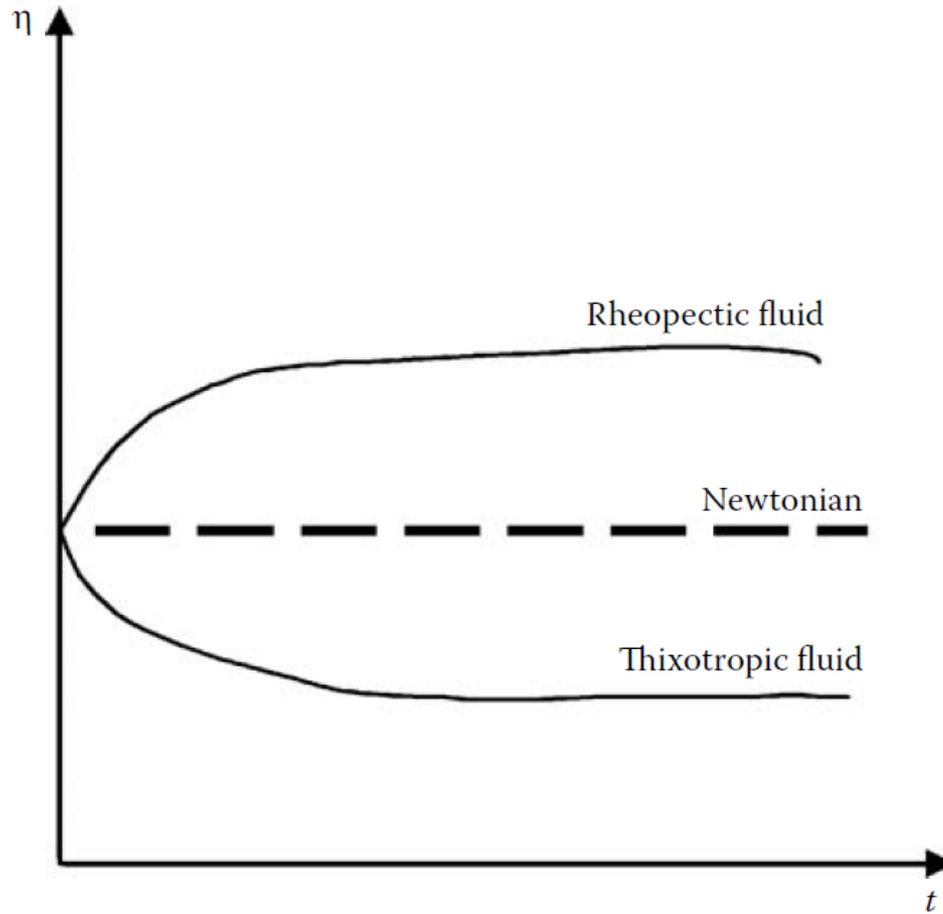


Semidilute



Concentrated

Dependência com o tempo



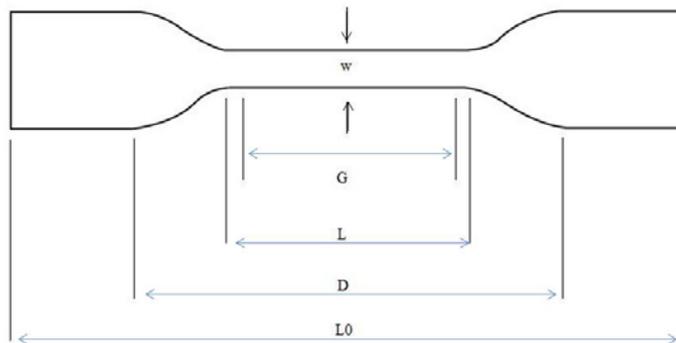
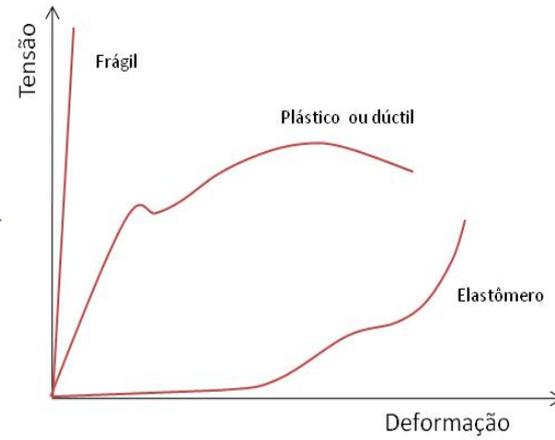
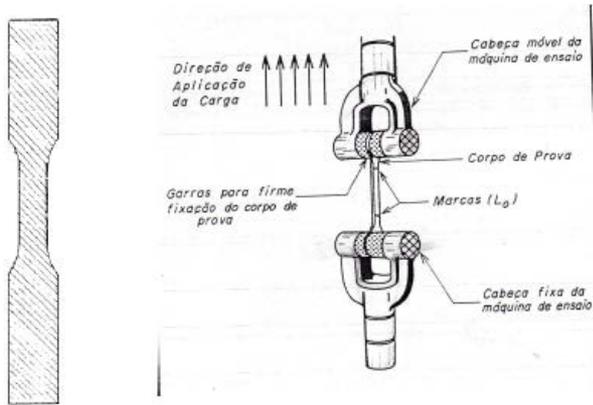
Propriedades Mecânicas

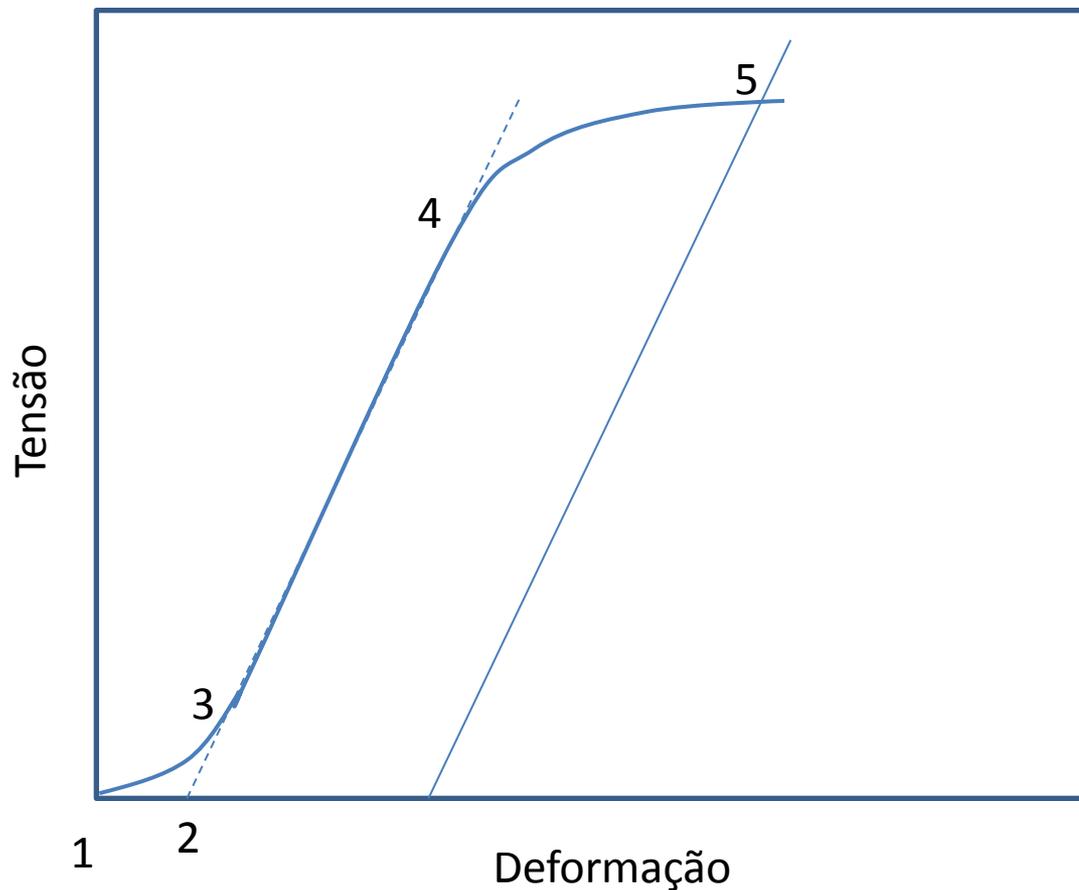
Ensaio mecânicos e o comportamento viscoelástico

O comportamento viscoelástico marcante dos polímeros pode ser observado mais marcadamente em alguns ensaios mecânicos:

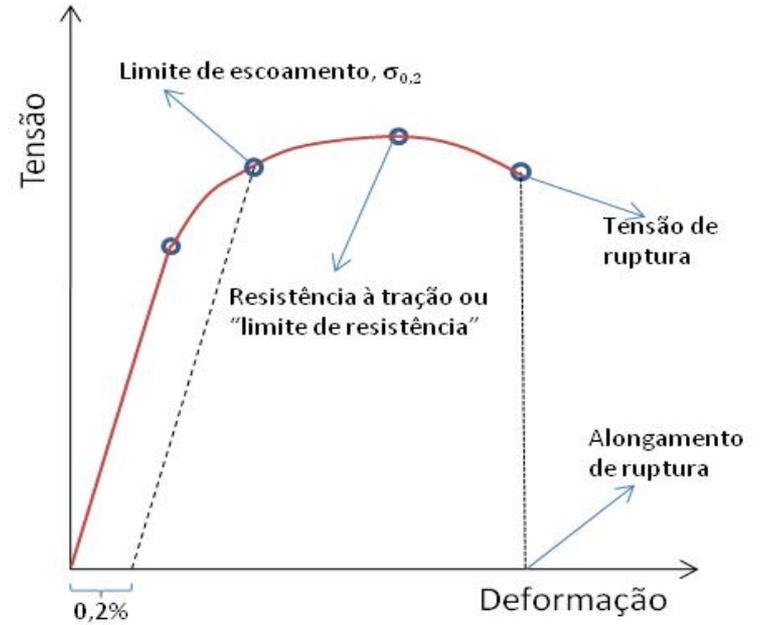
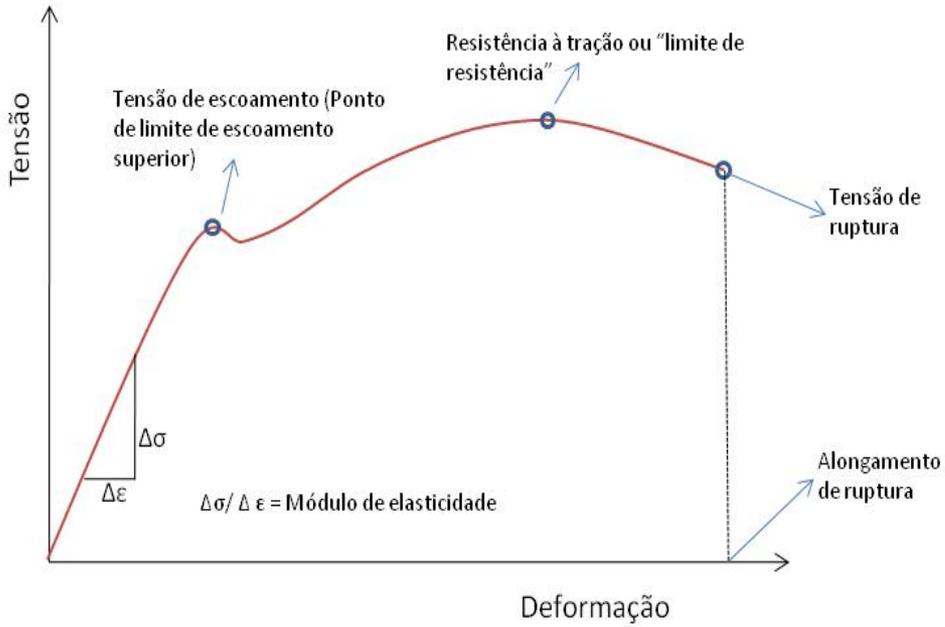
- *Tensão – deformação*
- *Fluência e tensão- relaxação*
- *Dinâmico mecânico (p. ex. pêndulo de torção)*

Propriedades Mecânicas

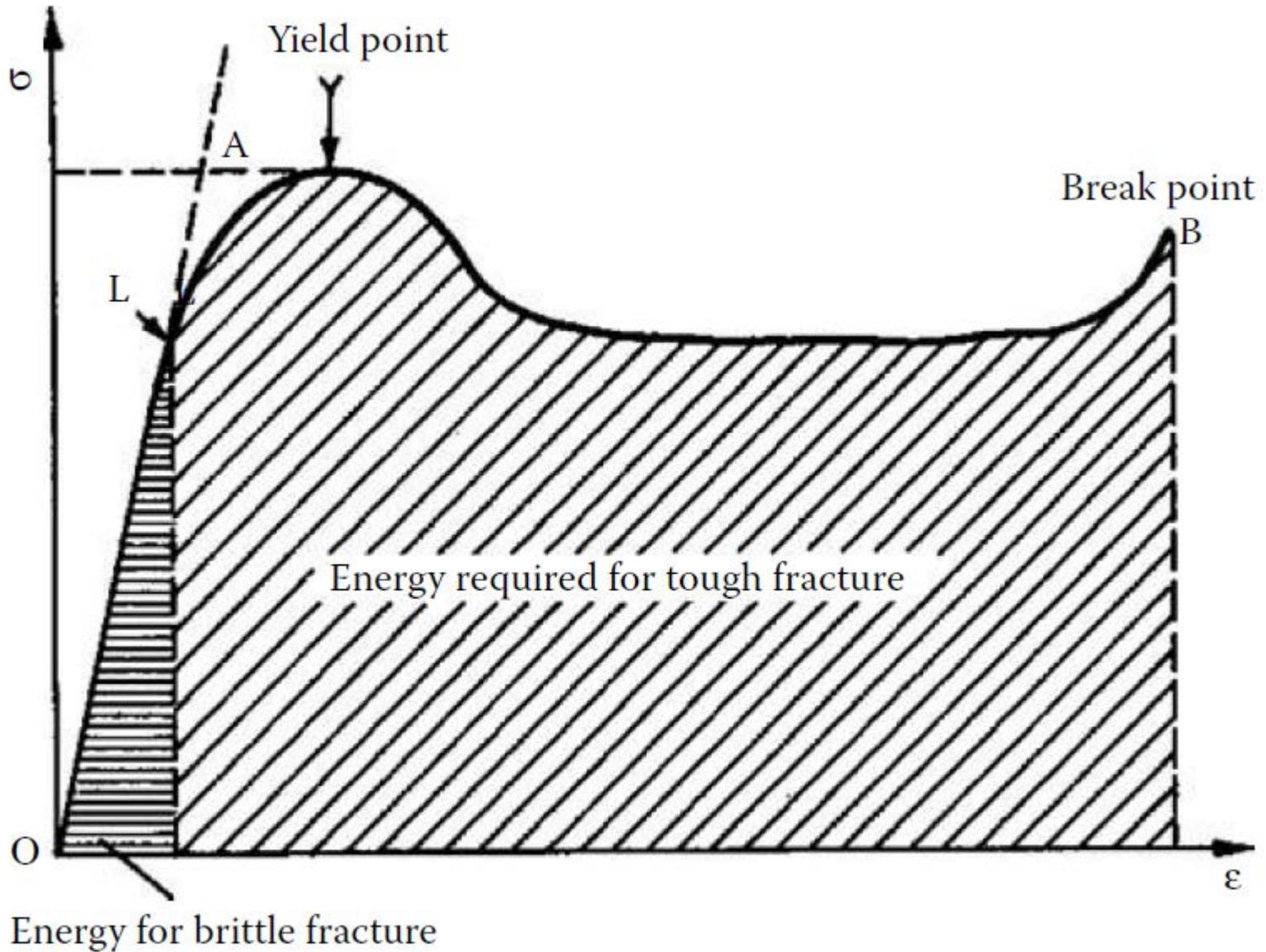


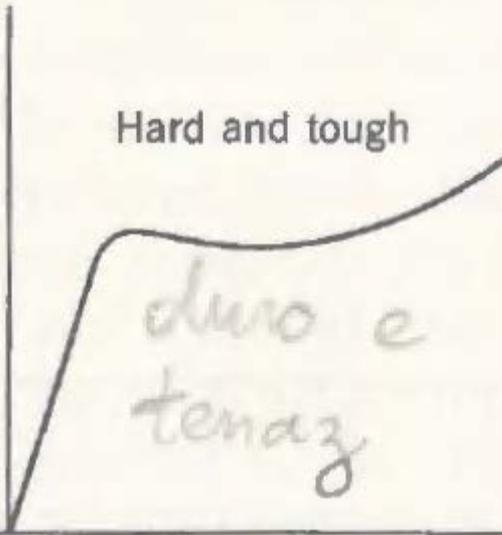
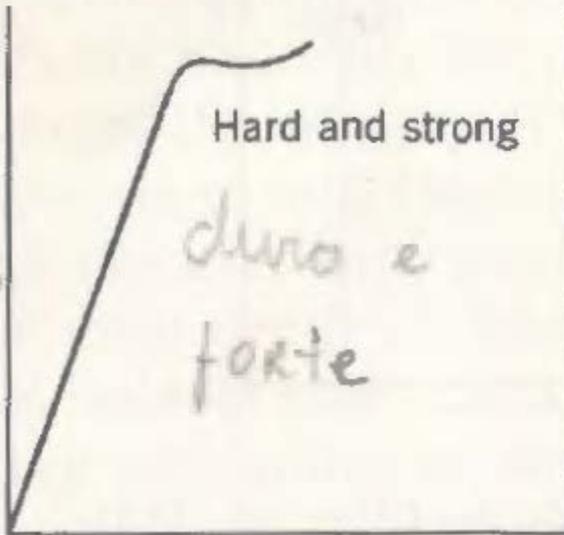
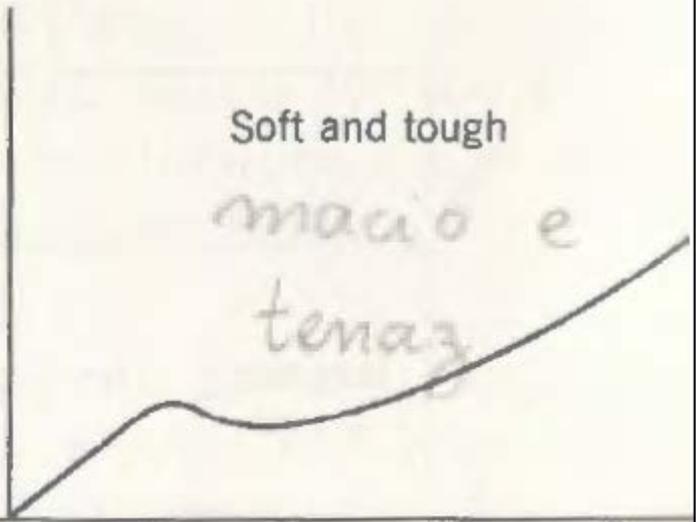
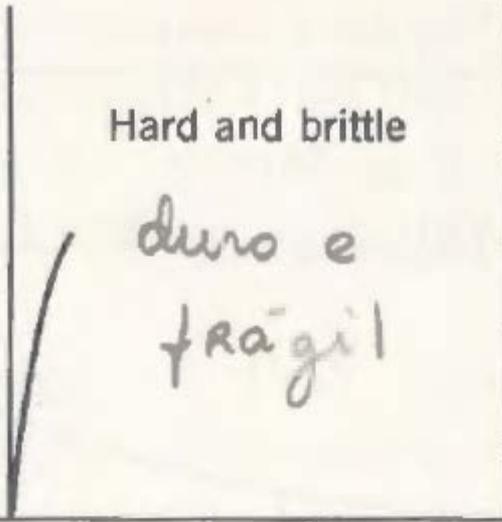


Curvas de Tensão-deformação. Em geral as curvas de tensão-deformação típicas apresentem uma região inicial não linear indicada por 1-3 na Figura 3 e que não representem em absoluto uma propriedade do material, mas sim um artefato devido a acomodação do material na garra ou ao alinhamento no sentido da tração. Nesse caso deve-se tomar a linha 2-4 tendo como ponto zero o ponto 2. Essa correção deve ser feita para então proceder aos cálculos corretos.



Medidas da Tensão-Deformação





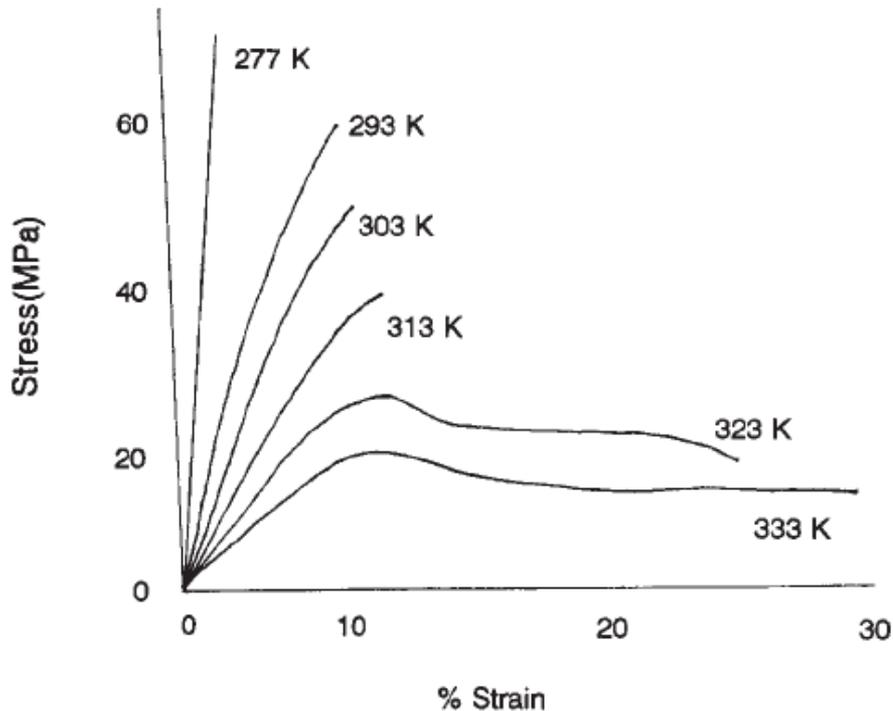
Descrição do polímero	Características das curvas tensão-deformação			
	Modulo	Limite de escoamento	Limite de resistência	Alongamento na ruptura
Macio e frágil	Baixo	Baixo	Baixo	Moderado
Macio e resistente	Baixo	Baixo	Limite de escoamento	Elevado
Duro e frágil	Elevado	Não obs	Moderado	Baixo
Duro e forte	Elevado	Elevado	Elevado	Moderado
Duro e resistente	Elevado	Elevado	Elevado	Elevado

Comparison of Various Moduli for Some Common Materials

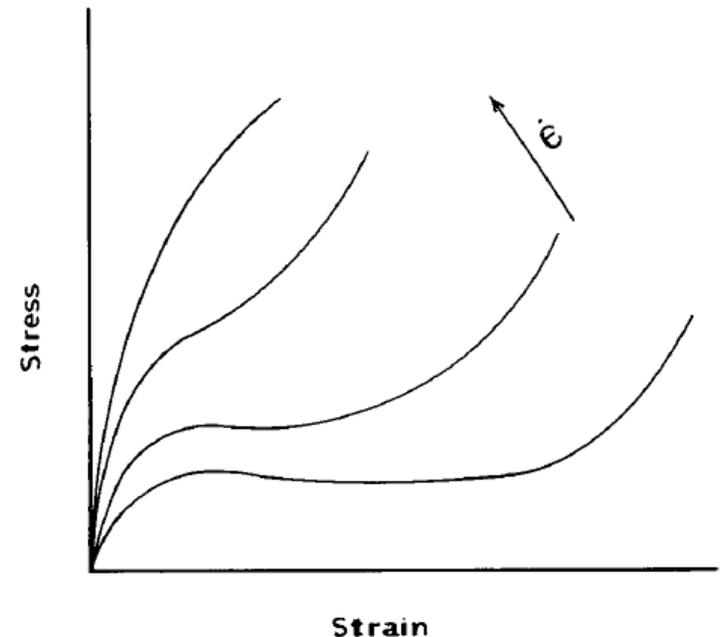
Material	E (GN m ⁻²)	ν_p	G (GN m ⁻²)
Steel	220	0.28	85.9
Copper	120	0.35	44.4
Glass	60	0.23	24.4
Granite	30	0.30	15.5
Polystyrene	34	0.33	1.28
Nylon-6,6	20	—	—
Polyethylene	24	0.38	0.087
Natural rubber	0.02	0.49	0.00067

Tensão- deformação: Temperatura e Taxa de deformação

Os polímeros apresentam respostas similares a temperatura e a taxa de deformação (tempo), como previsto pela teoria do princípio de superposição tempo-temperatura. O efeito da diminuição da temperatura equivale ao aumento da taxa de deformação.

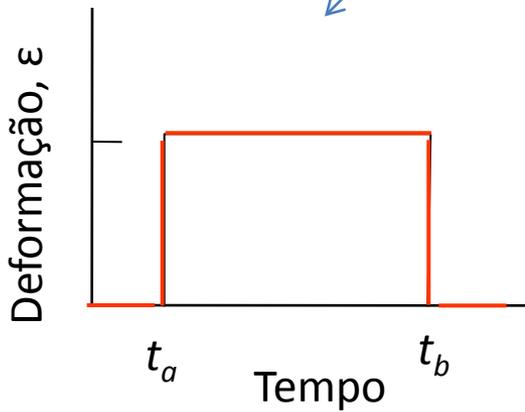
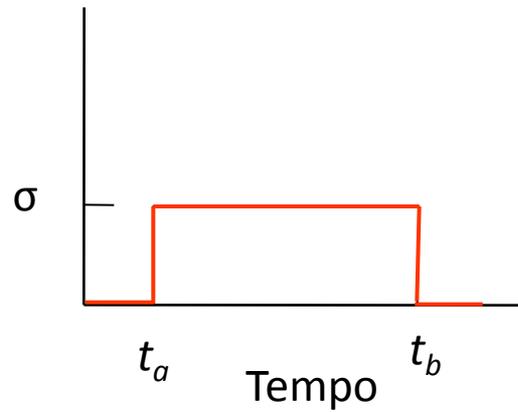


Varição do comportamento de tensão –deformação do PMMA com a temperatura. Gilmar e Williams JCE, 73, 1063, 1996.

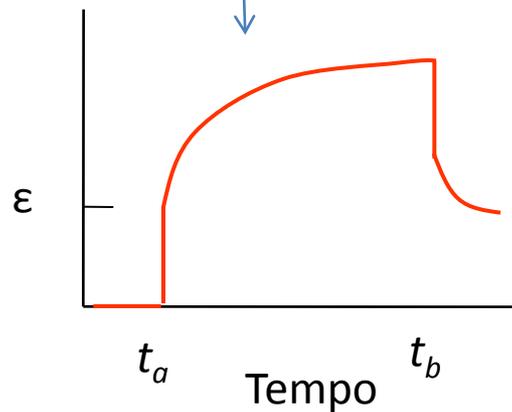


Representação esquemática do efeito da taxa. Ebevele 13.32.

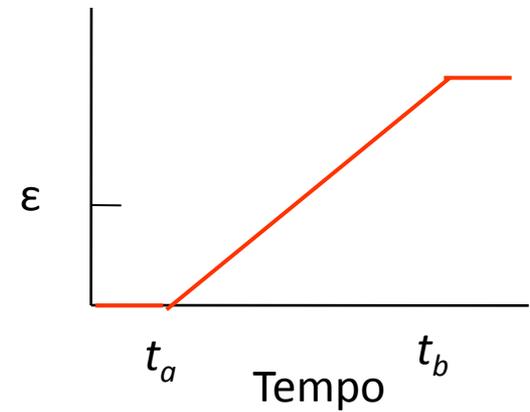
Deformação Visco-elástica



Elástico



Visco-elástico



Viscoso

Comportamento Viscoelástico linear de polímeros amorfos

- Relaxação de tensão
- Fluência
- Resota dinâmico-mecânica

Relaxação de Tensão

Ensaio de relaxação sob tensão. O corpo de prova é deformado de uma quantidade fixa, ϵ_0 , e é medida a tensão necessária para manter a deformação em função do tempo. Esse tipo de medida é de difícil execução e por esse motivo não é muito freqüente. A figura abaixo apresenta as curvas de módulo de relaxação do poliisobutileno a várias temperaturas, onde o módulo de relaxação é definido por:

$$E_{r(tT)} = \sigma(t)/\epsilon_0$$

Onde, ϵ_0 é a deformação aplicada e $\sigma(t)$ a tensão medida no tempo t .

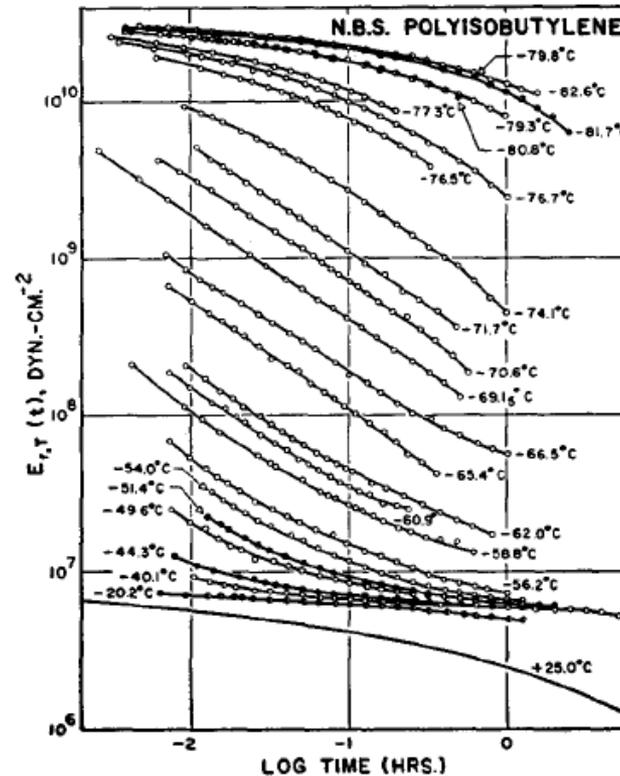
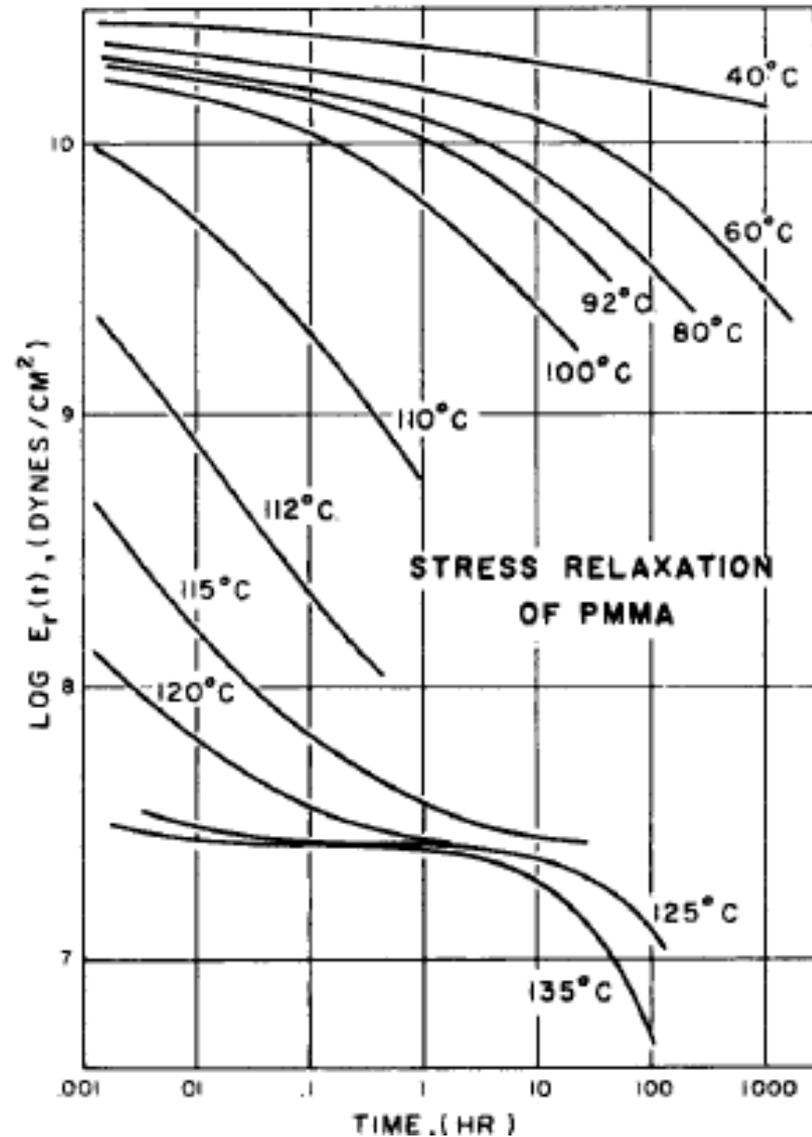


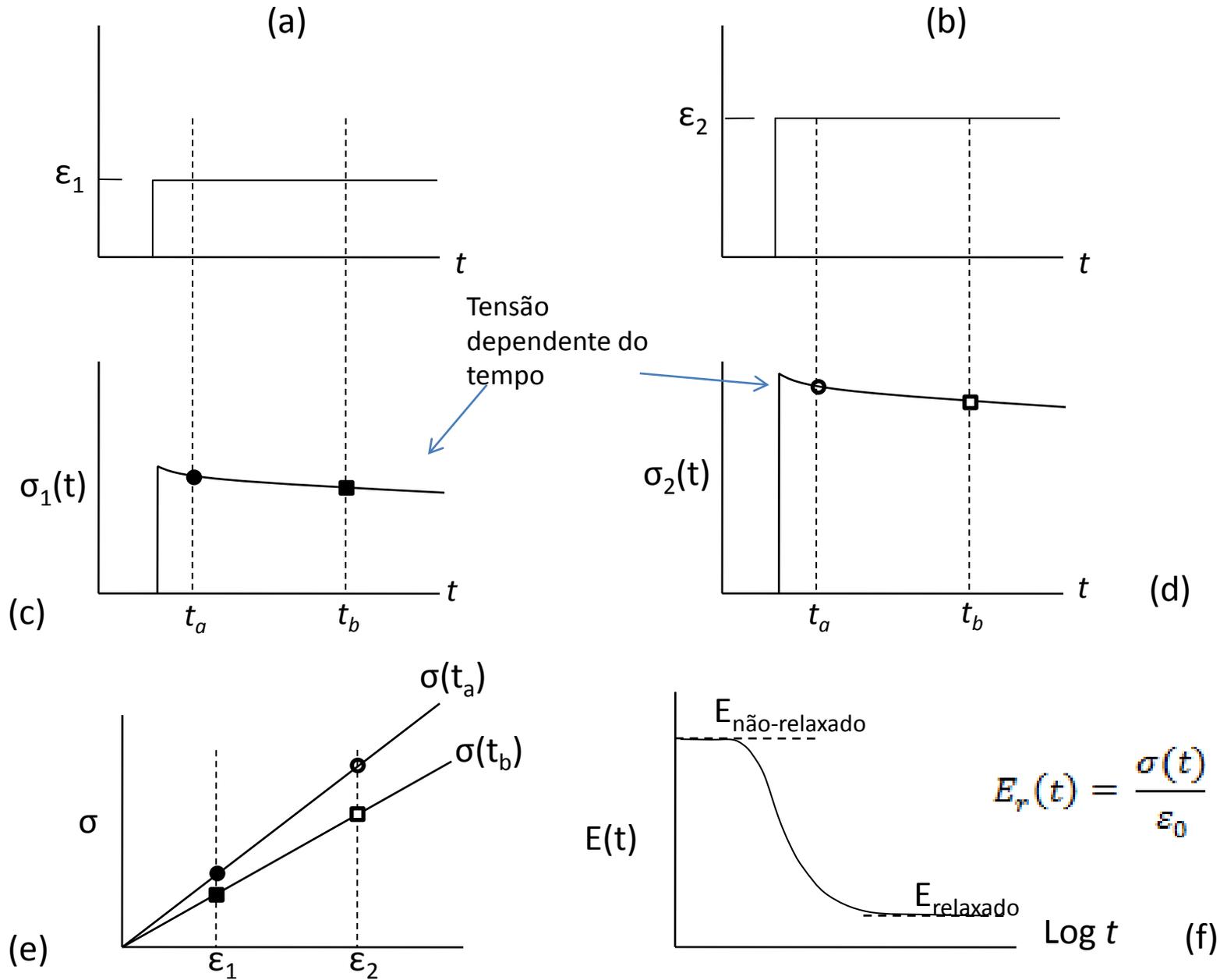
FIG. 1. Stress-relaxation of N.B.S. (National Bureau of Standards) polyisobutylene.

Curva de decaimento da tensão com deformação constante com o tempo:
Módulo de Relaxação, $E_r(t, T)$.



Curva de tensão – relaxação do poli(metil metacrilato) com $M_v = 3,6 \times 10^6$ g/mol. deformação (Sperling p. 477 10.12 e Ebewele cap. 13.5)

Ensaio de relaxação de tensão (viscoelasticidade linear)



Na figura anterior, temos: (a) uma deformação constante ε_1 , aplicada no $t = 0$ leva a uma tensão dependente do tempo $\sigma_1(t)$; (b) já uma deformação ainda maior ε_2 aplicada no tempo $t = 0$ leva a uma tensão dependente do tempo $\sigma_2(t)$; (e) a tensão no tempo t_a , $\sigma(t_a)$, e no tempo t_b , $\sigma(t_b)$, são lineares com relação a deformação; (f) a dependência observada para $E(t)$ com $\log t$ no decorrer de uma relaxação completa. E_{nr} e E_r são os módulos de não relaxação e de relaxação, respectivamente.

Nesse experimento, depois de uma primeira relaxação (a), o corpo de prova é deixado para relaxar e uma segunda deformação ainda maior é aplicada. A tensão em função do tempo é apresentada em (c e d). Para pequenas deformações (como na fluência) é observado que as curvas obtidas para um mesmo tempo t , (curvas isotempo, do inglês “*isochronals*”) são lineares, como ilustrado em (e). Portanto, se pegarmos em um tempo arbitrário t a tensão nos dois experimentos $\sigma_1(t)$ e $\sigma_2(t)$, teremos:

$$\sigma_1(t)/\varepsilon_1 = \sigma_2(t)/\varepsilon_2$$

A tensão nos dois experimentos no mesmo tempo t são proporcionais à deformação imposta. Esse fato leva a definição do módulo de relaxação de tensão no tempo t :

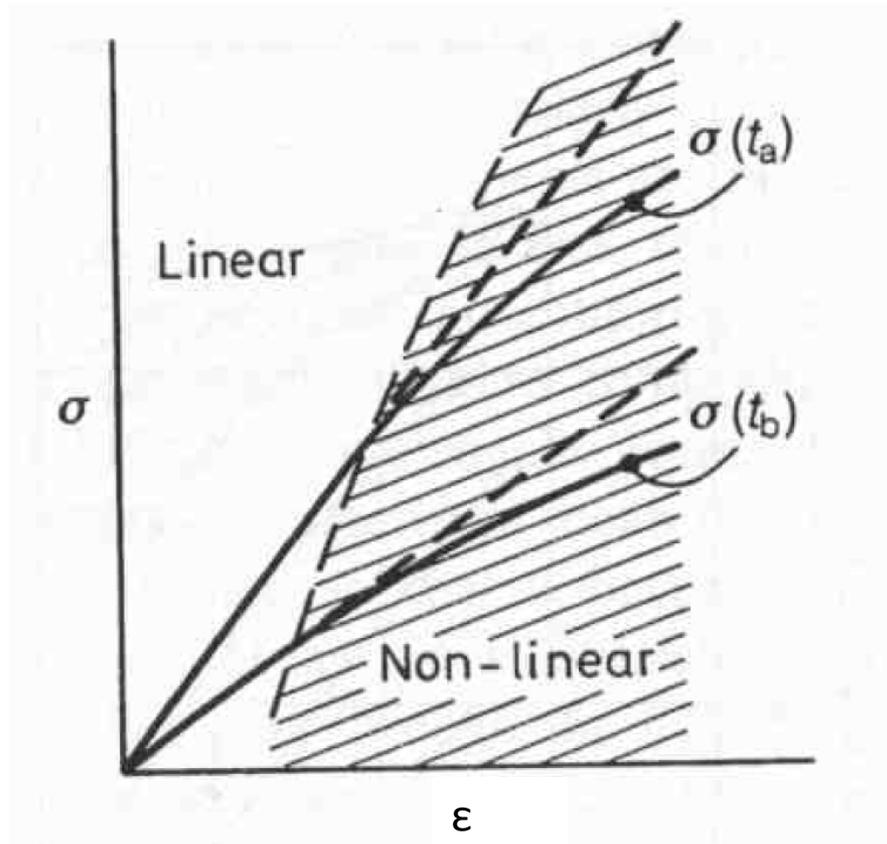
$$E(t) = \sigma(t)/\varepsilon$$

O módulo tensão-relaxação é uma importante característica dos materiais viscoelásticos e é observado para qualquer polímero com deformações inferiores a $\sim 0,005$.

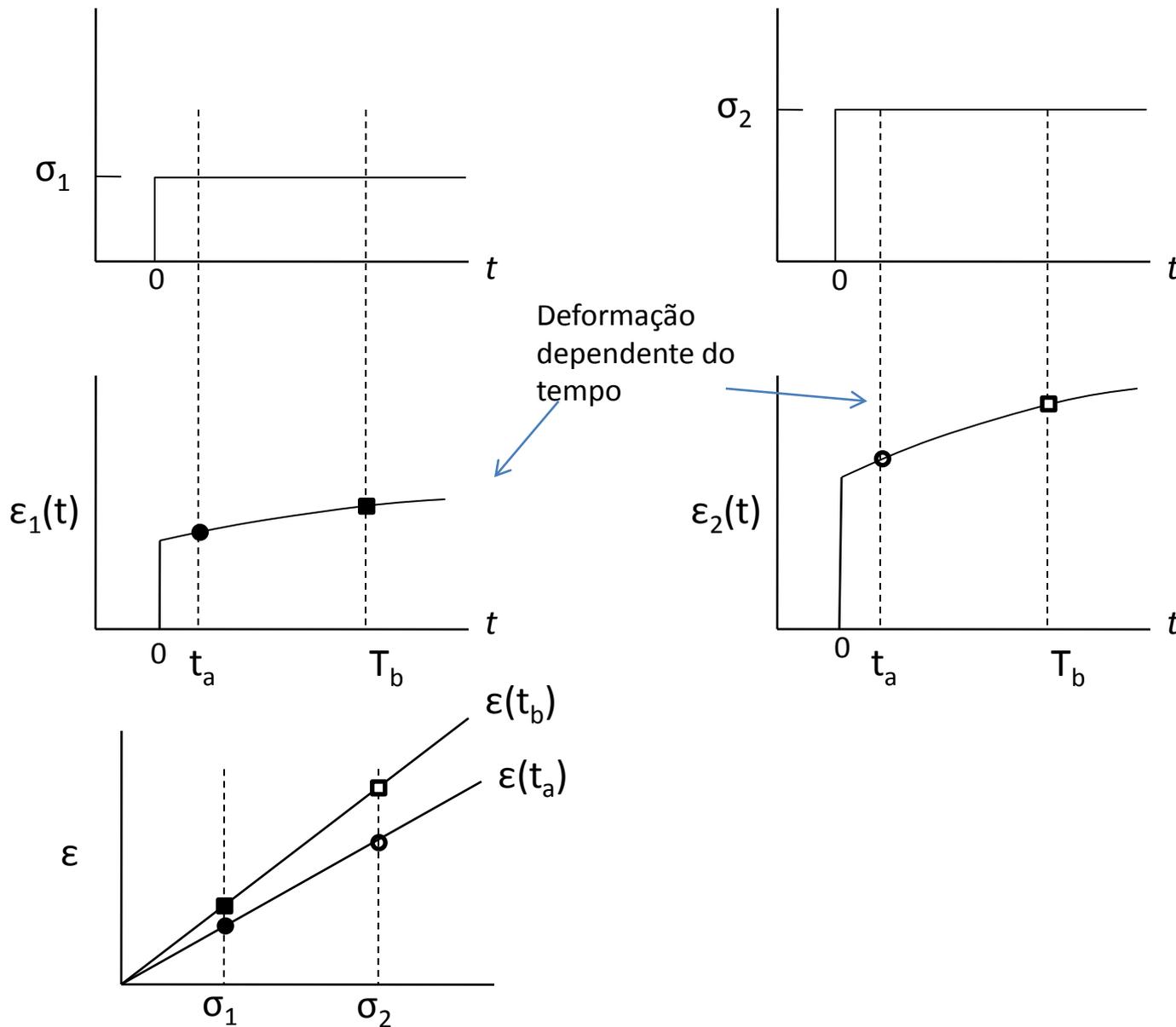
E_{nr} e E_r , os módulos de não relaxação e de relaxação, respectivamente são obtidos em tempos muito pequenos ou muito grandes e são portanto valores limite. Nessa situação extrema, o esforço está se tornando cada vez mais elástico e independente do tempo. Temos : $E_{nr}^{-1} = J_{nr}$ e $E_r^{-1} = J_r$ que são os valores limite para a compliância $J(t)$, observada durante a fluência do material.

A determinação da curva de E_{nr} e E_r depende de se conhecer o intervalo de deformação no qual um corpo de prova apresenta um comportamento de tensão-relaxação linear, permitindo assim a determinação de uma série de curvas para um mesmo tempo, t (isotemporais “*isochronals*”).

A transição do regime linear para o regime não linear, é apresentada na Figura a seguir:



Fluência



Deformação dependente do tempo

Para uma tensão constante aplicada (σ) a deformação (ϵ) observada é dependente do tempo.

Para um tempo arbitrário t , a deformação (ε) para duas tensões (σ_1, σ_2) será dada por $\varepsilon_1, \varepsilon_2$, de modo que:

$$\frac{\varepsilon_1(t)}{\sigma_1} = \frac{\varepsilon_2(t)}{\sigma_2} = J(t)$$

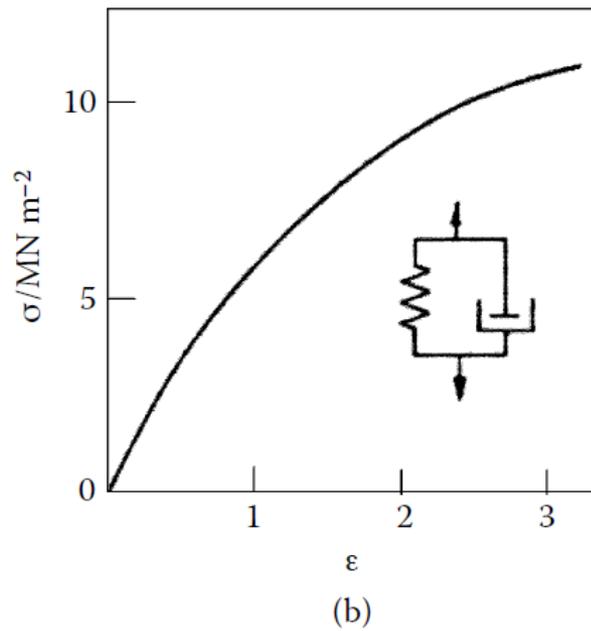
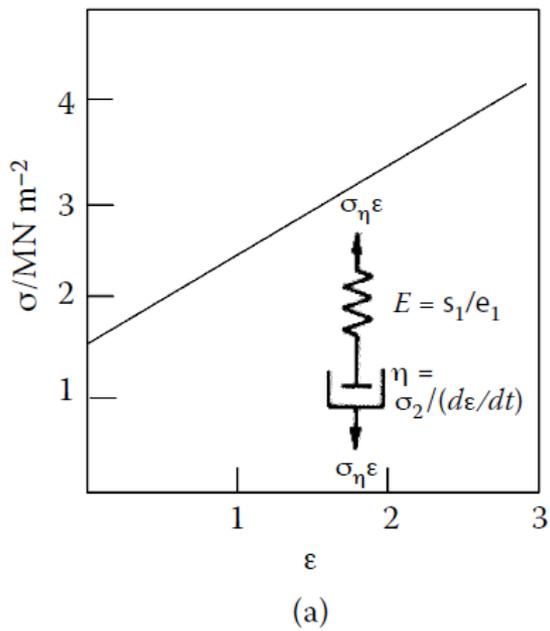
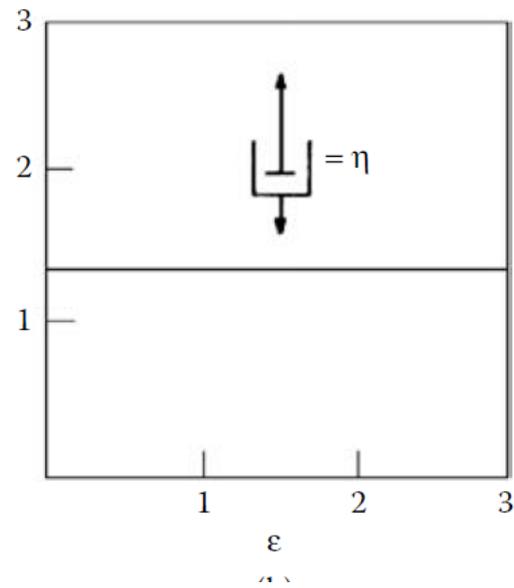
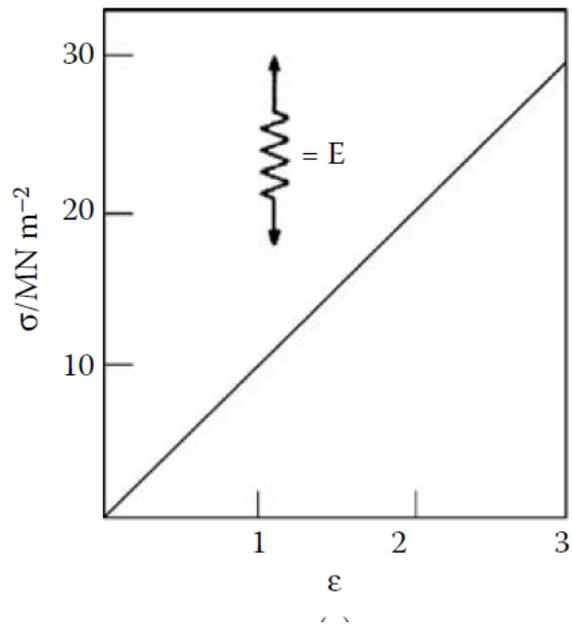
$J(t)$ é a **compliância em fluência**. No regime linear o seu valor é constante para as diferentes tensões aplicadas.

De um modo geral a compliância em fluência é dada por:

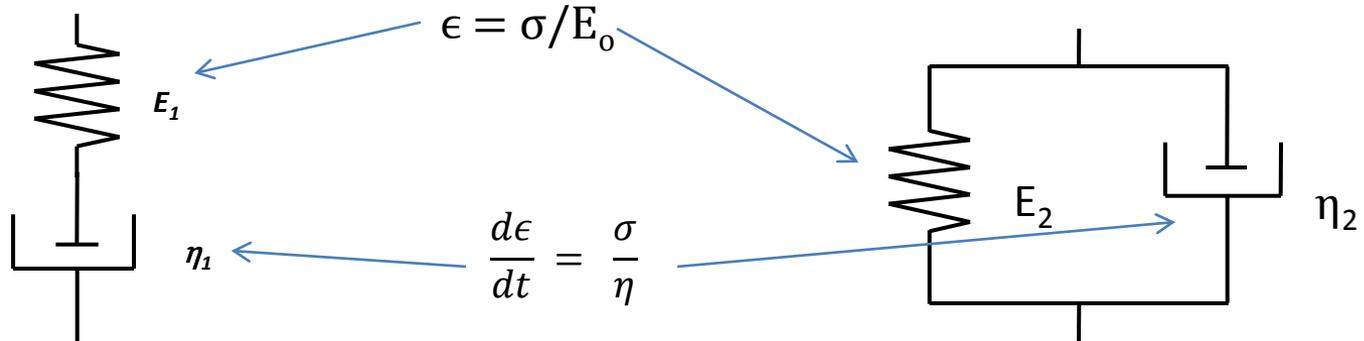
$$J(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma}$$

Os polímeros exibem esse comportamento de fluência viscoelástica linear em baixas tensões, suficientemente baixas de forma que a deformação seja inferior a aprox. 0,005 (ou 0,5%). No experimento de fluência (“*creep*”) o gráfico da deformação em função da tensão para um dado tempo t é denominado de isotemporais (**isochronal**).

Representando graficamente as várias isotérmicas (como da fig. anterior de ϵ x σ) podemos determinar a região de deformação onde um material apresenta comportamento linear.



Modelos de Maxwell e de Kelvin (ou Voight)



Elemento de Maxwell

1-Mola e amortecedor – mesma *tensão*

$$\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{mola}} = \sigma_{\text{amortecedor}}$$

2-Deformações podem ser diferentes

$$\epsilon_{\text{tot}} = \epsilon_{\text{mola}} + \epsilon_{\text{amortecedor}}$$

$$\epsilon = \frac{1}{E} \sigma + \frac{1}{\eta} \sigma$$

Elemento de Voight ou Kelvin

1-Mola e amortecedor – mesma *deformação*

$$\epsilon_{\text{tot}} = \epsilon_{\text{mola}} = \epsilon_{\text{amortecedor}}$$

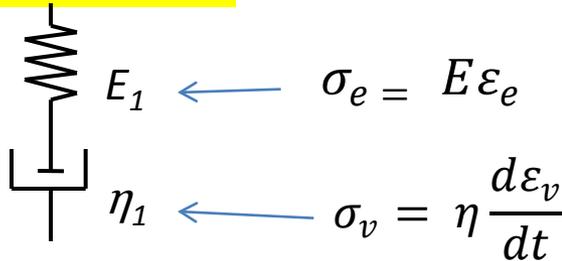
2-As tensão podem ser diferente

$$\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{mola}} + \sigma_{\text{amortecedor}}$$

$$\sigma_{\text{total}} = E\epsilon + \eta \frac{d\epsilon}{dt}$$

Tempo de Relaxação

Maxwell



$$\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{mola}} = \sigma_{\text{amortecedor}}$$

$$\varepsilon_{\text{tot}} = \varepsilon_{\text{mola}} + \varepsilon_{\text{amortecedor}}$$

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon_1}{dt} + \frac{d\varepsilon_2}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta}$$

Sob condições de deformação constante, temos:

$$\frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} = 0$$

Resolvendo para $\sigma = \sigma_0$

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

Onde σ_0 é a tensão inicial aplicada. Nessa condição de tensão constante o polímero irá relaxar exponencialmente com o tempo. Em $t = (\eta/E)$ a tensão será reduzida para $1/e$ ($\sigma = 0,37\sigma_0$). Esse tempo característico é o **tempo de relaxação**, τ .

Tempo de Retardo

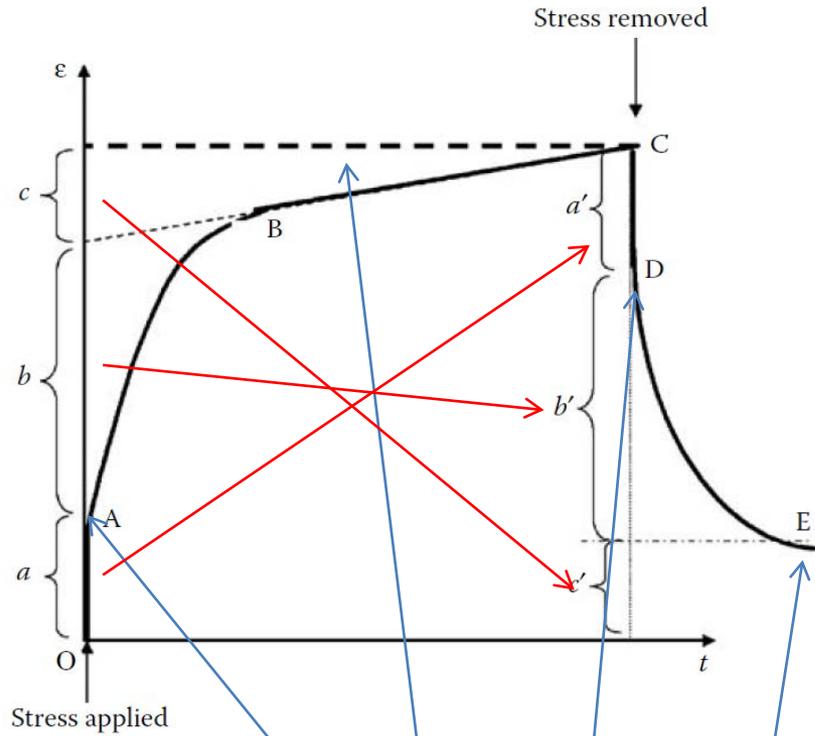
Voigh-Kelvin

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 J \{1 - \exp(t/\tau_R)\}$$

$$\tau_R = (\eta/G)$$

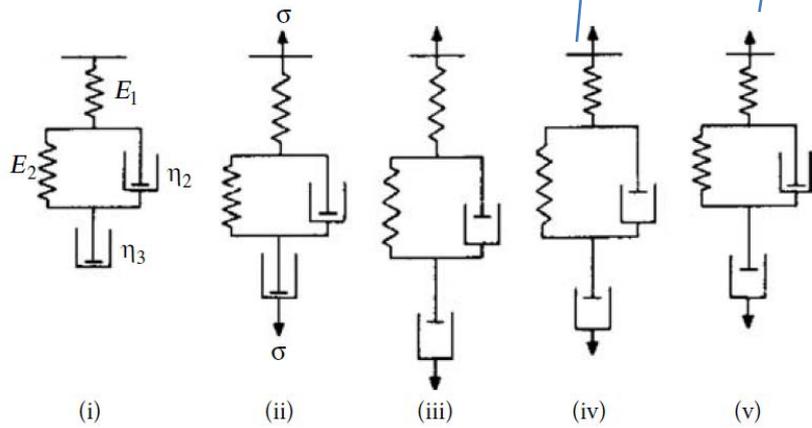
O tempo de retardo é para que uma deformação seja observada após a aplicação de uma tensão.

Representação da fluência a partir dos modelos mecânicos



a e a' = Hooke
 b e b' = Kelvin-Voigh
 c e c' = fluxo viscoso

$\sigma/E_1 = a$



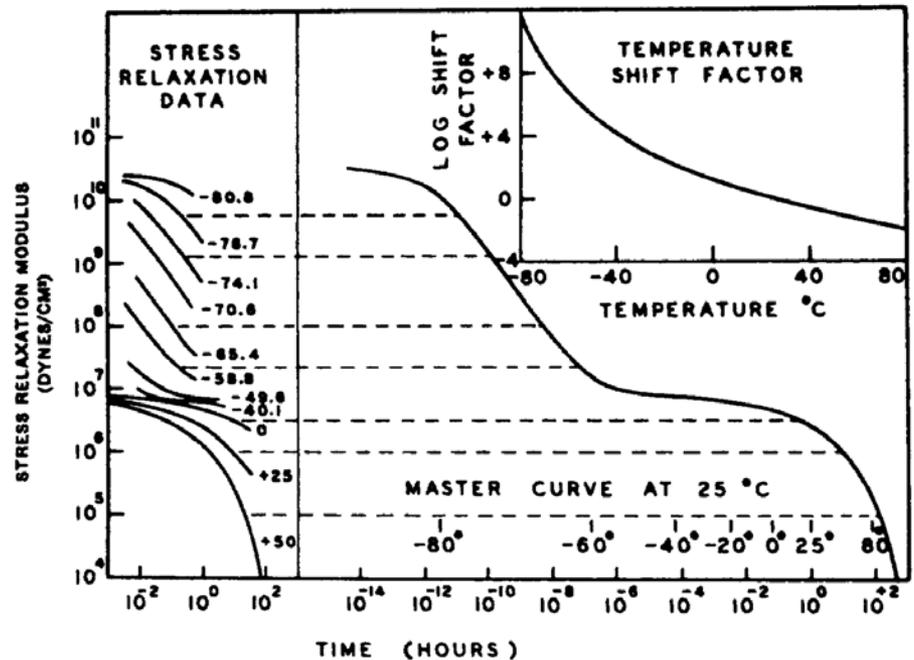
$c' = \sigma t / \eta_3$

Princípio da Superposição tempo- temperatura

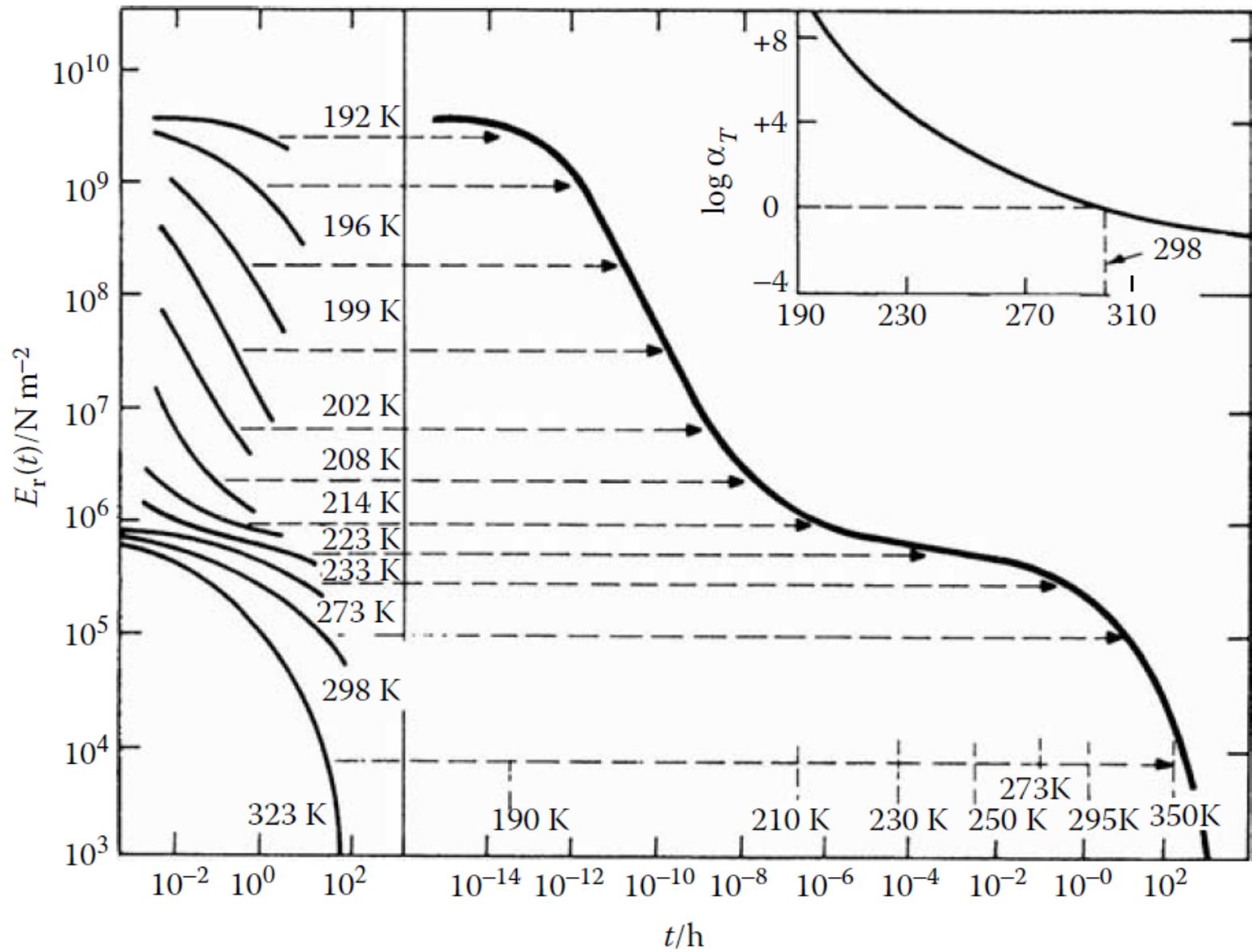
Princípio da superposição tempo-temperatura

Aplicações das curvas de relaxação de tensão e o princípio da superposição tempo-temperatura (Teoria WLF - Williams-Landel - Ferry, JACS, 77, 3701, (1955)).

$$\log a_T = \log \frac{t(T)}{t(T_{ref})} = \frac{-C_1(T - T_{ref})}{C_2 + (T - T_{ref})}$$



A construção de uma curva padrão para o poliisobutileno. Tg do polímero a 10 seg é -70 °C.



O fator de deslocamento:

$$\log a_T = \log \frac{t(T)}{t(T_g)} = \frac{-17,44(T - T_g)}{51,6 + (T - T_g)}$$

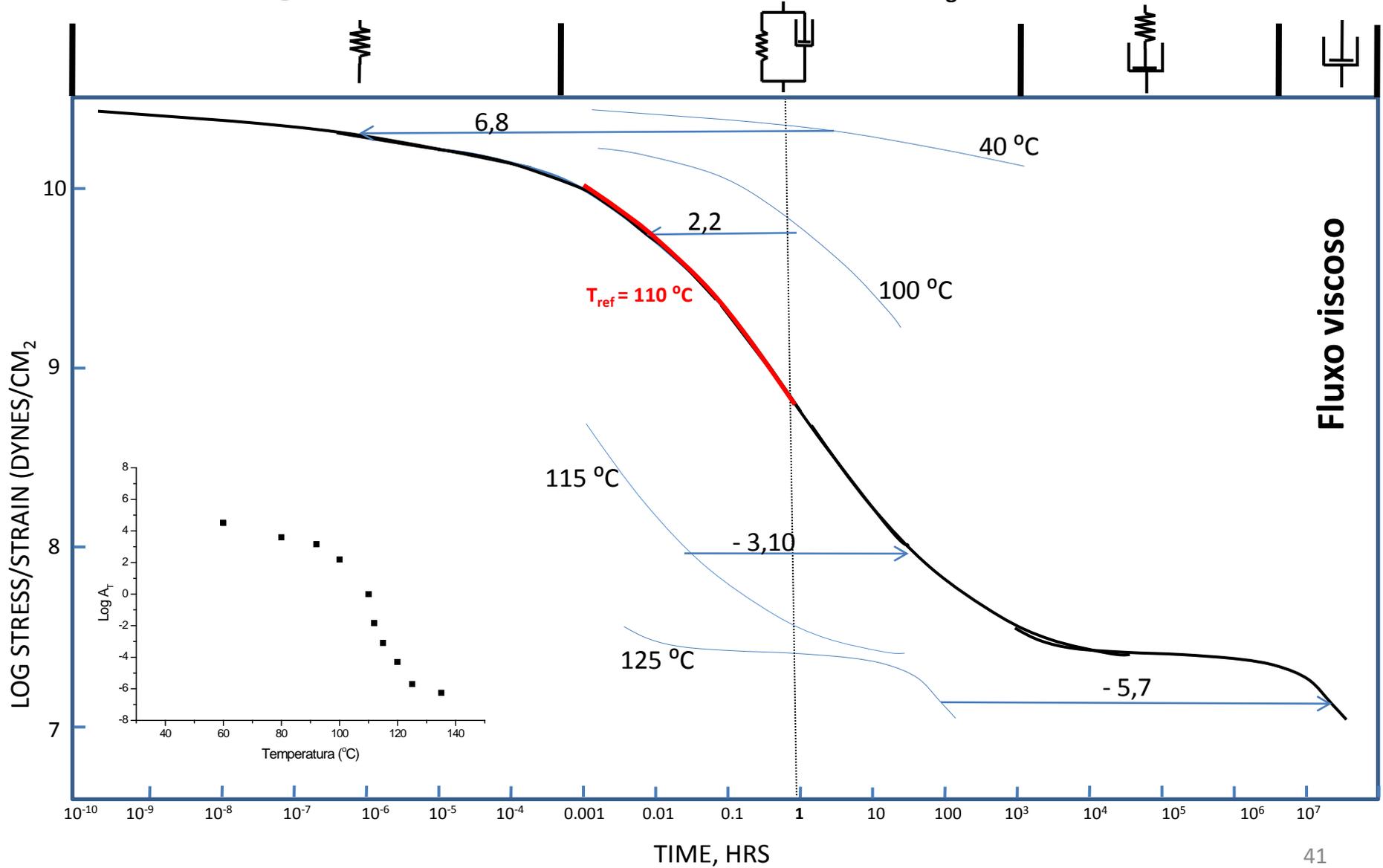
$$\log a_T = \log \frac{t(T)}{t(T_{ref})} = \frac{-8,86(T - T_{ref})}{101,6 + (T - T_{ref})}$$

$T_{ref} = 50 \text{ K}$ acima da T_g

Região vítrea

Região viscoelástica (T_g)

Platô borrachoso



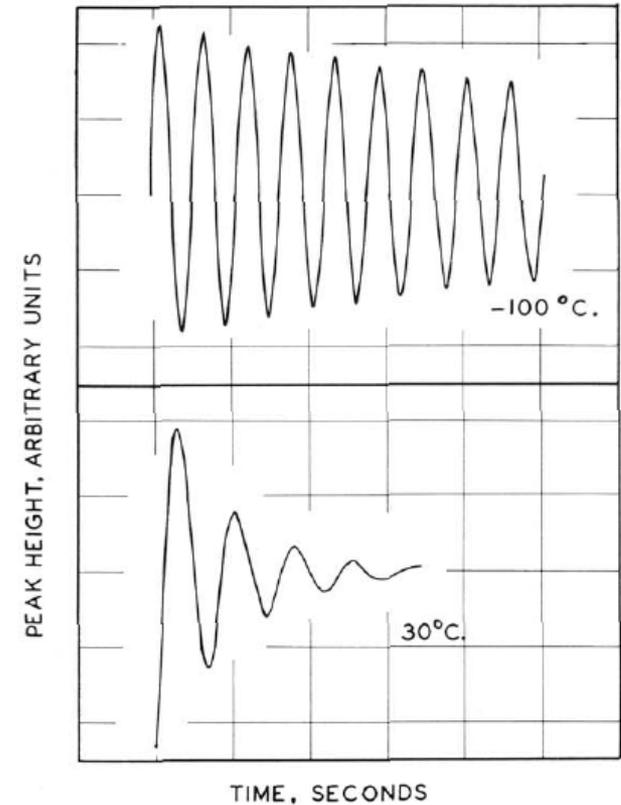
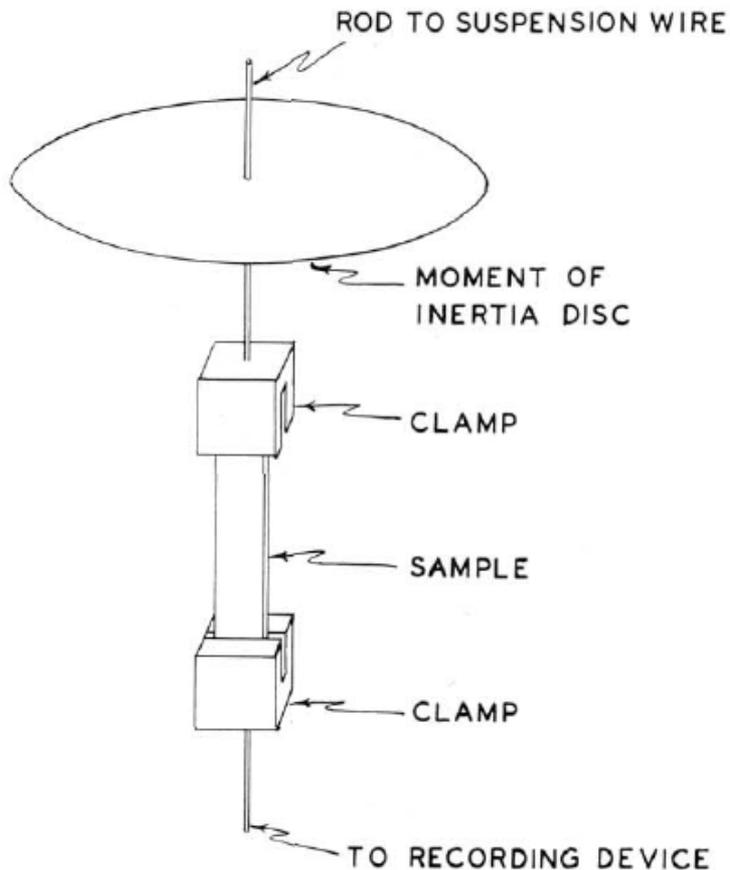
Ensaio dinâmico- mecânico

- O pêndulo de torção
 - Ensaio de DMA

Pendulo de torção

Maiores detalhes sobre as transições dos materiais viscoelásticos podem ser obtidos em medidas dinâmico-mecânicas.

Pendulo de torção



Decaimento ou amortecimento com o tempo. Medindo o decaimento podemos determinar a T_g

Kolesk J.V., JEC, 43, 255, 1966.

A frequência de oscilação, ω é governada pelo momento de inércia do pêndulo I e pelo torque produzido por unidade de rotação ($\theta = 1$) τ_1 :

$$\omega = \sqrt{\frac{\tau_1}{I}}$$

Para corpos de prova circulares de comprimento l e raio a , temos

$$\tau_1 = \frac{NG'}{l}$$

Onde N é o momento polar de área $N = \pi a^4/2$

A frequência ω oscilação ressonante decai. A razão das sucessivas amplitudes A_n e A_{n+1} gera o decaimento logarítmico

$$\Lambda = \ln \frac{A_n}{A_{n+1}}$$

A relação entre Λ e $\tan \delta$ para $\Lambda \ll 1$ é'

$$\Lambda = \pi \tan \delta$$

$$G' = \frac{I\omega^2}{N}$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} = \frac{\Lambda}{\pi}$$

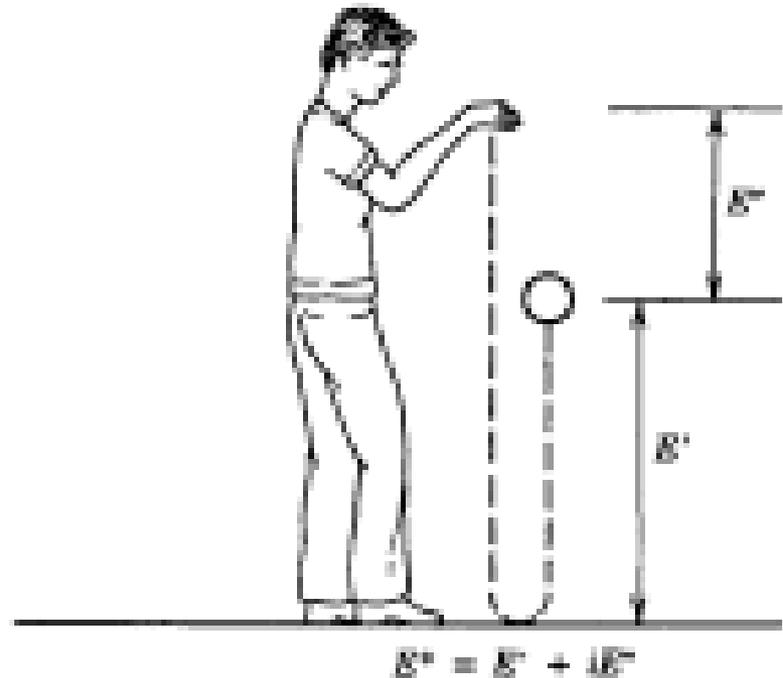
Ensaio dinâmico-mecânico (DMA ou DMTA)

Medida: Submetendo a amostra a uma deformação contínua de baixa amplitude de maneira cíclica (*p. ex. pêndulo de torção*).

Dessa forma, as moléculas deformadas irão estocar uma certa quantidade de energia elasticamente e irão dissipar um outra porção na forma de calor. A quantidade E' é o módulo de estocagem de Young e E'' o módulo de perdas de Young. E' é uma medida da energia dissipada como calor (fricção interna)

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

onde $\tan \delta$ é a tangente de perdas (ângulo entre os componentes em fase e fora de fase no movimento cíclico). $\tan \delta$ apresenta uma série de máximos. O pico de $\tan \delta$ e o pico de E'' são tomados como correspondentes a temperatura de transição vítrea.



Ensaio dinâmico mecânico

O resultado de um ensaio dinâmico mecânico com $\tan \delta$, E' e E'' é mostrado a seguir:

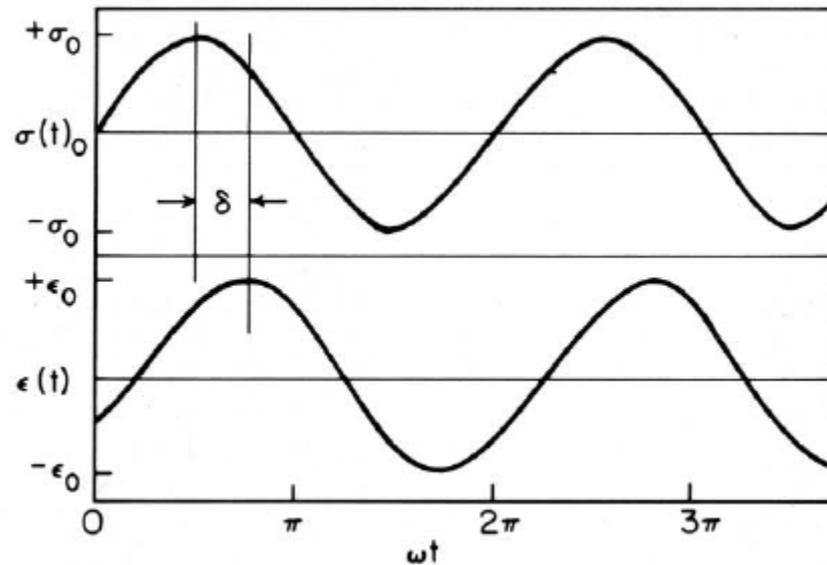


Figure 5. Time dependent stress and strain in a dynamic mechanical experiment.

J.J. Aklonis - JCE 58, 893, 1981

Aplicando uma deformação (ε) em um corpo de prova de modo senoidal, com uma frequência fixa, ω , ocorrerá uma tensão (σ) senoidal, porém fora de fase com a tensão aplicada de um ângulo δ .

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \text{sen} \omega t$$

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

Expandindo a equação anterior:

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

Em termos dos módulos de armazenagem, E' , e de perdas, E'' , temos:

$$\delta = \varepsilon_0 E' \text{sen} \omega t + \varepsilon_0 E'' \cos \omega t$$

Os dois módulos, E' , e E'' , podem ser definidos como:

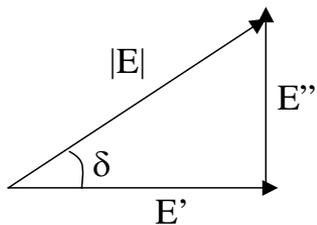
$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \qquad E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \text{sen} \delta$$

A razão desses módulos nos dá o fator de dissipação, δ , sendo que o módulo pode ser expresso na forma complexa e cujo valor absoluto é respectivamente:

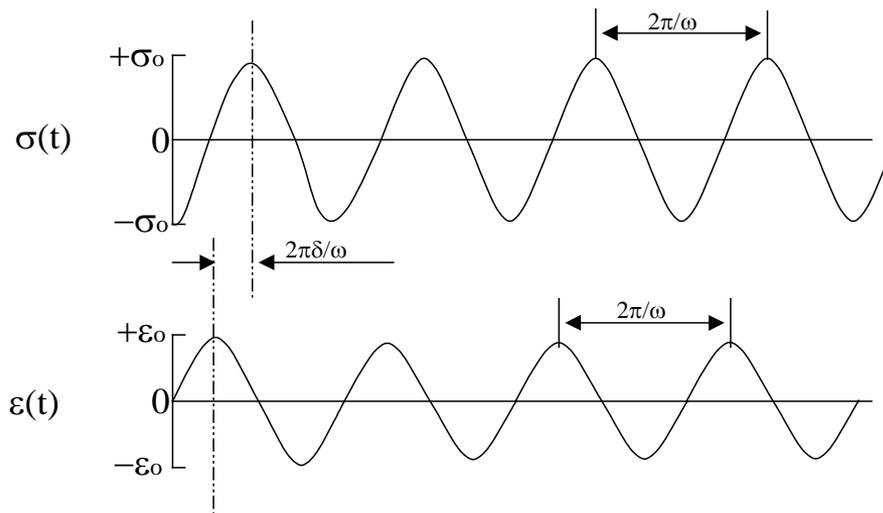
$$E^* = E' + iE''$$

$$E = \{E'^2 + E''^2\}^{1/2}$$

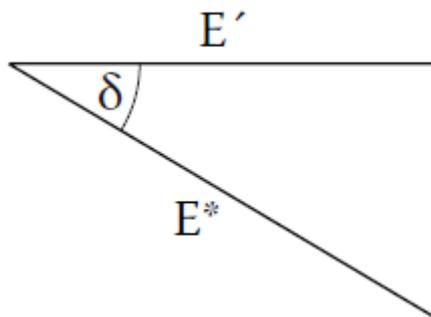
$$\tan \delta = \frac{1}{\omega \theta} = \frac{E''}{E'}$$



(a)



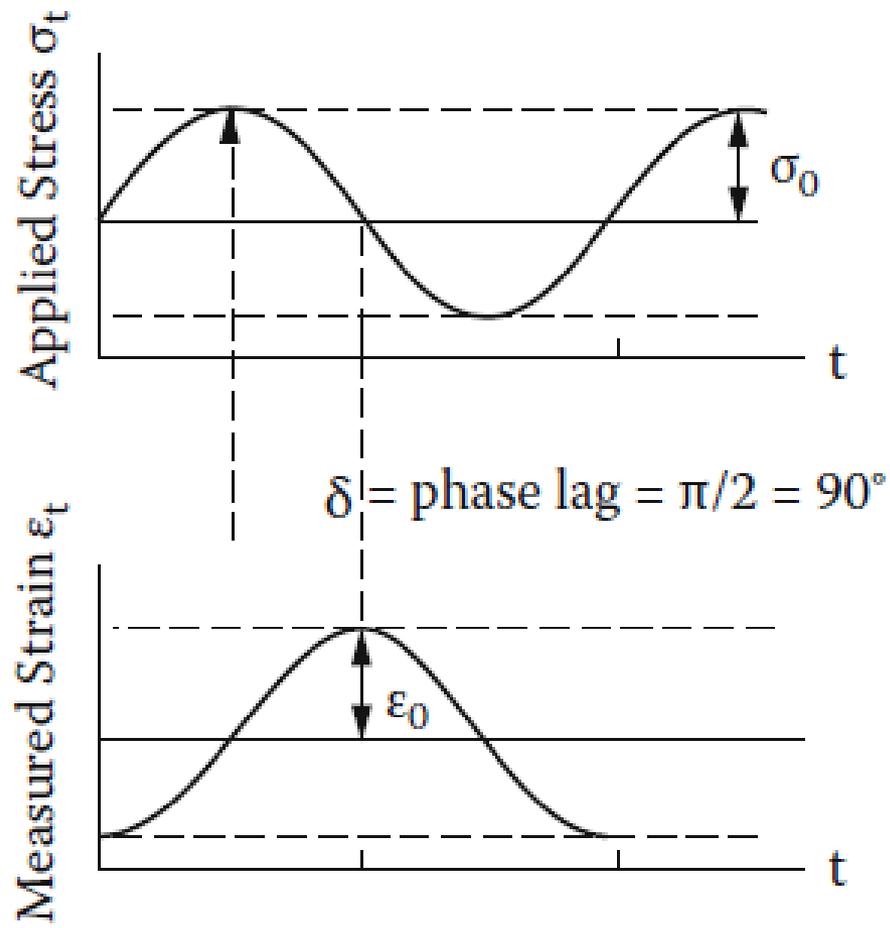
(b)

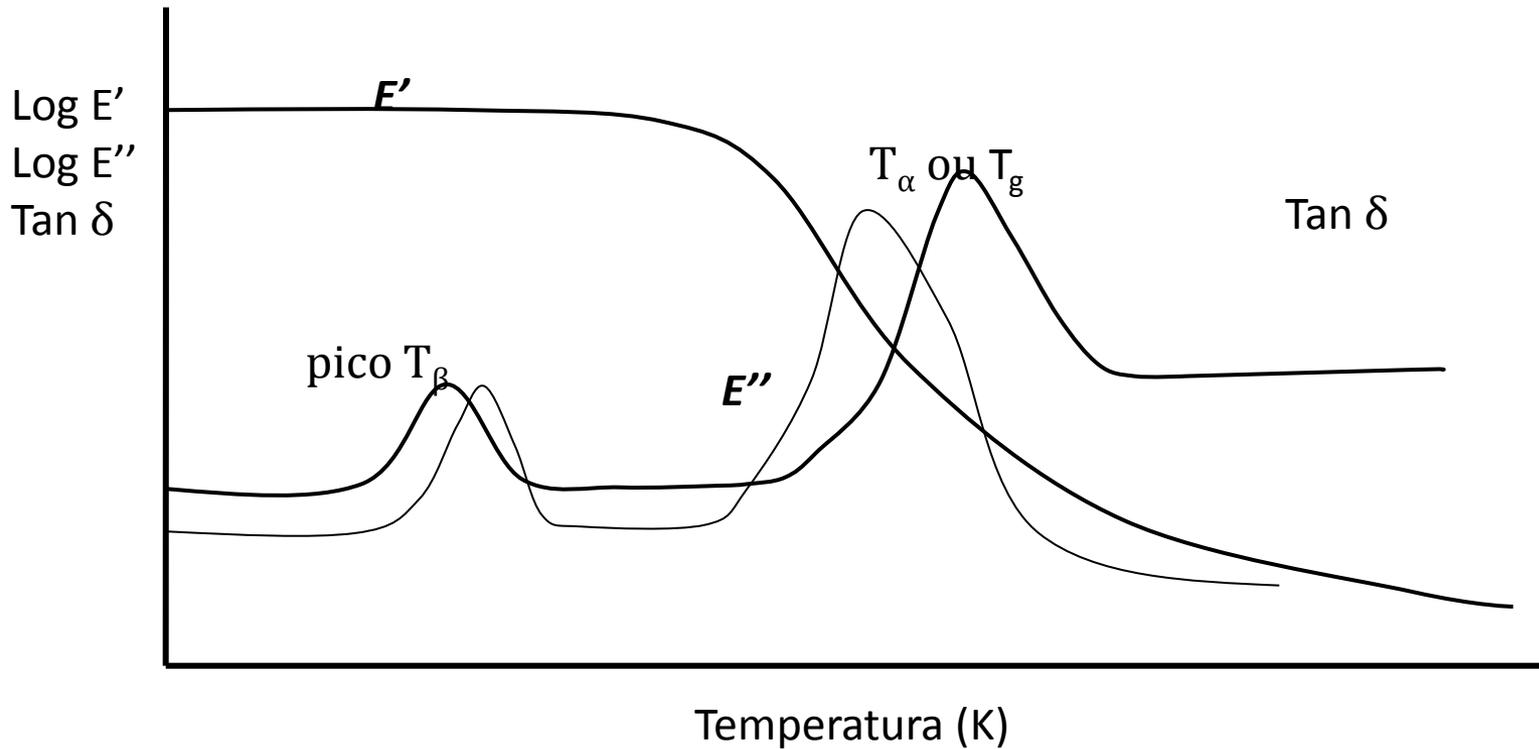


$$E^* = E' + iE''$$

$$\tan \delta = E''/E'$$

$$\eta^* = E^*/\omega$$





O módulo de armazenamento E' tem um comportamento muito próximo do módulo de Yong, sendo um pouco menor que este, dependendo do valor de E'' :

$$E^* = E' + iE'', \text{ sendo que } E = |E^*|, \text{ e } i \text{ é a raiz quadrada de } -1.$$

Fim