

CLEUZA MARIA WASILKOSKI

***COMPORTAMENTO MECÂNICO DOS
MATERIAIS POLIMÉRICOS***

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais Programa de Pós-Graduação em Engenharia - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Gabriel P. de Souza;
Co-orientadora: Prof^a. Dra. Leni Akcelrud.

CURITIBA

2006

*“Estudem sem pensar, e serão cegos;
pensem sem estudar, e estarão em perigo.”*

Confúcio

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela oportunidade de conquistar mais esta vitória.

À minha família pelo apoio incessante.

Ao meu orientador Prof. Dr. Gabriel P. de Souza, o qual me honrou em compartilhar deste trabalho audacioso, fazendo-o com confiança e determinação.

À Prof^a. Dra. Leni Akcelrud que, com sua sabedoria concedeu proveitosa contribuição à este trabalho.

À Universidade Federal do Paraná e ao LACTEC pelo auxílio financeiro e disponibilidade de laboratórios e equipamentos para efetuar este estudo.

Aos colegas do LACTEC Marilda, Suely, Laiz e José Manoel pela amizade e apoio.

Aos Drs. Renê Robert, Maurício Lepiensi, Fernando Wypich, Thaís Sydenstricker, Joseane Valente Gulmine, Lucimara Roman, Dimitrios Samios pelas discussões e sugestões apresentadas.

Agradeço à todos aqueles que de alguma forma agregaram em meu enriquecimento intelectual e pessoal.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE SIMBOLOS	x
LISTA DE SIGLAS	xii
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO I – COMPORTAMENTO MECÂNICO DOS POLÍMEROS	4
1.1 VISCOSIDADE	4
1.2 FORMULAÇÃO DO COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICO	6
1.3 MODELOS MECÂNICOS, ESPECTRO DOS TEMPOS DE RELAXAÇÃO E RETARDO	8
1.3.1 O MODELO DE VOIGT OU KELVIN	7
1.3.2 O MODELO DE MAXWELL	8
1.3.3 MODELO DE MULTI-ELEMENTOS	11
1.4 MEDIDAS DINÂMICO-MECÂNICAS	13
CAPÍTULO II – ANÁLISE CRÍTICA DA INCONSISTÊNCIA ENTRE OS RESULTADOS EXPERIMENTAIS E A INTERPRETAÇÃO DO COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICO DOS POLÍMEROS	16
2.1 QUANTO A LINEARIDADE DO SISTEMA	16
2.2 QUANTO A TAXA DE AQUECIMENTO DO EXPERIMENTO	18
2.3 QUANTO A CORRELAÇÃO ENTRE A ENERGIA DISSIPADA E A $\tan \delta$	19
2.4 QUANTO AS DIVERGÊNCIAS NA INTERPRETAÇÃO DE RESULTADOS OBTIDOS PELAS TÉCNICAS DE DMTA E DSC	21
2.5 QUANTO A INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS PELOS ENSAIOS MECÂNICOS	22
2.6 CONSIDERAÇÕES QUANTO AO MODELO MECÂNICO UTILIZADO PARA REPRESENTAR O COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICO	25

CAPÍTULO III – METODOLOGIA E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	26
3.1 CONSIDERAÇÕES FÍSICAS	26
3.2 DESCRIÇÃO FENOMENOLÓGICA	29
3.3 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL	33
3.4 MODELAMENTO MATEMÁTICO	37
3.5 MATERIAIS E MÉTODOS	40
CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1 ESTUDO VARIAÇÃO DA TAXA DE AQUECIMENTO	45
4.3 ESTUDO VARIAÇÃO DA FREQUÊNCIA	52
CAPÍTULO V – CONSIDERAÇÕES NA AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES VISCOELÁSTICAS DO POLIETILENO	59
CAPÍTULO VI – CONCLUSÃO	63
CAPÍTULO VII – TRABALHOS FUTUROS	64
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

LISTA DE FIGURAS

- 1.1 - Variação da viscosidade em relação a massa molecular [5].
- 1.2 - A gradiente de velocidade [7].
- 1.3 - (a) O modelo de Voigt ou Kelvin; (b) Comportamento da fluência (*creep*) e reestabelecimento [7].
- 1.4 - (a) O modelo de Maxwell; (b) Comportamento de fluência (*creep*) e restabelecimento [9].
- 1.5 - (a) Unidades de Kelvin em série para simulação da fluência (*creep*). (b) Unidades de Maxwell em paralelo para simulação da relaxação de tensão [2, 6].
- 1.6 - O módulo complexo $E' + iE''$ como uma função da frequência ω [7].
- 1.7 - A compliância complexa $J^* = J' + iJ''$ como uma função da frequência ω [7].
- 2.1 - Esquema representativo do comportamento reológico dos materiais.
- 2.2 - Figura representativa da variação dos parâmetros viscoelásticos durante o ensaio de DMTA de uma amostra de NBR.
- 2.3 - (a) Pêndulo duplo com junção rígida. (b) Pêndulo duplo com junção livre.
- 3.1 - Curvas de energia potencial, e ilustração da dependência com o aumento da temperatura.
- 3.2 - Representação da estrutura molecular de um polímero amorfo no estado anterior e posterior ao estiramento. Encontram-se ilustradas as variações dos braços de alavanca.
- 3.3 - Ilustração de cadeias poliméricas, mostrando as junções ou ligações cruzadas entre cadeias, representada pelo vetor \vec{R}_0 no estado não deformado e \vec{R} após a deformação
- 3.4 - Representação esquemática do equipamento DMA 242C.
- 3.5 - Porta-amostra do DMA para ensaio de tração.
- 3.6 - Representação esquemática da forma de medição realizada no DMA.

3.7 - a) Representação da rede molecular de uma amostra polimérica, cujos pontos de entrecruzamento estão evidenciados. b) Representação diversificada da rede molecular polimérica. c) Deformação da rede após estiramento.

3.8 - Representação de um sistema composto de massas e molas submetidas a esforço mecânico.

3.9 - Diagrama fasor do módulo complexo $E^* = E' + jE''$ e do ângulo de fase, $\tan \delta = \frac{E''}{E'}$.

4.1 - Curvas relativas à variação da temperatura de inflexão do E' em função da taxa de aquecimento da amostra de NBR.

4.2 - a) Curvas do comportamento do módulo de elasticidade medido em função da temperatura em diversas taxas de aquecimento sob frequência de 0.5Hz para a amostra de NBR. b) Curvas do comportamento do módulo de elasticidade medido em função da temperatura em diversas taxas de aquecimento sob frequência de 0.5Hz, deslocadas em temperatura para taxa de aquecimento de 0°C/min para a amostra de NBR.

4.3 - Diferentes gradientes de temperatura no interior da amostra oriundos das diversas taxas de aquecimento.

4.4 - a) Curvas do comportamento de $\tan \delta$ em função da temperatura em diversas taxas de aquecimento sob frequência de 0.5Hz para a amostra de NBR. b) Curvas do comportamento de $\tan \delta$ em função da temperatura em diversas taxas de aquecimento sob frequência de 0.5Hz, deslocadas em temperatura para taxa de aquecimento de 0°C/min para a amostra de NBR.

4.5 - Curvas do comportamento do módulo de perdas E'' medido em função da temperatura em diversas taxas de aquecimento sob frequência de 0.5Hz, deslocadas em temperatura para taxa de aquecimento de 0°C/min para a amostra de NBR.

4.6 - Curvas relativas à variação de massa com a temperatura plotadas em função da temperatura em diversas taxas de aquecimento sob frequência de 0.5Hz, deslocadas em temperatura para taxa de aquecimento de 0°C/min para a amostra de NBR.

4.7 - Curvas relativas à massa relaxada em função do aumento da temperatura em diversas taxas de aquecimento sob frequência de 1Hz para a amostra de NBR.

4.8 - Curvas do comportamento de $E'_{médio}$ em função da temperatura para diversas frequências (0.5, 1, 2 e 3Hz) sob taxa de aquecimento de 2°C/min para a amostra de NBR.

4.9 - Curvas do comportamento de $\tan \delta$ em função da temperatura para diversas frequências sob taxa de aquecimento de 2°C/min para a amostra de NBR.

4.10 - Curvas do comportamento de E'' em função da temperatura para diversas frequências sob taxa de aquecimento de 2°C/min para a amostra de NBR.

4.11 - Curvas relativas à variação de massa com a temperatura plotadas em função da temperatura em diversas frequências sob taxa de aquecimento de 2°C/min para a amostra de NBR.

4.12 - Curvas relativas à massa relaxada em função do aumento da temperatura em diversas frequências sob taxa de aquecimento de 2°C/min para a amostra de NBR.

4.13 - Curvas relativas à massa relaxada em função do aumento da temperatura em diversas frequências e diversas taxas de aquecimento para a amostra de NBR.

4.14 - Ensaios de DMTA e DSC para amostras de PEEK Victrex-ICI.

5.1 - Comportamento de amostras de XLPE retirados de cabos de distribuição de energia elétrica, medido à frequência de 50Hz.

5.2 - Comportamento de amostras de XLPE retirados de cabos de distribuição de energia elétrica, medido à frequência de 50Hz.

5.3 - Comportamento de amostras de XLPE retirados de cabos de distribuição de energia elétrica, medido à frequência de 50Hz.

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Ensaios mecânicos realizados em materiais poliméricos.

Tabela 3.1 - Composição química da borracha nitrílica.

Tabela 3.2 - Total de ensaios realizados.

Tabela 3.3 - Condição dos ensaios realizados.

Tabela 4.1 - Resultados experimentais obtidos em DMTA sob frequência constante em diversas taxas de aquecimento para a amostra de NBR.

Tabela 4.2 - Resultados experimentais obtidos através de DMTA sob taxa de aquecimento constante em diversas frequências de ensaio para a amostra de NBR.

LISTA DE SÍMBOLOS

τ_{cis}	Tensão de cisalhamento
η	Viscosidade
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
v	Velocidade
x	Deslocamento
λ	Viscosidade por tração
σ	Tensão de tração
$\dot{\gamma}(\sigma)$	Taxa de deformação por tração
η_0	Viscosidade newtoniana
η_∞	Viscosidade na condição sem emaranhamento molecular
M	Peso molecular
M_{cr}	Peso molecular crítico
G	Módulo de cisalhamento
ϵ	Deformação relativa
K	Constante elástica da mola
t	Tempo
σ_0	Tensão última
τ'	Tempo de retardo
τ	Tempo de relaxação
F	força
ρ	densidade
T	temperatura
N	Número de cadeias poliméricas por unidade de volume
F_0	Força externa
ω	freqüência
δ	Diferença de fase
E^*	Módulo complexo
E'	Módulo elástico
E''	Módulo de perdas
J^*	Compliância complexa
J'	Compliância de armazenamento
J''	Compliância de perda
η^*	Viscosidade complexa
η'	Parte real da viscosidade complexa
η''	Parte imaginária da viscosidade complexa
Δm	Variação de massa
A	Área da seção transversal
β	Taxa de aquecimento
V	volume
Mc	Distância entre dois pontos de entrecruzamento

L	comprimento
L_0	Comprimento inicial
μ	Atrito interno

LISTA DE SIGLAS

LDPE	Low density polyethylene
XLPE	Crosslinking polyethylene
LLDPE	Linear low density polyethylene
HDPE	High density polyethylene
DMTA	Dynamic mechanical thermal-Analysis
DSC	Diferential scanning calorimetry
ASTM	American Society for Testing and Materials
LACTEC	Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento
MPa	MegaPascal
PHR	Per Hundred Resin (partes por cem unidades de resina)
NBR	Borracha nitrílica
PEEK	Poly(ether-ether-ketone).

RESUMO

Viscoelasticidade é uma propriedade exclusiva dos polímeros e influencia na aplicação dos materiais. Devido a sua importância, esta característica tem sido amplamente explorada em livros, capítulos de livros e inúmeros artigos têm se dedicado na descrição e interpretação do fenômeno viscoelástico. Com o intuito de promover um maior refinamento da teoria predominante, este trabalho apresenta uma nova abordagem incluindo a variação da energia cinética numa bem conhecida equação baseada na segunda lei de Newton . A massa relaxada aumenta constantemente durante o estiramento, ocasionando uma variação inercial ao invés da viscosidade inerente a dissipação de energia. As equações desenvolvidas tornam possível avaliar importantes propriedades viscoelásticas (tais como módulo de perdas e o amortecimento) em qualquer condição experimental através de prévios experimentos.

ABSTRACT

Viscoelasticity is a unique property of polymers and influences all applications of polymer based materials. Due to its importance the subject has been widely explored: books, book chapters and innumerable papers have been devoted to the description and interpretation of viscoelastic phenomena. In an attempt to add more refinement to the prevalent theory this work present a new approach which includes the variation of kinetic energy on mathematical well known equation based on Newton second law. The relaxing mass is seen in constant increase during straining, assigning inertial variation instead of viscosity to energy dissipation. The developed equations make it possible to get the values of important viscoelastic properties, (such as loss modulus and damping) in any experimental condition, simply extracting them from previously performed experiments.

INTRODUÇÃO

A larga utilização dos materiais poliméricos deve-se principalmente ao seu baixo custo e às suas boas propriedades mecânicas. As propriedades mecânicas dos polímeros são dependentes da mobilidade molecular que é influenciada pela natureza química das macromoléculas, pela massa molecular, pela presença ou não de ramificações e de ligações cruzadas, do grau de cristalinidade, presença ou não de plastificante, carga, aditivos, orientação e outros aspectos relacionados à história térmica da amostra em particular [1].

A estrutura macromolecular dos polímeros proporciona-lhes características peculiares em termos de propriedades químicas, físicas e mecânicas. Outro fator relevante para a obtenção de propriedades adequadas do produto final são as condições de processamento, as quais afetam a estrutura molecular do produto. Portanto, a correlação entre o processamento, a estrutura e as propriedades do polímero utilizado na fabricação do produto desejado é fundamental para dominar a tecnologia da transformação de materiais poliméricos [2].

Cada vez mais os polímeros estão substituindo outros materiais, logo, é imprescindível que o produto polimérico apresente um desempenho mecânico satisfatório durante a vida útil projetada para uma determinada aplicação.

A fluência é uma variação mecânica que altera as propriedades dos polímeros ao longo do tempo. Na fluência o polímero pode se deformar além de seu limite de escoamento atingindo um estado de deformação irreversível comprometendo o desempenho da peça. A fluência é afetada por três fatores: tensão, tempo e temperatura [3].

Variáveis de processamento podem gerar um estado de não-equilíbrio na estrutura molecular. As moléculas tendem a restabelecer o equilíbrio termodinâmico, o qual é dependente do tempo e da temperatura, fenômeno conhecido por envelhecimento físico. Deste fato resulta a diminuição de volume livre e a variação volumétrica comprometendo o desempenho da peça [20].

Devido ao excesso de volume livre presente na estrutura molecular quando esta se encontra no estado de não-equilíbrio, haverá mais suscetibilidade à entrada de umidade (água) e gases na estrutura, favorecendo a degradação do material. Portanto, os desempenhos das peças poliméricas bem como a vida útil

decorrem de fatores inerentes à estrutura química e ao processamento. A quantificação da fração que cada uma destas variáveis influencia na propriedade final dos materiais pode ser feita através da análise dinâmico-mecânica mediante avaliação de parâmetros viscoelásticos [3].

A viscoelasticidade dos polímeros está associada à capacidade destes materiais armazenarem e dissiparem energia simultaneamente, durante uma solicitação mecânica. A natureza dual destes materiais implica no seu comportamento complexo e ao mesmo tempo interessante.

Dados experimentais tais como mudanças nas dimensões externas do corpo de prova e diferença de fase e amplitude entre o estímulo aplicado e a resposta do material são medidos em DMTA caracterizando então o comportamento viscoelástico dos materiais.

A partir de medidas das propriedades viscoelásticas dos polímeros poderão ser obtidas informações sobre sua natureza, arranjos conformacionais, disposição e interação das macromoléculas e a influência destas características a curto e longo alcance [7].

Para explicar os dados obtidos em DMTA são utilizados modelos mecânicos constituídos por elementos que armazenam energia com a deformação (molas) e que dissipam energia (amortecedores) em associações em série e paralelo, conhecidos como modelo de Maxwell e Voight; e combinações destes, caracterizados por seus respectivos parâmetros, constante de mola e viscosidade [7-8]. Infelizmente, estes modelos não proporcionam uma correlação imediata com o fenômeno molecular que ocorre durante o processo de deformação, sendo raramente aplicado para resolver problemas tecnológicos reais [10].

Este trabalho foi desenvolvido nos laboratórios do LACTEC, o qual possui inúmeros projetos na área de distribuição de energia elétrica. Alguns destes projetos têm a finalidade de pesquisa e desenvolvimento de materiais buscando soluções para problemas encontrados pelas concessionárias de distribuição de energia elétrica. A proposta inicial deste trabalho era dedicar-se ao estudo de um destes problemas, isto é, as tensões internas encontradas nos revestimentos de cabos de distribuição de energia elétrica.

No estudo das tensões internas a principal ferramenta a ser utilizada era a análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA). Porém, ao iniciar as análises

deparou-se com inúmeras dificuldades na interpretação dos resultados obtidos, pois a solução matemática proposta na literatura não explica a dependência do comportamento viscoelástico com os parâmetros de ensaio. Logo, sentiu-se a necessidade de desenvolver uma nova abordagem para a descrição do experimento bem como da interpretação dos resultados obtidos.

Baseando-se na bibliografia consultada, neste trabalho serão discutidas algumas incompatibilidades na interpretação dos resultados obtidos em DMTA. A seguir será apresentada a proposta de interpretação do comportamento viscoelástico analisado por DMTA, bem como as equações constitutivas fundamentadas na mecânica clássica.

A aplicação das equações aos resultados experimentais torna possível quantificar importantes propriedades viscoelásticas (tais como E'' e $\tan\delta$) em qualquer condição experimental extraídos à partir de um conjunto de experimentos.

CAPÍTULO I - COMPORTAMENTO MECÂNICO DOS POLÍMEROS

O comportamento mecânico dos materiais é caracterizado pela resposta que estes apresentam quando submetidos à tensão ou deformação. Para os polímeros, a tensão e a deformação não são relacionadas através de simples constantes de proporcionalidade, como o módulo de elasticidade. As respostas dos polímeros às solicitações mecânicas são acentuadamente dependentes de fatores estruturais e de variáveis externas [2].

Para materiais de baixa massa molecular, o comportamento mecânico é descrito em termos de dois tipos de material ideal: o sólido elástico e o líquido viscoso. O sólido elástico retorna a sua forma inicial depois de removido o esforço, e a deformação do líquido viscoso é irreversível na ausência de forças externas [2, 6-8].

Os polímeros se caracterizam por apresentar um comportamento intermediário entre o sólido elástico e o líquido viscoso, dependendo da temperatura e da escala de tempo do experimento. Esta característica é denominada viscoelasticidade [2, 6-8].

1.1 VISCOSIDADE

Para líquidos simples a viscosidade pode ser considerada como uma propriedade constante do material, onde a viscosidade resulta da razão entre a tensão de cisalhamento desenvolvida pelo fluido e a aceleração [4].

$$\tau_{cis} = \eta \dot{\gamma} \quad (1.1)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dx} \quad (1.2)$$

τ_{cis} é a tensão de cisalhamento, x o deslocamento, v a velocidade, $\dot{\gamma}$ a taxa de cisalhamento e η a viscosidade. Esta definição é válida somente no regime linear e fluxo laminar.

Para materiais complexos, tais como polímeros fundidos a viscosidade não é constante com o aumento da taxa de cisalhamento (fluido dilatante ou pseudoplástico), portanto estes são chamados de não-Newtonianos [4].

Polímeros podem ser deformados por esforço de tração e a viscosidade inerente a este esforço é definida por:

$$\lambda = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}(\sigma)} \quad (1.3)$$

λ viscosidade por tração, σ tensão de tração $\dot{\gamma}(\sigma)$ taxa de deformação por tração. A λ é aproximadamente 3η para a maioria dos fluidos, incluindo polímeros fundidos [5].

Para o caso de soluções poliméricas, a influência da massa molecular na viscosidade é mostrada na figura 1.1. Na primeira região, a viscosidade Newtoniana é representada por η_0 , e na segunda por η_∞ . A razão η_0/η_∞ aumenta com a massa molecular do polímero e com a concentração. Assume-se que a influência do peso molecular na viscosidade começa a $M = M_{cr}$ onde η_∞ representa a condição na qual as moléculas estão emaranhadas. [5]

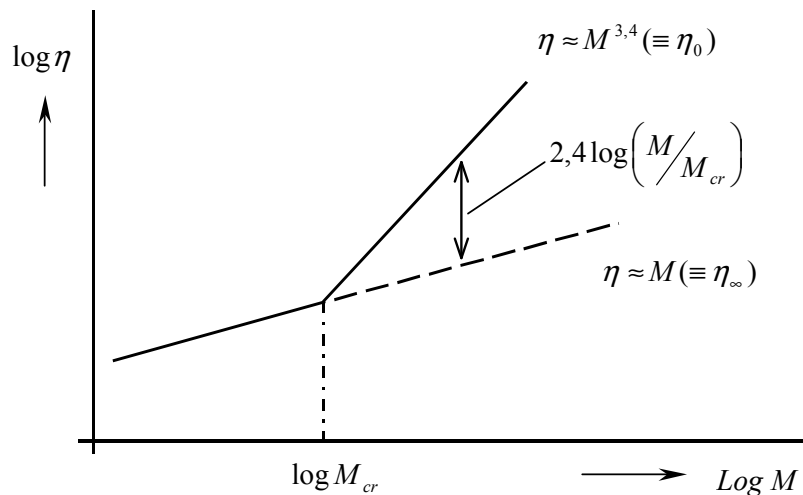


Figura 1.1: Variação da viscosidade em relação a massa molecular [5].

1.2 FORMULAÇÃO DO COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICO

A lei da viscosidade de Newton define a viscosidade η como:

$$\sigma = \eta \frac{\partial v}{\partial y} \quad (1.4)$$

onde η é o coeficiente de atrito viscoso, v a velocidade e y a direção do gradiente de velocidade, conforme representado na Fig.1.2. Para um gradiente de velocidade no plano xy

$$\sigma = \eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} \right) \quad (1.5)$$

onde $\partial v_x/\partial y$ e $\partial v_y/\partial x$ são os gradientes de velocidade nas direções x e y respectivamente.

Visto que $v_x = \partial u/\partial t$ e $v_y = \partial v/\partial t$ onde u e v são os deslocamentos nas direções x e y respectivamente, e e_{xy} a deformação no plano xy , tem-se:

$$\sigma_{xy} = \eta \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \quad (1.6)$$

$$\sigma_{xy} = \eta \frac{\partial e_{xy}}{\partial t} \quad (1.7)$$

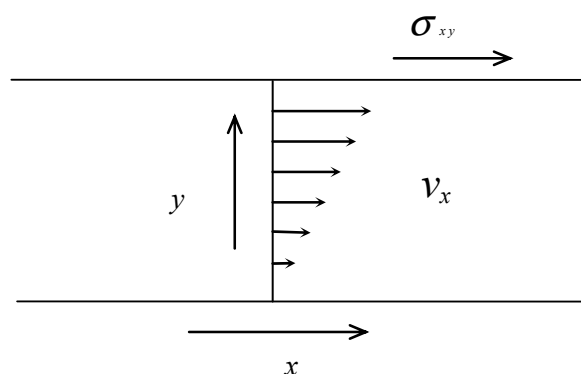


Figura 1.2 - O gradiente de velocidade [7].

Pode-se observar que a tensão de cisalhamento σ_{xy} é diretamente proporcional à taxa de velocidade por cisalhamento com o tempo. Esta

formulação traz a semelhança entre a lei de Hooke para sólidos elásticos e a lei de Newton para líquidos viscosos [7].

A lei de Hooke descreve o comportamento de um sólido elástico linear e a lei de Newton para um líquido viscoso linear. Uma relação simples das propriedades de um sólido viscoelástico linear é obtida pela combinação destas duas leis:

Para comportamento elástico

$$(\sigma_{xy})_e = G \varepsilon_{xy} \quad (1.8)$$

onde G é o módulo de cisalhamento.

Para comportamento viscoso

$$(\sigma_{xy})_v = \eta \frac{\partial \varepsilon_{xy}}{\partial t} \quad (1.9)$$

Uma formulação simples do comportamento viscoelástico linear combina estas equações, assumindo que a tensão de cisalhamento relatada para deformação e a taxa de deformação são grandezas aditivas:

$$\sigma_{xy} = (\sigma_{xy})_e + (\sigma_{xy})_v = G \varepsilon_{xy} + \eta \frac{\partial \varepsilon_{xy}}{\partial t} \quad (1.10)$$

Esta equação representa um dos modelos simples para o comportamento viscoelástico linear, modelo de Kelvin ou Voight [7].

Para sólidos elásticos a lei de Hooke é válida somente para pequenas deformações e a lei de Newton para a viscosidade é restrita para fluxo laminar relativamente baixo. Geralmente previsões quantitativas são possíveis somente no caso de viscoelasticidade linear, para os quais os resultados de mudança de tensão ou deformação são simplesmente aditivos, mas o tempo no qual esta mudança ocorre deve ser considerado. Para carregamentos simples a relação entre tensão e deformação deverá ser linear em um determinado tempo. Carregamentos em várias etapas podem ser analisados em termos do princípio da superposição de Boltzmann, pois a cada aumento da tensão pode-se assumir como sendo uma contribuição independente para a deformação total [1, 7].

1.3 MODELOS MECÂNICOS, ESPECTRO DOS TEMPOS DE RELAXAÇÃO E RETARDO.

Os modelos mecânicos propostos para interpretar os fenômenos físicos são capazes de representar o comportamento macroscópico dos materiais, porém não dão nenhuma informação sobre a resposta viscoelástica inerente às variações na estrutura molecular [1, 4, 7, 8, 9]

A viscoelasticidade linear pode ser representada por um sistema de mola Hookeana e um cilindro cheio de óleo comprimido por um êmbolo (pistão), o qual move-se a uma taxa proporcional à viscosidade do óleo quando submetido a uma tensão.

1.3.1 O MODELO DE VOIGHT OU KELVIN

Este modelo (Fig. 1.3 (a)) consiste de uma mola de módulo K , em paralelo com um amortecedor de viscosidade η . Se uma tensão constante σ é aplicada a um tempo $t = 0$ a elongação da mola poderá não ser instantânea, sendo retardada pelo amortecedor. A deformação ocorre a uma taxa variável, com a tensão distribuída entre os dois componentes, após um tempo dependente da viscosidade do amortecedor, a mola aproxima-se da elongação máxima finita.

Quando a tensão é removida, ocorre o processo reverso, onde a deformação decai com o tempo, então o comprimento inicial tende a se restabelecer (Fig 1.3 (b)). O modelo representa o componente tempo-temperatura da fluência para uma primeira aproximação [7].

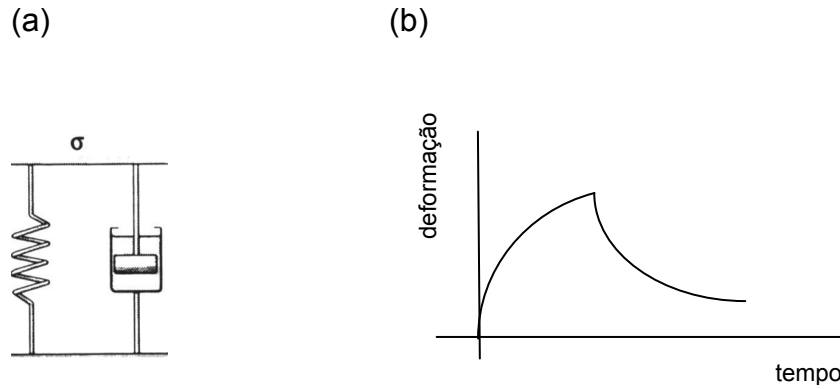


Figura 1.3 - (a) O modelo Voigt ou Kelvin; (b) Comportamento da fluência (creep) e restabelecimento [7].

As relações tensão-deformação são para a mola $\sigma_1 = K_K \varepsilon_1$ e para o amortecedor $\sigma_2 = \eta d\varepsilon_2/dt$

Onde a tensão total σ

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 \quad (1.11)$$

e a deformação total é:

$$e = e_1 = e_2 \quad (1.12)$$

$$\sigma = K_K \varepsilon + \eta_K \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (1.13)$$

O tempo de retardo τ' é o tempo após o carregamento para a deformação atingir $\left(1 - \frac{1}{Exp(1)}\right)$ da deformação máxima. Depois de removida a tensão, a deformação decai para $(1/Exp(1))$ do valor máximo no tempo τ' .

$$e(t) = e_0 \left(1 - Exp\left(-t/\tau'\right)\right) \text{ na deformação,} \quad (1.14)$$

$$e(t) = e_0 \left(Exp\left(-t/\tau'\right)\right) \text{ na relaxação.} \quad (1.15)$$

1.3.2 O MODELO DE MAXWELL

O modelo de Maxwell consiste de uma mola e um amortecedor em série como mostrado na Fig. 1.4 (a). A Fig. 1.4 (b) representa a deformação e o restabelecimento deste modelo.

a)



b)

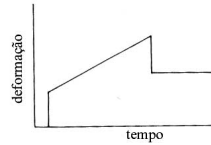


Figura 1.4 - (a) O modelo de Maxwell, (b) Comportamento de fluência (creep) e restabelecimento [7].

Tensão na mola:

$$\sigma_1 = K\varepsilon \quad (1.16)$$

Tensão no amortecedor:

$$\sigma_2 = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (1.17)$$

A tensão sobre o amortecedor e a mola são iguais à tensão total σ :

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

A deformação total será: $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$

A relação entre tensão e deformação pode ser escrita como:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{K} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (1.18)$$

Para $t = 0$, $\sigma = \sigma_0$

$$\sigma = \sigma_0 \text{Exp}\left(\frac{-K}{\eta}\right) \quad (1.19)$$

Esta equação mostra que a tensão decai exponencialmente. Onde τ (tempo de relaxação) é

$$\tau = \frac{\eta}{E} \quad (1.20)$$

$$\sigma = \sigma_0 \text{Exp}\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (1.21)$$

Sob condições de tensão constante, isto é

$$\frac{d\sigma}{dt} = 0 \quad (1.22)$$

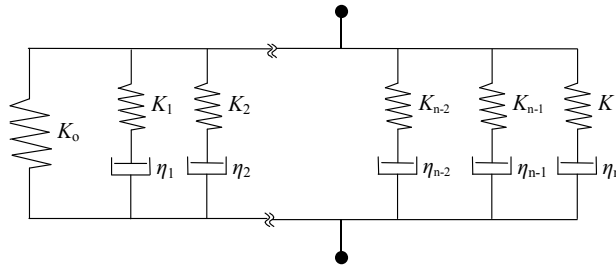
$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma}{\eta} \quad (1.23)$$

um fluxo Newtoniano é observado. Isto não pode ser generalizado para materiais viscoelásticos onde o comportamento de fluência é mais complexo. A propriedade de relaxação de tensão não pode ser representada por uma exponencial simples do termo de decaimento, pois esta não decairá necessariamente a zero a um tempo infinito [7].

1.3.3 MODELO DE MULTI-ELEMENTOS

Para materiais reais a fluência pode ser mais bem representada pelo modelo de Kelvin em série e a relaxação de tensão pelo modelo de Maxwell em paralelo conforme Fig. 1.5.

a)



b)

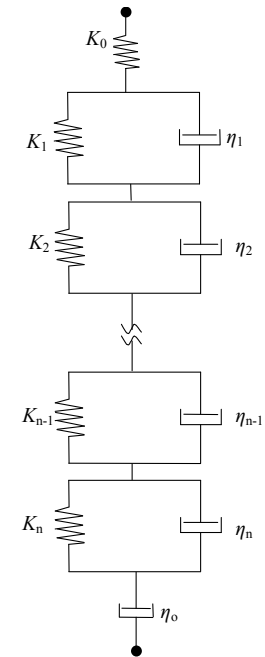


Figura 1.5 - (a) Unidades de Kelvin em série para simulação da fluência (creep). (b) Unidades de Maxwell em paralelo para simulação da relaxação de tensão [2, 6].

$E(t)$ é a soma das contribuições individuais então:

$$E(t) = \sum_{i=1}^N K_i e^{-t/\tau_i} \quad (1.24)$$

Este modelo não descreve a resposta sob condições reais a grandes variações de tempo e temperatura. Para polímeros reais, K_i é substituído pela contribuição contínua do módulo associado cada acréscimo de tempo entre τ e $\tau + d\tau$ isto é $F(t)d\tau$ [6]:

$$E(t) = \sum_{i=1}^N K_i \text{Exp}^{-t/\tau_i} \rightarrow \int_0^x F(\tau) \text{Exp}^{-t/\tau} d\tau \quad (1.25)$$

Os tempos de relaxação são descritos pelas teorias da viscoelasticidade dos polímeros. Para temperaturas abaixo de T_g , estes podem ser equacionados pela teoria de Rouse modificada [7, 8]:

$$\tau_i = \tau_p = \frac{6\eta M}{\pi^2 \rho RT p^2} \quad p = 1, 2, 3, \dots, N/5 \quad (1.26)$$

Sendo M a massa molecular, ρ a densidade a uma determinada temperatura T , N é o número de moléculas por unidade de volume, R a constante dos gases, η é a soma das viscosidades das moléculas individuais [7, 8].

1.4 MEDIDAS DINÂMICO-MECÂNICAS

Para a realização de ensaios dinâmico-mecânicos de tração, compressão e flexão apoiada em dois pontos, aplica-se sobre a amostra uma força estática a qual a sustenta ou a mantém em contato com a haste, e uma força alternada responsável pela determinação da viscoelasticidade do material, mais detalhes sobre a realização do ensaio podem ser encontrados no manual do equipamento.

Ao aplicar uma força alternada sobre uma amostra mede-se a resposta em deformação simultaneamente. No regime viscoelástico linear, quando o equilíbrio é restabelecido, ambas, força e deformação variam senoidalmente, onde a deformação está atrasada à força, então:

$$\text{Força } F = F_0 \text{ sen}(\omega t) \quad (1.27)$$

$$\text{Deformação } \varepsilon = \varepsilon_0 \text{ sen}(\omega t + \delta) \quad (1.28)$$

ω é a freqüência angular e δ o atraso de fase.

A relação tensão-deformação pode ser definida por E' (módulo de elasticidade) em fase com a deformação, e E'' (módulo de perdas) o qual está 90° fora de fase com a deformação, onde

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad (1.29)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \text{ sen} \delta \quad (1.30)$$

$$E^* = E' + i E'' \quad (1.31)$$

sendo

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (1.32)$$

Pela tangente de perda é possível analisar qualitativamente propriedades macroscópicas, tais como o amortecimento através de vibrações livres, atenuação de ondas propagadas, e a frequência da resposta de ressonância [5]

O módulo de elasticidade (E') caracteriza a energia armazenada através da resposta ao estímulo aplicado; o módulo de perda (E'') define a energia dissipada. A compliância complexa é definida por:

$$J^* = J' + i J'' \quad (1.33)$$

$$J^* = \frac{1}{E^*} \quad (1.34)$$

Os efeitos de dissipação e armazenamento provenientes da força alternada podem ser descritos através da viscosidade complexa, $\eta^* = \eta' + i\eta''$, definida da mesma maneira que E^* , onde $\eta^* = E^*/i\omega$, e as componentes individuais serão.

$$\eta' = E''/\omega \quad (1.35)$$

$$\eta'' = E'/\omega \quad (1.36)$$

Na Fig. 1.6 está representado graficamente o comportamento de E' e E'' em função da frequência. A representação da J' e da J'' em função da frequência encontram-se representadas na Fig. 1.7.

A componente real η' , viscosidade dinâmica indica a energia dissipada. Com o aumento da frequência η' decai uniformemente [8].

A parte imaginária da energia está associada à contribuição elástica da η^* , isto é, com a energia armazenada. Para um fluido Newtoniano $\eta' = \mu$ e $\eta'' = 0$ [10], onde μ é o atrito interno.

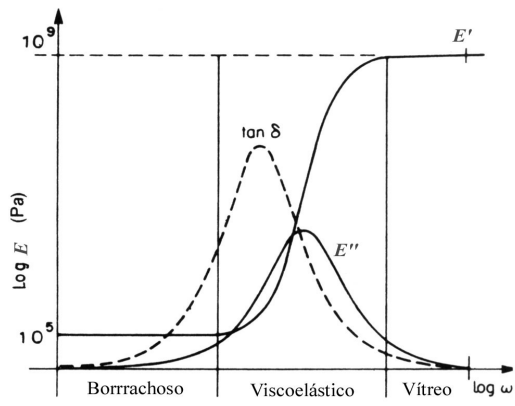


Figura 1.6 - O módulo complexo $E'+iE''$ como uma função da frequência ω [7].

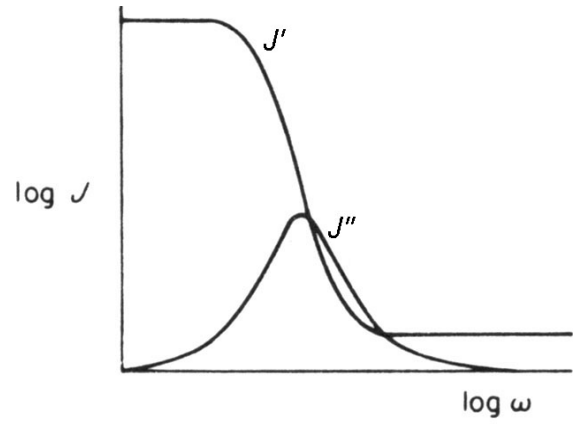


Figura 1.7 - A compliância complexa $J^* = J'+iJ''$ como uma função da frequência ω [7].

CAPÍTULO II – ANÁLISE CRÍTICA DA INCONSISTÊNCIA ENTRE OS RESULTADOS EXPERIMENTAIS E A INTERPRETAÇÃO DO COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICO DOS POLÍMEROS

2.1 QUANTO À LINEARIDADE DO SISTEMA

A técnica de caracterização de propriedades viscoelásticas utilizando sistemas de medida de impedância mecânica, bem como naquelas de impedância elétrica, são válidas somente quando feitas em regime linear. Em medidas dinâmico-mecânicas, onde o equipamento aplica um estímulo (força estática e dinâmica) e mede a resposta em deformação (amplitude de deformação e atraso de fase, relativa ao estímulo dinâmico e deformação total da amostra durante o experimento) a relação entre força dinâmica e amplitude de deformação dinâmica deve ser constante (linear).

Mantendo-se a amplitude de deformação constante, de acordo com as equações (1.35) e (1.36), η' , η'' , E' e E'' variam com a frequência de aplicação da força dinâmica, portanto são dependentes da velocidade de ensaio [11-15]. Da mesma forma, se a amplitude de deformação variar e a frequência permanecer constante, a dependência dos parâmetros viscoelástico também ocorre, onde alguns autores atribuem tal comportamento como sendo não-linear [16].

Portanto, se a dependência dos parâmetros viscoelásticos com as variáveis de ensaio for atribuída a não-linearidade do sistema, as equações constitutivas da viscoelasticidade (equação da mola de Hooke e equação da viscosidade de Newton) não poderão ser utilizadas na interpretação de resultados obtidos em DMTA. Neste trabalho será demonstrado que esta forma de interpretação apresenta incoerências devido ao fato do desconhecimento da atuação dos parâmetros de ensaio, apresentando uma solução matemática capaz de descrever tal fato de forma coerente com as leis da física.

A Fig. 2.1 mostra um esquema representativo do comportamento mecânico de sólidos e fluidos. Em DMTA a linearidade entre tensão x deformação deve ser constante, mas a relação entre tensão x velocidade de deformação não é constante, diferente do que está demonstrado na Fig. 2.1, onde dx/dy representa a velocidade.

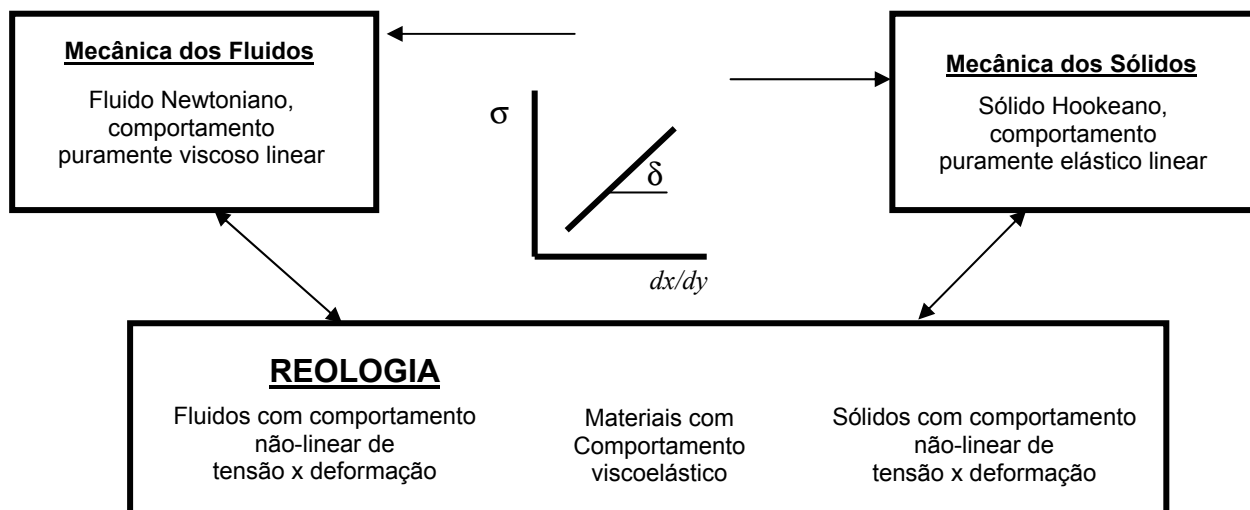


Figura 2.1 - Esquema representativo do comportamento reológico dos materiais.

Em medidas de DMTA as deformações por ciclo (inerentes à força dinâmica) são muito pequenas. Mas, levando em conta a escala de tempo e a variação de temperatura em que o ensaio é realizado, observa-se uma grande variação em E' , na amplitude de deformação dinâmica e na deformação linear (ΔS), logo os efeitos de fluxo deverão ser considerados. Nos experimentos descritos neste trabalho, a amplitude de deformação chega a 5000%, $\tan\delta$ varia 1000%, E' 99,75%, e a deformação permanente (ΔS) em 10%. A Fig. 2.2 ilustra uma amostra no estágio inicial do ensaio de DMTA ($T = -100^\circ\text{C}$) e final ($T = 10^\circ\text{C}$), a qual encontra-se deformada em decorrência da força aplicada sobre a mesma. Os resultados fornecidos pelo equipamento permitem visualizar as transições de fase ocorridas durante o experimento.

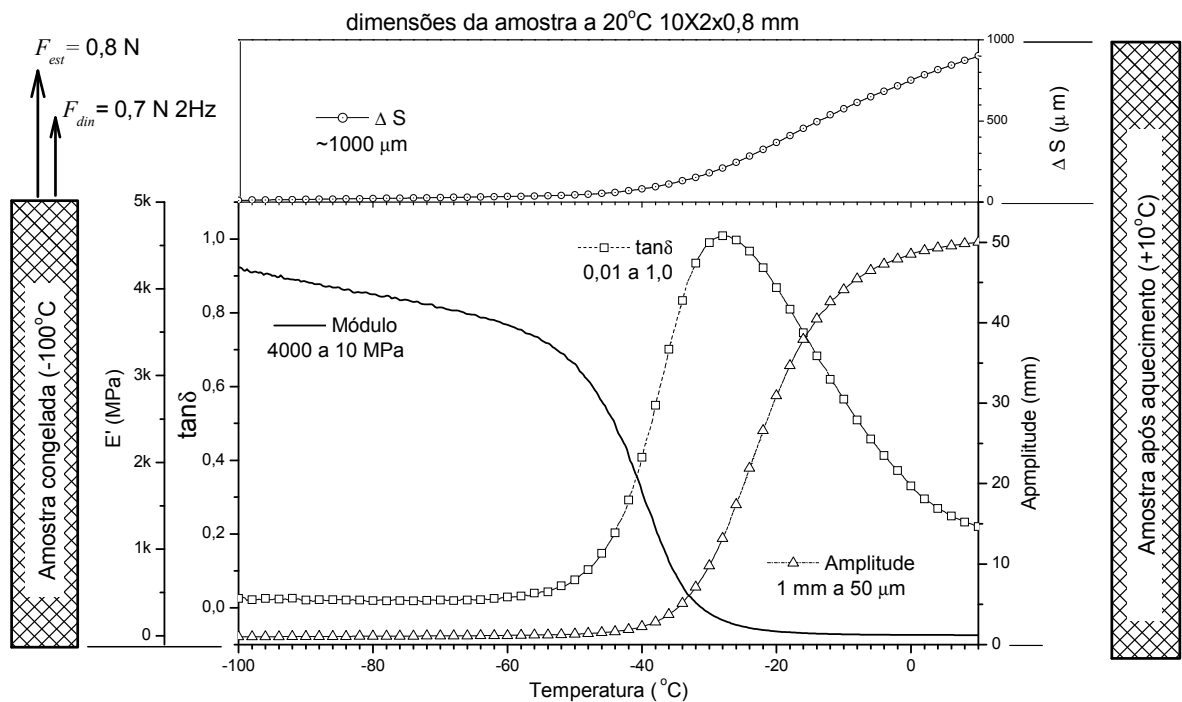


Figura 2.2 - Figura representativa da variação dos parâmetros viscoelásticos durante o ensaio de DMTA de uma amostra de NBR.

2.2 QUANTO À TAXA DE AQUECIMENTO DO EXPERIMENTO

A mobilidade molecular de sólidos poliméricos depende da temperatura. A temperaturas próximas do zero absoluto estes têm muito pouca energia térmica, logo as cadeias moleculares estarão estáticas. Com o aumento da temperatura, a energia térmica é dividida por todos os possíveis modos de movimento molecular [17].

A mobilidade molecular está relacionada diretamente com o aumento de temperatura. Durante o aquecimento do material, ao atingir uma transição de fase modificam-se os graus de liberdade (podendo aumentar no caso de uma relaxação ou diminuir no caso de uma recristalização).

O aumento da taxa de aquecimento tende a deslocar os picos relativos a transição de fase para temperaturas maiores e variar a intensidade de $\tan\delta$, conforme relatado previamente [18-20]. O deslocamento é justificado pela baixa condutividade térmica dos polímeros, logo, a temperatura no interior da amostra será diferente da temperatura externa da amostra, a qual é indicada pelo termopar do equipamento. Mas, as variações na intensidade de $\tan\delta$ não são

comentadas até o presente. Uma possível explicação apresentada neste trabalho é descrita em termos do aumento do número de graus de liberdade. Quanto maior a taxa de aquecimento maior a energia térmica do sistema num determinado instante, logo a taxa que as moléculas irão adquirir mobilidade será também mais elevada, (taxa em que novos graus de liberdade são atingidos na amostra). Durante a transição de fase a energia fornecida ao sistema (energia térmica) será equipartida entre estes novos graus de liberdade implicando na redução da velocidade do movimento, ficando assim caracterizado o efeito de frenagem, o qual é evidenciado pelo aumento na intensidade do pico na curva de $\tan\delta$.

A solução matemática relativa aos modelos clássicos de mola e pistão que relatam o comportamento termomecânico dos polímeros não prevêem a dependência dos parâmetros viscoelásticos com a taxa de aquecimento. O aumento na intensidade de $\tan\delta$ com o aumento da taxa de aquecimento é atribuído ao aumento da viscosidade [25]. Mas, com o aumento da temperatura há um aumento do volume livre no interior da amostra, portanto, observa-se a incoerência desta interpretação.

2.3 QUANTO À CORRELAÇÃO ENTRE A ENERGIA DISSIPADA E A $\tan\delta$.

O ganho de novos graus de liberdade mediante o aumento de temperatura pode ser comparado a um pêndulo, conforme representado na Fig. 2.3.

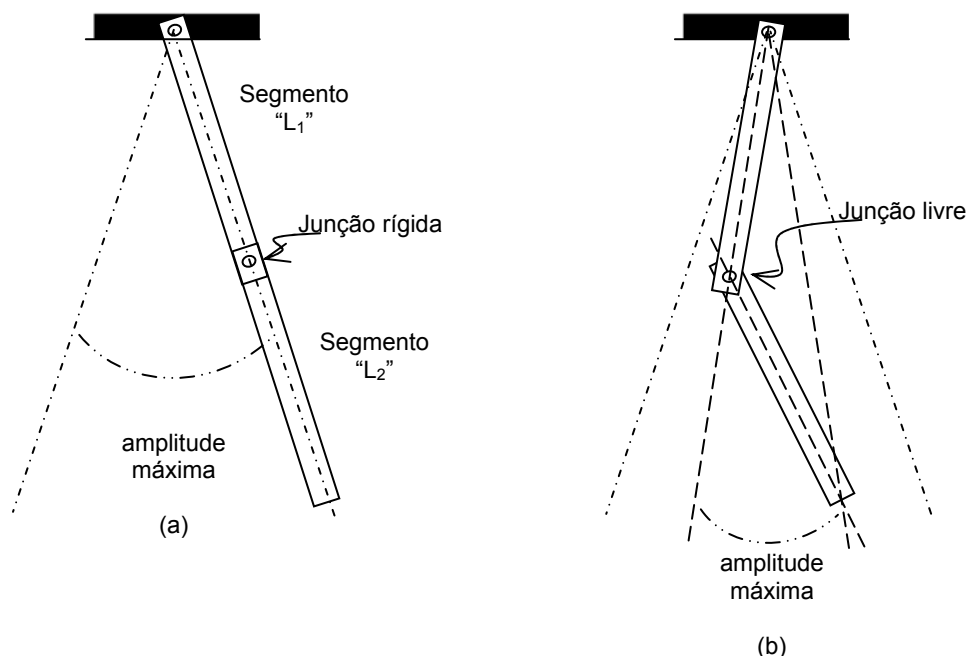


Figura 2.3 - (a) Pêndulo duplo com junção rígida. (b) Pêndulo duplo com junção livre.

O pêndulo (a) representa uma molécula polimérica a uma dada temperatura oscilando em determinada amplitude, onde a junção rígida representa o polímero antes da transição de fase. Se a junção for afrouxada, processo equivalente à transição de fase no polímero, a amplitude de vibração do pêndulo será menor, conforme mostrado em (b), pois a energia total imputada ao sistema para que este oscilasse foi dividida entre as duas partes, da mesma forma que a energia térmica fornecida ao polímero, a qual é equipartida entre os novos graus de liberdade. Cada parte do pêndulo oscila de modo independente e fora de fase. Observa-se na Fig. 2.3 b) que a amplitude total do movimento do pêndulo será menor; e do mesmo modo comporta-se o movimento molecular do polímero durante a transição, ocorrendo o processo de frenagem, conforme explicado no item 2.2.

Elementos que promovam o amortecimento de sistemas mecânicos são muito utilizados no âmbito da engenharia. Sabe-se que a estabilização das vibrações dinâmicas é atingida adicionando ao sistema graus de liberdade com suficientemente pequena dissipação, os quais deverão atuar distanciados do ponto de ressonância de resposta de amplitude [21]. Estes são elementos inerciais que criam um subsistema comportando-se como atenuador de oscilações mecânicas.

Conforme interpretação proposta neste trabalho, o pico de $\tan\delta$ pode ser atribuído à inserção de elementos inerciais, e a dissipação friccional (viscosidade) tem pouca contribuição para o aumento de $\tan\delta$.

2.4 QUANTO ÀS DIVERGÊNCIAS NA INTERPRETAÇÃO DE RESULTADOS OBTIDOS PELAS TÉCNICAS DE DMTA E DSC

As técnicas de DMTA e DSC são amplamente utilizadas para a caracterização térmica dos polímeros. Mediante variação de temperatura, ambas as técnicas permitem a verificação das transições de fase destes materiais, como por exemplo, a transição vítrea (T_g). A transição vítrea dos polímeros é causada pela variação na mobilidade molecular das cadeias, estando compreendida entre 30 a 50 ligações, num movimento cooperativo [22]. Nesta temperatura, importantes variáveis termodinâmicas sofrem uma mudança abrupta, tal como o calor específico, o qual pode ser medido pela técnica de DSC. Conforme proposto neste trabalho, esta variação decorre da equipartição de energia entre os novos graus de liberdade adquiridos nesta temperatura, sendo necessária uma maior energia para elevar a temperatura, ocorrendo então um processo endotérmico. Um aumento de volume acompanha a transição, e, elevando-se a temperatura, a taxa de expansão volumétrica é acrescida.

Em DMTA a variação em $\tan\delta$ tem sido atribuída à variação da dissipação de energia na forma de calor, a qual é resultante da fricção viscosa [25]. Viscosidade é a propriedade de um fluido responsável pela resistência ao cisalhamento. De acordo com a Lei de Newton é estabelecido que para uma dada velocidade de deformação angular de um fluido, a tensão de cisalhamento é diretamente proporcional à viscosidade. A viscosidade é originada pela coesão molecular, e como esta reduz com o aumento da temperatura, a viscosidade segue o mesmo comportamento [23]. Entretanto, a aplicação dos modelos mecânicos constituídos de mola e êmbolo levam a conclusão que a viscosidade deveria aumentar com o aumento da temperatura [24], a qual obviamente é incoerente com a teoria básica apresentada neste trabalho. Levando em conta que a localização de T_g apresentada pelas técnicas de DMTA e DSC é a mesma, esta deveria ser explicada pelo mesmo fenômeno molecular.

Um dos objetivos deste trabalho é conciliar estas divergências mediante a abordagem proposta neste trabalho, em concordância com as leis da mecânica clássica.

2.5 QUANTO À INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS PELOS ENSAIOS MECÂNICOS

Conforme comentado anteriormente, o comportamento dos polímeros depende de diversos fatores tais como: composição química, temperatura, força aplicada, velocidade de aplicação do esforço, taxa de aquecimento, etc., logo, as variáveis de ensaio irão interferir no comportamento mecânico dos materiais.

Devido ao comportamento viscoelástico, os polímeros apresentam uma variação temporal de resposta aos estímulos mecânicos [7].

Analisando a tabela 3.1 observa-se que as velocidades de cada ensaio necessitam ser discriminadas para fins de comparação de resultados obtidos com a mesma técnica. Os resultados obtidos decorrem de variáveis externas, e não podem ser ditos como valores intrínsecos do material analisado. Mediante estas implicações, os resultados experimentais obtidos pelas diversas técnicas ficam impossibilitados de qualquer comparação quantitativa.

A abordagem proposta neste trabalho deixa explícita a contribuição de cada uma destas variáveis na resposta final, para isto é necessário mudar a forma de interpretação possibilitando a obtenção de resultados capazes de definir as propriedades intrínsecas de cada material.

Os métodos de caracterização mecânica relacionam a deformação produzida em um material com relação à intensidade da tensão aplicada. A dependência temporal da resposta em deformação é que permite avaliar as características associadas ao mecanismo de variação de velocidade de resposta. Tais características são refletidas de forma inercial associada à configuração, conformação, densidade, interação interna e viscosidade [6].

Na tabela 2.1 são mostrados os tipos de ensaios comumente usados que avaliam: a tensão para deformação em velocidade constante (tensão x deformação); a força para manter uma deformação permanente (relaxação de

tensão); energia para ruptura do material com deformação reduzida (impacto); deformação sob tensão constante (fluência e dureza) e a tensão e tempo de resposta com velocidade variável (ensaio dinâmico). A característica comum a estes ensaios é a resistência que o material oferece para alterar o estado de movimento. Conforme observado, estes ensaios são realizados com diferentes velocidades de deformação, fato que justifica a impossibilidade de comparação de resultados experimentais, tendo em vista que estes são dependentes de parâmetros de ensaio.

A uniformização do entendimento da atuação dos parâmetros de ensaio na resposta obtida visa uniformizar a interpretação do fenômeno físico ocorrido durante o ensaio, pois apesar dos estímulos mecânicos atuarem de forma diferenciada, o processo físico ocorrido durante um ensaio mecânico é o mesmo, isto é, a deformação, a qual se caracteriza pelo deslocamento cooperativo molecular. O comportamento dependente do tempo, o qual é característico dos materiais poliméricos conforme definido pela literatura [7], será interpretado como a inércia do sistema, seja esta decorrente da resistência oferecida ao processo de deformação ou do restabelecimento da forma inicial depois de cessado o esforço.

Tabela 2.1- Ensaio mecânicos realizados em materiais poliméricos.

Ensaio	Modo de aplicação da força	observações	Velocidade de deformação
<i>Tensão-deformação</i>	tração	Norma ASTM D638M – Determinação do Módulo de elasticidade, percentual de alongação, tensões características.	Constante no intervalo de 5 – 500mm/min
<i>Dinâmico-mecânico</i>	tração	Norma ASTM D5026 Determinação de propriedades viscoelásticas com a temperatura e/ou frequência.	variável 0,01% ~ 2×10^{-6} m/s 1Hz ~ 2×10^{-4} m/s 100 Hz ~ 2×10^{-2} m/s
<i>Dureza</i>	compressão	Norma ASTM D2583 – shore A – 1Kg - shore D – 5Kg - Determinação da profundidade de penetração da ponta de prova.	variável ~ $5/6 \times 10^{-6}$ m/s
<i>Fluência</i>	Tração	Norma ASTM D2990 – Medida da deformação sob carregamento constante durante período mínimo de 1000horas. Ex.: Corpo-de-prova tipo I 100% alongação em 1000h *	* $1/36 \times 10^{-6}$ m/s
<i>Impacto</i>	Cisalhamento	Norma ASTM D 4272	~ 0
<i>Relaxação de tensão</i>	tração	Norma ASTM D2838	0

2.6 CONSIDERAÇÕES QUANTO AO MODELO MECÂNICO UTILIZADO PARA REPRESENTAR O COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICO

O comportamento viscoelástico dos polímeros é representado por um sistema de mola elástica e êmbolo viscoso (modelos de Maxwell, Voight e variações) [1, 6-8]. De acordo com a observação realizada neste trabalho, em todos estes modelos mecânicos considera-se que o sistema encontra-se alinhado com a direção de aplicação da força externa, mas no caso de materiais poliméricos as cadeias encontram-se dispostas aleatoriamente, e, à medida que um esforço de tração é aplicado, estas tendem a se orientar. A energia mecânica fornecida ao sistema é consumida no alinhamento molecular.

Após orientação das cadeias poliméricas, ao aplicar uma força externa, a resistência oferecida pelas cadeias à deformação pode ser representada pela constante elástica da mola, e a energia dissipada devido ao deslocamento relativo entre as moléculas pode ser caracterizada pelo êmbolo. A resistência oferecida para deslocar o êmbolo é descrita em termos de viscosidade e velocidade, conforme a equação $\sigma = \eta d\varepsilon/dt$. Devido ao fato do êmbolo estar abrindo espaço no fluido para seu deslocamento e se colidindo com as partículas do mesmo tem-se o atrito hidrodinâmico. O atrito hidrodinâmico equipara-se ao atrito intermolecular. Para melhor elucidação deste fato considera-se um corpo se movendo em relação às moléculas do meio e ignorando o movimento aleatório destas, num intervalo de tempo Δt , a massa deslocada no meio Δm pode ser calculada pelo volume deslocado vezes a densidade do meio, isto é:

$$\Delta m = \rho \Delta V = \rho A v \Delta t \quad (2.1)$$

sendo v velocidade de ensaio, V volume, ρ densidade do meio, A seção perpendicular a velocidade [33].

Conforme observado em ensaios de DMTA, a força externa varia senoidalmente exercendo trabalho ora numa direção ora na outra. A interpretação sugerida neste trabalho, é que a resistência oferecida pelo polímero à mudança de direção de aplicação da força resulta na variação de massa (variação inercial) em movimento no sistema. Sendo a aceleração não nula, torna-se impossível a utilização de equações estáticas, tal como a equação 1.10, a qual define o comportamento viscoelástico.

CAPÍTULO III – METODOLOGIA E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 CONSIDERAÇÕES FÍSICAS

Neste item serão abordadas considerações sobre o processo de deformação, as quais fazem parte da contribuição deste trabalho.

Os rearranjos moleculares ocorridos durante o processo de deformação decorrem da energia proveniente do estímulo aplicado, onde parte desta é transformada em energia cinética. Para justificar esta forma de energia estabeleceu-se o conceito de viscosidade imaginária (η''), a qual não se caracteriza por dissipação de energia (ver item 1.7).

A energia externa total fornecida ao sistema poder ser convertida de três formas: uma fração muito pequena é dissipada em decorrência do atrito molecular, outra parte é transformada em energia cinética e o restante armazenada na forma de energia potencial.

Os deslocamentos moleculares provenientes do processo de deformação podem gerar estados de não-equilíbrio termodinâmico, e o restabelecimento do equilíbrio ocorrerá à custa da energia potencial armazenada, a qual será transformada em energia cinética.

Um sistema em equilíbrio (material com forma invariável), na ausência de forças elementares encontra-se em posições também em equilíbrio. Para deslocar qualquer átomo deste material a potência realizada sobre este átomo é igual à taxa temporal da variação da sua energia cinética:

$$P = \frac{dE_{cin.}}{dt} \quad (4.1)$$

A função potencial $V(x)$ com pelo menos um ponto de mínimo, pode ser descrita pela variação de potencial $\Delta V(x)$ e força (F) necessária para reabilitar o deslocamento.

$$F(x) = -\frac{dV(x)}{dx} \quad (4.2)$$

A força é a derivada do potencial em relação à posição, com sinal trocado [26].

As condições necessárias para um ponto de mínimo para uma função permitem descrever este “poço de potencial” por sua curvatura parabólica promovida por pequenas oscilações em torno deste ponto de equilíbrio.

$$F = -\frac{d}{dx}(V_0 + V_2x^2) \quad (3.3)$$

$$F = -2V_2x = -Kx \quad (3.4)$$

sendo equivalente a equação de força para uma mola de constante elástica K , conforme Fig. 3.1.

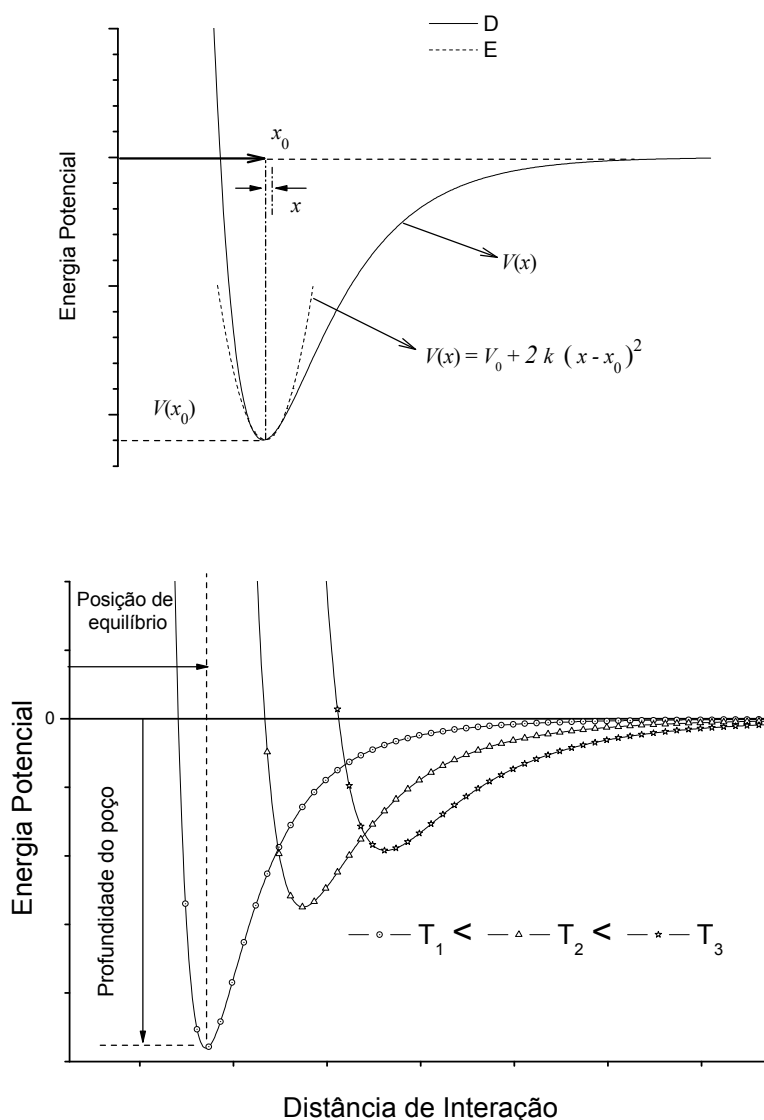


Figura 3.1 – Curvas de energia potencial, e ilustração da dependência com o aumento de temperatura.

De forma geral a equação de movimento é escrita como:

$$\frac{d}{dt}\left(m\frac{dx}{dt}\right) = -\frac{dV(x)}{dx} \quad (3.5)$$

onde m é a massa que está sendo deslocada durante o processo de deformação, e $V(x)$ é a energia potencial restauradora.

$$\frac{d}{dt}\left(m\frac{dx}{dt}\right)dx = -dV(x) \quad (3.6)$$

ou seja, a variação da energia potencial é transformada em energia cinética e vice-versa.

O aquecimento de um material aumenta a energia total do sistema deslocando o ponto de equilíbrio, resultando na expansão volumétrica alterando a curvatura do poço de potencial. Esse entendimento demonstra a dependência do comportamento elástico com a temperatura (T) ou $K = K(T)$. Utilizando-se do equacionamento proposto neste trabalho, verifica-se que a constante de mola poderá ser utilizada como escala termométrica.

O perfil do poço de potencial de cada material é caracterizado pela distância interatômica [33] (para polímeros pode-se considerar a distância entre os átomos da cadeia principal), isto é o K do material.

Conforme observado neste trabalho, devido à condição de linearidade exigida em ensaios de DMTA, a amplitude de deformação dinâmica é inferior a 1% de deformação, portanto neste caso não há alteração no perfil do poço de potencial. A força estática pode promover deformação permanente devido ao deslizamento entre cadeias, mas não haverá mudanças no perfil do poço de potencial. Mas, o aquecimento promoverá o alargamento do poço de potencial bem como o deslocamento do ponto de equilíbrio para maiores temperaturas, conforme mostrado na Fig. 3.1. Sob aquecimento, durante uma transição de fase de 2ª ordem há uma redução na profundidade do poço de potencial sem alterar a forma da curva, mas transições de 1ª ordem acarretam em mudanças na forma da curva do poço de potencial.

De acordo com a proposta apresentada neste trabalho, ao comparar o

mesmo tipo de material com diferentes massas moleculares, estes deverão apresentar o mesmo perfil de poço de potencial, pois tratando-se de moléculas iguais o K não irá variar. Portanto, variáveis de ensaio também não deverão variar o K . A quantificação do K através dos resultados experimentais obtidos por DMTA pode ser feita mediante utilização das equações matemáticas desenvolvidas nesta tese, as quais devem permitir o ajuste das curvas de E' , E'' e $\tan\delta$.

3.2 DESCRIÇÃO FENOMENOLÓGICA

O sistema físico tomado como referência para o desenvolvimento matemático do processo de deformação por esforço de tração para um material polimérico será baseado no “affine model”. Neste modelo os segmentos componentes da rede são tratados como identidades independentes no processo de deformação, sendo que estes se deformam na mesma proporção e da mesma forma [27], desde que o volume amostrado seja representativo do material em estudo.

Os comentários a seguir fazem parte da interpretação sugerida neste trabalho para caracterizar o comportamento viscoelástico.

A tensão aplicada move os pontos de entrecruzamento para novas posições alterando a distância entre eles nas direções longitudinal e transversal em relação à força aplicada. Esta nova configuração intensificará a anisotropia do material.

O deslocamento de cada segmento de cadeia depende da interação deste com a vizinhança, isto é, do movimento cooperativo molecular, e da própria massa da cadeia. À medida que o estiramento ocorre este é dificultado, pois, o efeito de arraste das moléculas proporciona uma progressiva incorporação da vizinhança (aglomeração de cadeias) ao movimento. Logo, a massa arrastada tende a aumentar progressivamente. Se o material for novamente submetido a uma sollicitação mecânica, a diferença de comportamento em cada direção será maior. O movimento das cadeias é impedido por barreiras impostas por entrecruzamentos físicos e químicos.

Considerando que a estrutura molecular polimérica é caracterizada por um grau médio de emaranhamentos (ou entrecruzamentos), pode-se dizer que após

ter atingido o estiramento máximo sem que haja o rompimento de cadeias, nem todas as moléculas estarão alinhadas em decorrência da barreira criada pela própria estrutura, isto é, algumas moléculas se encontrarão totalmente estiradas e outras não, conforme ilustrado na Fig.4.2.

Na Fig. 4.3 estão representadas as componentes das forças atuantes entre cada ponto de entrecruzamento quando submetidos a uma força externa. Pode-se observar que na direção longitudinal ocorreu um acréscimo da componente nesta direção, enquanto que na direção transversal a componente foi reduzida. Na direção longitudinal os segmentos de cadeia encontram-se mais estirados que na transversal, logo a deformação na direção longitudinal será menos favorecida que na transversal.

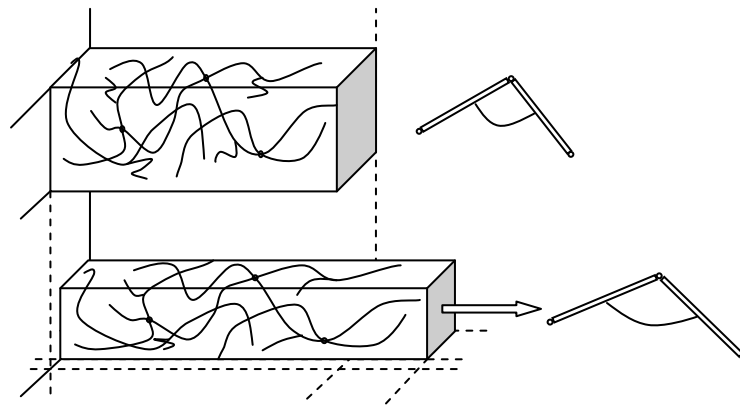


Figura 3.2 - Representação da estrutura molecular de um polímero amorfo no estado anterior e posterior ao estiramento. Encontram-se ilustradas as variações dos braços de alavanca.

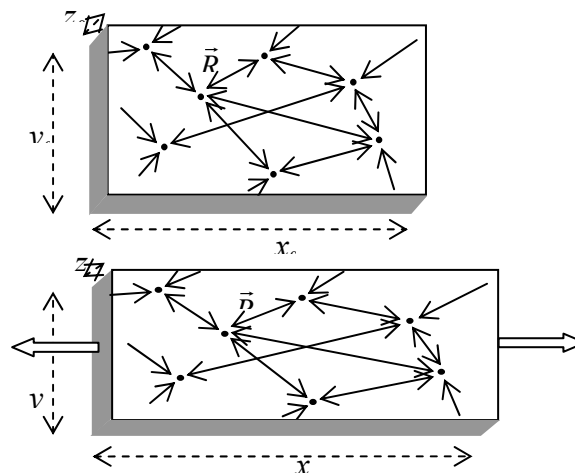


Figura 3.3 – Ilustração de cadeias poliméricas, mostrando as junções ou ligações cruzadas entre cadeias, representada pelo vetor \vec{R}_0 no estado não deformado e \vec{R} após a deformação.

Mediante considerações feitas anteriormente, a evolução do deslocamento das cadeias constituintes de um sólido polimérico submetido a um esforço de tensão de tração é nitidamente expressa pelo conceito de inércia, a qual se define da seguinte forma: “propriedade da matéria que pode ser entendida como sendo a dificuldade de se modificar o estado de movimento de um corpo em relação a um referencial inercial”.

A crescente dificuldade em deformar um material sob esforço mecânico decorre do acréscimo da massa em movimento, isto é, há um aumento na inércia. A taxa que ocorre esta variação provém da configuração e da conformação molecular. Considerando a configuração molecular uma característica invariável neste estágio, a barreira encontrada para a deformação poderá ser vencida através da energia fornecida ao sistema (mecânica ou térmica), estando diretamente relacionada à conformação.

Nas considerações feitas anteriormente, assume-se que a cadeia esteja esticada entre os pontos de ancoramento e sob esforço de tração todo volume da amostra estará experimentando a mesma tensão. Mas, na estrutura molecular polimérica as cadeias encontram-se enoveladas ao acaso, onde o empacotamento decorre da natureza química, da arquitetura e da taxa de resfriamento (volume livre, tensão interna, quantidade de material amorfo e cristalino), portanto nem todas as moléculas experimentam a mesma tensão num determinado tempo.

Em DMTA, a amostra é simultaneamente submetida ao aquecimento e à tensão mecânica. O calor fornecido ao sistema tende a aumentar a energia cinética das moléculas, tornando-as mais “soltas”, e ao passar por uma transição de fase isto se intensifica, logo a rigidez da molécula é reduzida. A propagação da tensão decorrente da tração aplicada não terá eficácia até que a molécula seja totalmente estendida, e deste modo possa propagar a tensão para a vizinhança promovendo então o arraste molecular. Neste estágio, a deformação do material será crescentemente dificultada devido às cadeias que vão se incorporando ao arraste.

A resistência que a amostra oferece ao deslocamento do transdutor pode ser comparada ao movimento translacional de uma esfera no interior de um fluido, o qual exerce uma frenagem sobre a mesma. Landau e Lifshitz [28] equacionaram tal movimento e mostraram que a força que o fluido exerce sobre a esfera é

composta por uma força inercial devido ao potencial de fluxo para a passagem da esfera, e uma segunda que dá o limite da força dissipativa (Lei de Stokes).

Outros estudos descrevendo as ações hidrodinâmicas exercidas por um fluido em movimento sobre uma estrutura - vibrações induzidas por vortex – equacionam este problema como um oscilador linear onde é considerado o efeito inercial do fluido, [29-31], onde a massa do oscilador é a soma da massa da estrutura em movimento e a massa do fluido adicionado devido seu deslocamento. O termo de amortecimento do oscilador linear é a soma dos efeitos de dissipação viscosa e da massa do fluido adicionado. Este enfoque trata o problema de maneira similar a 2ª lei de Newton, incluindo a massa do fluido deslocada como parte do oscilador, tornando um problema de massa variável, como proposto neste trabalho e coerente com a solução encontrada por Landau e Lifshitz [28].

A resposta da amostra mediante solicitação mecânica é caracterizada pela geometria conformacional das moléculas poliméricas, a qual se modificará durante o ensaio implicando variação inercial. A força de frenagem dependente da massa adicionada, sendo descrita como uma componente fora de fase com o deslocamento do oscilador linear, e tomada como condição de linearidade necessária na análise dinâmico-mecânica.

3.3 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

Neste item são descritos os experimentos que demonstram as relações matemáticas entre os parâmetros envolvidos na equação de movimento que descrevem o material em estudo como um sistema mecânico segundo leis físicas.

A análise dinâmico-mecânica, Fig.3.4 possibilita definir o comportamento viscoelástico dos materiais através da aplicação de duas forças, sendo uma estática e outra dinâmica. Cada uma destas forças é controlada por sistemas totalmente independentes.

A componente elástica e a componente viscosa do material são definidas pela análise da resposta a uma força dinâmica, que atua sobre a amostra de acordo com uma ou um conjunto de freqüências pré-estabelecidas a determinadas condições de temperatura.

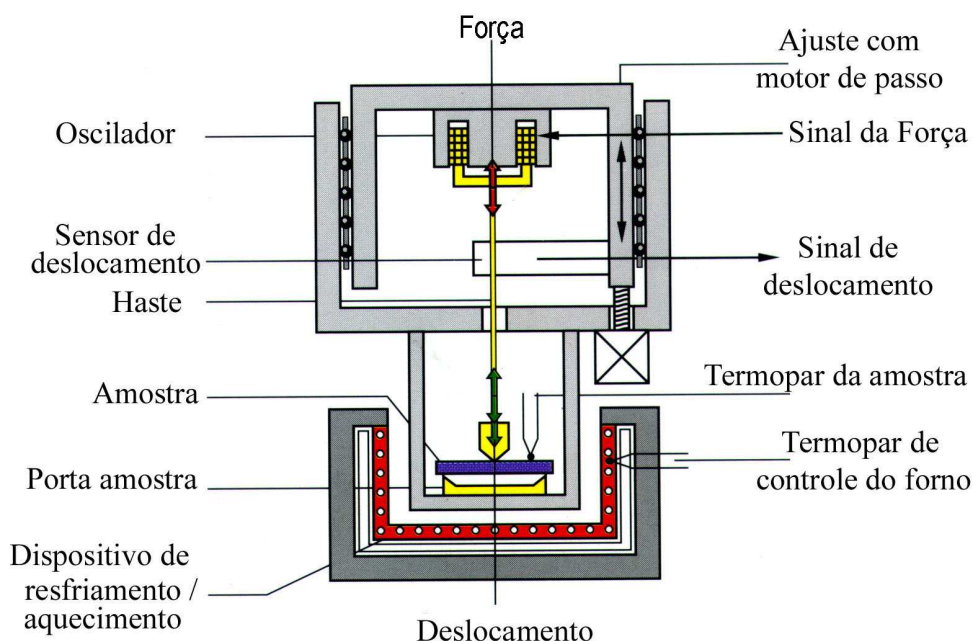


Figura 3.4 - Representação esquemática do equipamento DMA 242C

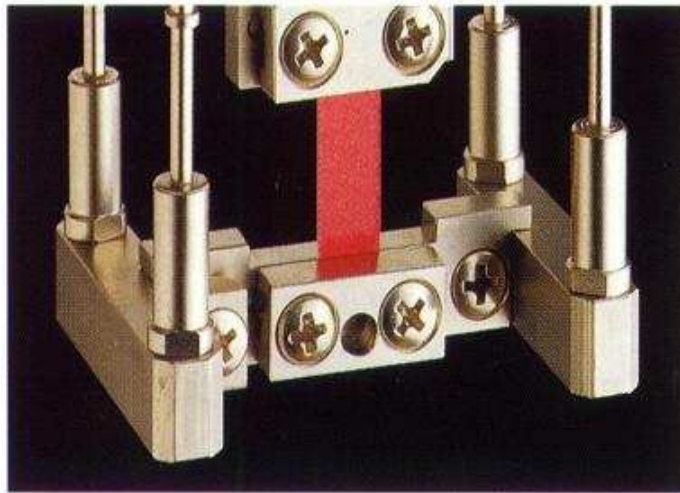


Figura 3.5 - Porta-amostra do DMTA para ensaio de tração.

A solicitação mecânica tende a modificar este estado conformacional, pois sob tração (Fig. 3.5) as cadeias alinham-se na direção do estiramento.

A resposta do material no estágio anterior ao estiramento será caracterizada pelo estado conformacional das moléculas, o qual se modifica no decorrer do ensaio. A forma que ocorre esta modificação é descrita pela variação inercial da deformação da amostra.

Na Fig.3.6 está esquematizado os parâmetros de entrada e saída do equipamento de análise dinâmico-mecânica. A obtenção dos dados experimentais é feita pela comparação entre a curva correspondente ao estímulo imposto e a curva de resposta descrita durante o experimento.

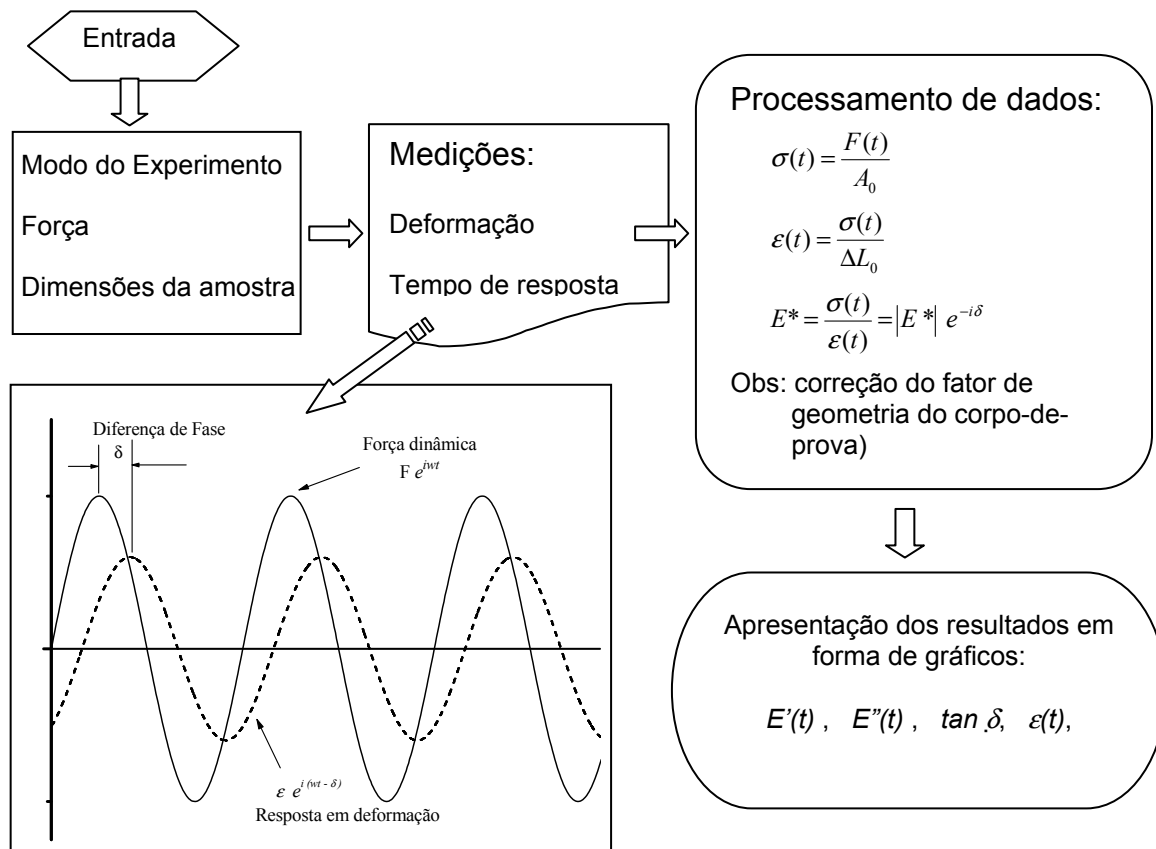


Figura 3.6: Representação esquemática da forma de medição realizada no DMA.

A corrente que passa pelo transdutor do equipamento é equivalente à força aplicada. O equipamento de DMTA é calibrado com uma massa de 29,286mg colocada na ponta de prova. O equipamento aplica várias intensidades de corrente no transdutor em diversas frequências e mede o deslocamento da haste. Como a massa é conhecida, calcula-se a força equivalente. No experimento coloca-se a amostra no porta-amostra e determina a frequência e a força que será aplicada. O equipamento mede a amplitude de deformação e o deslocamento de fase. Portanto, a massa em movimento deverá ser determinada, isto é, o processo inverso da calibração, justificando então a proposta de interpretação apresentada neste trabalho.

Na Fig.3.7 está apresentado o conceito discutido até agora, onde os emaranhamentos/ligações cruzadas são alinhadas. Este trabalho propõe-se a mostrar como o estiramento torna mais difícil o movimento dos segmentos moleculares devido ao impedimento produzido pelos nós e pela massa que vai se agregando ao movimento devido ao crescente enroscamento das moléculas vizinhas. Esta interpretação considera que a massa dos segmentos de cadeia aumenta constantemente durante o processo de deformação.

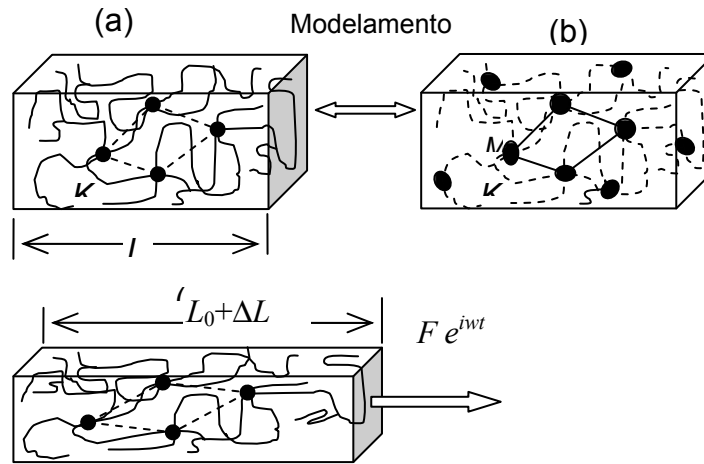


Figura 3.7 - a) Representação da rede molecular de uma amostra polimérica, cujos pontos de entrecruzamento estão evidenciados. b) Representação da incorporação da massa da vizinhança aos pontos de entrecruzamento. Pontos escuros: regiões de entrecruzamento. Linhas tracejadas: massa das cadeias da vizinhança que será adicionada durante o movimento. Regiões estiradas: outras cadeias vizinhas que poderiam ser alinhadas com o aumento da deformação. c) Deformação da rede após estiramento.

O sistema massa-mola Fig. 3.8 ilustra o comportamento da rede polimérica. Durante a deformação o número de elementos de massa que são arrastados aumenta, e ao mesmo tempo as molas se opõe ao movimento de acordo com sua constante elástica. Entretanto a variação inercial resultante do sistema depende da taxa de deformação e da constante elástica da mola.

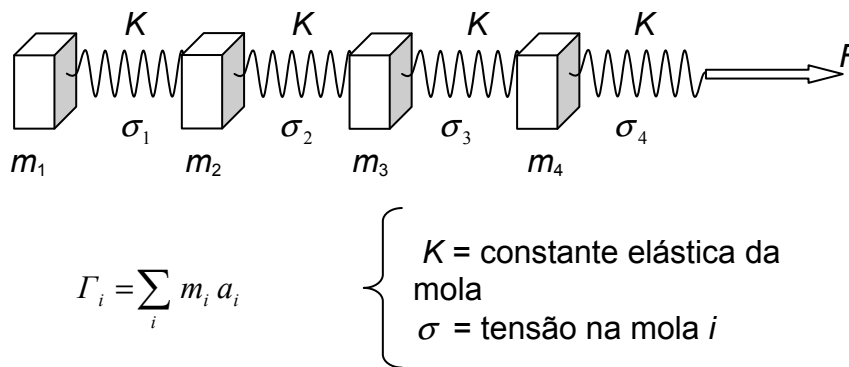


Figura 3.8 - Representação de um sistema composto de massas e molas submetidas a esforço de mecânico.

Levando em conta a similaridade entre os modelos mostrados nas Figs. 3.7 e 3.8, a descrição matemática do comportamento mecânico dos sólidos

poliméricos será baseado em um sistema no qual a inércia varia com a deformação, conforme apresentado a seguir.

3.4 MODELAMENTO MATEMÁTICO

Para que a equação do sistema possa reproduzir a dependência do módulo elástico e da razão de perdas com a deformação $\epsilon(t)$, a taxa de deformação (velocidade) e a taxa de aquecimento, deve-se levar em conta a orientação da estrutura do material.

As cadeias poliméricas encontram-se posicionadas aleatoriamente, e grande parte da energia doada ao sistema na forma de estímulo mecânico é utilizada para o alinhamento das cadeias (torque) o qual varia continuamente com a deformação. O alinhamento é favorecido pelo aumento da temperatura e pela inserção de segmentos flexíveis na cadeia polimérica, facilitando o torque das cadeias.

Portanto, durante o ensaio há uma variação no momento de inércia do sistema $I(t)$. Todos os eventos ocorridos no processo de deformação dos polímeros podem ser descritos pela 2ª lei de Newton:

$$I(t) \frac{d^2 \epsilon(t)}{dt^2} + \frac{dI(t)}{dt} \frac{d\epsilon(t)}{dt} + \eta \frac{d\epsilon(t)}{dt} + k \epsilon(t) = \sigma_0 + \sigma e^{i\omega t} \quad (3.7)$$

O ensaio é obrigatoriamente realizado em regime linear (aplica-se uma força e mede-se a deformação), isto é, o ângulo de fase constante.

O ensaio é realizado em regime linear, portanto a relação entre a força aplicada e a resposta obtida obrigatoriamente estarão de acordo com esta imposição. A resposta referente ao estímulo dinâmico é medida separadamente, (δ e amplitude de deformação). A deformação total da amostra, resultante da força estática e do resíduo de deformação plástica inerente a força dinâmica é representado por ΔS . A Fig.3.7 representa a deformação total da amostra decorrente da tensão estática mais a tensão dinâmica, a qual pode ser descrita matematicamente por:

$$\exp^{-i\delta} = \frac{\left[(k - \omega^2 I(t)) - i\omega \left(\frac{dI(t)}{dt} + \eta \right) \right]}{\left[(k - \omega^2 I(t))^2 + \omega^2 \left(\frac{dI(t)}{dt} + \eta \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (3.14)$$

$$E' = k - \omega^2 I(t) \quad (3.15)$$

$$E'' = \omega \left(\frac{dI(T)}{dT} \frac{dT}{dt} + \eta \right) \quad (3.16)$$

$$\tan \delta = \frac{\omega \left(\frac{dI(t)}{dt} + \eta \right)}{(k - \omega^2 I(t))} = \frac{\omega \left(\frac{dI(T)}{dT} \frac{dT}{dt} + \eta \right)}{(k - \omega^2 I(t))} \quad (3.17)$$

dT/dt corresponde a taxa de aquecimento.

O termo inercial (vetor de inércia) é o produto massa vezes aceleração. A relaxação da massa depende da conformação das cadeias e do emaranhamento molecular, os quais alteram a inércia. Mas, a medida é feita em massa, a qual é substituída por $I(t)$ na equação 3.17.

Em ensaio de tração realizado por DMTA a viscosidade é praticamente nula, pois não há tensão de cisalhamento, condição para que haja viscosidade conforme definido no item 1.1. Desconsiderando o efeito da viscosidade, a inércia oferecida pelo sistema à deformação $I(t)$ pode ser descrita pela massa em movimento variando de M_1 para M_2 , portanto:

$$\int_{M_1}^{M_2} dI = \frac{1}{\beta\omega} \int_{T_1}^{T_2} E'' dT \quad (3.18)$$

onde β é taxa de aquecimento.

Levando em conta as dimensões da amostra, volume (V) e comprimento (L), e usando os dados de módulo na forma como é expresso pela teoria da

elasticidade, isto é, $\sigma = E\varepsilon \equiv \frac{\text{Força}}{\text{Área}} = E \frac{\Delta L}{L}$ tem-se:

$$\frac{\Delta M}{V} = \frac{L^2}{V} \left(\frac{1}{\beta\omega} \int_{T_1}^{T_2} E'' dT \right) \quad (3.19)$$

dM é a variação da massa em movimento em cada ponto experimental. Durante todo o experimento tem-se a variação total da massa em movimento no intervalo de temperatura considerado.

A Figura 3.9 representa a equação 3.17 em diagrama fasor.

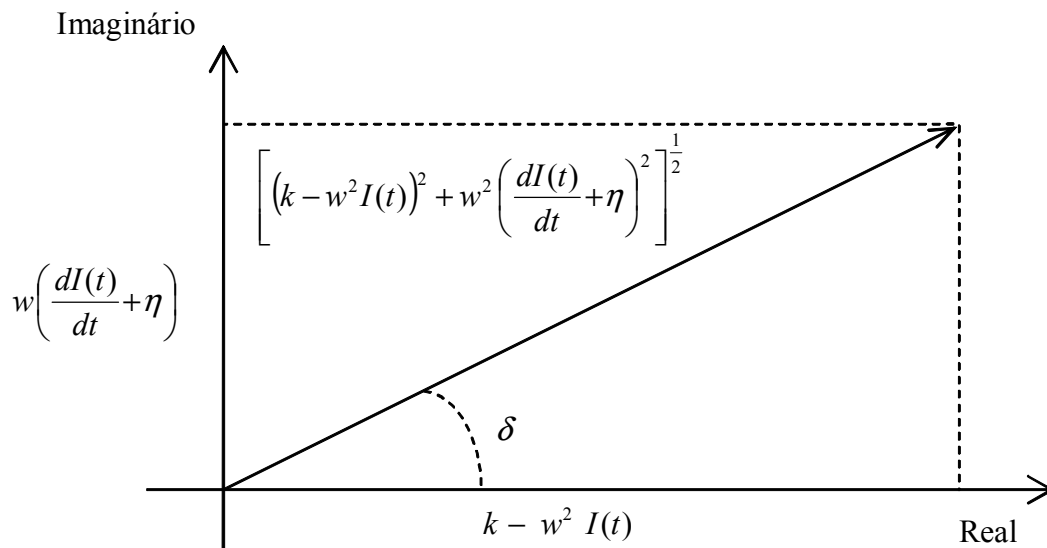


Figura 3.9 - Diagrama fasor do módulo complexo $E^* = E' + E''$ e do ângulo de fase,

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

3.5 MATERIAIS E MÉTODOS

Para validar experimentalmente as equações desenvolvidas neste trabalho (equações 4.8, 4.9 e 4.10) de modo a descartar qualquer variação inerente a amostra ou a colocação desta no porta-amostra, optou-se por analisar a borracha nitrílica (NBR). Tal material apresenta uma Tg abaixo da temperatura ambiente, portanto se este for analisado numa faixa de temperatura abaixo da temperatura ambiente, não haverá modificações na história térmica do material, possibilitando realizar vários ensaios com a mesma amostra sem tirá-la do porta-amostra variando apenas as condições de ensaio, freqüência e taxa de aquecimento.

A tabela 3.1 apresenta a composição química da NBR ensaiada.

Tabela 3.1: Composição química da borracha nitrílica

Nome químico	PHR*
Poli acrilonitrila butadieno, teor acrilonitrila 33%.	100,00
1,2 dihidroquinolina polimerizada	1,00
Cera microcristalina	2,50
Óxido de zinco	5,00
Negro de fumo	30,00
Peróxido de dicumila	4,00

* partes por cem de resina

Outra forma de legitimar os argumentos utilizados para o desenvolvimento deste trabalho foi correlacionando resultados obtidos por duas técnicas com princípios de medição distintos, DMTA e DSC. Para tal optou-se pelo poli(éter éter cetona), PEEK, da Victrex-ICI, pois este possui transições de fase bem definidas e distantes em entre si em temperatura, fato que elimina possíveis confusões na distinção dos processos físicos ocorridos com o material.

A fim de estender a discussão quanto à realização do DMTA em outros materiais foi analisado o polietileno entrecruzado (XLPE).

Preparação de amostras

As amostras de NBR foram obtidas pela mistura dos ingredientes em um moinho de rolos e moldados sob carga de 6 ton a 140°C durante 21 min.

As amostras de XLPE foram retiradas diretamente dos cabos de distribuição de energia elétrica. O corte foi feito em um torno de modo que a lâmina de corte circundasse o condutor.

Testes realizados

Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

PEEK: Tensão de tração estática 2.4N/mm^2 , tensão de tração dinâmica 2N/mm^2 ; frequência 10Hz atmosfera do forno: fluxo de nitrogênio 50ml/min.

Borracha nitrílica: Tensão de tração estática 0.25N/mm^2 , tensão de tração dinâmica 0.22N/mm^2 ; atmosfera do forno: fluxo de nitrogênio 50ml/min.

Foram realizados 16 ensaios c/ NBR. Para cada frequência mudou-se a taxa de aquecimento em cada teste, com objetivo de verificar experimentalmente a equação 4.17, conforme tabela a seguir:

XLPE: Tensão estática 1.43N/mm , tensão dinâmica 0.48N/mm^2 ; frequência 50Hz, taxa de aquecimento 2K/min, atmosfera do forno: fluxo de nitrogênio 50ml/min.

Tabela 3.2: Total de ensaios realizados.

Frequência (Hz)	Taxas de aquecimento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)			
	2	3	4	5
0,5	* 1	* 1.5	* 2	* 2.5
1	* 2	* 3	* 4	* 5
2	* 4	* 6	* 8	* 10
3.33	* 6.66	* 9.99	* 13.32	* 16.65

* $\omega\beta$

Todos os ensaios foram realizados mantendo a força estática constante durante todo o experimento, pois, a interpretação proposta neste trabalho exige tal condição.

Tabela 3.3: Condição dos ensaios realizados.

Amplitude de deformação	50 μm	
	Velocidade de ensaio (m/s)	Aceleração (m/s^2)
Frequência (Hz)		
0,5	25	12,5
1	50	50
2	100	200
3,33	166,5	554

Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Material: PEEK; taxa de aquecimento de 3°C/min; atmosfera do forno: fluxo de nitrogênio 20ml/min; massa da amostra: 3,7mg.

CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os modelos mecânicos constituídos de mola e êmbolo viscoso são utilizados para interpretar ensaios de fluência [7, 8], obtendo-se a componente elástica inerente à mola e a viscosidade característica do pistão, sendo esta última um número real puro. Neste sistema a somatória das forças atuantes é nula e a velocidade de deformação constante. Este sistema não pode ser aplicado para explicar o comportamento viscoelástico obtido pela técnica de DMTA, na qual a velocidade não é constante, pois o experimento é realizado em regime dinâmico. Segundo a literatura, para adequar o sistema mecânico ao experimento de DMTA determina-se a viscosidade como um número complexo, conforme descrito no item 1.4. Portanto percebe-se uma discordância na determinação da viscosidade em ensaios de fluência e DMTA.

Em DMTA, com relação à força dinâmica, a deformação está no limite de 0,5%, portanto o deslocamento relativo entre moléculas é praticamente nulo. Considerando que a força viscosa decorre deste deslocamento, esta será muito pequena. Portanto, há pouca dissipação de energia sendo grande parte da energia imputada ao sistema encontrada na forma de energia cinética e energia potencial.

Durante todo o experimento a amostra sofre deformações relativamente elevadas, no caso apresentado esta é da ordem de 10%. Devido à alta massa molecular dos polímeros o material apresenta um alto grau de emaranhamento, portanto, uma amostra sob tração apresenta comportamento similar ao levantamento de um enovelado de cordas preso em uma das extremidades, não havendo deslocamento relativo entre moléculas vizinhas, o qual seria responsável pela dissipação de energia por cisalhamento.

Estas divergências dificultam a interpretação das propriedades dos materiais mediante os resultados obtidos experimentalmente, conforme comentado anteriormente. A influência de parâmetros de ensaio tal como a taxa de aquecimento não é descrita.

De acordo com a equação 3.15, E' corresponde à energia armazenada sendo representada por uma mola, cuja constante elástica (K) varia com a temperatura. De modo geral, com a elevação da temperatura K tende a reduzir, e

ao passar por uma transição de fase, há um decaimento acentuado em K . Mas se ocorrer cristalização, K aumentará. A inércia $I(t)$ oferecida pelo sistema à deformação também influencia E' , a qual diminui com o aumento da temperatura. Estes dois parâmetros [$K(T)$ e $I(T)$] são intrínsecos do material em determinada temperatura não sendo influenciados pelas variáveis de ensaio.

4.1 ESTUDO VARIAÇÃO DA TAXA DE AQUECIMENTO

O deslocamento de E' para maiores temperaturas com o aumento da taxa de aquecimento conforme Fig. 4.2(a), provém do fato do equipamento medir a temperatura externa da amostra, sendo a taxa de aquecimento linear com a diferença de temperatura da amostra e a temperatura externa. Para melhor visualização de E' , a Fig. 4.2(b) apresenta a correção das curvas para que os resultados obtidos possam ser extrapolados para taxa de aquecimento igual a zero, isto é, temperatura interna da amostra igual à temperatura do forno. A correção é feita mediante a linearização do ponto de inflexão da curva de E' conforme Fig. 4.1.

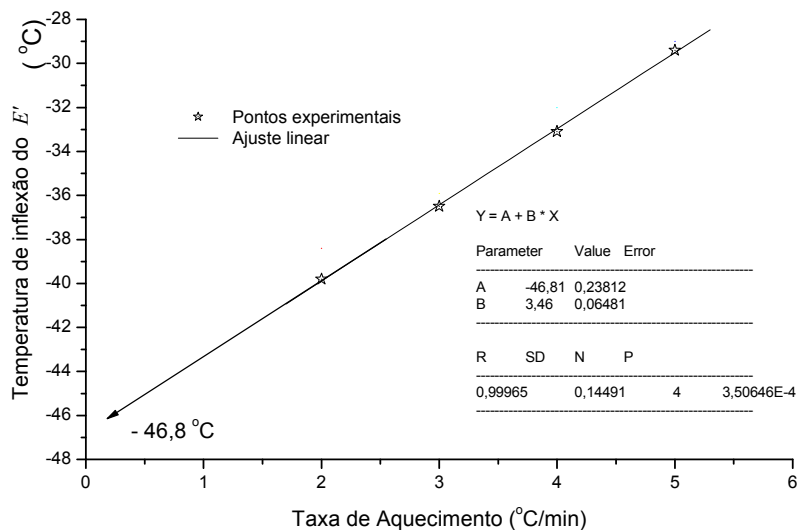


Figura 4.1: Curvas relativas à variação da temperatura de inflexão do E' em função da taxa de aquecimento da amostra de NBR.

A redução no valor de E' com o aumento da taxa de aquecimento em detalhe na Fig. 4.2(b) é inerente ao aumento de temperatura média da amostra.

Quanto maior a taxa de aquecimento, maior será o gradiente de temperatura entre a superfície e o centro da amostra, logo, a temperatura média do material será maior resultando num valor medido para E' menor com o aumento da taxa de aquecimento.

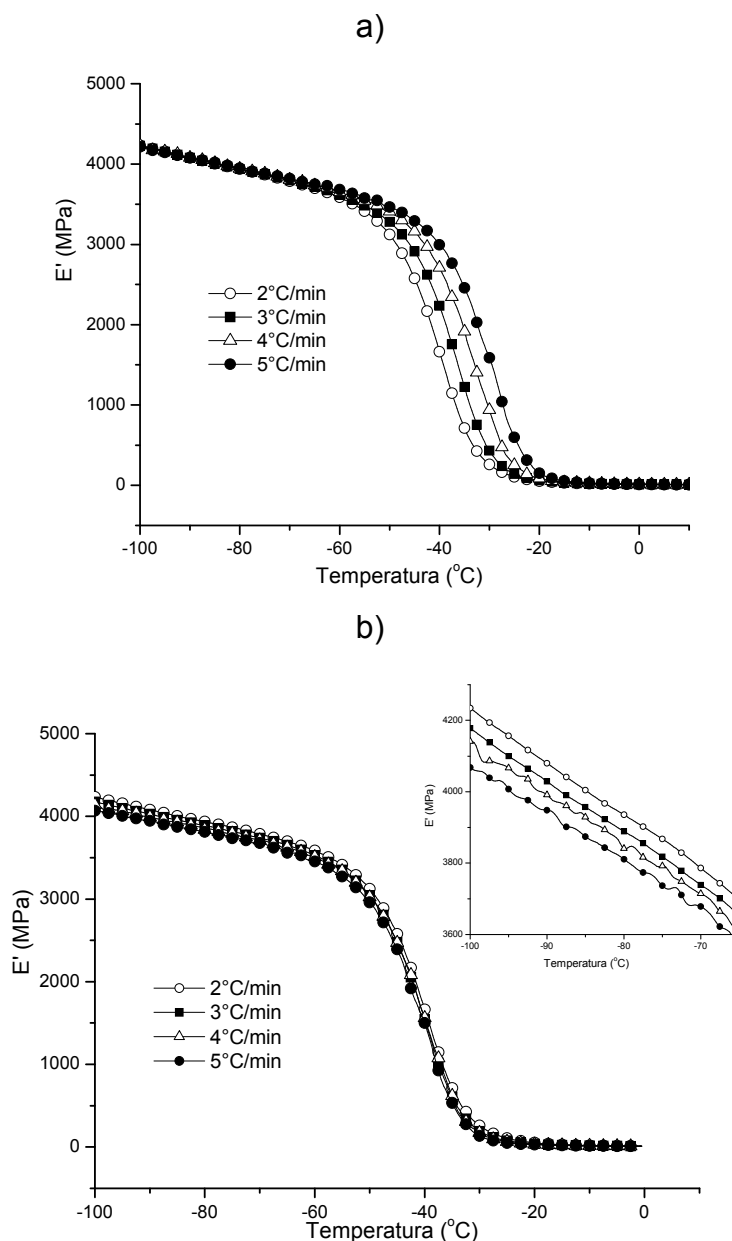


Figura 4.2: a) Curvas do comportamento do módulo de elasticidade medido em função da temperatura em diversas taxas de aquecimento sob frequência de 0.5Hz. b) Curvas do comportamento do módulo de elasticidade medido em função da temperatura em diversas taxas de aquecimento sob frequência de 0.5Hz, deslocadas em temperatura para uma taxa de aquecimento de 0°C/min para a amostra de NBR.

Na Fig.4.3 a influência da taxa de aquecimento é representada pelo módulo elástico, o qual é menor quanto maior a taxa de aquecimento.

À medida que a taxa de aquecimento é reduzida, a diferença de E' entre as diversas taxas de aquecimento será menor. Na Fig. 4.3 é ilustrada a influência da taxa de aquecimento na temperatura média da amostra. A diferença de temperatura entre a superfície e o centro da amostra diminui com a redução da taxa de aquecimento, o valor esperado de E' para uma determinada temperatura deve ser obtido mediante extrapolação para taxa de aquecimento igual a $0^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

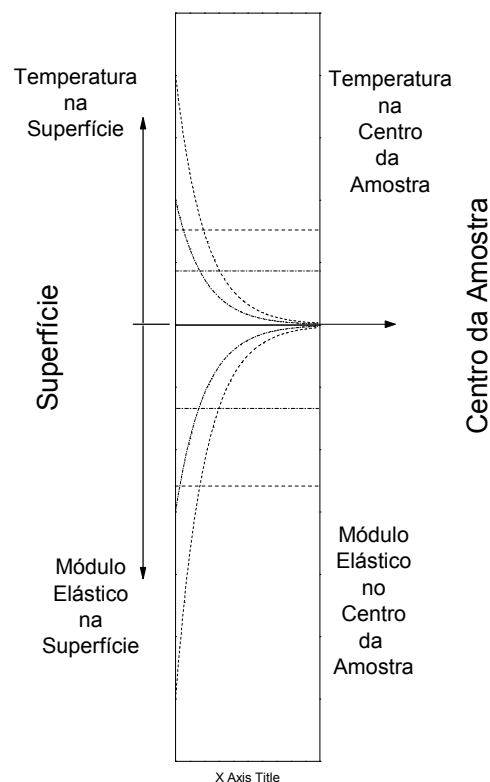


Figura 4.3: Diferentes gradientes de temperatura no interior da amostra oriundos da diversas taxas de aquecimento.

De acordo com a Fig. 4.4 a), o aumento da taxa de aquecimento promove o deslocamento das curvas de $\tan\delta$ para maiores temperaturas e um acréscimo desta durante a T_g . Tal ocorrência é prevista na equação 3.17, na qual observa-se que $\tan\delta$ é diretamente proporcional a taxa de aquecimento. Durante a transição de fase o sistema adquire novos graus de liberdade, e a taxa que isto se sucede aumenta com a taxa de aquecimento. O aumento da taxa de aquecimento intensificará o gradiente de temperatura entre a superfície e o interior da amostra,

portanto a energia térmica experimentada pelo sistema num determinado tempo será maior para taxas de aquecimento maiores. A energia contida no sistema será rateada entre os novos graus de liberdade, e este sofrerá uma desaceleração proveniente desta equipartição entre os mesmos.

Na Fig. 4.4 b) para melhor visualização da variação da intensidade de $\tan\delta$, as curvas foram deslocadas da com o mesmo valor obtido pelo método de construção da Fig.4.2 (b).

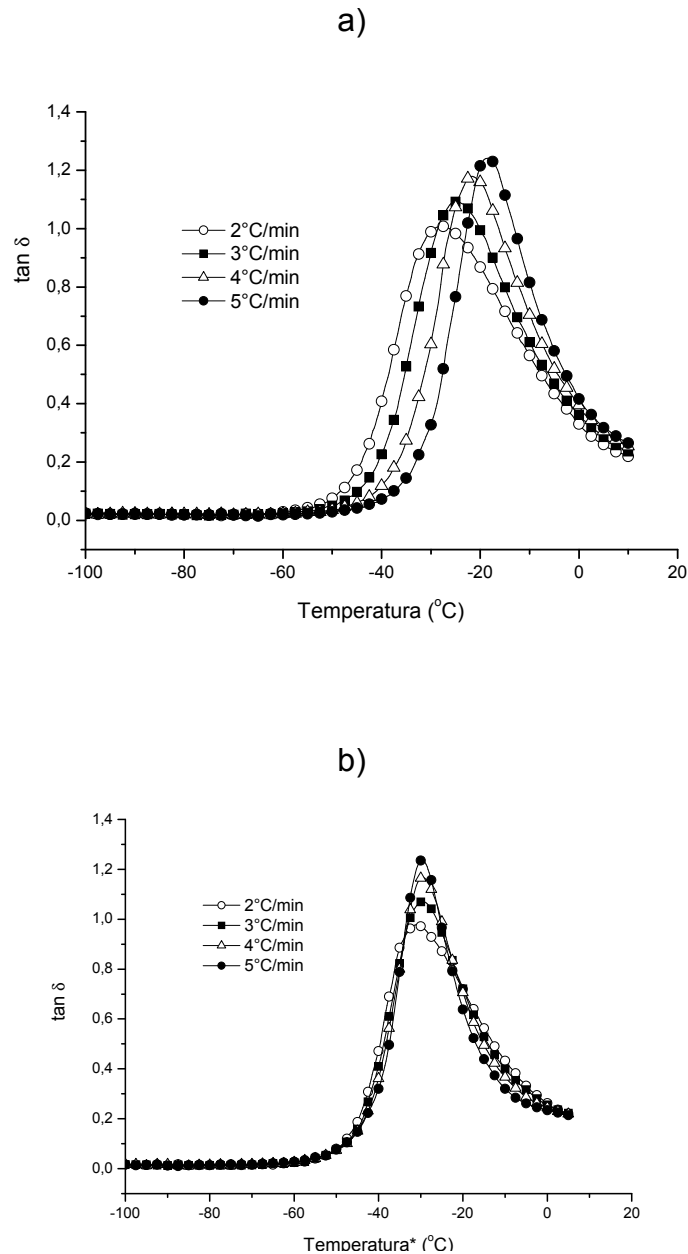


Figura 4.4: a) Curvas do comportamento de $\tan\delta$ em função da temperatura em diversas taxas de aquecimento sob frequência de 0.5Hz. b) Curvas do comportamento de $\tan\delta$ em função da temperatura em diversas taxas de aquecimento sob frequência de 0.5Hz, deslocadas em temperatura para uma taxa de aquecimento de 0°C/min a amostra de NBR.

As curvas apresentadas nas Figs. 4.5 – 4.7 ilustram o método matemático utilizado no tratamento dos dados obtidos experimentalmente (Figs. 4.2 e 4.4), cujos resultados obtidos serão representados na Fig. 4.13.

As etapas deste tratamento são:

- Cálculo do módulo de perdas pela equação 3.16 apresentado na fig. 4.5 para cada taxa de aquecimento;

- A Fig. 4.6 apresenta o comportamento de dM/dT em função da temperatura foi obtido pela aplicação da equação 3.16, observando que o deslocamento de fase é negativo, ou seja, o tempo de atraso na resposta em deformação.

- As variações de massa apresentadas na fig.4.7 foram obtidas utilizando a equação 3.19, sendo a integração numérica das curvas correspondentes a cada taxa de aquecimento da Fig. 4.6.

Os resultados obtidos por este método são apresentados na Fig. 4.13, onde cada ponto apresentado no gráfico corresponde ao resultado da equação 3.19 para cada par (β, ω) – frequência e taxa de aquecimento – da tabela 3.2.

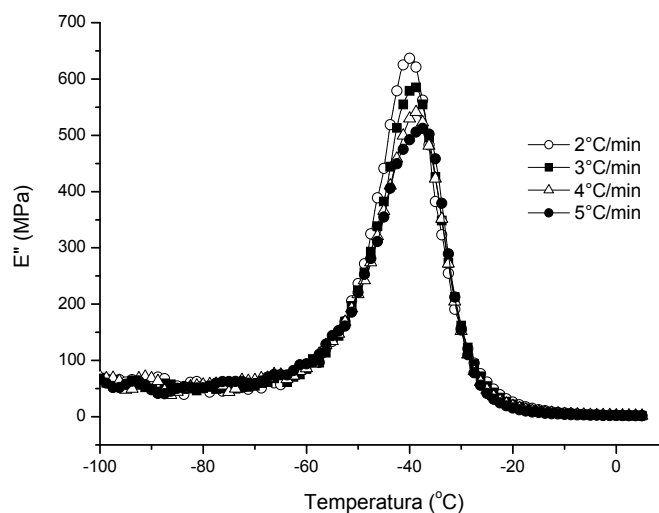


Figura 4.5: Curvas do comportamento do módulo de perdas E'' medido em função da temperatura em diversas taxas de aquecimento sob frequência de 0.5Hz, deslocadas em temperatura para uma taxa de aquecimento de 0°C/min para a amostra de NBR

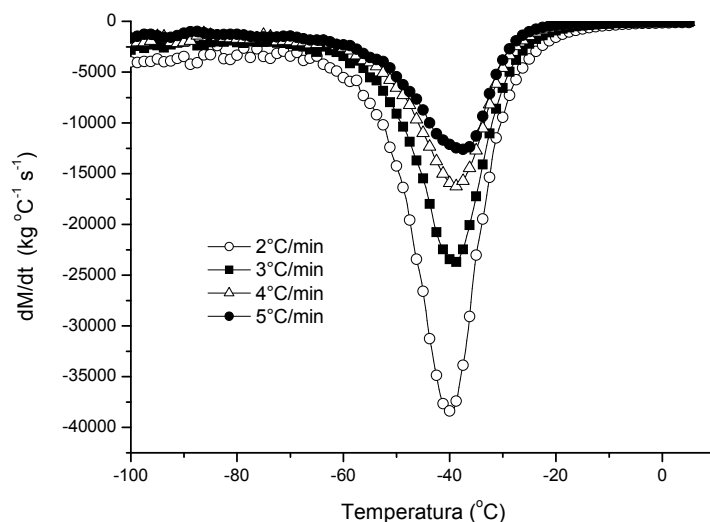


Figura 4.6: Curvas relativas à variação de massa com a temperatura plotadas em função da temperatura em diversas taxas de aquecimento sob freqüência de 0.5Hz, deslocadas em temperatura para uma taxa de aquecimento de 0 $^\circ\text{C}/\text{min}$ para a amostra de NBR.

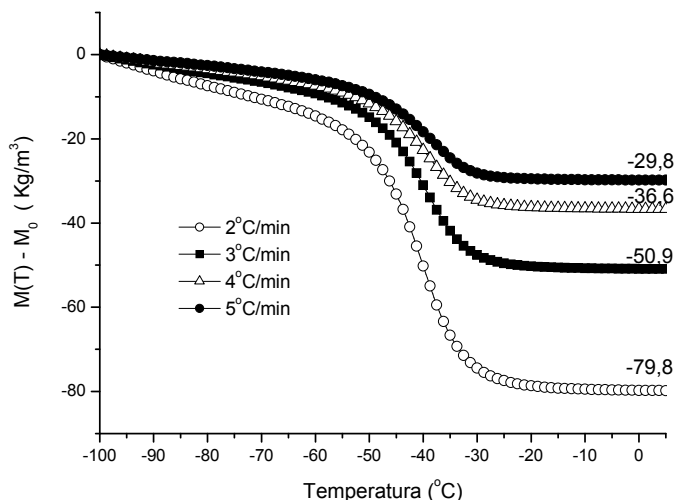
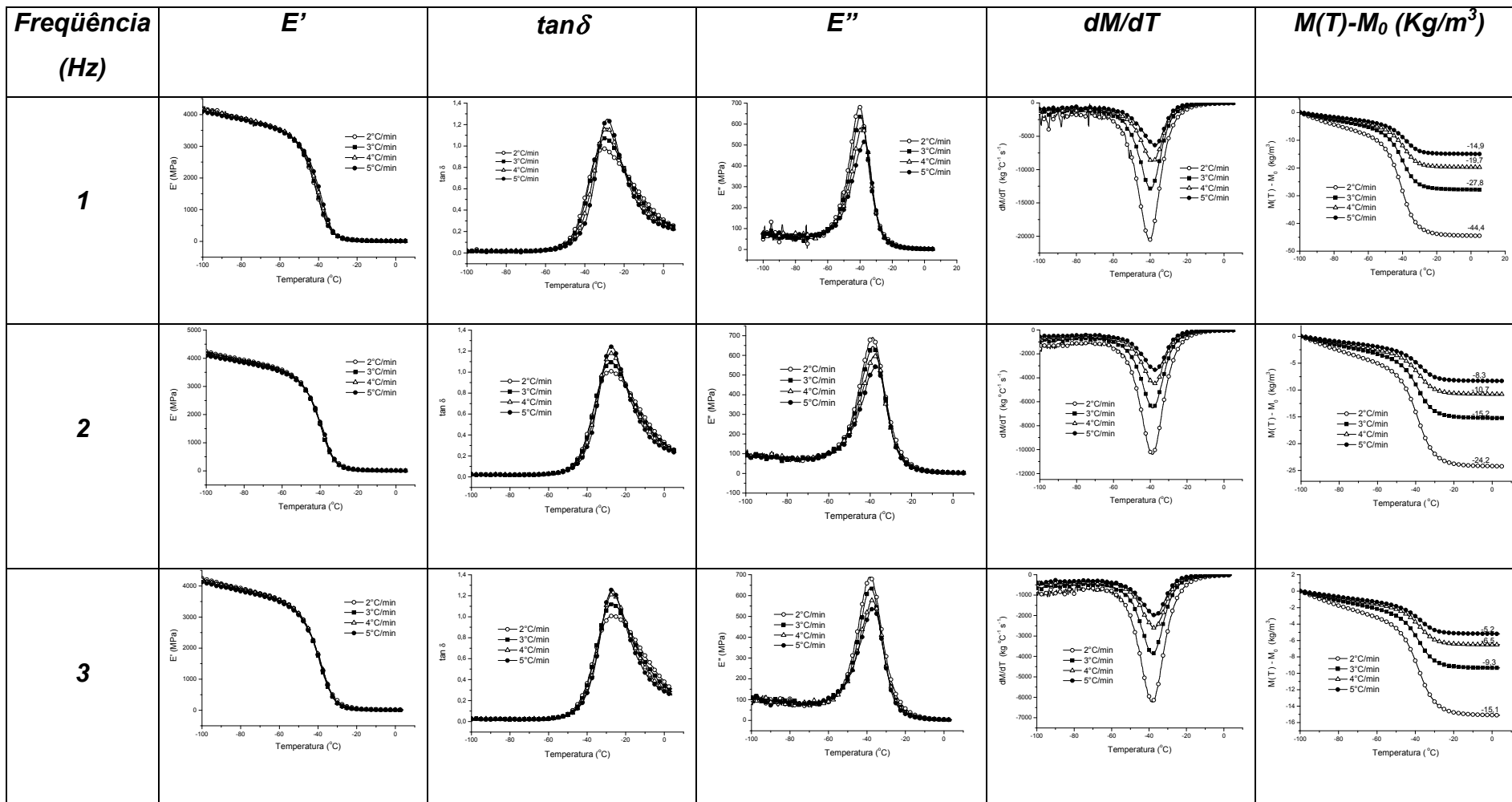


Figura 4.7: Curvas relativas à massa relaxada em função do aumento da temperatura em diversas taxas de aquecimento sob freqüência de 1Hz para a amostra de NBR.

Foram realizados ensaios nas freqüências de 1, 2 e 3.33Hz com taxas de aquecimento de 2, 3, 4 e 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$. Os resultados obtidos nas diversas taxas de aquecimento em cada freqüência assemelha-se àqueles apresentados nas Figs. 4.2, 4.5 - 4.7, conforme tabela 4.1.

Tabela 4.1: Resultados experimentais obtidos em DMA sob frequência constante em diversas taxas de aquecimento para a amostra de NBR.



4.2 ESTUDO VARIAÇÃO DA FREQUÊNCIA

Mudanças de fase são utilizadas na construção de escalas termométricas e esta temperatura não pode ser influenciada por parâmetros de ensaio. A determinação da temperatura de uma transição vítrea apresentar variações com a frequência de oscilação da força dinâmica. Para que esta discrepância seja evitada aconselha-se trabalhar com frequências entre 0.01 e 0.1Hz [15]. Tal sugestão é compatível com a interpretação proposta neste trabalho, pois, em baixas frequências, a variação inercial é menos significativa reduzindo as discrepâncias obtidas nos resultados experimentais.

As Figs. 4.8 e 4.9 apresentam o comportamento de E' e $\tan\delta$ nas curvas obtidas em diferentes frequências (0.5, 1, 2 e 3.33Hz) mantendo-se a taxa de aquecimento em 2°C/min. Quanto à posição das curvas de E' verifica-se que não há uma tendência linear com a frequência.

A análise da influência da frequência nos resultados obtidos em DMTA é extremamente complexa. A variação da frequência altera concomitantemente todos os outros parâmetros de ensaio, tais como a ε , M e dM/dT .

Para que ε mantenha-se constante durante o experimento é necessário que a força ($\sigma = F/A$) varie. Mas, se houver variação da força durante o experimento não será possível descrever o comportamento viscoelástico utilizando as equações desenvolvidas neste trabalho, pois estas requerem que a força mantenha-se constante.

A frequência é seletiva com respeito à massa. De acordo com a equação 3.18, se a frequência imposta implicar $\omega^2 M$ próximo de K , o experimento estará sendo realizado próximo à frequência de ressonância. Conforme condição de projeto do equipamento deve-se evitar tal acontecimento.

Fez-se o mesmo tratamento dos dados realizado relativo ao experimento com variação da taxa de aquecimento em uma única frequência. Este tratamento de dados encontra-se representado nas Figs. 4.10 – 4.13.

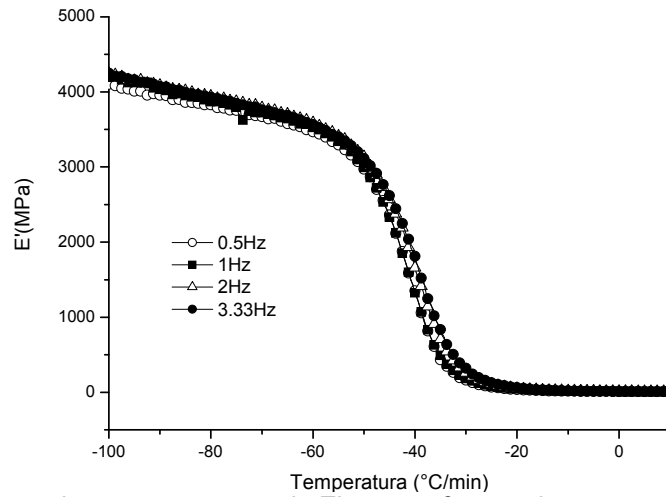


Figura 4.8: Curvas do comportamento de $E'_{\text{m\u00e9dio}}$ em fun\u00e7\u00e3o da temperatura para diversas frequ\u00eancias (0.5, 1, 2 e 3Hz) sob taxa de aquecimento de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para a amostra de NBR.

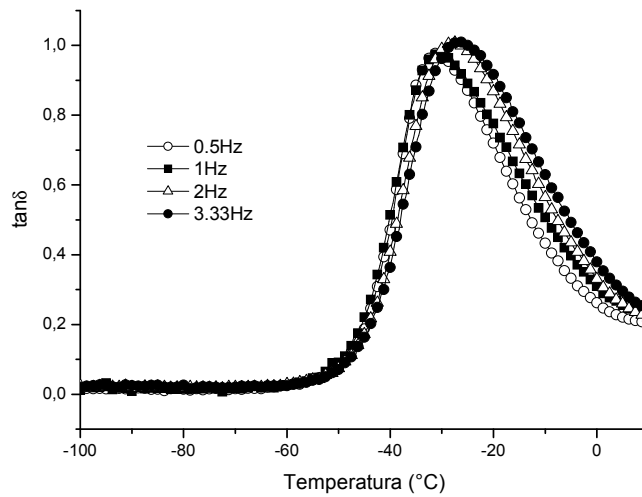


Figura 4.9: Curvas do comportamento de $\tan \delta$ em fun\u00e7\u00e3o da temperatura para diversas frequ\u00eancias sob taxa de aquecimento de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

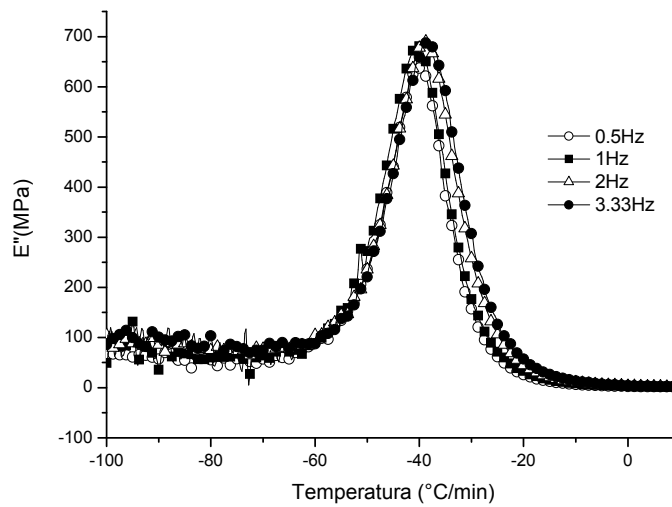


Figura 4.10: Curvas do comportamento de E'' em fun\u00e7\u00e3o da temperatura para diversas frequ\u00eancias sob taxa de aquecimento de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

A Fig. 4.11 apresenta a variação da massa em função da temperatura. Quanto menor a frequência maior será a população capaz de responder ao estímulo, portanto maior será a variação inercial, conforme demonstrado pela equação 3.17.

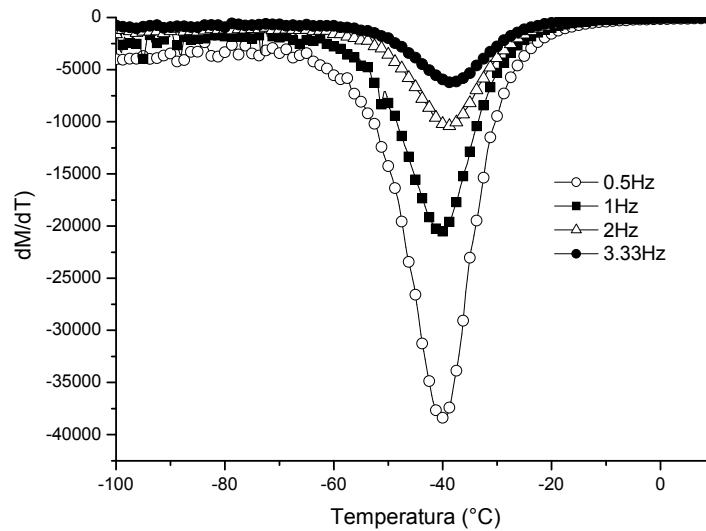


Figura 4.11: Curvas relativas à variação de massa com a temperatura plotadas em função da temperatura em diversas frequências sob taxa de aquecimento de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, deslocadas em temperatura até coincidirem com a curva para frequência de 0.5Hz para a amostra de NBR.

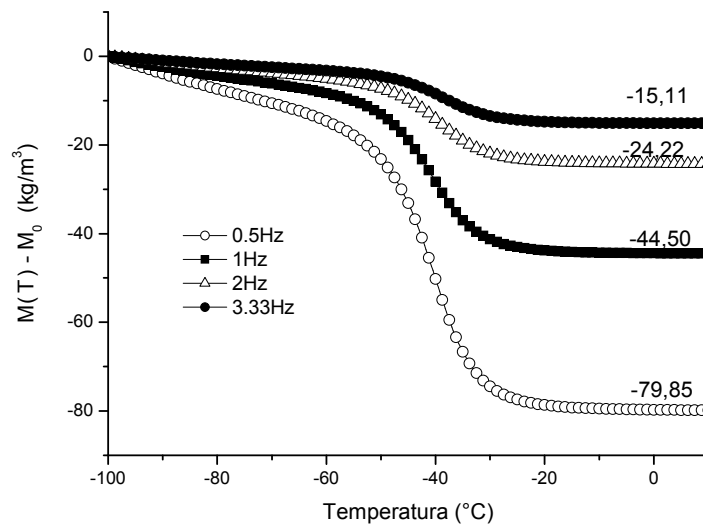
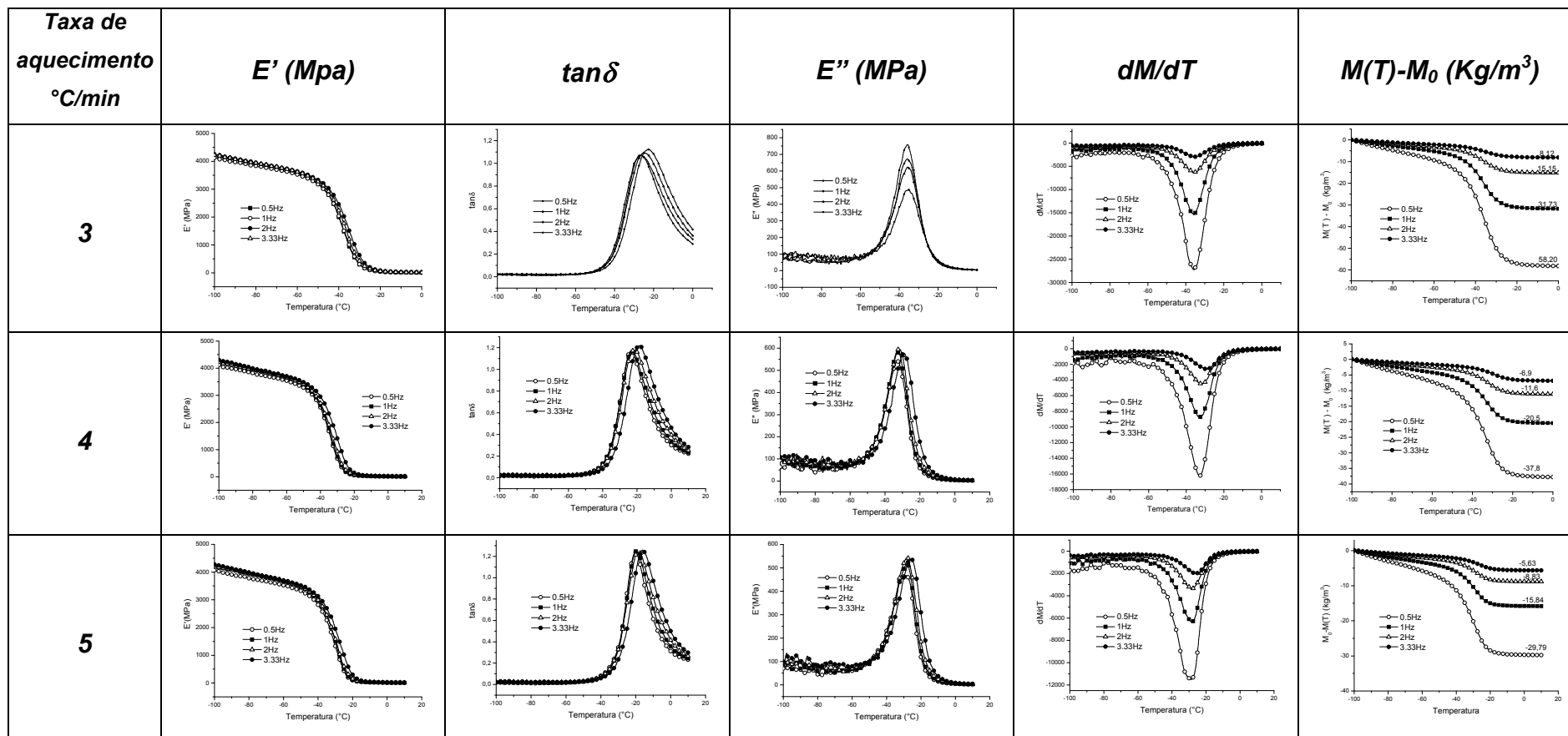


Figura 4.12: Curvas relativas a massa relaxada em função do aumento da temperatura em diversas frequências sob taxa de aquecimento de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para a amostra de NBR.

A tabela 4.2 apresenta os resultados obtidos bem como o tratamento de dados, onde cada gráfico compara os resultados obtidos em diversas frequências sob uma taxa de aquecimento.

Tabela 4.2: Resultados experimentais obtidos através de DMA sob taxa de aquecimento constante em diversas frequências de ensaio para a amostra de NBR.



A Fig. 4.13 foi obtida plotando-se a variação da massa (ΔM) envolvida no processo de deformação durante o ensaio (usando a equação 3.19) versus os parâmetros de teste (frequência e taxa de aquecimento). A curva correspondente é uma hipérbole que descreve a mobilidade do material (amortecimento) específica nas condições de ensaio. A consequência imediata deste resultado é a possibilidade de obter E'' para outras condições experimentais sem efetivamente a realização do ensaio, simplesmente extraindo E'' da hipérbole previamente obtida para um material sob determinadas condições de ensaio. Levando em conta que a constante de mola é obtida do comportamento da curva de potencial próximo ao ponto de equilíbrio para uma determinada temperatura, este independe das condições de ensaio.

Para taxas de aquecimento muito baixas, (tendendo a zero) é possível determinar a capacidade de amortecimento de um material polimérico a temperatura praticamente constante, em determinada frequência de trabalho. A localização da hipérbole característica indicará esta propriedade: quanto mais superior for esta localização, maior a capacidade de amortecimento, devido a maior variação de massa durante a transição de fase.

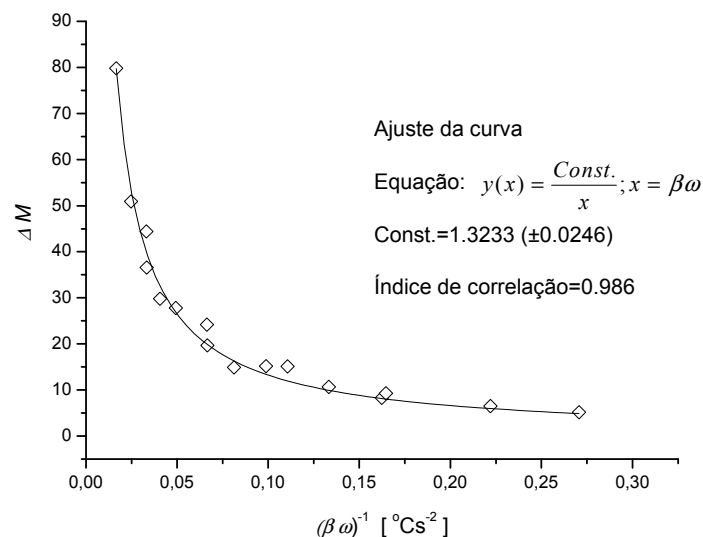


Figura 4.13: Curvas relativas a massa relaxada em função de diversas frequências e taxas de aquecimento para a amostra de NBR.

A Fig. 4.14 demonstra a equivalência na interpretação das respostas obtidas por DTMA e DSC. A T_g do material analisado ($\cong 140^\circ\text{C}$) pode ser identificada em qualquer uma das curvas relativas ao ensaio dinâmico-mecânico (E' e $\tan\delta$) e ao DSC.

Na curva obtida por DSC verifica-se que na temperatura de transição vítrea (T_g) há um aumento no calor específico decorrente da mudança no número de graus de liberdade, incorrendo equípartição de energia. O ganho de novos graus de liberdade na T_g bem como a redução destes por cristalização implicam variação inercial do sistema. Segundo as equações para interpretar o comportamento viscoelástico propostas neste trabalho, a variação inercial será revelada na curva de $\tan\delta$ ou de E'' (equações 3.18 e 3.19), não importando se esta provém do ganho ou supressão de graus de liberdade. O gráfico apresenta apenas $\tan\delta$, pois esta é medida diretamente pelo equipamento, ao passo que E'' provém do produto de E' e $\tan\delta$.

A cristalização do PEEK é identificada na curva de DSC ($\cong 174^\circ\text{C}$) através de um pico exotérmico. Esperar-se-ia que em $\tan\delta$ o pico relativo a esta transição fosse mais saliente, pois na cristalização os graus de liberdade sofrem uma supressão e há grande variação inercial. Mas, neste caso específico, a liberação de calor é extremamente elevada conforme mostrado na curva de DSC, portanto a variação inercial é influenciada de forma antagônica: de um lado a ocorrência da supressão dos graus de liberdade (redução de energia cinética) e de outro a liberação de calor (aumento da energia cinética).

Na curva de $\tan\delta$ é evidente o intervalo de temperatura onde ocorre cristalização, pois $\tan\delta$ só decairá quando este processo estiver completamente cessado.

Experimentalmente pode-se observar que durante a T_g ocorre o decaimento de E' , conforme demonstrado na Fig. 4.14, pois há uma redução na constante elástica da mola (K), e da inércia do sistema $I(t)$, isto é, há um aumento na mobilidade molecular.

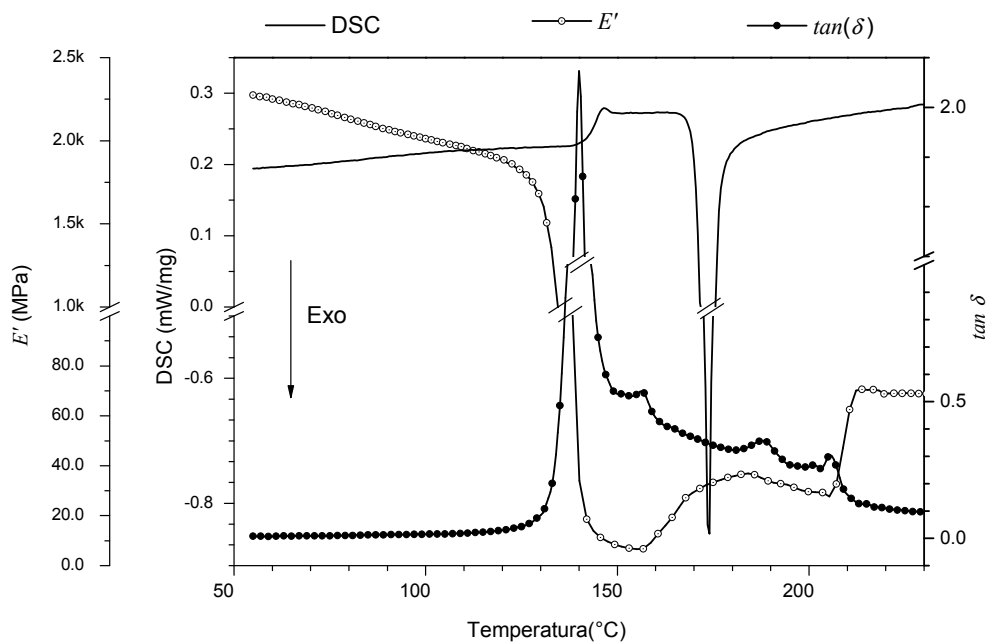


Figura 4.14: Ensaios de DMA e DSC para amostras de PEEK Victrex-ICI.

CAPÍTULO V – CONSIDERAÇÕES NA AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES VISCOELÁSTICAS DO POLIETILENO

O POLIETILENO

O isolamento dos cabos de distribuição de energia elétrica é geralmente fabricado pelo processo de extrusão do polietileno de baixa densidade (LDPE). Este tipo de processamento tende a orientar o material na direção da extrusão, logo a peça terá um comportamento anisotrópico. As variáveis de processo devem ser controladas adequadamente, pois estas têm influência direta nas propriedades dos materiais.

A elevada velocidade de processamento pode gerar o acúmulo de tensões residuais no produto final. Como a tendência é o restabelecimento do equilíbrio, o qual depende do tempo e da temperatura, a relaxação de tensão poderá implicar em variações dimensionais, podendo causar a perda total do produto.

Nas figuras 5.1, 5.2 e 5.3 estão demonstrados os comportamentos viscoelásticos de amostras retiradas do revestimento de cabos de distribuição de energia elétrica. As curvas obtidas correspondem à direção longitudinal e transversal ao cabo.

Ao observar as curvas correspondentes as duas direções, verifica-se que a direção longitudinal apresenta maior E' que a direção transversal. Na direção longitudinal as moléculas encontram-se mais estiradas que na direção transversal, o que dificulta sua deformação nesta direção. Isto é demonstrado também pela curva de ΔS (fluência).

Na direção transversal as moléculas encontram-se menos tracionadas que na longitudinal. Este fato explica o comportamento de $\tan \delta$ à temperaturas mais elevadas, onde este apresenta valores maiores para a direção transversal.

Movimentos de maior alcance são adquiridos a maiores temperaturas. O aumento do fator de amortecimento ($\tan \delta$) torna-se relevante somente quando as moléculas atingem movimentos mais amplos (movimentos de segmentos maiores), isto é, quando estas são capazes de atenuar a propagação de uma onda mecânica. No caso de moléculas estiradas (direção longitudinal) a propagação é mais rápida.

Porém em moléculas menos estiradas “frouxas” (direção transversal) haverá maior atenuação na propagação da onda.

Em temperaturas mais baixas o movimento molecular tem menor alcance, isto é, mais restrito, não cooperativo, logo a propagação da onda mecânica é rápida e localizada. Neste caso o amortecimento é irrelevante para ambas as direções, longitudinal e transversal.

Nas Figs. 4.15, 4.16 e 4.17 (curvas ∇ \circ \star) tem-se um material no estado de não-equilíbrio. O restabelecimento do equilíbrio depende do tempo e da temperatura. Durante o ensaio dinâmico-mecânico, o aquecimento favorece este restabelecimento, o qual é observado a aproximadamente 50°C através do pico em E' na curva relacionada a direção transversal.

Todo volume do material encontra-se num estado de não-equilíbrio, mas, o restabelecimento é alcançado às custas das moléculas menos estiradas da direção transversal. Estas moléculas ocupam maior volume devido seu estado conformacional e se encontram mais “relaxadas” em relação à outra direção. Estes fatores contribuem para que o restabelecimento se evidencie nesta direção.

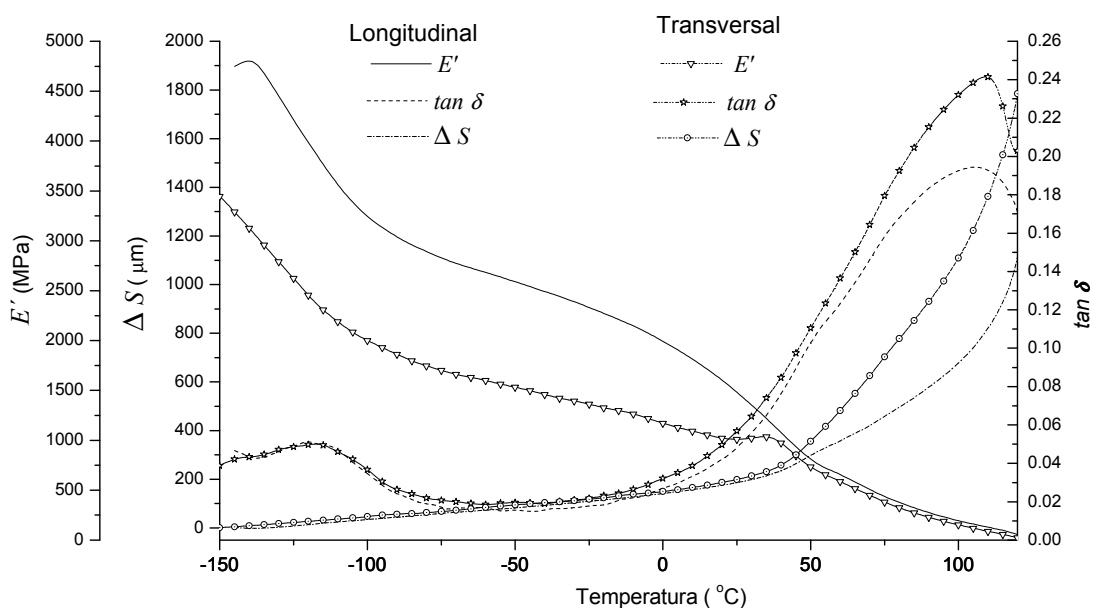


Figura 4.15: Comportamento de amostras de PE retirados de revestimentos de cabos de distribuição de energia elétrica, medido à frequência de 50Hz.

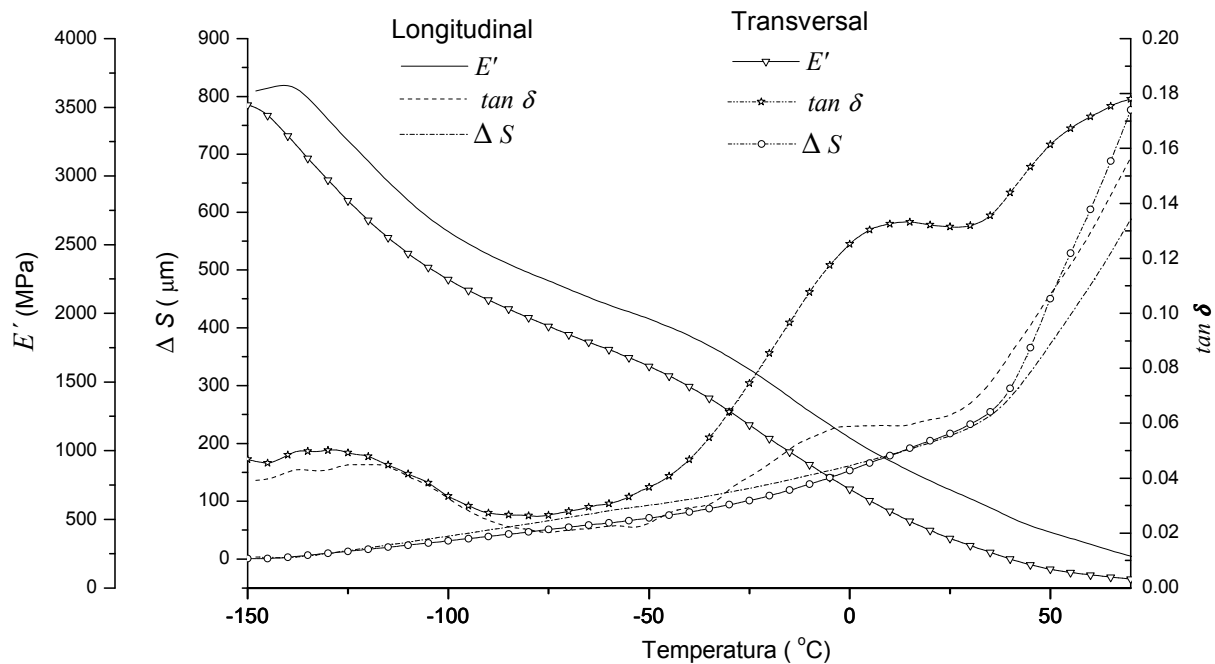


Figura 4.16: Comportamento de amostras de XLPE retirados de revestimentos de cabos de distribuição de energia elétrica, medido à frequência de 50Hz.

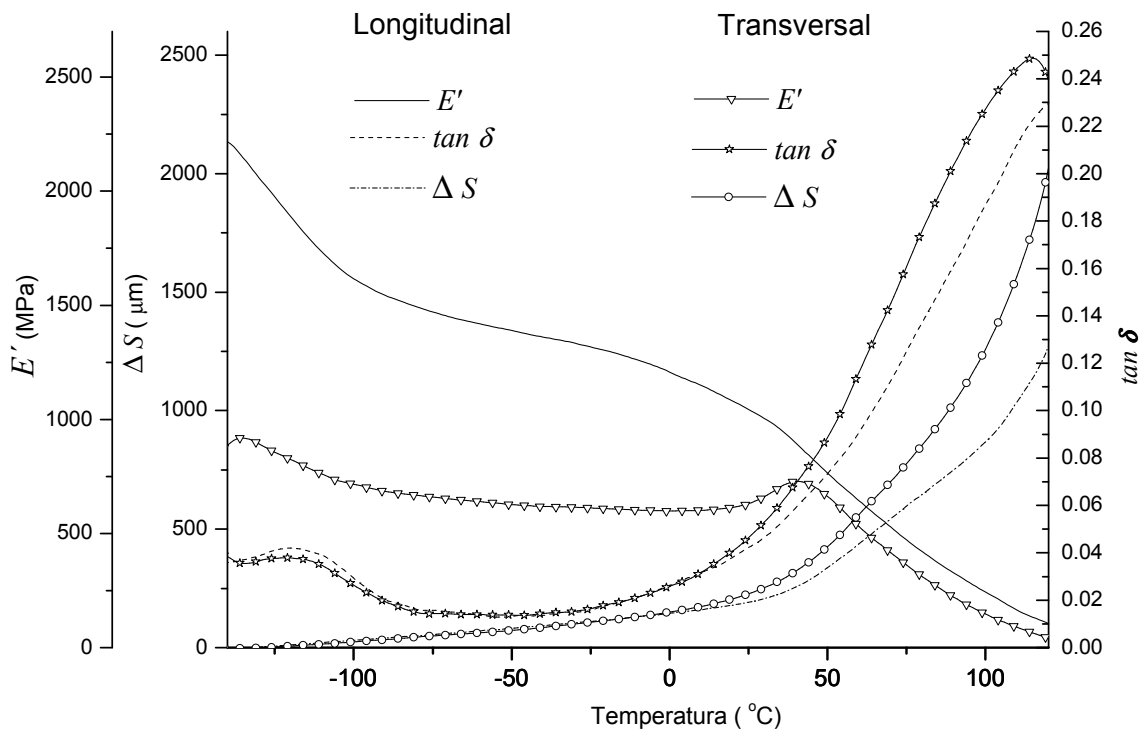


Figura 4.17: Comportamento de amostras de XLPE retirados de revestimentos cabos de distribuição de energia elétrica, medido à frequência de 50Hz.

Apesar do modelamento matemático possibilitar uma análise quantitativa, no caso do polietileno é possível apenas uma avaliação qualitativa e comparativa, desde que mantidos constantes todos os parâmetros de ensaio. Devido à estrutura molecular do polietileno, este apresenta vários processos de relaxação muito próximos entre si em temperatura dificultando sua análise.

Deve-se também atentar ao fato de que o polietileno apresenta uma T_g abaixo da temperatura ambiente, portanto as propriedades mecânicas deste material sofrem constantes mudanças.

CAPÍTULO VI – CONCLUSÃO

Imprescindível considerar a energia cinética no equacionamento relativo à interpretação do comportamento termo-mecânico dos materiais poliméricos.

A abordagem proposta neste trabalho induz a mesma justificativa de Tg p/ as técnicas de DMTA e DSC.

A análise térmica dinâmico-mecânica pode ser utilizada para controle de qualidade nos processos de produção de peças poliméricas.

Neste trabalho foi apresentado um novo conceito para a interpretação do comportamento termo-mecânico dos materiais poliméricos baseados em observações experimentais e justificados através de resultados.

CAPÍTULO VII – TRABALHOS FUTUROS

- Avaliação do comportamento da massa (M) e da variação de massa (dM/dT) mediante variação da força.
- Determinação da condutividade térmica dos materiais através de propriedades termo-mecânicas.
- Ensaio mecânicos com monitoramento de área da seção transversal
- Estudo da influência da deformação decorrente da força estática nos parâmetros viscoelásticos.
- Estudar outros materiais aplicando aos mesmos a metodologia desenvolvida neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] RUDIN, A. The Elements of Polymer Science and Engineering, London, Academic Press, 1982.

- [2] PESSAN, L. A., HAGE JR, E. Curso UFSCar: Correlação entre processamento, estrutura e propriedades dos polímeros, Aperfeiçoamento em tecnologia de plásticos. Setembro/2002.

- [3] GERRY, T. e RON, N. Structural analysis of thermoplastic components. 1. Ed. New York, Peggy Malnati, 1994.

- [4] MORTON-JONES, D. H., Polymer processing, Chapman&Hall, London, 1989

- [5] KREVELEN, D. W. V., Properties of Polymers, New York, 3ª edição, Elsevier, 1990.

- [6] NIELSEN, L. E., LANDEL R. F., Mechanical Properties of Polymers and Composites, New York, Marcel dekker, 2ª ed., 1994.

- [7] WARD, I. M. E HADLEY, D. W. Mechanical Properties of Solid Polymers. England, John Wiley & Sons Ltd, 1993.

- [8] FERRY, J. D., Viscoelastic Properties of Polymers, New York, Willey & Sons, Inc, 1960.

- [9] DROZDOV, A. D., A Constitutive Model in Thermoviscoelasticity Mechanics Research Communications Elsevier Science LTD vol 23,n.5, p. 543-548, 1996.

- [10] BIRD, R. B., ARMSTRONG, R. C., HASSAGER, O, Dynamics of polymeric liquids, Fluid mechanics, vol 1, John Wiley & Sons, Inc, 1977. New York

- [11] TALJA R. A., ROOS Y. H. Phase and State Transition Effects on Dielectric, Mechanical, and Thermal Properties of Polyols. *Thermochimica Acta* Elsevier Science LTD vol.380 p.109-121, 2001.
- [12] PEGORETTI A., ASHKAR M., MIGLIARESE C., MAROM G. Relaxation Process in Polyethylene Fibre-Reinforced Polyethylene Composites. *Composites Science and Technology* Elsevier Science LTD, vol. 60 p. 1181-1189, 2000.
- [13] CALLEJA R. D., MARTINEZ-PIÑA F., GARGALLO L., RADIC D.. Dynamic Mechanical and Dielectric Relaxations in Poly (Dibenzyl Itaconate) and Poly (Diethylphenyl Itaconate). *Polymer*, Elsevier Science LTD vol. 41 1963-1969, 2000.
- [14] BROOKS N. W. J., Duckett R. A., Ward I. M. Effects of Crystallinity and Stress State on the Yield Strain of Polyethylene. *Polymer*, Elsevier Science LTD vol. 40 p.7367-7372, 1999.
- [15] Assignment of the glass transition, ASTM STP1249, R. J. Seyler. Ed, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1994. p. 255-268.
- [16] HERMIDA E. B., POVOLO F., PORTA P. Internal Friction and Loss Tangent of Linear Viscoelastic Materials: Different Concepts, Different Results *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier Science Ltd n.310, p 280-283, 2000, Argentina.
- [17] DAS-GUPTA D. K., Polyethylene Structure Morphology, Molecular Motion and Dielectric Behavior. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol 10, n.3, May-June, 1994.
- [18] ALVES, N. M., MANO, J. F., Temperature Correction of Dynamic Mechanical and Thermomechanical Analysers During Heating, Cooling and Isothermal Experiments, *Thermochimica Acta*, Elsevier Science LTD n.346 133-145, 2000.

- [19] ALVES, N. M., MANO, J. F., RIBELLES GÓMES, J. L., Analysis of the Thermal Environment Inside the Furnace of a Dynamic Mechanical Analyzer, Polymer testing Elsevier Science LTD n.22 p. 471-481, 2003.
- [20] PELLETIER, J. M., PEREZ, J., SOUBEYROUX, J. L. Physical properties of bulk amorphous glasses: influence of physical aging and onset of crystallization, Journal of non-crystalline solids, Elsevier Science LTD n.274 p. 301-306, 2000.
- [21] BYKHOVSKY, I. I., Fundamentals of vibration engineering, 1972, Mir Publishers, Moscow
- [22] COWIE. J. M. G. Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials, 2 Ed, Chapman & Hall, London, 1991.
- [23] STREETER, V. L., Mecânica dos Fluidos, McGraw-Hill, São Paulo, 1997.
- [24] KLOMPEN, E. T. J., GOVAERT, L. E., Nonlinear Viscoelastic Behaviour of Thermorheologically Complex Materials Mechanics of time-dependent materials, Kluwer Academic Publishers vol 3, p. 49-69, 1999.
- [25] WANG, M., LUO, X., MA, D., Dynamic Mechanical Behavior in the Ethylene Terephthalate-Ethylene Oxide Copolymer with Long Soft Segment as a Shape Memory Material. Journal European Polymer, Elsevier Science LTD vol. 34, n.1, 1998.
- [26] CHAVES, A. S., Física: mecânica, Rio de Janeiro, 1ª edição, Reichmann & Affonso, 2001.
- [27] BOYD, R. H., PHILLIPS, P. J., The science of polymer molecules, Cambridge University Press, Cambridge, 1993.
- [28] LANDAU, L. D, LIFSHITZ, E. M., Fluid Mechanics, New York, 2ª edição, Pergamon, 1987

- [29] FACCHINETTI, M. L., LANGRE E. DE, BIOLLEY F. Coupling of structure and wake oscillators in vortex-induced vibrations, *Journal of fluids and structures*, Elsevier Science LTD, vol. 19 p. 123-140, 2004.
- [30] SARPKAYA, T. A Critical Review of the Intrinsic Nature of Vortex-Induced Vibrations. *Journal of fluids and structures*, Elsevier Science LTD, vol.19 p. 389-447, 2004.
- [31] GOVARDHAN, R., WILLIAMSON, C. H. K., Critical mass in vortex-induced vibration of a cylinder, *European Journal of mechanics*, Elsevier Science LTD vol.23 p. 17-27, 2004.
- [32] SCHULTZ, J., *Polymer Materials Science*, New Jersey, Prentice-Hall, Inc, 1974.
- [33] TIPLER, P. A., *Physics for scientists and engineers*. 4^a edição, W. H. Freeman and company, New York, 1999.
- [34] MARK, E. J., ERMAN B., *Rubberlike elasticity, A molecular primer*. Jhon Wiley & Sons. New York.