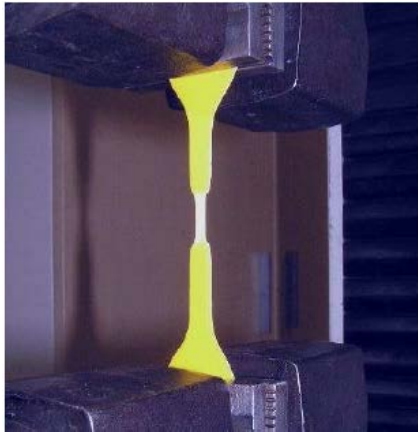
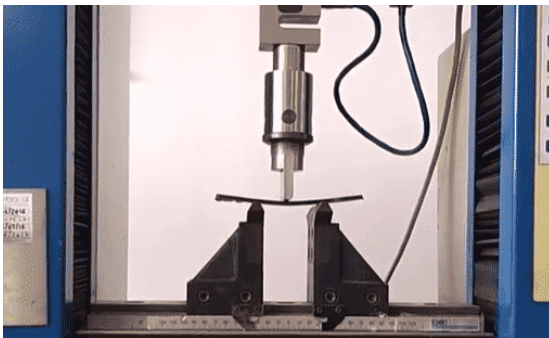


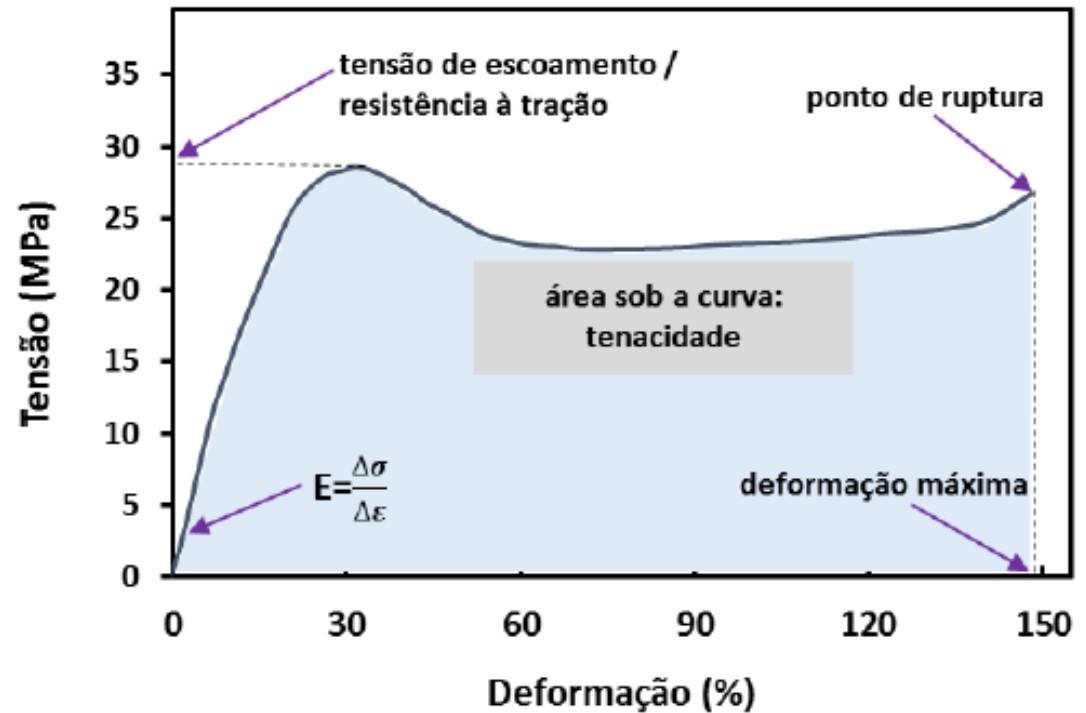
Comportamento Mecânico



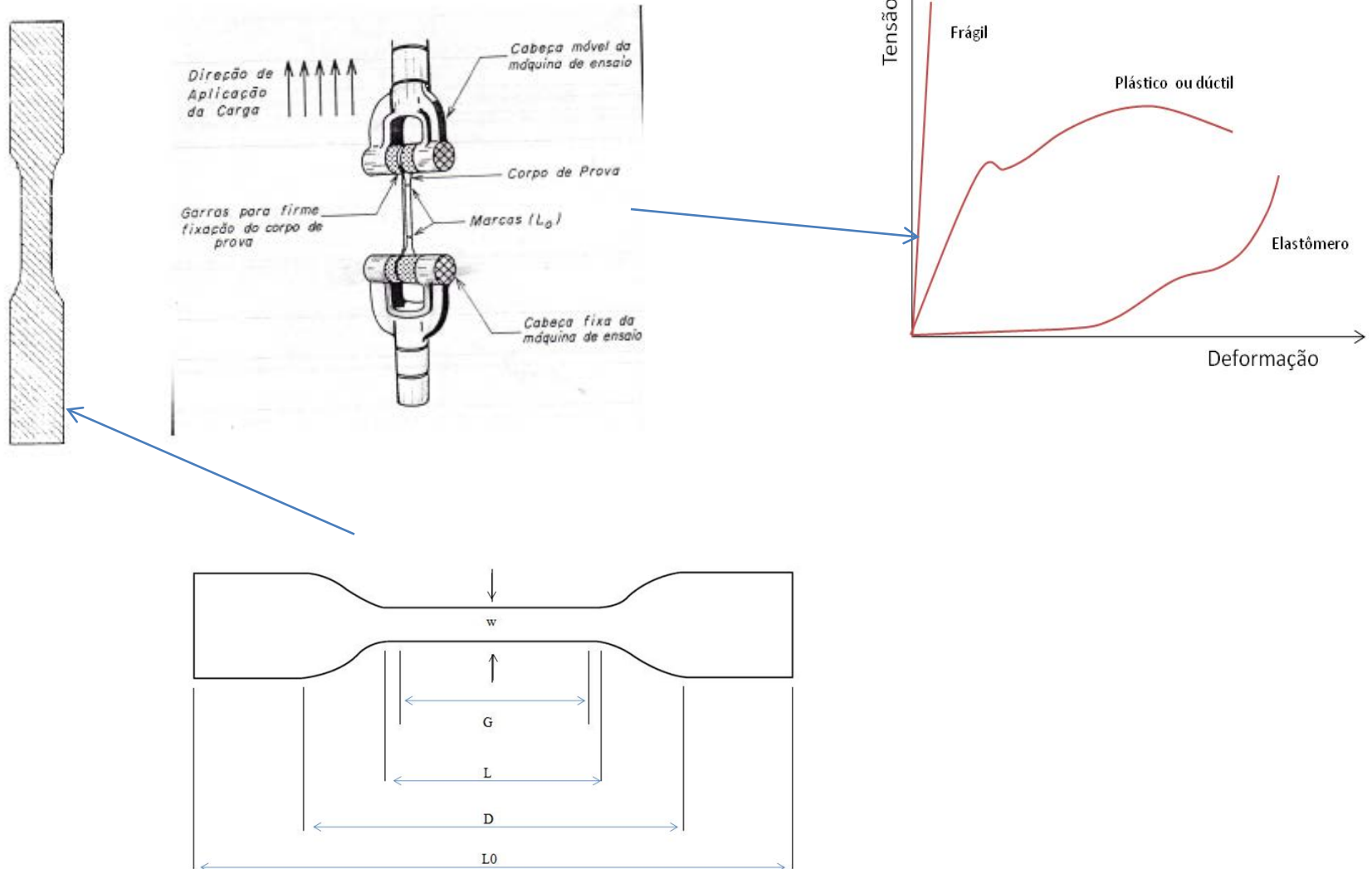
Tração



Flexão

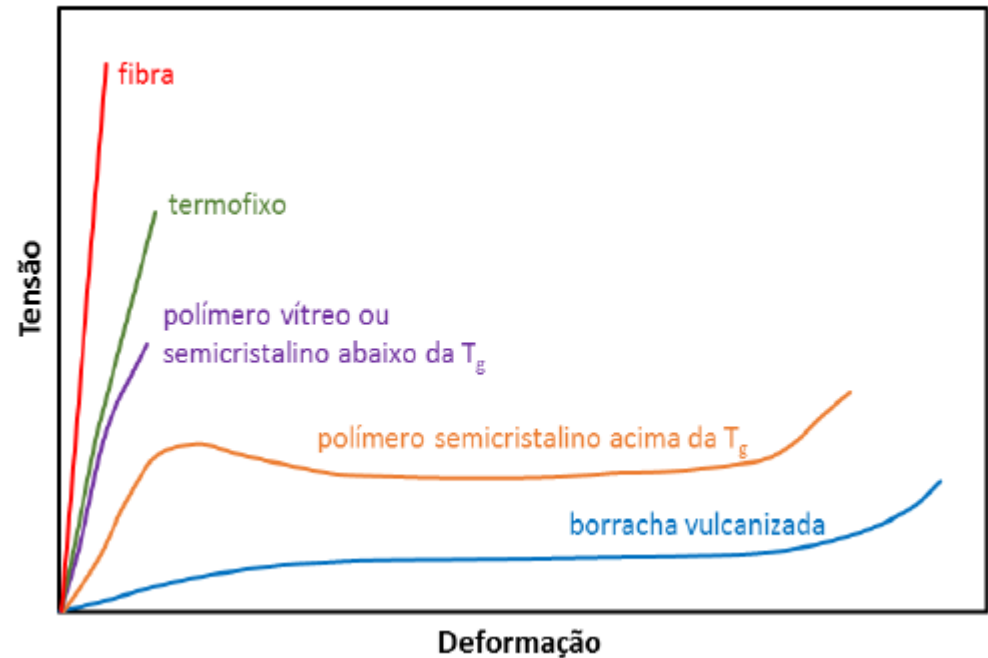


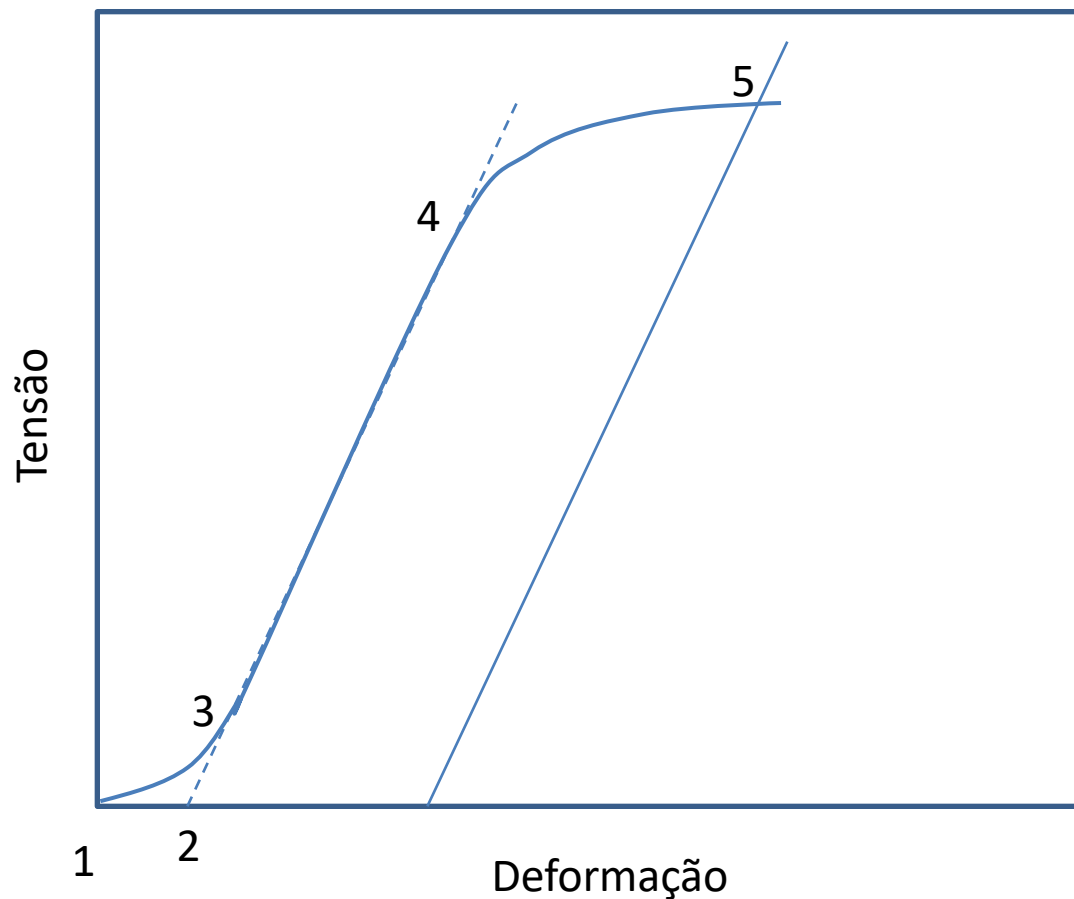
Propriedades Mecânicas



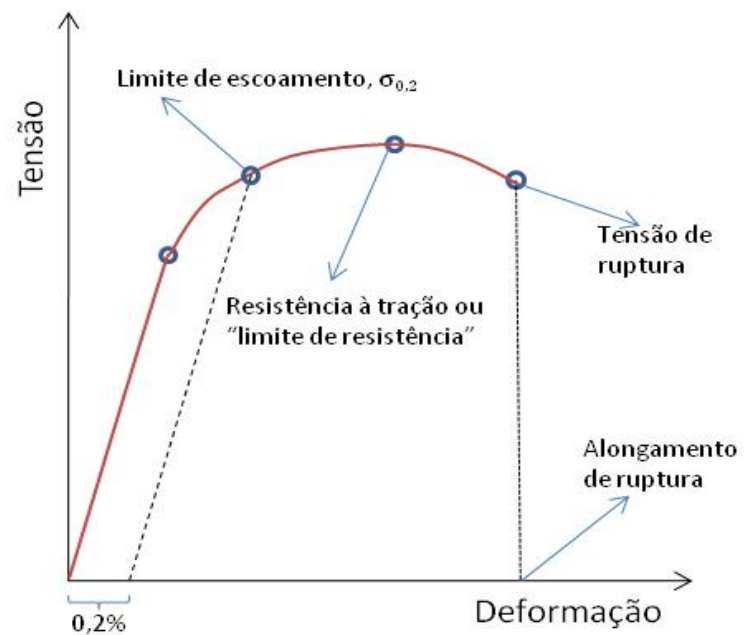
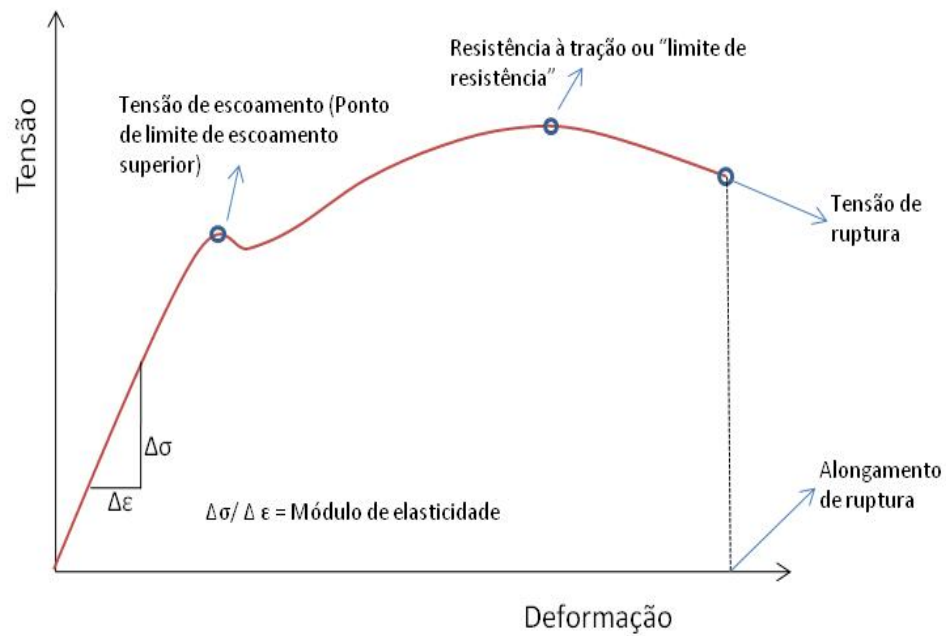
Ensaio principais:

- Tração
- Flexão
- Compressão
- Cisalhamento
- Impacto
- Dureza





Curvas de Tensão-deformação. Em geral as curvas de tensão-deformação típicas apresentem uma região inicial não linear indicada por 1-3, 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. O módulo de elasticidade deve ser tomado então entre os pontos 2 e 4 (linha pontilhada).



Soft and weak

macio e

fraco

Hard and brittle

duro e

fragil

Soft and tough

macio e

tenaz

Hard and strong

duro e

forte

Hard and tough

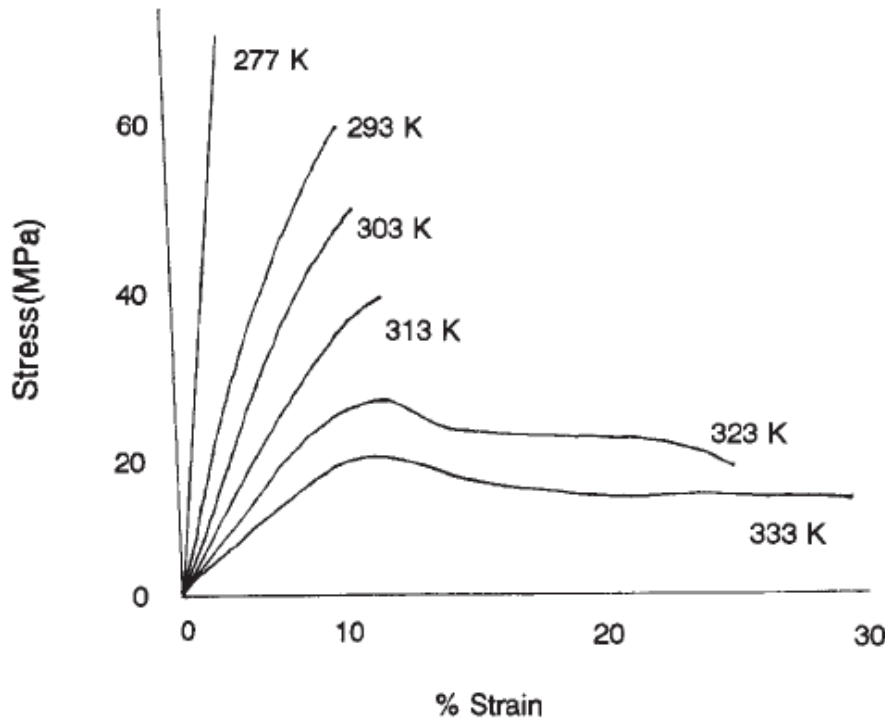
duro e

tenaz

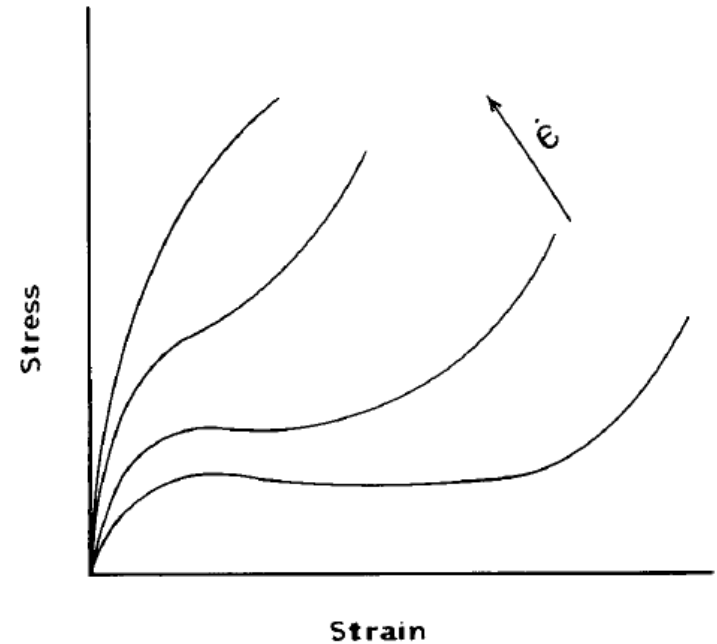
Descrição do polímero	Características das curvas tensão-deformação			
	Modulo	Limite de escoamento	Limite de resistência	Alongamento na ruptura
Macio e frágil	Baixo	Baixo	Baixo	Moderado
Macio e resistente	Baixo	Baixo	Limite de escoamento	Elevado
Duro e frágil	Elevado	Não observado	Moderado	Baixo
Duro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

Tensão- 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.



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



Representação esquemática do efeito da taxa. Ebewele 13.32.

Microfibrilamento (crazing)

Em um ensaio de tração é possível observar em determinados estágios do processo a ocorrência de microfissuras que podem ser observadas na direção ortogonal à tensão aplicada.

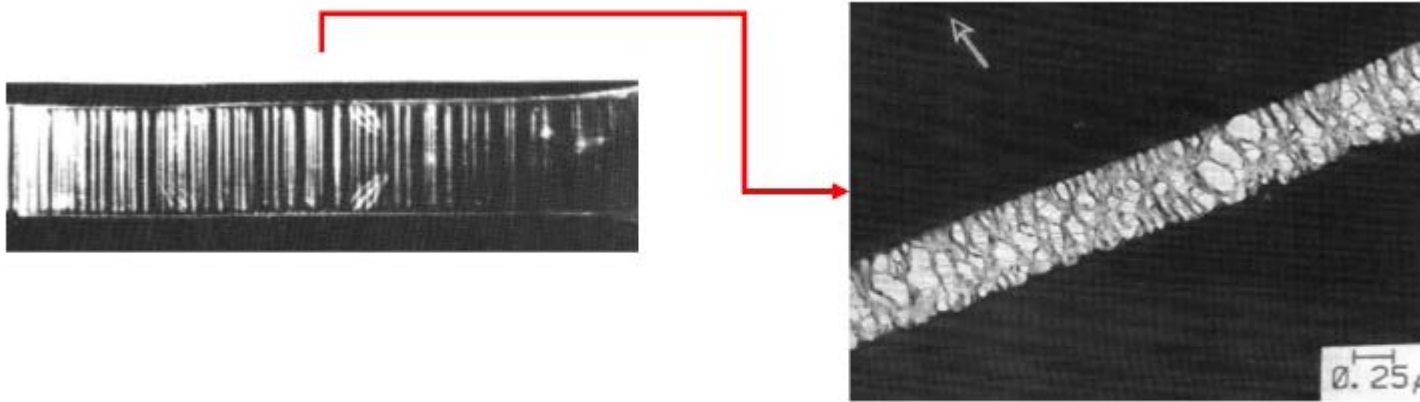
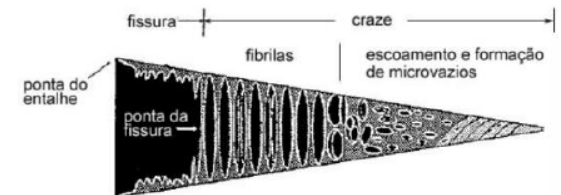
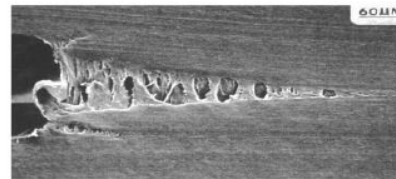
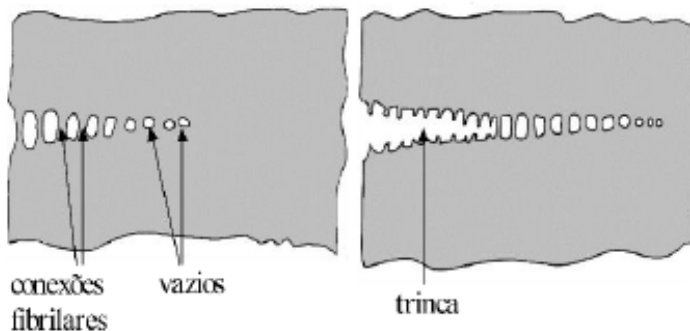
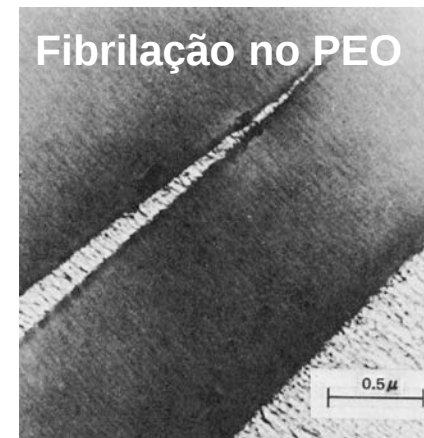
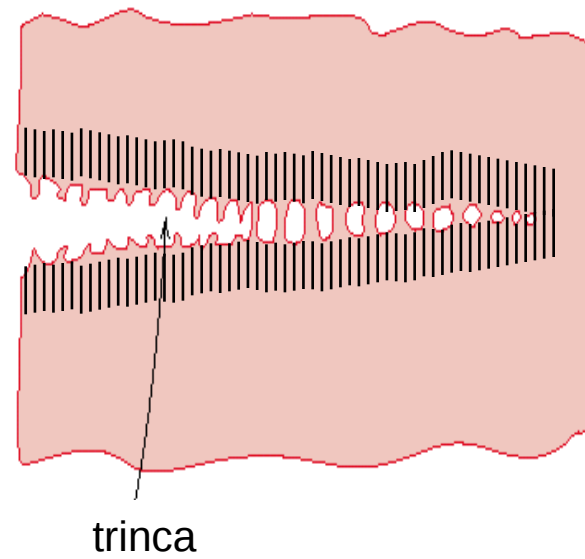
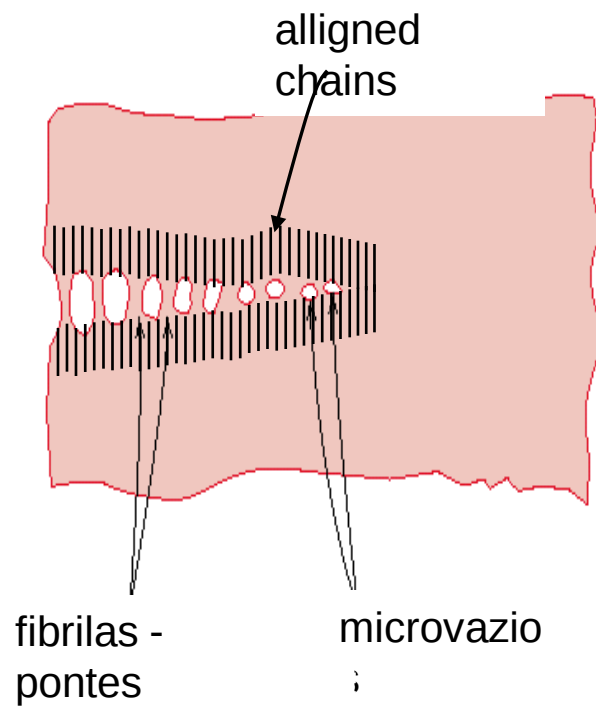
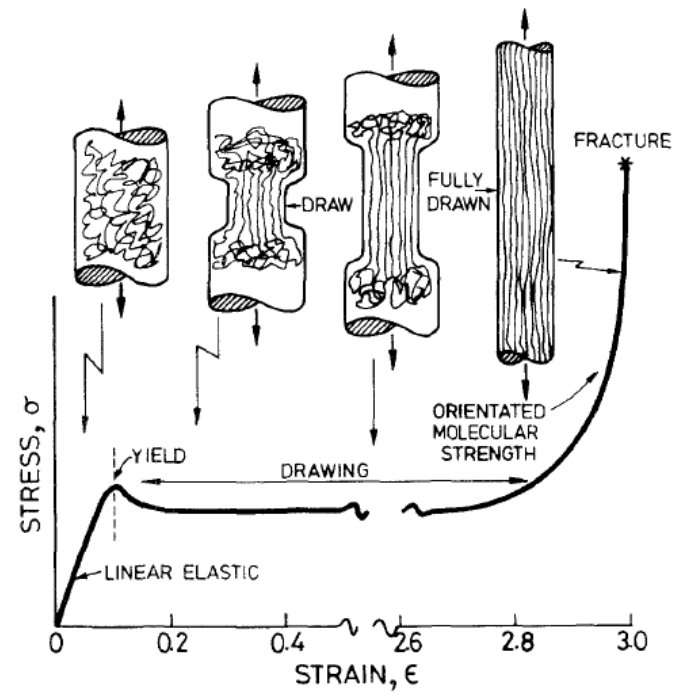
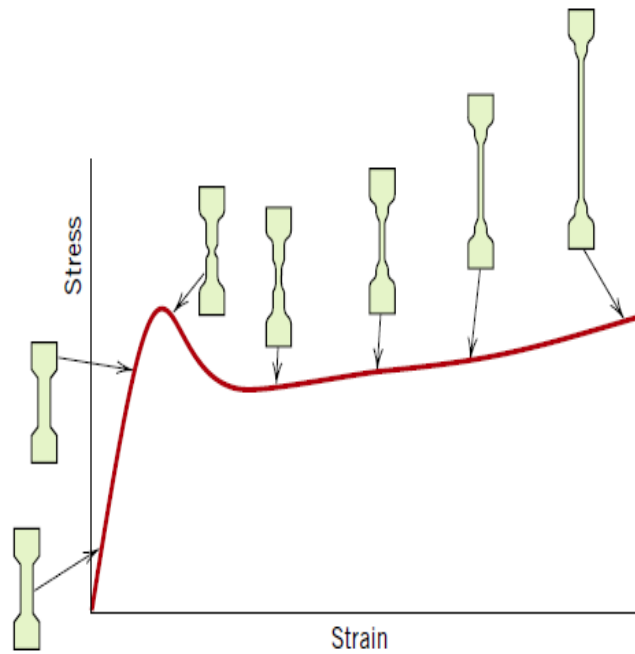


Figura 6.7. Aspecto geral de um corpo de prova de um polímero frágil após ensaio de tração e imagem por microscopia eletrônica do interior de uma fissura (Mills et al. 1994).

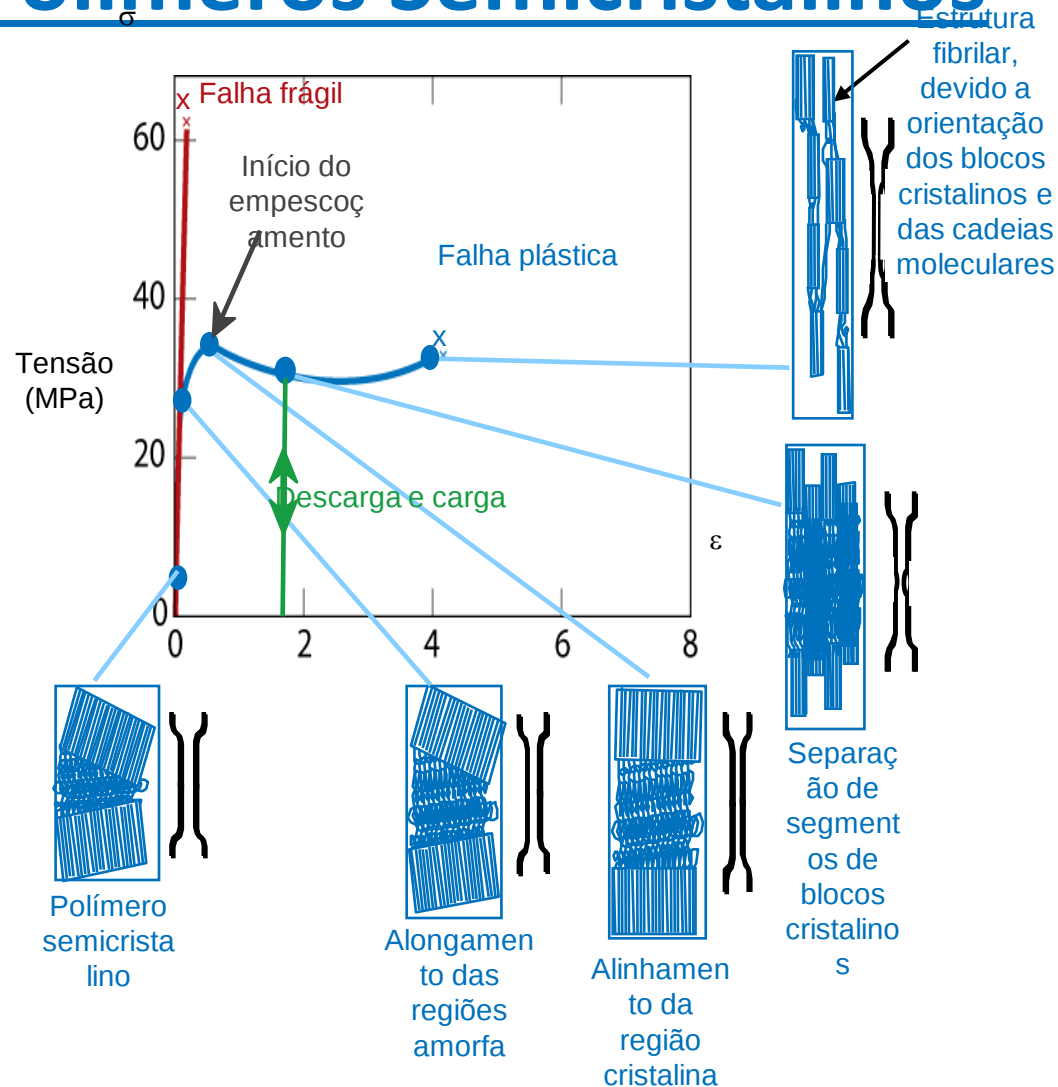




Escoamento plástico (yielding)

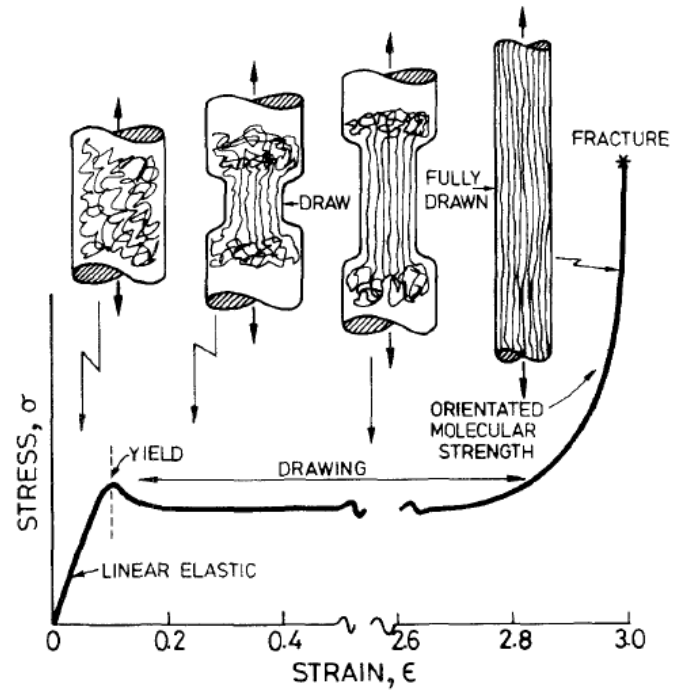


Defeito da estrutura e deformação de Polímeros Semicristalinos



Stress-strain curves adapted from Fig. 15.1, *Callister 7e*. Inset figures along plastic response curve adapted from Figs. 15.12 & 15.13, *Callister 7e*. (Figs. 15.12 & 15.13 are from J.M. Schultz, *Polymer Materials Science*, Prentice-Hall, Inc., 1974, pp. 500-501.)

Amorfo



Semi-cristalino

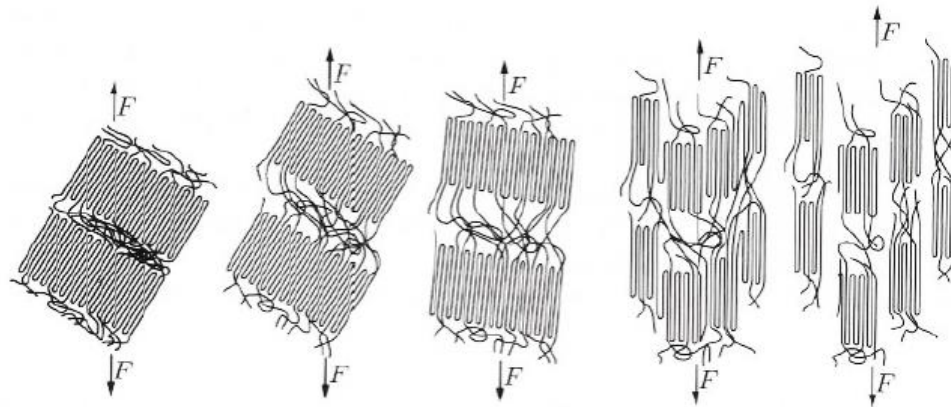


Tabela 6.1. Exemplos típicos das diversas influências no módulo elástico de polímeros. Dados coletados de fontes diversas.

Polímero	Módulo (MPa)	Tipo de efeito
PET amorfo	1400	Cristalinidade
PET 40% cristalino	2000	
Poliamida 6 a 20°C	2700	Temperatura
Poliamida 6 a 50°C	1400	
PEAD	800	Grupos volumosos
Poliestireno	3100	
PEAD	800	Polaridade
PVC	3000	
PEAD injetado	800	Orientação
PEAD fibra (ultraorientado)	90000	
PVC	3000	Aditivos
PVC com plastificante (20% DOP)	120	
PVC com carga (30% mica)	4200	

Elastômeros (A borracha)

A origem da força retrativa

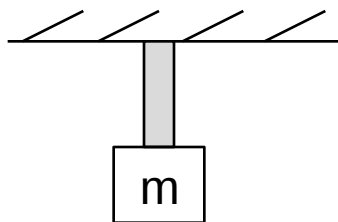
O aumento na temperatura ocasionará as seguintes reações nos materiais: a) uma lâmina metálica tensionada, b) em um pedaço de borracha tensionado e d) em um gás pressurizado:

O metal sofre um aumento na sua deformação (aumento da oscilação dos átomos em torno de sua posição de equilíbrio)

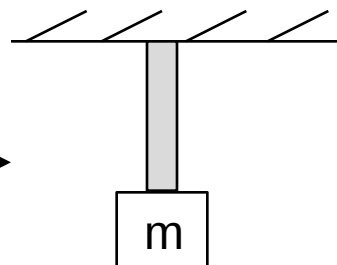
A borracha sofre uma retração (A expansão provoca uma redução da entropia. O Aquecimento favorece a movimentação, o que permite uma diminuição da entropia com a retração das cadeias)

O gás sofre expansão (o aquecimento permite a expansão e o aumento da entropia que foi reduzida com a compressão).

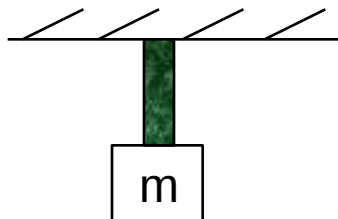
metal



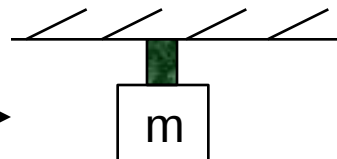
Calor →



borracha



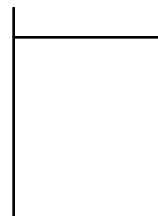
Calor →



gás

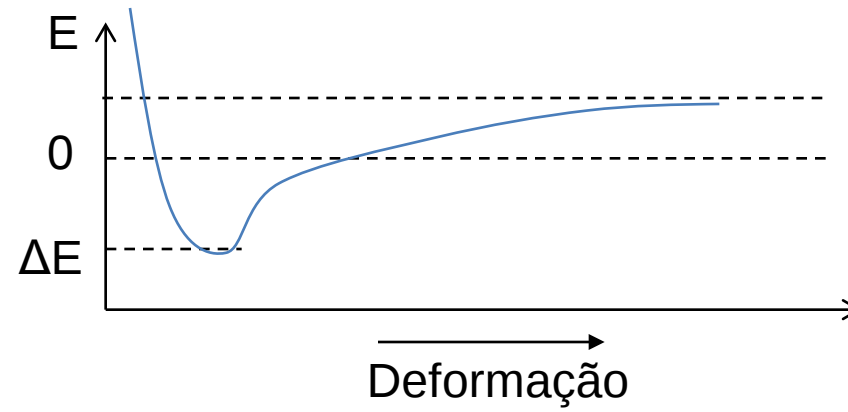


Calor →

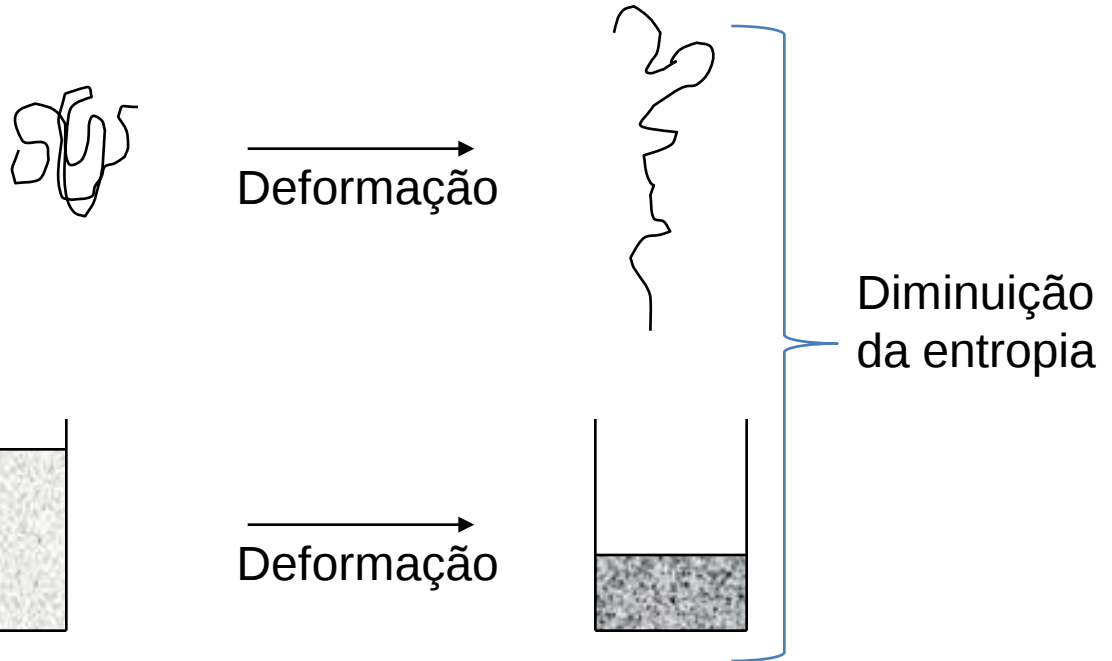


Aumento da entropia

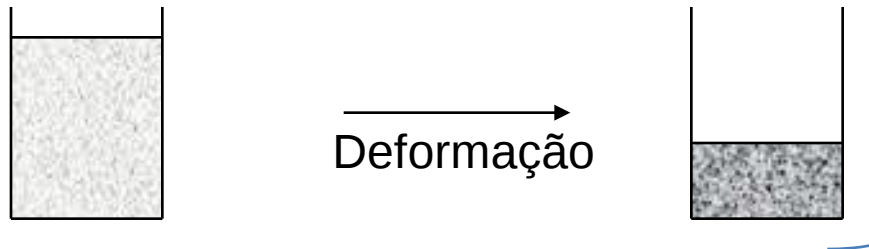
metal



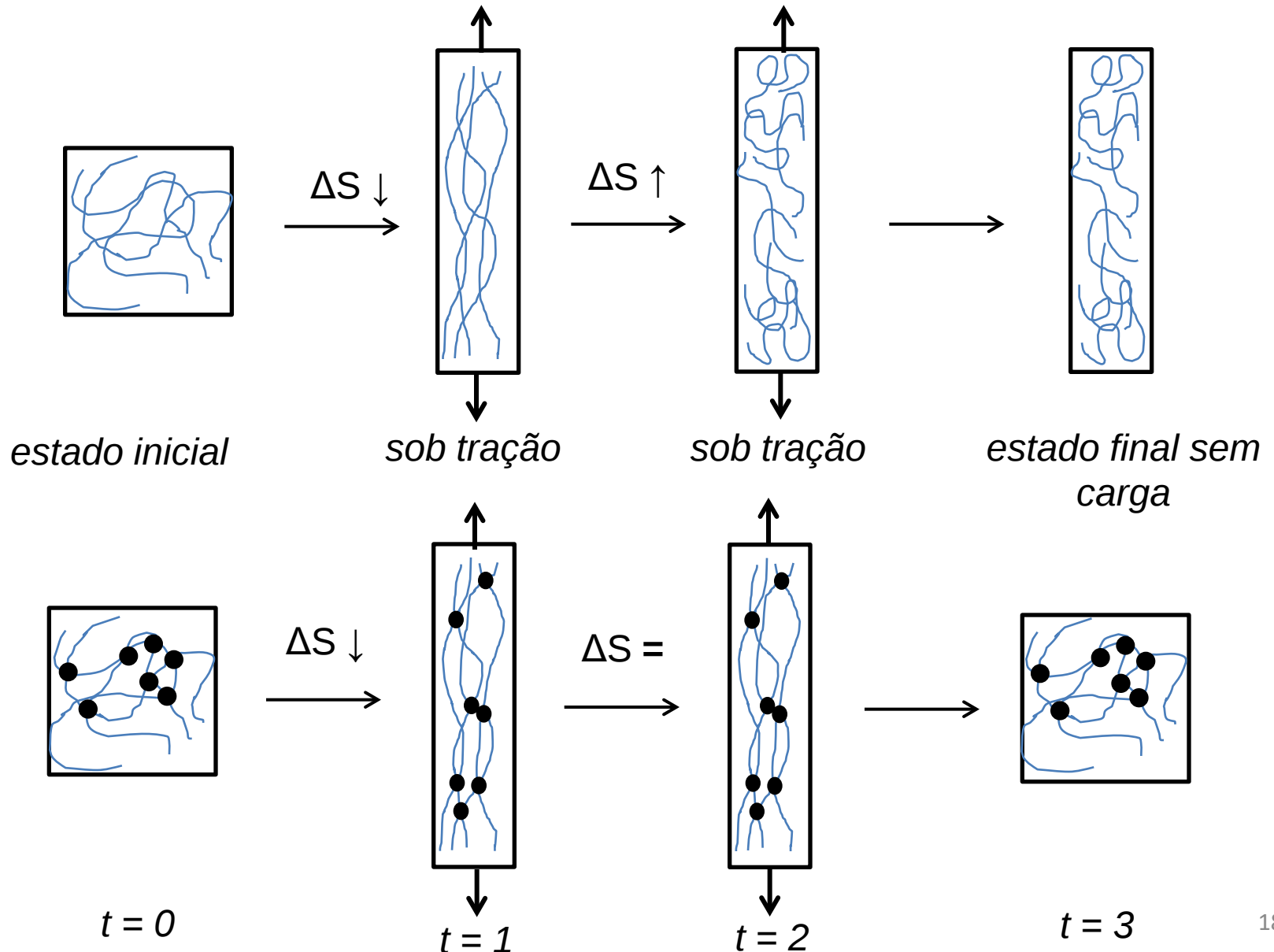
borracha



gás



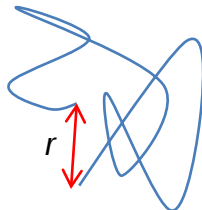
Deformação e relaxação de um elastômero e um termoplástico. Variação da entropia.



Conceitos correspondentes entre um gás ideal e um elastômero

$PV = nRT$	$G = nRT$
A entropia é calculada a partir da probabilidade de encontrar n moléculas em um dado volume	A entropia é calculada a partir da probabilidade de encontrar a distância ponta-a-ponta r em r_0
A probabilidade do volume do gás decrescer espontaneamente $(\delta U/\delta V)_T = 0$, assumindo que a energia interna é zero	Probabilidade de um elastômero se alongar espontaneamente $(\delta U/\delta V)_{T,v} = 0$, a energia interna é assumida como constante.
O Volume molar do gás é zero	O elastômero é assumido como sendo incompressível (volume molar é constante)
Pressão P é dada por $-(\delta F/\delta V)_T$	A força retrativa f é dada por $-(\delta F/\delta V)_{T,v}$

Sperling pg. 442



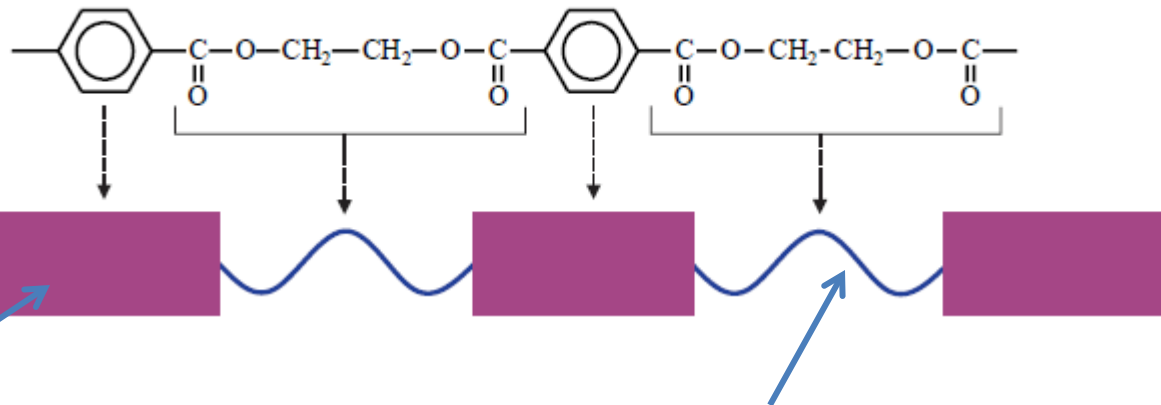
$$E = \frac{3RT\rho}{M_c}$$

Onde R é a constante universal dos gases, T a temperatura absoluta, ρ a densidade e M_c a massa molar média entre os pontos de reticulação.



Deformação pseudo-dúctil (elástica forçada)

Caso do PET que apresenta $T_g = 70\text{ °C}$. Na temperatura ambiente está no estado vítreo. Contudo, não apresenta um comportamento frágil, mas dúctil. Outros exemplos: PBT, PEEK, PC, PAs.



Blocos rígidos.
Contribuem pela
elevação da T_g .

Blocos flexíveis.
Contribuem para a
mobilidade molecular e
comportamento dúctil.

Transição $\beta \sim -60\text{ °C}$ – Responsável pela tenacificação à baixa temperatura.

Deformação pseudo-dúctil

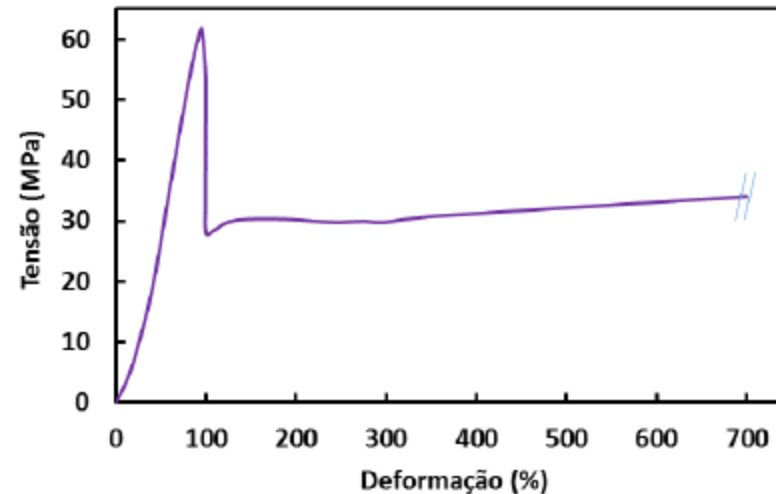


Figura 6.17. Curva tensão-deformação de uma amostra de PET realizada na temperatura ambiente, que não rompeu durante o ensaio. Dados baseados em (Teofilo and Rabello 2015).

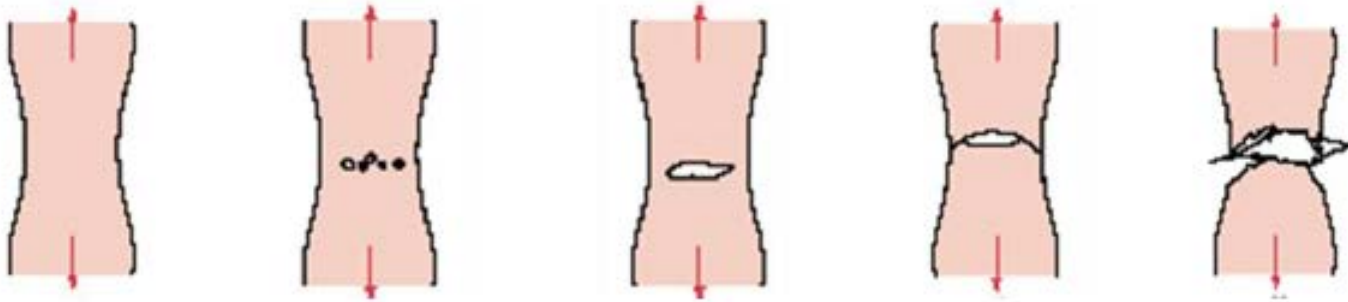
Observe que se assemelha a uma deformação plástica convencional, onde ocorre a formação de pescoço após o escoamento.

Tabela 6.2. Valores de T_g e $T_{g\beta}$ para alguns polímeros comerciais. Dados obtidos de fontes diversas.

Polímero	T_g (°C)	$T_{g\beta}$ (°C)
PET	70	-60
PBT	55	-100
Policarbonato	145	-90
PVC	80	-20
PMMA	105	10
PA 6	50	-20
Polipropileno	-10	-60
Poliestireno	100	80

Fratura

O processo de Fratura



Iniciação

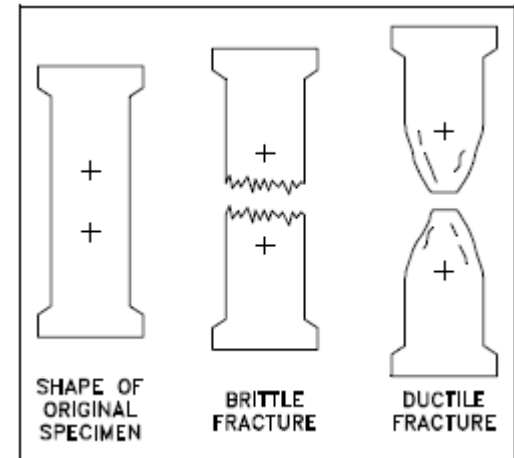
Propagação

Falha

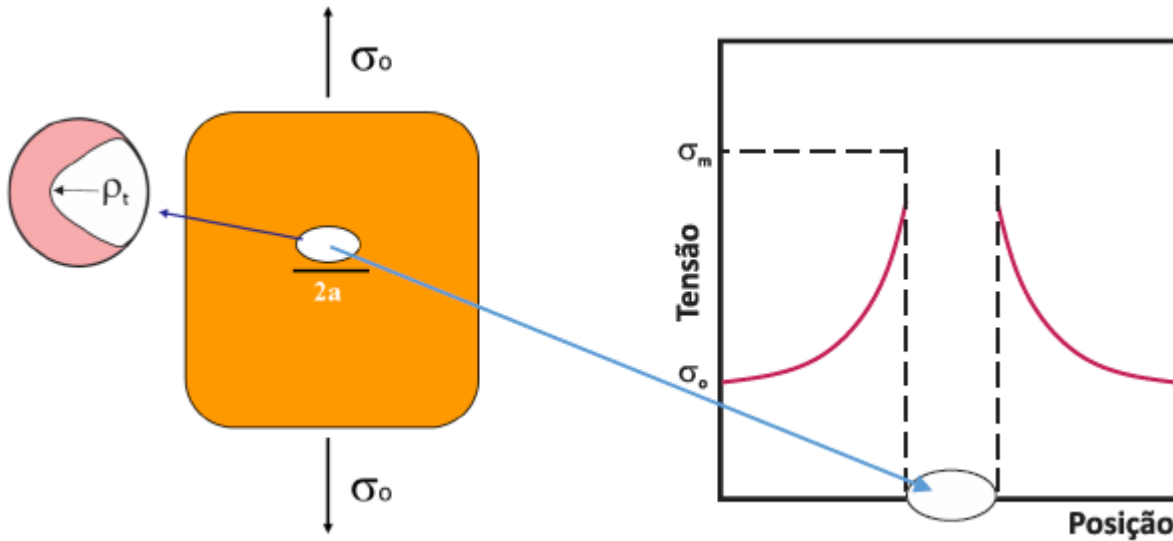
Iniciação: Concentração de tensão (defeitos internos ou na superfície) que geram então uma trinca.

Propagação: Pode ser dúctil ou frágil.

Falha: Catastrófica ao final.



Mecânica da Fratura



A resistência mecânica de um material (e isso vale para todos os materiais, não apenas para os poliméricos) é muito menor do que o valor teórico de resistência, calculado a partir das energias de ligação entre os átomos. Em 1921, o engenheiro inglês Alan Arnold Griffith desenvolveu uma teoria, que é a base da mecânica da fratura até hoje, propondo que a resistência mecânica muito mais baixa observada seria devido à defeitos presentes, que amplificam localmente a tensão aplicada (Griffith and Taylor 1921).

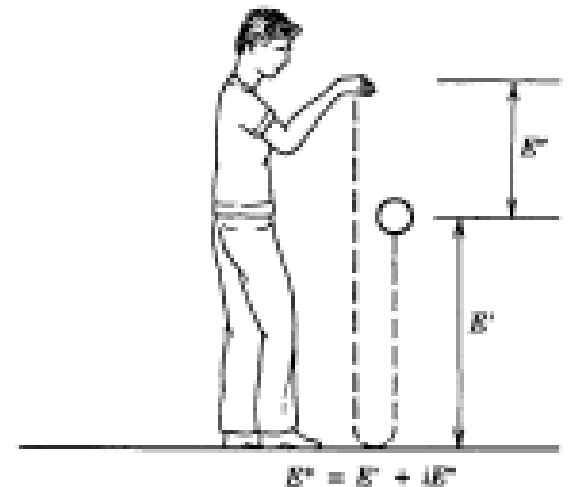
Fator de concentração de tensão crítico Kc

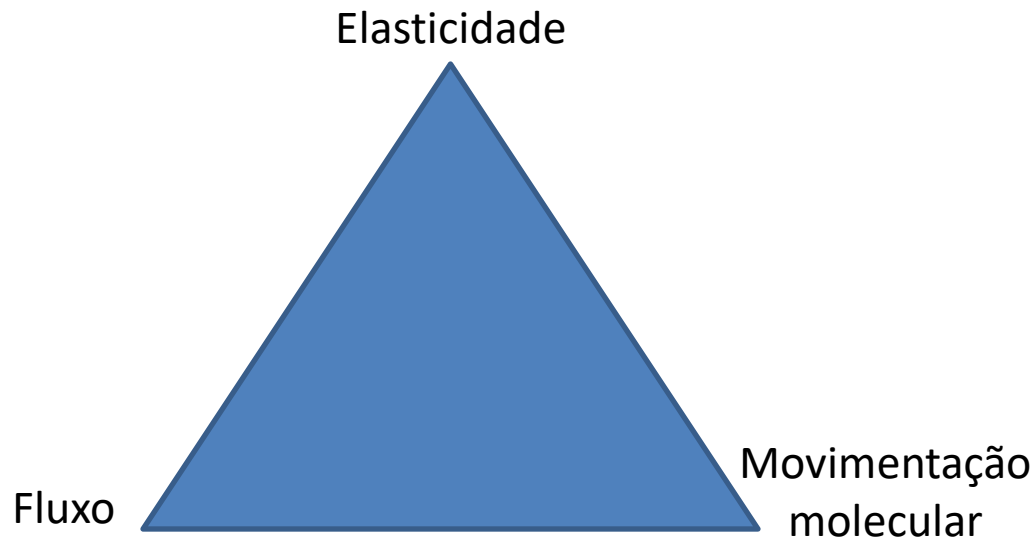
$$\sigma_m = \sqrt{2\sigma_0 \left(\frac{a}{\rho_t} \right)}$$

$$K = \frac{\sigma_m}{\sigma_o}$$

Polímero	KI _c (MPa.m ^½)
Epóxi	0,6
Epóxi tenacificado	2,3
PA 66 (seca)	3,0
PA 66 (úmida)	7,7
Poliestireno	0,7
Polipropileno	3,3
Poliacetal (POM)	4,0

Viscoelasticidade dos Polímeros





Materiais reais exibem sempre alguns elementos das duas características, fluxo e elasticidade.

- Os líquidos não são totalmente fluídos puramente Newtonianos e,
- Os sólidos não apresentam comportamento puramente elástico.

Devido as cadeias longas dos polímeros (*natureza macromolecular*), suas **características viscoelásticas** são especialmente marcantes.

Conseqüências da Viscoelasticidade dos Polímeros

1. As propriedades de tensão-deformação são muito dependentes da taxa de deformação aplicada. Para os materiais tradicionais (metais e cerâmicas, o comportamento de tensão deformação é essencialmente independente da taxa de deformação.
2. Sob carga constante, a deformação dos materiais poliméricos aumenta com o tempo (fluência “creep”).
3. Quando um polímero é submetido a carga constante, a tensão requerida para manter a deformação diminui com o tempo (relaxação de tensão).
4. A deformação produzida em um polímero sob tensão senoidal apresenta componentes em fase e fora de fase, sendo a defasagem (ângulo) entre a tensão e a deformação nos dá uma medida da fricção interna – energia mecânica transformada em calor.

Dependendo da velocidade (escala de tempo) com a qual um polímero é deformado, ele pode se comportar como um sólido ou como um líquido. Este comportamento é denominado de comportamento viscoelástico ou resposta do material.

Considerando dois regimes de deformação:

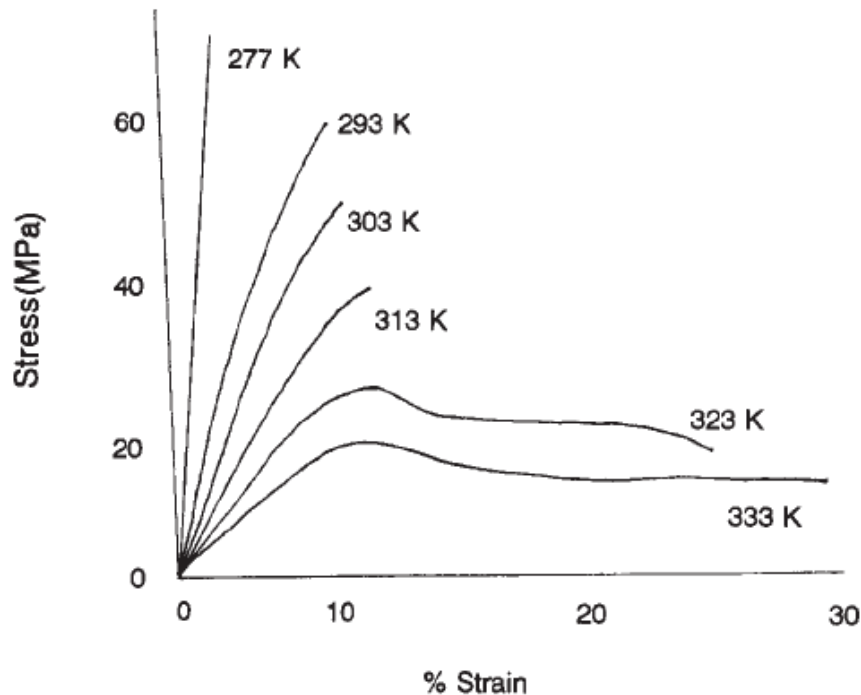
- ✓ Viscoelasticidade linear: **pequenas deformações**
- ✓ Viscoelasticidade não-linear: **grandes deformações**, inclui o estudo da reologia dos polímeros, em especial acima da T_g e no estado fundidos.

Na viscoelasticidade linear o teste de *relaxação sob tensão* é interpretado sob a ótica do princípio de *superposição tempo-temperatura* e do princípio de superposição de Boltzmann.

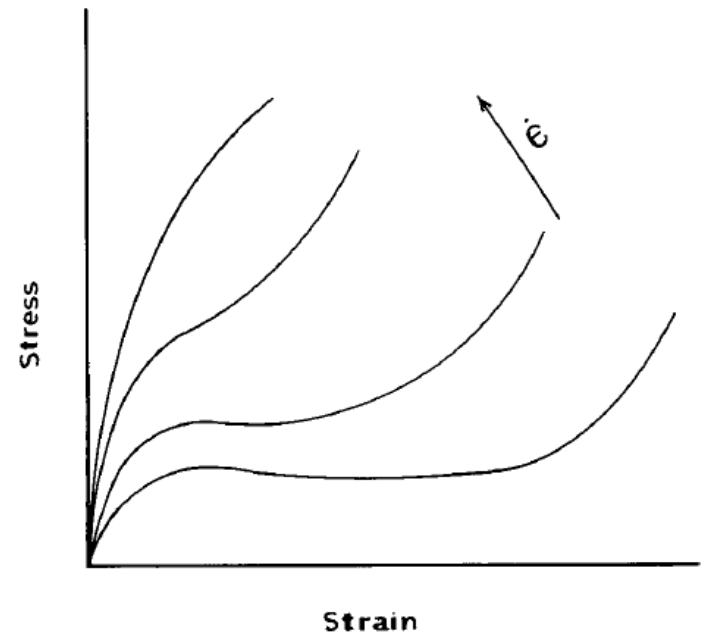
Antes de discutirmos o teste de relaxação sob tensão, vamos discutir as cinco regiões da viscoelasticidade.

Reverendo o comportamento de Tensão- deformação em função da temperatura e da 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.

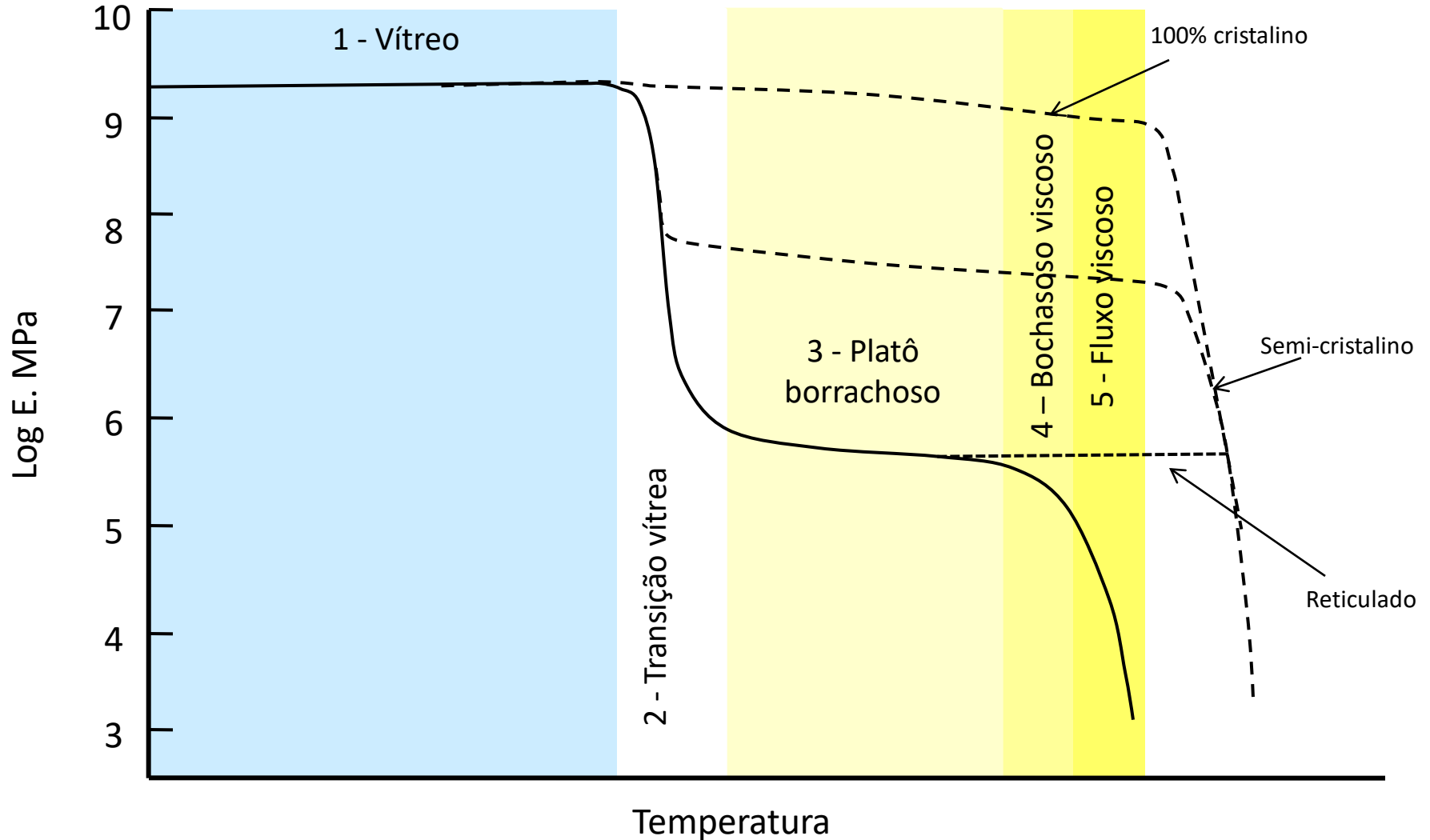


Variação do comportamento de tensão –deformação do PMMA com a temperatura. Gilmar e Williams JCE, 73, 1063, 1996.



Representação esquemática do efeito da taxa. Ebewele 13.32.

As cinco regiões do comportamento visco-elástico



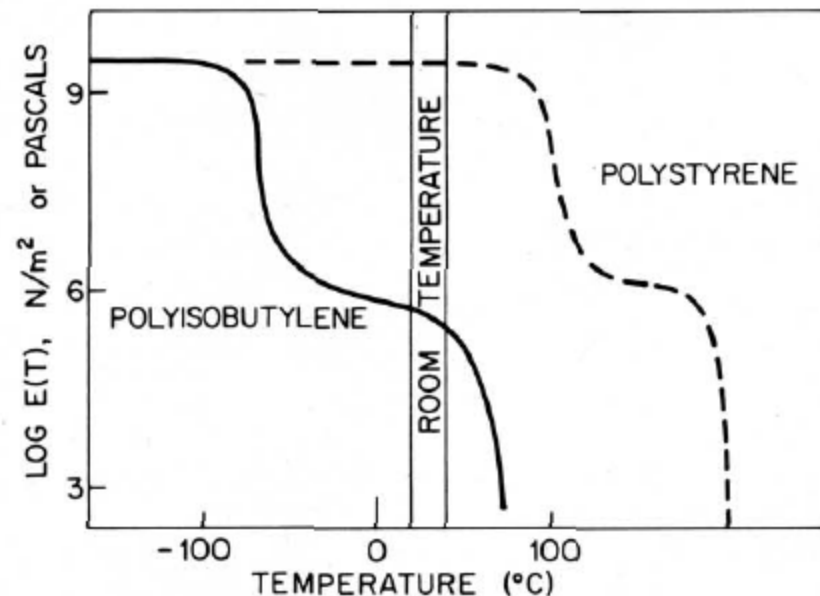
Algumas características importantes das regiões de viscoelasticidade

1-A região do estado vítreo

Um exemplo típico de um material no estado vítreo na temperatura ambiente é o poliestireno e o poli(metacrilato de metila).

O **Módulo de Young** (abaixo da T_g) é praticamente constante para uma grande gama de polímeros, com valores de aproximadamente 3×10^{10} dinas/cm² ou 3×10^9 Pa.

Módulo- temperatura para borracha de poliisobutileno e para um plástico o poliestireno.



2-A região da Transição vítrea

- O módulo sofre uma queda de 1000 em um intervalo de 20 a 30 °C.
- O comportamento do polímero nessa região se assemelha ao do couro. Ou seja flexível mas resistente à deformação.
- Qualitativamente é a região onde se iniciam as movimentações coordenadas de longo alcance. Abaixo da T_g 1 a 4 átomos estão envolvidos, enquanto que após T_g estão envolvidos em geral de 10-50 (ver tabela). (Quando a T_g se torna independente de M_c em uma curva de $M_c \times T_g$ temos o número de átomos correspondente.

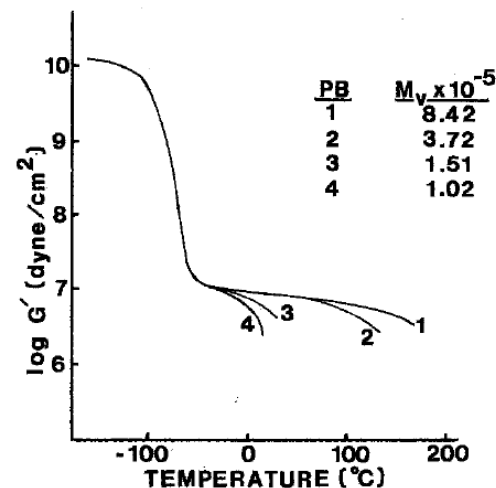
Polímero	T_g (°C)	Número de átomos envolvidos
Poli(dimetil siloxano)	-127	40
Poli(etileno gliclo)	-41	30
Poliestireno	+100	40-100
poliisopreno	-73	30-40

3-A região do platô de borracha (Estado Borrachoso)

- Módulo “constante” após a transição vítrea com valor típico da ordem de 2×10^6 Pa.
- O polímero exibe elasticidade de longo alcance, de modo que o material pode ser alongado substancialmente e retornar a mesma situação após a tensão ser removida.

Duas situações podem ser observadas

1. Polímero linear. Nesse caso o módulo irá cair lentamente nessa região. A largura do platô irá depender da massa molar do polímero sendo mais larga para maior massa molar (ver figura). O material pode apresentar fluência mesmo a temperatura ambiente. Isso vale para polímeros amorfos. Para semi-cristalinos o comportamento é distinto e depende do grau de cristalinidade.
2. Polímero é reticulado. Nesse caso o módulo é constante (linha pontilhada na fig anterior). A porção da fluência é eliminada. A equação pontilhada segue a equação $E = 2nRY$, onde n é número de segmentos de cadeias ativos.



Efeito da massa molar no plato do polibutadieno

4-A região do Fluxo Borrachoso

- Ocorre para os polímeros lineares e não para os vulcanizados ou reticulados que mantêm o platô borrachoso até a decomposição.
- Caracterizada por apresentar tanto as propriedades de fluxo viscoso como de borracha.

Para experimentos em curto espaço de tempo, os enrosco s entre as cadeias não tem tempo para se desligarem e o material se comporta como borracha. Para tempos longos, ocorre a fluência do material

5-A região do fluxo viscoso

Em temperaturas ainda mais altas a região de fluxo é observada. O material flui e no limite a equação de um líquido Newtoniano representa o sistema:

$$f = \eta \left(\frac{ds}{dt} \right)$$

Onde f representa a tensão de cisalhamento e s a deformação. (ds/dt) = gradiente de velocidade na direção normal.

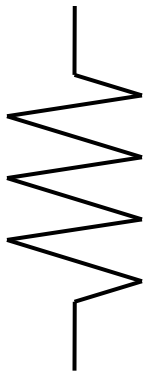
- **Notar que o módulo (E) e a viscosidade estão relacionados pelo tempo de relaxação molecular.**

Um critério tanto para a T_g tanto para materiais inorgânicos como para polímeros é a temperatura onde a viscosidade do fundido atinge valores da ordem de 1×10^{13} poises durante o resfriamento.

Em resumo, os materiais poliméricos apresentam comportamento tanto viscoso (dissipativo) como elástico (conservativo). Os modelos mais usuais para cada um desses comportamento são dados abaixo (fluido Newtoniano e Mola)

Comportamento puramente Elástico

Mola



$$\sigma = E_0 \epsilon$$

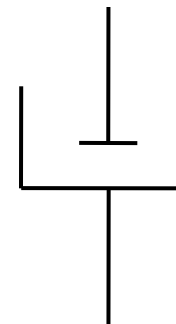
ou

$$\epsilon = \sigma / E_0$$

$$\sigma = E \epsilon$$

Comportamento viscoso Puro

Amortecedor



$$\epsilon' = \sigma / \eta$$

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{\sigma}{\eta}$$

τ ou σ e γ ou ϵ

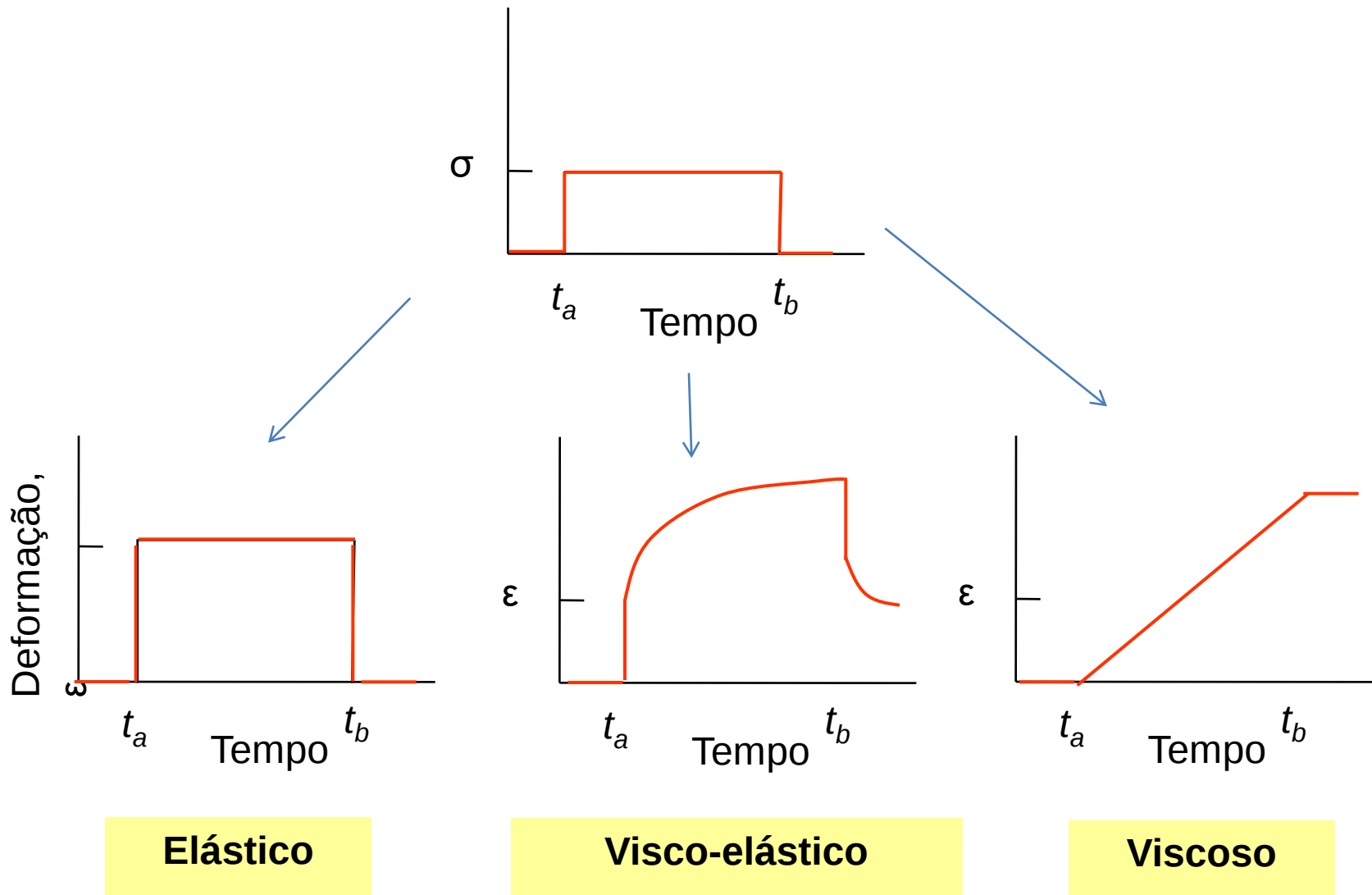
$$\tau = \eta \cdot d\gamma / dt$$

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)*

Deformação Visco-elástica



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:

$$E_{r(tT)} = \sigma(t)/\varepsilon_0$$

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

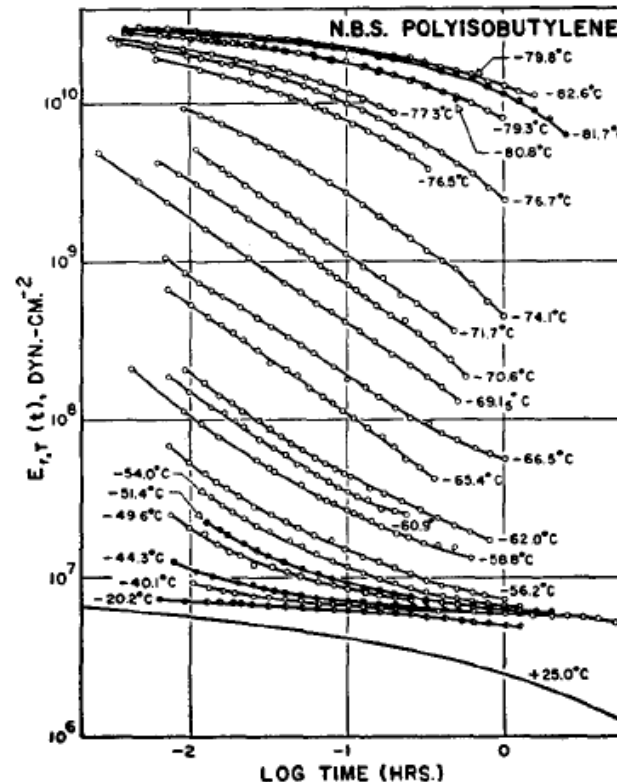
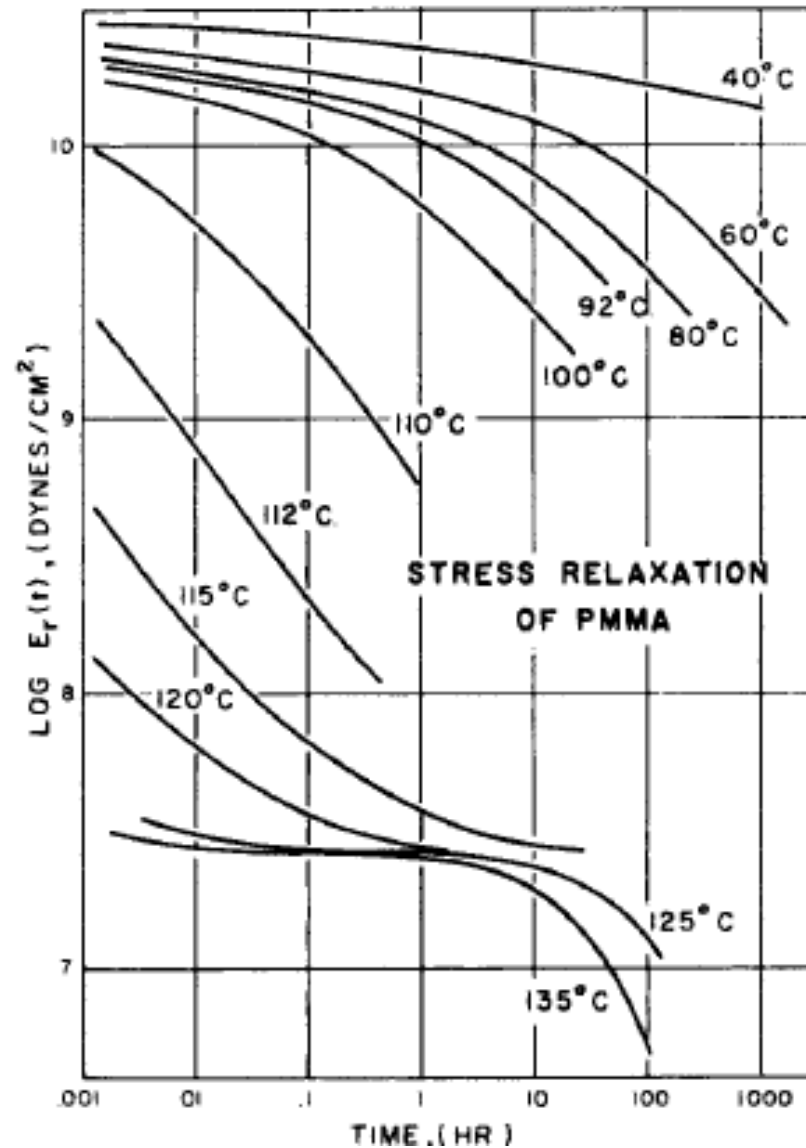


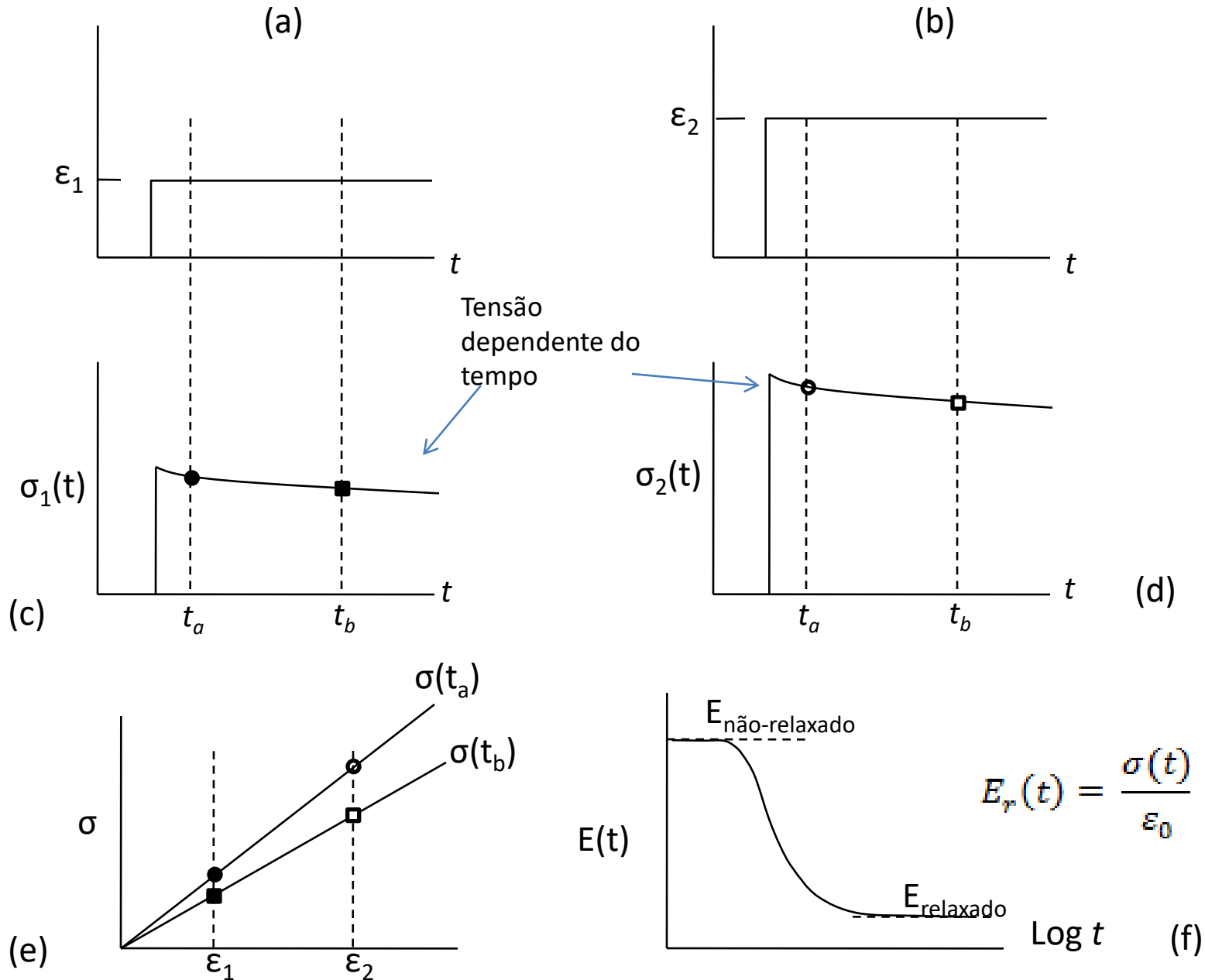
FIG. 1. Stress-relaxation of N.B.S. (National Bureau of Standards) polyisobutylene.

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 :

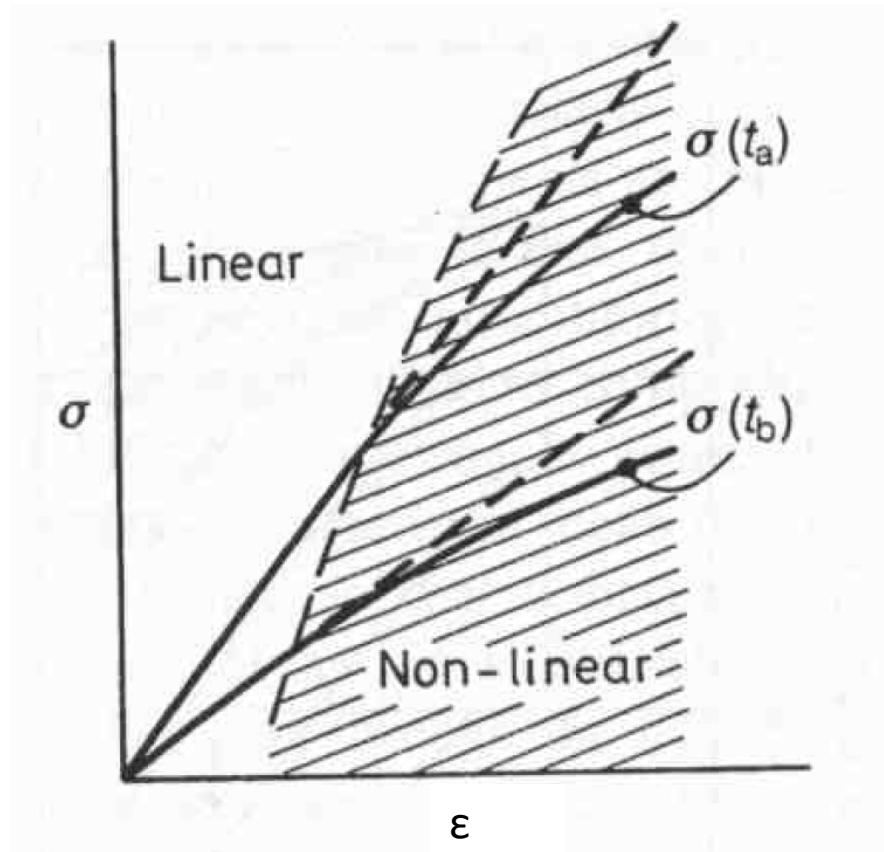
$$E(t) = \sigma(t)/\varepsilon$$

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.

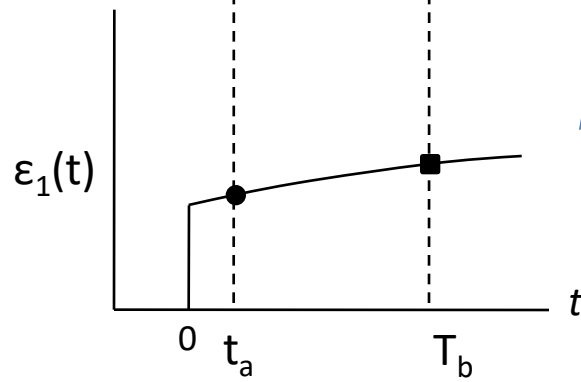
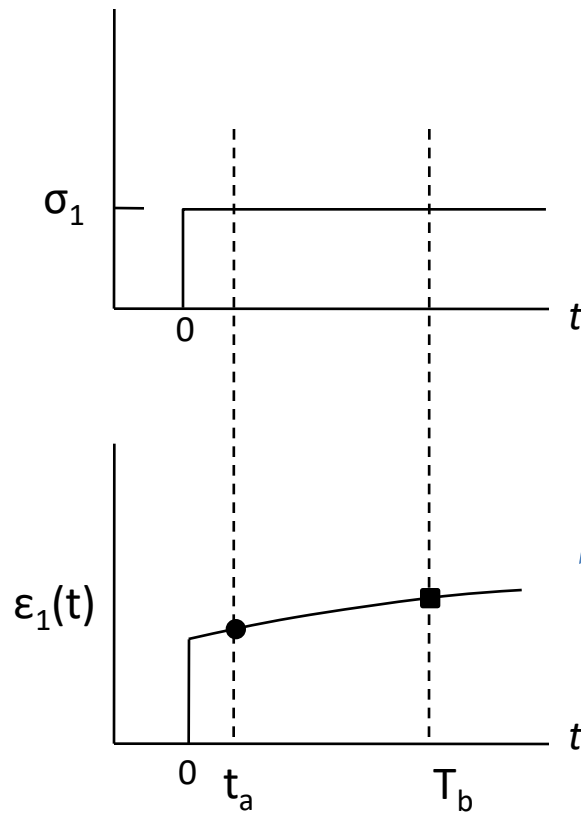
A determinação da curva de E_{nr} e E_r depende de se conhecer o intervalo de deformação no qual um corpo de prova apresenta um comportamento de tensão-relaxação linear, permitindo assim a determinação de uma série de curvas para um mesmo tempo, t (isotemporais “*isochronals*”).

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

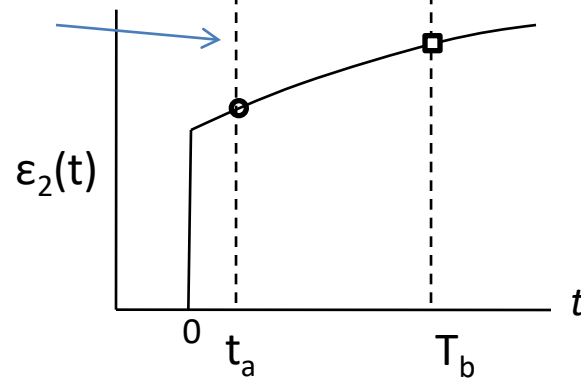
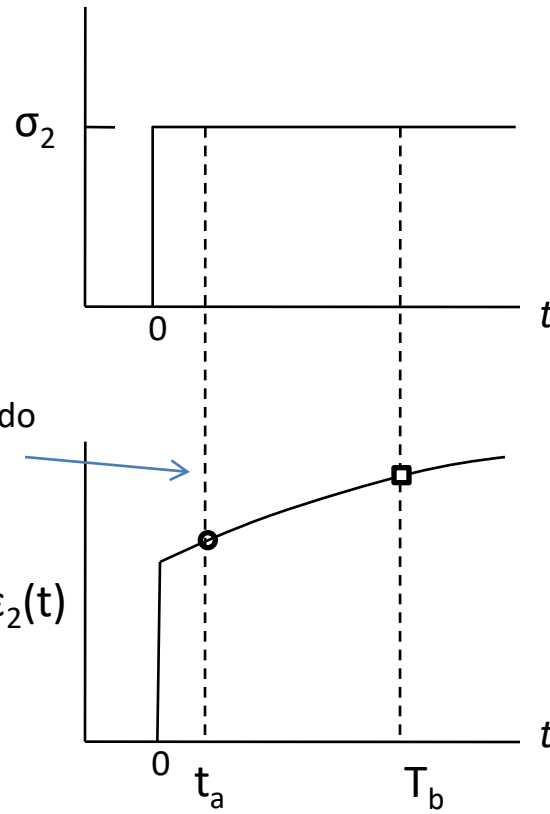


Viscosidade linear na relaxação de tensão

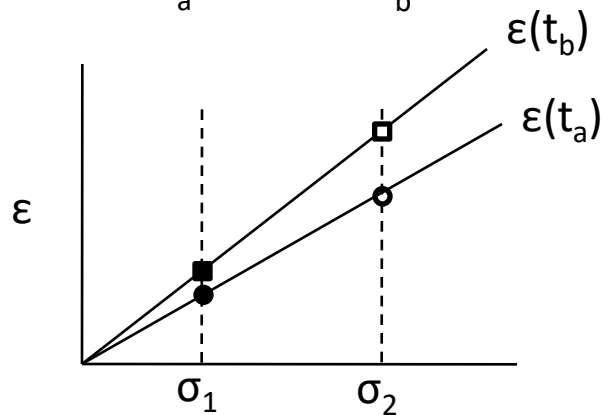
Fluência



Deformação dependente do tempo



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



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

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.

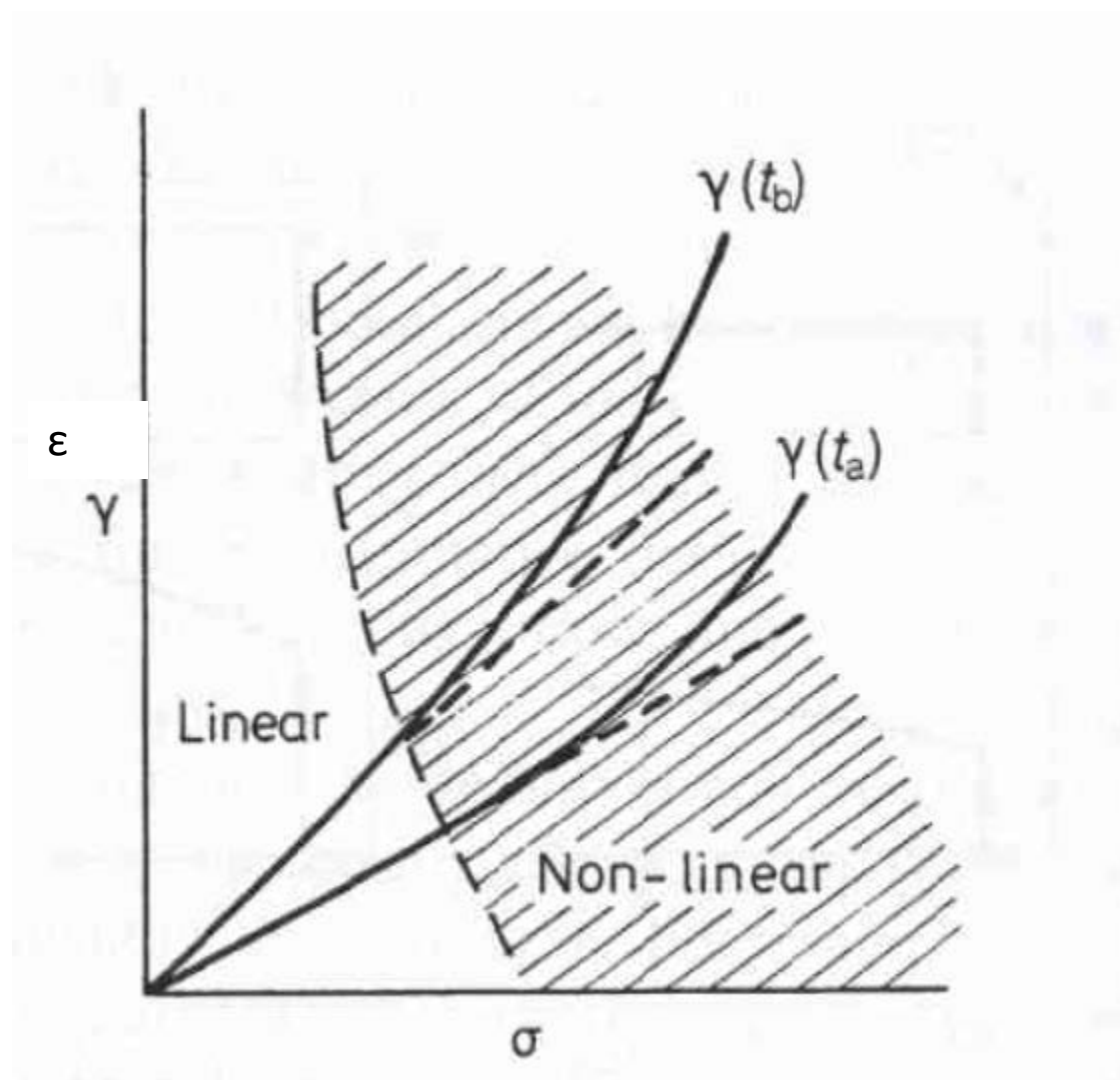
De um modo geral a compliância em fluência é dada por:

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

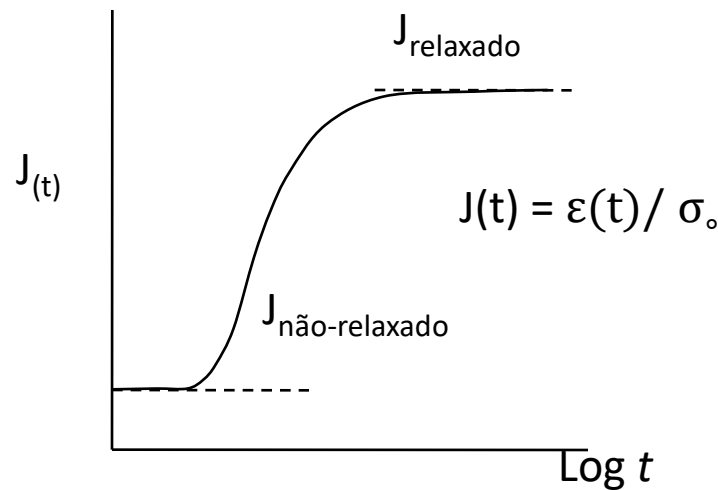
Os polímeros exibem esse comportamento de fluência viscoelástica linear em baixas tensões, suficientemente baixas de forma que a deformação seja inferior a aprox. 0,005 (ou 0,5%). No experimento de fluência (“*creep*”) o gráfico da deformação em função da tensão para um dado tempo t é denominado de isotemporais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

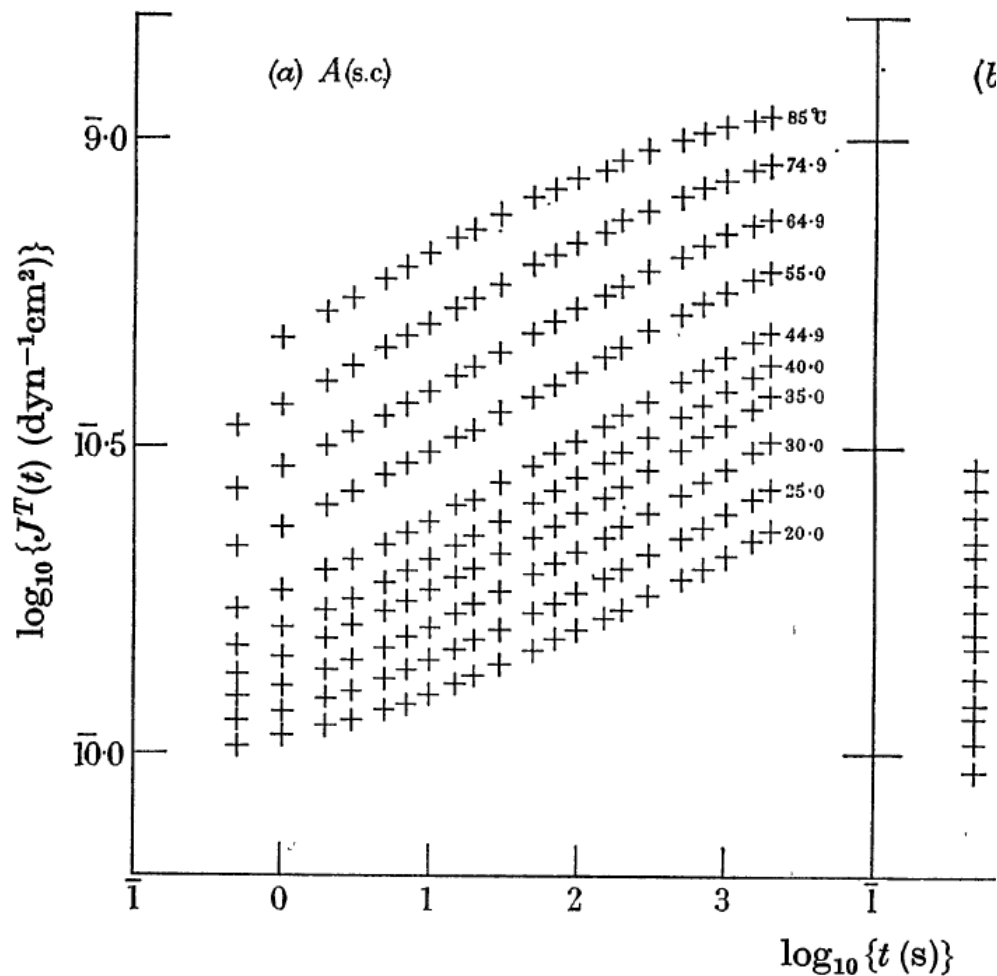
Curva isotérmicas tomadas em T_a após o início do experimento de fluência. O diagrama ilustra a transição entre a região linear para a região não linear do comportamento viscoelástico.



Se $J(t)$ for medido em um período de tempo de várias décadas e graficado como $\log t$ ele irá apresentar um comportamento como abaixo. Em tempos muito baixos e muitos longos $J(t)$ apresenta uma dependência com o tempo pequena ou nula.



Em tempos intermediários apresenta uma forma sigmoidal. Se as medidas forem feitas em um intervalo relativamente curto de tempo de apenas algumas décadas, uma curva como a da figura a seguir é observada.



Complacência de deformação (fluência) $J(t)$ de polietileno linear em diferentes temperaturas (medidas feitas em tempos de 0,8 a 2000 s. McMcrum and Morris.

Fluência

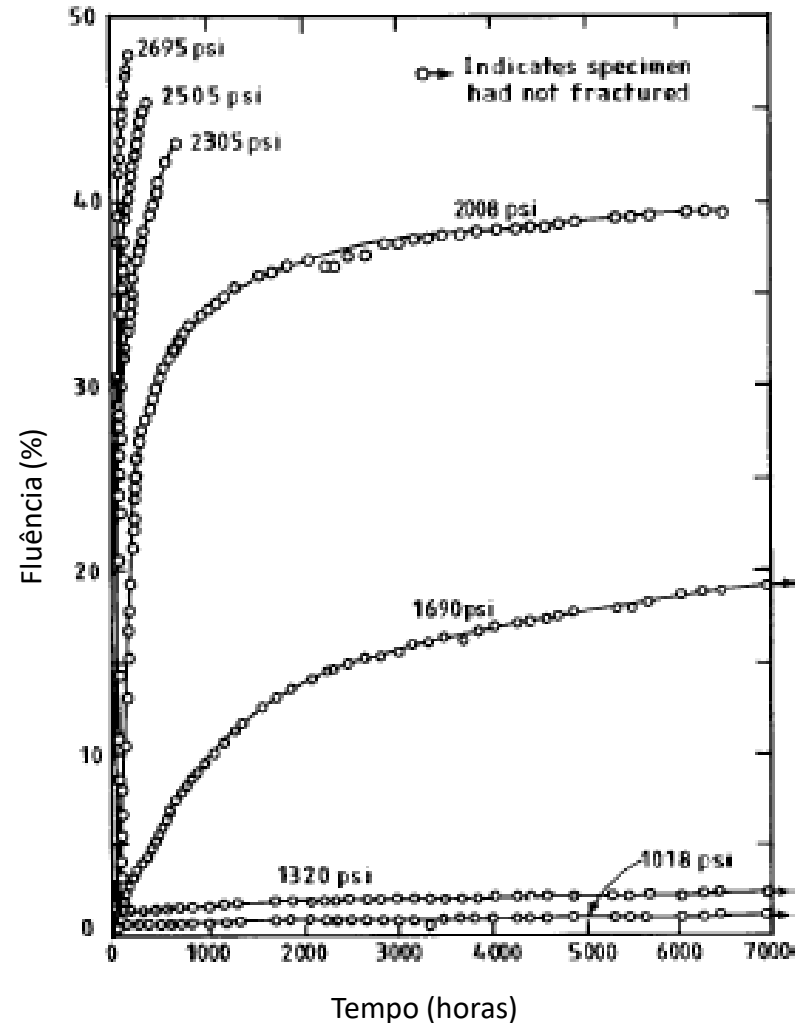
Medida da deformação em função do tempo com tensão aplicada constante. Compliancia, J.

➡ Recíproco do módulo (dependente do tempo).

$$J(t) = \varepsilon(t) / \sigma_0$$

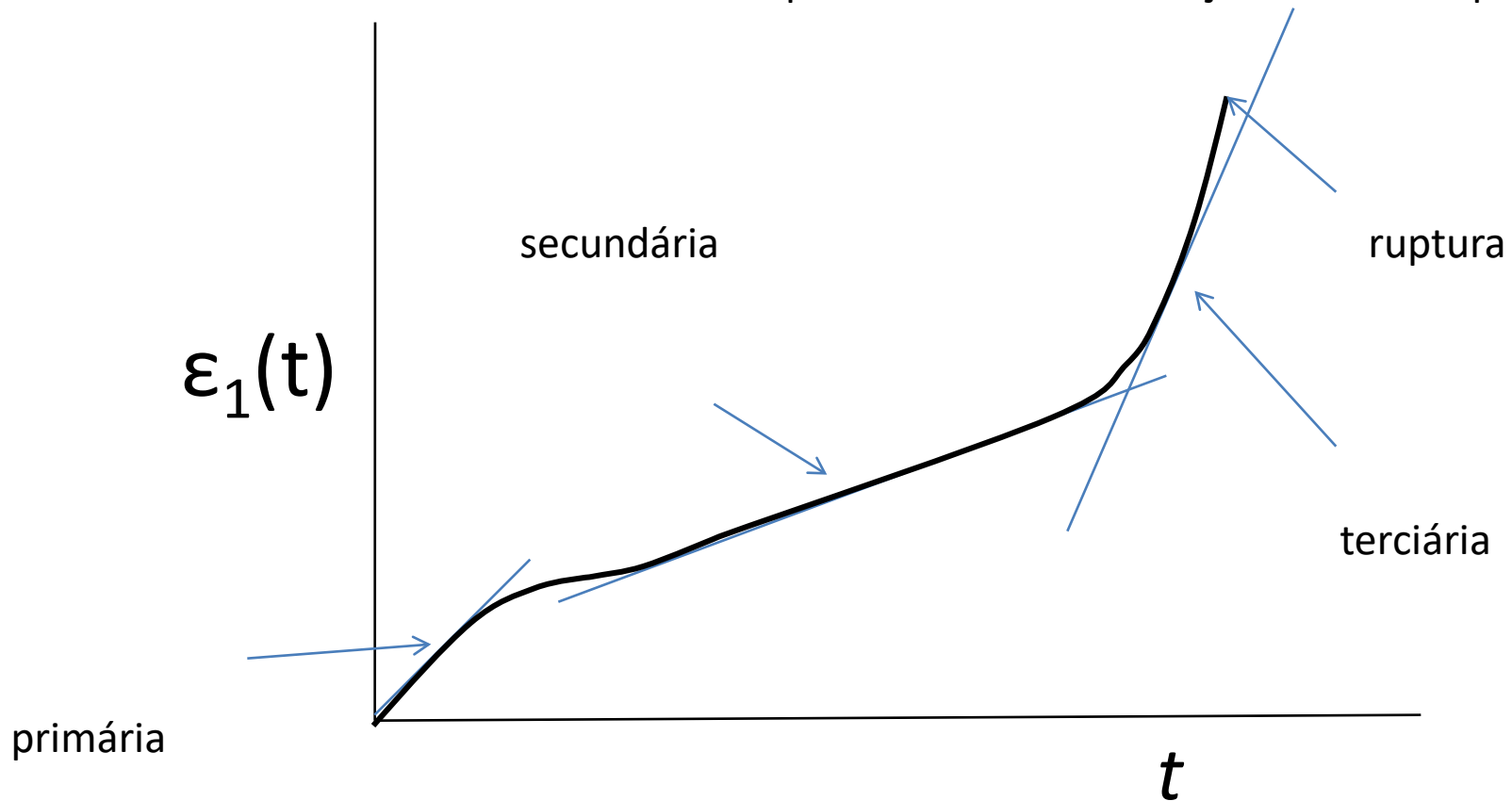
Deformação no tempo t

Tensão aplicada constante



Fluência do acetato de celulose a 45 oC.
Ebewele 13.3)

De um modo geral, as curvas de fluência apresentam três regiões distintas, como mostrado abaixo na curva da dependência da deformação com o tempo:



1- Deformação suave com o tempo

2- Deformação linear com o tempo (proporcional)

3- razão de fluência acentuada

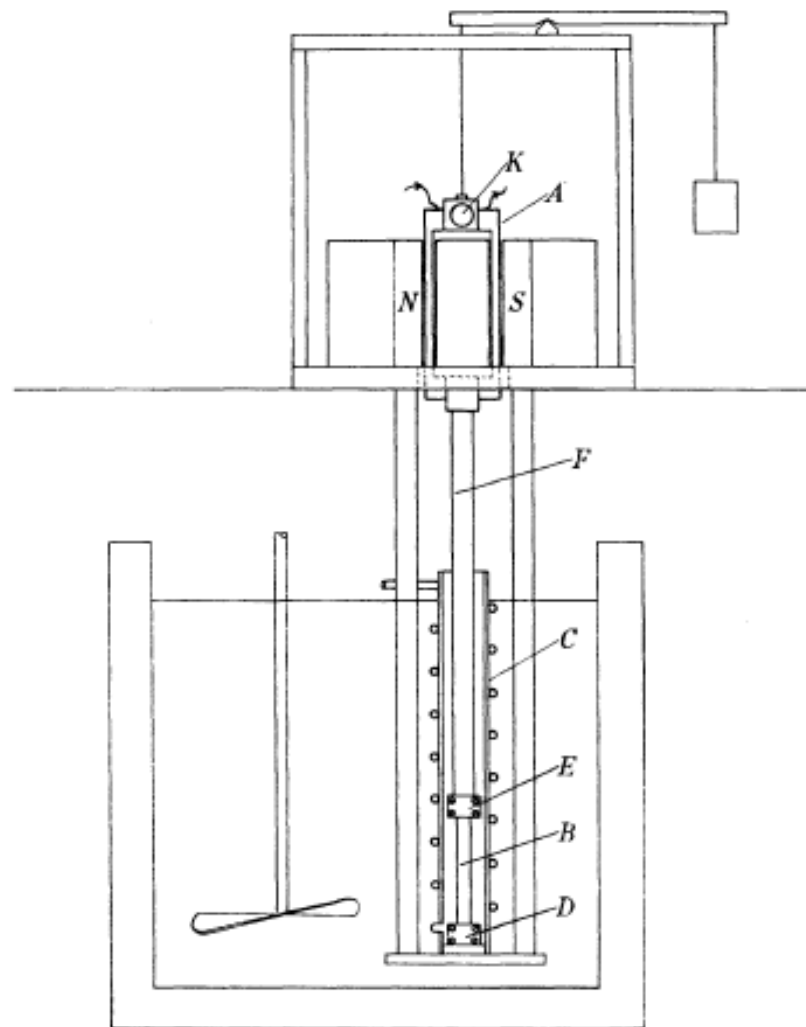


FIGURE 1. Apparatus used for the measurement of creep and stress relaxation. The oil bath is cooled by a heat interchanger which is not shown.

On the Measurement of the Activation Energies for Creep and Stress Relaxation

N. G. McCrum and E. L. Morris

Proc. R. Soc. Lond. A 1964 281, 258-273
doi: 10.1098/rspa.1964.0181

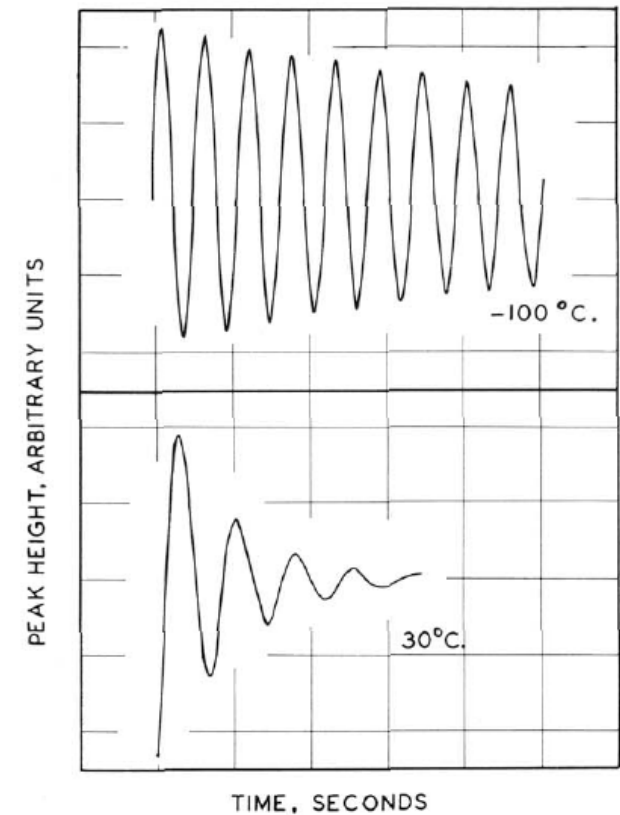
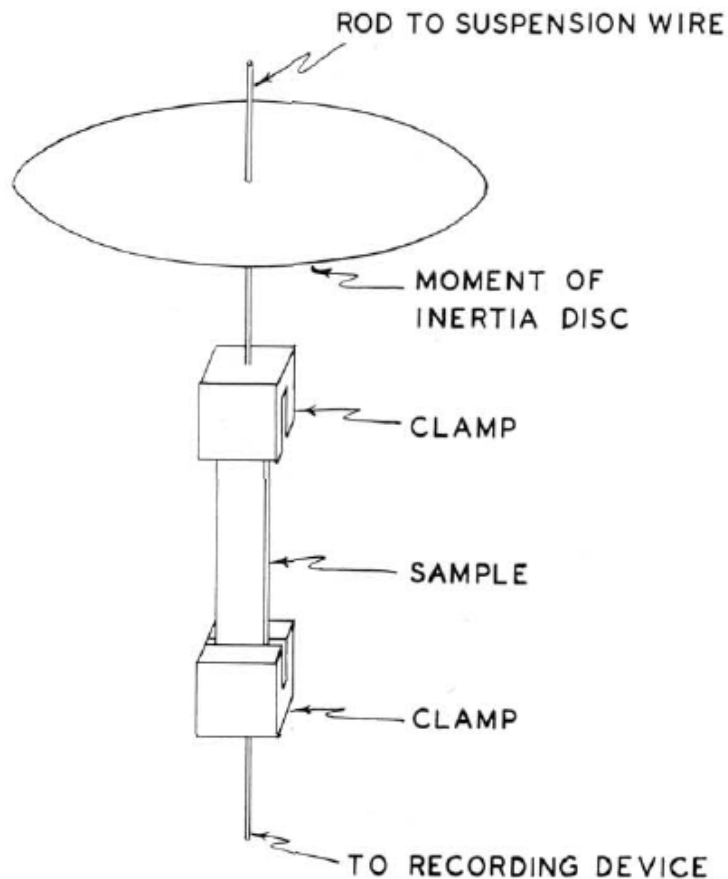
Ensaaios dinâmicos- mecânicos

- O pêndulo de torção
 - Ensaaios 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 ($\theta = 1$) T_1 :

$$\omega = \sqrt{\frac{T_1}{I}}$$

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

$$T_1 = \frac{NG'}{l}$$

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'

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

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

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

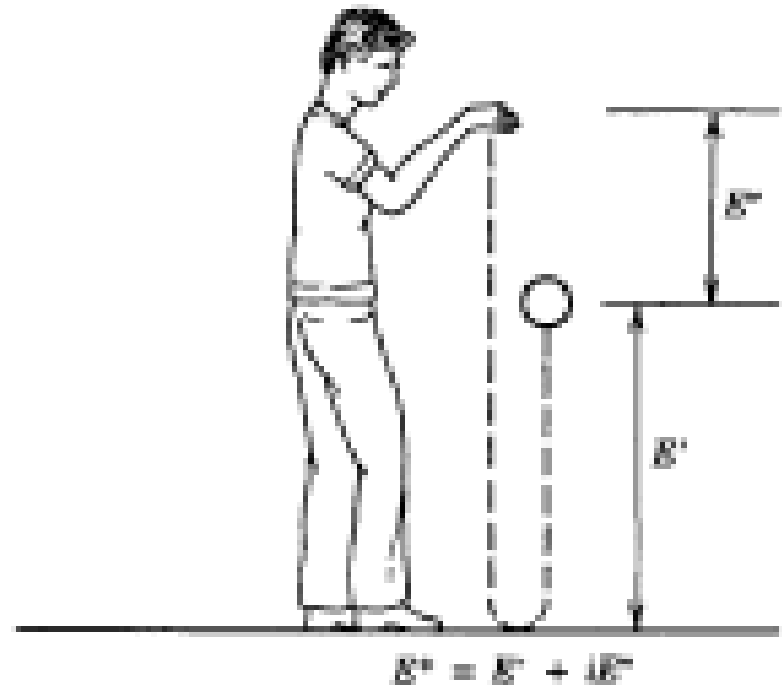
Ensaio dinâmico-mecânico (DMA ou DMTA)

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:

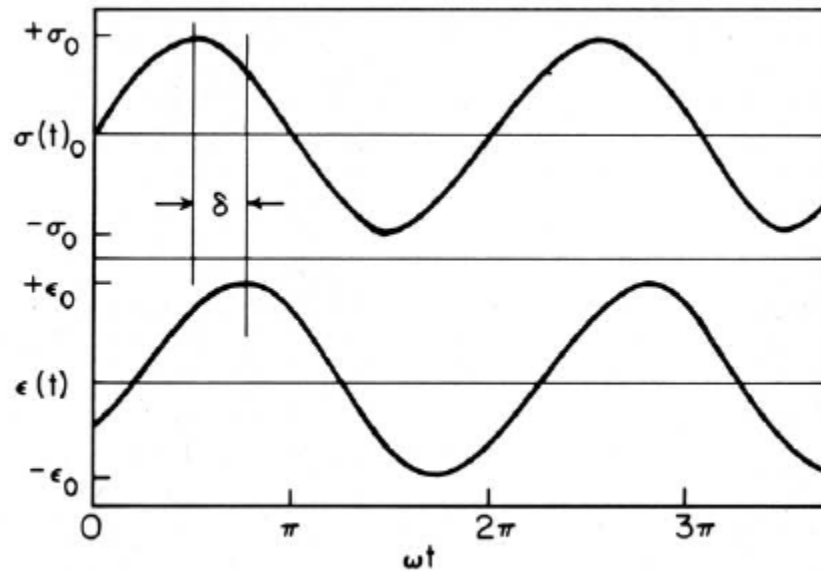
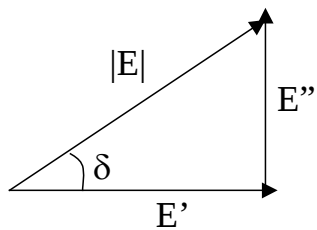
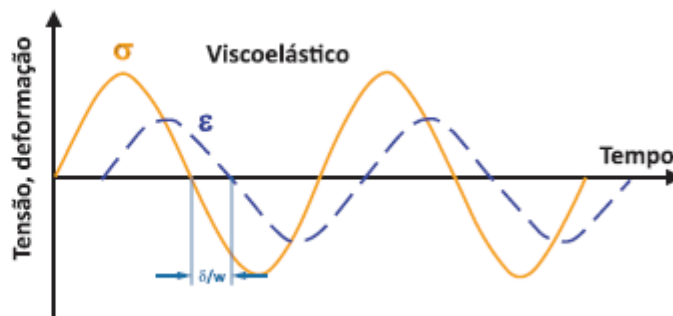
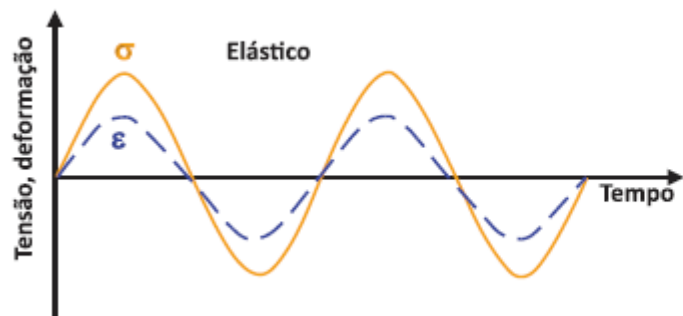
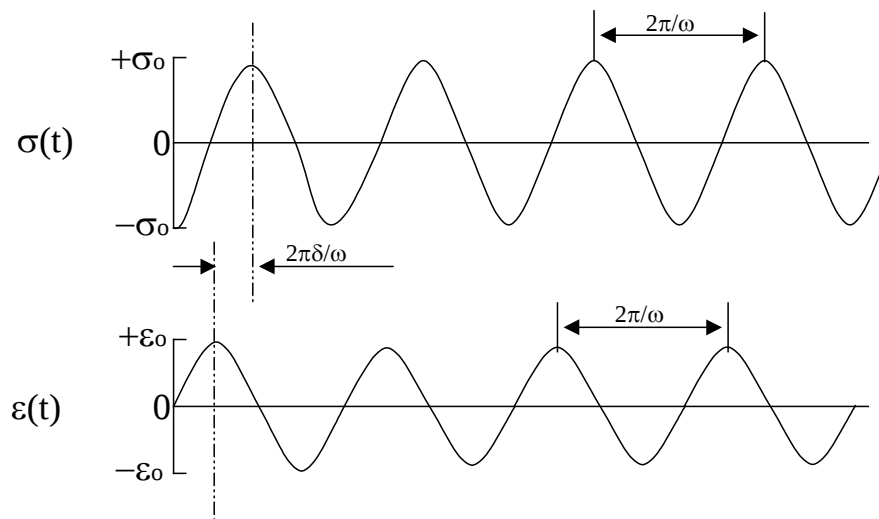


Figure 5. Time dependent stress and strain in a dynamic mechanical experiment.

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



(a)



(b)

Aplicando uma deformação de alongamento senoidal, ε , com frequência fixa, ω , em um corpo de prova e com pequena amplitude a tensão também irá variar de modo senoidal mas fora de fase com a deformação de um ângulo δ .

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t$$

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

Expandindo a equação anterior:

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

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

$$\delta = \varepsilon_0 E' \sin \omega t + \varepsilon_0 E'' \cos \omega t$$

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

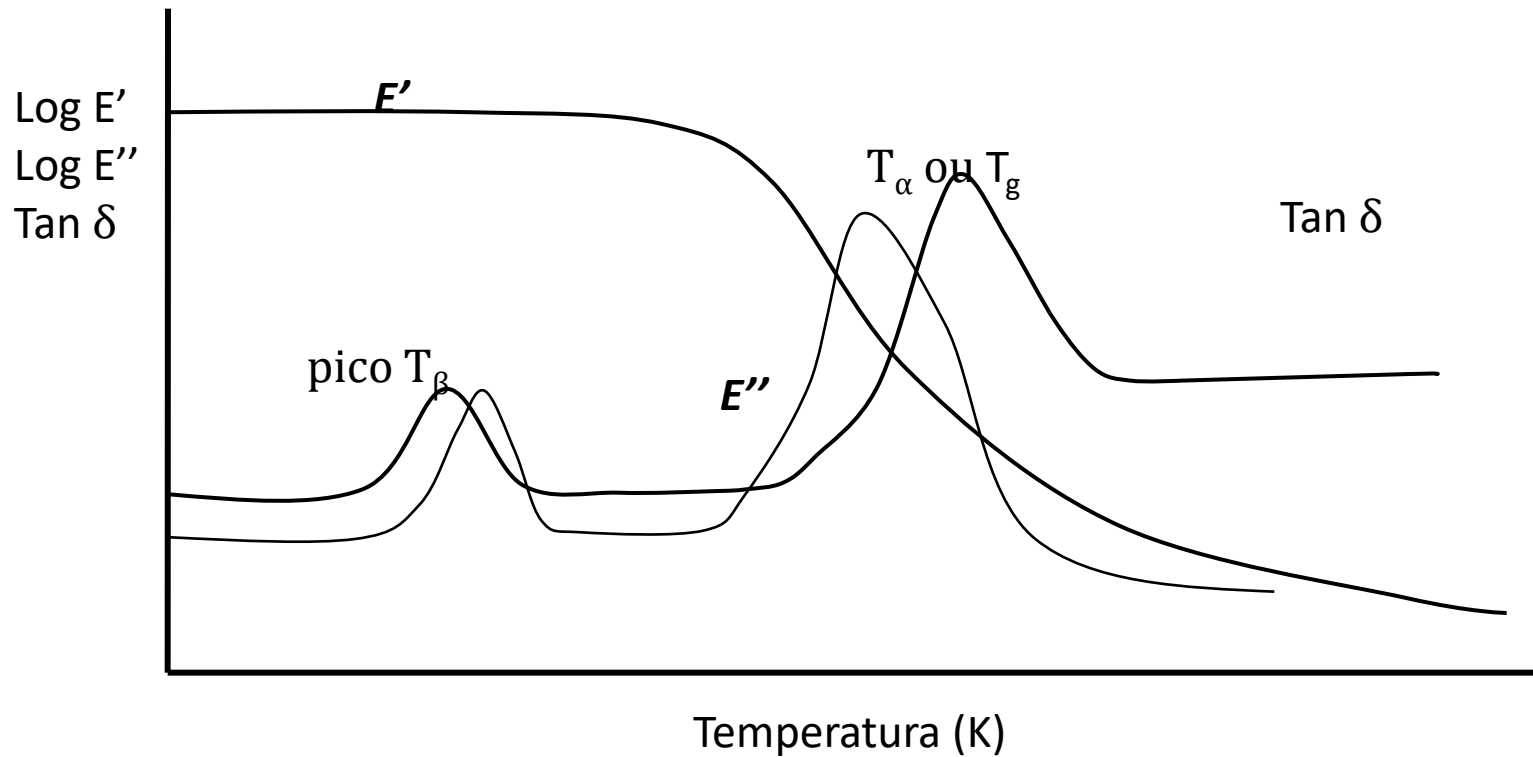
$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \qquad E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta$$

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:

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

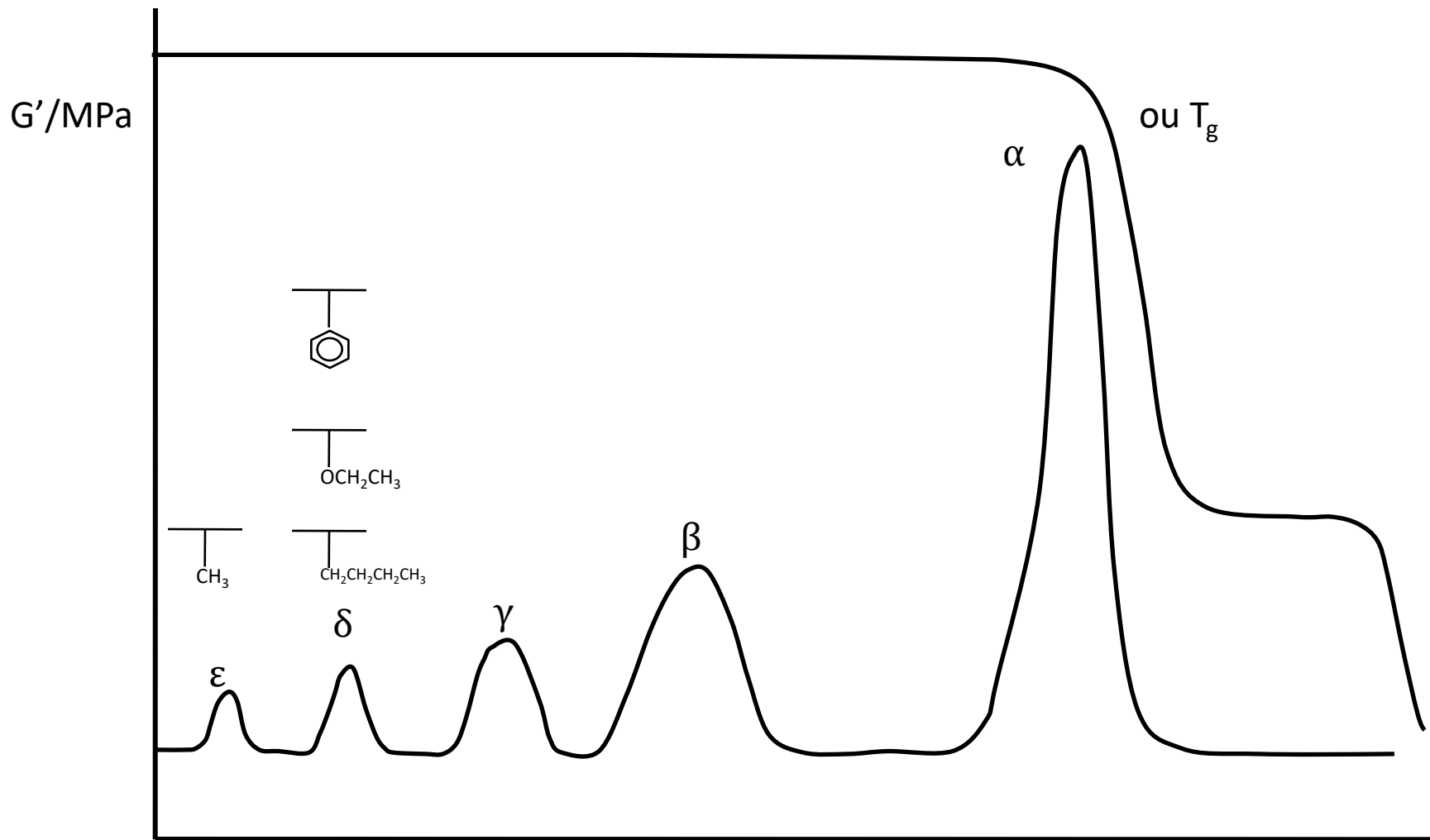
$$E = \{E'^2 + E''^2\}^{1/2}$$

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



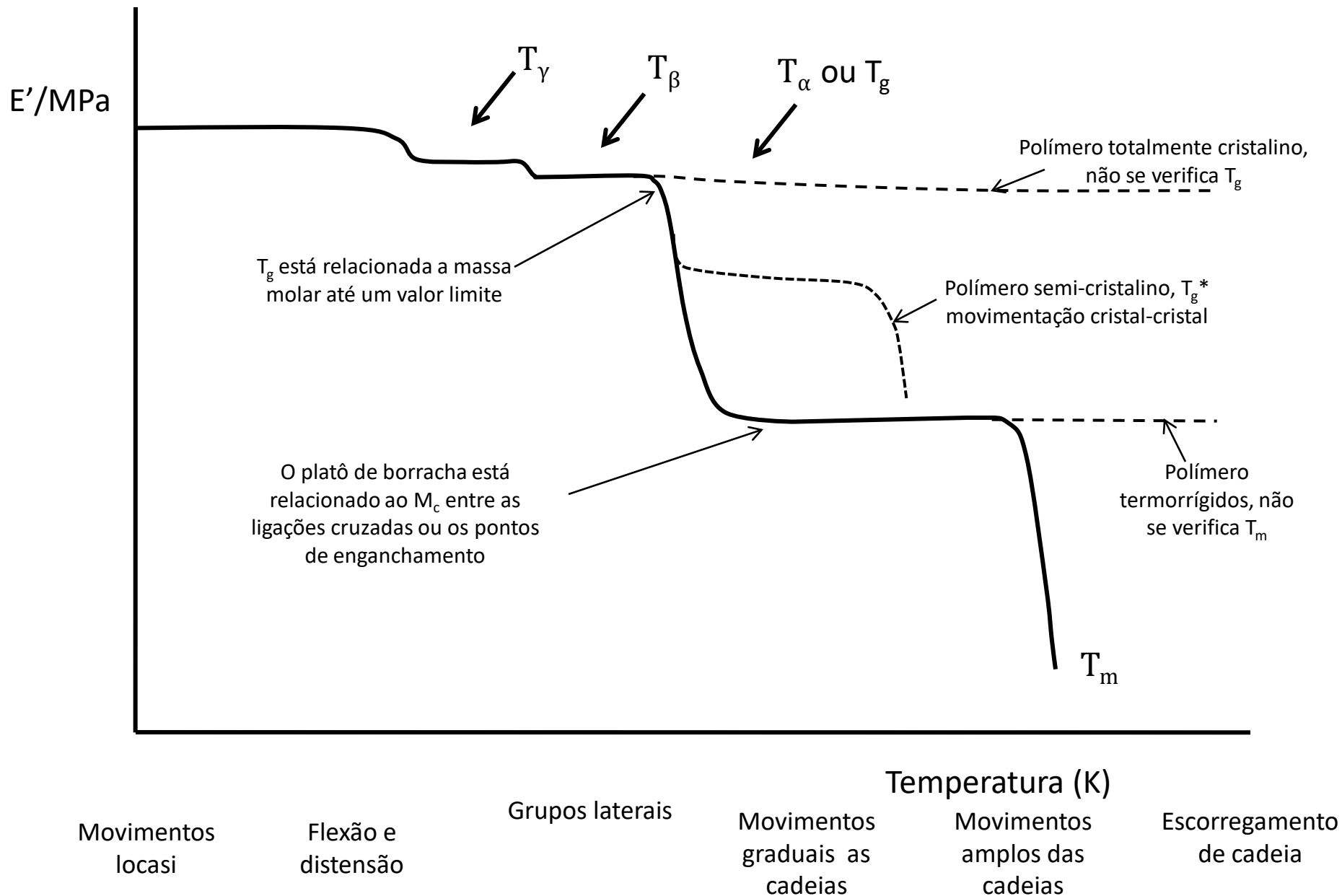
O módulo de armazenamento E' tem um comportamento muito próximo do módulo de Yong, sendo um pouco menor que este, dependendo do valor de E'' :

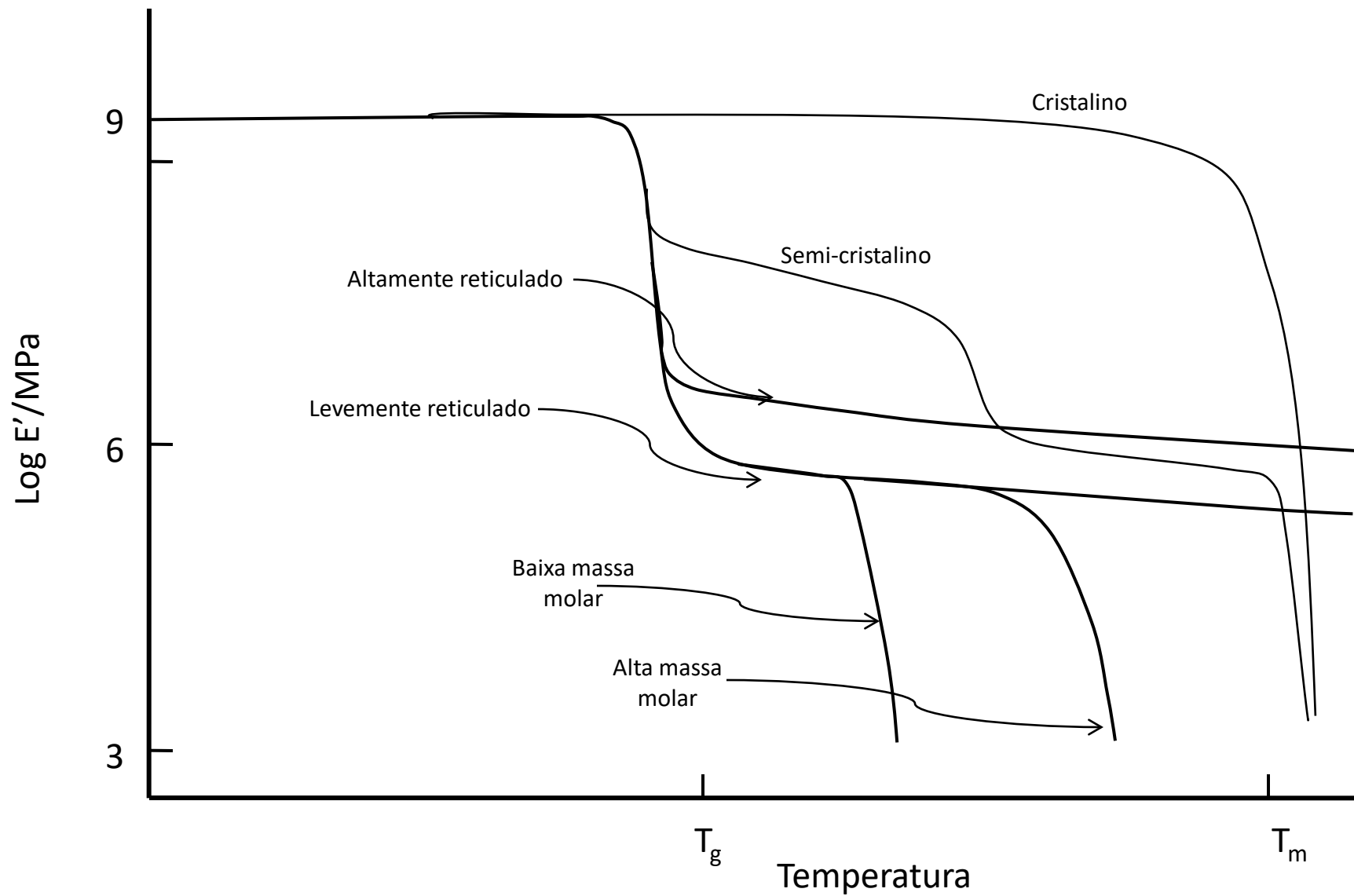
$E^* = E' + iE''$, dendo que $E = |E^*|$, e i é a raiz quadrada de -1.



Movimentos locais Flexão e distensão Grupos laterais Movimentos graduais as cadeias Movimentos amplos das cadeias Escorregamento de cadeia

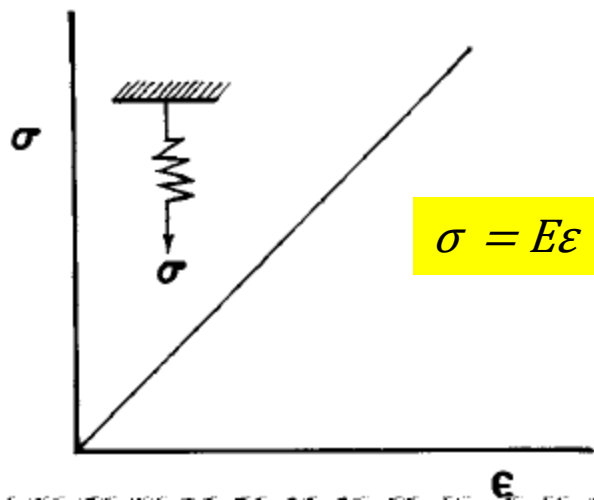
Temperatura (K)





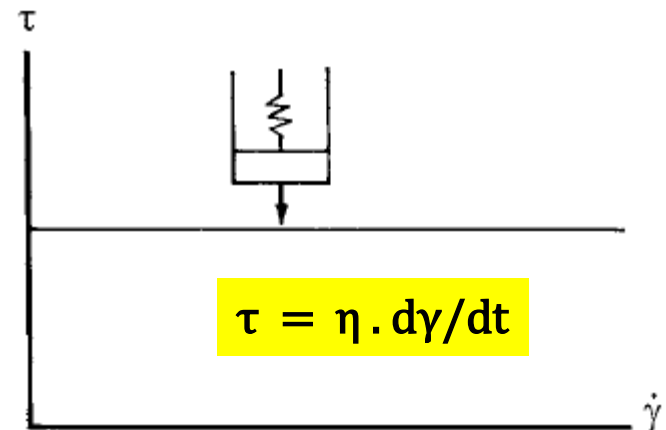
Comportamento puramente Elástico

O material elástico ideal responde instantaneamente à tensão e quando esta é removida, retorna suas dimensões originais imediatamente e de forma completa (sem deformação permanente). A deformação induzida é proporcional à tensão aplicada e independente da taxa com a qual o corpo é deformado (comportamento de acordo com a lei de Hooke). Comportamento de uma mola id



Comportamento viscoso Puro

A característica dominante nos fluídos é a viscosidade, que é equivalente a elasticidade dos sólidos. De acordo com a lei de Newton, a resposta de um fluído a uma tensão de cisalhamento, τ é dada por: $\tau = \eta \cdot d\gamma/dt$, onde η é a viscosidade e $d\gamma/dt$ a taxa de cisalhamento.



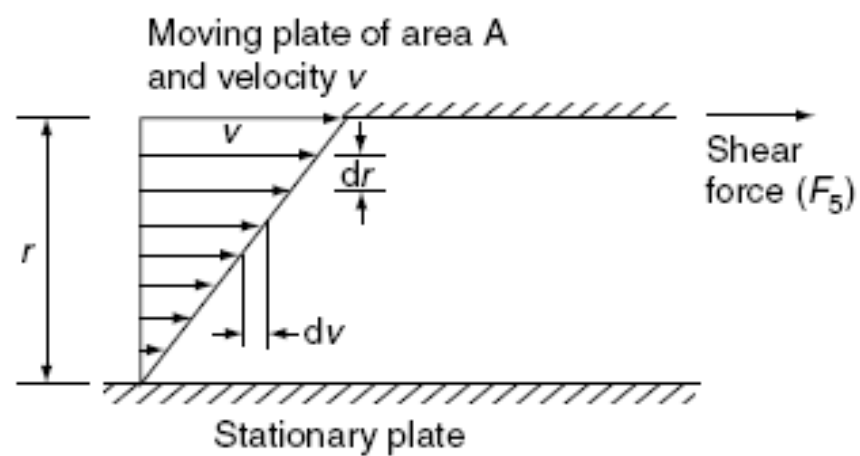
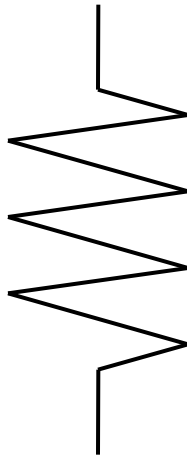


FIGURE 3.25 Velocity distribution of a liquid between two parallel plates, one stationary and the other moving.

Comportamento puramente Elástico

Mola



$$\sigma = E_0 \epsilon$$

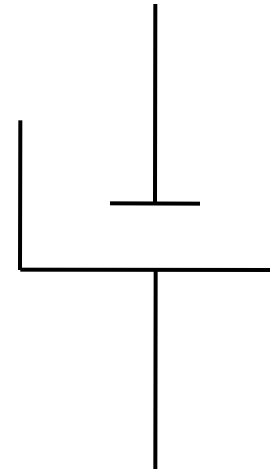
ou

$$\epsilon = \sigma / E_0$$

$$\sigma = E \epsilon$$

Comportamento viscoso Puro

Amortecedor



$$\epsilon' = \sigma / \eta$$

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{\sigma}{\eta}$$

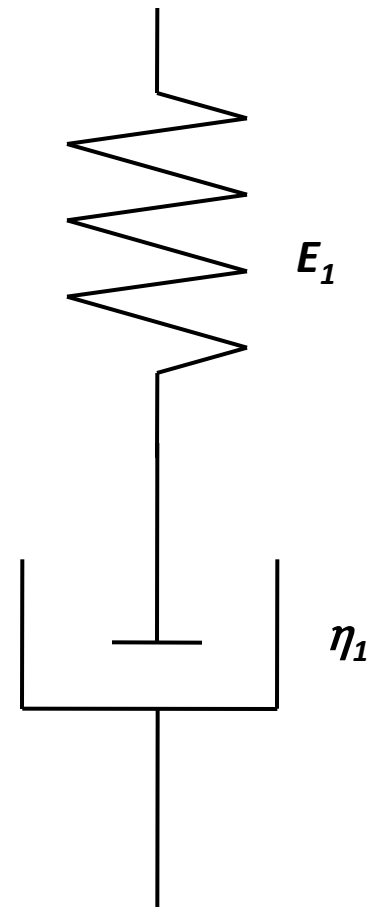
τ ou σ e γ ou ϵ

$$\tau = \eta \cdot d\gamma / dt$$

Comportamento ViscoElástico

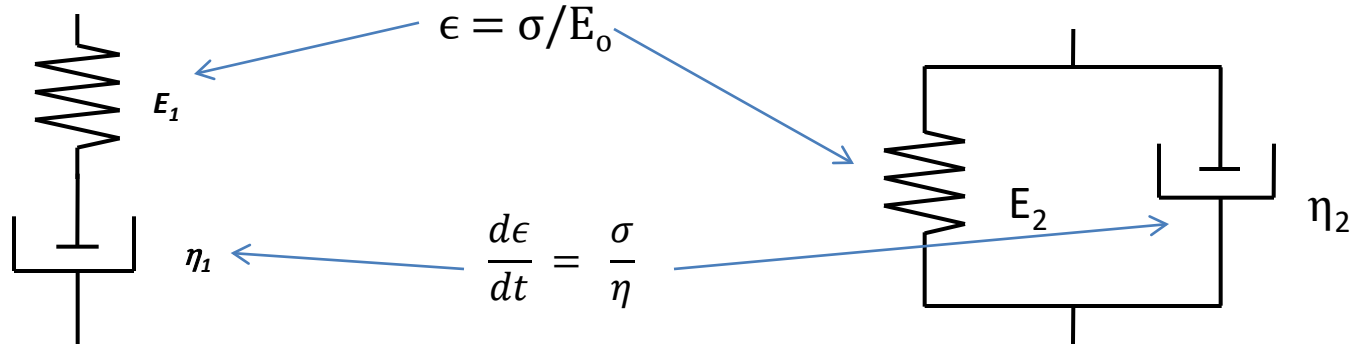


Tensão – deformação
material Visco-elástico



O elemento de Maxwell

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*

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

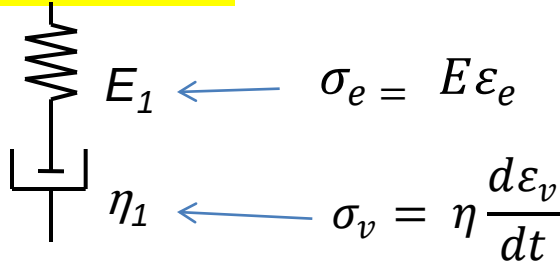
2-As tensão podem ser diferente

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

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

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**, λ .

Tempo de Relaxação

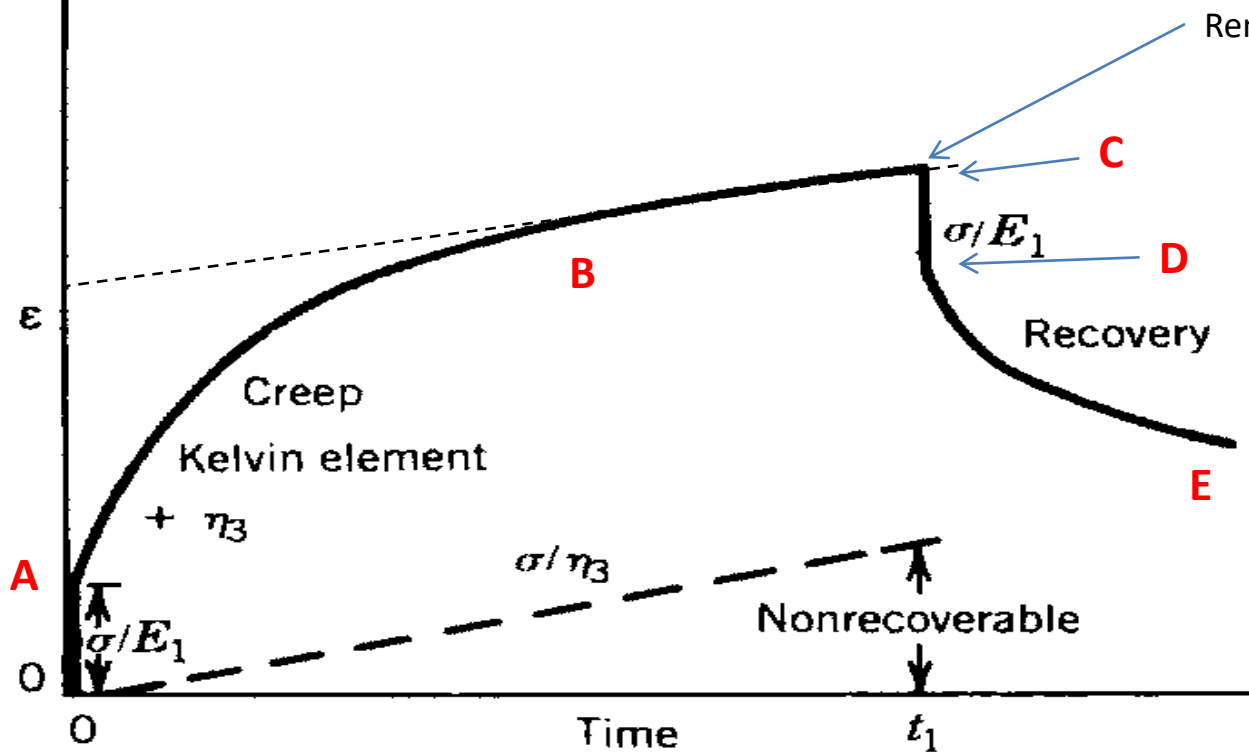
O tempo de relaxação, τ , de um polímero indica a ordem de magnitude do tempo requerido para uma certa porção da cadeia polimérica relaxar ou seja responder a uma tensão externa aplicada. (τ tem unidades de tempo).

Para o modelo de Maxwell o tempo de relaxação pode ser dado por:

$$\tau = \eta/E$$

Portanto, τ relaciona o módulo com a viscosidade de um material. η tem unidades de $Pa.s$ e E unidades de Pa , logo τ tem unidade de tempo (s).

Modelo de quatro elementos em fluência



Remoção da tensão

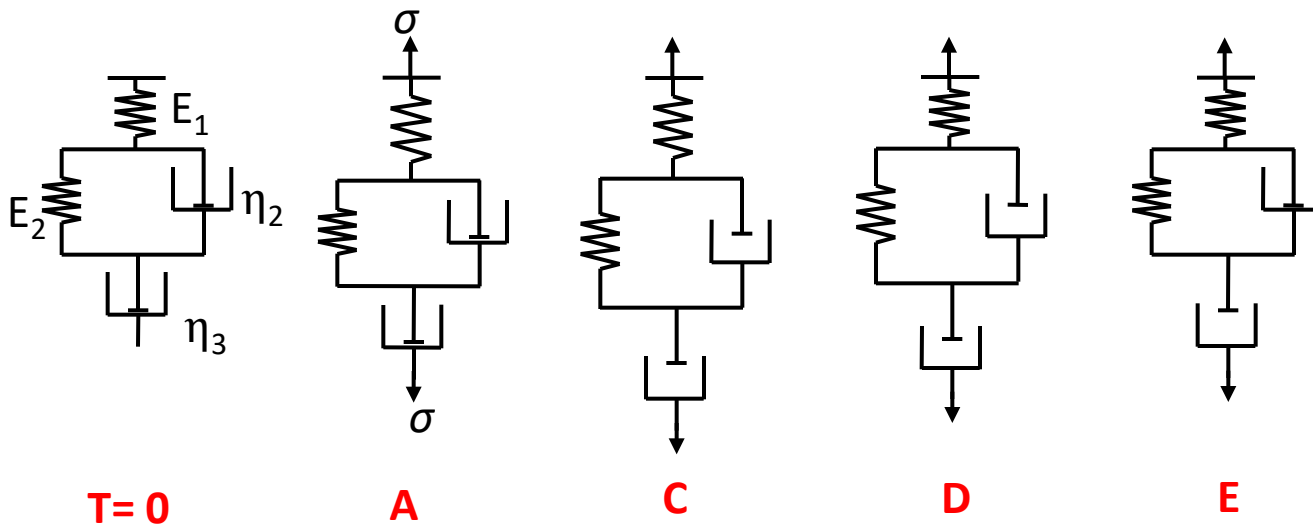
AO: Extensão instantânea
(elemento de Maxwell, E_1)

AB: Fluência (Kelvin)

BC: Fluência (Maxwell)

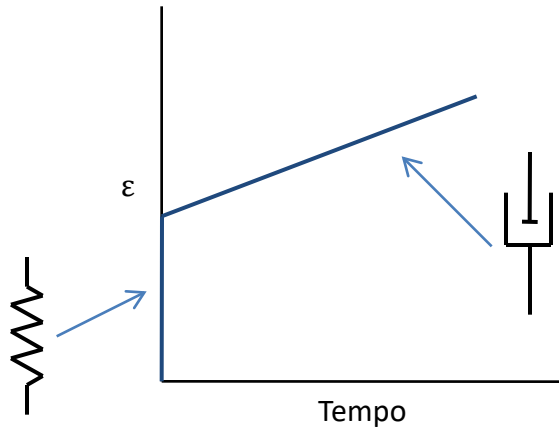
CD: Recuperação instantânea
(elemento de Maxwell, E_1)

DE: Recuperação lenta (Kelvin)



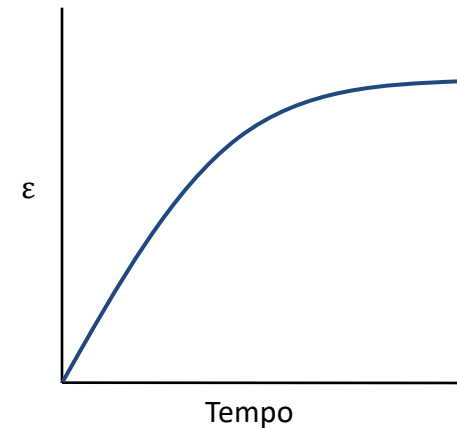
Exemplo da aplicação dos modelos de Maxwell e de Kelvin para um experimento de fluência

É aplicado uma tensão (rapidamente), σ , ao elemento e a deformação é observada em função do tempo



Elemento de Maxwell

A mola responde imediatamente sendo a altura da linha vertical dada por $\epsilon = \sigma/E$. A mola então se mantém alongada enquanto o amortecedor gradualmente flui para fora, gerando a curva inclinada. O modelo demonstra a elasticidade seguida do fluxo.



Elemento de Kelvin

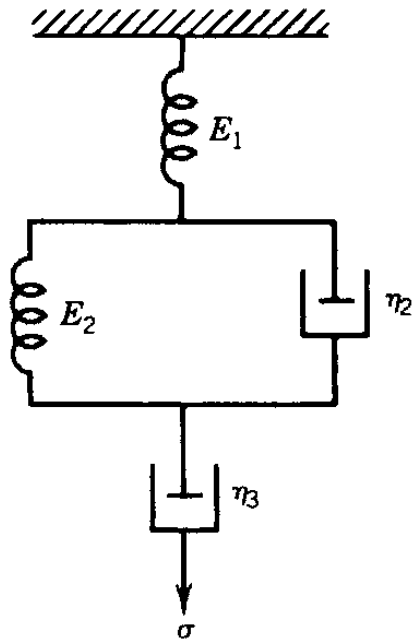
No elemento de Kelvin (Voigt) tanto a mola como o amortecedor respondem em conjunto. O amortecedor responde lentamente, transferindo para a mola a tensão. Quando a mola experimenta toda a tensão aplicada ambos a mola e o amortecedor param de se deformar e a fluência é interrompida. Nesse caso temos um comportamento assintótico com tempos longos

Equações dos modelos de Maxwell e Voigt para a Fluência, tensão-relaxação e experimento dinâmico mecânico.

Modelo	Maxwell $\varepsilon = \frac{1}{E}\sigma + \frac{1}{\eta}\sigma$	Kelvin ou Voigt $\sigma_{total} = E\varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$
Fluência	$\varepsilon(t) = \sigma_0 \left[\frac{1}{E} + \frac{t}{\eta} \right]$	$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} [1 - e^{-t/\tau}]$ $J = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0} = J [1 - e^{-t/\tau}]$ $J = 1/E = \text{módulo recíproco}$
Tensão-relaxação	$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E}{\eta}t\right)$ $\tau = \eta/E = \text{tempo de relaxação}$ $\sigma = \sigma_0 \exp(-t/\tau)$ $E_r(t) = E e^{-t/\tau}$	$\sigma(t) = E\varepsilon$
Dinâmico mecânico	$\tan \delta = 1/\tau\omega$ $E' = \frac{E\tau^2\omega^2}{1 + \omega^2\tau^2}$ $E'' = \frac{E\tau\omega}{1 + \omega^2\tau^2}$	$\tan \delta = \frac{\eta\omega}{E} = \tau\omega$ $\sigma' = E\varepsilon' \text{ e } \sigma'' = \eta\omega\varepsilon''$ $E' = \sigma'/\varepsilon' \text{ e } E'' = \sigma''/\varepsilon'' = \eta\omega$

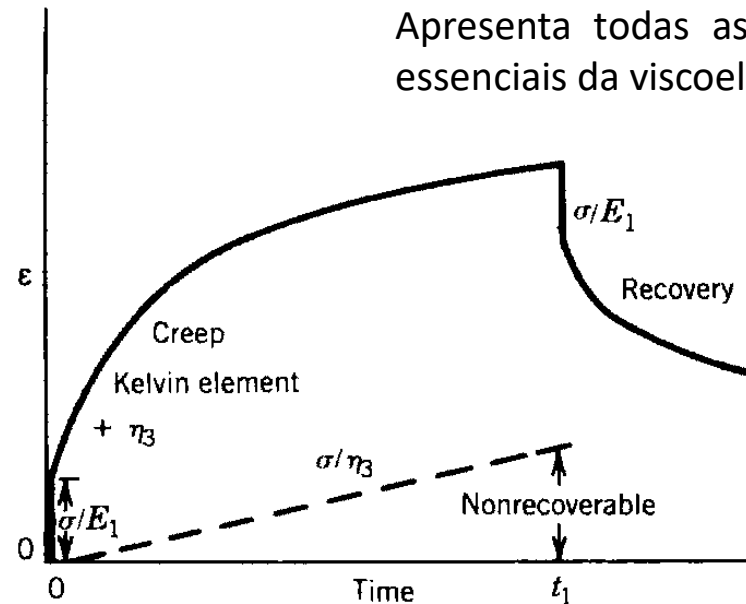
Outros Modelos combinando mola e amortecedor

Modelo de quatro elementos



Modelo de quatro elementos

Modelo mais simples que melhor descreve os materiais reais. Apresenta todas as características essenciais da viscoelasticidade.



Fluência prevista para o modelo de quatro elementos .

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \quad \longrightarrow$$

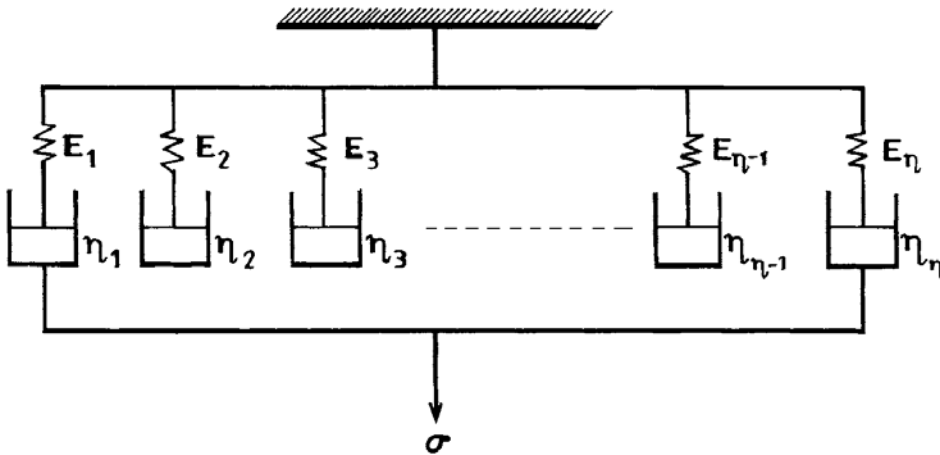
$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{E_2} \left[1 - e^{-t/\tau_2} \right] + \frac{\sigma_0 t}{\eta_3}$$

Outros Modelos combinando mola e amortecedor

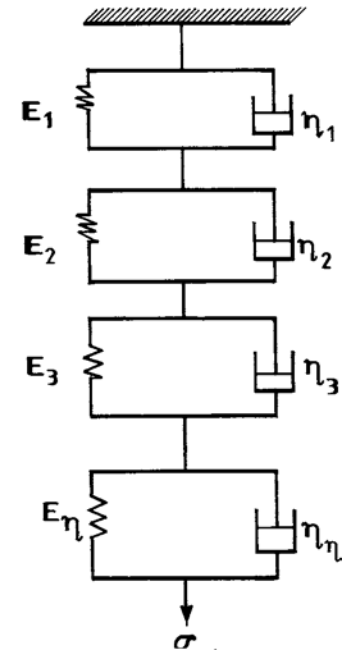
Modelo de Takaynagi

Maxwell-Weichert (relaxação)

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \dots + \sigma_{n-1} + \sigma_n$$



Voigt-Kelvin (Fluência)

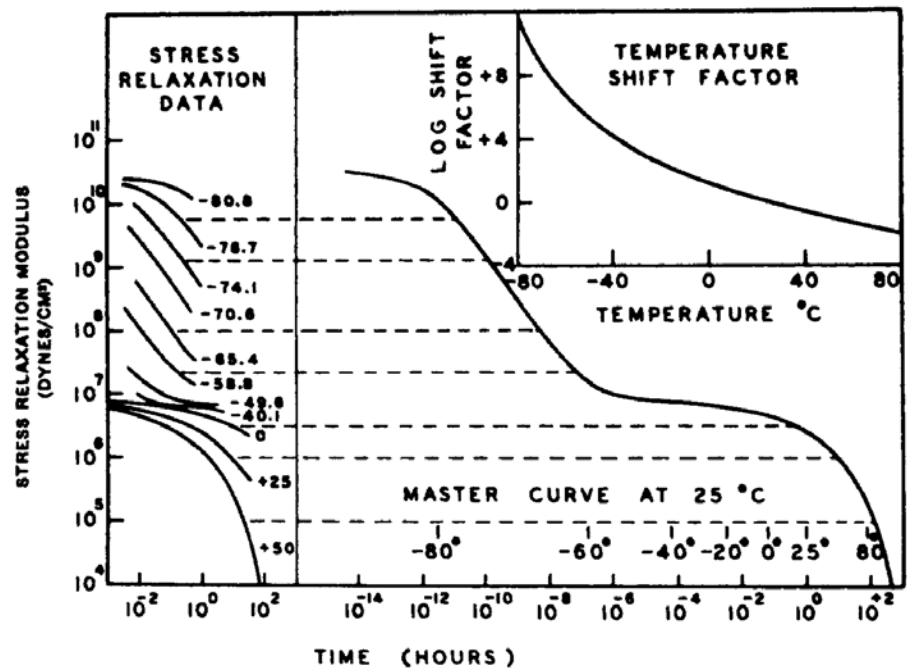


Princípio da Superposição tempo- temperatura

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

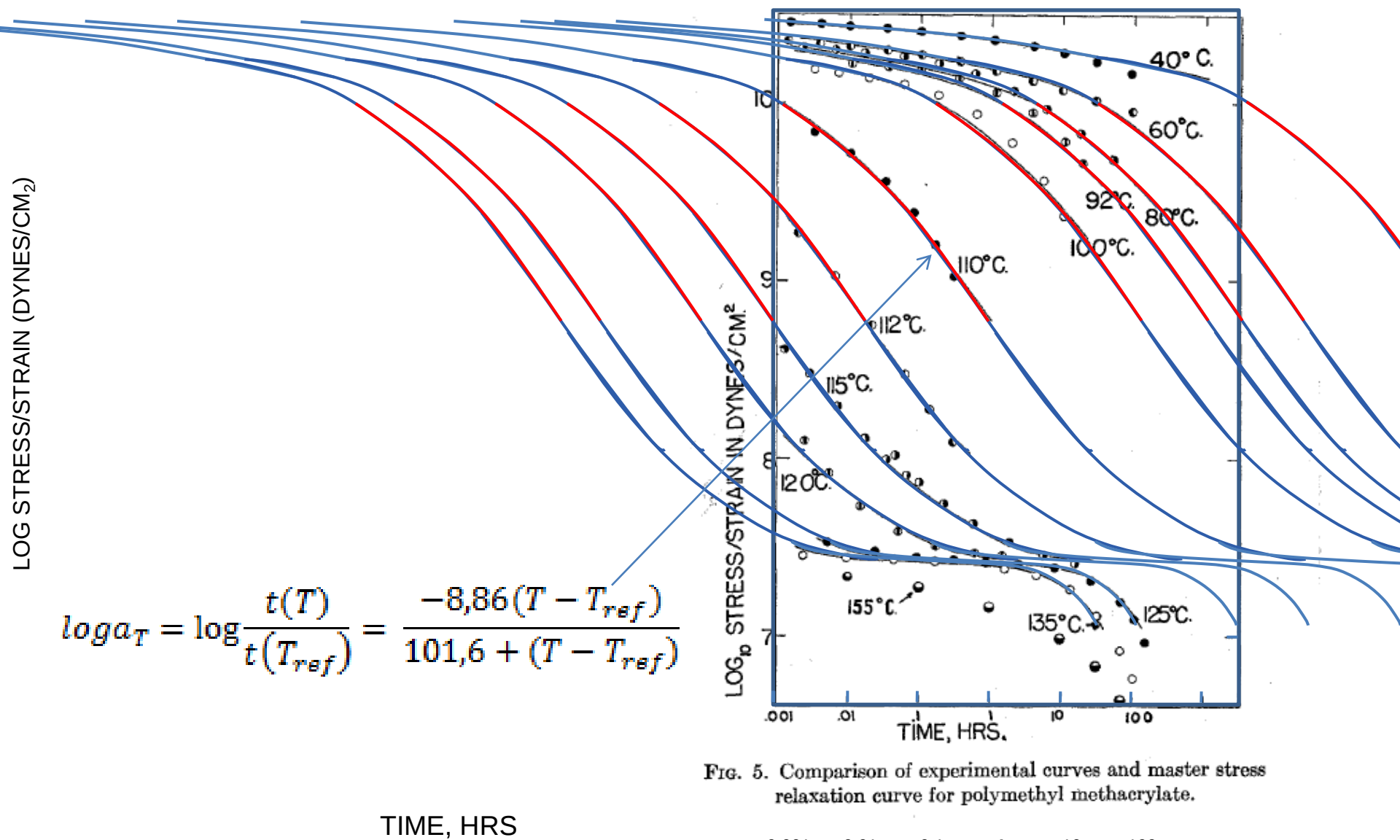


FIG. 5. Comparison of experimental curves and master stress relaxation curve for polymethyl methacrylate.

LOG STRESS/STRAIN (DYNES/CM₂)

TIME, HRS

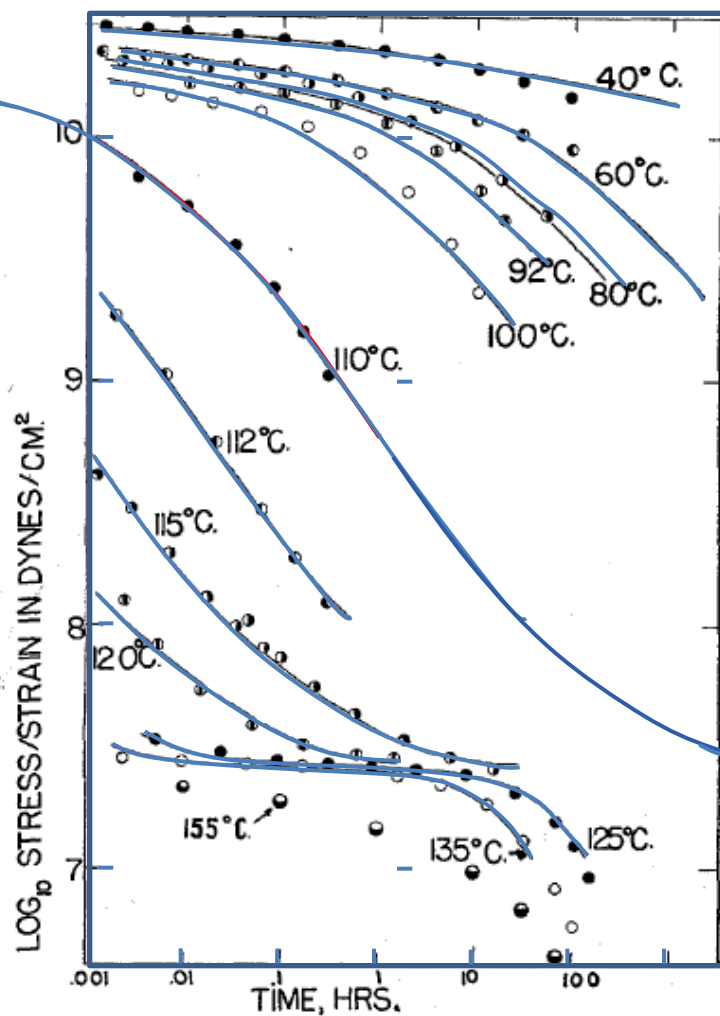


FIG. 5. Comparison of experimental curves and master stress relaxation curve for polymethyl methacrylate.

0.001 0.01 0.1 1 10 100

Teoria WLF - Williams- Landel – Ferry

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

POLYMETHYL METHACRYLATE

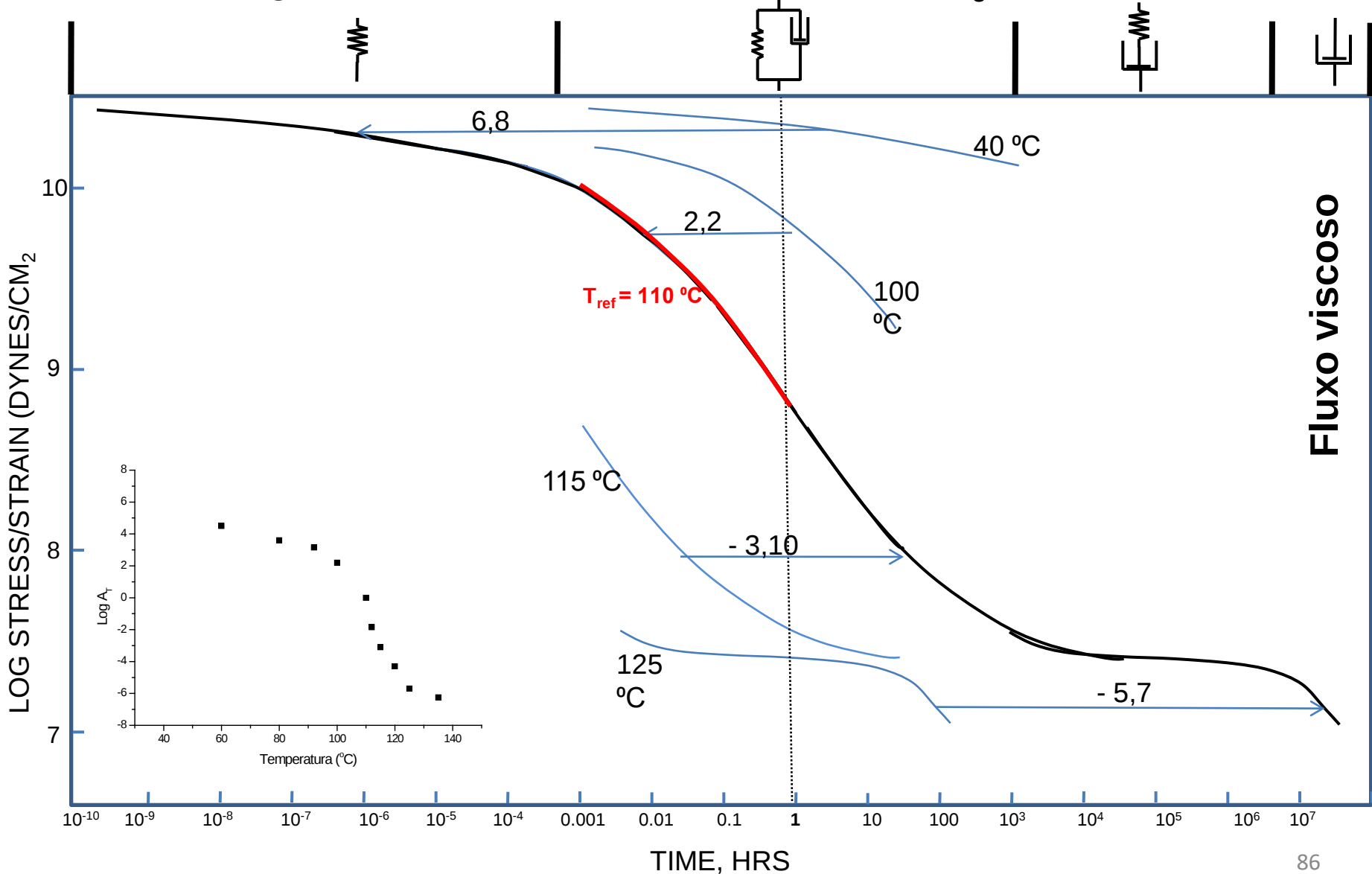
TABLE I

Dependence of $\kappa(T)$ on Temperature for Polymethyl Methacrylate

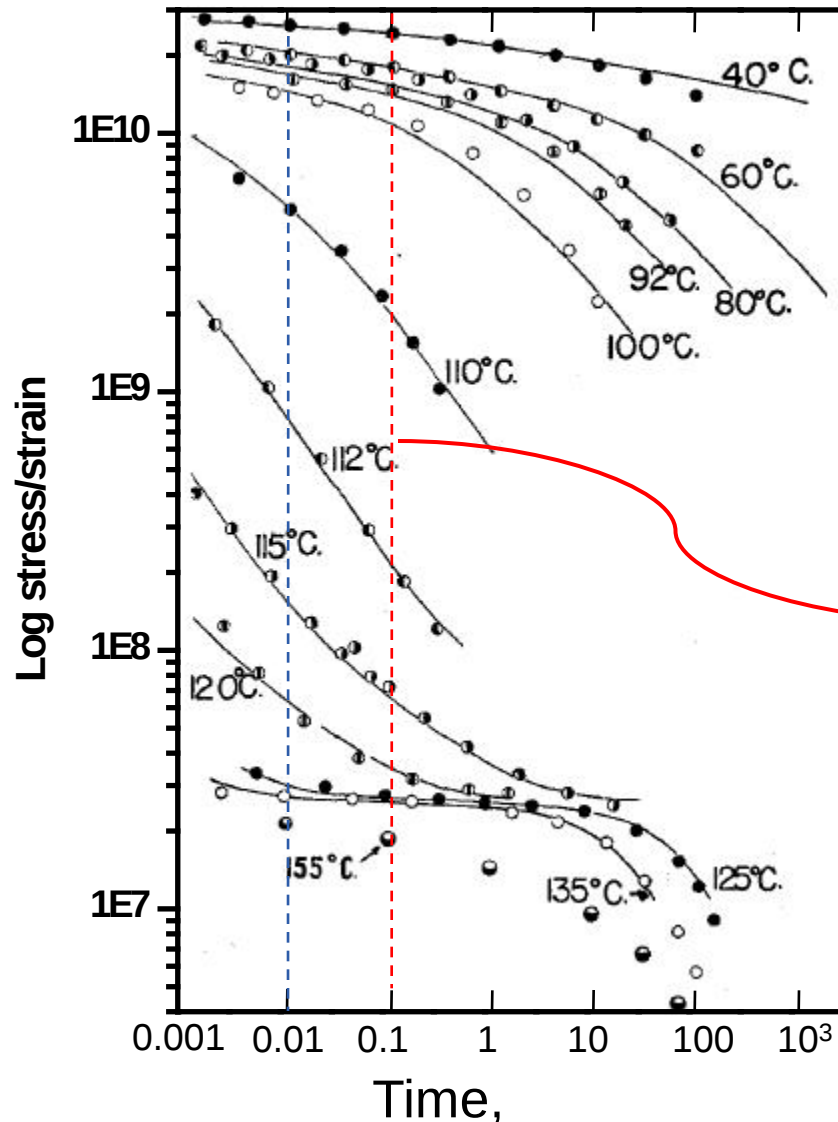
$\frac{T}{^\circ C.}$	κ	$\log_{10} \kappa$	$-\frac{d \log_{10} \kappa}{dT}$
40	4.0×10^6	6.60	0.105
60	3.2×10^4	4.50	0.045
80	4.0×10^3	3.60	0.038
92	1.4×10^3	3.15	0.118
100	1.6×10^2	2.20	0.220
110	1.0	0	0.925
112	1.4×10^{-2}	-1.85	0.417
115	8.0×10^{-4}	-3.10	0.240
120	5.0×10^{-6}	-4.30	0.280
125	2.0×10^{-6}	-5.70	0.055
135	5.60×10^{-7}	-6.25	

$\kappa(T)$ descreve a quantidade de deslocamento da curva mestre ao longo do eixo logaritmo de tempo de uma temperatura para a outra.

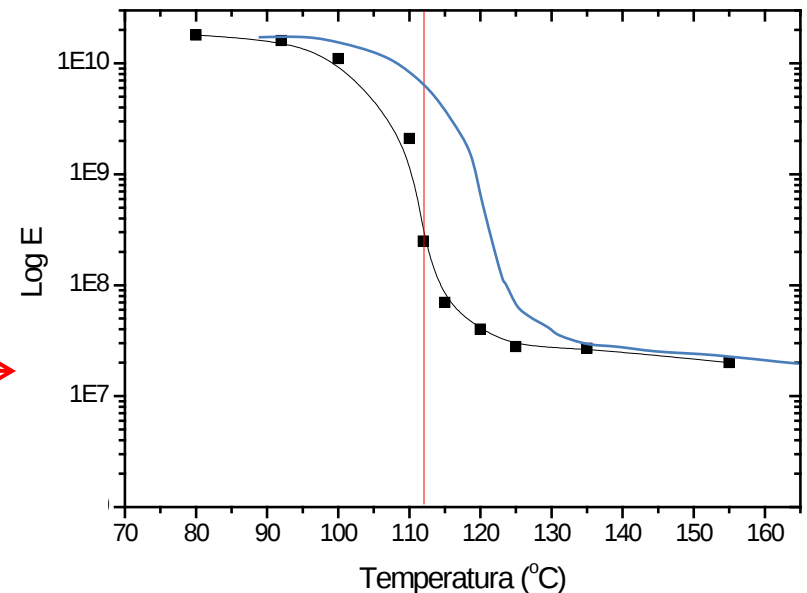
Região vítrea Região viscoelástica (T_g) Platô borrachoso



Conjunto completo de curvas de relaxação de tensão para o PMMA desde o estado vítreo até o estado borrachoso



Tomando as temperaturas correspondentes a um tempo determinado, p. ex 0,1 h



Curva típica da variação do módulo em função da temperatura

Extraído de McLoughlin, J.R. and Tobolsky, A.V., J. Colloid Sci., 7, 555,

Fundamentos do Princípio de Superposição Tempo-Temperatura

Consequências da teoria do volume livre:

Observação: O tempo e a temperatura exercem papel equivalente sobre as propriedades viscoelásticas dos polímeros

Implicação a primeira vista: Em temperaturas mais elevadas, o tempo se move mais rápido para as moléculas. (ver dependência tempo de relaxação e temperatura). Sendo P a probabilidade de as barreiras para a rotação/movimentação cooperativas por unidade de tempo serem superadas.

$$P = \exp\left(\frac{-E_{atv}}{KT}\right)$$

O aumento da temperatura provoca um aumento das movimentações coordenadas de segmentos da macromolécula.

Aumentando o Tempo, aumentamos a probabilidade de ocorrer movimentos coordenados de segmentos da macromolécula

Equivalência
tempo-
temperatura

Efeito da massa molar sobre o módulo de armazenamento G' para uma série regular de PS.

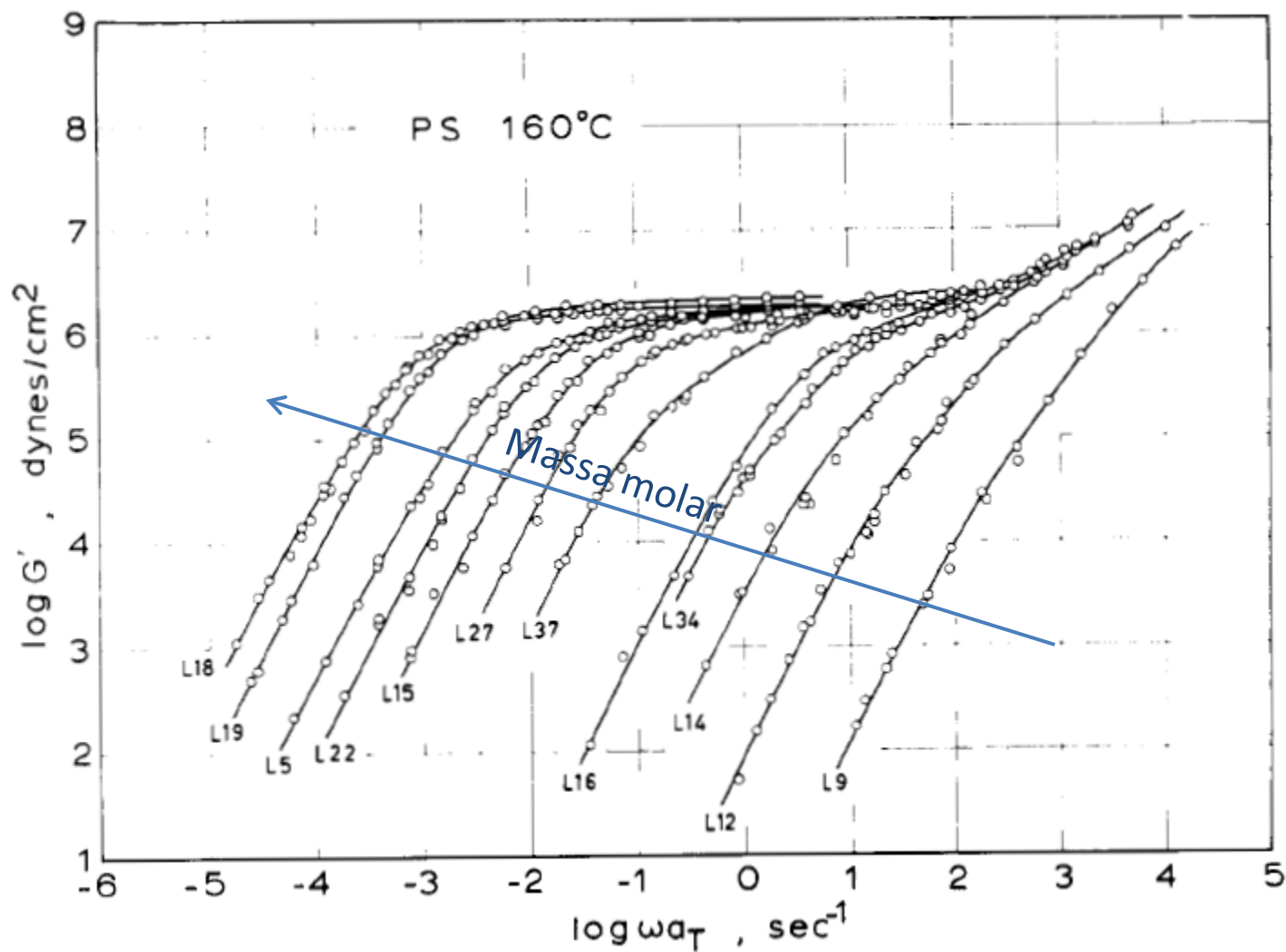


Figure 2. Master curves of G' for narrow-distribution polystyrenes having different molecular weights. The reference temperature is 160° .