

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA - CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

ESTUDO DE MODELOS NUMÉRICOS NA REPRESENTAÇÃO DE FENÔMENOS
VISCOELÁSTICOS DA POLIAMIDA QUANDO SOB EFEITO DE ABSORÇÃO DE ÁGUA

por

Lucas Bianco Garcia da Silva

Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia Mecânica da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Engenheiro Mecânico.

Porto Alegre, maio de 2021

CIP - Catalogação na Publicação

da Silva, Lucas Bianco Garcia
Estudos de modelos numéricos na representação de fenômenos viscoelásticos da Poliamida quando sob efeito de absorção de água / Lucas Bianco Garcia da Silva. -- 2021.
18 f.
Orientador: Jakson Manfredini Vassoler.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Curso de Engenharia Mecânica, Porto Alegre, BR-RS, 2021.

1. Viscoelasticidade. 2. Modelagem numérica. 3. Polímeros. 4. Absorção de água. I. Vassoler, Jakson Manfredini, orient. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Lucas Bianco Garcia da Silva

ESTUDO DE MODELOS NUMÉRICOS NA REPRESENTAÇÃO DE FENÔMENOS
VISCOELÁSTICOS DA POLIAMIDA QUANDO SOB EFEITO DE ABSORÇÃO DE ÁGUA

ESTA MONOGRAFIA FOI JULGADA ADEQUADA COMO PARTE DOS
REQUISITOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
ENGENHEIRO MECÂNICO
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELA BANCA EXAMINADORA DO
CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

Prof. Mário Roland Sobczyk Sobrinho.
Coordenador do Curso de Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Mecânica dos Sólidos

Orientador: Prof. Jakson Manfredini Vassoler

Comissão de Avaliação:

Prof. Jakson Manfredini Vassoler

Prof. Felipe Tempel Stumpf

Prof. Daniel Milbrath de Leon

Porto Alegre, maio de 2021

Agradeço aos meus pais por acreditarem na educação e me apoiarem incondicionalmente para chegar até aqui e agradeço a família, namorada e amigos por tornarem o caminho mais leve.

da Silva, Lucas Bianco Garcia. **Estudos de modelos numéricos na representação de fenômenos viscoelásticos da Poliamida quando sob efeito de absorção de água.** 2021. 18. Monografia de Trabalho de Conclusão do Curso em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2021.

RESUMO

O uso de materiais poliméricos em aplicações de engenharia estrutural está exigindo uma maior precisão na sua modelagem. Polímeros possuem comportamentos mecânicos que trazem um importante desafio no seu modelamento, como por exemplo, respostas não lineares, sensibilidade a temperatura e velocidade de deformação. O modelamento constitutivo pode ser ainda mais complexo quando estes se encontram sob influência da umidade, que pode levar a diferentes níveis de absorção de água. Assim, este trabalho tem como objetivo estudar modelos que sejam capazes de representar a sensibilidade do comportamento mecânico frente a absorção de água em uma poliamida usada em aplicações estruturais. Através de uma analogia do princípio de superposição tempo-temperatura, foram estudados 3 modelos que têm potencial de incorporar este o efeito na resposta viscoelástica (Williams-Landel-Ferry, Cohen e Turnbull, e Narayanaswamy). Utilizando dados experimentais de uma análise dinâmico mecânica, com varredura de frequência para 3 diferentes níveis de absorção de água, foi possível obter os parâmetros constitutivos de modelos viscoelásticos baseados na série de Prony, e das referidas funções de translação. A

PALAVRAS-CHAVE: polímeros, viscoelasticidade, absorção de água, caracterização numérica.

da Silva, Lucas Bianco Garcia. **Study of numeric models in the representation of polyamide viscoelastic phenomena when under the effect of water absorption.** 2021. 18. Mechanical Engineering End of Course Monography – Mechanical Engineering degree, Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2021.

ABSTRACT

The use of polymeric materials in structural engineering applications is demanding greater precision in their modeling. Polymers have mechanical behaviors that pose an important challenge in their modeling, such as, for example, non-linear responses, temperature sensitivity and deformation speed. Constitutive modeling can be even more complex when they are under the influence of moisture, which can lead to different levels of water absorption. Thus, this work aims to study models that are capable of representing the sensitivity of mechanical behavior against water absorption in a polyamide used in structural applications. Through an analogy of the time-temperature superposition principle, three models were studied that have the potential to incorporate this effect in the viscoelastic response (Williams-Landel-Ferry, Cohen and Turnbull, and Narayanaswamy). Using experimental data from a dynamic mechanical analysis, with frequency scanning for three different levels of water absorption, it was possible to obtain the constitutive parameters of viscoelastic models based on the Prony series, and of the referred translation functions. The results showed that the function of the Williams-Landel-Ferry model was the most representative of the sensitivity to water absorption, being able to estimate with good accuracy its behavior at different frequencies of viscoelastic excitation.

KEYWORDS: polymers, viscoelasticity, water absorption, numerical characterization.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos polímeros e o estudo sobre os já existentes vem possibilitando à indústria crescimento nos seus mais diversos setores. Indústrias tais como as petrolíferas, aeronáuticas e do agronegócio encontram diversas vantagens no uso de materiais poliméricos, onde seu uso provê soluções melhores quando comparado com outros materiais, proporcionando benefícios estruturais, de custo, escalabilidade, resistência a fatores químicos e etc. quando bem aplicados.

No entanto, muitos destes materiais carecem de maior entendimento, principalmente quando submetidos a condições adversas de ambiente. Polímeros tendem a mostrar comportamentos não-lineares, hiper elasticidade, sensibilidade a temperatura e umidade, plasticidade e sensibilidade ao tempo, características antes dificilmente observadas em materiais metálicos, mas que exercem grande efeito sobre os polímeros. Estas lacunas no entendimento dos fenômenos mecânicos sob as mais variadas condições fazem com que estes materiais muitas vezes sejam desconsiderados, visto que são de difícil modelagem e assim não possuem a confiabilidade necessária para fazer parte de projetos de risco. Modelos de material que sejam capazes de prever o comportamento mecânico real do material são imprescindíveis neste caso.

Em aplicações de *Risers*, por exemplo, diversos estudos são conduzidos para enfim utilizar polímeros nos projetos, onde a viscoelasticidade pode vir a ser um fator de grande atenção devido à alta ciclagem de tensões e a longevidade da aplicação, que atua por diversos anos na extração de petróleo. Além disto, nestas aplicações, o ambiente altamente úmido e sujeito a mudanças de temperatura, podem amplificar fenômenos viscoelásticos. A engenharia estuda estes comportamentos com a realização de ensaios para avaliar seu comportamento e análises numéricas para reproduzi-lo.

Modelos constitutivos que sejam capazes de reproduzir fenômenos viscoelásticos dependentes do nível de absorção de fluido são escassos. Ainda que alguns destes modelos possuam acoplamento com fatores de temperatura, dificilmente são encontrados estudos que realizem o acoplamento da absorção de moléculas de água, ou de ambos fatores combinados em um modelo numérico, criando assim uma lacuna neste tipo de análise estrutural.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como principal objetivo realizar um estudo sobre modelos numéricos de viscoelasticidade que considerem diferentes níveis de absorção de água para representar materiais termoplásticos de uso em componentes estruturais. Para isto, pelo menos 3 níveis de absorção são estudados, estendendo o trabalho realizado por Casagrande (2019), onde foi analisado apenas um modelo, e apenas o nível seco e saturado de fluido.

3. POLÍMEROS

Polímeros são materiais compostos pela repetição de unidades de meros conectados entre si por ligações covalentes. Essas ligações, formadas através da polimerização, podem dar origem a diversos tipos de características moleculares como: tamanho, formato e estrutura (CALLISTER; RETHWISCH, 2009). Naturais ou sintéticos, orgânicos ou inorgânicos, suas diversas

configurações possuem dois aspectos fortes: orientação e grau de cristalinidade (WARD; SWEENEY, 2013), responsáveis pelas principais respostas mecânicas presentes nos polímeros.

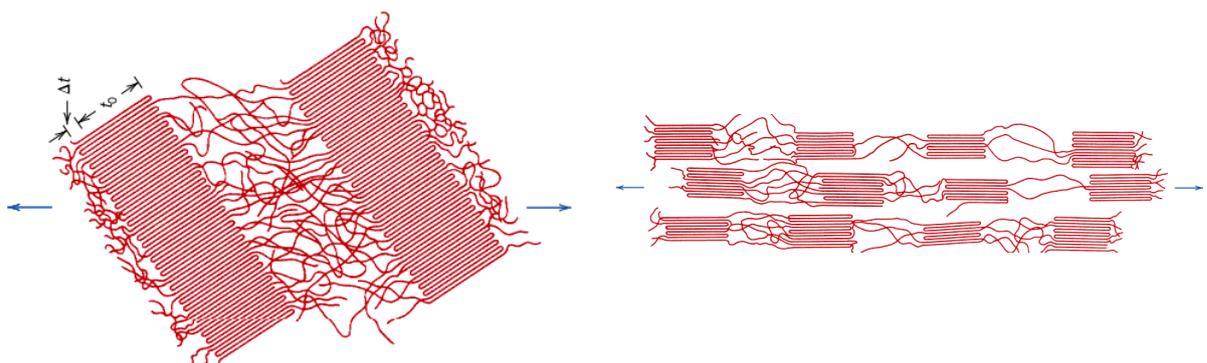
3.1. Propriedades físicas, térmicas e mecânicas

Tais cadeias de meros podem se orientar de forma linear, ramificada, com ligações cruzadas ou em rede e ter um grau de cristalinidade amorfo, semicristalino ou cristalino. Um polímero pode ser constituído de múltiplas estruturas, porém, será a sua estrutura molecular dominante a responsável pela determinação se este é um termoplástico ou um termofixo (CALLISTER; RETHWISCH, 2009). Ainda segundo Callister e Rethwisch (2009), estas duas subdivisões refletem o comportamento do material quando submetido a altas temperaturas, onde os termoplásticos, na sua maioria de estrutura molecular linear e ramificada, tendem a amolecer quando aquecidos e enrijecer quando resfriados, permitindo assim uma fácil reutilização do material. Já os termofixos são polímeros com estrutura molecular de rede e não amolecem quando aquecidos, apenas se degradando conforme o tempo em excesso de aquecimento. Há também ainda uma terceira divisão não explorada neste trabalho, os elastômeros, cadeias totalmente elásticas de grandes deformações.

Algumas das propriedades (módulo de elasticidade, tensão de escoamento, tensão de ruptura e coeficiente de Poisson), suficientes para modelar a maioria dos metais, podem não ser suficientes para grande parte dos polímeros, visto que estes apresentam comportamentos como: grandes deformações, comportamento não linear e viscoelasticidade.

Com a importante influência da estrutura molecular no comportamento mecânico deste material, parte dos fenômenos advém, por exemplo, do rearranjo de cadeias. Polímeros semicristalinos ao serem estressados, tendem a permitir que o arranjo inicial seja realocado e assim permita uma nova configuração (Figura 1), levando a fenômenos como plasticidade, fluência e relaxação (FERRY, 1980).

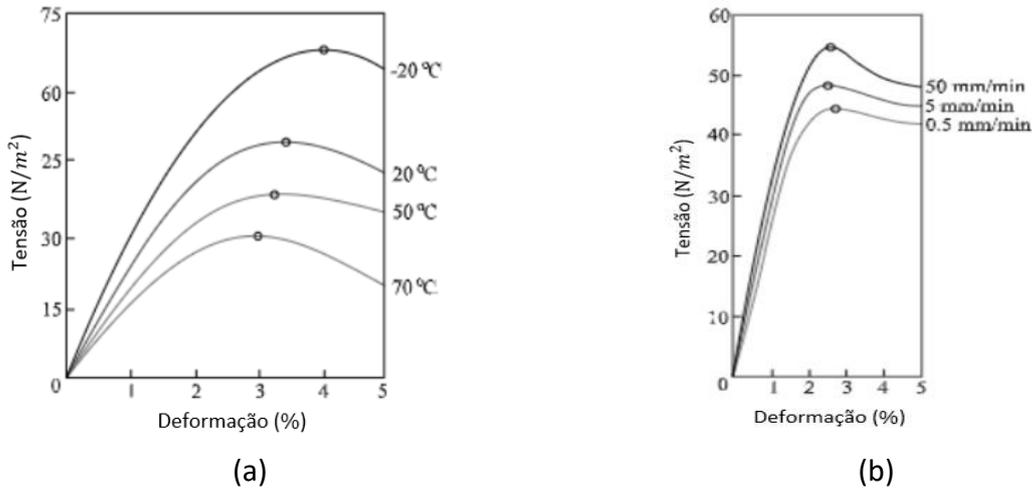
Figura 1 - Exemplificação de um rearranjo na estrutura molecular.



Fonte: Callister e Rethwisch (2009).

Esta sensibilidade ao tempo torna muito importante a atenção a detalhes de ensaio, como a taxa de deslocamento (Figura 2-a). Polímeros também são muito suscetíveis a fatores ambientais que podem gerar equívocos em ensaio pouco controlados, como a absorção de água e a sensibilidade a temperatura (Figura 2-b) (BRINSON; BRINSON, 2015).

Figura 2 - Típicas curvas de engenharia para polímeros. (a) Polímeros a diferentes temperaturas. (b) Polímeros a diferentes taxas de deformação.



Fonte: Brinson e Brinson, 2015.

A natureza da viscoelasticidade funciona como uma combinação de comportamentos de sólido e fluido. Segundo Ferry (1980), a teoria de elasticidade clássica para sólidos elásticos é regida pelas leis de Hooke, onde a tensão é proporcional a deformação em pequenas deformações, já para fluidos viscosos a teoria Newtoniana diz que a tensão é proporcional a taxa de deformação. No entanto, alguns polímeros possuem um comportamento de sólido e líquido, onde, ao se aplicar uma tensão no corpo polimérico pode se observar um aumento na sua deformação com o tempo, assim como ao se aplicar uma deformação, observar uma queda da tensão neste corpo. No domínio da frequência o mesmo pode ser observado quando corpos são submetidos a cargas cíclicas, onde para corpos viscoelásticos, as tensões não estariam nem em fase com as deformações e nem completamente defasadas.

Como mencionado anteriormente, este efeito é causado pelo rearranjo das estruturas moleculares, onde ao se aplicar uma carga súbita não é possível para as cadeias encontrarem uma nova formação, porém, com o decorrer do tempo o rearranjo ocorre, levando a este comportamento de fluência ou relaxação (FERRY, 1980).

Em suma, polímeros são grandes aliados aos projetos mecânicos por terem uma capacidade de aplicação muito grande, porém, necessitam de muita atenção devido à grande quantidade de fatores que influenciam suas respostas mecânicas, e se estão disponíveis modelos de material para representá-los.

3.2. Mecanismos de difusão e absorção de água nos polímeros

A permeabilidade e absorção de partículas como O_2 , CO_2 e H_2O , por exemplo, podem levar a inchaço do material, reações químicas ou a sua degradação (CALLISTER; RETHWISCH, 2009). Ainda segundo Calister e Rethwisch (2009), estas taxas de difusão são maiores em regiões amorfas e também são dependentes de fatores como a afinidade destas partículas estranhas e o tamanho das

mesmas. Estes fenômenos são regidos pela lei geral de difusão ou segunda lei da difusão de Fick (FAN, 2008), onde se assume um caso ideal de difusão sem a interferência das estruturas moleculares.

Para comportamentos não-Fickianos foi observado por Fan (2008) que existem dois estágios de absorção, onde polímeros submersos se comportam de maneira diferente de polímeros submetidos a umidade quanto ao seu transporte pela superfície, separando este tipo de absorção em: através da superfície e através do material.

Uma forma de caracterizar esta absorção é através da amostragem do ganho de peso da amostra ao longo do tempo até que esta estabilize na concentração de saturação da mistura (C_{sat}), que consiste em uma razão entre a massa da mistura e o volume e é geralmente utilizada para descrever a capacidade de absorção do material (FAN, 2008). Assim, é possível avaliar a localização dos pontos de saturação do material e a partir daí estabelecer o tempo necessário para a amostra chegar na saturação desejada.

Tais fenômenos causam a alguns polímeros, mudança nos seus comportamentos mecânicos, variando sua influência para diferentes níveis de absorção, como evidenciado no estudo realizado por Jost (2020) para a poliamida 6 e o poliuretano, onde o primeiro se tornará o caso de estudo deste trabalho.

3.3. Ensaio mecânicos

A caracterização de polímeros é feita através de ensaios de tração, compressão, torção e flexão para determinar suas características elásticas e até mesmo seu comportamento após o escoamento. Na parte viscoelástica, objeto de estudo deste trabalho, existem três diferentes ensaios, dois no domínio tempo e um no domínio da frequência: fluência, relaxação e análise dinâmico-mecânica, respectivamente.

Os ensaios de fluência consistem em aplicar uma força em um corpo de prova e monitorar seu deslocamento ao longo do tempo enquanto ensaios de relaxação aplicam um deslocamento prescrito e monitoram a força exercida para mantê-lo (ROYLANCE, 2001). Tais ensaios podem levar várias horas e sua resposta serve como entrada para a modelagem dos materiais.

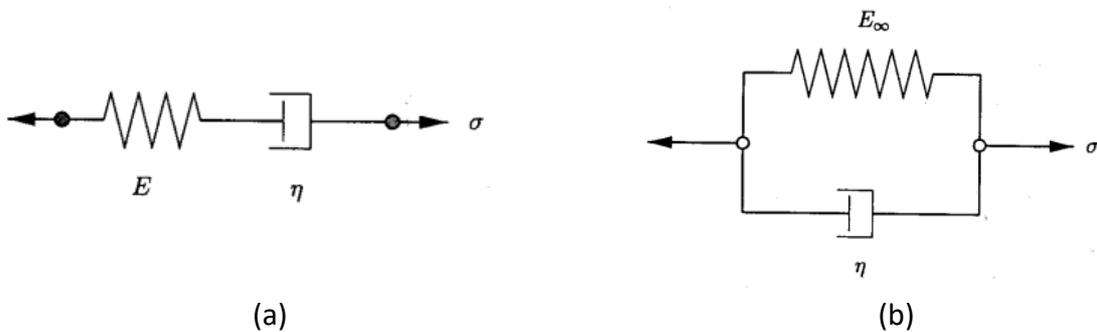
Já a análise dinâmico-mecânica (DMA) consiste na aplicação de uma deformação oscilatória no corpo de prova medindo sua tensão (WARD; SWEENEY, 2013). Assim, como mencionado anteriormente, deformação e tensão ficam com uma defasagem (δ) menor que 90° enquanto no processo viscoelástico, até que se estabilizam e entram em fase. Este ensaio leva a, além de coeficientes que modelam o material, outros importantes coeficientes de polímeros como: o módulo de armazenamento (E') que consiste na parte elástica dos módulos, módulo de perda (E'') que consiste na dissipação de energia nos ciclos e o fator de dissipação ($Tan\delta$) que equivale a razão entre E'' e E' (WARD; SWEENEY, 2013).

A análise dinâmico-mecânica é o método mais utilizado para a avaliação das propriedades de materiais sob efeito de absorção de água, sendo utilizado em materiais como Nylon®, poliéster, entre outros (MENARD, 2002). Por este motivo Jost (2020) utilizou em seu estudo o DMA para a avaliação do efeito da absorção de água e variação da temperatura sobre o comportamento viscoelástico poliamida 6 e do poliuretano, observando uma alta sensibilidade para ambos materiais.

4. MODELOS CONSTITUTIVOS

Visto que o comportamento de polímeros viscoelásticos advém de uma união entre comportamentos sólidos e líquidos, sua modelagem tem origem em modelos reológicos simples e unidimensionais. Os modelos mais conhecidos, e que deram origem a vários outros através de suas combinações, são os modelos de Maxwell e de Kelvin-Voigt. O modelo de Maxwell (Figura 3-a) é composto de uma mola e um amortecedor em série. Tal composição é a representação característica de um fluido, onde não para de deformar com a aplicação de uma carga e não há uma recuperação completa com a retirada das tensões (SIMO; HUGUES, 1998). Já o modelo de Kelvin-Voigt é composto de uma mola e um amortecedor em paralelo. Ainda que este modelo seja melhor representativo para sólidos visto que para de se deformar com o tempo (SIMO; HUGUES, 1998), ele possui um problema grave de modelagem ao não permitir uma deformação instantânea em virtude do seu amortecedor receber a carga diretamente (Figura 3-b).

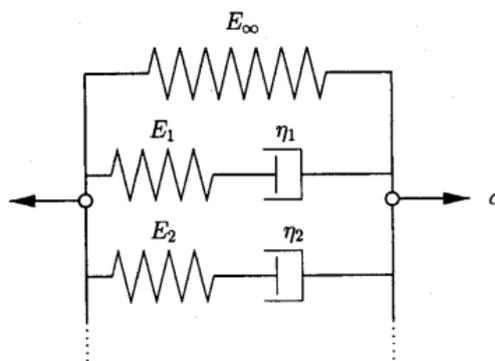
Figura 3 – Modelos reológicos simples unidimensionais. (a) Modelo de Maxwell. (b) Modelo de Kelvin-Voigt.



Fonte: Simo e Hugues, 1998.

O modelo de Maxwell generalizado resolve estes problemas, podendo abranger os mais diversos modelos com a adição de mais braços de Maxwell em paralelo (Figura 4), ou através de escolhas de parâmetros. Este modelo é amplamente utilizado para modelamento de relaxação pois resulta em expressões similares as de funções conhecidas (Série de Prony).

Figura 4 – Modelo de Maxwell generalizado.



Fonte: Simo e Hugues, 1998.

4.1. Solução analítica

No modelo de Maxwell generalizado a parte elástica do polímero é representada pelo módulo de elasticidade E_∞ e os módulos E_i dos braços de Maxwell. A viscosidade, por sua vez, é representada pelos amortecimentos η_i dos braços de Maxwell. A solução analítica da tensão ($\sigma(t)$) em função do tempo t deste problema é realizada pela integral de convolução, que define o valor de tensão com base na integração da função de relaxação (G) e da taxa de deformação ($\dot{\epsilon}$).

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-s)\dot{\epsilon}(s)ds \quad (1)$$

A função de relaxação, por sua vez, é definida pela série de Prony, onde o termo independente corresponde a parte elástica e os termos do somatório aos braços de Maxwell. A constante de tempo de relaxação τ_i corresponde a razão de η_i por E_i .

$$G(t) = E_\infty + \sum_{i=1}^N E_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (2)$$

onde N é número de braços de Maxwell.

A solução analítica funciona bem para entradas de deformação conhecidas e de viscoelasticidade homogênea. No entanto, para resolver problemas mais complexos geometricamente, incluindo aqueles em que o material está sobre a influência de fatores externos, a melhor abordagem é a numérica.

4.2. Solução numérica

Para que o problema consiga ser solucionado numericamente, é necessário a discretização no tempo $[t_n, t_{n+1}]$ (SIMO; HUGUES, 1998). Neste novo contexto, pode-se usar um algoritmo estável de integração para a convolução, onde a tensão para cada tempo (σ) e o fator viscoso ($h^{(i)}$) são calculados de forma incremental e recursiva através das Equações 3 e 4, respectivamente.

$$\sigma_{n+1} = \gamma_\infty \sigma_{n+1}^0 + \sum_{i=1}^N \gamma_i h_{n+1}^{(i)} \quad (3)$$

$$h_{n+1}^{(i)} = \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_i}\right) h_n^{(i)} + \exp\left(-\frac{\Delta t}{2\tau_i}\right) (\sigma_{n+1}^0 - \sigma_n^0) \quad (4)$$

onde $\gamma_\infty = \frac{E_\infty}{E_0}$ e $\gamma_i = \frac{E_i}{E_0}$, sendo $E_0 = E_\infty + \sum_{i=1}^N E_i$.

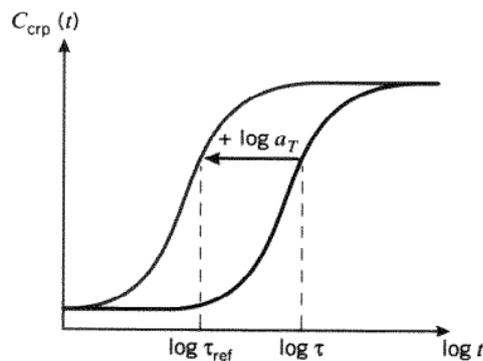
Basicamente, a cada incremento de tempo Δt é calculado um novo fator viscoso h_{n+1} , para um incremento de tensão puramente elástica ($\sigma_{n+1}^0 - \sigma_n^0$), que pode ser incremental ou decremental, e a soma destes fatores contribui com parte elástica da Equação 3 para chegar à tensão. Este fator viscoso depende das tensões iniciais do material, da variação do tempo e da constante de tempo de relaxação, além da contribuição iterativa do fator viscoso anterior.

Utilizando deste recurso numérico é possível fazer uma análise comparativa entre a tensão calculada e a obtida por ensaio, e assim, com a utilização de algum método de minimização do erro, encontrar os parâmetros mais adequados para o material.

4.3. Princípio da superposição

Um importante princípio na análise de materiais que não possuem uma teoria mecânica aceita universalmente é o de superposição (MARKOVITZ, 1975). O princípio de superposição tempo-temperatura, por exemplo, diz que uma temperatura pode ser relacionada a outra temperatura apenas com a translação da curva de tempo aplicada por um fator $\log(a_T)$ (ROYLANCE, 2001), como apresentado na Figura 5.

Figura 5 - Translação na curva de C_{crp} por tempo com o fator $\log(a_T)$, onde C_{crp} consiste no módulo de fluência.



Fonte: Roylance, 2001.

Visto que o fator de translação se relaciona com a constante de tempo de relaxação através da subtração dos logaritmos da constante de tempo desejada e de referência, torna-se simples a obtenção de curvas em diferentes temperaturas apenas substituindo a constante de tempo original (τ), pela nova constante de tempo ($\bar{\tau}$) sendo essa obtida conforme a Equação 5. Este fator se torna muito útil quando é necessário ajustar a viscoelasticidade para diferentes temperaturas ou em ensaios nos quais as transições viscoelásticas ocorrem muito rapidamente ou muito devagar (ROYLANCE, 2001).

$$\bar{\tau} = a_T(T)\tau \quad (5)$$

Além disso, este princípio ainda pode ser estendido tanto para outras funções de materiais, como tensão e não-linearidade, quanto a variações nas propriedades devido à pressão e absorção de moléculas de água (MARKOVITZ, 1975), sendo este último o caso de interesse deste trabalho.

Um modelo de fator de translação comumente utilizado para temperatura é o de Williams-Landel-Ferry. Este modelo, por sua vez, foi adaptado por Casagrande (2019) para o efeito de absorção de água, substituindo as temperaturas pelas umidades relativas (RH) (Equação 6), no qual obteve bons resultados para as condições seca e saturada.

$$a_T(RH) = \exp\left(\frac{C_1(RH - C_3)}{(C_2 + RH - C_3)}\right) \quad (6)$$

onde C_1 , C_2 e C_3 são parâmetros de material da função.

Outros modelos sugerem para a temperatura um fator de translação vertical $T_{0\rho_0}/T\rho$, onde ρ é a densidade deste material, devido a sugestão da teoria molecular de que o módulo de equilíbrio muda com a temperatura (WARD; SWEENEY, 2013). No entanto, a razão entre as densidades é tão próxima de 1 que pode ser ignorada (MARKOVITZ, 1975). Algumas teorias de temperatura levam o volume livre em consideração, caso que possui relação com polímeros que sofreram com a absorção de moléculas de água (FAN, 2008) por também possuírem dependência com o volume livre. A teoria de volumes livres de Cohen e Turnbull, por exemplo, expressa o fator de translação como uma exponencial da razão entre uma constante e a subtração de duas temperaturas como mostra a Equação 7.

$$a_T(T) = \exp\frac{B'}{T - T_1} \quad (7)$$

onde B' e T_1 são parâmetros de material da função.

Softwares comerciais como o Ansys® utilizam estes fatores de translação, um exemplo é o de Narayanaswamy (Equação 8),

$$a_T(T) = \exp\left(\frac{H}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (8)$$

onde H , R e T_1 são parâmetros de material da função. Neste caso o termo H/R representa a energia de ativação em escala.

Segundo Markovitz (1975), a superposição é baseada em observações empíricas e não corresponde a uma lei geral da natureza, ainda que muitas vezes seja assumida assim. Portanto, novos modelos são cabíveis de sugestão, tentando apropriar componentes intrínsecos às ademais capacidades do material como proposto por Zhou e Tashiro ou se apropriando puramente de fatores matemáticos como Casagrande (2019) ao aplicar o modelo de Williams-Landel-Ferry.

5. METODOLOGIA

A proposta de metodologia é utilizar deformações produzidas por ensaios de DMA em diferentes níveis de absorção de umidade e diferentes níveis de excitação para alimentar um modelo viscoelástico com o princípio de superposição tempo-absorção de água, onde o novo tempo de relaxação se dá através da Equação 9.

$$\bar{\tau} = a_T(RH)\tau \quad (9)$$

Este, por sua vez, será inserido na solução numérica incremental através do fator viscoso (Equação 10), onde a cada passo de tempo são inseridas as deformações de entrada e se obtêm as tensões viscoelásticas de saída.

$$h_{n+1}^{(i)} = \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_i a_T(RH)}\right) h_n^{(i)} + \exp\left(-\frac{\Delta t}{2\tau_i a_T(RH)}\right) (\sigma_{n+1}^0 - \sigma_n^0) \quad (10)$$

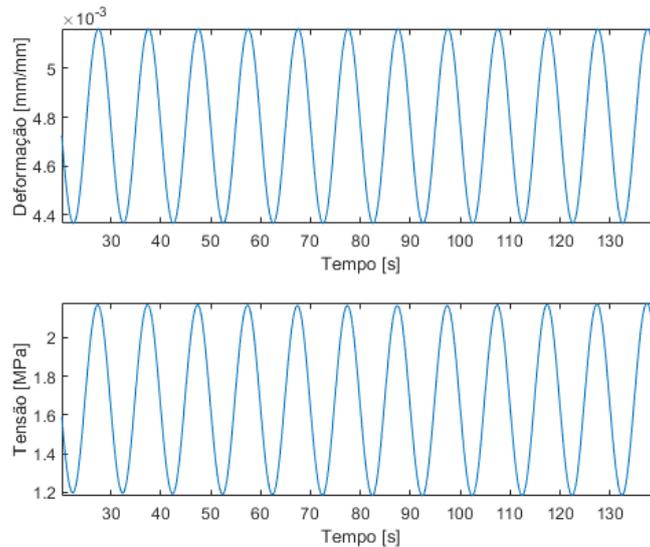
Para obtenção dos parâmetros das funções de translação e da série de Prony, os resultados de tensão são então inseridos em uma função objetivo (Equação 11), onde são simultaneamente comparados.

$$Erro = \left| \frac{\vec{\sigma}_e - \vec{\sigma}}{\vec{\sigma}_e} \right| \quad (11)$$

onde $\vec{\sigma}_e$ corresponde ao vetor de dados experimentais de tensão e $\vec{\sigma}$ corresponde ao vetor de tensão calculada utilizando o modelo numérico. Assim, o mesmo conjunto de parâmetros é obtido usando todos os dados experimentais.

Para alimentar o problema foram utilizados os dados de deformação por tempo e tensão por tempo (Figura 6) em 3 diferentes níveis de absorção de água (seco, semi-saturado e saturado) e 3 níveis de frequência (0.1 Hz, 1 Hz e 10 Hz), obtidos no trabalho experimental desenvolvido por Jost (2020).

Figura 6 – Exemplo de dados experimentais de deformação por tempo e tensão por tempo obtidos no trabalho de Jost (2020).



Para alimentar os modelos de fator de translação e criar um comparativo, foram escolhidos os três modelos mencionados anteriormente, Williams-Landel-Ferry (Equação 6), o modelo de Cohen e Turnbull substituindo os parâmetros B' e T_l por C_1 e C_2 (Equação 12) e o modelo de Narayanaswamy substituindo os valores de H/R por C_1 e de T_l por C_2 (Equação 13).

$$a_T(RH) = \exp\left(\frac{C_1}{RH - C_2}\right) \quad (12)$$

$$a_T(RH) = \exp\left(C_1 \left(\frac{1}{C_2} - \frac{1}{RH}\right)\right) \quad (13)$$

Para cada um dos modelos, como estratégia de solução, foram usados algoritmos de otimização globais e de gradiente, até obter os menores valores de função objetivo entre as análises. O resultado dessa função objetivo é comparado então entre os modelos escolhidos, sendo o menor valor correspondente ao modelo que melhor representa o efeito da absorção de umidade na modelagem do comportamento viscoelástico para estas condições.

6. RESULTADOS

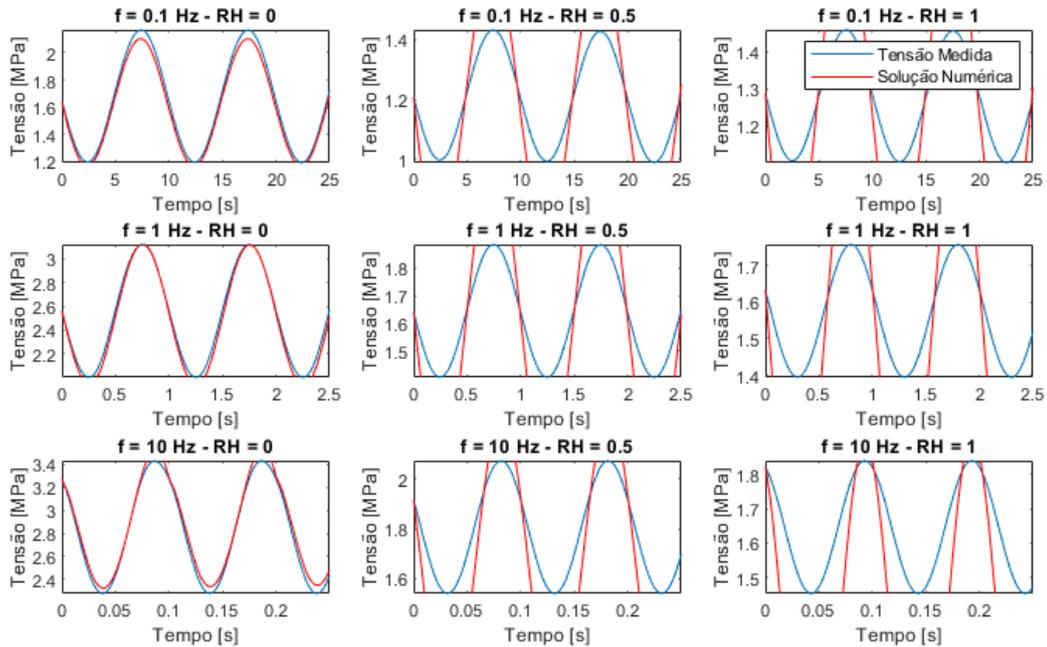
O modelo de Williams-Landel-Ferry se mostra o melhor para este polímero, seguido do modelo de Cohen e Turnbull e, por fim, o modelo comercial de Narayanaswami. Comparativamente, os resultados obtidos para a Série de Prony com 3 termos são muito similares em ordem de grandeza para os módulos de elasticidade. Os valores das constantes da série de Prony, das funções de translação, e os erros associados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros da série de Prony, erros e coeficientes dos 3 modelos.

	Williams-Landel-Ferry	Cohen e Turnbull	Narayanaswamy
E_1	144.97 MPa	83.23 MPa	106.23 MPa
E_2	756.10 MPa	825.69 MPa	771.93 MPa
E_3	244.57 MPa	237.12 MPa	216.49 MPa
E_∞	224.68 MPa	218.33 MPa	225.36 MPa
τ_1	3.18×10^{-4} s	0.58 s	0.13 s
τ_2	1.81×10^{-7} s	6.00×10^{-4} s	1.10×10^{-4} s
τ_3	2108.90 s	278.41 s	7.67×10^7 s
C_1	-46.26	0.52	-1.41
C_2	-4.76	-0.06	2.00×10^5
C_3	0.92	-	-
Erro	0.8788	1.0181	1.1437

Para uma melhor compreensão do impacto da utilização dos modelos de fator de translação é realizada uma análise sem a utilização destes. Essa, como mostra a Figura 6, tem uma ótima sobreposição de curvas para o caso seco encontrado na primeira coluna (RH = 0). No entanto, para os outros dois casos, segunda coluna para o polímero semi-saturado (RH = 0,5) e terceira coluna para o polímero saturado (RH = 1), a curva de tensão obtida numericamente (em vermelho) se distancia consideravelmente da curva real (em azul) obtida no ensaio.

Figura 7 – Comparação entre as curvas tensão x tempo, não utilizando modelos de fator de translação, para os 3 diferentes níveis de absorção e 3 diferentes frequências.

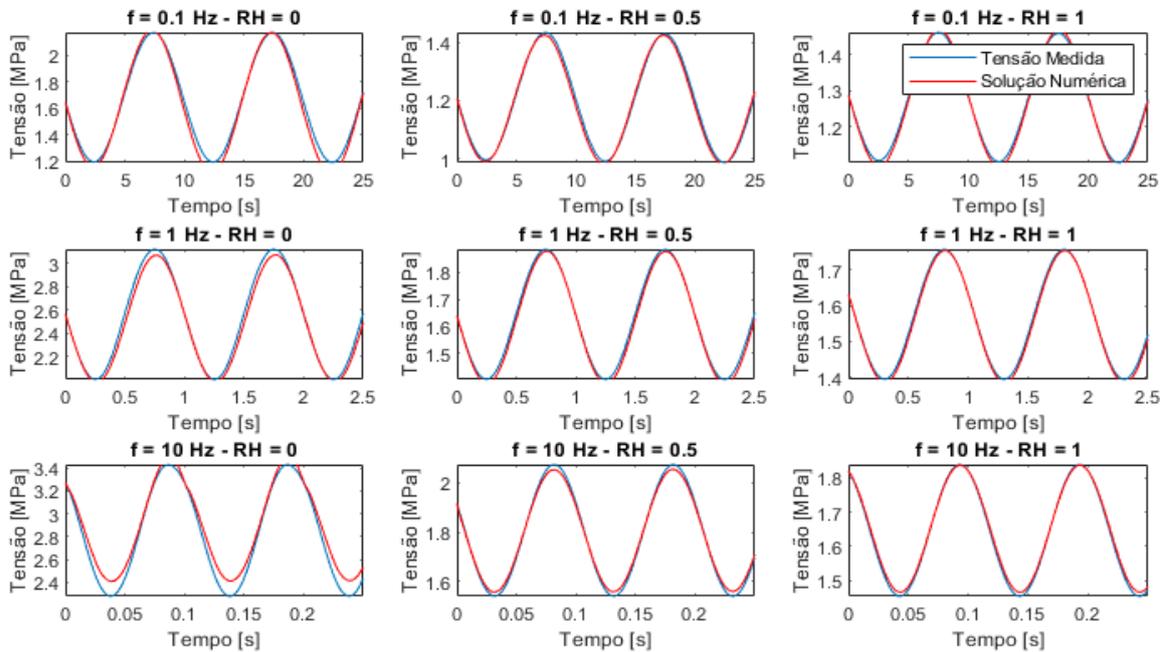


Este resultado demonstra que um modelo ajustado para um material seco pode não prever com acurácia a resposta mecânica do polímero quando este absorver água, criando assim, a necessidade de uma modelagem que leve este fenômeno em consideração.

6.1 Williams-Landel-Ferry

Os resultados obtidos para Williams-Landel-Ferry são apresentados na Figura 7 e mostram a capacidade de representar os casos semi-saturado e saturado. Neste caso o valor convergido da série de Prony e dos coeficientes do modelo de translação são os mesmos para todas as respostas, visto que o ajuste busca o melhor conjunto de parâmetros que se adeque simultaneamente a todos os casos.

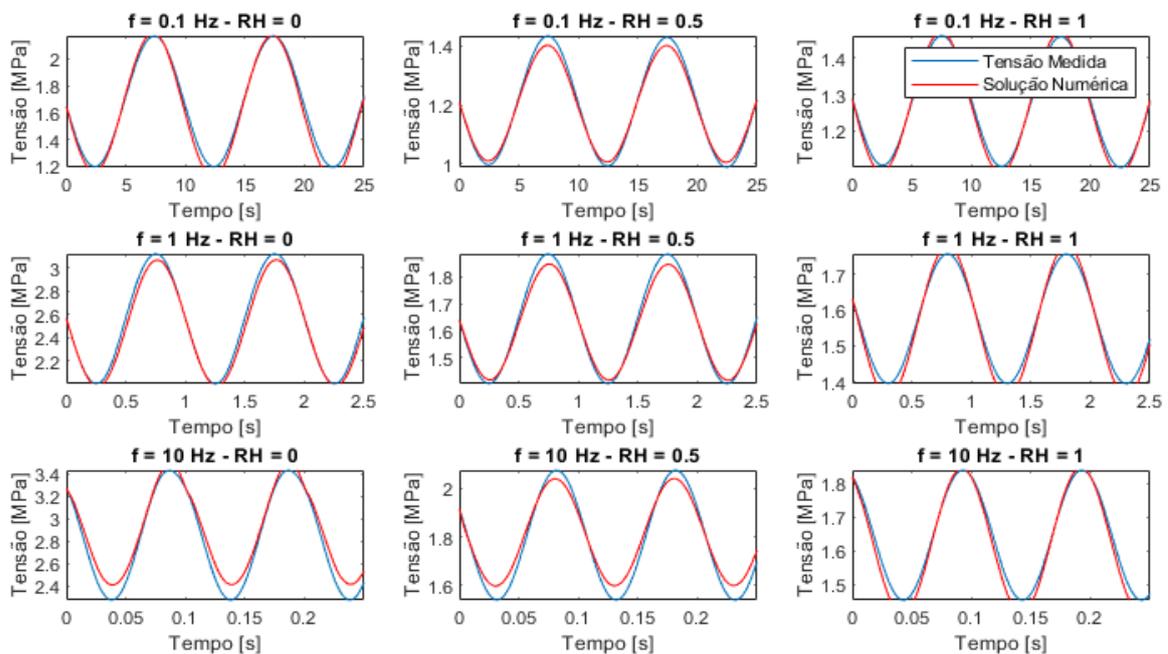
Figura 7 – Comparação entre as curvas tensão x tempo, utilizando o modelo de Williams-Landel-Ferry, para os 3 diferentes níveis de absorção e 3 diferentes frequências.



6.2 Cohen e Turnbull

O modelo de Cohen e Turnbull também mostrou um ótimo comportamento para os três diferentes níveis de saturação, no entanto ainda inferior ao modelo supracitado, como mostra a Figura 8.

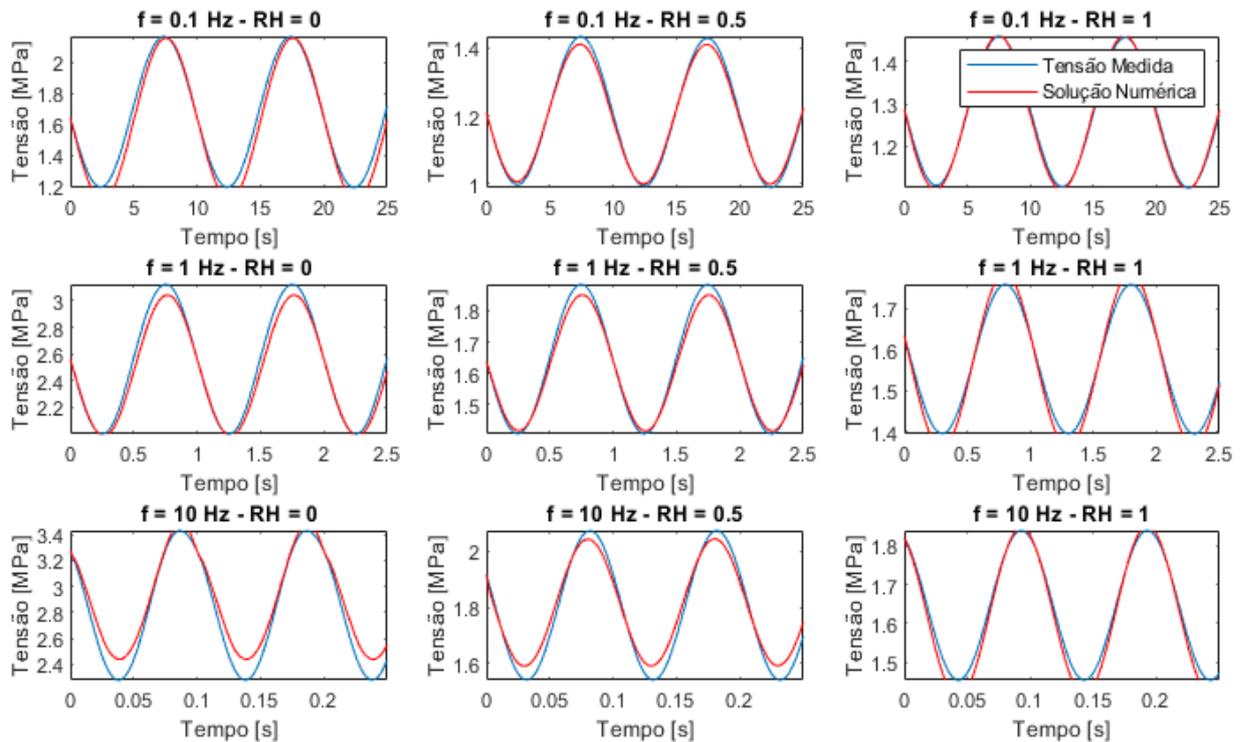
Figura 8 – Comparação entre as curvas tensão x tempo, utilizando o modelo de Cohen e Turnbull, para os 3 diferentes níveis de absorção e 3 diferentes frequências.



6.3 Narayanaswamy

O modelo encontrado em softwares comerciais para desvios de temperatura se mostrou o menos promissor, como mostra a Figura 8. Sendo essa a convergência fisicamente plausível, enquanto a de menor erro mostrou elasticidades negativas.

Figura 9 – Comparação entre as curvas tensão x tempo, utilizando o modelo de Narayanaswamy, para os 3 diferentes níveis de absorção e 3 diferentes frequências.



7. CONCLUSÃO

Com a metodologia proposta neste trabalho foi possível realizar um estudo de modelos para incorporação de sensibilidade a absorção de água em polímeros, onde três níveis de absorção de água foram investigados com o uso de dados obtidos experimentalmente por análises dinâmico-mecânicas. Os resultados mostraram que todos os 3 modelos testados podem capturar razoavelmente bem as respostas viscoelásticas da poliamida, quando sob efeito de absorção de água para diferentes níveis de absorção. O modelo de Williams-Landel-Ferry se mostrou o melhor dentre os 3, seguido do modelo de Cohen e Turnbull e por fim o modelo comercial de Narayanaswamy.

Para futuros desenvolvimentos, sugere-se realizar a investigação para pelo menos quatro níveis e a inclusão da influência da temperatura, uma vez que o trabalho experimental de Jost (2020) demonstrou que existem efeitos acoplados. A capacidade de representação mecânica deve ser reavaliada para diferentes termoplásticos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BRINSON, H. F.; BRINSON, L. C. **Polymer Engineering Science and Viscoelasticity: An Introduction**. Springer US, 2015.
- CALLISTER, W. D. J.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: An Introduction**, 8th Edition. Wiley, 2009.
- WARD, I. M.; SWEENEY, J. **An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers**. John Wiley & Sons, 2012.
- FERRY, J. D. **Viscoelastic Properties of Polymers**. John Wiley & Sons, 1980.
- MENARD, K. P. **Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction**. CRC Press, 2002.
- CASAGRANDA, L. **Estudo do efeito da absorção de água sobre o comportamento viscoelástico do polímero poliamida 6**. 2019.
- JOST, M. **Estudo do efeito da absorção de água e variação da temperatura sobre o comportamento viscoelástico dos polímeros Poliamida 6 e poliuretano**. 2020.
- ROYLANCE, D. **Engineering Viscoelasticity**. Cambridge, MA. 2001.
- FAN, X. **Mechanics of Moisture for Polymers: Fundamental Concepts and Model Study**. 9th. Int. Conf. on Thermal, Mechanical and Multiphysics Simulation and Experiments in MicroElectronics and Micro-Systems, EuroSimE. 2008. p. 1-14.
- SIMO, J. C.; HUGHES, T. J. R. **Computational Inelasticity**. New York. Springer, 1998.
- MARKOVITZ, H. **Superposition in Rheology**. Journal of polymer science, Pennsylvania, p. 431-456, 1975.
- ZHOU, S.; TASHIRO, K. **Confirmation of universality of time-humidity superposition principle for various water-absorbable polymers through dynamic viscoelastic measurements under controlled condition of relative humidity and temperature**. Osaka. 2001.
- YU, Ya-Jen et al. **The effect of moisture absorption on the physical properties of polyurethane shape memory polymer foams**. Smart Materials and Structures, v. 20, n. 8, p. 085010, 2011.
- ANSYS, Inc. **Ansys® Academic Research Mechanical, Release 18.1. Help System, Coupled Field Analysis Guide**. 2018.