

# FLUÊNCIA NÃO-LINEAR DO POLIETILENO DE MASSA MOLECULAR ULTRAELAVADA: PREVISÃO DO COMPORTAMENTO A PARTIR DE ENSAIOS DE CURTA DURAÇÃO

José R. S. André<sup>1\*</sup>, José J. C. Cruz Pinto<sup>2</sup>

1) Instituto Politécnico da Guarda, Escola Superior de Tecnologia e Gestão, UDI- Unidade de Investigação para o Desenvolvimento do Interior, 6300-559 Guarda, Portugal. E-mail: [\\*jandre@ipg.pt](mailto:jandre@ipg.pt)

2) CICECO/Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Campus de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal, CPinto@dq.ua.pt; <http://www.dq.ua.pt>

Recibido: Diciembre de 2023 Aceptado: Enero de 2024

## RESUMO

Neste trabalho é apresentado um modelo que permite prever a susceptibilidade mecânica à fluênciā de polímeros amorfos e semi-cristalinos, que contempla a inter-ligação da temperatura e tensão. As alterações induzidas pela tensão foram investigadas através de ensaios de fluênciā não linear no polietileno de massa molecular ultra elevada (PE-UHMW) a três temperaturas. As curvas de fluênciā vs. tempo para cinco níveis de tensão foram determinadas e deslocadas ao longo do eixo da escala logarítmica do tempo para obter uma curva master de fluênciā para um dado nível de tensão, de acordo com o princípio de sobreposição tempo-tensão. Os dados experimentais do PE-UHMW estudado são analisados para verificar em que medida a relação de sobreposição tempo-tensão é válida, e é mostrado que existe somente uma aproximação limitada a pequenos intervalos das variáveis experimentais, em contraste com o modelo proposto, que de uma forma mais precisa se ajusta ao comportamento experimental.

**Palavras-chave:** polietileno de massa molecular ultraelevada, fluênciā não linear, espectro de tempos de retardamento, princípio de sobreposição tempo-tensão (TSS).

## ABSTRACT

In this work, a model is presented that allows predicting the mechanical susceptibility to creep of amorphous and semi-crystalline polymers, which considers the interconnection of temperature and stress. Stress-induced changes were investigated through nonlinear creep tests on ultra-high molecular weight polyethylene (PE-UHMW) at three temperatures. The creep vs. creep curves time for five stress levels were determined and shifted along the axis of the logarithmic time scale to obtain a master creep curve for a given stress level, in accordance with the time-stress superposition principle. The experimental data of the studied PE-UHMW are analysed to verify to what extent the time-stress overlap relationship is valid, and it is shown that there is only a limited approximation to small ranges of the experimental variables, in contrast to the proposed model, which of a more precise way fits the experimental behaviour.

**Keywords:** ultra high molecular weight polyethylene, non-linear creep, spectra of retardation time, time-stress superposition (TSS).

## 1. INTRODUÇÃO

As primeiras tentativas de modelar as relações tensão-deformação para os materiais poliméricos, compreendiam somente a viscoelasticidade linear. Contudo, para muitos polímeros, a zona linear é muito reduzida quando comparada com a gama correspondente até à fratura do polímero, existindo sempre uma tensão limite, ou deformação limite, acima da qual a suscetibilidade mecânica à fluênciā ou o módulo de relaxação deixam de ser somente função do tempo, passando a depender também, respetivamente, da tensão inicial e da deformação inicial [1]. Sendo estes limites reduzidos, cerca de 1% de deformação para polímeros amorfos e um valor substancialmente inferior

para os polímeros semi-cristalinos, num elevado número de situações reais tem que ser considerada a não linearidade do comportamento viscoelástico dos materiais poliméricos, nomeadamente na fase de projeto de estruturas com este tipo de materiais.

Os modelos encontrados na literatura para prever o comportamento à fluênciâ de materiais poliméricos baseiam-se maioritariamente em descrições semi-empíricas, e são interpolativos ou extrapolativos, recorrendo à construção de curvas reduzidas. Ao contrário, o modelo desenvolvido neste trabalho é preditivo, bastando especificar o valor dos parâmetros previamente determinados pelo modelo, correspondentes à temperatura e tensão pretendidas.

## 2. SUSCEPTIBILIDADE MECÂNICA À FLUÊNCIA

De acordo com a Norma D 2990 – 95 da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), [2], a suscetibilidade mecânica à fluênciâ consiste no crescimento progressivo da deformação de um material quando está sujeito a uma carga constante (tensão). A carga constante pode ser aplicada à amostra quer sob a forma de tração, flexão ou compressão, a temperatura constante, sendo a deformação medida em função do tempo.

O comportamento da susceptibilidade mecânica à fluênciâ em função do logaritmo do tempo para dois tipos de polímeros – amorfos e semi-cristalinos, encontra-se esquematicamente representado na Figura 1.

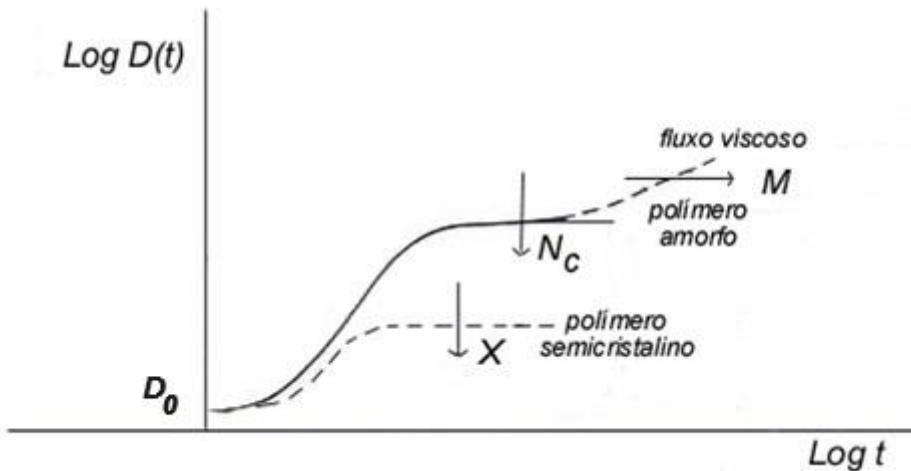


Figura 1. Evolução da susceptibilidade mecânica à fluênciâ de materiais poliméricos com o tempo em função do grau de cristalinidade (X), da reticulação ( $N_c$ ), da massa e distribuição molecular (M).

O processo global de fluência pode ser genericamente dividido em três fases:

- i) uma primeira fase, designada por deformação elástica instantânea, para tempos mais curtos, onde os segmentos moleculares não têm tempo para se reorientarem significativamente;
- ii) uma segunda zona de transição, também designada por deformação elástica retardada ou fluência primária, para a qual temos uma deformação elástica retardada e onde se assiste ao desenrolamento progressivo (relativamente lento) das cadeias do polímero, como resposta à tensão exterior  $\sigma_0$  inicialmente imposta;
- iii) uma terceira zona característica, designada por fluxo viscoso ou fluência secundária, para tempos longos, onde teremos escoamento viscoso (ou translação relativa das cadeias do polímero), na qual os segmentos das cadeias moleculares têm tempo para se reorientarem significativamente, acomodando deformações elevadas, por um mecanismo do tipo elastomérico e fortemente dependente da topologia do material. Nesta fase, é possível detectar diferenças significativas no andamento da curva de fluência, função de variáveis, como o grau de reticulação ( $N_c$ ), grau de cristalinidade ( $X$ ) e peso e distribuição molecular do polímero ( $M$ ) (vd. Figura 1).

## 2.1 Modelo teórico

Tanto no caso da fluência, como no da relaxação de tensões, a deformação do material polimérico é, no caso mais simples, essencialmente devida às transições conformacionais que ocorrem nas cadeias macromoleculares da fase amorfa. Tomando como referência o caso da fluência, a velocidade de crescimento da deformação é, com boa aproximação, proporcional à diferença entre o número de transições conformacionais que ocorrem no sentido favorável e no sentido desfavorável à deformação. As transições no sentido favorável são, principalmente, as transições conformacionais do tipo *gauche*  $\rightarrow$  *trans* e, no sentido inverso, as do tipo *trans*  $\rightarrow$  *gauche* [3].

No entanto, a utilização deste formalismo da nomenclatura das transições conformacionais “gauche” e “trans”, não tem de ser entendido apenas em sentido estrito. De facto, durante a fluência, havendo necessariamente desenrolamento de conformações, é também possível imaginar que as cadeias macromoleculares, não sendo totalmente independentes, contribuam para a deformação num determinado sentido (por envolvimento dum conjunto de transições ou movimentos localizados mais ou menos cooperativos) por ativação de centros de deformação/relaxação de dimensão variável, de modo que as cadeias macromoleculares se desentrelacem. Normalmente, podemos considerar uma distribuição do tipo log-normal para esses centros, de acordo com o trabalho de Feltham [4].

Os autores [5], bem como a aplicação destes e de outros resultados experimentais [6, 7, 8], comprovam a existência de um tempo mínimo de retardamento ( $\tau_1$ ) correspondente à relaxação do mais pequeno segmento molecular que contribui para a resposta mecânica do material.

Assim, a susceptibilidade mecânica à fluênciā pode ser formulada [9] como

$$D(t) = D_0 + (D_\infty - D_0) \frac{\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{b \ln\left(\frac{\tau_1}{\tau^*}\right)}^{b \ln\left(\frac{t-t_0}{\tau^*}\right)} e^{-b^2\left(\ln\frac{\tau}{\tau^*}\right)^2} d\left(b \ln\frac{\tau}{\tau^*}\right)}{\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{b \ln\left(\frac{\tau_1}{\tau^*}\right)}^{+\infty} e^{-b^2\left(\ln\frac{\tau}{\tau^*}\right)^2} d\left(b \ln\frac{\tau}{\tau^*}\right)} \quad (1)$$

em que  $D_0$  e  $D_\infty$ , são, respectivamente, as susceptibilidades mecânicas instantânea e para tempos longos,  $b$  parâmetro inversamente proporcional à largura do espectro dos tempos de retardamento,  $\tau^*$  representa o tempo de retardamento médio. Fazendo a mudança de variável

$$y = b \ln\left(\frac{\tau}{\tau^*}\right) \quad (2)$$

$$D(t) = D_0 + (D_\infty - D_0) \frac{\int_{b \ln\left(\frac{\tau_1}{\tau^*}\right)}^{b \ln\left(\frac{t-t_0}{\tau^*}\right)} e^{-y^2} dy}{\int_{b \ln\left(\frac{\tau_1}{\tau^*}\right)}^{+\infty} e^{-y^2} dy} \quad (3)$$

Decompondo os integrais, quer do numerador, quer do denominador,

$$D(t) = D_0 + (D_\infty - D_0) \frac{\left[ \int_{b \ln\left(\frac{\tau_1}{\tau^*}\right)}^0 e^{-y^2} dy + \int_0^{b \ln\left(\frac{t-t_0}{\tau^*}\right)} e^{-y^2} dy \right]}{\left[ \int_{b \ln\left(\frac{\tau_1}{\tau^*}\right)}^0 e^{-y^2} dy + \int_0^{+\infty} e^{-y^2} dy \right]} \quad (4)$$

e, recorrendo à função de erro e considerando  $a = b \ln\left(\frac{\tau^*}{\tau_1}\right)$ , obtém-se

$$D(t) = D_0 + (D_\infty - D_0) \frac{erf(a) + erf\left[b \ln\left(\frac{t - t_0}{\tau^*}\right)\right]}{erf(a) + 1} \quad (5)$$

Com o tempo de retardamento médio ( $\tau^*$ ) definido como

$$\tau^* = \frac{\sigma_0}{c_0^* \sinh(\beta^* \sigma_0)} \quad (6)$$

Sendo  $\sigma_0$  a tensão constante aplicada,  $c_0^*$  proporcional a  $4\alpha_0 e^{-E'_0/kT} / (D'_\infty - D'_0)$  e  $\beta^*$  proporcional a um volume de activação,  $v^*$  [10] – especificamente,  $\beta^* = v^* / (k_B T)$ , onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $v^*$  o volume varrido pelo segmento até atingir o estado activado. Este modelo inclui claramente o comportamento viscoelástico linear a tensões reduzidas, como pode ser reconhecido pela Eq. 6, sendo o limite linear para  $\tau$

$$\tau_0 = \frac{1}{(c_0^* \beta)} \quad (7)$$

A Eq. (5) só é aplicável para  $t - t_0 > \tau_1$ , sendo  $D(t) = D_0$  para  $t - t_0 < \tau_1$ .

O parâmetro  $b$  é inversamente proporcional à largura do espectro dos tempos de retardamento

$$b = \frac{b_0}{\ln(\tau^* / \tau_1)} \quad (8)$$

No algoritmo foi imposta a variação dos tempos de retardamento com a temperatura e a tensão, descrita pela Eq. (6), de modo a obtermos as seguintes expressões

$$\tau_1 = \tau_{1,0} \frac{\sigma_0}{\sinh(\beta_1 \sigma_0)} \quad (9)$$

e

$$\tau^* = \tau_0^* \frac{\sigma_0}{\sinh(\beta^* \sigma_0)} \quad (10)$$

Sendo

$$\tau_{1,0} = \tau_0 \exp\left(\frac{E_1}{k_B T}\right) \quad (11)$$

e

$$\tau_0^* = \tau_0 \exp\left(\frac{E^*}{k_B T}\right) \quad (12)$$

Assim, foram introduzidas no algoritmo a variação de  $\tau_1$  e de  $\tau^*$  de acordo com as equações (9) e (10), o que dará (para cada temperatura, e admitindo que o volume de activação,  $\beta$ , possa ser independente da tensão), sete parâmetros -  $D_0$ ,  $D_\infty$ ,  $b_0$ ,  $\tau_{1,0}$ ,  $\tau_0^*$ ,  $\beta_1$  e  $\frac{\beta^*}{\beta_1}$  ( $\beta_1$  e  $\beta^*$  são os volumes de activação mínimo e médio, respectivamente).

Os espectros dos tempos de retardamento,  $L(\tau)$ , foram obtidos com base na expressão

$$L(\tau) = (D_\infty - D_0) \cdot \frac{2 \cdot f(\tau)}{1 + \operatorname{erf}(a)} \quad (13)$$

com

$$f(\tau) = \frac{b}{\sqrt{\pi}} e^{-\left(b \ln \frac{\tau}{\tau^*}\right)^2} \quad (14)$$

### 3. TRABALHO EXPERIMENTAL

Os ensaios de fluênciā foram realizados com o intuito de caracterizar detalhadamente o comportamento e verificar a validade e aplicabilidade do modelo proposto para interpretar a susceptibilidade mecânica à fluênciā não linear de materiais viscoelásticos.

#### 3.1 Material

O polímero utilizado neste estudo foi o polietileno de massa molecular ultraelevada (PE-UHMW) disponível na forma de folhas com a espessura de 4 mm. Os provetes, com as dimensões de 150 mm\*10 mm\*4 mm, foram inicialmente cortados com uma serra, posteriormente foram maquinados com uma fresadora de comando numérico, CNC, *Luxtronic* e, finalmente, polidos com folhas de SiC, com a granulometria 1200, dado o acabamento conferido pela fresadora ser bom.

### 3.2 Ensaio de fluência

Os ensaios de fluência foram realizados numa Máquina de Ensaios Universal *Zwick Z100*, com uma célula de carga de 2,5 kN. As deformações foram medidas com um extensómetro Macro com um curso de leitura de 100 mm. Os dados experimentais da deformação/força *vs* tempo foram adquiridos simultaneamente através de um computador pessoal.

As tensões aplicadas no polímero semicristalino foram de 1, 2, 4, 6 e 8 MPa. Os provetas foram previamente condicionados a 23 °C numa câmara climática, e os testes, foram realizados com uma câmara termostática, às temperaturas de 30, 40 e 50 °C.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de  $b_0$  obtidos por modelação, permitiram, pela aplicação da Eq. (8), o cálculo do parâmetro  $b$ , apresentado no Quadro 1, para as temperaturas e tensões em estudo.

Quadro 1. Valores do parâmetro  $b$  em função da temperatura e da tensão para o PE-UHMW.

T(°C)	Erro(%)	1 MPa	2 MPa	4 MPa	6 MPa	8 MPa
30	2,79	0,0346	0,0369	0,0439	0,0548	0,0734
40	0,87	0,0475	0,0500	0,0578	0,0696	0,0879
50	2,23	0,0525	0,0557	0,0653	0,0803	0,1049

Os valores dos parâmetros  $\tau_{1,0}$ ,  $\tau_0^*$ ,  $\beta_1$  e  $\beta^*$ , conduziram, pela aplicação das Eq. (9) e (10), à determinação dos tempos de retardamento  $\tau_1$  e  $\tau^*$ , para as temperaturas de 30, 40 e 50°C, apresentados nos Quadros 2 e 3, respectivamente.

Quadro 2. Valores do tempo mínimo de retardamento,  $\tau_1$  (em segundos), em função da temperatura e da tensão, para o PE-UHMW.

T(°C)	Erro(%)	1 MPa	2 MPa	4 MPa	6 MPa	8 MPa
30	2,79	11,747	11,541	10,768	9,629	8,296
40	0,87	2,588	2,556	2,434	2,248	2,020
50	2,23	0,598	0,590	0,561	0,516	0,461

Quadro 3. Valores do tempo médio de retardamento,  $\tau^*$  (em segundos), em função da temperatura e da tensão, para o PE-UHMW.

T(°C)	Erro(%)	1 MPa	2 MPa	4 MPa	6 MPa	8 MPa
30	2,79	$6,73*10^{13}$	$1,03*10^{13}$	$1,22*10^{11}$	$1,08*10^9$	$8,52*10^6$
40	0,87	$3,66*10^{10}$	$1,11*10^{10}$	$5,33*10^8$	$1,92*10^7$	$6,17*10^5$
50	2,23	$3,31*10^{10}$	$8,01*10^9$	$2,41*10^8$	$5,45*10^6$	$1,10*10^5$

No sentido de mais facilmente analisar a influência da temperatura e a tensão nos tempos de retardamento  $\tau_1$  e  $\tau^*$ , representa-se graficamente, na Figura 2,  $\frac{\tau_1}{\sigma}$  e  $\frac{\tau^*}{\sigma}$  vs. tensão, para as três temperaturas em estudo.

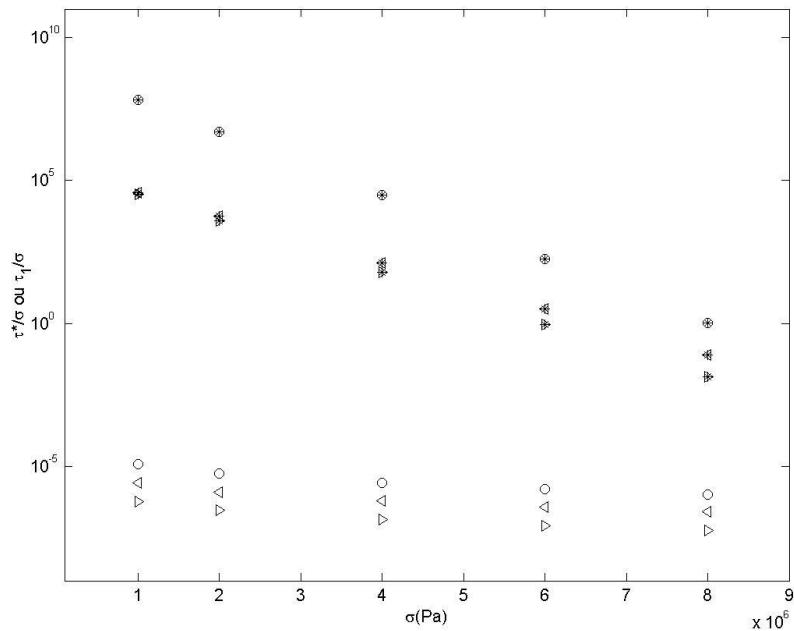


Figura 2. Evolução dos tempos de retardamento mínimos (símbolos vazios – o, < e >, respectivamente, 30, 40 e 50 °C) e dos tempos de retardamento médios (os mesmos símbolos, mas preenchidos) em função da tensão aplicada, às temperaturas de 30, 40 e 50 °C, para o PE-UHMW.

Tal como era esperável,  $b$  aumenta, tanto sob o efeito do aumento da temperatura como do da tensão. A expressão (6) com  $\beta$  variável, para todos os centros envolvidos no processo, permite

explicar esta evolução de  $b$ , quer com a temperatura, quer com a tensão. De facto, o aumento do parâmetro  $\beta$  com a temperatura e a tensão, ele próprio devido ao aumento do volume de activação ( $v^{\#}$ ) de cada centro com o incremento destas duas variáveis, conjuntamente com o de  $c_0^*$ , contribui para a redução da largura do espectro (i.e., aumento de  $b$ ) – diminuição do tempo de retardamento médio.

Para além disso, considerando ainda a mesma expressão (6) (e tendo em atenção que, para tensões muito reduzidas, a função  $\sin h$  é aproximadamente linear, enquanto que, para tensões mais elevadas, o seu comportamento é do tipo exponencial), da representação gráfica de  $\sin h(\beta\sigma)$  em função da tensão,  $\sigma$ , constata-se um aumento muito mais acentuado de  $\sinh(\beta\sigma)$  do que da própria tensão, o que provoca um decréscimo do tempo de retardamento médio,  $\tau^*$ , com o aumento da tensão e, analogamente, uma diminuição da largura do espectro dos tempos de retardamento com o aumento desta variável.

Os Quadros 2 e 3 revelam a diminuição de  $\tau_1$  e  $\tau^*$ , quer com o aumento da temperatura, quer com o da tensão. De igual modo, podemos chegar às mesmas conclusões pela observação da evolução dos espectros dos tempos de retardamento, quer com a tensão, quer com a temperatura. A título de exemplo, apresentam-se na Figura 5 os espectros à temperatura de 40 °C para as tensões 1, 2, 4, 6, e 8 MPa.

Com efeito, os aumentos da temperatura e da tensão induzem a diminuição de todos os tempos individuais de retardamento, com efeitos mais significativos nos mais longos (precisamente aqueles que determinam o comportamento à fluência para tempos longos de um modo mais crítico, particularmente para as baixas tensões, em virtude de, nestas circunstâncias, a fluência tendencialmente ocorrer para tempos mais longos), dado a estes corresponderem as energias de activação mais elevadas. De acordo com Akinay et al. [11], Brostow et al. [12, 13] e Deng et al. [14], a capacidade de os segmentos moleculares relaxarem aumenta com o incremento da temperatura e da tensão, em virtude do consequente aumento do volume livre dentro da fase amorfa, conduzindo, assim, ao encurtamento de todos os tempos de retardamento, e de uma forma mais acentuada os mais longos, como anteriormente referido.

É sabido que variáveis tais como grau de cristalinidade, grau de reticulação, massa molecular, entre outras, afetam o valor do patamar da susceptibilidade mecânica à fluência para tempos longos. Nos polímeros semicristalinos, a deformação ocorre essencialmente nas zonas amorfas, atuando as

zonas cristalinas como reforços inertes [15, 16], que perturbam as zonas amorfas vizinhas, diminuindo a sua mobilidade molecular.

Assim, para os polímeros semicristalinos é natural que os valores da susceptibilidade mecânica à fluênciа para tempos longos,  $D_\infty$ , sejam inferiores a  $10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$ , valor típico para os polímeros amorfos. Para o PE-UHMW, o valor obtido por modelação para o  $D_\infty$  foi de *ca.* de  $3.5 \times 10^{-8} \text{ Pa}^{-1}$ , e para  $D_0 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$ , valores que se enquadram nos encontrados na literatura [17, 18, 10, 19].

É desde já de realçar a capacidade do modelo na previsão da susceptibilidade mecânica à fluênciа para tempos longos ( $D_\infty$ ), com base em dados experimentais inferiores a 9000 segundos, sobretudo se tivermos em atenção que o valor de  $D_\infty$  só é experimentalmente acessível para tempos muito mais longos.

Os resultados do ajuste do modelo (cuja expressão final é a Eq. (5)) às curvas experimentais, para a temperatura de 40 °C apresenta-se graficamente na Figura 3.

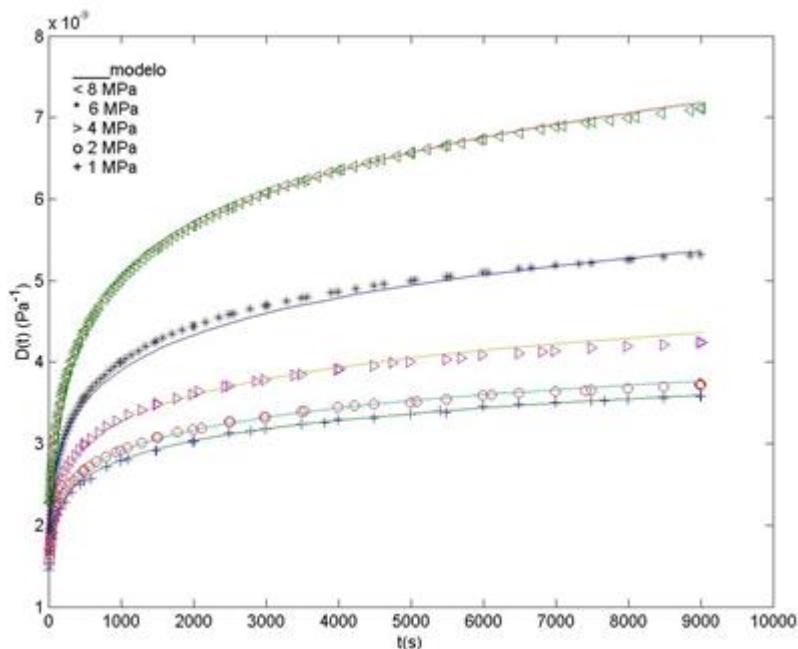


Figura 3. Ajuste dos dados da susceptibilidade mecânica à fluênciа para o PE-UHMW a 40 °C.

É observável da Figura 3, um bom ajuste entre os dados experimentais e os valores teóricos obtidos pela aplicação do modelo para todas as tensões.

Para além dos deslocamentos efetuados manualmente, para cada temperatura de ensaio, foi avaliada a possibilidade de sobreposição das mesmas curvas com recurso ao *Matlab* versão 6.1, de

modo a obter as designadas curvas reduzidas da susceptibilidade mecânica à fluênciа, para a temperatura de 30 °C.

Na Figura 4 podemos constatar que foi considerada a tensão de referência a 1 MPa nos deslocamentos horizontais aplicados às curvas de 2, 4, 6 e 8 MPa. Somente foram efetuados deslocamentos na horizontal, em virtude de os deslocamentos verticais não beneficiarem a qualidade da curva reduzida.

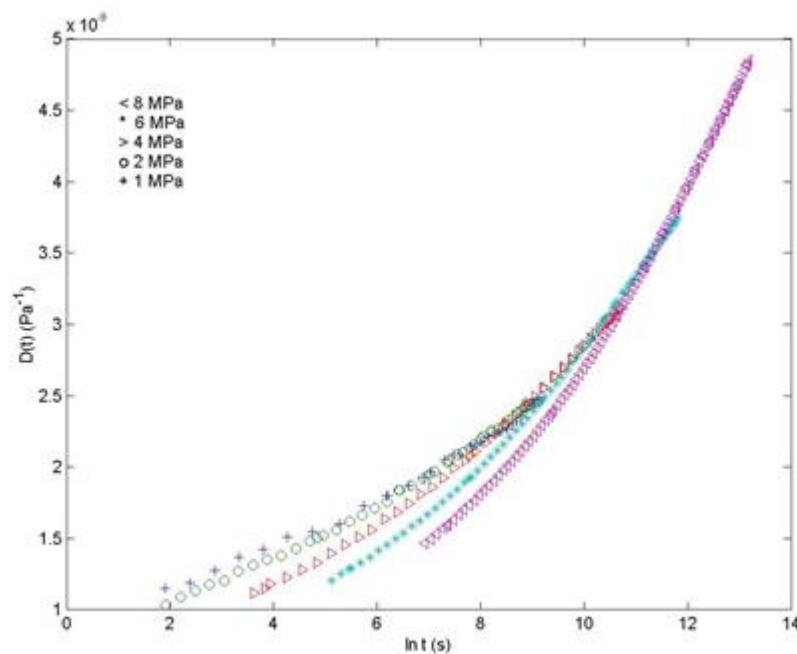


Figura 4. Curva Reduzida da susceptibilidade mecânica à fluênciа vs.  $\ln t$  para o PE-UHMW a 30 °C, considerando a referência a 1 MPa.

Da análise da Figuras 4, é evidente a impossibilidade de sobreposição das curvas experimentais, na linha do que era previsível atendendo à variação da forma dos espectros dos tempos de retardamento com a alteração da tensão – deslocamento e redução da largura da distribuição com o aumento da tensão (*vd.* Figura 5). O Princípio de Sobreposição Tempo-Tensão (TSS) não será, assim, aplicável ao PE-UHMW estudado.

Lai e Bakker [20], construíram, para o HDPE à temperatura ambiente e com tensões a variar entre 2 e 16 MPa, a curva reduzida  $D(t)$  vs.  $\ln (t)$ . No entanto, para tal foi necessário recorrer a deslocamentos horizontais e verticais, ao invés do PE-UHMW objecto de estudo, em que só foram considerados deslocamentos horizontais, em virtude de os deslocamentos verticais não beneficiarem a qualidade da curva reduzida.

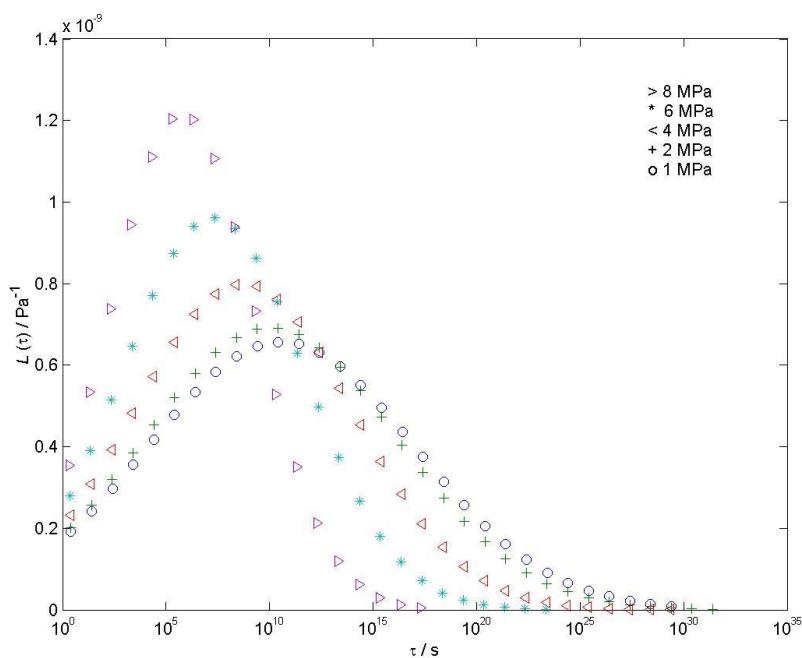


Figura 5. Espectros dos tempos de retardamento para o PE-UHMW, para as tensões de 1, 2, 4, 6, e 8 MPa, à temperatura de 40 °C.

Com os valores otimizados para os parâmetros  $b$ ,  $\tau_1$ ,  $\tau^*$ ,  $D_0$  e  $D_\infty$  (para cada temperatura e tensão) e pela aplicação da Eq. (13), foram obtidos os correspondentes espectros dos tempos de retardamento, apresentados na Figura 5. Da sua observação é notória a diminuição da largura dos  $L(\tau)$  com o aumento da tensão. Como fisicamente era de prever, os espectros são também deslocados para tempos de retardamento mais curtos com o aumento de qualquer uma das variáveis.

A título ilustrativo, apresenta-se na Figura 6, a previsão do comportamento à fluênciа, para uma escala de tempos muito mais longa, para o PE-UHMW a 40 °C. Selecionaram-se as tensões de 4 e 8 MPa. Também é apresentada a curva correspondente à maior tensão deslocada para tempos mais longos, no sentido de obter a melhor sobreposição com a de tensão mais reduzida, bem como os resultados experimentais.

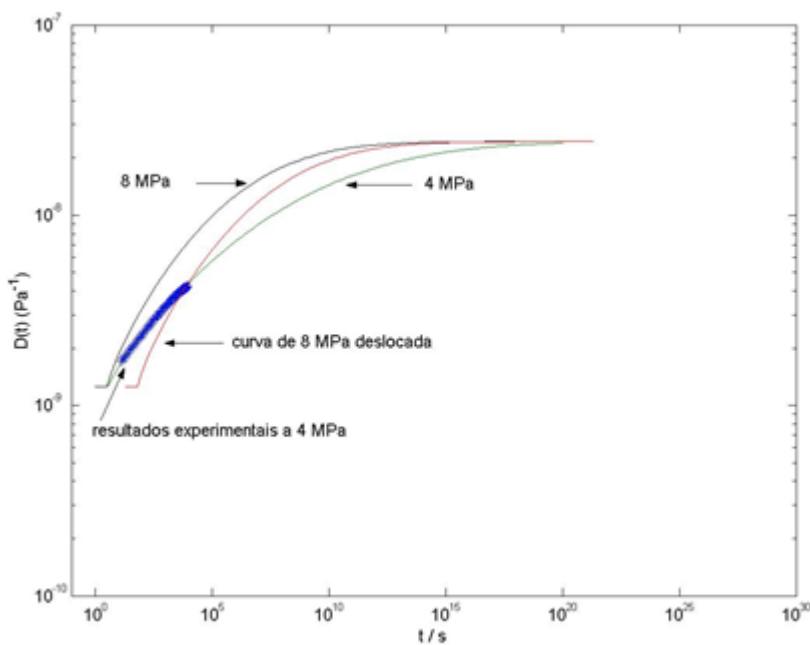


Figura 6. Curvas previsionais de fluênciā a 40 °C obtidas para o PE-UHMW a 8 e 4 MPa, e curva de maior tensão deslocada na escala do tempo.

A susceptibilidade mecânica à fluênciā para a tensão mais elevada surge para tempos inferiores em relação à tensão mais reduzida. Também é notório da observação da Figura 6 que a curva correspondente à maior tensão, depois de deslocada, nunca coincide integralmente com a curva onde é menor o valor daquela variável. Com efeito, a sobreponibilidade das curvas não poderia ser total, em resultado da significativa e progressiva diminuição da largura dos espectros dos tempos de retardamento com o aumento da tensão, como anteriormente foi discutido. Assim, é de concluir que o modelo não prevê sobreposições exactas, dado estarmos perante um polímero termo-reologicamente complexo.

## 5. CONCLUSÕES

O comportamento viscoelástico não linear de polímeros, nomeadamente à fluênciā, pode ser modelado à escala (macro)molecular, tendo em conta a dependência da temperatura, natureza cooperativa e inseparabilidade intrínseca dos efeitos do tempo, temperatura e tensão. Utilizando o modelo desenvolvido para a susceptibilidade mecânica à fluênciā, é possível prever deformações para longos períodos de tempo com base em testes de curta duração (9000 segundos) [21].

O modelo físico-matemático requer, para qualquer número,  $n$ , de curvas de fluênciā obtidas a uma mesma temperatura (limitada apenas à inexistência de estrição/amolecimento do material) sete

parâmetros, a saber  $b_0$  – funcionalmente relacionado com a largura do espectro de tempos de retardamento –, constante de um tempo mínimo,  $\tau_{1,0}$ , e constante de um tempo médio,  $\tau_0^*$ , de retardamento, relacionadas com aqueles tempos, respetivamente  $\tau_1$  e  $\tau^*$ , um volume de ativação mínimo,  $\beta_1$ , e um volume de ativação médio,  $\beta^*$ , e as susceptibilidades mecânicas instantânea,  $D_0$ , e a tempo infinito,  $D_\infty$ . Os dois últimos parâmetros, como se esperava, mostraram ser independentes da temperatura (com apenas uma muito leve dependência, também esperada, e com o sentido correto, no caso de  $D_\infty$ ) e da tensão, sendo  $D_0$  e (com razoável aproximação)  $D_\infty$  válidos ainda para qualquer temperatura. O acordo com os resultados experimentais é a todos os títulos encorajador, se não mesmo excelente.

Os dados experimentais dos tempos de retardamento podem ser descritos por uma distribuição log-normal truncada.

As variações com a temperatura e com a tensão dos parâmetros que definem a forma do espectro ( $b_0$ ,  $\tau_1$  e  $\tau^*$ ) são as fisicamente esperadas e também elas matematicamente formuláveis em relações simples dedutíveis dos fundamentos do modelo, as quais permitirão, no desenvolvimento futuro do trabalho, economizar ainda mais parâmetros, uma vez que será em princípio possível descrever o comportamento, para qualquer temperatura e tensão, com apenas 9 parâmetros.

## 6. AGRADECIMENTOS

O autor deseja agradecer o apoio recebido pela Unidade de Investigação para o Desenvolvimento do Interior- UDI, do Instituto Politécnico da Guarda, bem como o apoio financeiro recebido pelo PRODEP III.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Brostow W, (2000). *Performance of Plastics*, Hanser Publishers, Munich.
- [2] Norma ASTM D 2990 – 95, (2000). *Standard Test Methods for Tensile, Compressive, and flexural Creep and Creep-Rupture of Plastics*, , Philadelphia (USA): American Society for Testing and Materials, 08.02.
- [3] André J, Cruz Pinto J, (2004). Time-temperature and time-stress correspondence in non-linear creep – experimental amorphous polymer behaviour and quantitative modelling approaches, *e-Polym.*, 079, 1-18.
- [4] Feltham P, (1955). On the Representation of Rheological Results with Special Reference to Creep and Relaxation, *British Journal of Applied Physics*, 6(1), 26-31.
- [5] André J, Cruz Pinto J, (2004). Creep behaviour of viscoelastic polymer materials, *Materials Science Forum*, 455-456, 759-762.
- [6] André J, Cruz Pinto J, (2005). Analysis of the creep behaviour of polypropylene, *Materials Science Forum*, 480-481, 175-180.
- [7] André J, Cruz Pinto J, (2005). Previsão do Comportamento à Fluência do Polietileno de Massa Molecular Ultra-Elevada (PE-UHMW), *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 6(3), 181-198.
- [8] André J, Cruz Pinto J, (2007). Comprehensive Modelling of the Experimental Temperature and Stress Response of Time-Dependent Materials, *Macromolecular Symposia*, 247(1), 21-27.

- [9] André J. (2004). *Fluência de Polímeros – Fenomenologia e Modelação Dinâmica Molecular* [Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro]. Ria - Repositório Institucional, Universidade de Aveiro.
- [10] Ward, I. M., & Sweeney, J. (2012). *Mechanical properties of solid polymers*. John Wiley & Sons.
- [11] Akinay A E, Brostow W, (2001). *Long-Term Performance of Polymeric Materials from Short-Term Tests: Prediction of the Stress Shift Factor from a Minimum of Data*, *Polymer*, 42, 4527-4532.
- [12] Brostow W. (1989). *Failure of Plastics*, Cap. X, edited by W. Brostow and R. D. Corneliusen, Hanser, Munich-Viena-New York.
- [13] Brostow W., D'Souza N. A., Kubát J., Maksimov R. D. (1999). *Service Performance of Polymeric Materials: Prediction from Short-term Tests*, *International Journal of Polymeric Materials*, 43(3-4), 233-248.
- [14] Deng M, Latour R A, Ogale A, Shalaby S W, (1998). Study of Creep Behavior of Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene Systems, *Jour. of Biomedical Mater. Res.*, 40, 214-223.
- [15] Struik, L.C.E. (1987). *The Mechanical and Physical Ageing of Semicrystalline Polymers: 1*, *Polymer*, 28(9), 1521-1533.
- [16] Struik, L.C.E. (1987). *The Mechanical and Physical Ageing of Semicrystalline Polymers: 2*, *Polymer*, 28(9), 1534-1542.
- [17] Ferry, J. D. (1980). *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley & Sons, 3rd Edition, New York.
- [18] Findley, W. N., Lai, J. S., Onaran, K. (1989). *Creep and Relaxation of Nonlinear Viscoelastic Materials, With an Introduction to Linear Viscoelasticity*, Dover Publications, Inc., New York
- [19] Riande, E., Díaz-Calleja, R., Prolongo, M. G., Mesagosa, R. M., Salom, C. (2000). *Polymer Viscoelasticity – Stress and Strain in Practice*, CRC Press, New York.
- [20] Lai, J., Bakker, A., (1995). *Analysis of the Non-linear Creep of High-density Polyethylene*, *Polymer*, 36(1), 93-99.
- [21] Cruz Pinto J, André J. (2024). *Analytical Molecular Dynamics of Amorphous Condensed Matter: Thermal and Non-Linear Response Behavior*, Springer Nature.