

POLÍMEROS SEMI-CRISTALINOS DEFORMADOS: UM MODELO TEÓRICO

Dimitrios Samios e Martha Fogliato S. Lima

Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular - Instituto de Química - UFRGS - Av. Bento Gonçalves, 9500
91540-000 - Porto Alegre - RS

A theoretical model based on the Einstein-Debye-Brillouin theory and relaxation phenomena of materials out of equilibrium is proposed in order to describe irreversible processes involving internal energy changes. By means of relaxation process, material systems in nonequilibrium state tend to approach their intrinsic equilibrium involving changes of thermodynamical properties and morphological parameters. This proposed model deals specifically with the behaviour of the thermal capacity C_v as a function of time and temperature.

Keywords: semicrystalline polymers; plastic deformation; irreversible thermodynamics; relaxation; morphology.

INTRODUÇÃO

Em meados dos anos 70, Flory e Yoon¹ desenvolveram um modelo morfológico a fim de explicar o comportamento de polímeros semi-cristalinos em relação as suas propriedades físicas e termodinâmicas. O modelo é posterior ao de "reentrância adjacente com dobras regulares", que foi aceito integralmente durante mais de 20 anos.

Conforme o modelo proposto por Flory e Yoon, ou de "reentrância não adjacente com dobras irregulares", os cristais lamelares encontram-se abundantemente interligados. As conexões provêm não somente das cadeias que emanam de uma lamela e ingressam em outra, mas também pelos entrelaçamentos envolvendo cadeias que retornam a uma mesma camada cristalina após passagem destas através de uma porção da camada amorfa adjacente. Uma representação esquemática bidimensional deste modelo encontra-se na figura 1.

Este modelo permite a importante conclusão de que as deformações irreversíveis, tais como aquelas que ocorrem no caso de deformação plástica ou estiramento a frio, ocasionam necessariamente a ruptura das cadeias ou a destruição de regiões cristalinas pré-existentis.

Materiais poliméricos deformados plasticamente envolvem grandes deformações, onde o comportamento viscoelástico não é linear. Até o presente momento não foi proposto um modelo adequado que descreva este comportamento e que explique o significado físico de suas origens^{2,3}.

O objetivo básico deste trabalho é propor um modelo teórico capaz de descrever o comportamento e as diferenças entre um material polimérico semi-cristalino em estado de equilíbrio termodinâmico em relação ao mesmo material

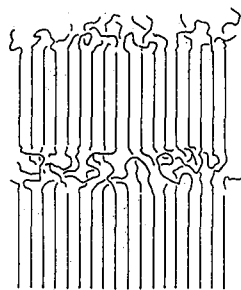


Figura 1. Modelo de "reentrância não adjacente com dobras irregulares" proposto por P. J. Flory e D. Y. Yoon.

quando deformado plasticamente na região intermediária entre sua temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão (T_m). Além disto, o modelo também procura descrever a variação das propriedades do material deformado com o tempo e a temperatura. O estudo de tal problemática baseia-se em considerações teóricas de Einstein-Debye-Brillouin para sólidos cristalinos e semi-cristalinos, através da análise do espectro da função de distribuição dos chamados "fônons de Debye".

O modelo proposto considera que a deformação mecânica de um material sólido semi-cristalino é acompanhada por uma perturbação da morfologia do sistema, a qual relaciona-se com a modificação da função de distribuição dos fônons⁴ que é intrínseca a este.

Materiais poliméricos semi-cristalinos, deformados plasticamente por força de compressão axial na região intermediária entre suas T_g e T_m respectivas, encontram-se em estado de não equilíbrio. Este tipo de processo irreversível foi estudado experimentalmente^{5,6} através da análise de parâmetros termodinâmicos fornecidos por técnicas de análise térmica, densimetria e técnicas de análise morfológica como microscopia e difração de Raios-X.

O MODELO

O modelo proposto prevê a análise de parâmetros termodinâmicos e morfológicos obtidos experimentalmente^{5,6}. No entanto, este trabalho concentra-se especificamente na descrição da capacidade térmica C_v do polímero semi-cristalino e do comportamento do mesmo, antes e após deformação, com o tempo e a temperatura.

Para descrever a capacidade térmica de um material semi-cristalino em estado de equilíbrio podemos utilizar a equação (1), proposta por Brillouin, para sistemas não isotrópicos:

$$C_v = N k_9 \sum_{m=1}^3 (T/\theta_{Dm})^3 \int_0^{\theta_{Dm}/T} x^4 e^x (e^x - 1) dx \quad (1)$$

Nesta equação, os índices $m = 1, 2, 3$ representam os fônons de duas ondas transversais e de uma longitudinal, características do sistema. Desta forma, o sistema está caracterizado por três diferentes frequências e consequentemente três temperaturas.

$$\text{Assim,} \quad \theta_{Dm} = h v_{Dm}/k \quad \text{e} \quad x = h v/kT$$

$$m = 1, 2, 3$$

onde,
 ν_{Dm} : freqüências características de Debye, $m = 1, 2, 3$;
 θ_{Dm} : temperatura característica de Debye; $m = 1, 2, 3$;
 h : constante de Planck;
 k : constante de Boltzmann.

Experimentos de Análise Calorimétrica Diferencial de Varredura (DSC) em materiais poliméricos semi-cristalinos deformados, através da aplicação de forças de compressão axiais, demonstram que estes materiais quando deformados apresentam capacidade térmica superior ao material relaxado^{6,7}. Este fato experimental pode ser relacionado com os resultados obtidos na figura 2, através da equação (1), para diferentes valores de temperatura características de Debye (θ_{Dm}). De acordo com esta equação, valores menores de θ_{Dm} correspondem a valores maiores de C_v .

Consideramos a equação⁹

$$C_p - C_v = PV \cdot \alpha^2/\beta \quad (2)$$

que descreve a relação entre as propriedades termodinâmicas C_p , C_v , P , V , α e β de qualquer material. Nesta equação, C_p e C_v representam as capacidades térmicas sob pressão constante e volume constante, respectivamente, α é o coeficiente de expansão térmica volumétrica definido pela equação $\alpha = 1/V \cdot dV/dT$ e β o coeficiente de compressibilidade definido pela equação $\beta = 1/V \cdot dV/dP$. Podemos afirmar que um aumento do valor de C_v causaria imediatamente um aumento de C_p , pois o segundo membro da equação é praticamente constante. Sendo assim, a equação (1) é útil para diferenciar materiais em estado de equilíbrio e aqueles em estado de não equilíbrio. No entanto, a equação (1) não envolve nenhuma variável dinâmica que permita descrever o comportamento do material deformado ao longo do tempo, após a deformação. A seguir, será abordado o processo de relaxação do material deformado através da análise da variação de C_v .

Processo de relaxação

Como já foi falado anteriormente, a deformação plástica do material semi-cristalino resulta em perturbação do espectro de fônons de Debye e conseqüentemente um possível deslocamento das freqüências características. Morfológicamente esta perturbação pode se refletir como deformação das áreas cristalinas elementares, por exemplo deformação de esferulitas em outras formas elementares. O material procura a recuperação deste estado através de um processo de relaxação, o qual pode ser acompanhado através da modificação de propriedades termodinâmicas e morfológicas do sistema.

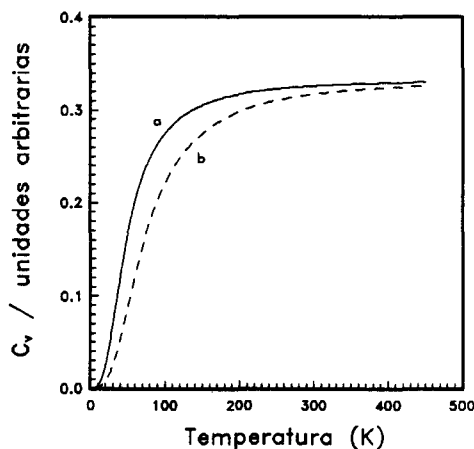


Figura 2. Comportamento da capacidade térmica C_v versus temperatura para diferentes valores de θ_D ($\theta_D(a) < \theta_D(b)$).

Para descrever este processo consideramos o vetor de propriedades dinâmicas¹⁰ definido por:

$$R(t) = R_i (\xi (\theta_D (T,t))) \quad (3)$$

$i = 1, 2, 3, \dots$

Qualquer um dos componentes do vetor $R(t)$ é definido como função da variável de relaxação ξ , a qual é definida pela equação (4):

$$\xi = \frac{\theta - \theta_d}{\theta_D - \theta_d} \quad 0 \leq \xi \leq 1 \quad (4)$$

onde,

θ_D : temperatura característica de Debye para o material em equilíbrio;

θ_d : temperatura característica de Debye para o material, imediatamente após deformação;

θ : valor atual da temperatura característica.

Uma completa descrição do material após deformação será possível somente através de plena descrição dos componentes R_i ($i = 1, 2, 3, \dots$), como funções do tempo e da temperatura. Este tratamento matemático foge dos objetivos deste trabalho, desta forma nos limitaremos somente em apresentar a descrição do componente $R_1 = C_v$ como função do tempo e da temperatura.

Consideramos que o processo de relaxação possui características de um processo de Arrhenius, segundo as equações:

$$d\theta/dt = A \cdot e^{-E/kT} \cdot (\theta_D - \theta) \quad (5)$$

$$d\xi/dt = k \cdot (1 - \xi) = A \cdot e^{-E/kT} \cdot (1 - \xi) \quad (6)$$

A variável θ é dada pela equação:

$$\theta = \theta_D \cdot (1 - e^{-k\Delta t}) + \theta_d \cdot e^{-k\Delta t} \quad (7)$$

Para experimentos de Análise Térmica com varredura dinâmica da temperatura através de taxa de aquecimento $\phi = \Delta T/\Delta t$, a temperatura atual é dada pela equação:

$$T(t) = T_0 + \phi \cdot \Delta t \quad (8)$$

Considerando o tempo inicial igual a zero tem-se que:

$$T(t) = T_0 + \phi \cdot t \quad (9)$$

A capacidade térmica do material na forma $C_v = dU/dT$ pode ser calculada envolvendo a equação da energia interna U proposta por Debye-Brillouin³ e os parâmetros definidos como funções de temperatura e tempo através das equações 4-9. O resultado deste cálculo é dado pela equação (10):

$$C_v \approx [(d\theta/dt)/\phi] [1/8 - 3/X^4(t) \int_0^{X(t)} (x^3/(e^x - 1)) dx] + 1/(e^{X(t)} - 1) \cdot (1 - (d\theta/dt)/\phi) + 1/X^3(t) \cdot \int_0^{X(t)} (x^4/(e^x - 1)^2) e^x dx$$

$$\text{onde, } X(t) = \theta(t)/T(t) \quad (10)$$

Os resultados obtidos por simulação das equações (1) e (10) com variação dos parâmetros θ_D, θ_d, E, A e ϕ encontram-se nas figuras 3 e 4, respectivamente.

As figuras 3 e 4 demonstram que a variação de cada um dos parâmetros E, A e ϕ causa basicamente um deslocamento da curva ao longo do eixo da temperatura T . A forma destas curvas indica que a simulação obtida através da equação (1) envolve uma variação de energia interna

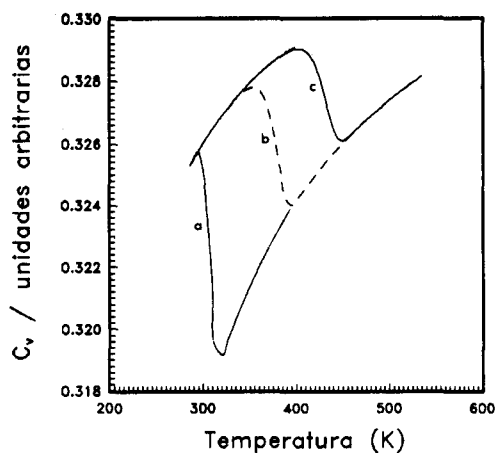


Figura 3. Gráfico referente à simulação da capacidade térmica C_v envolvendo a equação (1) e a equação (7), considerando os parâmetros θ_p , θ_s , A e ϕ constantes e variando-se o parâmetro E ($E_a < E_b < E_c$).

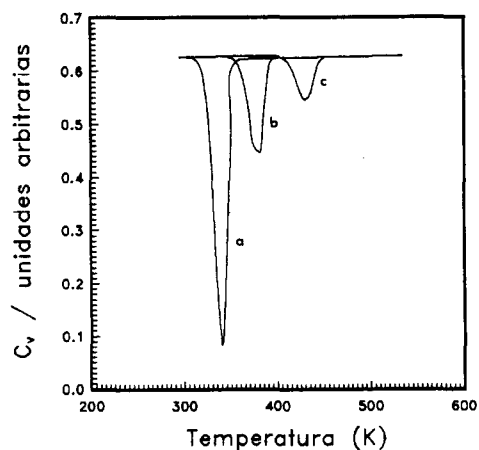


Figura 4. Gráfico referente à simulação da capacidade térmica C_v envolvendo a equação (10), (5) e (7), considerando constante os parâmetros θ_p , θ_s , A e ϕ variando-se o parâmetro E ($E_a < E_b < E_c$).

comparativamente menor do que a obtida por simulação da equação (10). Observamos que a equação (10) é mais adequada para descrever processos que envolvem variações de energia interna relacionadas principalmente a processos termodinâmicos irreversíveis.

CONCLUSÃO

Podemos afirmar que o modelo proposto é válido para descrever o comportamento da capacidade térmica de materiais poliméricos semi-cristalinos após deformação. Atualmente, o trabalho em desenvolvimento pelos autores envolve a descrição de outros componentes do vetor $R(t)$, objetivando não simplesmente mera descrição fenomenológica do comportamento do material semi-cristalino deformado, mas também uma aproximação matemática baseada em princípios de Termodinâmica Estatística de processos irreversíveis.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Prof. Dr. José Schifino e ao aluno de mestrado Ricardo Cunha Michel pelo apoio na execução dos gráficos.

REFERÊNCIAS

1. Flory, P. J.; Yoon, D. Y.; *Nature* (1978), **272**, 226.
2. Ferry, J. D.; "Viscoelastic Properties of Polymers", John Wiley & Sons, New York, 1970.
3. Ward, J. M.; "Mechanical Properties of Solid Polymers", Wiley: London, 1971.
4. Brillouin, L.; "Wave Propagation in Periodic Structures", Dover Inc., 1946.
5. "A theoretical approach of the thermodynamics for deformed semicrystalline polymers" a ser publicado no periódico "Macromolecular Theory and Simulations".
6. Wu, W.; Wignall, G. D.; Mandelkern, L.; *Polymer* (1992), **33**, 4137.
7. Lima, M. F. S.; Porto Alegre, Instituto de Química - UFRGS, 1992. Dissertação.
8. Villetti, M. A.; Porto Alegre, Instituto de Química, UFRGS, 1993. Dissertação.
9. Blinder, S. M.; "Advanced Physical Chemistry - A Survey of Modern Theoretical Principles", London, 1969.
10. Haupt, P.; "Viskoelastizität und Plastizität"; Springer-Verlag: Berlin-Heidelberg, 1977.