

INTERPRETAÇÃO E MODELAÇÃO MOLECULAR DA RELAXAÇÃO DE TENSÕES DE POLÍMEROS AMORFOS

José R. S. André^{1*}, José J. C. Cruz Pinto²

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 aplicado um modelo, desenvolvido previamente pelos autores, que permite prever a relaxação de tensões de polímeros amorfos e semi-cristalinos, que contempla a interligação da temperatura e a deformação. As alterações induzidas pela deformação foram investigadas através de ensaios de relaxação não linear de tensões num polímero amorfo a três temperaturas. O modelo é sensível a diferentes estados iniciais do material, resultantes da variação da orientação molecular, bem como de distintos níveis de envelhecimento, e a partir de dados experimentais do módulo de relaxação de tensões prevê para o poli(metacrilato de metilo) – PMMA a largura dos espetros dos tempos de relaxação, relacionada com o parâmetro b , a energia de ativação para as três deformações utilizadas, 3%, 4% e 5%, para além do patamar do módulo de relaxação instantâneo, E_0 , e o patamar do módulo de relaxação para tempos longos, E_∞ , de acordo com os valores encontrados na literatura.

Palavras-chave: PMMA, Poli(metacrilato de metilo), viscoelasticidade, relaxação de tensões.

ABSTRACT

In this work, a model, previously developed by the authors, is applied, which allows predicting the stress relaxation of amorphous and semi-crystalline polymers, which considers the interconnection of temperature and deformation. The changes induced by deformation were investigated through nonlinear stress relaxation tests on an amorphous polymer at three temperatures. The model is sensitive to different initial states of the material, resulting from variations in molecular orientation, as well as different levels of aging, and based on experimental data, the stress relaxation module predicts for poly(methyl methacrylate) – PMMA a width of the relaxation time spectra, related to parameter b , the activation energy for the three deformations used, 3%, 4% and 5%, in addition to the instantaneous relaxation modulus threshold, E_0 , and the modulus threshold of relaxation for long times, E_∞ , in accordance with values found in the literature.

Keywords: PMMA, poly(methyl methacrylate), viscoelasticity, stress relaxation.

1. INTRODUÇÃO

O comportamento viscoelástico de materiais poliméricos é ainda difícil de descrever, pese embora os modelos práticos existentes. Estes modelos reduzem significativamente o trabalho experimental necessário para descrever o comportamento na fluência e na relaxação de tensões. No presente estudo, é aplicado um modelo molecular com o intuito de descrever a relaxação de tensões de polímeros amorfos, a várias deformações e diferentes temperaturas, desenvolvido pelos autores [1, 2].

Num ensaio de relaxação de tensões é imposta uma deformação súbita, ε_0 , ao material, que é posteriormente mantida constante, enquanto que a tensão, $\sigma(t)$, gradualmente decresce é lida. Como é geralmente reconhecido, este processo é mais difícil de descrever e modelar do que a fluência (sob uma tensão constante aplicada a deformação aumenta), o que justifica que a investigação está mais avançada neste último caso [3-8] do que no anterior [4, 9-14]. Em ambos os casos, poucos investigadores descrevem o comportamento dos materiais à escala molecular, baseando-se maioritariamente em descrições semi-empíricas, e são interpolativos ou extrapolativos [15, 19].

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 o módulo de relaxação deixa de ser somente função do tempo, passando a depender também, respetivamente, da tensão inicial e da deformação inicial [20]. 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.

Uma das contribuições deste trabalho é mostrar que, não exclusivamente simulações de dinâmica molecular, mas também modelação analítica pode (ainda mais eficientemente) ser usada para explicar uma gama de tensões e deformações locais/microscópicas em materiais poliméricos, para além de prever o comportamento experimental macroscópico real e quantificar as propriedades físicas relevantes.

No caso da relaxação de tensões, é de igual modo possível aplicar o formalismo matemático utilizado na fluência [6], por forma a estabelecer as equações características do processo de relaxação a que o sistema em estudo está submetido.

André e Cruz Pinto [1, 2], formularam para a gradual redução de tensões, $\sigma(t)$, e o correspondente módulo de relaxação, $E_r(t) = \sigma(t)/\varepsilon_0$, a expressão matemática,

$$E_r(t) = E_\infty + (E_0 - E_\infty) \frac{\int_{\ln\theta_1}^{\ln\theta} e^{-[b\ln(\theta/\theta^*)]^2} d\ln\theta}{\int_{\ln\theta_1}^{+\infty} e^{-[b\ln(\theta/\theta^*)]^2} d\ln\theta} = E_\infty + (E_0 - E_\infty) \frac{1 + \operatorname{erf}\left[b\ln\left(\frac{\theta^*}{t}\right)\right]}{1 + \operatorname{erf}\left[b\ln\left(\frac{\theta^*}{\theta_1}\right)\right]} \quad (1)$$

em que b é proporcional ao inverso do desvio padrão dos vários tempos de relaxação, tal que $b = b_0/\ln(\theta^*/\theta_1)$, onde θ_1 é o tempo mínimo de relaxação, e θ^* o tempo médio de relaxação, com $E_r(t \leq \theta_1) = E_0$.

Deste modo, para uma dada deformação inicial imposta, ε_0 , e temperatura T , é possível determinar o tempo mínimo de relaxação, θ_1 , o tempo médio de relaxação, θ^* , para além da largura do espectro dos tempos de relaxação, através do parâmetro b (proporcional ao inverso do desvio padrão, dp , dos tempos de relaxação, $b = \frac{1}{dp\sqrt{2}}$), e dos valores correspondentes aos patamares do módulo de relaxação para tempos curtos, E_0 , e tempos longos, E_∞ .

De acordo com [2], com base na equação anterior obtém-se o espetro dos tempos de relaxação para o material a várias temperaturas e deformações,

$$H(\theta) = \frac{b_0 \sqrt{\pi}}{[1 + \operatorname{erf}(b_0)] \ln(\theta^*/\theta_1)} \exp\left\{-[b_0 \ln(\theta/\theta^*)/\ln(\theta^*/\theta_1)]^2\right\} \quad (2)$$

Previsivelmente, o incremento na temperatura e deformação induzirão um estreitamento do espetro, bem como o deslocamento do mesmo para tempos mais curtos. De referir o parâmetro b , que é inversamente proporcional ao desvio padrão do logaritmo dos tempos de relaxação [1], relacionado com b_0 de acordo com a expressão

$$b = b_0/\ln(\theta^*/\theta_1) \quad (3)$$

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Material

O material utilizado neste estudo, um polímero amorfo, o poli(metacrilato de metilo) (PMMA), disponível na forma de folhas com a espessura de 4 mm. Os provetes, com as dimensões de 150mm*10mm*4mm, foram inicialmente cortados com uma serra, posteriormente foram maquinados com uma fresadora de comando numérico, CNC, Luxtronic e, finalmente, polidos com folhas de SiC.

2.2 Ensaios de relaxação de tensões

Os ensaios de relaxação de tensões, com a duração de 2,5 horas, foram realizados numa Máquina de Ensaios Universal Zwick Z100, com uma célula de carga de 2,5 kN. Os dados experimentais da carga/força *vs.* tempo foram adquiridos simultaneamente através de um computador pessoal.

As deformações aplicadas no polímero amorfo foram de 3%, 4% e 5 %. Os provetes foram previamente condicionados a 23 °C numa câmara climática, e os testes foram realizados com uma câmara termostática, às temperaturas de 30 °C e 40 °C e 50 °C.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O modelo proposto, cuja expressão final é dada pela equação (1), foi utilizado para fazer o ajuste às curvas experimentais. Para o efeito, recorreu-se a um algoritmo de otimização não linear do tipo Hooke-Jeevs, que otimiza os desvios relativos, para estimar os vários parâmetros do modelo e, na sequência da interpretação dos mesmos em termos físicos, avaliar o próprio modelo. Em virtude de a aplicação da deformação pretendida não ser conseguida instantaneamente, no modelo só foram considerados os tempos a partir dos quais a deformação já era constante, não refletindo, assim, o efeito da rampa inicial da força nos diversos parâmetros do modelo. O seu efeito foi no entanto avaliado, tendo-se revelado desprezável.

Para o material viscoelástico em estudo, somente os três parâmetros, b , c'_o e v^* , se consideraram dependentes da deformação aplicada no material, dado que os valores de E_0 e E_∞ , tal como se sabe da literatura e aqui se confirmou, não variam com o valor da deformação aplicada.

O modelo proposto, para além do parâmetro b , permite a determinação da energia de ativação média, E'_0 (c'_0 é proporcional a $4e^{-E'_0/kT}$) necessária para ultrapassar as barreiras energéticas, um parâmetro físico do sistema em estudo β , que é proporcional a um volume de ativação, v^* ($\beta = v^*/kT$, sendo o volume médio de ativação), o módulo de relaxação instantâneo, E_0 , e módulo de relaxação para tempos longos, E_∞ .

No Quadro 1. encontra-se sumarizada a variação do parâmetro b sob o efeito da temperatura e da deformação aplicada durante o ensaio de relaxação de tensões para o PMMA.

Quadro 1. Variação do parâmetro b sob o efeito da temperatura e da deformação aplicada durante o ensaio de relaxação de tensões para o PMMA.

T (°C)	Erro (%)	3%	4%	5%
30	0,014	0,063	0,050	0,063
40	0,010	0,079	0,070	0,063
50	0,010	0,100	0,079	0,079

O parâmetro b , definido pela equação (3), é inversamente proporcional ao desvio padrão do espetro log-normal. O aumento da temperatura estreita o espetro, e também desloca o espetro para tempos mais curtos.

A análise do Quadro 1 permite concluir que a temperatura induz um decréscimo da largura do espetro dos tempos de relaxação. De facto, é à temperatura de 50 °C que corresponde o valor do parâmetro b mais elevado, 0.1.

A influência da temperatura e da deformação aplicada no parâmetro c'_0 encontra-se apresentada no Quadro 2.

Quadro 2. Variação do parâmetro c'_0 sob o efeito da temperatura e da deformação aplicada durante o ensaio de relaxação de tensões para o PMMA.

T (°C)	Erro (%)	3 %	4 %	5 %
30	0,011	$10^{-6,3}$	$10^{-5,1}$	$10^{-4,3}$
40	0,011	$10^{-5,2}$	$10^{-5,1}$	$10^{-4,6}$
50	0,008	$10^{-4,3}$	$10^{-3,5}$	10^{-3}

Após análise do Quadro 2 infere-se que o efeito do aumento da deformação e do incremento da temperatura é o de provocar um aumento no parâmetro c'_0 . Assim, é para a deformação de 5% e a temperatura de 50 °C que se regista para o parâmetro c'_0 o valor mais elevado, 10^{-3} Pa.s⁻¹. Representando graficamente o $\ln c'_0$ vs. $1/T$, determinaram-se os valores das energias de ativação para as três deformações – 3%, 4% e 5% – que deram, respetivamente, 44,8 kcal/mol, 35,8 kcal/mol e 29,1 kcal/mol.

A influência da temperatura e da deformação aplicada no parâmetro β , proporcional ao volume de ativação, encontra-se apresentada no Quadro 3.

Quadro 3. Variação do parâmetro β (Pa^{-1}) sob o efeito da temperatura e da deformação aplicada durante o ensaio de relaxação de tensões para o PMMA.

T (°C)	Erro (%)	3 %	4 %	5 %
30	0,011	$1,2*10^{-5}$	$1,5*10^{-5}$	$1,5*10^{-5}$
40	0,011	$1,5*10^{-5}$	$1,9*10^{-5}$	$2,3*10^{-5}$
50	0,008	$2,2*10^{-5}$	$2,2*10^{-5}$	$2,8*10^{-5}$

O Quadro 3 evidencia o aumento do volume de ativação à medida que é aumentada a deformação e a temperatura, de tal modo que é para a deformação de 5% e a temperatura de 50 °C que se obtém o valor mais elevado para o parâmetro β , $2,8*10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$.

No Quadro 4 apresentam-se os valores do módulo de relaxação instantâneo, E_0 , e do módulo de relaxação para tempos longos, E_∞ .

Quadro 4. Valores dos parâmetros E_0 e E_∞ (em Pa) em função da temperatura para o PMMA.

Deformação	Erro (%)	E_0 (Pa)	E_∞ (Pa)
3%	0,011	$10^{9,0}$	$10^{6,0}$
4%	0,011	$10^{9,1}$	$10^{6,2}$
5%	0,008	$10^{9,2}$	$10^{6,2}$

Da observação do Quadro 4, verifica-se que ambos os módulos de relaxação, E_0 e E_∞ , apresentam resultados semelhantes para as três temperaturas em análise, da ordem de 10^9 Pa e 10^6 Pa, respetivamente, valores característicos dos polímeros amorfos.

As Figuras 1 e 2 permitem averiguar o grau de ajuste entre os valores experimentais (ensaios com a duração de 2,5 horas) e os teóricos calculados com base no modelo, para a relaxação de tensões do PMMA, a 40 e 50 °C, respetivamente.

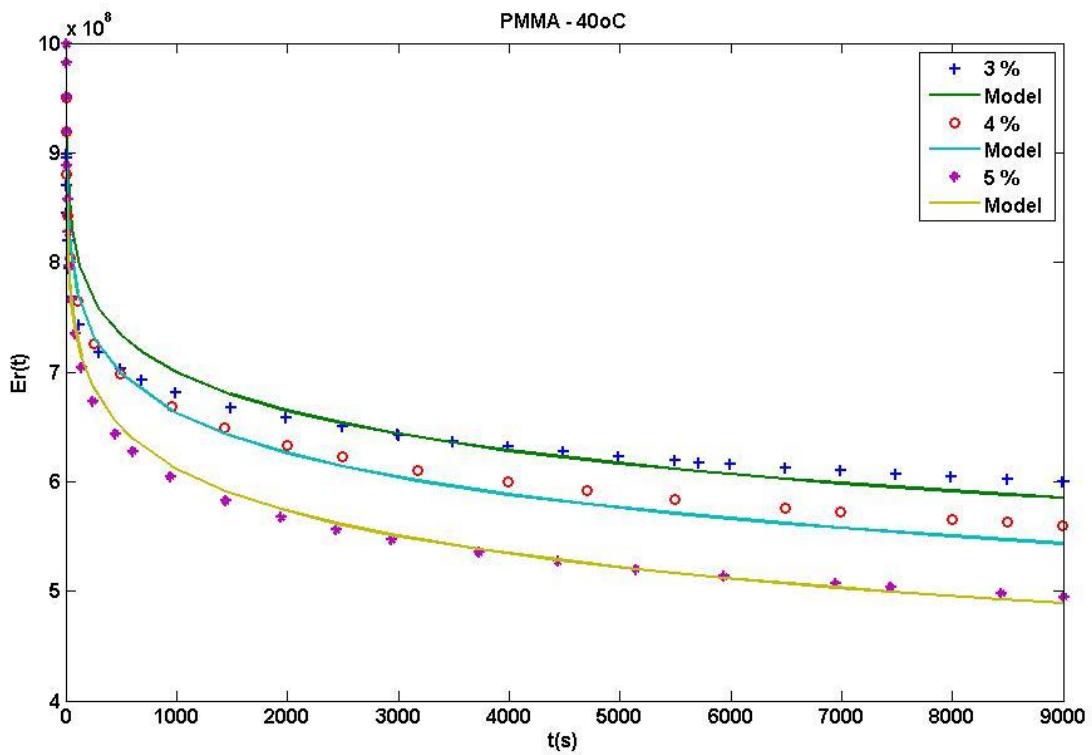


Figura 1. Ajuste dos dados da relaxação de tensões para o PMMA a 40 °C, sujeito às deformações de 3%, 4% e 5%, com base no modelo proposto.

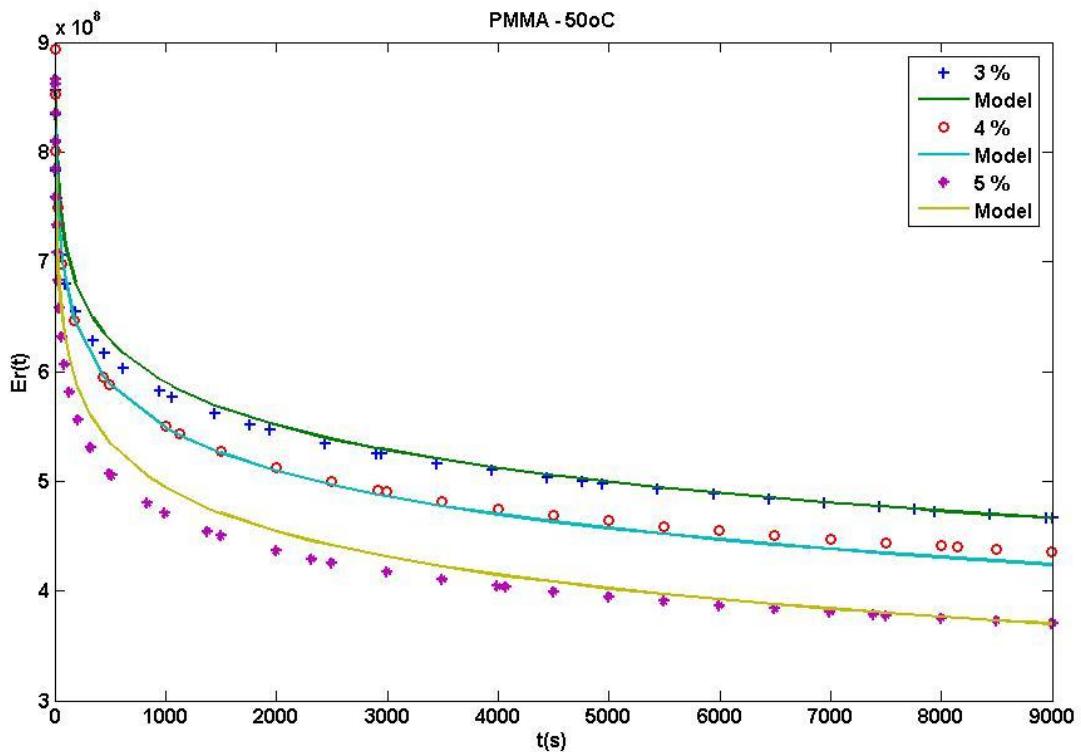


Figura 2. Ajuste dos dados da relaxação de tensões para o PMMA a 50 °C, sujeito às deformações de 3%, 4% e 5%, com base no modelo proposto.

As Figuras 1 e 2 são elucidativas do ajuste razoável entre os dados experimentais e os valores teóricos obtidos com o modelo proposto. Com efeito, somente a 40 °C, para a deformação mais baixa de 3%, e a 50 °C, para a deformação mais elevada de 5%, para tempos mais curtos, se verifica um maior desvio, em consonância com os erros do ajuste, 0,011 e 0,008%, respectivamente.

4. CONCLUSÕES

O modelo físico-matemático requer, para qualquer número, n , de curvas de relaxação 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 relaxação –, um tempo de relaxação mínimo, θ_1 , de um tempo médio de relaxação, θ^* , um volume de ativação mínimo, β_1 , um volume de ativação médio, β^* , e os módulos de relaxação instantâneo, E_0 , e para tempo infinito, E_∞ . Os dois últimos parâmetros, como se esperava, mostraram ser independentes da temperatura, sendo E_0 e E_∞ válidos ainda para qualquer temperatura. O acordo com os resultados experimentais é a todos os títulos encorajador, se não mesmo excelente.

As variações com a temperatura e com a tensão dos parâmetros que definem a forma do espectro (b_0 , θ_1 e θ^*) 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 deformação, com apenas 9 parâmetros.

O modelo desenvolvido (naturalmente, após prévia validação experimental e quantificação de parâmetros) é fisicamente descritivo e efetivamente preditivo, e não apenas semi-empírico, interpolativo e (algo mais deficientemente) extrapolativos, como as formulações alternativas conhecidas ou recentemente publicadas. O valor preditivo do presente modelo é particularmente bem ilustrado na sua capacidade de prever quantitativamente características do comportamento experimentalmente quase inacessíveis, como são o módulo de relaxação para tempo infinito, assim como, os próprios tempos médios de relaxação.

5. AGRADECIMENTOS

O autor deseja agradecer o apoio recebido pela Unidade de Investigação para o Desenvolvimento do Interior- UDI, do Instituto Politécnico da Guarda.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] André, J.R.S.; Cruz Pinto, J.J.C., Modeling nonlinear stress relaxation of polymers, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 54, Issue 2, 404–416, doi:10.1002/pen.23581 (2014).
- [2] Cruz Pinto, J.J.C.; André, J.R.S., “Towards the Accurate Modeling of Amorphous Non-Linear Materials” - Polymer Stress Relaxation (I), *Polymer Engineering and Science*, Vol. 56, Issue 3, 348-360, doi: 10.1002/pen.24260 (2016).
- [3] Krausz, A. S.; Eyring, H., Deformation Kinetics, Wiley-Interscience, New York, 398 (1975).
- [4] Findley, W. N.; Lai, J. S.; Onaran, K Creep and Relaxation of Non-Linear Viscoelastic Materials, Dover Publications, New York (1989).
- [5] Krom, F. X.; Lorriot, T.; Coutand, B.; Harry, R.; Quenisset, J. M. *Polym. Test.* 22 463-470, [http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9418\(02\)00127-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9418(02)00127-7) (2003).
- [6] André, J. R. S. Fluênciа de Polímeros – Fenomenologia e Modelação Dinâmica Molecular, Doctoral Thesis, University of Aveiro, Aveiro, Portugal (2004).
- [7] Houshyar, S.; Shanks, R. A.; Hodzic, A. *Polym. Test.* 24 257-264, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2004.07.003> (2005).
- [8] André, J. R. S.; Cruz Pinto, J. J. C. *Macromol. Symp.* 247 21-27, <http://dx.doi.org/10.1002/masy.200750103> (2007).
- [9] Guiu, F.; Pratt, P. L. *Phys. Stat. Sol.* 6 111-120, <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.19640060108> (1964).
- [10] Escaig, B. in Plastic Deformation of Amorphous and Semi-Crystalline Materials, eds. B. Escaig and C. G'Shell, Les Éditions de Physique, Les Ulis, France, pp. 187-225 (1982).
- [11] Larson, R. G. *Rheol. Acta* 24 327-334, <http://dx.doi.org/10.1007/BF01333961> (1985).
- [12] Sweeney, J.; Ward, I. M. J. *Mater. Sci.* 25 697-705, <http://dx.doi.org/10.1007/BF00714097> (1990).

- [13] Brostow, W.; Kubát, J.; Kubát, M. *J. Mech. Comp. Mat.* 31 432-445, <http://dx.doi.org/10.1007/BF00617126> (1995).
- [14] André, J. R. S.; Cruz Pinto, J. J. C. Advanced Modeling of Polymer Non-Linear Stress Relaxation – Poly(methylmethacrylate) and Polycarbonate, *American Institute of Physics – Conference Proceedings*, 1569, 51, doi:10.1063/1.4849227 (2013).
- [15] Privalco V. P.; Ponomarenko S. M.; Privalko E. G.; Schon F.; Gronski W.; Thermoelasticity and Stress Relaxation Behaviour of Polychloroprene/Organoclay Nanocomposites, *European Polymer Journal*, 41, pp. 3042-3050 (2005).
- [16] Kapnistos M.; Lang M.; Vlassopoulos D, Pyckhout-Hintzen W.; Richter D.; Cho D.; Chang T.; Rubinstein M.; Unexpected Power-law Stress Relaxation of Entangled Ring Polymers, *Nature Materials*, 7, pp. 997-1002 (2008).
- [17] Komatsu K.; Mechanical Strength and Viscoelastic Response of the Periodontal Ligament in Relation to Structure, *Journal of Dental Biomechanics*, 2010, pp. 1-18 (2010).
- [18] Uu J. J.; Lei T. Z.; Xu G.Y.; Shen S. Q.; Liu J. W. Experimental Study of Stress Relaxation in the Process of Cold Molding With Straw, *BioResources*, 4(3), pp. 1158-1167 (2009).
- [19] Tada T.; Urayama K.; Mabuchi T.; Muraoka K.; Takigawa T.; Nonlinear Stress Relaxation of Carbon Black-Filled Rubber Vulcanizates Under Various Types of Deformation, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 48, pp. 1380-1387 (2010).
- [20] Brostow, W. *Performance of Plastics*, Hanser Publishers, Munich (2000).