

ESTUDO NUMÉRICO-EXPERIMENTAL DO EFEITO DA ABSORÇÃO DE ÁGUA SOBRE O COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICO DO POLÍMERO POLIAMIDA 6 NO DOMÍNIO DO TEMPO E FREQUÊNCIA

Lucas Casagrande¹, Jakson Manfredini Vassoler¹

¹*Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade federal do Rio Grande do Sul
Rua Sarmiento Leite, 425 – sala 202 – 2º andar, 90046-902, Porto Alegre/RS, Brasil
lucas.casagrande@ufrgs.br, jmvassoler@ufrgs.br*

Abstract. Polímeros vem ganhando cada vez mais espaço em aplicações estruturais tornando-se cada vez mais essencial entender os efeitos sobre estes materiais de fatores ambientais, como temperatura, pressão e absorção de água. Aplicações biomecânicas, como placas poliméricas e parafusos para implantes, estão sujeitas a condições ambientais não padronizadas. Devido ao comportamento mecânico bastante complexo desses materiais, é necessário o uso de modelos matemáticos apropriados, que capturem tais fatores ambientais, para sua simulação numérica. Neste trabalho, polímeros termoplásticos sujeitos à absorção de água foram estudados e uma caracterização numérico-experimental de seu comportamento viscoelástico é apresentada. O material foi caracterizado experimentalmente através de análise dinâmico-mecânica para diferentes relações de absorção de água. Por meio de um princípio de superposição análogo ao de “tempo-temperatura”, a função de translação proposta pelo modelo Williams-Landel-Ferry foi usada para levar em consideração a absorção de água em modelos viscoelásticos clássicos. Diferentes metodologias numéricas foram adotadas e seus resultados comparados para avaliar o fenômeno de absorção de água. Com essa abordagem, foi possível representar o comportamento mecânico do termoplástico com diferentes taxas de absorção de água.

Palavras-chave: Viscoelasticidade, absorção de água, polímeros termoplásticos, análise dinâmico-mecânica.

1 Introdução

A resposta mecânica dos polímeros é geralmente complexa e de difícil caracterização constitutiva [1]. Materiais termoplásticos podem apresentar comportamento elástico não linear, plasticidade, dano mecânico e sensibilidade a 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 a absorção de moléculas de água pela estrutura polimérica [2]. Biomateriais são um exemplo clássico da aplicação de polímeros em meios onde variáveis como a água estão presentes.

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 [3].

Não existe uma vasta literatura sobre o tema da absorção de água, principalmente sobre os seus impactos sobre a resposta mecânica de materiais poliméricos. Portanto, este trabalho tem como principal objetivo realizar um estudo de caracterização numérico-experimental dos efeitos da absorção de água sobre as propriedades mecânicas de polímeros termoplásticos.

Para isto, propõem-se a inclusão de sensibilidade do polímero a absorção de água em modelo clássico de viscoelasticidade. Com a extensão proposta na capacidade representativa do modelo, a partir de observações

experimentais dinâmico-mecânicas de amostras de Poliamida 6, avalia-se a performance dos modelos no domínio do tempo e da frequência.

2 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. 1.

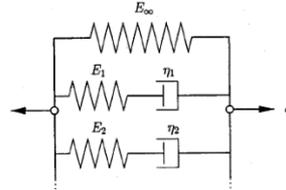


Figura 1. Modelo de Maxwell Generalizado. Fonte: Simo e Hughes [4]

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, que possui uma mola com rigidez E_∞ em paralelo com N elementos de Maxwell de rigidez E_i e amortecimento η_i .

2.1.1 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 Eq. 1 [4]:

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

Com $G(t)$ sendo a função de relaxação, definida pela expressão:

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

Sendo τ_i os tempos de relaxação definidos como $\tau_i = \frac{\eta_i}{E_i}$.

O princípio da superposição tempo-temperatura apresentado por Ferry [5], pode ser incluído ao modelo matemático a fim de levar em consideração os efeitos da temperatura T 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 Eq. 3:

$$\bar{\tau}_i = A(T)\tau_i \quad (3)$$

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:

$$\log(A(T)) = \frac{C_1(T - C_3)}{(C_2 + T - C_3)} \quad (4)$$

Sendo C_1 , C_2 e C_3 , parâmetros do material.

Assim, com a modificação dos tempos de relaxação, a nova função de relaxação é dada pela Eq. 5:

$$G(t) = E_{\infty} + \sum_{i=1}^N E_i \exp\left(-\frac{t}{A(T)\tau_i}\right) \quad (5)$$

O princípio de superposição é frequentemente utilizado com propriedades viscoelásticas que variam com a temperatura. Além disso, segundo Markovitz [6], o uso deste princípio pode ser generalizado para outros fatores, como por exemplo a quantidade de água absorvida pelo material, pressão 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.

2.1.2 Domínio da frequência

A dependência da frequência pode ser obtida a partir da transformada de Fourier da função de relaxação no domínio do tempo, obtendo-se o módulo complexo $E^*(\omega)$:

$$E^*(\omega) = i\omega \int_0^{\infty} G(t)e^{-i\omega t} dt = (E'(\omega) + iE''(\omega)) \quad (6)$$

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

$$E^*(i\omega) = E_{\infty} + \sum_{k=1}^N \frac{\gamma_k \tau_k i\omega}{1 + \tau_k i\omega} \quad (7)$$

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

Também pela Eq. 7 obtém-se a representação em séries de Prony do módulo de armazenamento e dissipativo em função da frequência

$$E'(\omega) = \Re\{E^*\} = E_{\infty} + \sum_{k=1}^N \gamma_k \frac{(\omega\tau_k)^2}{1 + (\omega\tau_k)^2} \quad (8)$$

$$E''(\omega) = \Im\{E^*\} = \sum_{k=1}^N \gamma_k \frac{\omega\tau_k}{1 + (\omega\tau_k)^2} \quad (9)$$

Os parâmetros da série de Prony no domínio da frequência, para diferentes frequências de ensaio, podem ser encontrados através da minimização [7]:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{\overline{E'}^2} (E'_i - \overline{E'}_i)^2 + \frac{1}{\overline{E''}^2} (E''_i - \overline{E''}_i)^2 \right] \quad (10)$$

onde N é o número de frequências ensaiadas, E' e E'' os módulos calculados pelas Eqs. 8 e 9 e $\overline{E'}$ e $\overline{E''}$ os módulos de armazenamento e de perda obtidos experimentalmente através da análise dinâmico-mecânica (DMA).

3 METODOLOGIA

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

3.1.1 Procedimento experimental

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 (7 x 13 x 35 mm). As mostras foram secas, condicionando-as em um forno a 50 ° C durante 24 horas e posteriormente resfriadas em um dessecador a vácuo, conforme a ASTM D570 [8]. Todas as amostras foram pesadas, com auxílio de uma balança digital com resolução de 0,01 mg e então, metade das amostras (cinco) foram imersas em água desmineralizada à temperatura ambiente de 23 ° C, e a outra metade (cinco) foi mantida seca no dessecador. 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.

Finalmente, com equipamento TA ElectroForce® 3200 Serie III [9], realizou-se o ensaio dinâmico mecânico em tensão das cinco amostras submersas na condição de saturação (submersa por um longo período de tempo) 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.

3.1.2 Caracterização numérico-experimental

Com posse dos dados experimentais, histórico de tensão e deformação, obtidos no ensaio dinâmico-mecânico, avaliou-se a capacidade de representação do comportamento mecânico do material frente a dois níveis de absorção de água, isto é, amostras secas e saturadas de água.

3.1.3 Caso de estudo I

Uma vez que através dos históricos de tensão e deformação das análise dinâmico-mecânica não é clara a diferença de comportamento entre diferentes situações viscoelásticas, neste caso buscou-se estudar se o modelo viscoelástico, apenas no domínio do tempo, ajustado apenas com os dados experimentais do polímero seco, seria capaz de representar os dados do material com absorção de água. Assim, fez-se uso dos dados obtidos no ensaio DMA apenas das amostras secas para o ajuste de parâmetros do modelo de Maxwell generalizado.

3.1.4 Caso de estudo II

Neste caso, buscou-se estudar se o modelo viscoelástico, também apenas no domínio do tempo, pode capturar os efeitos de absorção de água observados nas análises dinâmico-mecânicas. Para isto, propôs-se uma simples modificação paramétrica na lei viscoelástica, através do princípio de superposição “tempo-temperatura” com o modelo de Williams-Landel-Ferry. Ou seja, foi levando em consideração a absorção de água invés da temperatura na Eq. 4, análogo a um princípio de superposição “tempo-absorção de água”. Usando todas as respostas das quatro frequências dos ensaios de DMA (secos e submersos), e sendo o seco com absorção $\alpha = 0$ e o saturado com absorção $\alpha = 1$ foram obtidos os parâmetros de Prony e de WLF que caracterizam o material.

3.1.5 Caso de estudo III

No terceiro caso, uma abordagem distinta foi escolhida para caracterizar o material visto a característica dos dados experimentais. Invés de usar as soluções no domínio do tempo, foram estudadas apenas as soluções no domínio da frequência. Assim, foram calculados os módulos de armazenamento e perda para cada frequência e nível de absorção de água, e através das Eqs. 8 e 9, 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 Eq. 10, foi possível encontrar os parâmetros de Prony que caracterizam o material. Esta estratégia é usada no *software* comercial de elementos finitos ABAQUS.

4 RESULTADOS

4.1.1 Resultados do caso de estudo I

Levando em consideração apenas os dados experimentais das amostras secas, foram obtidos os parâmetros de Prony conforme Tab. 1.

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

E_1	250.773 Mpa	τ_1	11.723 s
E_2	90.689 Mpa	τ_2	0.059 s
E_3	179.886 Mpa	τ_3	1385.200 s
E_∞	128.160 Mpa		

A Fig. 2 mostra uma comparação entre a tensão medida experimentalmente e a tensão calculada numericamente, através dos parâmetros de Prony apresentados na Tab. 1, para as quatro frequências analisadas na condição seca e submersa:

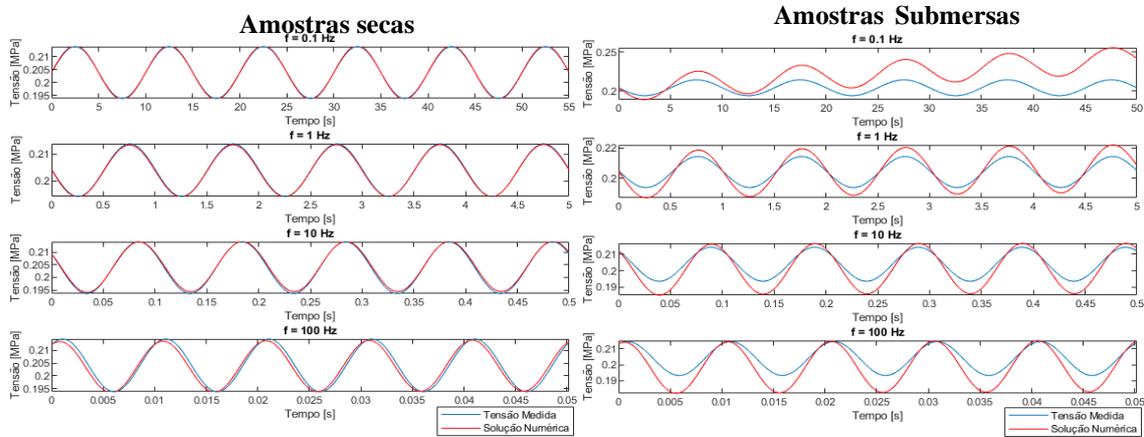


Figura 2. Caso de Estudo I: Comparação entre tensão numérica e experimental em função do tempo para amostras secas e submersas em diferentes frequências.

Fica evidente que a solução numérica para este caso obteve resultados muito próximos aos dados experimentais medidos no ensaio de DMA das amostras secas. Por outro lado, ao comparar a solução numérica com os dados das amostras saturadas de água, fica claro a sensibilidade do material frente a absorção de água, e que o uso de propriedades de material seco em uma situação com absorção de água pode levar a grandes erros na resposta mecânica.

4.1.2 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 Tab. 2.

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

E_1	83.705 MPa	τ_1	2.489 s	C_1	-23.6214
E_2	189.156 MPa	τ_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				

Figura. 3 apresenta a comparação entre a solução numérica e experimental para as amostras secas e submersas respectivamente. Neste caso fica evidente a boa concordância que o modelo WLF 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 0,1455 e para amostras submersas da ordem de 0,1272. 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.

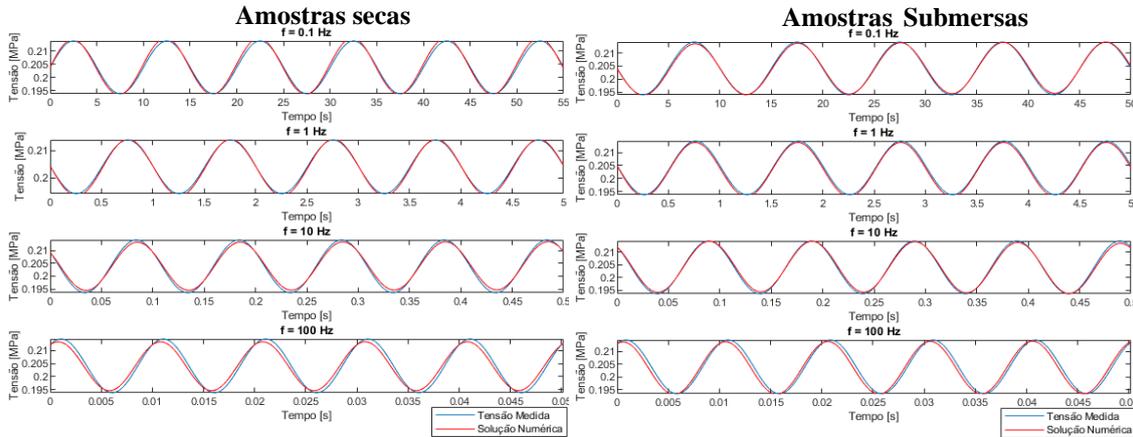


Figura 3. Caso de Estudo II: Comparação entre tensão numérica e experimental em função do tempo para amostras secas e submersas em diferentes frequências.

4.1.3 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. Neste caso, os pares de módulos de armazenamento e perda, para cada frequência e nível de absorção de água foram utilizados na função objetivo da Eq. 10 para a busca de parâmetros. Os módulos de armazenamento e perda no domínio da frequência, calculados com base nos parâmetros de Prony e Williams-Landel-Ferry são apresentados na Tab. 3:

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

E_1	67.441 MPa	τ_1	46.036 s	C_1	11.817
E_2	267.398 MPa	τ_2	0.317 s	C_2	8.761
E_3	67.378 MPa	τ_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 0,226 e para amostras submersas da ordem de 0,135. Com esta estratégia o erro é maior e apresenta parâmetros com valores absolutos muito diferentes. A solução numérica para o caso seco e submerso pode ser observada na Fig. 4.

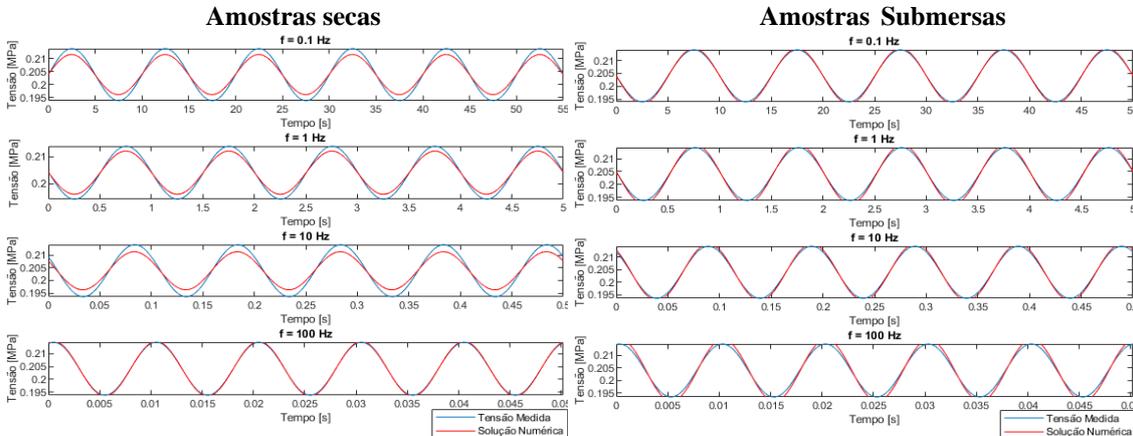


Figura 4. Caso de Estudo III: Comparação entre tensão numérica e experimental em função do tempo para amostras secas e submersas em diferentes frequências.

5 CONCLUSÃO

Com a presente metodologia este estudo foi capaz de incorporar sensibilidade a absorção de água na resposta mecânica do polímero termoplástico Poliamida 6 usando uma hipótese análoga ao princípio de superposição “tempo-temperatura”. Através do Caso de Estudo I, observou-se que a não inclusão dos efeitos da absorção de água, podem acarretar 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 WLF, usando a absorção de água no lugar da temperatura foi possível obter um modelo capaz de levar em consideração a absorção de água, tanto no domínio do tempo quanto no domínio da frequência, conforme demonstrado nos casos de estudos II e III.

Este 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), onde mais níveis de absorção devem ser testados para validar a proposta do uso de um princípio de superposição, como a lei WLF. Neste estudo preliminar, devido aos custos de materiais usados em próteses/implantes, foi utilizado um polímero de aplicação comum em componentes de função estrutural, não necessariamente com características biocompatíveis. Assim, é necessário aplicar esta metodologia em amostras de material polimérico biocompatível.

Agradecimentos. Os autores gostariam de agradecer as agências de fomento CNPq, Finep, FAPERGS e CAPES, que forneceram suporte financeiro para a realização deste trabalho.

Responsabilidade pelas informações. Os autores são os únicos responsáveis pelas informações incluídas neste trabalho.

Referências Bibliográficas

- [1] H. F. Brinson e L. C. Brinson, *Polymer Engineering Science and Viscoelasticity: An Introduction*, Springer US, 2007.
- [2] W. D. J. Callister e D. G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 8th Edition, Wiley, 2009.
- [3] L. NÚÑEZ, M. Villanueva, F. Fraga e M. R. Núñez, “Influence of Water Absorption on the Mechanical Properties of a DGEBA (n 5 0)/1, 2 DCH Epoxy System,” *Journal of applied polymer science*, vol. 72, nº 2, pp. 353-358, Fevereiro 1999.
- [4] J. Simo e T. J. Hughes, *Computational Inelasticity*, Springer, 1998.
- [5] J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley & Sons, 1980.
- [6] H. MARKOVITZ, “Superposition in Rheology,” *Journal of polymer science*, pp. 431-456, 1975.
- [7] Abaqus, *Abaqus Analysis User's Guide*, vol. 6.13, Providence, RI: Dassault Systèmes Simulia Corp., 2013.
- [8] AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS, “D 570: Standard Test Method for Water Absorption of Plastics,” West Conshohocken, 1998.
- [9] TA Instruments, “ElectroForce® 3200 Series III test instruments reference manual,” Minnesota, 2015.