

PREVISÃO DO COMPORTAMENTO À FLUÊNCIA DO POLIETILENO DE MASSA MOLECULAR ULTRA-ELEVADA

José R. S. André¹ y José J. C. Cruz Pinto²

1) Departamento de Engenharia Mecânica da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico da Guarda, Av. Dr. Francisco Sá Carneiro, 50, 6300-559 Guarda, Portugal, jandre@ipg.pt, <http://www.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>

RESUMEN

En el presente trabajo se ha desarrollado un modelo con base en la dinámica molecular para prever la susceptibilidad mecánica no lineal a la fluência en función de la temperatura y de la tensión, válido para polímeros amorfos y semi-cristalinos, cuyos parámetros son interpretados físicamente. Se ha comparado las previsiones teóricas con la conducta experimental que muestra el polietileno de ultra alto peso molecular (PE-UHMW). El modelo analítico concebido, con base en conceptos de dinámica molecular no simulativa, contempla la existencia de una distribución log-normal truncada de los tiempos de retraso.

RESUMO

No presente trabalho foi desenvolvido um modelo com base na dinâmica molecular para prever a susceptibilidade mecânica não linear à fluência em função da temperatura e da tensão, válido para polímeros amorfos e semi-cristalinos, cujos parâmetros são interpretáveis fisicamente, e feita a sua comparação com o comportamento experimental para o PE-UHMW. O modelo analítico concebido, baseado em conceitos de dinâmica molecular não simulativa, contempla a existência de uma distribuição log-normal truncada dos tempos de retardamento.

Palavras chave: Fluência não linear, PE-UHMW, tempo de retardamento, principio de sobreposição tempo-tensão (TSS).

INTRODUÇÃO

No domínio da modelação e previsão do comportamento mecânico viscoelástico não linear de materiais poliméricos, assumem particular relevância os estudos de fluência, relaxação de tensões e resposta mecânica a solicitações dinâmicas. Se é relativamente fácil e está bem estabelecida [1] a inter-relação física (fenomenológica) e teórica entre aquelas três fenomenologias no domínio viscoelástico linear, no domínio não linear, proeminente em polímeros, o mesmo nível de conhecimento não foi de modo algum atingido, subsistindo muitas escolas, interpretações e formalismos díspares, mais ou menos empíricos ou, mais raramente, fisicamente fundamentados, mas quase sempre controversos e limitados.

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 [2, 3]. 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.

Vários trabalhos têm sido apresentados para descrever o comportamento à fluência no domínio não linear, para polímeros semi-cristalinos [4] e polímeros cristais líquidos [5], baseados na teoria de Witold Brostow [6].

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.

TRABALHO EXPERIMENTAL

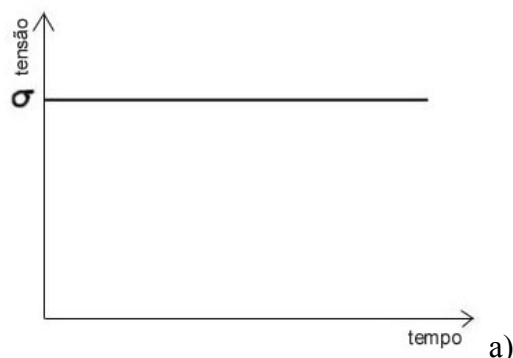
Material. O polímero utilizado neste estudo foi o polietileno de elevada massa molecular (PE-UHMW), disponível na forma de folhas com a espessura de 4 mm. Os provetes, com as dimensões de 150 mm x 10 mm x 4 mm, foram inicialmente cortados com uma serra, posteriormente foram maquinados com uma fresadora de comando numérico, CNC, Luxtronic e, finalmente, polidos com folhas de SiC.

Ensaio de Fluência. Os ensaios de fluência foram realizados numa Máquina de Ensaio 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 semi-cristalino foram de 1, 2, 4, 6 e 8 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.

Ensaio 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.

Um ensaio de fluência ideal pode ser representado através da Figura 1 a). Na prática, contudo, é impossível aplicar a carga instantaneamente. Assim, é necessário um certo período de tempo, t_0 , para que se atinja a carga constante pretendida Figura 1 b) e c). Todavia, nas curvas experimentais obtidas no âmbito deste trabalho - esquematicamente representadas na Figura 2, com o intuito de facilitar a análise do efeito da rampa de tensão na deformação dos materiais, podem, por facilidade de cálculo, considerar-se dois tempos, t_0' e t_0 .



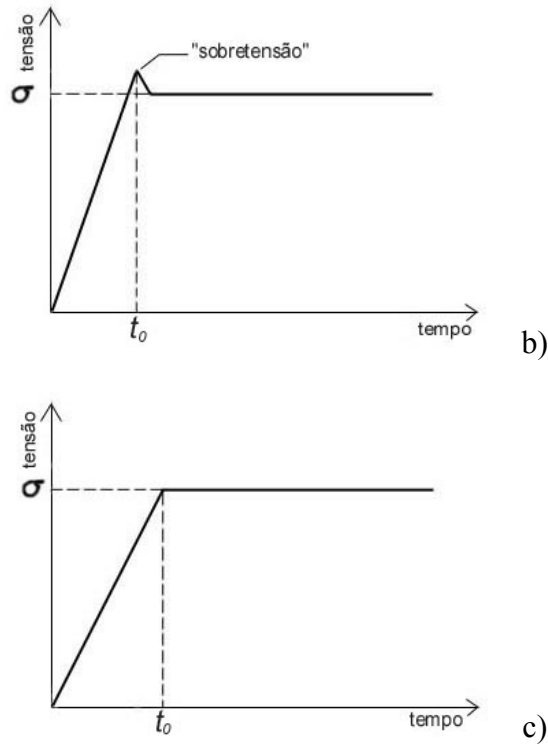


Figura 1. a) Ensaio de fluência ideal; b) ensaio experimental com rampa e sobretensão; c) ensaio experimental com rampa.

Até ao primeiro tempo, t_0' , praticamente não se verifica o aumento da tensão, enquanto que a partir do segundo tempo, t_0 , se pode considerar que já foi atingida a tensão aplicada pretendida.

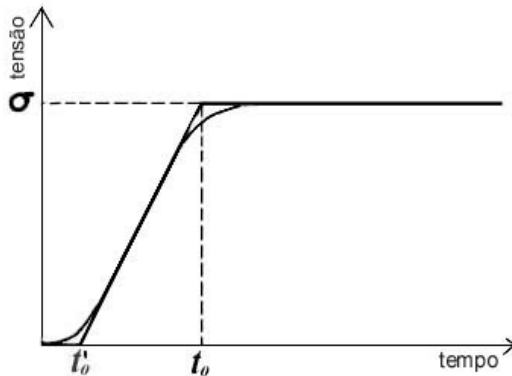


Figura 2. Representação esquemática das curvas experimentais obtidas no âmbito deste trabalho, tensão vs. tempo.

Como consequência desta limitação experimental (impossibilidade de se atingir instantaneamente a carga pretendida), inicialmente o cálculo dos parâmetros do modelo, para algumas tensões e temperaturas, foi efectuado considerando duas hipóteses: por um lado, com

o tempo efectivo de carga igual a $t - t_0$ e, por outro, com o tempo igual a $[t - (t_0 + t_0')/2]$. Em virtude de os valores dos parâmetros obtidos, de um e de outro modo, não sofrerem alterações significativas, optou-se por subtrair a todos os tempos o valor do tempo correspondente a t_0 .

Como os valores das tensões aplicadas são variáveis, o valor de t_0 aumenta ligeiramente à medida que a carga que se pretende atingir aumenta. A discrepância entre a deformação no ensaio ideal e a deformação nos ensaios com rampa inicial (Figura 3 a), foi estudada por [7].

Como pode ser constatado da Figura 3 b), quando a duração do ensaio de fluência é inferior a $5t_0$, a discrepância, entre a resposta à fluência em que a carga é aplicada instantaneamente e a resposta à fluência com a carga aplicada com rampa, é considerável. Quando o tempo é superior a $10 t_0$, esta discrepância torna-se desprezável. Por este motivo é desejável aumentar a carga tão rápido quanto possível, tendo, contudo, sempre em atenção a possibilidade da ocorrência de sobretensão (Figura 1c)).

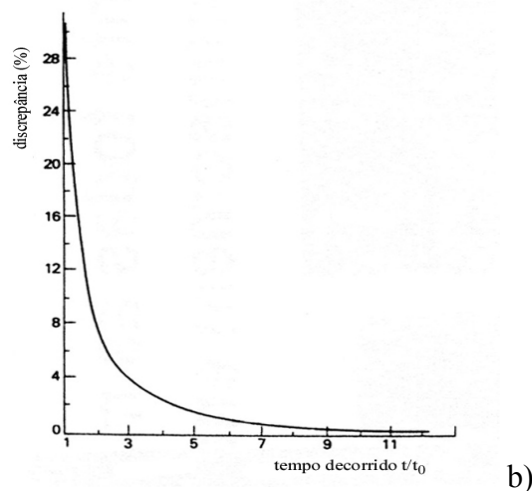
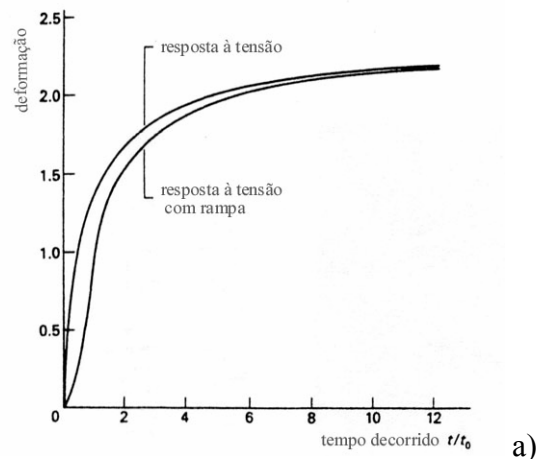


Figura 3. a) Comparação entre a resposta da deformação à tensão idealmente aplicada e a deformação obtida com a tensão aplicada com rampa, y b) discrepância entre as duas respostas [7].

Nos testes efectuados, o tempo de duração da rampa, t_0 , variável de material para material e com o valor da carga aplicada, foi sempre inferior a 5 segundos.

SUSCEPTIBILIDADE MECÂNICA À FLUÊNCIA COM BASE NA DINÂMICA MOLECULAR

Quer no caso da fluência, quer no caso 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” [8].

Todavia, 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 [9].

Em trabalho recente [10], bem como a aplicação destes e de outros resultados experimentais [11, 12], comprovam a existência de um tempo mínimo de retardamento (τ_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 [8] como

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

em que D_0 e D_∞ , são, respectivamente, as susceptibilidades mecânicas instantânea e para tempos longos, b parâmetro inversamente proporcional à largura do espectro dos tempos de retardamento, τ^* 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 $a = b \ln(\tau^*/\tau_1)$, obtém-se

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

Com o tempo de retardamento médio (τ^*) definido como

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

Sendo σ_0 a tensão constante aplicada, σ_0^* proporcional a $(4\alpha_0 e^{-E_0/kT})/(D_{\infty}' - D_0')$ e β^* proporcional a um volume de activação, $v^\#$ [13] – especificamente, $\beta^* = v^\#/(kBT)$, 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 τ

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

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 τ_1 e de τ^* de acordo com as equações (9) e (10), o que dará (para cada temperatura, e admitindo que o volume de

activação, β , possa ser independente da tensão), sete parâmetros - D_0 , D_∞ , b_0 , $\tau_{1,0}$, τ_0^* , β_1 e β^*/β_1 (β_1 e β^* 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

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

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 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 $\tau_{1,0}$, τ_0^* , β_1 e β^* , conduziram, pela aplicação das Eq. (9) e (10), à determinação dos tempos de retardamento τ_1 e τ^* , para as temperaturas de 30, 40 e 50 °C, apresentados nos Quadros 2 e 3, respectivamente.

Quadro 2. Valores do tempo mínimo de retardamento, τ_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, τ^* (em segundos), em função da temperatura e da tensão, para o PE-UHMW.

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

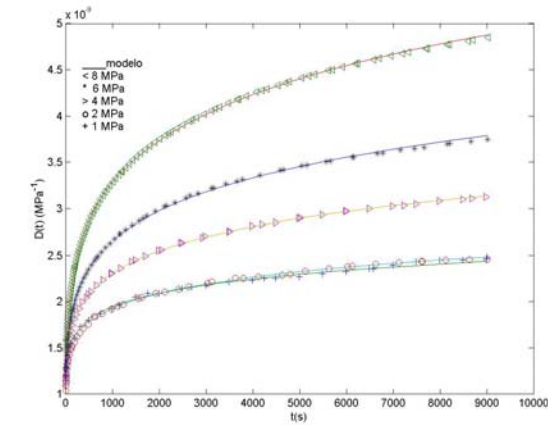
De acordo com o espectável, b aumenta, tanto sob o efeito do aumento da temperatura como do da tensão. A expressão (6), cuja forma se mantém válida, com β variável, para todos os centros envolvidos no processo, permite explicar esta evolução de b , quer com a temperatura, quer com a tensão. De facto, o aumento do parâmetro β 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 \sinh é aproximadamente linear, enquanto que, para tensões mais elevadas, o seu comportamento é do tipo exponencial), da representação gráfica de $\sinh(\beta\sigma)$ em função da tensão, σ , 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, τ^* , com o aumento da tensão e, analogamente, uma diminuição da largura do espectro dos tempos de retardamento com o aumento desta variável.

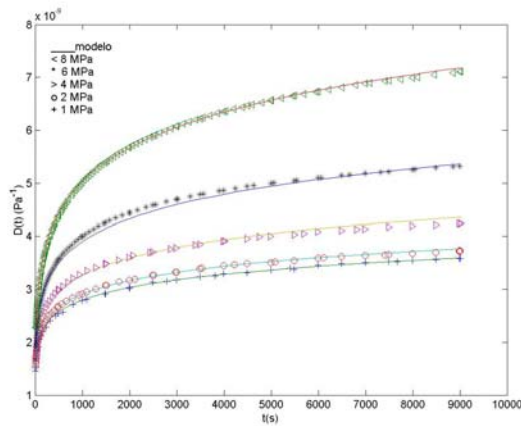
Os valores obtidos para os tempos de retardamento mínimo (τ_1) e médio (τ^*), apresentados, respectivamente, nos Quadros 2 e 3, para as três temperaturas e cinco tensões, reforçam a validade da Eq. 8, com $b_0 \sim 2,1$, às três temperaturas. Este resultado é o esperado em virtude de b ser inversamente proporcional ao desvio padrão da distribuição, d.p. $b = 1/(d.p. \cdot \sqrt{2})$, sendo o d.p. proporcional a $\ln(\tau^*/\tau_1)$; este último é tipicamente próximo de 3 d.p., o que dá para $b_0 = b \cdot \ln(\tau^*/\tau_1) = (1/d.p. \cdot \sqrt{2}) \cdot 3d.p. \approx 2,1$.

Os valores das susceptibilidades mecânicas, D_0 e D_∞ , obtidos por optimização, foram, respectivamente, 10^{-9} Pa^{-1} e $10^{-7,8} \text{ Pa}^{-1}$. Ou seja, valores semelhantes aos encontrados na literatura [14-18] para os polímeros semi-cristalinos. É desde já de realçar a capacidade do modelo na previsão da susceptibilidade mecânica à fluência para tempos longos (D_∞), com

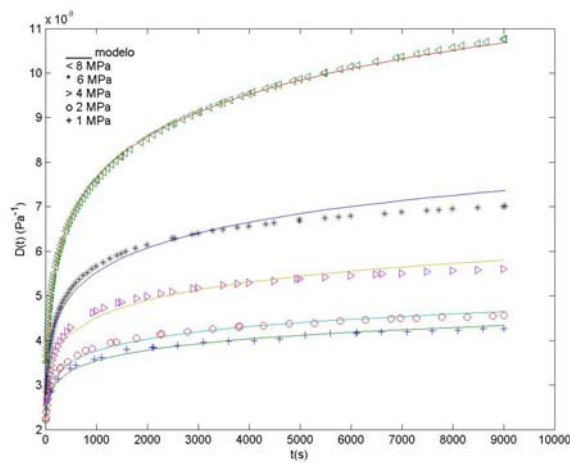
base em dados experimentais inferiores a 9.000 segundos, sobretudo se tivermos em atenção que o valor de D_∞ só é experimentalmente acessível para tempos muito mais longos, como é ilustrado na Figura 7. Os resultados do ajuste do modelo (cuja expressão final é a Eq. (5)) às curvas experimentais, para as temperaturas de 30, 40 e 50 °C apresentam-se graficamente na Figura 4.



a)



b)



c)

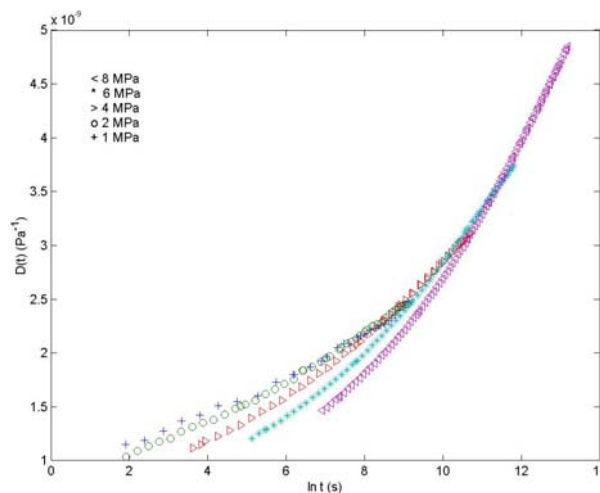
Figura 4. Ajuste dos dados da susceptibilidade mecânica à fluência para o PE-UHMW: a) 30 °C, b) 40 °C e c) 50 °C.

É observável da Figura 4, para além de um bom ajuste das curvas para todas as tensões, sobretudo para as temperaturas de 30 e 40 °C, a sobreposição das curvas da susceptibilidade mecânica à fluência para as tensões de 1 e 2 MPa (Figura 4 a), o que indicia que o limite de linearidade do comportamento viscoelástico para o PE-UHMW será de cerca de 2 MPa a 30 °C.

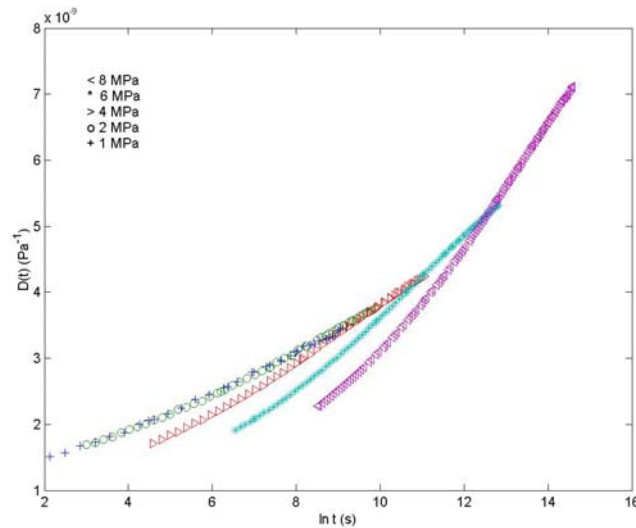
PREVISÃO DO COMPORTAMENTO À FLUÊNCIA

A possibilidade de sobreposição das curvas experimentais de fluência para os cinco níveis de tensão utilizados encontra-se ilustrada na Figura 5. Foi considerada a tensão de referência a 1 MPa nos deslocamentos horizontais aplicados às curvas de 2, 4, 6 e 8 MPa. Somente foram efectuados deslocamentos na horizontal, em virtude de os deslocamentos verticais não beneficiarem a qualidade da curva reduzida.

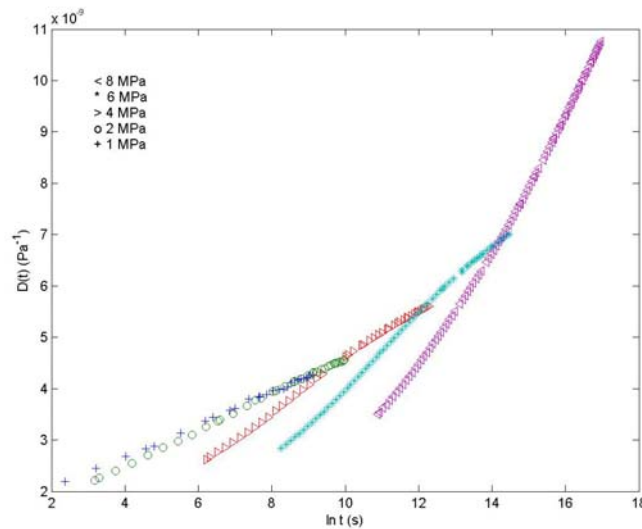
Da análise da Figura 5 é evidente a impossibilidade de sobreposição das curvas experimentais. Este comportamento era previsível, atendendo à variação da forma dos espectros dos tempos de retardamento, $L(\tau)$, com a alteração da tensão – deslocamento e redução da largura da distribuição com o aumento da tensão (vd Figura 6). O princípio de sobreposição tempo-tensão (TSS) não será, assim, aplicável ao PE-UHMW estudado. Deste modo, a possibilidade de acelerar os testes de fluência pelo aumento da tensão aplicada, com o objectivo de prever o comportamento para tempos longos com base em ensaios de curta duração parece comprometida ou limitar-se a uma mera aproximação.



a)



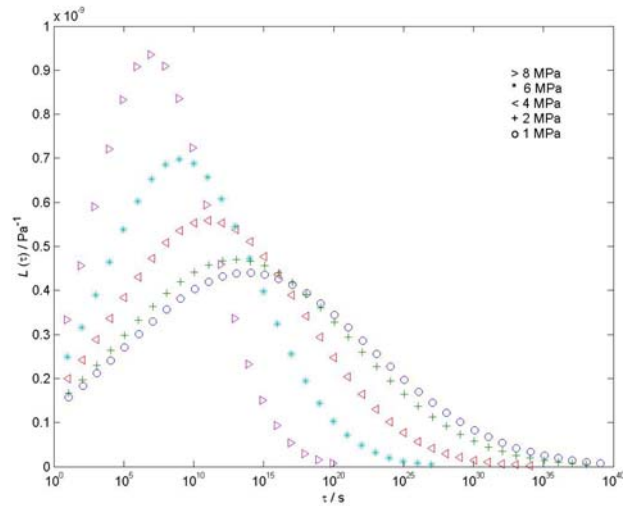
b)



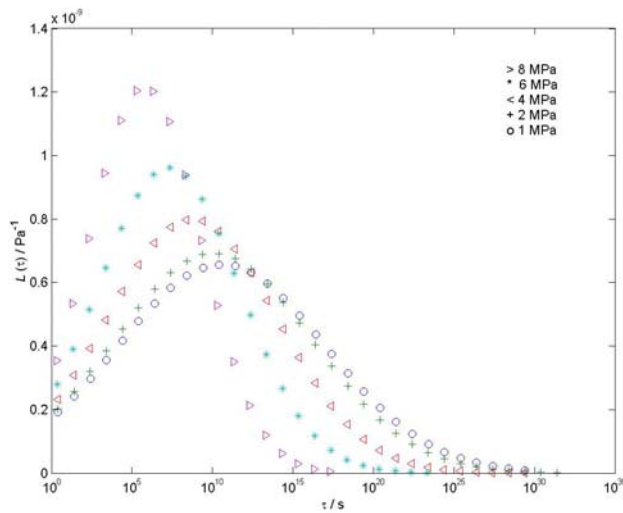
c)

Figura 5. Curvas reduzidas da susceptibilidade mecânica à fluência vs. $\ln t$ para o PE-UHMW: a) 30 °C, b) 40 °C e c) 50 °C, considerando a referência a 1 MPa.

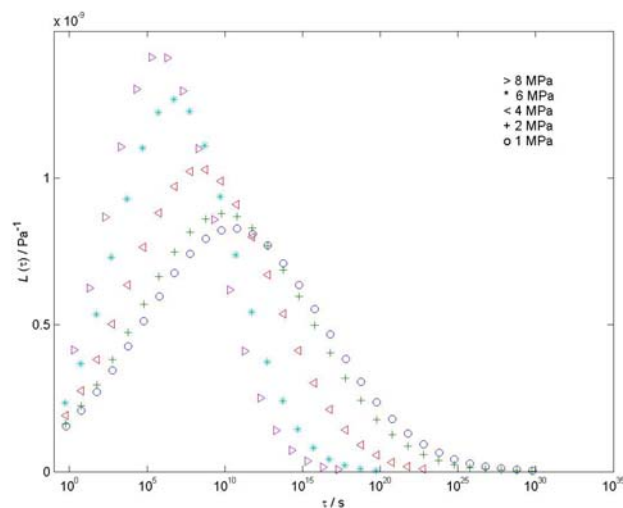
Com os valores otimizados para os parâmetros b , τ_1 , τ^* , D_0 e D_∞ (para cada temperatura e tensão) e pela aplicação da Eq. (13), foram obtidos os correspondentes espectros dos tempos de retardamento, apresentados na Figura 6. Da sua observação é notória a diminuição da largura dos $L(\tau)$ com o aumento quer da temperatura, quer 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. Daí que o PE-UHMW possa ser considerado como um material termo-reologicamente complexo (ou da classe B) [19].



a)



b)



c)

Figura 6. Espectros dos tempos de retardamento para o PE-UHMW, para as tensões de 1, 2, 4, 6, e 8 MPa, às temperaturas de: a) 30 °C, b) 40 °C e c) 50 °C.

A título ilustrativo, apresenta-se na Figura 7, a previsão do comportamento à fluência para o PE-UHMW a 40°C. Seleccionaram-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 a azul.

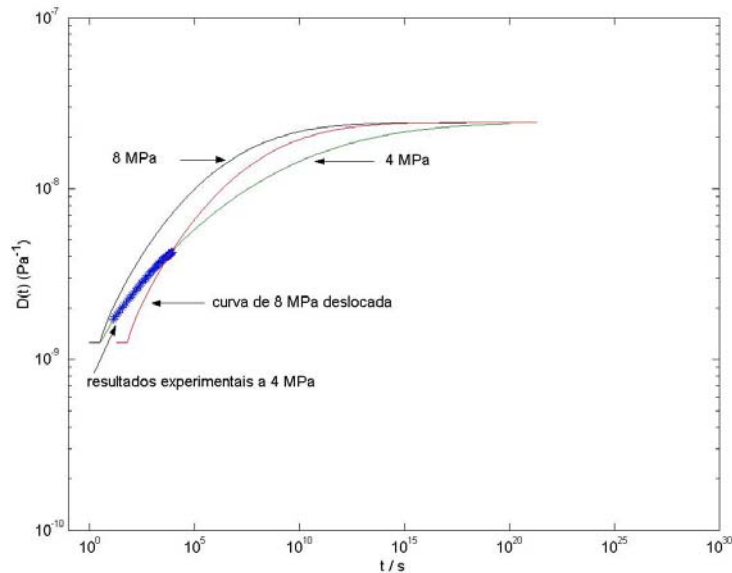


Figura 7. Curvas previsionais de fluência a 40 °C obtidas para o PE-UHMW a 8 e 4 MPa, e curva de maior tensão deslocada na escala do tempo.

A susceptibilidade mecânica à fluência para a tensão mais elevada surge para tempos inferiores em relação à tensão mais reduzida. Também é notório da observação da Figura 7 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

A susceptibilidade mecânica à fluência não linear do PE-UHMW foi estudada experimentalmente, através de ensaios de 9.000 segundos numa máquina universal de ensaios, e teoricamente por meio de um modelo de dinâmica macromolecular, especificamente desen-

volvido, com um número limitado de parâmetros, todos quantificáveis e interpretáveis fisicamente.

O modelo físico-matemático requer, para qualquer número, n , de curvas de fluência 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, τ_0^* , de retardamento, relacionadas com aqueles tempos, respectivamente τ_1 e τ^* , um volume de activação mínimo, β_1 , e um volume de activação médio, β^* , e as susceptibilidades mecânicas instantânea, D_0 , e a tempo infinito, D_∞ . Os dois últimos parâmetros, como se esperava, mostraram ser independentes da temperatura (com apenas uma muito ligeira dependência, também esperada, e com o sentido correcto, no caso de D_∞) e da tensão, sendo D_0 e (com razoável aproximação) D_∞ 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 , τ_1 e τ^*) 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.

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. Os autores desejam agradecer o apoio financeiro recebido pelo PRODEP III.

BIBLIOGRAFIA

- [1] N.W. Tschoegl "The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behavior - An Introduction", Springer-Verlag (1989).
- [2] W. Brostow "Failure of Plastics", Cap. IV. W. Brostow y R.D. Corneliusen (Editores), Hauser, Munich-Viena-New York (1989).
- [3] W. Brostow "Performance of Plastics", Hanser Publishers, Munich (2000).
- [4] M.Y. Boiko, W. Brostow, Y. A. Goldman, A. C. Ramamurthy, *Polymer*, **36**, 1383 (1995).
- [5] W. Brostow, N.A. D'Souza, J. Kubát y R. Maksimov, *J. Chem. Phys.*, **110**, 9706 (1999).
- [6] W. Brostow, "Impact Strength: Determination and Prediction", en W. Brostow y R.D. Corneliusen (editores) "Failure of Plastics", Hanser, New York, capítulo X (1989).
- [7] S. Turner, "Mechanical Testing of Plastics", Longman Group Limited, England (1983).
- [8] J.R.S. André, J.J.C Cruz Pinto "Time-temperature and time-stress correspondence in non-linear creep-experimental amorphous polymer behaviour and quantitative modelling approaches", *e-Polymer*, nº 079, 1-18 (2004).
- [9] P. Feltham, "On the Representation of Rheological Results with Special Reference to Creep and Relaxation", *Brit. J. Appl. Phys.*, **6**, 26 (1955).
- [10] J.R.S. André y J.J.C. Cruz Pinto "Creep behaviour of viscoelastic polymer materials", *Materials Science Forum*, **455-456**, 759 (2004).
- [11] J.R.S. André, Tese de Doutoramento, Aveiro (2004).
- [12] J.R.S. André, J.J.C Cruz Pinto, Analysis of the creep behaviour of polypropylene, *Materials Science Forum*, **480-481**, 175 (2005).
- [13] A.S. Krausz y H. Eyring "Deformation Kinetics", Wiley-Interscience, New York (1975).
- [14] J.I. Kroschwitz "Concise Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering", John Wiley & Sons, Second Edition, New York (1998).
- [15] J.D. Ferry "Viscoelastic Properties of Polymers", John Wiley & Sons, Third Edition, New York (1980).
- [16] W.N. Findley, J.S. Lai y K. Onaran "Creep and Relaxation of Nonlinear Viscoelastic Materials, With an Introduction to Linear Viscoelasticity", Dover Publications, Inc., New York (1989).
- [17] I.M. Ward y D.W. Haddley "Mechanical Properties of Solid Polymers", John Wiley & Sons Ltd, England (1998).

[18] E. Riand, R. Díaz, M.G. Prolongo, R.M. Masegosa, C. Salom “Polymer Viscoelasticity–Stress and Strain in Practice”, Marcel Dekker, Inc., New York (2000).

[19] F. Schwarzl y A.J. Staverman, J. Appl. Phys., **23**, 838 (1952).