

## APLICAÇÃO DO PRINCÍPIO DE SOBREPOSIÇÃO/EQUIVALÊNCIA TEMPO-TENSÃO (TSS) PARA A FLUÊNCIA NÃO-LINEAR DO POLICARBONATO

**José R. S. André**

Grupo de Desenvolvimento de Produtos e Tecnologia da Unidade de Investigação para o Desenvolvimento do Interior do Instituto Politécnico da Guarda (UDI/IPG), Av. Dr. Francisco Sá Carneiro, n°50, 6300-559 Guarda, Portugal.

Correo electrónico: [jandre@ipg.pt](mailto:jandre@ipg.pt)

*Recibido Febrero 2010; Aceptado: Mayo 2010*

### RESUMO

Neste trabalho é apresentado um modelo que permite prever a susceptibilidade mecânica à fluência 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 fluência não linear num policarbonato a três temperaturas. As curvas de fluência vs. tempo para cinco níveis de tensão foram determinadas e deslocadas ao longo do eixo da escala logaritmica do tempo para obter uma curva master de fluência para um dado nível de tensão, de acordo com o princípio de sobreposição tempo-tensão. Os dados experimentais do policarbonato 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:** Policarbonato, fluência não linear, espectro de tempos de retardamento, princípio de sobreposição tempo-tensão (TSS).

### ABSTRACT

A recently derived creep compliance equation is used and validated, yielding a fully coupled time-temperature-stress formulation, with long-term predictive capability. Stress-induced changes in intrinsic timescale were investigated by non-linear creep tests on a polycarbonate at three temperatures. The creep compliance vs. time curves at five different stress levels were determined and shifted along the logarithmic time axis to get an attempted master compliance curve at a given reference stress level, according to the concept of time-stress equivalence. Experimental data for the polycarbonate studied are analysed to identify the extent to which time-stress superposition relationships may be valid, and it is shown that it is only an approximation, limited to narrow ranges of the experimental variables, in contrast with the proposed model, that more accurately fits the experimental behaviour.

**Keywords:** Polycarbonate, non-linear creep, spectra of retardation time, time-stress superposition (TSS).

### INTRODUÇÃO

A generalidade dos critérios de dimensionamento utilizados em engenharia decorrem da análise do comportamento mecânico das estruturas em função do tempo de solicitação e do regime de carga que lhe está associado. Esta análise, quando reportada a materiais ditos tradicionais, é por questões de simplificação, enquadrada em dois tipos limite de comportamento mecânico, a saber: os sólidos elásticos e os fluidos viscosos. Podemos considerar que um sólido elástico tem o comportamento tipicamente de uma mola, isto é, que a quantidade de trabalho realizado quando uma força exterior é aplicada, tem como resultado uma deformação apenas temporária, reversível ao estado inicial quando essa força é removida. Contrariamente, quando uma força exterior é aplicada a um líquido viscoso, a energia em jogo é imediatamente dissipada, na forma de calor, através de um processo irreversível, não restando ao sistema qualquer energia de deformação

disponível que lhe permita atingir de novo o estado inicial.

Estas categorias representam todavia apenas os extremos de uma larga gama de comportamentos mecânicos, na qual a generalidade dos polímeros se insere, visto poderem estes reter parcialmente a energia elástica transmitida, mas que em contrapartida se assemelham ao comportamento dos líquidos viscosos, enquanto dissipam energia durante a aplicação da força exterior. Na realidade, estes materiais são melhor descritos por um comportamento do tipo viscoelástico, onde é esperado um contributo relativo daqueles comportamentos idealizados, exibindo assim propriedades intermédias que são função, para além de aspectos de estrutura do material, da temperatura e da escala de tempo (velocidade de solitação) utilizada.

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 fractura do polímero, existindo sempre uma tensão limite, ou deformação limite, acima da qual a susceptibilidade mecânica à fluência ou o módulo de relaxação deixam de ser somente função do tempo, passando a depender também, respectivamente, 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 projecto de estruturas com este tipo de materiais.

Os modelos encontrados na literatura para prever o comportamento à fluência 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.

**Susceptibilidade mecânica à fluência.** De acordo com a Norma D 2990–95 da *American Society for Testing and Materials* (ASTM) [2], a susceptibilidade mecânica à fluência 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 tracção, flexão ou compressão, a temperatura constante, sendo a deformação medida em função do tempo.

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

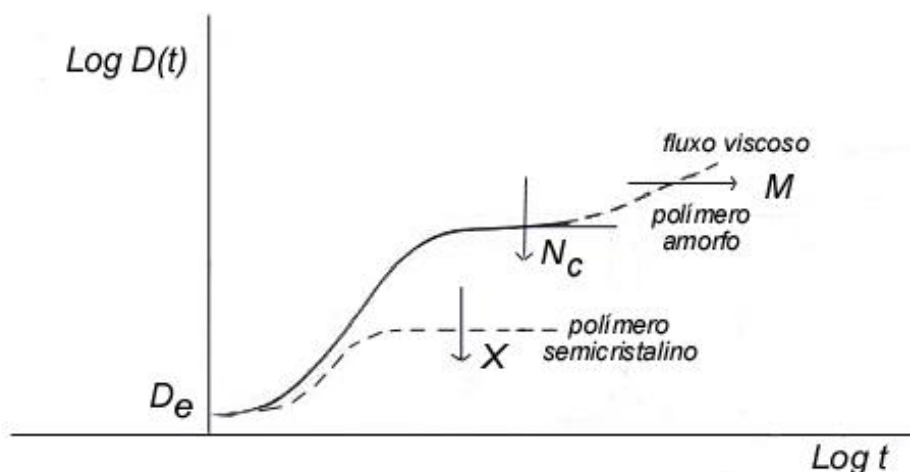


Figura 1. Evolução da susceptibilidade mecânica à fluência de materiais poliméricos com o tempo em função do grau de cristalinidade ( $X$ ), da reticulação ( $N_c$ ), do peso e distribuição molecular ( $M$ ).

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. Nesta fase constata-se uma deformação elástica instantânea, afectando apenas as ligações químicas covalentes e ângulos de valência nas cadeias poliméricas. O baixo valor da susceptibilidade mecânica,  $D_e$  (Figura 1) verificado, corresponde à ausência de qualquer tipo de rearranjo configuracional das cadeias macromoleculares;

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. Este rearranjo configuracional, faz-se inicialmente à custa da posição relativa das macromoléculas vizinhas, para se exercer posteriormente a um nível de maior afastamento, para o qual contribuirá a cooperação mútua das cadeias macromoleculares;

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).

## 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* → *trans* e, no sentido inverso, as do tipo *trans* → *gauche* [3].

No entanto, a utilização deste formalismo da nomenclatura das transições conformacionais *gauche* e *trans*, não tem que 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 activação de centros de deformação/relaxação de dimensão variável, de modo a 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].

Em trabalho recente [5], bem como a aplicação destes e de outros resultados experimentais [6-8], 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 fluência pode ser formulada [9] como

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

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,

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

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

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

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

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

e

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

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

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

## TRABALHO EXPERIMENTAL

Os ensaios de fluência 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 fluência não linear de materiais viscoelásticos.

**Material.** O polímero utilizado neste estudo foi o policarbonato, disponível na forma de folhas com a espessura de 4 mm. Os provetes, com as dimensões de 150 x 10 x 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.

**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 amorfo foram de 10, 16, 20, 25 e 32 MPa. Os provetes 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.

**Apresentação e discussão dos resultados e das previsões teóricas.** 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 PC.

T(°C)	Erro (%)	10 MPa	16 MPa	20 MPa	25 MPa	32 MPa
30	0.43	0.0178	0.0181	0.0184	0.0187	0.0192
40	0.34	0.0185	0.0193	0.0198	0.0206	0.0217
50	0.51	0.0208	0.0214	0.0218	0.0223	0.0231

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 PC.

T(°C)	Erro (%)	10 MPa	16 MPa	20 MPa	25 MPa	32 MPa
30	0.43	276	21.3	3.52	0.352	$1.31 \cdot 10^{-2}$
40	0.34	102	15.6	4.06	0.716	$5.89 \cdot 10^{-2}$
50	0.51	10.9	2.10	0.64	0.137	$1.48 \cdot 10^{-2}$

Tal como era espectável,  $b$  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.

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

T(°C)	Erro (%)	10 MPa	16 MPa	20 MPa	25 MPa	32 MPa
30	0.43	$4.96 \cdot 10^{70}$	$1.37 \cdot 10^{68}$	$2.46 \cdot 10^{66}$	$1.53 \cdot 10^{64}$	$1.17 \cdot 10^{61}$
40	0.34	$5.17 \cdot 10^{67}$	$1.82 \cdot 10^{64}$	$8.28 \cdot 10^{61}$	$9.27 \cdot 10^{58}$	$6.40 \cdot 10^{54}$
50	0.51	$3.44 \cdot 10^{59}$	$1.56 \cdot 10^{57}$	$3.92 \cdot 10^{55}$	$3.70 \cdot 10^{53}$	$5.07 \cdot 10^{50}$

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  $\sin h(\beta\sigma)$  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 4 os espectros à temperatura de 30°C para as tensões 10, 16, 20, 25 e 32 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 conseqüente 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.



Os valores das susceptibilidades mecânicas,  $D_0$  e  $D_\infty$ , obtidos por otimização, foram, respectivamente,  $10^{-9}$  e  $10^{-6}$  Pa<sup>-1</sup>. Ou seja, valores semelhantes aos encontrados na literatura [15-18] para os polímeros amorfos. É desde já de realçar a capacidade do modelo na previsão da susceptibilidade mecânica à fluência para tempos longos ( $D_\infty$ ), com base em dados experimentais inferiores a 9.000 segundos, sobretudo se tivermos em atenção que o valor de  $D_\infty$  só é experimentalmente acessível para tempos muito mais longos, como é ilustrado na Figura 4.

Os resultados do ajuste do modelo (cuja expressão final é a Eq. (5)) às curvas experimentais, para a temperatura de 30 °C apresenta-se graficamente na Figura 2.

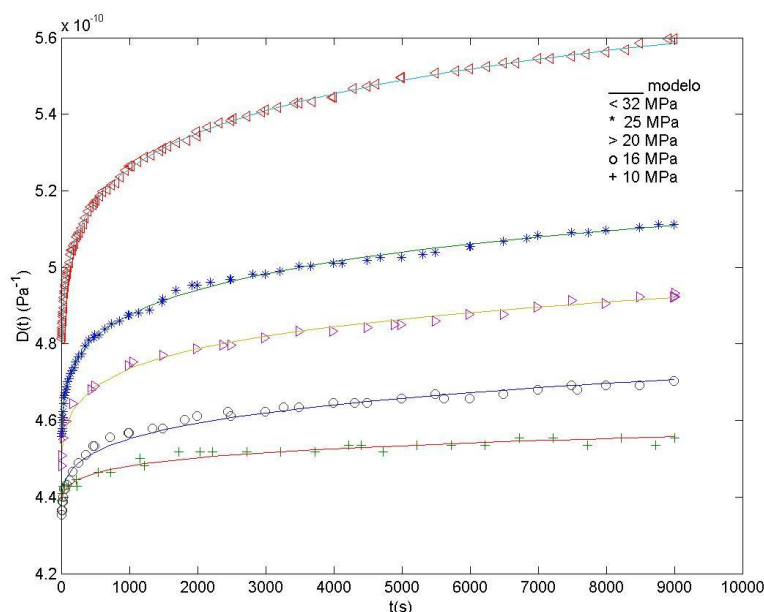


Figura 2. Ajuste dos dados da susceptibilidade mecânica à fluência para o PC a 30°C.

É observável da Figura 2, um bom ajuste entre os dados experimentais e os valores teóricos obtidos pela aplicação do modelo para todas as tensões.

**Sobreposição/equivalência tensão-tempo (TSS).** Para além dos deslocamentos efectuados 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 fluência, para a temperatura de 30°C.

Foi considerada a tensão de referência a 10 MPa nos deslocamentos horizontais aplicados às curvas de 16, 20, 25 e 32 MPa. Somente foram efectuados deslocamentos na horizontal, em virtude de os deslocamentos verticais não beneficiarem a qualidade da curva reduzida.

Da observação da Figuras 3, constata-se que é difícil sobrepor de uma forma exacta as curvas de tensão, sobretudo para as tensões mais reduzidas e tempos iniciais (a deformação é menor, resultando erros acrescidos na leitura da deformação), mesmo considerando deslocamentos

judiciosos, verticais e horizontais. Concluir-se-ia, assim, da não aplicabilidade do TSS para o PC, de acordo com o espectável da análise dos espectros dos tempos de retardamento (vd. Figura 4) sob o efeito da variação da tensão – alteração da forma com a variação da tensão. Todavia, dentro dos limites dos erros experimentais, e para escalas de tempos não muito dilatadas, a sobreposição funciona como aproximação razoável.

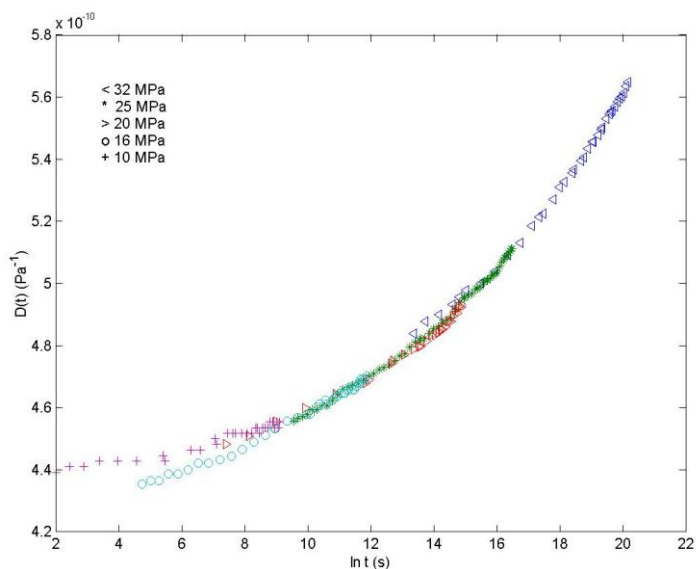


Figura 3. Curvas reduzidas da susceptibilidade mecânica à fluência vs.  $\ln t$  para o policarbonato 30°C, considerando a referência a 10 MPa.

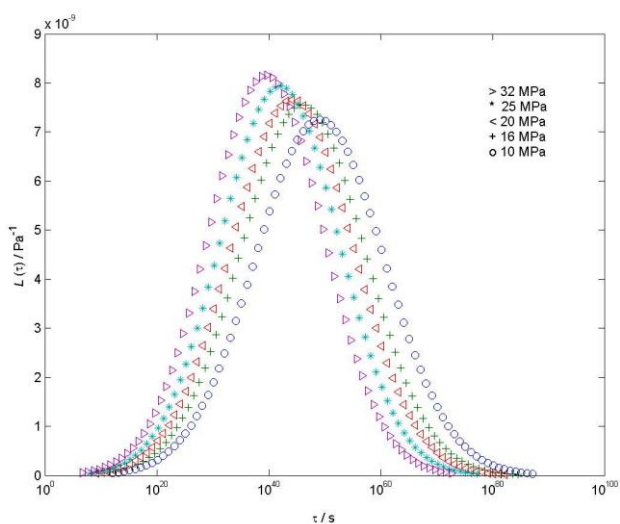


Figura 4. Espectros dos tempos de retardamento para o PC, para as tensões de 10, 16, 20, 25, e 32 MPa, à temperatura de 30°C.

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 4. 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.

**Previsão do comportamento à fluência pela aplicação do modelo.** A título ilustrativo, apresenta-se na Figura 5, a previsão do comportamento à fluência, para uma escala de tempos muito mais longa, para o PC a 30°C. Seleccionaram-se as tensões de 20 e 32 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.

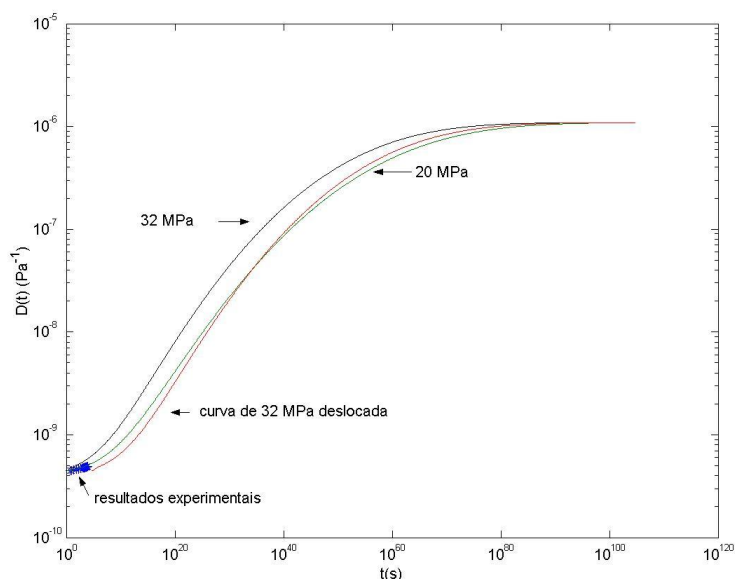


Figura 5. Curvas previsionais de fluência a 30°C obtidas para o PC a 32 e 20 MPa, e curva de maior tensão deslocada na escala do tempo.

A susceptibilidade mecânica à fluência para a tensão mais elevada surge para tempos inferiores em relação à tensão mais reduzida. Também é notório da observação da Figura 5 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.

## CONCLUSÕES

O comportamento viscoelástico não linear de polímeros, nomeadamente a fluência, 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 fluência, é possível prever deformações para longos períodos de tempo com base em testes de curta duração (9.000 segundos).

O modelo desenvolvido (naturalmente, após prévia validação experimental e quantificação de parâmetros) é fisicamente descritivo e efectivamente preditivo, e não apenas semi-empírico, interpolativo e (algo mais deficientemente) extrapolativo, 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 as susceptibilidades para tempo infinito (para polímeros amorfos e semi-cristalinos), assim como, os próprios tempos médios de retardamento.

**Agradecimentos.** O autor deseja agradecer o apoio financeiro recebido pelo PRODEP III.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] Brostow W, *Performance of Plastics*, Hanser Publishers, Munich, 2000
- [2] Norma ASTM D 2990 – 95, *Standard Test Methods for Tensile, Compressive, and flexural Creep and Creep-Rupture of Plastics*, Volumen 08.02, Philadelphia (USA): American Society for Testing and Materials, 2000
- [3] André J, Cruz Pinto J “Time-temperature and time-stress correspondence in non-linear creep – experimental amorphous polymer behaviour and quantitative modelling approaches”, *e-Polym.*, **079**, 1 (2004)
- [4] Feltham P “On the Representation of Rheological Results with Special Reference to Creep and Relaxation”, *Brit. J. Appl. Physics*, **6**, 26 (1955)
- [5] André J, Cruz Pinto J “Creep behaviour of viscoelastic polymer materials”, *Mater. Sci. For.*, 455-456, 759 (2004)
- [6] André J, Cruz Pinto J “Analysis of the creep behaviour of polypropylene”, *Mater. Sci. For.*, **480-481**, 175 (2005)
- [7] André J, Cruz Pinto J “Previsão do Comportamento à Fluência do Polietileno de Massa Molecular Ultra-Elevada (PE-UHMW)”, *Rev. Iberoam. Polim.*, **6(3)**, 181 (2005)
- [8] André J, Cruz Pinto J “Comprehensive Modelling of the Experimental Temperature and Stress Response of Time-Dependent Materials”, *Macrom. Symp.*, **247(1)**, 21 (2007)
- [9] André J “*Fluência de Polímeros–Fenomenologia e Modelação Dinâmica Molecular*”. Tese de Doutoramento, Aveiro, Portugal, Universidade de Aveiro, 2004
- [10] Ward IM, Haddley DW “*Mechanical Properties of Solid Polymers*”, Wiley, England, 1998
- [11] Akinay AE, Brostow W “Long-Term Performance of Polymeric Materials from Short-Term Tests: Prediction of the Stress Shift Factor from a Minimum of Data”, *Polym.*, **42**, 4527 (2001)
- [12] Brostow W “*Failure of Plastics*”, Capítulo X, Brostow W, Corneliussen RD (Editores), Hauser, Munich, 1989
- [13] Brostow W, D’Souza NA, Kubát J, Maksimov RD “Service Performance of Polymeric Materials: Prediction from Short-term Tests”, *Intern. J. Polym. Mater.*, **43**, 233 (1999)
- [14] Deng M, Latour RA, Ogale A, Shalaby SW “Study of Creep Behavior of Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene Systems”, *J. Biomedical Mater. Res.*, **40**, 214 (1998)
- [15] Krausz AS, Eyring H, *Deformation Kinetics*, Wiley-Interscience, New York, 1975.
- [16] Ferry JD “*Viscoelastic Properties of Polymers*”. Wiley, Third Edition, New York, 1980
- [17] Findley WN, Lai JS, Onaran K “*Creep and Relaxation of Nonlinear Viscoelastic Materials, With an Introduction to Linear Viscoelasticity*”. Dover Publications, Inc., New York, 1989
- [18] Riande E, Díaz-Calleja R, Prolongo MG, Maseoja RM, Salom C “*Polymer Viscoelasticity – Stress and Strain in Practice*”. Marcel Dekker Inc., New York, 2000