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

ESTUDO DO EFEITO DA ABSORÇÃO DE ÁGUA SOBRE O COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICO DO POLÍMERO POLIAMIDA 6 por

Lucas Casagranda

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.

CIP - Catalogação na Publicação

```
Casagranda, Lucas
Estudo do efeito da absorção de água sobre o comportamento viscoelástico do polímero poliamida 6 / Lucas Casagranda. -- 2019.
26 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, 2019.

1. Poliamida 6. 2. Viscoelasticidade. 3. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA). 4. Absorção de água. I. Manfredini Vassoler, Jakson, orient. II. Título.

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

Lucas Casagranda

ESTUDO DO EFEITO DA ABSORÇÃO DE ÁGUA SOBRE O COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICO DO POLÍMERO POLIAMIDA 6

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

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELA BANCA EXAMINADORA DO CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

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

Área de Concentração: Mecânica dos Sólidos

Orientador: Prof. Jakson Manfredini Vassoler

Comissão de Avaliação:

Prof./Profa. Jakson Manfredini Vassoler

Prof./Profa. Felipe Tempel Stumpf

Prof./Prof^a. Ignacio Iturrioz

Porto Alegre, dezembro de 2019



Casagranda, Lucas. **Estudo do efeito da absorção de água sobre o comportamento viscoelástico do polímero poliamida 6.** 2019. 17. Monografia de Trabalho de Conclusão do Curso em Engenharia Mecânica — Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.

RESUMO

Polímeros vêm ganhando mais espaço em aplicações estruturais e cada vez mais torna-se indispensável a compreensão da influência no comportamento mecânico de fatores ambientais como temperatura, pressão e umidade destes materiais. Além disso, devido ao comportamento mecânico bastante complexo destes materiais, faz-se necessário o uso de modelos matemáticos adequados, que capturem tais fatores ambientais, para sua simulação numérica. Neste trabalho, é apresentado um estudo da caracterização numérico-experimental do comportamento viscoelástico do polímero termoplástico poliamida 6. Foram estudados modelos clássicos de viscoelasticidade considerando a sensibilidade do material frente à absorção de água. Através do princípio de superposição "tempo-absorção de água", utilizou-se a função de translação proposta pelo modelo de Williams-Landel-Ferry. A caracterização do material se deu a partir da análise dinâmicomecânica e os dados experimentais obtidos foram incorporados em modelos constitutivos viscoelásticos. Por fim, buscou-se avaliar qual a melhor estratégia de simulação do fenômeno de absorção de água frente às diferentes metodologias numéricas adotadas. Os resultados mostram que a utilização da função de translação já é suficiente para obter uma boa representação da mudança do comportamento mecânico segundo a absorção de água tanto no domínio do tempo como no domínio da frequência.

PALAVRAS-CHAVE: Análise Dinâmico-Mecânica, Poliamida 6, Absorção de água, Modelos constitutivos viscoelásticos.

Casagranda, Lucas. **Study of the effect of water absorption on the viscoelastic behavior of the polymer polyamide 6**. 2019. 17. Mechanical Engineering End of course Monography – Mechanical Engineering degree, The Federal University of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.

ABSTRACT

Polymers have been gaining more space in structural applications and it is becoming increasingly essential to understand the influence on their mechanical behavior of environmental factors such as temperature, pressure and humidity. Moreover, due to the very complex mechanical behavior of these materials, it is necessary to use adequate mathematical models that capture such environmental factors for their numerical simulation. In this work, a study of the numerical-experimental characterization of the viscoelastic behavior of the thermoplastic polyamide 6 is presented. Thus, classical viscoelasticity models were studied considering the sensitivity of the material to water absorption. Through the superposition principle "time-water absorption", the shift function proposed by the Williams-Landel-Ferry model was used. Dynamic-mechanical analysis was used to characterize the material and the experimental data obtained were incorporated into viscoelastic constitutive models. Finally, we sought to evaluate the best strategy for simulation of the phenomenon of water absorption against the different numerical methodologies adopted. The results show that the use of the shift function is already sufficient to obtain a good representation of the change in mechanical behavior according to water absorption in both time and frequency domains.

KEYWORDS: Dynamic-Mechanical Analysis, Polyamide 6, Water Absorption, Viscoelastic constitutive models.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	1
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	1
3.1. POLÍMEROS	1
3.1.1. Propriedades físicas, térmicas e mecânicas	2
3.1.2. Mecanismos de difusão e absorção de água em materiais poliméricos	2
3.2. VISCOELASTICIDADE	3
3.3. ENSAIOS MECÂNICOS	3
3.3.1. Análise dinâmico-mecânica (DMA)	3
3.4. MODELOS CONSTITUTIVOS	5
4. METODOLOGIA	8
4.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	8
4.2. DESCRIÇÃO MODELO NUMÉRICO	9
4.2.1. Caso de estudo I	9
4.2.2. Caso de estudo II	10
4.2.3. Caso de estudo III	10
5. RESULTADOS	10
5.1. RESULTADOS DO CASO DE ESTUDO I	10
5.2. RESULTADOS DO CASO DE ESTUDO II	12
5.3. RESULTADOS DO CASO DE ESTUDO III	13
5.4. COMPARAÇÃO ENTRE CASOS	14
6. CONCLUSÃO	15
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	16
APÊNDICE A – Poliamida 6: Absorção de água em função do tempo	18
APÊNDICE B – Caso de Estudo III: Comparação entre os módulos experimentais armazenamento e perda e os módulos calculados pela otimização	

1. INTRODUÇÃO

Durante séculos, materiais como madeira, borracha, algodão, lã e couro, fizeram parte do cotidiano do homem. Somente após a Segunda Guerra Mundial, quando a demanda por produtos manufaturados aumentou, novos materiais foram introduzidos, e o advento dos polímeros sintéticos tornou-se possível. O entendimento da natureza física dos polímeros e as novas técnicas de síntese foram extremamente importantes para o desenvolvimento de muitos polímeros de uso generalizado. A utilização de materiais poliméricos é cada vez mais comum, podendo-se encontralos em vários tipos de aplicações. Materiais como plásticos, borrachas e fibras são, majoritariamente, polímeros sintéticos. Nos dias atuais, estes materiais vêm ganhando espaço principalmente em aplicações estruturais, e portanto, torna-se essencial compreender, a partir de uma perspectiva de engenharia, a resposta mecânica de polímeros para carregamentos e outras variáveis ambientais, tais como temperatura e umidade (BRINSON; BRINSON, 2008).

Embora o uso de componentes poliméricos em aplicações estruturais esteja em constante crescimento, seu uso ainda é restrito. Uma das razões pela qual esses materiais não são utilizados em maior escala, é o fato de que o comportamento mecânico dos polímeros é mais difícil de estimar quando comparado, por exemplo, aos metais. Esta incerteza sobre sua resposta mecânica, leva a incertezas de projeto, e por consequência muitas vezes, a desconsideração do seu uso. Ainda mais perigoso é o uso sem conhecimento de suas propriedades em determinadas condições de operação. A resposta mecânica dos polímeros é geralmente complexa e de difícil caracterização constitutiva (BRINSON; BRINSON, 2008).

Materiais termoplásticos podem apresentar comportamento elástico não linear, plasticidade, dano mecânico e sensibilidade à taxa de deformação e mudanças de temperatura. Como se estes comportamentos não fossem complexos o suficiente para serem tratados do ponto de vista numérico-experimental, sabe-se ainda que o comportamento mecânico também pode modificar devido à absorção de moléculas de água pela estrutura polimérica.

Segundo Fan (2008), ao contrário dos mecanismos de transferência de calor e das tensões térmicas em materiais poliméricos, os mecanismos de absorção de moléculas de água na estrutura polimérica e seus efeitos sobre a resposta mecânica dos polímeros não foram investigados extensivamente, apresentando uma lacuna importante tanto em metodologias para caracterização experimental quanto numéricas.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como principal objetivo realizar um estudo numérico-experimental dos efeitos da absorção de água sobre as propriedades mecânicas de materiais poliméricos. Para isto, pretende-se estudar experimentalmente amostras de Poliamida 6, a fim de avaliar como a absorção pode impactar este tipo de termoplástico. Com as observações experimentais, pretende-se propor um modelo capaz de representar a sensibilidade a absorção de água.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. POLÍMEROS

Os polímeros formam uma classe muito grande de materiais que podem ser encontrados na natureza, além de fabricados e produzidos em larga escala. Atualmente, plásticos, borrachas e fibras são polímeros sintéticos e vêm substituindo materiais como metal e madeira por suas propriedades satisfatórias e menor custo (CALLISTER; RETHWISCH, 2009).

As propriedades dos polímeros estão intrinsecamente relacionadas aos elementos estruturais do material. O estudo da estrutura interna de polímeros torna-se muito importante para a

compreensão do seu comportamento mecânico, e por este motivo uma breve revisão destes materiais será apresentada neste trabalho.

3.1.1. Propriedades físicas, térmicas e mecânicas

As propriedades físicas dos polímeros incluem peso molecular, forma do material e também diferenças na estrutura das cadeias moleculares (KANTESH *et al*, 2015). Peso Molecular dos polímeros tem forte influência sobre suas propriedades físicas e mecânicas. Quanto menor o peso molecular, menor a temperatura de transição, viscosidade e propriedades mecânicas.

Em relação às propriedades térmicas, polímeros são classificados como termoplásticos ou termofixos. Segundo Callister e Rethwisch (2009), os polímeros termoplásticos têm estruturas lineares e ramificadas, o que significa quando aquecidos aumentam sua fluidez e quando resfriados mantêm sua estrutura molecular e sua forma. Por outro lado, os polímeros termofixos, uma vez aquecidos, endurecem devido às ligações covalentes de sua estrutura reticulada e em rede.

Quanto às propriedades mecânicas dos polímeros, pode-se destacar a cristalinidade. Segundo Callister e Rethwisch (2009), polímeros não podem ser completamente cristalinos, mas semicristalinos ou amorfos. Polímeros com alto grau de cristalinidade são rígidos e têm alto ponto de fusão, mas sua resistência ao impacto é baixa. Já polímeros amorfos são macios e têm pontos de fusão mais baixos. Além disso, regiões amorfas podem facilitar a penetração de solventes na matriz polimérica (KANTESH, *et al.*, 2015).

Devido às características de suas estruturas internas, os polímeros apresentam respostas mecânicas particulares frente a carregamentos. Muitas vezes são tratados como materiais que, em alguns casos, se comportam como sólidos elásticos e, em outros, como fluidos viscosos. Suas propriedades (mecânicas, elétricas, ópticas, etc.) dependem do tempo e não podem ser tratadas matematicamente pelas leis de sólidos ou fluidos (BRINSON; BRINSON, 2007).

É sabido que materiais como os poliuretanos, por exemplo, são usados em muitas aplicações severas que exigem propriedades como alta capacidade de carga, flexibilidade, resistência ao cisalhamento e resistência à água. Esses materiais são utilizados largamente na indústria de petróleo e gás para o transporte de petróleo no fundo do mar, como parte de sistemas de *risers* flexíveis (MOHAMED, *et al*, 2016).

Portanto, é extremamente importante a compreensão das características mecânicas dos polímeros, os quais, em sua maioria, são altamente sensíveis à taxa de deformação, à temperatura e à natureza química do ambiente (presença de água, oxigênio, solventes orgânicos, etc.) (CALLISTER; RETHWISCH, 2009).

3.1.2. Mecanismos de difusão e absorção de água em materiais poliméricos

Polímeros diferem de outros materiais estruturais, uma vez que, à temperatura ambiente, substâncias de baixo peso molecular podem migrar facilmente em sua estrutura molecular (APICELLA, *et al*, 1985). É sabido que moléculas de substâncias, como O2, H2O, CO2, CH4, se difundem entre as cadeias moleculares dos polímeros e penetração dessas substâncias pode levar a inchaço e/ou reações químicas com as moléculas do polímero, e muitas vezes a degradação das propriedades mecânicas e físicas do material (CALLISTER; RETHWISCH, 2009).

Segundo Callister e Rethwisch (2009), o processo de difusão em polímeros pode ser descrito pela lei de Fick e fatores como a temperatura podem interferir no processo de difusão. Fan (2008), apresenta uma comparação entre os mecanismos de absorção de água e absorção de umidade. Segundo ele, a absorção se dá em dois estágios, sendo o primeiro através da superfície do material,

e o segundo através de sua estrutura. Enquanto o transporte pela estrutura obedece a lei de Fick, através da superfície, a difusão depende fortemente das condições de umidade do ambiente e da química dos materiais. Segundo Fan (2008), absorção de água e umidade diferem-se principalmente durante o transporte na superfície, uma vez que, mesmo materiais com revestimentos ditos à prova de água, não absorvem água no estado líquido, mas podem absorver quantidades significativas de água na forma gasosa.

Para alguns polímeros, como poliamidas, também é essencial controlar a umidade, uma vez que sua presença na matriz polimérica tem um efeito dramático no comportamento mecânico (no Nylon®, reduzindo o efeito das ligações de hidrogênio entre cadeias) (WARD; SWEENEY, 2005). Portanto, o conhecimento dos mecanismos que determinam a absorção de umidade e água, bem como a influência das dimensões, temperatura e umidade relativa da amostra, torna-se crucial quando são necessárias propriedades de longo prazo do material (NÚÑEZ, *et al*, 1998).

3.2. VISCOELASTICIDADE

Uma das características mais marcantes de termoplástico, como o de interesse deste estudo, é o fenômeno de viscoelasticidade. Segundo Ferry (1980), a teoria da elasticidade trata de sólidos elásticos e, para aqueles que seguem a lei de Hooke, a tensão é diretamente proporcional à deformação, mas independente da taxa deformação. Já a teoria da hidrodinâmica trata de líquidos viscosos e, para aqueles que seguem a lei de Newton, a tensão é diretamente proporcional à taxa de deformação, mas independente da própria deformação. Estas teorias caracterizam sólidos e líquidos de maneira satisfatória, mas, em alguns casos, um corpo pode exibir um comportamento tanto sólido quanto líquido. Os materiais cujo comportamento exibe essas características, que é o caso de muitos polímeros, são chamados viscoelásticos. Este fenômeno tem uma forte correlação com a temperatura (FERRY, 1980) e a absorção de água (WARD; SWEENEY, 2005), interesse deste trabalho.

3.3. ENSAIOS MECÂNICOS

A caracterização mecânica de materiais viscoelásticos pode ser realizada de diferentes formas. Geralmente, esta consiste em realizar testes experimentais semelhantes aos utilizados para caracterização quase-estática de sólidos elásticos, mas modificados para permitir a observação da dependência de tempo na resposta do material. Segundo Roylance (2001), os mais utilizados são os ensaios trativos de fluência, relaxação e dinâmico-mecânico sinusoidal, sendo este último o escolhido no procedimento experimental do presente trabalho, e por isto, apresentado em maiores detalhes.

3.3.1. Análise dinâmico-mecânica (DMA)

Segundo Menard (2002), DMA é o método mais comum usado para analisar as propriedades mecânicas de materiais afetados pela umidade. Segundo ele, este tipo de ensaio foi utilizado para estudar os efeitos da umidade em uma variedade de materiais, como por exemplo, Nylon®, filmes de Nafion®, poliésteres, couro e poliuretanos.

A análise dinâmico-mecânica pode ser simplesmente descrita como a aplicação de uma força oscilatória a uma amostra para análise da resposta do material frente a esta força (MENARD, 2002). Este teste submete a amostra a uma deformação alternada, medindo simultaneamente a tensão. Para o comportamento viscoelástico linear, quando o equilíbrio é alcançado, a tensão e a

deformação variam senoidalmente, com diferença de fase entre as ondas (WARD; SWEENEY, 2005).

A diferença de fase entre a tensão e a deformação é medida pelo ângulo de fase δ . Esse atraso de fase é devido ao tempo excessivo necessário para que ocorram movimentos moleculares e relaxamentos no material. Tensão dinâmica, σ , e deformação, ε , são definidos como

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \tag{1}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \tag{2}$$

onde ω é a frequência angular e t é o tempo. Usando esta notação, a tensão pode ser dividida entre um componente de magnitude $\sigma_0 \cos \delta$, em fase com a deformação, e outro componente de magnitude $\sigma_0 \sin \delta$, defasado em 90º em relação à deformação, e reescrita como

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t) \cos \delta + \sigma_0 \cos(\omega t) \sin \delta. \tag{3}$$

Dividindo tensão pela deformação inicial, obtém-se os módulos E' e E''

$$\sigma = \varepsilon_0 E' \sin(\omega t) + \varepsilon_0 E'' \cos(\omega t) \tag{4}$$

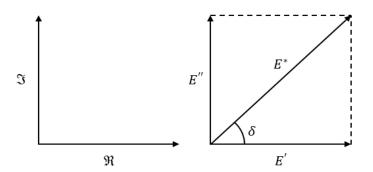
$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \tag{5}$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta. \tag{6}$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta. \tag{6}$$

Observa-se através de um diagrama de fasores (Figura 1) que os módulos E', E'' e o ângulo de fase δ , definem um módulo complexo E^* .

Figura 1 - Diagrama de fasores para o módulo complexo.



Fonte: Adaptado de Ward e Sweeney (2005).

Portanto, se $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 e^{i\omega t}$ e $\sigma(t) = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)}$, então

$$E^* = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} e^{i\delta} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} (\cos \delta + i \sin \delta) = E' + iE''. \tag{7}$$

Equação 7 mostra que modulo complexo obtido do teste dinâmico consiste em uma parte real e outra imaginária. A real é o modulo de armazenamento (E'), e descreve a habilidade do material para armazenar energia potencial e liberá-la. A parte imaginária é o modulo de perda (E''), e é associada com a dissipação de energia em forma de calor. A tangente do ângulo de fase é definida como o fator de dissipação e pode ser obtido conforme a Equação 8:

$$\operatorname{Tan} \delta = \frac{E''}{E'} \tag{8}$$

3.4. MODELOS CONSTITUTIVOS

Existem diferentes estruturas matemáticas para representar comportamentos viscoelásticos. Uma das leis mais usadas é baseada no modelo de Maxwell generalizado, conforme é apresentado na Fig. 2.

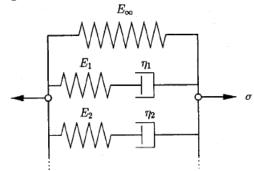


Figura 2 - Modelo de Maxwell Generalizado

Fonte: Simo e Hughes (1998)

Este, por sua vez, pode ser compreendido através de um modelo reológico constituído pela associação de componentes mecânicos elásticos (mola elástica) e dissipativos (amortecedor viscoso). O Modelo generalizado de Maxwell, possui uma mola com rigidez E_{∞} em paralelo com N elementos de Maxwell de rigidez E_i e amortecimento η_i .

3.4.1. Domínio do tempo

Para o modelo de Maxwell generalizado, a relação entre tensão e deformação para materiais viscoelásticos lineares, no domínio do tempo pode ser definida pela integral de convolução conforme a Equação 9 (SIMO; HUGHES, 1998):

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^{t} G(t - s)\dot{\varepsilon}(s)ds \tag{9}$$

onde G(t) é a função de relaxação, definida por

$$G(t) = E_{\infty} + \sum_{i=1}^{N} E_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$
 (10)

onde o módulo $E_0>0$, e os tempos de relaxação $\tau_i\geq 0$, são obtidos por

$$E_0 = E_{\infty} + \sum_{i=1}^{N} E_i \tag{11}$$

$$\tau_i = \frac{\eta_i}{E_i}, \qquad i = 1, \dots, N. \tag{12}$$

A solução numérica do problema, discretizada no tempo $[t_n, t_{n+1}]$, tal que $t_{n+1} = t_n + \Delta t$ é apresentada por Hughes e Simo (1998), conforme a seguinte formulação:

$$\sigma_{n+1} = \gamma_{\infty} \sigma^{0}_{n+1} + \sum_{i=1}^{N} \gamma_{i} h_{n+1}^{(i)}$$
(13)

$$h_{n+1}^{(i)} = exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_i}\right)h_n^{(i)} + exp\left(-\frac{\Delta t}{2\tau_i}\right)(\sigma_{n+1}^0 - \sigma_n^0)$$
 (14)

onde $\sigma^0(t)=E_0\varepsilon(t)$, e γ_∞ e γ_i são os módulos relativos definidos por

$$\gamma_i = \frac{E_i}{E_0}; \ \gamma_\infty = \frac{E_\infty}{E_0}; \ \gamma_\infty + \sum_{i=1}^N \gamma_i = 1$$

$$\tag{15}$$

O princípio da superposição tempo-temperatura apresentado por Ferry (1980), pode ser incluído ao modelo numérico a fim de levar em consideração os efeitos da temperatura sobre a resposta mecânica viscoelástica do material. Para tanto, basta alterar os tempos de relaxação, multiplicando-os por um fator de translação A(T), como mostra a Equação 16:

$$\bar{\tau}_i = A(T)\tau_i \tag{16}$$

Onde T é a temperatura.

Existem diversos modelos para a obtenção do fator de translação, sendo o mais comum o modelo de Williams-Landel-Ferry. Seu equacionamento é dado por

$$\log(A(T)) = \frac{C_1(T - C_3)}{(C_2 + T - C_3)} \tag{17}$$

onde C_1 , C_2 e C_3 são parâmetros do material.

Assim, com a modificação dos tempos de relaxação, os modelos viscoelásticos resultam em

$$E_r(t) = E_{\infty} + \sum_{i=1}^{N} E_i \exp\left(-\frac{t}{A(T)\tau_i}\right)$$
 (18)

$$h_{n+1}^{(i)} = exp\left(-\frac{\Delta t}{A(T)\tau_i}\right)h_n^{(i)} + exp\left(-\frac{\Delta t}{2A(T)\tau_i}\right)(\sigma_{n+1}^0 - \sigma_n^0)$$
(19)

O princípio de superposição é frequentemente utilizado com propriedades viscoelásticas que variam com a temperatura. A Figura 3 mostra a aplicação deste princípio, onde a partir de diversas curvas do módulo de armazenamento em função da frequência para diferentes temperaturas, multiplica-se a frequência por um fator de translação A(T), e uma nova curva é gerada para uma temperatura de referência, caracterizando, assim, o comportamento do material para faixas de frequências que dificilmente poderiam ser testadas por procedimentos experimentais convencionais.

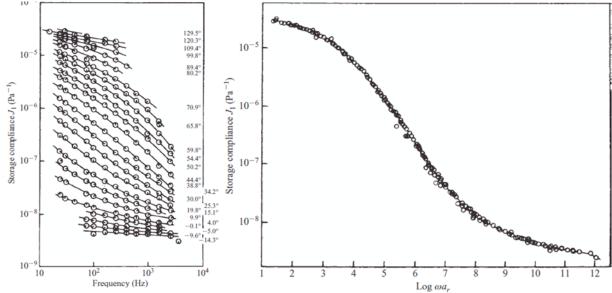


Figura 3 – Princípio da superposição tempo-temperatura

Fonte: Ward e Sweeney (2005).

Segundo Markovitz (1975), o uso deste princípio pode ser generalizado para outros fatores, como por exemplo a pressão, quantidade de água absorvida pelo material, entre outros. Neste trabalho, o interesse principal é dado pelo uso do princípio da superposição para descrever a resposta mecânica do material frente a diferentes níveis de absorção de água.

3.4.2. Domínio da frequência

Tschoegl (1989) apresenta a aplicação da tensão linear viscoelástica, dada pela Eq. (9), para um estado de deformação utilizado em ensaios dinâmicos (DMA), conforme

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 e^{i\omega t} \tag{20}$$

Deste modo, obtém-se

$$\sigma(t) = \varepsilon_0 i\omega \int_0^t G(s)e^{i\omega(t-s)}ds = \varepsilon(t)i\omega \int_0^t G(s)e^{-i\omega s}ds$$
 (21)

Para o caso de $t \to \infty$, onde a condição de equilíbrio é alcançada, observa-se que:

$$\sigma(t) = \varepsilon(t)i\omega \int_0^\infty G(t)e^{-i\omega t}dt$$
 (22)

Assumindo que

$$E^*(\omega) = i\omega \int_0^\infty G(t)e^{-i\omega t}dt = (E'(\omega) + iE''(\omega))$$
 (23)

onde ω é a frequência circular, $i=\sqrt{-1}$, $E'(\omega)$ e $E''(\omega)$ o módulo de armazenamento e o módulo de dissipativo, respectivamente.

Obtém-se, finalmente

$$\sigma(t) = E^*(\omega)\varepsilon_0 e^{i\omega t} = E^*(\omega)\varepsilon(t) \tag{24}$$

Nota-se, que $E^*(\omega)$ é a transformada de Fourier da função de relaxação G(t). Logo,

$$E^*(i\omega) = E_{\infty} + \sum_{k=1}^{N} \frac{\gamma_k \tau_k i\omega}{1 + \tau_k i\omega}$$
 (25)

onde N são os modos de relaxação definidos pelos seus coeficientes de Prony γ_k e seus tempos de relaxação τ_k , com k=1, 2, ..., N.

Também pela Equação 25 obtém-se a representação em séries de Prony do módulo de armazenamento e dissipativo em função da frequência

$$E'(\omega) = \Re\{E^*\} = E_{\infty} + \sum_{k=1}^{N} \gamma_k \frac{(\omega \tau_k)^2}{1 + (\omega \tau_k)^2}$$
 (26)

$$E''(\omega) = \Im\{E^*\} = \sum_{k=1}^{N} \gamma_k \frac{\omega \tau_k}{1 + (\omega \tau_k)^2}$$
 (27)

Este modelo também é encontrado em *softwares* de elementos finitos comerciais (ABAQUS, 2013), e os parâmetros da série de Prony no domínio da frequência, para diferentes frequências de ensaio, podem ser encontrados através da minimização de

$$\chi^{2} = \sum_{i=1}^{N} \left[\frac{1}{\overline{E'}^{2}} (E' - \overline{E'})_{i}^{2} + \frac{1}{\overline{E''}^{2}} (E'' - \overline{E''})_{i}^{2} \right]$$
(28)

onde N é o número de frequências ensaiadas, E' e E'' os módulos calculados pelas Equações 26 e 27 e $\overline{E'}$ e $\overline{E''}$ os módulos de armazenamento e de perda obtidos experimentalmente através da análise dinâmico-mecânica (DMA).

4. METODOLOGIA

Neste trabalho primeiramente será realizada uma caracterização experimental do polímero de interesse, e posteriormente uma caracterização numérica de um modelo viscoelástico modificado, que incorporará a sensibilidade a absorção de água.

4.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental pode ser dividido em três etapas distintas: obtenção dos corpos de prova, condicionamento das amostras e ensaio dinâmico-mecânico (DMA).

A partir de uma placa de poliamida 6, foram obtidas 10 amostras retangulares para o ensaio dinâmico-mecânico com aproximadamente 7 mm de espessura, 13 mm de largura e 35 mm de comprimento.

A fim de patronizar a quantidade de água contida no polímero, as amostras foram condicionadas em um forno a 50 ° C durante 24 horas e posteriormente resfriadas em um dissecador a vácuo, conforme descrito na norma ASTM D570 (1998). Todas as amostras foram pesadas com auxílio de uma balança digital com resolução de 0,01 mg e então, metade das amostras (cinco) forma imersas em água desmineralizada à temperatura ambiente de 23 ° C. Periodicamente, as amostras foram removidas, secas com papel, imediatamente pesadas e retornadas à imersão. O procedimento foi repetido até que as amostras atingissem a saturação e os resultados estão apresentados no Apêndice A.

Finalmente, com equipamento TA ElectroForce® 3200 Serie III (TA INSTRUMENTS, 2015), realizou-se o ensaio dinâmico-mecânico em tensão das cinco amostras submersas na condição de saturação e cinco amostras na condição de referência (secas). Deste modo, foram obtidos dados para obtenção dos módulos de armazenamento e perda, à temperatura ambiente (23° C), em função de quatro frequências: 0,1 Hz, 1 Hz e 10 Hz e 100 Hz.

A amplitude do deslocamento linear do teste foi escolhida com base em pequenas deformações, respeitando a região elástica linear do material sendo testado. Para a poliamida 6, o teste foi realizado com controle de força, com um carregamento senoidal, variando entre 18 N e 22N (20 N \pm 2 N). Antes da aplicação de cada carregamento dinâmico, respeitou-se um tempo de 300 segundos para evitar qualquer influência do ciclo anterior. O Apêndice B apresenta os resultados obtidos no ensaio de DMA.

4.2. DESCRIÇÃO MODELO NUMÉRICO

Com posse dos dados experimentais de tempo, tensão e deformação, obtidos no ensaio dinâmico-mecânico, avaliou-se a capacidade de representação do comportamento mecânico do material frente a dois níveis de absorções de água. Para isto, propôs-se uma modificação na lei viscoelástica, através do princípio de superposição "tempo-temperatura", porém levando em consideração a absorção de água ao invés da temperatura, como uma superposição "tempo-absorção de água". Três casos de estudo distintos, que serão apresentado a seguir, foram avaliados.

4.2.1. Caso de estudo I

Neste caso buscou-se estudar se há diferença de comportamento mecânico do polímero seco ou com absorção de água. Fazendo uso dos dados obtidos no ensaio DMA apenas das amostras secas, buscou-se caracterizar apenas o material seco, resolvendo numericamente a Equação 13, seguido de um processo iterativo de minimização da função Erro (Equação 29) para identificação dos parâmetros de Prony.

$$Erro = \left\| \frac{\bar{\sigma} - \sigma}{\bar{\sigma}} \right\| \tag{29}$$

onde $\bar{\sigma}$ são dos dados experimentais de tensão e σ são os dados de tensão calculados através do modelo matemático.

Com posse dos parâmetros identificados, e do histórico de deformação das amostras submersas, buscou-se comparar a resposta das amostras submersas, com os parâmetros obtidos das amostras secas.

4.2.2. Caso de estudo II

Neste caso, buscou-se estudar se um modelo de material pode capturar os efeitos de absorção de água. Para isto, o princípio de superposição "tempo-absorção de água", através da equação de Williams-Landel-Ferry (Equação 17), foi escolhido para representar o comportamento mecânico do material em dois níveis de absorção de água, isto é, amostras secas e submersas. Através da minimização da função objetivo (Equação 29), usando todas as respostas dos ensaios de DMA (secos e submersos) foram calculados os parâmetros de Prony e de Williams-Landel-Ferry que caracterizam o material.

4.2.3. Caso de estudo III

No terceiro caso, uma abordagem distinta foi escolhida para caracterizar o material. Invés de usar as soluções no domínio do tempo, foram estudadas as soluções no domínio da frequência. A partir dos dados experimentais, foram calculados os módulos de armazenamento e perda para cada frequência e nível de absorção de água. Posteriormente, através das Equações 26 e 27, foram calculados os módulos no domínio da frequência e os tempos de relaxação foram alterados para incluir a sensibilidade à absorção de água com o modelo de WLF. Finalmente, minimizando a Equação 28, foi possível encontrar os parâmetros de Prony que caracterizam o material.

5. RESULTADOS

5.1. RESULTADOS DO CASO DE ESTUDO I

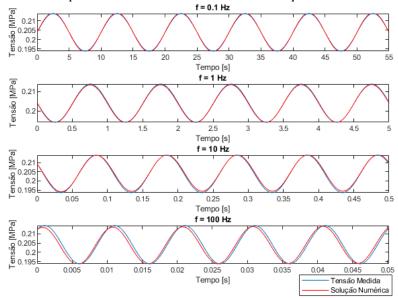
Após o processo de otimização da função objetivo, levando em consideração apenas os dados experimentais das amostras secas, foram obtidos os seguintes parâmetros de Prony:

Tabela 1 – Parâmetros de Prony para o Caso de Estudo I.

E_1	250.773 Mpa	$ au_1$	11.723 s
E_2	90.689 Mpa	$ au_2$	0.059 s
E_3	179.886 Mpa	$ au_3$	1385.200 s
E_{∞}	128.160 Mpa		

A Figura 4 mostra uma comparação entre a tensão medida experimentalmente e a tensão calculada numericamente, através dos parâmetros de Prony apresentados na Tabela 1, para as quatro frequências analisadas.

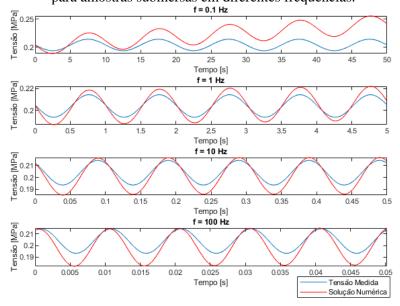
Figura 4 – Caso de Estudo I: Comparação entre tensão numérica e experimental em função do tempo para amostras secas em diferentes frequências.



Analisando a Fig. 4, fica evidente que a solução numérica para este caso obteve resultados muito próximos aos dados experimentais medidos no ensaio de DMA das amostras secas. A Equação 29, pode ser usada, neste caso, para avaliar a ordem de grandeza do erro da solução numérica, cujo valor encontrado foi de 11,8%.

Através dos parâmetros encontrados para as amostras secas, calculou-se a solução numérica para as amostras submersas. A Figura 5 apresenta o resultado obtido.

Figura 5 – Caso de Estudo I: Comparação entre tensão numérica e experimental em função do tempo para amostras submersas em diferentes frequências.



Neste caso, fica clara a sensibilidade a absorção de água. O erro calculado para a solução numérica das amostras submersas foi da ordem de 182%.

5.2. RESULTADOS DO CASO DE ESTUDO II

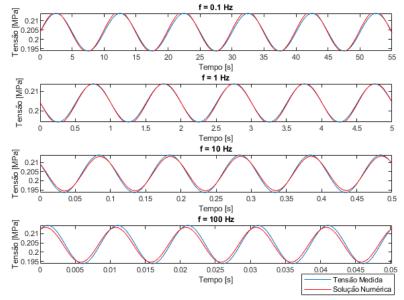
Nesta segunda análise, na lei viscoelástica, considerou-se um princípio de superposição "tempo-absorção de água" a fim de capturar o efeito da absorção de água na resposta mecânica do material. Os parâmetros de Prony bem como os parâmetros da equação de Williams-Landel-Ferry encontrados após a otimização, são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros de Prony e WLF para o Caso de Estudo II.

E_1	83.705 MPa	$ au_1$	2.489 s	C_1	-23.6214
E_2	189.156 MPa	$ au_2$	1.523e-04 s	C_2	-3.6968
E_3	313.994 MPa	τ_3	609.836 s	C_3	0.8219
E_{∞}	20.733 MPa				

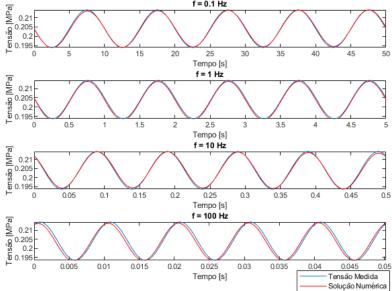
As Figuras 6 e 7 apresentam a comparação entre a solução numérica e experimental para as amostras secas e submersas, respectivamente.

Figura 6 - Caso de Estudo II: Comparação entre tensão numérica e experimental em função do tempo para amostras secas em diferentes frequências.



Neste caso fica evidente a boa concordância que o modelo Williams-Landel-Ferry traz para a representação do comportamento do material nas diferentes condições testadas. O erro obtido para o caso das amostras secas foi da ordem de 14,5% e para amostras submersas da ordem de 12,7%. Portanto, o modelo do Caso de Estudo II, foi capaz de representar de forma satisfatória a resposta do material para todas as frequências e níveis de absorção de água analisados.

Figura 7 - Caso de Estudo II: Comparação entre tensão numérica e experimental em função do tempo para amostras submersas em diferentes frequências.



5.3. RESULTADOS DO CASO DE ESTUDO III

Nos casos anteriores, os parâmetros do material foram encontrados diretamente a partir dos dados de tensão, deformação e tempo. Para o caso de estudo III, os pares de módulos de armazenamento e perda, para cada frequência e nível de absorção de água foram utilizados na função objetivo da Equação 28 para a busca de parâmetros, da mesma forma que realizada no *software* comercial de elementos finitos ABAQUS. Os módulos de armazenamento e perda no domínio da frequência, calculados com base nos parâmetros de Prony e Williams-Landel-Ferry apresentados na Tabela 3, podem ser consultados na Apêndice B.

Tabela 3 – Parâmetros de Prony e WLF para o Caso de Estudo III

E_1	67.441 MPa	$ au_1$	46.036 s	C_1	11.817
E_2	267.398 MPa	$ au_2$	0.317 s	C_2	8.761
E_3	67.378 MPa	$ au_3$	907.962 s	C_3	-1.840
E_{∞}	342.834 MPa				

O erro obtido para o caso das amostras secas foi da ordem de 22,6% e para amostras submersas da ordem de 13,5%, com um erro global para o modelo de 26,3%. A solução numérica para o caso seco e submerso pode ser observada nas Figuras 8 e 9.

Figura 8 - Caso de Estudo III: Comparação entre tensão numérica e experimental em função do tempo para amostras secas em diferentes frequências.

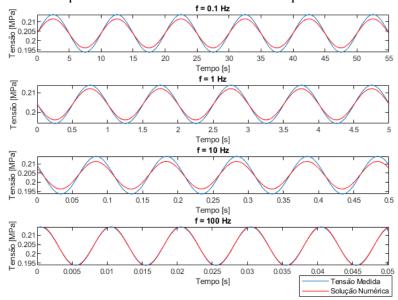
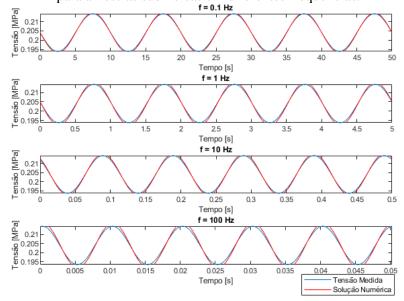


Figura 9 - Caso de Estudo III: Comparação entre tensão numérica e experimental em função do tempo para amostras submersas em diferentes frequências.



5.4. COMPARAÇÃO ENTRE CASOS

Tabela 4 apresenta os erros encontrados em cada caso analisado.

Tabela 4 - Comparação da ordem de grandeza dos erros obtidos nos três casos analisados

	Erro - Amostras	Erro - Amostras
	Secas	Submersas
CASO I	11,8%	182,6%
CASO II	14,5%	12,7%
CASO III	22,6%	13,5%

O modelo que melhor representou o comportamento do material na condição seca foi o modelo do Caso de Estudo I. Entretanto, uma vez que o modelo não leva em consideração os efeitos da absorção de água, este não foi capaz de representar a resposta mecânica do material na condição submersa. Já os modelos propostos nos Casos de Estudo II e III, os quais levam em conta a sensibilidade à absorção de água, através do modelo de Williams-Landel-Ferry, apresentaram resultados mais satisfatórios quanto a caracterização do material.

6. CONCLUSÃO

Com a presente metodologia este estudo foi capaz de estudar como a absorção de água influência na resposta mecânica do polímero termoplástico poliamida 6. Com os dados experimentais obtidos de diferentes condições, e posteriores análises numéricas, foi possível observar que o polímero de interesse possui uma sensibilidade significativa da absorção de água em sua resposta mecânica.

Através do Caso de Estudo I, observou-se que os efeitos da absorção de água, podem acarretar em erros significativos na previsão do comportamento mecânico de materiais poliméricos, mostrando a relevância e contribuição do tema abordado no presente estudo.

Com uma simples modificação do clássico modelo viscoelástico com a lei Williams-Landel-Ferry, usando a absorção de água no lugar da temperatura, seja no domínio do tempo e da frequência, foi possível obter um modelo capaz de levar em consideração a absorção de água, conforme demonstrado nos casos de estudo II e III.

Por fim, o estudo ainda carece de mais aprofundamento, principalmente quanto aos níveis de absorção de água obtidos nos testes experimentais, que foram apenas duas condições (seco e saturado). Sugere-se que o foco de trabalhos futuros seja na parte experimental, realizando ensaios com diferentes polímeros, bem como aumentando a gama de frequências e níveis de absorção de água analisados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAQUS. **Abaqus Analysis User's Guide**. Providence: Dassault Systèmes Simulia Corp., v. 6.13, 2013.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. **D 570: Standard Test Method for Water Absorption of Plastics**. West Conshohocken. 1998.

APICELLA, A.; NICOLAIS, L.; CATALDIS, C. D. Characterization of the Morphological Fine Structure of Commercial Thermosetting Resins Through Hygrothermal Experiments. **Advances in Polymer Science**, Berlin, v. 66, 1985.

BRINSON, H. F.; BRINSON, L. C. **Polymer Engineering Science and Viscoelasticity:** An Introduction. Springer US, 2007.

CALLISTER, W. D. J.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering:** An Introduction, 8th Edition. Wiley, 2009.

FAN, X. **Mechanics of Moisture for Polymers:** Fundamental Concepts and Model Study. 9th. Int. Conf. on Thermal, Mechanical and Multiphysics Simulation and Experiments in Micro-Electronics and Micro-Systems, EuroSimE. 2008. p. 1-14.

FERRY, J. D. Viscoelastic Properties of Polymers. John Wiley & Sons, 1980.

KANTESH, B.; VIVEK, V.; ARVIND AGARWAL, R. PHYSICAL, THERMAL, AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMERS. In: SOCIETY, T. A. C. **Biosurfaces:** A Materials Science and Engineering Perspective. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2015.

MARKOVITZ, H. Superposition in Rheology. **Journal of polymer science**, Pennsylvania, p. 431-456, 1975.

MENARD, K. P. Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction. CRC Press, 2002.

MOHAMED, I. et al. Ultrasonic NDE of thick polyurethane flexible riser stiffener material. **Nondestructive Testing and Evaluation**, UK, v. 32, n. 4, p. 343-362, 2017.

NÚÑEZ, L. et al. Influence of Water Absorption on the Mechanical Properties of a DGEBA (n 5 0)/1, 2 DCH Epoxy System. **Journal of applied polymer science**, Santiago de Compostela, v. 72, n. 2, p. 353-358, Fevereiro 1999.

ROYLANCE, D. ENGINEERING VISCOELASTICITY. Cambridge, MA. 2001.

SIMO, J.C.; HUGHES, T.J.R. Computational Inelasticity. New York. Springer, 1998

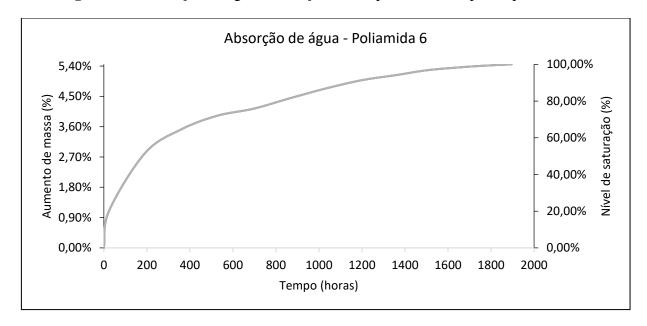
TA INSTRUMENTS. ElectroForce® 3200 Series III test instruments reference manual. Minnesota. 2015.

TSCHOEGL, N. W. **The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behavior**. Pasadena, CA: Springer, 1989.

WARD, I. M.; SWEENEY, J. An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers. John Wiley & Sons, 2005.

APÊNDICE A – Poliamida 6: Absorção de água em função do tempo.

Figura 10 – Absorção de água em função do tempo de imersão para a poliamida 6.



APÊNDICE B – Caso de Estudo III: Comparação entre os módulos experimentais de armazenamento e perda e os módulos calculados pela otimização.

Tabela 5 – Comparação entre os módulos experimentais de armazenamento e perda e os calculados no caso de estudo III.

ω (Hz)	$\overline{E'}$ (MPa)	E' (MPa)	$\overline{E^{\prime\prime}}$ (MPa)	E'' (MPa)
		umidade = 0 %		
0.1	535.8513	411.8707	28.5404	29.5277
1	575.7380	468.8470	26.1609	28.8501
10	664.5637	485.6869	45.5128	48.6802
100	658.5192	680.4325	114.6143	114.7450
		umidade = 100 %		
0.1	344.7754	366.3446	34.5799	34.6458
1	373.8445	417.0960	32.9879	31.6948
10	433.7092	473.2249	28.8320	24.7213
100	421.4929	493.9316	71.5030	65.9402

Onde ω são as frequências analisadas, $\overline{E'}$ e $\overline{E''}$ são os módulos experimentais e E' e E'' os módulos obtidos após otimização.