

X

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE  
MEMÓRIA DE MATERIAIS POLIMÉRICOS EM  
ESTADO DE NÃO-EQUILÍBRIO  
TERMODINÂMICO

11  
546115 VL 67  
V 7486

MARCOS ANTONIO VILLETI

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul para a obtenção do título de Mestre em Química, sob orientação do Prof. Dr. Dimitrios Samios.

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do Título de Mestre em Química e aprovada em sua forma final, pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação em Química.

Orientador: Dimitrios Samios

Doutor em Físico-Química

Universidade de Bielefeld - RFA

Banca Examinadora:

Dra. Glaucione Barros

Instituto de Química - Universidade nacional de Brasília - UNB

Dra. Denise Shermann Azambuja

Instituto de Química - UFRGS

Dra. Clara Bica

Instituto de Química - UFRGS

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado entre março de 1990 e dezembro de 1992 no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a orientação do Prof. Dr. Dimitrios Samios, inteiramente pelo autor, salvo eventuais agradecimentos que aparecem no texto.

Marcos Antonio Villetti

## AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Dimitrios Samios pela oportunidade singular e incentivo durante a realização deste trabalho.

- Aos meus pais e irmãos pelo apoio e carinho sempre presentes.

- Aos amigos (as) Beti Mollmann, Carla Kern e Paulo Netz pela convivência e amizade durante o curso.

- As colegas Ana Nucci e Martha Fogliatto S. Lima pela paciência e incentivo durante o aprendizado de Análise Térmica.

- Aos colegas do Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular pela amizade e carinho.

- À Prof. Dra. Glaucione Barros pela troca de idéias, incentivo e apoio para a realização das análises de Raio-X.

- À Prof. Dra. Marly M. Jacobi pelo empréstimo da prensa utilizada na preparação das amostras.

- Ao Eng. Marcelino Ferreira Filho da Penwalt Corporation pelo fornecimento das amostras de Polifluoreto de Vinilideno (PVDF).

- Ao Sr. Otelo Machado pela realização das análises de Raio-X.

- A Bibliotecaria Jaqueline Trombim pelo empenho e ajuda na aquisição de livros e artigos.



## OBSERVAÇÃO

Partes deste trabalho foram apresentadas e publicadas:

- D. SAMIOS, VILLETTI, M.A. and LIMA, M.F.S.

"Memory Behaviour of Polymers: The case of the "Stored Energy"  
Produced Through Application of Mechanical Deformation"

Apresentado no 5<sup>th</sup> International Macromolecular Colloquium  
Gramado, Setembro de 1992.

- D. SAMIOS, VILLETTI, M.A. and LIMA, M.F.S.

"Comportamento de "Memória Termomecânica" de materiais  
Poliméricos em Estado de Não-Equilíbrio Termodinâmico como  
Consequência da Energia Armazenada Devido a Deformação mecânica"

Apresentado no 10<sup>o</sup> CBECIMAT  
Campinas, Dezembro de 1992.

Este trabalho será apresentado no "International Conference on  
Advanced polymer Materials" em setembro de 1993:

- D.SAMIOS, VILLETTI, M.A. and LIMA, M.F.S.

"Memory Aspects of Polymeric materials: the Behavior in  
Temperatures Between Tg and Tm".

Dresden - Germany

À

CLEOMAR E AO IURI

## ABREVIATURAS E SÍMBOLOS UTILIZADOS

TMA	- Análise Termomecânica
DSC	- Análise Térmica Diferencial de Varredura
PVDF	- Polifluoreto de Vinilideno
PTFE	- Politetrafluoretileno
$\sigma$	- Tensor Tensão Mecânica
P	- Tensor Pressão Mecânica
$\varepsilon$	- Tensor Deformação.
G	- Módulo de Young
$\eta$	- Coeficiente de Viscosidade
$d\varepsilon/dt$	- Velocidade de Deformação
$d\sigma/dt$	- Variação da Tensão Mecânica com o Tempo
$\tau'$	- Tempo de Relaxação
$q_n(t)$	- Coordenadas Generalizadas de Posição.
$\dot{q}$	- Derivada da Coordenada Generalizada em Relação ao Tempo
$p_n(t)$	- Coordenadas Generalizadas de Momento.
$\dot{p}$	- Derivada do Momento Generalizado em Relação ao tempo
$H(q,p)$	- Função Hamiltoniano
$T(p_i)$	- Energia Cinética
$V(q_i)$	- Energia Potencial
$\rho(q_n, p_n, t)$	- Função Distribuição da Densidade Instantânea dos Pontos Representativos no Espaço de Fases.

$d\rho/dt$	- Derivada da Função Distribuição em Relação ao tempo.
$\Delta\tau$	- Elemento do Hipervolume.
$F(q,p)$	- Alguma Variável Dinâmica.
$\bar{F}(q,p)$	- Média Temporal de uma Variável Dinâmica $F$ para um Microsistema do Ensemble.
$\tau$	- Tempos Suficientemente Longos
$\langle F(q,p) \rangle$	- Média Instantânea de uma Variável $F$ sobre todo Ensemble.
$k$	- Constante de Boltzmann
$\Omega(V,N,T)$	- Integral de Fase.
$H(q, -i \cdot h \frac{\partial}{\partial q}, t)$	- Operador Hamiltoniano.
$\Psi(q_n, t)$	- Função de Onda
$\Omega_j$	- Degenerescência dos Estados Mecânico-Quânticos
$E_j$	- Eigenvalores de Energia
$\Psi_j(q)$	- Eigenfunções
$P_i$	- Probabilidade do Estado Mecânico Quântico $i$ .
$\alpha, \beta$	- Coeficientes Multiplicadores de Lagrange.
$Q(V,N,T)$	- Função de Partição.
$E$	- Energia Interna
$dq$	- Calor Reversível
$dw$	- Trabalho Reversível
$S$	- Entropia
$G$	- Energia Livre de Gibbs
$A$	- Energia Livre de Helmholtz
$T$	- Temperatura
$V$	- Volume

$t$	- Tempo
$dS$	- Variação de Entropia
$d_i S$	- Produção de Entropia
$d_o S$	- Fluxo de Entropia
$dS/dt$	- Variação de Entropia por Unidade de Tempo
$d_i S/dt$	- Produção de Entropia por Unidade de Tempo
$d_o S/dt$	- Fluxo de Entropia por Unidade de Tempo
$\sigma[S]$	- Fonte de Entropia (Produção de Entropia por Unidade de Tempo e Volume).
$j_n [S]$	- Componente do Fluxo de Entropia Projetada ao Longo da Normal Interna a Superfície $\Omega$ .
$X_j, X_i$	- Forças Generalizadas
$J_j, J_i$	- Fluxos Generalizados
$L_{ij}, K_{ij}$	- Coeficientes Fenomenológicos
$L_{ij} (i=j)$	- Coeficientes Próprios
$L_{ij} (i \neq j)$	- Coeficientes Mutuais
$\lambda_{ij}$	- Tensor Condutividade Térmica
$J^{(q)}$	- Fluxo de Calor
$P^{(v)}$	- Tensor Pressão Viscoso
$\lambda$	- Coeficiente de Condução de Calor
$\alpha_i$	- Coeficiente de Expansão Térmica Linear
$\Delta L$	- Variação Dimensional da Amostra
$L_o$	- Dimensão Inicial da Amostra
$\Delta T$	- Variação de Temperatura.
$C_p$	- Capacidade Calorífica.

## INDICE GERAL

1.INTRODUÇÃO	1
2.ASPECTOS TEÓRICOS DO COMPORTAMENTO IDEALIZADO DA MATÉRIA	6
3.TERMODINÂMICA DE PROCESSOS IRREVERSÍVEIS	15
3.1 Processos Reversíveis e Irreversíveis	15
3.2 Mecânica Estatística	15
3.2.1 Mecânica Estatística Clássica	15
3.2.1.1 Descrição Mecânica de Sistemas Termodinâmicos	19
3.2.1.2 Espaço de fases	20
3.2.1.3 Ensemble	21
3.2.1.4 Postulados Fundamentais da Mecânica Estatística clássica	23
3.2.1.5 Função Distribuição do Ensemble	26
3.2.2 Mecânica Estatística Quântica	27
3.2.2.1 Ensemble Quântico	28
3.2.2.2 Postulados Fundamentais	28
3.2.2.3 Distribuição Ensemble Canônico	29
3.2.2.4 Energia e Entropia	31
3.2.2.5 Aspectos termodinâmicos de Processamento de Informação e Vida.	34

3.3	Termodinâmica de Não-Equilíbrio Linear	35
3.3.1	Formulação Local da Segunda Lei da Termodinâmica	36
3.3.2	Equação de Balanço Para a Entropia	39
3.3.3	Análise da Produção de Entropia	42
3.3.4	Relações Recíprocas de Onsager	44
3.3.5	A Natureza do Comportamento Viscoelástico Linear	47
4.	O EFEITO DE MEMÓRIA	50
5.	PARTE EXPERIMENTAL	57
5.1	Princípio das Técnicas Utilizadas	57
5.1.1	Análise termomecânica (TMA)	59
5.1.2	Análise Térmica Diferencial de Varredura (DSC)	62
5.2	Equipamentos Utilizados	68
5.3	Materiais Utilizados	70
5.3.1	Polifluoreto de Vinilideno (PVDF)	72
5.3.2	Politetrafluoretileno (PTFE)	75
5.4	Experimentos e Resultados	78
5.4.1	Experimento 1:	
	"Comportamento Força versus Deformação dos	
	Sistemas Polifluoreto de Vinilideno (PVDF)	
	e Politetrafluoretileno (PTFE)"	78
	a. Preparação das amostras	78
	b. Procedimento Experimental	79
	c. Resultados	80

5.4.2 Experimento 2:	84
"Comportamento de Expansão Térmica dos Sistemas Poliméricos Após Deformação"	
a. Preparação das amostras .....	84
b. Técnica Utilizada .....	84
c. Procedimento Experimental .....	84
d. Resultados .....	86
5.4.3 Experimento 3:	99
"Estudo do Comportamento Térmico, via DSC, dos Sistemas Poliméricos Após Deformação"	
a. Preparação das Amostras .....	99
b. Técnica Utilizada .....	99
c. Procedimento Experimental .....	99
d. Resultados .....	100
5.4.4 Experimento 4:	109
"Estudo da Morfologia, via Difração de Raio-X, dos Sistemas Poliméricos Submetidos a Diferentes Forças de Compressão"	
a. Preparação das Amostras .....	109
b. Técnica utilizada .....	109
c. Procedimento Experimental .....	109
d. Resultados .....	110



6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	114
6.1 Experimento 1 .....	114
6.2 Experimento 2 .....	116
6.3 Experimento 3 .....	122
6.4 Experimento 4 .....	124
6.5 Conclusões Finais .....	126
6.6 Sugestões Para Trabalhos Futuros .....	127
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	128
8. APÊNDICE A	135

## ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 5.1 - Principais Técnica Utilizadas .....	58
TABELA 5.2 - Materiais utilizados .....	70
TABELA 5.3 - Principais Transições no PTFE .....	77
TABELA 5.4 - Dados Obtidos do Experimento Força versus Deformação Reduzida $L^*$ do Sistema PVDF .....	81
TABELA 5.5 - Dados Obtidos do Experimento Força versus Deformação Reduzida $D^*$ do Sistema PVDF .....	81
TABELA 5.6 - Dados Obtidos do Experimento Força versus Deformação Reduzida $L^*$ do Sistema PTFE .....	82
TABELA 5.7 - Dados Obtidos do Experimento Força versus Deformação Reduzida $D^*$ do Sistema PTFE .....	82
TABELA 5.8 - Valores dos Coeficientes de Expansão Térmica Linear $\alpha_{l1}$ e $\alpha_{l2}$ do sistema PVDF .....	97

TABELA 5.9 - Valores dos Coeficientes de Expansão Térmica Linear $\alpha_{l1}$ e $\alpha_{l2}$ do sistema PTFE .....	97
TABELA 5.10 - Valores das Dimensões Iniciais $L_i$ 's em cada novo Ciclo Para O PVDF .....	98
TABELA 5.11 - Valores das Dimensões Iniciais $L_i$ 's em cada novo ciclo para o PTFE .....	98
TABELA 5.12 - Variação da cristalinidade do PTFE com a Força de Compressão .....	113

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1	Conexão entre a realidade, os modelos, as teorias a simulação e os experimentos .....	6
FIGURA 2.2	Representação esquemática dos modelos mecânicos a) Modelo de Maxwell b) Modelo de Kelvin .....	11
FIGURA 3.1	Transformações Reversíveis .....	15
FIGURA 3.2	Ensemble de Gibbs .....	21
FIGURA 3.3	Representação esquemática do teorema de Liouville..	23
FIGURA 3.4	Fluxo de entropia e Produção de Entropia num sistema aberto .....	36
FIGURA 3.5	Balanço de Entropia sobre uma dada Superfície.....	40
FIGURA 4.1	Transformação martensítica .....	52
FIGURA 5.1	Representação esquemática do equipamento de análise térmica .....	60

FIGURA 5.2	Curva típica obtida no TMA de um material polimérico vítreo .....	61
FIGURA 5.3	Representação esquemática do aparelho de DSC .....	63
FIGURA 5.4	Curva de DSC típica obtida de materiais poliméricos .....	65
FIGURA 5.5	Curva experimental de DSC para o sistema PVDF.....	66
FIGURA 5.6	Curva experimental de DSC para o sistema PTFE .....	67
FIGURA 5.7	Gráfico $F(\text{kN}) \times L^*$ para os sistemas PVDF e PTFE ...	83
FIGURA 5.8	Gráfico $F(\text{kN}) \times D^*$ para os sistemas PVDF e PTFE ...	83
FIGURA 5.9	Curvas de expansão térmica do sistema PVDF deformado a $F = 3,0 \text{ kN}$ .....	87
FIGURA 5.10	Curvas de expansão térmica do sistema PVDF deformado a $F = 10,0 \text{ kN}$ .....	88
FIGURA 5.11	Curvas de expansão térmica do sistema PVDF deformado a $F = 20,0 \text{ kN}$ .....	89

FIGURA 5.12	Curvas de expansão térmica do sistema PVDF deformado a $F = 30,0$ kN .....	90
FIGURA 5.13	Curvas de expansão térmica do sistema PVDF sem pressão .....	91
FIGURA 5.14	Curvas de expansão térmica do sistema PTFE deformado a $F = 10,0$ kN .....	92
FIGURA 5.15	Curvas de expansão térmica do sistema PTFE deformado a $F = 15,0$ kN .....	93
FIGURA 5.16	Curvas de expansão térmica do sistema PTFE deformado a $F = 20,0$ kN .....	94
FIGURA 5.17	Curvas de expansão térmica do sistema PTFE deformado a $F = 30,0$ kN .....	95
FIGURA 5.18	Curvas de expansão térmica do sistema PTFE sem pressão .....	96
FIGURA 5.19	Análise via DSC do sistema PVDF deformado a $F = 5,0$ kN .....	101

FIGURA 5.20	Análise via DSC do sistema PVDF deformado	
	a $F = 10,0$ kN	.....102
FIGURA 5.21	Análise via DSC do sistema PVDF deformado	
	a $F = 20,0$ kN	.....103
FIGURA 5.22	Análise via DSC do sistema PVDF deformado	
	a $F = 30,0$ kN	.....104
FIGURA 5.23	Análise via DSC do sistema PTFE deformado	
	a $F = 5,0$ kN	.....105
FIGURA 5.24	Análise via DSC do sistema PTFE deformado	
	a $F = 10,0$ kN	.....106
FIGURA 5.25	Análise via DSC do sistema PTFE deformado	
	a $F = 20,0$ kN	.....107
FIGURA 5.26	Análise via DSC do sistema PTFE deformado	
	a $F = 30,0$ kN	.....108
FIGURA 5.27	Difratograma das amostras de PVDF submetidas	
	a diferentes forças de compressão	.....111
FIGURA 5.28	Difratograma das amostras de PTFE submetidas	
	a diferentes forças de compressão	.....112

## RESUMO

ABORDAMOS NESTE TRABALHO O COMPORTAMENTO DE MEMÓRIA TERMOMECÂNICA DE MATERIAIS POLIMÉRICOS EM ESTADO DE NÃO-EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO. ESTUDOS ANTERIORES JÁ MOSTRARAM A IMPORTÂNCIA TÉCNICO CIENTÍFICA DESTA ÁREA. ALGUNS ASPECTOS FÍSICO-MATEMÁTICOS DE SISTEMAS TERMODINÂMICOS FORA DO EQUILÍBRIO FORAM TAMBÉM APRESENTADOS PARA UMA MELHOR COMPREENSAO DO FENÔMENO ESTUDADO.

NESTE TRABALHO, SUBMETE-SE OS MATERIAIS POLIMÉRICOS POLIFLUORETO DE VINILIDENO (PVDF) E POLITETRAFLUORETILENO (PTFE), A DIFERENTES FORÇAS DE COMPRESSÃO; NESTAS CONDIÇÕES O MATERIAL ESTÁ EM ESTADO DE NÃO-EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO E EM CONTÍNUO PROCESSO DE RELAXAÇÃO. A SEGUIR ESTES MATERIAIS SÃO SUBMETIDOS A CICLOS DE VARREDURA DE AQUECIMENTO E RESFRIAMENTO UTILIZANDO AS TÉCNICAS DE ANÁLISE TERMOMECÂNICA (TMA) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC). OBSERVA-SE ENTÃO EFEITOS DE MEMÓRIA DE FORMA E TERMOMECÂNICA DESTES MATERIAIS, BEM COMO TRANSIÇÕES ARTIFICIAIS RELACIONADAS A MUDANÇAS IRREVERSÍVEIS NO COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA LINEAR ( $\alpha_1$ ) E NA CAPACIDADE CALORÍFICA ( $c_p$ ) DOS SISTEMAS ESTUDADOS. ESTUDOU-SE TAMBÉM ATRAVÉS DA TÉCNICA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X A INFLUÊNCIA DA FORÇA DE COMPRESSÃO NAS REGIÕES CRISTALINAS (ORIENTADAS) E AMORFAS DOS SISTEMAS ESTUDADOS.



## ABSTRACT

In this work we focus on the thermomechanical memory behaviour and the characteristics of the non-equilibrium thermodynamic state of polymeric materials. Prior studies have already shown the scientific and technological importance of this scientific subject. Some of the physical and mathematical aspects of non-equilibrium systems are also investigated.

We used the following methodology: at first we deform small samples of PVDF and PTFE by application of well defined forces producing non-equilibrium systems and secondly we submit the deformed materials to a series of consecutive cycles of heating and cooling using TMA and DSC techniques.

We observed the shape memory and the thermomechanical memory effects as well as artificial transitions related to irreversible changes of the linear thermal expansion coefficient ( $\alpha_l$ ) and the thermal capacity ( $C_p$ ) of the systems under study. A comparative morphological study of the deformed materials has been done using x-ray diffraction analysis.

## I. INTRODUÇÃO

O estudo do comportamento de memória remonta a década de 30 quando observado em ligas de Au-Cd<sup>1</sup>. Mas foi somente na década de 60 que o estudo deste fenômeno intensificou-se, quando observado em ligas de Ni-Ti, pois além do efeito se apresentar de maneira espetacular nestas ligas, o material apresentava excelentes propriedades físicas e mecânicas<sup>2</sup>. Diversas aplicações tecnológicas têm sido propostas para as ligas que apresentam o efeito de memória destacando-se seu emprego na indústria aeroespacial, de componentes elétricos, na medicina, na realização de conexões sem solda e tantas outras<sup>3</sup>. O termo "memória de forma" foi empregado para descrever o comportamento destas ligas metálicas que ao serem deformadas retornam à sua forma original quando levemente aquecidas. Portanto, é nesta equivalência entre tensão e temperatura que reside a base do efeito de memória nestas ligas.

Em materiais poliméricos, a literatura registra poucos trabalhos nesta área. O termo "memória" tem sido empregado para descrever o comportamento de materiais poliméricos sob diferentes condições experimentais. Merecendo destaque a "memória estrutural" em materiais elastoméricos<sup>4</sup>, a "memória de cisalhamento" em polietileno altamente ramificado<sup>5</sup>, a "memória orientacional"<sup>6</sup> em Nylon 6 e Nylon 6,6 e a "memória da relaxação estrutural" em Poliuretana vítreas<sup>7</sup>. No capítulo IV tais conceitos serão explanados mais detalhadamente.

A investigação pioneira do efeito de "memória termomecânica" em polímeros, utilizando-se as Técnicas de Análise Termomecânica (TMA) e Análise Térmica Diferencial de Varredura (DSC), foi recentemente introduzida por Fogliato e Samios.<sup>8-10</sup> Utilizando-se os materiais poliméricos Polietileno e Polipropileno estes autores propuseram uma útil metodologia para distinguir materiais com energia armazenada daqueles livres de tensões (relaxados), utilizando as características de memória termomecânica. Esta metodologia pode ser útil e aplicável na tecnologia de polímeros. A expressão "memória termomecânica" foi empregada pelos autores para descrever o comportamento de materiais poliméricos deformados (com energia armazenada) e posteriormente submetidos a ciclos consecutivos de aquecimento e resfriamento, na qual o material se lembra perfeitamente da temperatura máxima alcançada no ciclo anterior.

Os polímeros são materiais viscoelásticos que, ao serem deformados, possuem a capacidade de armazenar e dissipar energia.<sup>4</sup>

Começemos por analisar o efeito de uma força de compressão num material polimérico que é removida após um pequeno intervalo de tempo. A tensão imposta ao material modifica sua estrutura interna, ou seja, altera seus arranjos configuracionais, ângulos e comprimentos de ligações.<sup>4</sup> A força externa a que são submetidos os materiais é acomodada através do rearranjo das configurações das cadeias da sua posição inicial de equilíbrio<sup>11</sup>, isto ocorre porque os polímeros são constituídos de longas e flexíveis cadeias. Os

polímeros podem armazenar mais energia que aqueles materiais menos suscetíveis a mudanças em suas configurações moleculares. Com o decorrer do tempo, a tendência é a liberação da energia nele armazenada e o retorno à situação anterior à deformação. O processo de alívio das tensões armazenadas pode ser acelerado pela elevação da temperatura do material, segundo o que coloca o princípio da Superposição tempo-temperatura.<sup>12</sup>

Entretanto parte da energia mecânica fornecida ao material durante a compressão é dissipada irreversivelmente na forma de calor e o material recupera apenas parcialmente sua forma original.

Neste trabalho monitoramos o alívio das tensões dos materiais Polifluoreto de vinilideno (PVDF) e Politetrafluoretileno (PTFE), previamente deformados, utilizando-se as técnicas de Análise Termomecânica (TMA) e Análise Térmica Diferencial de Varredura (DSC), através da observação da variação do coeficiente de expansão térmica linear ( $\alpha_l$ ) e da capacidade calorífica ( $C_p$ ) do material com a temperatura. Abordou-se também neste trabalho o comportamento de "memória termomecânica" e as características do estado de não equilíbrio termodinâmico dos materiais poliméricos PVDF e PTFE, após serem deformados por forças de compressão bem definidas e submetidos a ciclos de varredura de aquecimento e resfriamento utilizando-se as técnicas de TMA e DSC.

Do ponto de vista da termodinâmica clássica (macroscópica), o resultado da aplicação de uma força de compressão no material polimérico, que é aliviada após um determinado período de tempo, é um sistema em estado de não equilíbrio termodinâmico e em contínuo processo de relaxação (variação nos seus graus de liberdade internos). Contudo, a termodinâmica clássica não é adequada para descrever o comportamento do sistema em estudo neste trabalho, pois ela trata das propriedades do sistema que tenham atingido o equilíbrio termodinâmico.<sup>13</sup> Portanto faz-se necessário introduzirmos os conceitos da termodinâmica de processos irreversíveis para caracterizarmos o estado de não equilíbrio, pois o efeito de memória é somente observado nestas condições. Fora destas, ou seja no material relaxado (livre de tensões) o efeito de memória não é observado.

A relação entre o "estado termodinâmico" do material deformado e a natureza da "energia armazenada" ou a mudança na configuração molecular caracterizam e determinam um material com "memória termomecânica".

Neste trabalho abordaremos apenas os conceitos da termodinâmica de não equilíbrio linear que são válidos na região linear, ou seja para aqueles sistemas próximos ao equilíbrio, os quais são caracterizados por leis fenomenológicas lineares e coeficientes de transporte constantes.<sup>14</sup> Sistemas distantes do equilíbrio não serão abordados. Abordaremos também a natureza do comportamento viscoelástico linear.

Segundo a termodinâmica de não equilíbrio linear, os sistemas em não equilíbrio são caracterizados por ocorrerem com produção de entropia ( $\frac{d_i S}{dt} > 0$ ). Esta por sua vez é devida à soma de contribuições bilineares entre forças ( $X_j$ ) e fluxos ( $J_j$ ) generalizadas, que podem ser tomados respectivamente como a causa de processos em não equilíbrio e o efeito destas.<sup>15</sup> Portanto faremos um estudo teórico dos termos responsáveis pela produção de entropia no sistema em estudo, no caso um material polimérico (viscoelástico) submetido a uma força de compressão (tensão mecânica), determinando as forças generalizadas e os fluxos generalizados. Procuraremos também fazer uma clara distinção do que vem a ser um processo reversível e um processo irreversível.

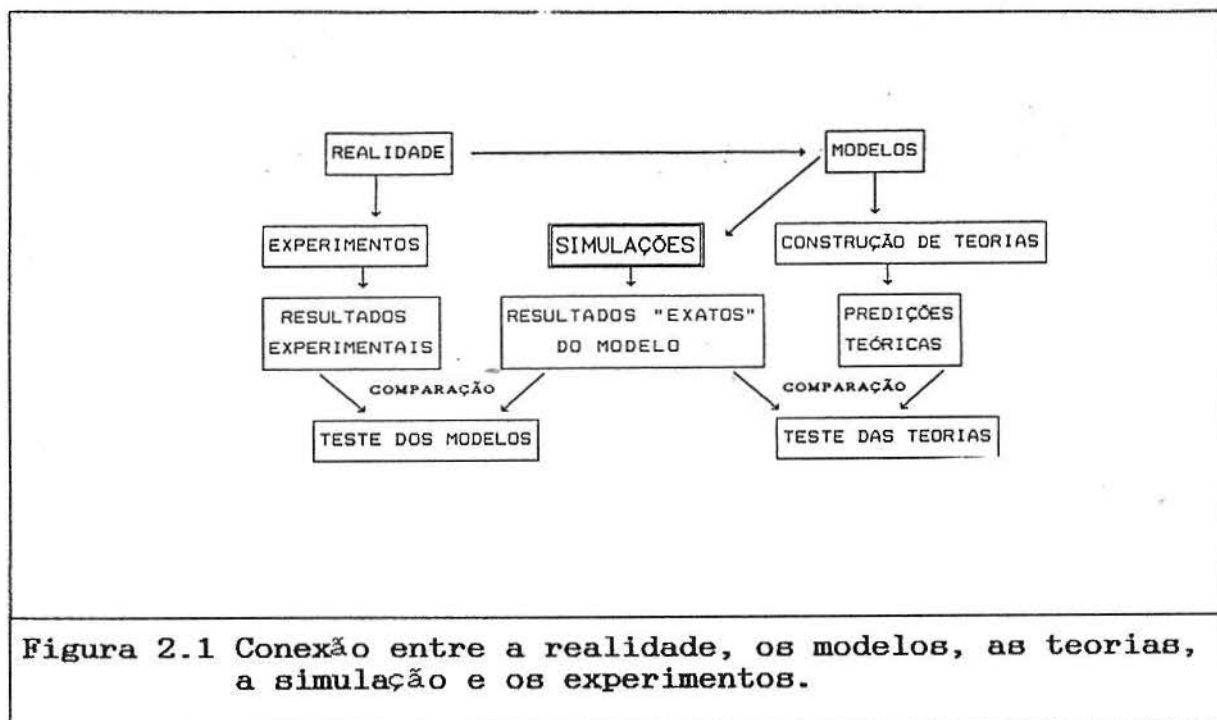
Um estudo comparativo da morfologia dos materiais deformados também foi feito utilizando-se a técnica de difração de Raio-X.

## II. ASPECTOS TEÓRICOS DO COMPORTAMENTO IDEALIZADO DA MATÉRIA.

### O COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICO

Na tentativa de entender a realidade, a ciência tem feito uso de modelos para transformar o que pensamos ser a "realidade" sobre a natureza das coisas, em representações simples. A partir dos modelos concebidos constroem-se teorias e as previsões destas são comparadas com os resultados obtidos, através de experimentos acerca da realidade.

A partir deste século, com o advento dos computadores, introduzimos um novo elemento em nossa tentativa de compreender a "realidade". Este novo elemento é a simulação computacional que atua como um elo de ligação entre a teoria e o experimento. Como ilustração apresentamos na figura 2.1 o esquema proposto por Allen e Tildesley<sup>16</sup> que relaciona a realidade, os modelos, as teorias, a simulação e os experimentos.





Na tentativa de compreender o comportamento idealizado da matéria foram concebidas duas teorias: a primeira trata do comportamento de um sólido elástico ideal e a segunda de um líquido viscoso ideal. Estas teorias servem somente para explicar o comportamento da matéria numa faixa muito limitada de condições, pois fora destas condições especiais são observados desvios da idealidade. A maioria dos corpos possuem um caráter intermediário entre estes dois comportamentos extremos, e por esta razão são chamados de materiais viscoelásticos.

Um sólido elástico ideal tem uma forma bem definida e quando deformado por forças externas atinge uma nova forma de equilíbrio. Após a remoção das forças externas o material reverte exatamente à sua forma original.<sup>17</sup> Portanto um sólido elástico ideal possui "memória estrutural", pois a sua resposta é essencialmente elástica.<sup>4</sup>

A teoria que tenta explicar as propriedades de um sólido elástico ideal é a chamada teoria clássica da elasticidade. Esta teoria coloca que um sólido elástico ideal segue a lei de Hooke ou seja a tensão aplicada ( $\sigma$ ) é sempre diretamente proporcional à deformação ( $\epsilon$ ), esta relação é válida para pequenas deformações.<sup>18</sup> A lei de Hooke é uma lei fenomenológica linear que relaciona o tensor tensão e o tensor deformação, podendo ser sumarizada pela seguinte equação:

$$\sigma = G \cdot \epsilon$$

onde a constante de proporcionalidade  $G$  é o chamado módulo de Young e representa a constante elástica da mola no modelo Hookeano.



Esta relação é válida na região linear ou seja, para pequenas deformações, e independe da velocidade de deformação.

Um sólido elástico ideal armazena a energia provinda do trabalho feito pelas forças externas durante a deformação. Esta energia fica então disponível na forma de energia interna para restabelecer a forma original do corpo quando estas forças são removidas, portanto a deformação é reversível.

Um líquido viscoso ideal não tem forma definida e flui irreversivelmente sob a ação de forças externas. Num líquido ordinário, os rearranjos locais das moléculas se dão rapidamente através da ação do movimento Browniano<sup>4</sup>. Portanto a memória estrutural é muito curta pois a resposta a uma deformação externa é essencialmente viscosa.

A teoria clássica da Hidrodinâmica trabalha com as propriedades de líquidos viscosos ideais, os quais seguem a lei de Newton. Esta lei coloca que a tensão ( $\sigma$ ) é sempre diretamente proporcional à velocidade de deformação ( $d\epsilon/dt$ ), porém independente da deformação ( $\epsilon$ ). Esta relação é válida para velocidades de deformação infinitesimais. A lei de Newton é também uma lei fenomenológica linear e pode ser sumarizada pela seguinte equação:

$$\sigma = \eta \cdot d\epsilon/dt$$

onde a constante de proporcionalidade  $\eta$  representa a viscosidade do meio, ou seja um coeficiente de transporte constante.

Um líquido viscoso ideal possui a capacidade de dissipar a energia provinda das forças externas, mas nunca de armazená-la, portanto a deformação sofrida pelo material é irreversível.

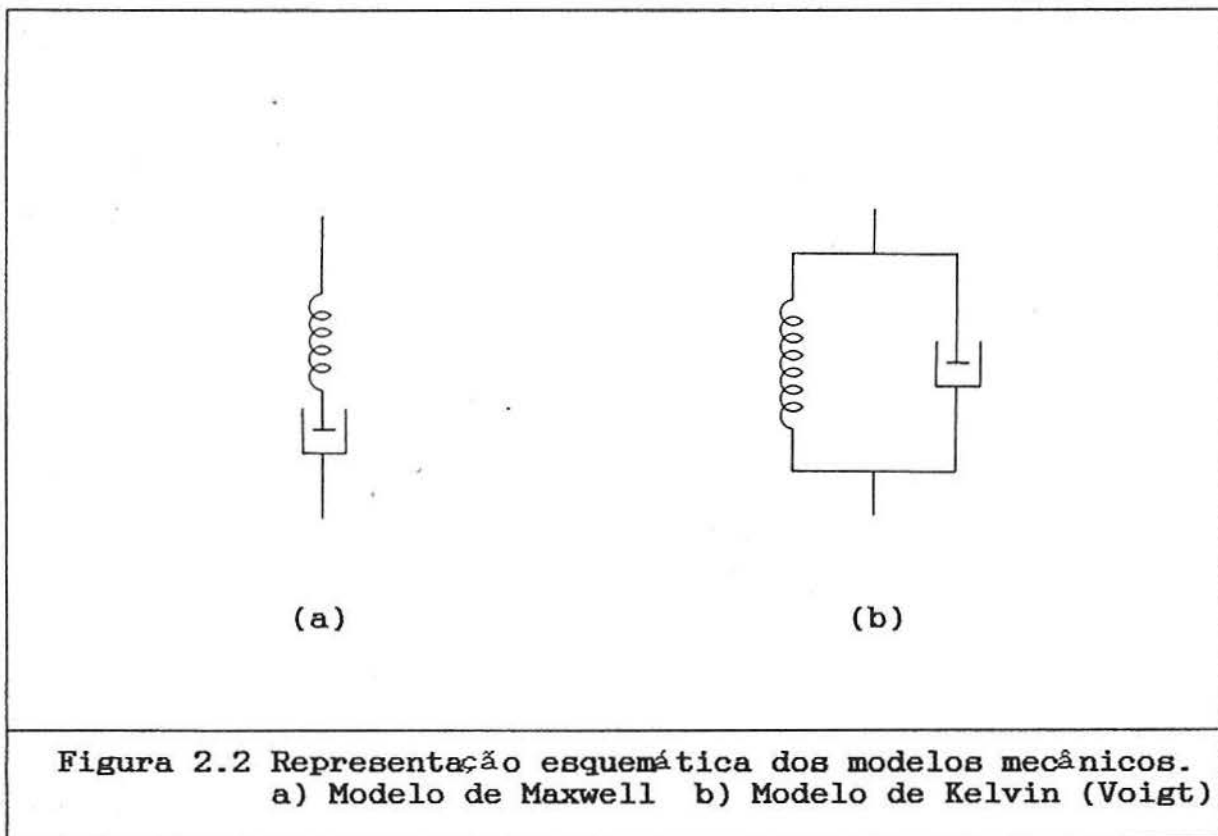
Os materiais reais têm propriedades que são intermediárias entre aquelas de um sólido elástico e um líquido viscoso, e por esse motivo são chamados de corpos viscoelásticos<sup>4</sup>. Portanto os materiais viscoelásticos possuem tanto as capacidades de armazenar como de dissipar energia. Os polímeros são exemplos de materiais viscoelásticos. Uma rede polimérica (elastômero) apresenta as características de um sólido pois tem uma forma definida e é capaz de sofrer grandes deformações sem romper e possui a capacidade de recuperar espontaneamente suas dimensões iniciais após a remoção da tensão<sup>1,1</sup>, enquanto que os polímeros fundidos e soluções de polímeros apresentam as características de líquidos, pois não possuem forma definida e escoam irreversivelmente sob a ação de uma força externa.

As origens da teoria da Viscoelasticidade linear remontam dos trabalhos de Boltzmann no final do século passado. Nestes trabalhos Boltzmann sugere que o efeito de cada tensão imposta ao material atua independentemente uma das outras, assim o comportamento da deformação resultante é linearmente aditiva. Este enunciado é conhecido como "Princípio da Superposição de Boltzmann" e é um dos mais simples e importantes princípios da física de polímeros.<sup>1º</sup>

O comportamento viscoelástico linear dos materiais poliméricos pode ser abordado sob dois pontos de vista independentes. A primeira abordagem tenta descrever o comportamento viscoelástico de um ponto de vista fenomenológico, através da aplicação de modelos mecânicos (modelo de Maxwell e Kelvin) sem levar em consideração qualquer modelo molecular específico. A segunda abordagem tenta descrever o comportamento viscoelástico a partir de uma abordagem molecular (Modelo de Rouse, Zimm e Bueche).

Modelos mecânicos convenientes têm sido desenvolvidos para ajudar na interpretação das propriedades reológicas dos materiais poliméricos. Reologia é a parte da ciência que estuda a relação entre tensão, deformação e tempo ou temperatura de um corpo material.<sup>20</sup> Podemos assim descrever o comportamento viscoelástico por meio de modelos mecânicos constituídos de molas, representando o efeito elástico, os quais seguem a lei de Hooke, e pistões representando o efeito viscoso, os quais seguem a lei de Newton. Neste modelo a mola representa um sistema armazenando energia que é recuperada, enquanto que o pistão representa a dissipação de energia na forma de calor por um material viscoso sujeito a uma força de compressão.<sup>21</sup> Estes simples modelos constituídos de molas e pistões em série ou em paralelo são conhecidos como modelos de Maxwell e Kelvin (Voigt), respectivamente.

A figuras 2.2 mostra uma representação esquemática dos modelos de Maxwell e Kelvin.



Equações lineares relacionando as componentes do tensor tensão ( $\sigma$ ) ou tensor pressão mecânica ( $P$ ) e as componentes do tensor deformação ( $\epsilon$ ), bem como as derivadas com relação ao tempo das componentes destes tensores, são chamadas "equações constitutivas" ou "equações reológicas de estado".<sup>18</sup> A seguir apresentamos as equações constitutivas que descrevem o comportamento reológico dos materiais viscoelásticos nos experimentos de relaxação da tensão e fluência segundo os modelos de Maxwell e Kelvin respectivamente:

$$d\epsilon/dt = 1/G \cdot d\sigma/dt + 1/\eta \cdot \sigma \quad (\text{Modelo de Maxwell})$$

$$\sigma = G \cdot \epsilon + \eta \cdot d\epsilon/dt \quad (\text{Modelo de Kelvin})$$

O modelo de Maxwell serve para descrever o comportamento reológico linear dos materiais viscoelásticos nos experimentos de relaxação da tensão. Neste experimento submete-se o material a uma deformação ( $\epsilon$ ) constante e mede-se a variação da tensão ( $\sigma$ ) com o tempo. Observa-se que a tensão ( $\sigma$ ) relaxa de seu valor inicial  $\sigma_0$  exponencialmente como uma função do tempo,<sup>21</sup> segundo a equação abaixo:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-t/\tau}$$

onde  $\tau$  é a razão entre a viscosidade ( $\eta$ ) e o módulo ( $G$ ) e é chamado de tempo de relaxação.

O modelo de Kelvin serve para descrever o comportamento viscoelástico linear no experimento de fluência. Neste experimento uma tensão é aplicada e depois de um certo tempo é removida, medindo-se o comportamento da deformação ( $\epsilon$ ) com o tempo. Quando a tensão é removida, a amostra retorna à sua forma original segundo uma curva exponencial com o tempo:

$$\epsilon = \epsilon_0 \cdot e^{-t/\tau}$$

Num esforço para dar uma melhor compreensão a nível molecular Rouse, Zimm e Bueche formularam a teoria de polímeros viscoelásticos baseados no modelo de "Colar de Pérolas". Esta teoria molecular subdivide a molécula de polímero em uma série de subunidades, de tal forma que a distribuição da distância entre os finais de subcadeia seja do tipo Gaussiana. A massa de cada subunidade é concentrada numa pérola e estas são ligadas conjuntamente por meio de molas Hookeanas. Esta teoria molecular prediz a distribuição dos tempos de relaxação  $\tau_i$  ou seja o espectro de relaxação e os módulos  $G_i$  associados com cada tempo de relaxação, dos movimentos cooperativados de todos os segmentos (subunidades) que compõem a cadeia de polímero. Os resultados deste tratamento molecular podem ser apresentados em termos dos parâmetros obtidos dos modelos mecânicos.

Em muitas aplicações práticas no campo da engenharia não se observa um comportamento viscoelástico linear dos materiais, quando estes são submetidos a grandes deformações. Igualmente o comportamento viscoelástico para grandes deformações não satisfaz os testes de linearidade requeridos pelo princípio da superposição de Boltzmann. Estas limitações observam-se particularmente no estudo de fibras têxteis sintéticas, quando as deformações impostas excedem 10% do comprimento inicial ou em elastômeros, quando as deformações excedem duas vezes seu valor inicial. Portanto, estes problemas não podem ser solucionados com base na teoria da viscoelasticidade linear.<sup>17</sup>

Até o presente momento não existe uma teoria adequada para descrever o comportamento viscoelástico não linear e que revele a natureza física da origem deste comportamento. O experimentalista ao se deparar com um comportamento viscoelástico não linear, realiza uma série de medidas e reduz seus dados empíricos a uma série de equações relacionando a tensão, a deformação e o tempo. Igualmente constrói gráficos tridimensionais relacionando estas variáveis. Embora estas equações possam ser extremamente úteis no tratamento de dados empíricos elas não revelam nada sobre a natureza da não linearidade. O teórico tenta formular equações constitutivas de caráter mais genérico para descrever o comportamento do material, de forma que todos os efeitos relacionados possam ser descritos por estas equações. Entretanto, estas equações de caráter muito geral dificultam a descrição de casos particulares.

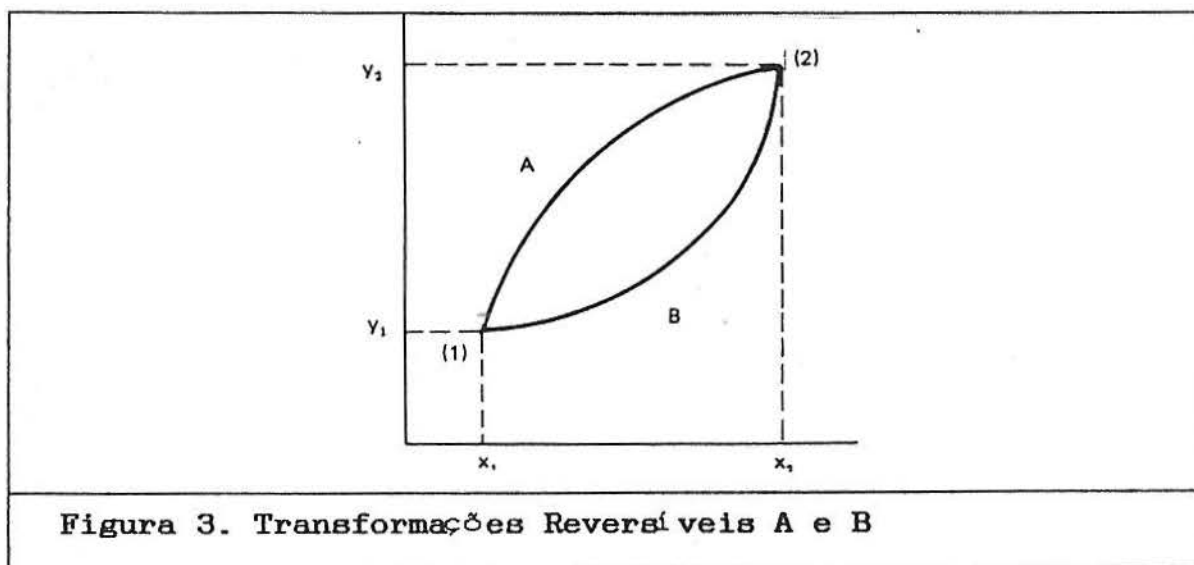
### III. TERMODINÂMICA DE PROCESSOS IRREVERSÍVEIS

#### *Estados de não-equilíbrio termodinâmico.*

#### III.1 PROCESSOS REVERSÍVEIS E IRREVERSÍVEIS

Todo processo natural ou espontâneo é consequência de um desequilíbrio interno do sistema ou de um desequilíbrio entre o sistema e o meio externo.<sup>22</sup> Portanto, todos os fenômenos que ocorrem na natureza são processos irreversíveis que ocorrem em estado de não-equilíbrio termodinâmico.<sup>19</sup>

Contudo, do ponto de vista macroscópico, é possível conceber ou idealizar um processo em equilíbrio ou reversível. Imagina-se tal processo constituído de uma sucessão de estados de equilíbrio que se rompem e se refazem continuamente. Um processo reversível, ao contrário de um processo irreversível, pode ser representado por meio de um diagrama de estado, pois somente estados de equilíbrio podem ser descritos pelas variáveis de estado. A figura 3.1 representa dois processos reversíveis A e B entre os estados (1) e (2).





As curvas A e B são os lugares dos pontos representativos dos estados de equilíbrio percorridos pelo sistema, entre os estados iniciais e finais de equilíbrio.

Um processo reversível é quase estático, extremamente lento e não possui espontaneidade alguma. As variáveis intensivas do sistema se alteram tão lentamente durante o processo que seus valores ficam perfeitamente definidos em cada instante, caracterizando estados sucessivos de equilíbrio. Em cada etapa infinitesimal do processo reversível tem-se:  $\bar{P}^+dP$ ;  $\bar{T}^+dT$ ;  $\bar{X}^+dX$ ; onde X representa qualquer propriedade intensiva.

Um processo em equilíbrio pode ser invertido mediante uma simples inversão dos acréscimos infinitesimais  $dP, dT, dX$ . Quando o processo reversível é invertido, o sistema percorre a mesma sequência de estados de equilíbrio, de sorte que não só o sistema retorna ao estado anterior, mas o próprio meio externo, ou seja tudo fica como dantes e a transformação não deixa vestígio algum nem no sistema nem nos corpos do meio externo. O mesmo não acontece nos processos irreversíveis, nos quais se pode levar o sistema ao estado inicial, mas não o meio externo que, neste caso, sofre uma transformação permanente. Portanto, num processo irreversível, o sistema não percorre estados termodinâmicos, porque um estado termodinâmico é por definição um estado de equilíbrio.<sup>22</sup>

Consideremos um sistema termodinâmico e o analisemos de um ponto de vista clássico (macroscópico). Por exemplo, se dois blocos de metal inicialmente separados e a diferentes temperaturas

são colocados em contato térmico, eles gradualmente tendem à mesma temperatura, isto é, algum valor intermediário entre as duas temperaturas iniciais, por meio de uma transferência de calor espontânea. Dizemos então que os blocos alcançaram uma condição de equilíbrio térmico. A mudança ocorre devido a um desequilíbrio inicial em temperatura que é a força dirigente ou desequilíbrio no potencial termodinâmico. Quando incluímos outros potenciais termodinâmicos (como pressão, potencial químico,...etc), dizemos que a condição de equilíbrio termodinâmico existe num sistema, se este está em equilíbrio com respeito a todos os potenciais, nestas condições o sistema atingiu um "estado de Quiescência". Isto é, não existe desequilíbrio em quaisquer forças dirigentes, e conseqüentemente nenhuma tendência para mudanças espontâneas (irreversíveis) ocorrerem.<sup>23</sup> Um material polimérico viscoelástico, que possui a capacidade de armazenar e dissipar energia, quando submetido a uma força de compressão, que é logo após removida, está em estado de não-equilíbrio termodinâmico em relação ao estado não deformado e em contínuo processo de relaxação (variação nos graus de liberdade internos). Para um sistema isolado, a segunda lei da termodinâmica coloca que o equilíbrio termodinâmico é um *attrator* (teorema de Lyapounov) de estados de não-equilíbrio.<sup>24</sup> Portanto, o estado não deformado (livre de tensões) é em terminologia atual um *attrator*.

A termodinâmica clássica não é adequada para descrever o comportamento dos sistemas em estudo neste trabalho. Uma séria limitação da termodinâmica clássica, como uma ferramenta geral para a descrição macroscópica de processos físico-químicos,

repousa no fato que sua teoria baseia-se em conceitos como *processos reversíveis e verdadeiros estados de equilíbrio*<sup>14</sup>. É reconhecido que em muitos campos de pesquisa um verdadeiro equilíbrio termodinâmico é obtido somente em condições excepcionais.

Uma teoria racional de irreversibilidade necessita partir do ponto onde a teoria do equilíbrio acaba.<sup>25</sup> Desta maneira se faz necessário a compreensão do estado de equilíbrio termodinâmico, que pode ser encarado sob o ponto de vista microscópico (Mecânica Estatística) ou do ponto de vista macroscópico (Termodinâmica Clássica).

A mecânica estatística trabalha com as equações mecânicas do movimento (equações de Hamilton) e com os conceitos de *espaço de fases, ensemble, função distribuição e função de partição*. Por outro lado, na termodinâmica clássica trabalha-se com os conceitos de *sistema, variáveis de estado e funções de estado* na tentativa de descrever o estado macroscópico do sistema através das *equações de estado*.

A termodinâmica generalizada ou termodinâmica de processos irreversíveis pode ser convenientemente subdividida em duas partes: a primeira trata de fenômenos lineares (Termodinâmica de não-equilíbrio linear) e a segunda de problemas não lineares (Termodinâmica de não-equilíbrio não-linear). A região linear é caracterizada por leis fenomenológicas lineares, na qual o fluxo de processos irreversíveis é função linear das forças termodinâmicas (temperatura, gradiente de concentração,...etc) e coeficientes de transporte constantes; O precursor da

termodinâmica de não-equilíbrio linear foi Lars Onsager na década de 30. Na região não-linear temos efeitos que destroem as equações fenomenológicas lineares, por isso trabalha-se com os conceitos de *estruturas dissipativas*. Os precursores da termodinâmica de não-equilíbrio não linear foram Ilya Prigogine e P. Glansdorff.

### III.2 MECÂNICA ESTATÍSTICA

A termodinâmica estatística de processos em equilíbrio parte das equações mecânicas (clássicas ou quânticas) para os agregados de partículas que compõem o sistema. A meta da mecânica estatística é relacionar as propriedades macroscópicas com as propriedades microscópicas da matéria.

#### III.2.1 MECÂNICA ESTATÍSTICA CLÁSSICA

##### III.2.1.1 DESCRIÇÃO MECÂNICA DE SISTEMAS TERMODINÂMICOS

A mecânica estatística clássica foi desenvolvida principalmente dos trabalhos de Boltzmann e Gibbs, durante a segunda parte do século dezenove. A mecânica estatística clássica é um assunto profundo e uma forma elegante de tratar o mundo físico. A mecânica clássica é muitas vezes tratada como um caso limite da mecânica quântica.

Na termodinâmica clássica, um sistema contendo uma substância pura em equilíbrio pode ser completamente caracterizado pelas três variáveis independentes:  $E$  (energia),  $V$  (volume) e  $N$  (número de moléculas), esta última geralmente da ordem de  $10^{24}$ . Na mecânica clássica, átomos e moléculas são tratados como partículas clássicas tendo posição e momentum bem definidos. Desta maneira, uma completa descrição do sistema requer imensa minúcia: todas as

coordenadas generalizadas de posição  $q_1(t) \dots q_n(t)$  e momentos generalizados  $p_1(t) \dots p_n(t)$  devem ser considerados. O número de graus de liberdade "n" é  $3N$  para um conjunto de átomos ; para sistemas compostos de moléculas os graus de liberdade internos (rotação e vibração) são também incluídos. Então um sistema termodinâmico simples corresponde a um sistema mecânico de imensa complexidade.<sup>27</sup>

### III.2.1.2 ESPAÇO DE FASES

A representação quasi-geométrica do estado dinâmico de um sistema mecânico é conhecida como *espaço de fases*. O *espaço de fases* para um sistema tendo "n" graus de liberdade é a composição do espaço configuracional n-dimensional e o espaço momentum n-dimensional. O estado instantâneo do sistema é representado por um ponto em seu espaço de fases 2n-dimensional. A trajetória de um ponto no espaço de fases representa o desenvolvimento no tempo do sistema. A representação de um sistema mecânico complexo com  $n \approx 10^{24}$  não introduz dificuldades conceituais apesar da multidimensionalidade do espaço de fases. A trajetória no espaço de fases é determinada pelas 2n equações de Hamilton do movimento:

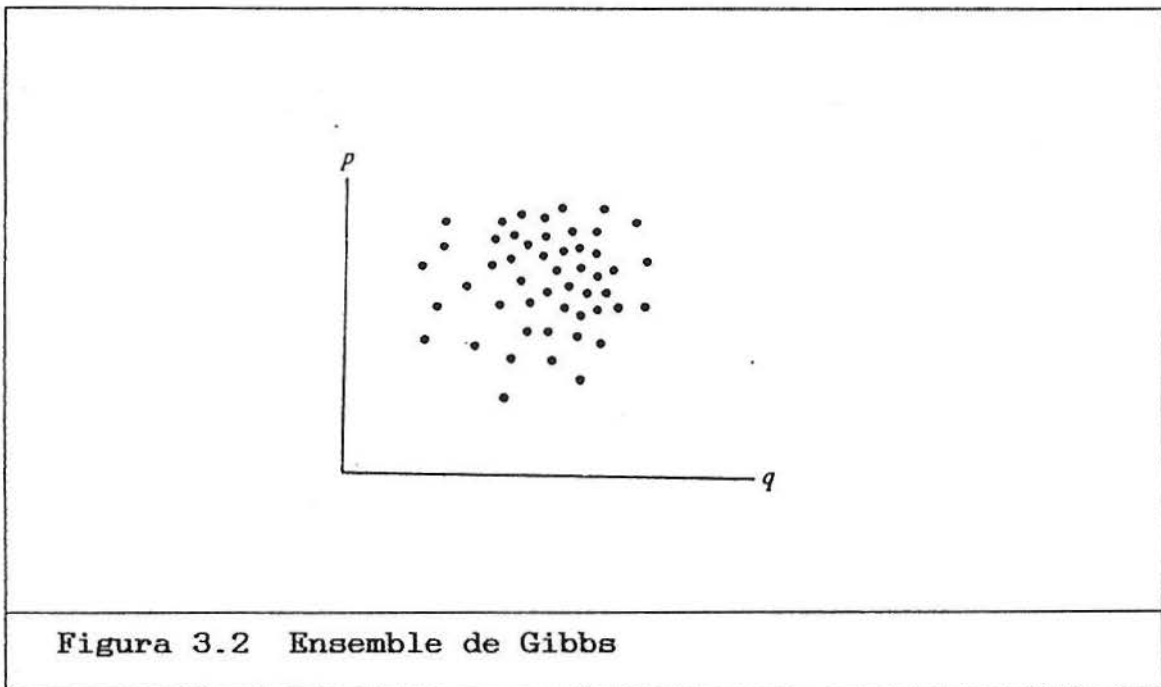
$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad \dot{p}_i = - \frac{\partial H}{\partial q_i}$$

A energia do sistema em termos das variáveis  $q_i$  e  $p_i$ , é o Hamiltoniano  $H$  que desempenha um papel central na dinâmica clássica. Para um sistema conservativo o Hamiltoniano do sistema é dado pelo somatório das energias cinética e potencial:<sup>24</sup>

$$H(q,p) = T_{\text{cinética}}(p_1 \dots p_n) + V_{\text{potencial}}(q_1 \dots q_n)$$

### III.2.1.3 ENSEMBLE

Existe uma infinidade de estados microscópicos que são compatíveis com a especificação macroscópica  $(E, V, N)$  de um sistema termodinâmico. Gibbs denota como *ensemble* um conjunto suficientemente representativo de estados microscópicos, correspondendo a um estado macroscópico específico.<sup>2,4</sup> Em outras palavras, um ensemble pode ser definido como um grande número de subsistemas, cada qual como sendo uma réplica em escala macroscópica de um dado sistema termodinâmico.



Os ensembles são classificados de acordo com as restrições impostas sobre o correspondente sistema termodinâmico. Os três mais importantes tipos de ensemble são: ensemble microcanônico, ensemble canônico e ensemble gran-canônico. Um ensemble microcanônico corresponde a um sistema isolado, que não troca nem matéria nem energia com suas vizinhanças, é

especificado pelas variáveis termodinâmicas E, V e N. Um ensemble canônico corresponde a um sistema fechado isotérmico, que está em contato térmico com suas vizinhanças e pode trocar energia, é especificado pelas variáveis V, N e T. O ensemble gran-canônico corresponde a um sistema aberto isotérmico, que está em contato térmico e material com suas vizinhanças e pode trocar matéria e energia, é especificado pelas variáveis V,  $\mu$  e T.

Para cada membro de um ensemble microcanônico ou canônico, o estado dinâmico microscópico pode ser representado pela trajetória de seus pontos representativos no espaço de fases 2n-dimensional. O ensemble como um todo é então representado no espaço de fases como o movimento da *nuvem de pontos representativos*. As trajetórias no espaço de fases são curvas contínuas, pois nenhuma pode iniciar ou terminar abruptamente. A densidade instantânea de pontos representativos é caracterizada pela função distribuição  $\rho(q_1 \dots q_n, p_1 \dots p_n, t)$ . A função distribuição  $\rho(q, p, t)$  é normalizada:

$$\int \dots \int \rho(q, p, t) \cdot dq_1 \dots dp_n = 1$$

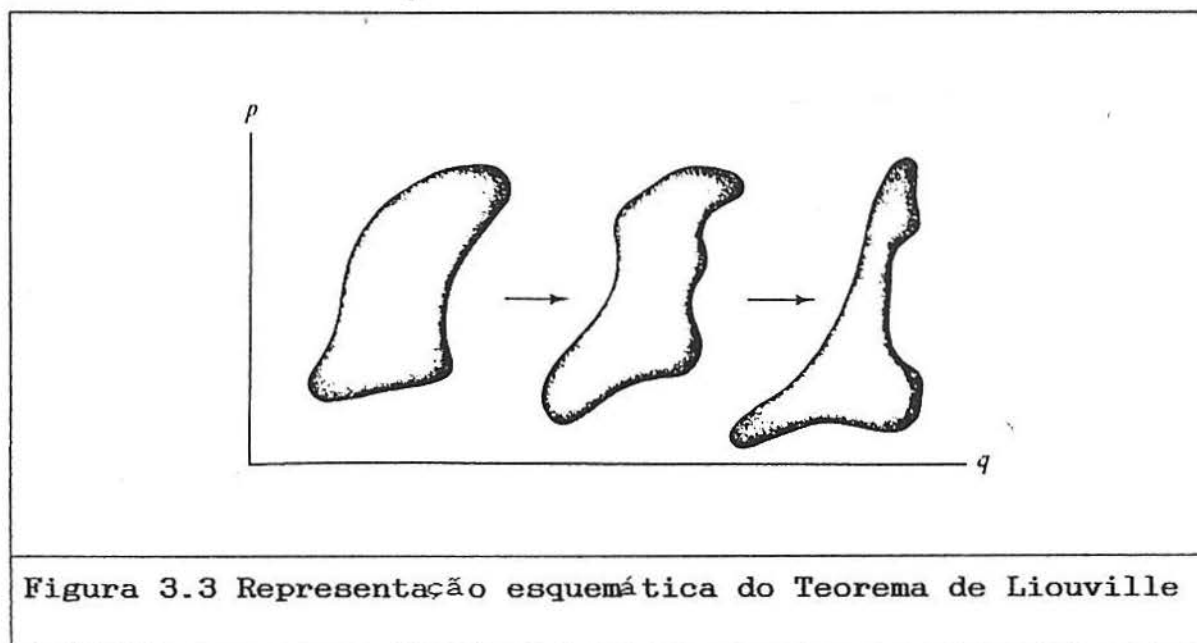
Esta função pode ser interpretada como a probabilidade por unidade de hipervolume de um ponto representativo ser encontrado por um membro do ensemble no ponto de fase  $q_1 \dots q_n, p_1 \dots p_n$  no tempo t.

De acordo com o teorema de Liouville, todas as regiões do espaço de fases através dos quais os pontos representativos podem mover-se, são caracterizados por igual densidade de probabilidade:

$$\frac{d\rho}{dt} = 0 \quad (\text{Teorema de Liouville})$$



Isto significa que nas vizinhanças de um ponto representativo, movendo-se no espaço de fases, a densidade de pontos representativos permanece constante. Portanto, um elemento de hipervolume  $\Delta\tau$  pode, no decorrer do tempo, sofrer deformação na forma, mas não pode sofrer qualquer expansão ou compressão. A figura 3.3 mostra uma representação esquemática do teorema de Liouville.



#### III.2.1.4 POSTULADOS FUNDAMENTAIS DA MECÂNICA ESTATÍSTICA CLÁSSICA

Anterior aos postulados fundamentais da mecânica estatística clássica é a hipótese ergódica de Maxwell e Boltzmann:

"Os pontos representativos de um sistema isolado ( $V$ ,  $N$  e  $E$ ) visitam todos pontos acessíveis no espaço de fases antes de retornar ao seu ponto de partida"



Em outras palavras, um sistema mecânico isolado pode, depois de um tempo suficientemente longo, retornar ao seu estado inicial. Acessibilidade; como referido no postulado se refere ao requerimento de energia constante (sistema isolado):

$$H(q,p) = E$$

A hipótese ergódica em conjunção com o teorema de Liouville resulta nos postulados da mecânica estatística clássica:

POSTULADO 1) Para um sistema isolado, todas as regiões acessíveis no espaço de fases tem a priori igual probabilidade.

POSTULADO 2) A tempos suficientemente longos, a média de qualquer propriedade física observável  $F(q,p)$  é igual à média do ensemble  $\langle F(q,p) \rangle$ .

Estes dois postulados são os fundamentos da mecânica estatística clássica. O segundo postulado segue do fato que cada sistema do ensemble, no curso de um período de tempo suficientemente longo, assume a forma ou o aspecto de qualquer outro membro do ensemble. Então, a média no tempo para um sistema individual é imitada pela média instantânea sobre todo o ensemble. Logo, explícita conexão pode ser estabelecida entre a termodinâmica e as variáveis microscópicas. Então, toda propriedade termodinâmica  $F$  (por exemplo, Pressão, Energia, Entropia, etc) pode ser identificada como a média temporal de alguma variável dinâmica  $\bar{F}(q,p)$ :

$$F = \bar{F}(q,p)$$

A média temporal de uma variável dinâmica é dada por:

$$\bar{F}(q,p) = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} F[q(t),p(t)] \cdot dt$$

onde  $\tau$  representa um tempo suficientemente longo para capacitar uma média significativa da propriedade termodinâmica em consideração.

Por outro lado, a média instantânea do ensemble é definida por:

$$\langle F(q,p) \rangle = \int \dots \int F(q,p) \cdot \rho(q,p,t) \cdot dq_1 \dots dp_n$$

representando o valor médio de  $F(q,p)$  sobre todos os sistemas do ensemble no mesmo instante de tempo.

Então do postulado 2 segue que:

$$\bar{F}(q,p) = \langle F(q,p) \rangle$$

### III.2.1.5 FUNÇÃO DISTRIBUIÇÃO DO ENSEMBLE

Para calcular as propriedades termodinâmicas do sistema macroscópico, de acordo com o segundo postulado, é necessário determinar explicitamente a função distribuição  $\rho(q, p, t)$  para o ensemble apropriado.

Para um sistema termodinâmico em equilíbrio, a função distribuição não apresenta qualquer dependência explícita do tempo. O significado de equilíbrio termodinâmico implica que qualquer variável termodinâmica  $F$  necessita ser independente do tempo; segue então que a função distribuição  $\rho$  é independente do tempo:

$$\rho = \rho(q, p) \quad \text{ou} \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$$

para um sistema em equilíbrio termodinâmico.

A função distribuição para um ensemble canônico, talvez o mais importante resultado da mecânica estatística clássica, é dada por:

$$\rho(q, p) = \frac{e^{-H(q, p)/kT}}{\Omega}$$

onde  $\Omega$  é a integral de fase:

$$\Omega(V, N, T) = \int \dots \int e^{-H(q, p)/kT} \cdot dq_1 \dots dp_n$$

Conhecendo a função distribuição do ensemble, podemos calcular as propriedades termodinâmicas do sistema, como por exemplo a energia interna. Estatisticamente a energia interna é identificada como a média do Hamiltoniano no ensemble:

$$E = \langle H(q,p) \rangle = \int \dots \int H(q,p) \cdot \rho(q,p) \cdot dq_1 \dots dp_n$$

O hamiltoniano para um sistema conservativo é igual à energia total:

$$H(q,p) = T(p) + V(q)$$

### III.2.2 MECÂNICA ESTATÍSTICA QUÂNTICA

Na mecânica clássica, o estado de um sistema dinâmico é completamente especificado pelas  $2n$  variáveis independentes,  $q_1(t) \dots p_n(t)$ , as coordenadas generalizadas e momentum conjugados. A descrição mecânico-quântica de um sistema é baseada numa função de onda  $\Psi(q_1 \dots q_n, t)$  das  $n$  coordenadas generalizadas e do tempo. O comportamento dinâmico de um sistema clássico é governado pela função Hamiltoniano  $H(q,p,t)$  através das equações de Hamilton do movimento. O comportamento dinâmico de um sistema quântico é governado pelo operador Hamiltoniano  $\hat{H}(q, -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}, t)$ .

Para um sistema clássico em que a energia é conservada temos:

$$H(q,p) = E$$

O análogo quântico é a equação de Schrodinger:

$$H \cdot \Psi (q) = E \cdot \Psi (q)$$

que se aplica para o estado estacionário (independente do tempo). A equação de Schrodinger admite  $\Omega_j$  funções próprias  $\Psi_j (q)$  que correspondem ao mesmo valor próprio de energia  $E_j$ . O termo  $\Omega_j$  é chamado degenerescência dos estados mecânico-quânticos disponíveis.

### III.2.2.1 ENSEMBLE QUÂNTICO

A formulação da mecânica estatística quântica está baseada no conceito de ensemble. Um ensemble quântico é uma coleção representativa dos estados microscópicos, cada um representado por uma função de onda  $\Psi_i (q,t)$  e cada qual compatível com um estado macroscópico específico. Os valores selecionados para as muitas variáveis dinâmicas são discretos ao invés de contínuos (caso clássico). Assim, o número de estados microscópicos independentes de cada membro do ensemble são finitos e não infinitos como no caso clássico.

### III.2.2.2 POSTULADOS FUNDAMENTAIS

Os postulados fundamentais da mecânica estatística quântica são:

Postulado 1) Os diferentes estados mecânico-quânticos de um sistema isolado a priori têm igual probabilidade.

Postulado 2) A média temporal (para tempos suficientemente longos) de qualquer propriedade física  $F$  observável é igual a

média do ensemble  $\langle F \rangle$ .

A média do ensemble em mecânica estatística quântica é dada por:

$$\langle F \rangle = \sum_i P_i F_i$$

onde  $P_i$  é a probabilidade do estado  $i$ .

A hipótese ergódica para o caso quântico pode ser enunciada como:

"Sobre um tempo suficientemente longo, um sistema isolado gasta igual quantidade de tempo em cada um dos estados quânticos disponíveis".

Segue do Postulado 2 que para um sistema quântico conservativo (energia constante):

$$F = \bar{F} = \int \psi^* \Gamma \psi \, d\tau$$

onde  $\Gamma$  é o operador Hermitiano representando as variáveis dinâmicas e  $F$  é a propriedade termodinâmica.

### III.2.2.3 DISTRIBUIÇÃO ENSEMBLE CANÔNICO

A lei de distribuição estatística-quântica para um ensemble canônico é obtida analogamente ao caso clássico. Consideramos um supersistema isolado que é constituído de  $N$  membros representativos do ensemble canônico; então determinamos a distribuição mais provável do sistema entre os níveis de energia quântico  $E$ . A lei de distribuição estatística-quântica obtida para um ensemble canônico é:

$$P_i = e^{-\alpha} \cdot e^{-\beta \cdot E_i}$$

Portanto,  $P_i$  representa a probabilidade de um membro do ensemble ocupar um estado com energia  $E_i$ . Esta lei de distribuição é válida para as condições em que a energia e número de partícula são constantes :

$$N = \sum N_i$$

$$E = \sum N_i \cdot E_i$$

onde os níveis de energia permitidos  $E_i$  são determinados pela solução da equação de Schrodinger para o um sistema termodinâmico específico.

Os coeficientes Multiplicadores de Lagrange  $\alpha$  e  $\beta$  estão associados com as restrições de número de partículas e energia constante. Desta maneira, determinando os multiplicadores de Lagrange  $\alpha$  e  $\beta$  obtemos para a lei de distribuição a seguinte expressão:

$$P_i = \frac{e^{-E_i/k.T}}{Q(V,N,T)}$$

onde  $Q(V,N,T)$  é a chamada função de partição e tem a seguinte forma:

$$Q(V,N,T) = \sum_{i(\text{estados})} e^{-E_i/k.T}$$

É importante salientar que o somatório se refere aos estados quânticos e não sobre os níveis de energia permitidos. Os dois não são equivalentes por causa da degenerescência. A função de partição pode também ser expressa como o somatório referido aos

níveis de energia:

$$Q(V,N,T) = \sum_{j(\text{níveis})} \Omega_j \cdot e^{-E_j/K.T}$$

onde  $\Omega_j$  representa a degenerescência do  $j$ ésimo nível de energia.

### III.2.2.5 ENERGIA E ENTROPIA

Conhecendo-se a função distribuição podemos assim determinar os análogos estatístico quânticos da energia e entropia. E baseados nestas podemos subsequentemente identificar as outras funções termodinâmicas. A energia interna de um sistema termodinâmico, de acordo com o segundo postulado, pode ser igualada à média do ensemble:

$$E = \langle E \rangle = \sum_i E_i \cdot P_i = \frac{\sum_i E_i \cdot e^{-E_i/K.T}}{Q}$$

partindo-se desta expressão chega-se a uma representação estatística formal para a energia interna:

$$E = - \left[ \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right]_{V,N}$$

Quando um sistema termodinâmico sofre algum processo, as restrições  $(V,N,T)$ , definindo o correspondente ensemble canônico, são alteradas. Durante um processo reversível em um sistema termodinâmico fechado, a variação em energia é dada por:



$$dE = \sum_i E_i \cdot dP_i + \sum_i P_i \cdot dE_i$$

A primeira parcela representa a redistribuição dos sistemas no ensemble entre os níveis fixados de energia  $E$ . Este processo pode ser caracterizado como estatístico. A segunda parcela representa uma perturbação dos grupos de valores próprios de energia, mas sem mudar a distribuição populacional das partículas. O processo pode ser caracterizado como mecânico. De acordo com os conceitos cinético-moleculares, as duas partes são interpretadas como o calor reversível e o trabalho reversível respectivamente:

$$dq = \sum E_i \cdot dP_i \quad ; \quad dw = \sum P_i \cdot dE_i$$

Fazendo-se algumas substituições chega-se à seguinte expressão para o calor reversível:

$$dq = -\frac{1}{\beta} \cdot d \sum P_i \cdot d \ln P_i$$

Esta equação pode ser considerada o análogo estatístico da segunda lei da termodinâmica, a qual postula a existência de um fator integrante para o elemento calor em processos reversíveis.

A expressão para a entropia pode ser obtida partindo-se da sua própria definição  $dq = T \cdot dS$  :

$$S = - K \sum_i P_i \cdot \ln P_i \quad \text{ou} \quad S = K \ln \Omega$$

pois  $P_i = 1/\Omega$  ; onde  $\Omega(V,N,E)$  representa a degenerescência quântica do sistema termodinâmico caracterizado pelas variáveis  $V,N,E$ . A expressão obtida acima formaliza a relação entre entropia e probabilidade. É conhecida como a fórmula de Boltzmann para entropia e implica que, quanto maior o número de estados quânticos disponíveis para um sistema, maior vai ser sua entropia. Esta relação também indica que o equilíbrio termodinâmico para um sistema isolado corresponde a uma situação em que a entropia é máxima. Assim como coloca Boltzmann, a entropia é uma medida da desordem do sistema concluindo-se que a lei de aumento da entropia é simplesmente a lei de aumento da desorganização do sistema. Esta observação pode ser usada como uma ferramenta adicional para analisar processos que se aproximam do equilíbrio. Portanto, um alto grau de previsibilidade ou organização implica uma baixa entropia.

As leis físicas fundamentais que regem a dinâmica clássica e quântica são simétricas em relação ao tempo, isto é, tanto as equações de Hamilton como a equação de Schrodinger são invariantes em respeito à substituição  $t \rightarrow -t$ , assim elas descrevem fenômenos reversíveis. Portanto, as leis da dinâmica são estritamente deterministas e descrevem somente as propriedades dos sistemas que atingiram o equilíbrio.

### III.2.2.5 ASPECTOS TERMODINÂMICOS DO PROCESSAMENTO DE INFORMAÇÃO E VIDA.

Como uma importante contribuição do estudo de estados de não-equilíbrio, podemos citar a relação entre entropia e evolução de informações e condições para existência de vida.

Seres vivos são sistemas termodinâmicos abertos que permanentemente trocam matéria, energia, entropia e informações com suas vizinhanças.<sup>29</sup> Todos estes processos de troca são conjuntamente conectados: a troca de matéria bem como o processos de informação entre sistemas estão sempre conectados com a transferência de energia e entropia. Do ponto de vista físico, informação denota uma quantidade que é trocada entre uma fonte e um receptor e que reduz a incerteza sobre o estado do sistema. Em um sistema isolado em equilíbrio, a entropia é máxima e esta exclui a transferência de informação. Decréscimo em incerteza é necessariamente conectado a desvios do equilíbrio. Assim, processamento de informação requer condições de não-equilíbrio e, em geral, esta é possível somente sob condições de uma permanente exportação de entropia para suas vizinhanças. Concluimos assim que vida é ligada a situações de não-equilíbrio e é certamente impossível no equilíbrio termodinâmico.

### III.3 TERMODINÂMICA DE NÃO EQUILÍBRIO LINEAR

A grande importância da termodinâmica macroscópica é que ela fornece uma descrição reduzida e uma linguagem simplificada para descrever sistemas macroscópicos. A termodinâmica clássica concentra-se nas propriedades do sistema que tenham alcançado equilíbrio termodinâmico.

A termodinâmica de processos irreversíveis cresceu rapidamente nas últimas décadas e se deve ao fato que ela tornou possível a aplicação de métodos macroscópicos para sistemas fora do equilíbrio, embora limitada para regiões próximas ao equilíbrio.

A termodinâmica de processos irreversíveis pode ser convenientemente subdividida em duas partes: termodinâmica de não-equilíbrio linear e a termodinâmica de não-equilíbrio não linear.

A termodinâmica de não-equilíbrio linear aplica-se a sistemas termodinâmicos próximos ao equilíbrio. A região linear é caracterizada por leis fenomenológicas lineares e coeficientes de transporte constantes. Este ramo da termodinâmica de processos irreversíveis é atualmente um assunto clássico. Seu precursor foi Lars Onsager, e grandes contribuições para a termodinâmica de não-equilíbrio foram as relações que levam seu nome, "relações recíprocas de Onsager", e também os chamados "princípios de Onsager da reversibilidade microscópica". Alguns autores propõem chamar os princípios de Onsager a quarta lei da termodinâmica.<sup>2º</sup>

A termodinâmica de não-equilíbrio não linear trata de sistemas termodinâmicos distantes do equilíbrio.

### III.3.1 FORMULAÇÃO LOCAL DA SEGUNDA LEI DA TERMODINÂMICA

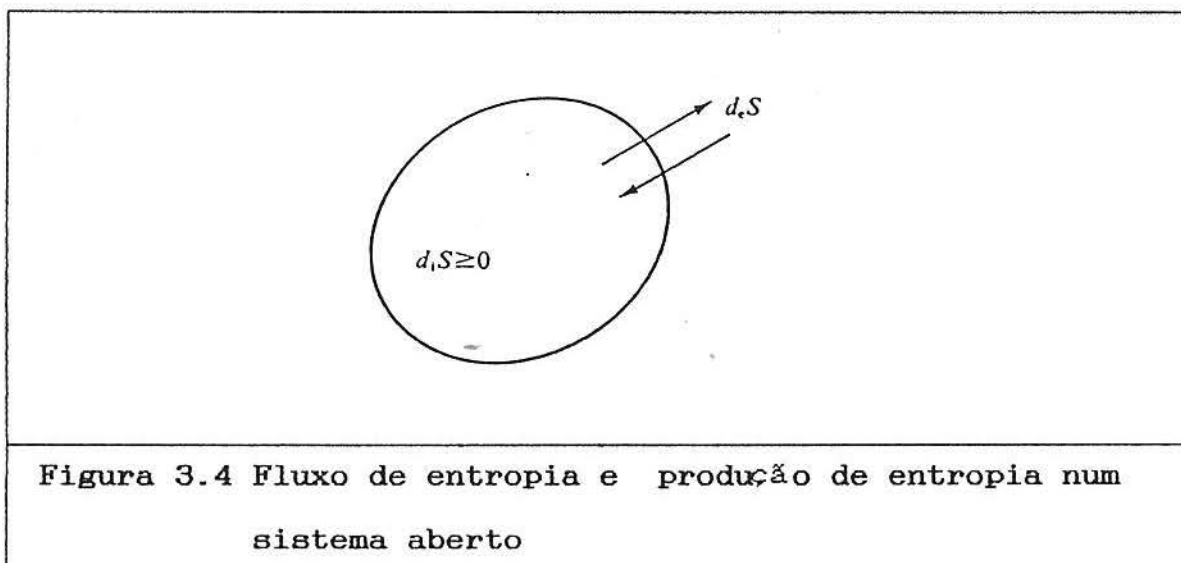
A formulação fenomenológica do segundo princípio da termodinâmica postula a existência de uma função de estado  $S$ , chamada entropia (do grego  $\epsilon\nu\tau\rho\omega\pi\eta$  significando *evolução*) que possui as seguintes propriedades:

(a) a entropia do sistema é uma propriedade extensiva. Se o sistema consiste de várias partes, a entropia total é igual à soma das entropias de cada parte.

(b) a variação de entropia pode ser desdobrada em duas partes: a produção de entropia  $d_i S$ , devida a mudanças no interior do sistema, e o fluxo de entropia  $d_e S$  devido a interações com o exterior.<sup>30</sup>

$$dS = d_i S + d_e S$$

A figura 3.4 representa um sistema aberto, no qual podemos decompor a variação de entropia na soma de duas contribuições:



O fluxo de entropia  $d_e S$ , devido as trocas com o exterior pode ser positivo, negativo ou zero dependendo do tipo de sistema considerado:

$$d_e S \begin{matrix} > \\ < \end{matrix} 0 \quad (\text{Sistema aberto ou fechado})$$

$$d_e S = 0 \quad (\text{sistema isolado})$$

A produção de entropia  $d_i S$  devida a processos irreversíveis internos ao sistema não pode ser negativa:

$$d_i S \geq 0$$

O primeiro objetivo do conceito de entropia é introduzir uma clara distinção entre dois tipos de processos: reversíveis e irreversíveis. A produção de entropia  $d_i S$  é zero quando o sistema sofre mudanças reversíveis, mas sempre é positivo se o sistema está sujeito a processos irreversíveis. Assim, podemos escrever para a produção de entropia:

$$d_i S = 0 \quad (\text{processos reversíveis})$$

$$d_i S > 0 \quad (\text{processos irreversíveis})$$

Para um sistema isolado, o fluxo de entropia  $d_e S$  é por definição igual a zero e sob estas condições obtemos a formulação clássica da segunda lei:

$$dS = d_i S \geq 0 \quad (\text{sistema isolado})$$

Esta relação é equivalente ao relato clássico em que a entropia nunca pode diminuir, significando que em sistemas isolados o comportamento da função entropia fornece um critério que é capaz de detectar a presença de processos irreversíveis.

Um sistema fechado pode trocar energia mas não matéria com suas vizinhanças. Um simples caso particular é aquele de um sistema fechado a uma temperatura uniforme  $T$ , onde temos a seguinte expressão para o fluxo de entropia:

$$d_e S = \frac{dq}{T}$$

Ou seja o fluxo de entropia é simplesmente dado pela razão entre o fluxo de calor e a temperatura. Podemos analisar dois casos:

\*) Se não ocorre processos irreversíveis internos ao sistema, temos simplesmente:

$$dS = d_e S = \frac{dq}{T} \quad ; \quad d_i S = 0$$

\*\*\*) Na presença de processos irreversíveis obtemos a clássica desigualdade de Carnot-Clausius:

$$d_i S = -dS - \frac{dq}{T} \geq 0$$

Para sistemas fechados, as variações da energia livre de Helmholtz ( $A = E - T.S$ ) e de Gibbs ( $G = A + P.V$ ) decrescem quando mudanças irreversíveis ocorrem, mas as funções energia livre de Helmholtz e de Gibbs existem somente para um número muito limitado de transformações (mudanças a  $T$  e  $V$  ou  $T$  e  $P$  constantes respectivamente). O único "critério geral" de irreversibilidade é dado pela expressão da produção de entropia  $d_i S$ .

### III.3.2 EQUAÇÃO DE BALANÇO PARA A ENTROPIA

O campo da termodinâmica de não-equilíbrio fornece um suporte geral para a descrição macroscópica de processos irreversíveis. A termodinâmica irreversível linear trata as variáveis de estado como funções contínuas das coordenadas de espaço e do tempo. Podemos assim formular as equações básicas da teoria de tal maneira que contenham quantidades referentes a um único ponto no espaço e no tempo, ou seja, na forma de equações locais. Na termodinâmica de equilíbrio uma formulação local não é necessária, pois as variáveis de estado são usualmente independentes das coordenadas de espaço.

A termodinâmica de não-equilíbrio é baseada na equação de balanço para a entropia<sup>11</sup>:

$$dS = d_i S + d_e S$$

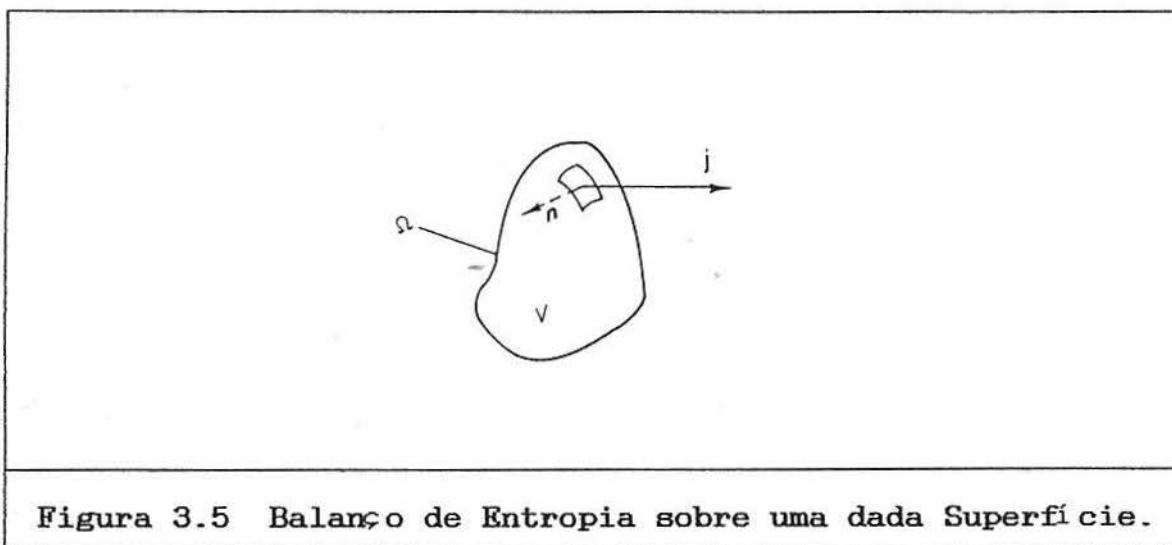


Podemos escrever a equação anterior numa forma que é mais apropriada para descrever sistemas nos quais as propriedades extensivas são funções contínuas do espaço de coordenadas, ou seja, para sistemas que sofrem processos irreversíveis:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_i S}{dt} + \frac{d_e S}{dt}$$

Para fazermos a transformação de equilíbrio para não-equilíbrio necessitamos calcular a produção de entropia de cada processo físico em particular.<sup>31</sup>

O primeiro termo do lado direito da equação acima corresponde à produção de entropia por unidade de tempo no interior do volume  $V$ , devido a processos irreversíveis que ocorrem no interior do sistema. O segundo termo corresponde ao fluxo de entropia através da superfície  $\Omega$ . A figura 3.5 representa a superfície sobre a qual se faz o balanço de entropia:



De acordo com a forma geral da equação de balanço, podemos escrever a seguinte expressão para a produção de entropia por unidade de tempo:

$$\frac{d_i S}{dt} = \int_v \sigma [S] \cdot dV \geq 0$$

onde  $\sigma [S]$  denota a fonte de entropia, que é a produção de entropia por unidade de tempo e volume. Temos igualmente que:

$$\sigma [S] \geq 0$$

Da mesma maneira para o fluxo de entropia, de acordo com a equação de balanço, temos:

$$\frac{d_e S}{dt} = \int_{\Omega} J_n [S] \cdot d\Omega$$

onde  $J_n$  é a componente do fluxo de entropia projetada ao longo da normal interna à superfície  $\Omega$ .

Temos assim a chamada equação de balanço para a variável extensiva  $S$  :

$$\frac{dS}{dt} = \int_v \sigma [S] \cdot dV + \int_{\Omega} J_n [S] \cdot d\Omega$$

Para determinarmos a produção de entropia  $d_i S/dt$  devemos considerar que a entropia próxima ao equilíbrio, ou nas vizinhanças do equilíbrio, depende das mesmas variáveis  $E, V$  e  $N_i$  que atuam no equilíbrio. Em outras palavras, na região próxima ao equilíbrio se considera o *princípio de equilíbrio local* e também a expressão de Gibbs para a entropia. Partindo-se desta última, chega-se à expressão generalizada para a produção de entropia. O postulado de equilíbrio local é enunciado como:

"Embora um sistema termodinâmico como um todo não possa estar em equilíbrio, existem internamente pequenos elementos de volume que estão em equilíbrio local e que podem ser descritos por funções de estado que regem o estado de equilíbrio da termodinâmica clássica"

### III.3.3 ANÁLISE DA PRODUÇÃO DE ENTROPIA

Agora podemos apresentar a estrutura da fonte de entropia: ela é formada pela soma de contribuições que correspondem ao transporte de calor, matéria e momentum, bem como, em alguns casos, contribuições devidas às reações químicas. Cada uma destas contribuições é uma forma bilinear que contém dois tipos de fatores: as forças generalizadas  $X_j$  e os fluxos generalizados  $J_j$ .

As forças generalizadas são tratadas como causas de processos em não-equilíbrio e os fluxos generalizados são tratados como os efeitos das forças generalizadas.<sup>2.º</sup> A separação intuitiva de força e fluxo é baseada no conceito de causa e efeito. Assim podemos escrever para a fonte de entropia (produção de entropia local):

$$\sigma[S] = \sum X_j \cdot J_j \geq 0$$

e para produção de entropia do sistema total:

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_v \sum_j X_j \cdot J_j \geq 0$$

Podemos concluir desta equação que a produção de entropia descreve a dissipação de processos irreversíveis internos ao sistema.

No equilíbrio termodinâmico, temos os fluxos generalizados  $J_i$  e as forças generalizadas  $X_i$  iguais a zero, para todos os processos irreversíveis simultaneamente:

$$J_i = 0 \quad ; \quad X_i = 0 \quad \Rightarrow$$

$$\frac{d_i S}{dt} = 0 \quad (\text{equilíbrio})$$

Desta maneira é natural supor ao menos para as regiões próximas ao equilíbrio, a existência de relações homogêneas lineares entre o fluxo generalizado e a força generalizada. Como importantes exemplos destas relações podemos citar as leis empíricas: a lei de Fourier para a condução de calor, na qual o fluxo de calor é proporcional ao gradiente de Temperatura; a lei de Fick para a difusão, na qual o fluxo de difusão é proporcional ao gradiente de concentração.

Leis lineares deste tipo são chamadas de *relações fenomenológicas*. Elas podem ser escritas genericamente como:

$$J_i = \sum L_{ij} \cdot X_j \quad \text{ou} \quad X_i = \sum k_{ij} \cdot j_j$$

Os coeficientes  $L_{ij}$  e  $k_{ij}$  são chamados genericamente de *coeficientes fenomenológicos*. Os coeficientes  $L_{ij}$  ( $i=j$ ) são ditos coeficientes próprios e os coeficientes  $L_{ij}$  ( $i \neq j$ ) são chamados de coeficientes mutuais, estes últimos descrevem a interferência entre os processos irreversíveis  $i$  e  $j$ .

Nesta região próxima ao equilíbrio, onde são válidas as relações lineares, a termodinâmica de não-equilíbrio é chamada termodinâmica linear de processos irreversíveis.

A termodinâmica linear de processos irreversíveis é dominada por dois resultados importantes: o primeiro são as relações recíprocas de Onsager (Lars Onsager, 1931), e o segundo é o teorema da mínima produção de entropia (Prigogine, 1945).

### III.3.3 RELAÇÕES RECÍPROCAS DE ONSAGER

As relações do movimento, que regem o mundo microfísico, para moléculas individuais de um sistema são invariantes com respeito à inversão do tempo  $t \Rightarrow -t$ , isto significa que, quando o sinal do tempo é invertido, todas as moléculas atravessam seus caminhos na direção oposta. O fato de -a direção do movimento molecular poder ser invertida teoricamente é a essência do princípio da reversibilidade microscópica que frisa a validade estatística das relações de Onsager. De um ponto de vista fenomenológico, as relações recíprocas de Onsager são dadas por:<sup>37,38</sup>

$$L_{ij} = L_{ji}$$

significando que quando o fluxo  $J_i$ , relacionado ao processo  $i$ , é influenciado pela força  $X_j$  do processo irreversível  $j$ , então o fluxo  $J_j$  é também influenciado pela força  $X_i$  através do mesmo coeficiente  $L_{ij}$ . Estas relações podem ser genericamente escritas como:

$$J_i = L_{ii} \cdot X_i + L_{ij} \cdot X_j$$

$$J_j = L_{ji} \cdot X_i + L_{jj} \cdot X_j$$

Esta é a primeira propriedade importante dos sistemas em não-equilíbrio na região linear, pois descreve a interferência entre dois processos irreversíveis.

A importância das relações de Onsager reside na sua generalidade. Sua validade mostra, pela primeira vez, que a termodinâmica de não-equilíbrio linear leva, assim como a termodinâmica de equilíbrio, a resultados gerais independentes de qualquer modelo molecular específico. A descoberta das relações recíprocas pode ser considerada como sendo um marco na história da termodinâmica. Como exemplo da aplicação do teorema de Onsager podemos citar a condução de calor em cristais (lei de Fourier para condução de calor), onde as relações recíprocas implicam que o tensor condutividade térmica necessita ser simétrico:

$$- \lambda_{ij} = \lambda_{ji}$$

o qual concorda com os dados experimentais.

A segunda importante propriedade dos sistemas em não-equilíbrio linear é o teorema da mínima produção de entropia. Este teorema expressa que, quando dadas condições de contorno impedem o sistema de alcançar o equilíbrio termodinâmico (produção de entropia zero), o sistema se encaminha para um estado de *mínima dissipação*.

Um sistema em estado estacionário, o qual se encontra próximo ao estado de equilíbrio, pode ser caracterizado pelo princípio de que sua produção de entropia tem um valor mínimo neste estado.

No caso de um estado estacionário em não-equilíbrio, temos a seguinte expressão para o teorema da mínima produção de entropia:

$$\frac{1}{2} - \frac{\partial}{\partial X_m} \cdot \left( \frac{d_i S}{dt} \right) = J_m$$

Para o caso extremo  $J_m = 0$  (transporte de massa nulo) temos:

$$-\frac{\partial}{\partial X_m} \cdot \left( \frac{d_i S}{dt} \right) = 0$$

Este teorema é válido somente nas vizinhanças do equilíbrio.

Após terem sido introduzidos os conceitos básicos da termodinâmica de não-equilíbrio linear, pode-se agora determinar quais os fatores responsáveis pela Produção de Entropia em nosso sistema de estudo. Para este fim, deve-se levar em conta a natureza do comportamento viscoelástico linear.

### III.3.5 A NATUREZA DO COMPORTAMENTO VISCOELÁSTICO LINEAR

Os polímeros são exemplos de materiais viscoelásticos, os quais possuem características intermediárias entre um sólido elástico e um fluido viscoso. Os materiais viscoelásticos possuem tanto a capacidade de armazenar energia como de dissipá-la.<sup>4</sup>

A relação entre *tensão* e *deformação* é em geral descrita por uma *equação constitutiva* ou *equação de estado reológica*, que é válida na região onde o comportamento viscoelástico é linear, isto é, na região de pequenas deformações.<sup>18</sup> As equações constitutivas descrevem de maneira fenomenológica as propriedades de um sistema particular em estudo.

Um dos modelos que melhor descreve o comportamento viscoelástico dos materiais é chamado de corpo de Voigt (Kelvin), no qual temos uma componente (mola) representando o efeito elástico e o outro componente (pistão) representando o efeito viscoso. A união dos dois componentes em paralelo formam um sistema que pode ser descrito pela seguinte equação reológica:

$$\sigma = G \cdot \epsilon + \eta \cdot \frac{d\epsilon}{dt}$$



A teoria da viscoelasticidade é baseada na termodinâmica de processos irreversíveis em meios contínuos. Partindo-se das equações reológicas para corpos viscoelásticos e das equações de balanço para a energia e entropia em meios contínuos, podemos, através da termodinâmica de processos irreversíveis, relacionar explicitamente a produção de entropia por unidade de tempo e por unidade de volume  $\sigma[S]$  com as forças generalizadas ( $X_j$ ) e os fluxos generalizados ( $J_j$ ), bem como determinar os coeficientes fenomenológicos.

Seguindo-se esta sistemática e considerando-se que a única fonte de energia é o trabalho Newtoniano feito pelas forças externas podemos escrever a seguinte expressão para a produção de entropia por unidade de tempo e volume para o nosso sistema em estudo:<sup>32-36</sup>

$$\sigma[S] = T^{-1} \cdot (-T^{-1} \cdot J^{(q)} \cdot \text{grad } T - \sum P^{(v)} \cdot d\epsilon/dt)$$

onde  $J^{(q)}$  é o fluxo de calor

$P^{(v)}$  é o tensor pressão viscoso

A equação anterior pode ser genericamente escrita como:

$$\sigma[S] = \sum X_i \cdot J_i \geq 0$$

Assim, vemos que a produção de entropia, para materiais viscoelásticos submetidos a uma tensão mecânica é devida à condução de calor (energia dissipada) e ao fluxo viscoso (deformação permanente).

Da relação anterior tiramos as seguintes equações fenomenológicas lineares:

$$P^{(v)} = -\eta \cdot d\varepsilon/dt$$

$$J^{(q)} = -\lambda \cdot \text{grad } T$$

As equações anteriores podem ser genericamente escritas como:

$$X_i = \sum K_{ij} \cdot J_j$$

$$J_i = \sum L_{ij} \cdot X_j$$

Onde os coeficientes fenomenológicos são identificados respectivamente como  $\eta$  (coef. de viscosidade) e  $\lambda$  (coef. de condução de calor).

#### IV. EFEITO DE MEMÓRIA

O primeiro a relatar o fenômeno "memória de forma" em materiais foi Olander na década de 30, para descrever o comportamento de ligas de Au-Cd que, após serem deformadas retornam à sua forma original quando levemente aquecidas.<sup>1</sup>

Os materiais metálicos, quando deformados em geral só voltam à forma original se sofrerem deformações contrárias. Mas há uma exceção, as chamadas "ligas com memória de forma", as quais são capazes de recuperar suas dimensões originais por meio de um aquecimento moderado, sem necessidade de aplicação de força. Assim, se um arame de liga com memória inicialmente retilíneo é dobrado na forma de um anel, recobra a forma anterior quando aquecido de uns poucos graus.<sup>2,40,42</sup>

Posteriormente na década de 50, o mesmo efeito de memória foi observado em ligas de In-Tl por Burkart e Read e nas ligas de Cu-Zn por Bever, as quais apresentavam potencial emprego em engenharia.<sup>41</sup> Mas foi apenas na década de 60 que o efeito despertou grande interesse, quando foi observado em ligas de Ni-Ti por Buehler e Wiley, nos laboratórios da Marinha Americana. Isto porque, além do efeito se apresentar de maneira espetacular nestas ligas, o material tem excelentes propriedades mecânicas, alta resistência à corrosão, densidade entre a do titânio e a do aço e propriedades paramagnéticas. Para demonstrar o efeito de memória a seus colegas de laboratório, Buehler curvou uma tira retilínea da liga de Ni-Ti e aqueceu-a com um isqueiro para observar a mudança de forma. A tira voltou à sua forma original retilínea, despertando grande interesse de seus colaboradores e o fenômeno

foi denotado como raro. Assim, o termo memória de forma foi correntemente utilizado por este grupo de pesquisa para denominar este efeito.

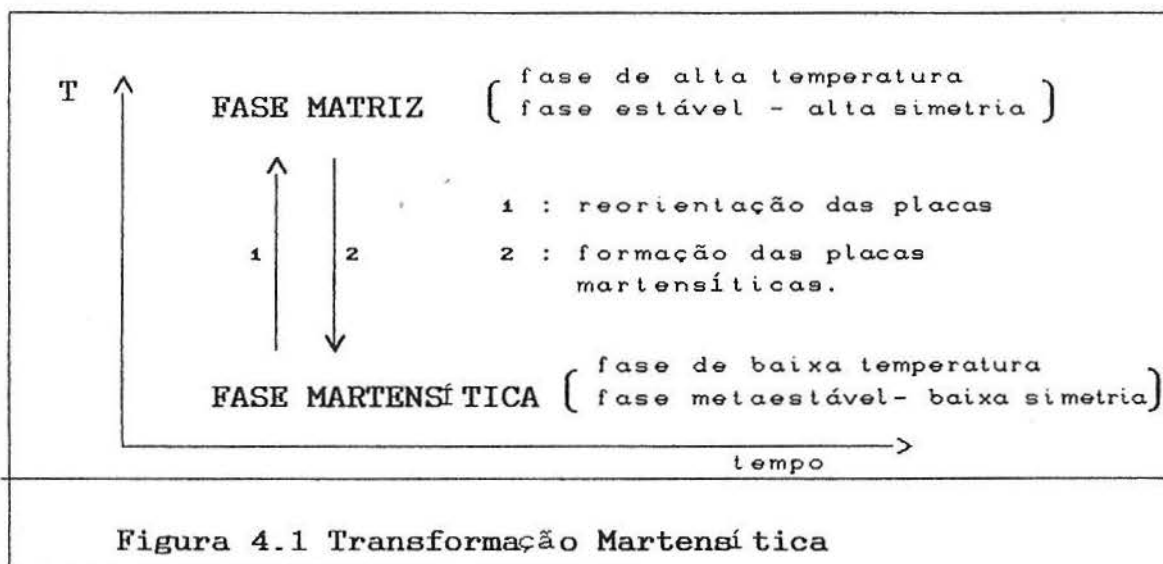
A partir de então, um grande número de pesquisas foi realizado com o objetivo de compreender os mecanismos que governam o efeito e buscar aplicações tecnológicas para ele.

As pesquisas mostraram que uma grande variedade de ligas, produzidas geralmente pela combinação de metais de transição e metais preciosos, apresentam o efeito memória. A faixa de temperatura em que o efeito ocorre e sua intensidade variam conforme a liga e dependem fortemente de sua composição química. As mais estudadas são, além das de Ni-Ti, aquelas à base de cobre, manganês e de ferro. Por um simples ajuste de sua composição pode-se obter materiais com efeito memória, capazes de recuperar as mais diversificadas formas se elevados às mais diferentes temperaturas, desde as próximas a do nitrogênio líquido ( $-196^{\circ}\text{C}$ ) até a temperaturas próximas a  $300^{\circ}\text{C}$ .

Em todas elas o efeito de memória está associado à ocorrência de um tipo especial de transformação de fase no estado sólido, a chamada transformação martensítica, que promove um rearranjo da estrutura cristalina durante o resfriamento ou quando submetido a uma tensão mecânica.

A fase de alta temperatura, denominada matriz, transforma-se em martensítica pelo crescimento de placas com diferentes orientações cristalográficas<sup>a</sup>. Estas placas de martensita se formam num arranjo que tende a minimizar a deformação introduzida na matriz pela transformação adifusional da estrutura cristalina, gerando os chamados grupos de auto-acomodação e uma microestrutura típica da martensita em materiais que apresentam memória de forma.

Assim, ao ser deformado numa temperatura em que a matriz é a fase estável, o material se transforma em martensita e esta, ao ser aquecida posteriormente, reverte à fase matriz, anulando-se a deformação antes induzida. Na figura 4.1 apresentamos uma representação esquemática da transformação martensítica.



A transformação reversa ocorre, porque a simetria da fase matriz é superior à da martensítica. Assim, enquanto um monocristal da fase matriz pode transformar-se em placas com diferentes orientações cristalográficas, na transformação reversa todas essas placas só podem transformar-se no mesmo monocristal. Em outras palavras, a baixa simetria da fase martensítica limita o caminho da transformação reversa, fazendo com que o efeito de memória ocorra.

A transformação martensítica pode ser induzida tanto pelo abaixamento de temperatura, quanto pela aplicação de um esforço mecânico. É nesta equivalência entre tensão mecânica e temperatura, como variáveis, que reside a base do efeito de memória, pois a energia livre da transformação de fase

(martensítica) depende não somente da variação da temperatura e composição, mas também da tensão mecânica.<sup>43-44</sup>

Uma grande variedade de aplicações tecnológicas tem sido proposta para as ligas com memória. As primeiras utilizações propostas voltaram-se para a indústria aeroespacial, como antenas hemisféricas para satélites, que pudessem ser lançadas no espaço numa forma que ocupassem pequeno volume, mas fossem capazes de inflar sob a ação do calor do sol. Outra aplicação, que já está sendo explorada comercialmente, é a realização de conexões sem solda. O princípio de funcionamento dessa aplicação é simples. Uma luva de liga com memória, de diâmetro interno ligeiramente inferior ao dos tubos a serem conectados, é alargada mecanicamente na temperatura do nitrogênio líquido, e inserida ao redor da junta; com a elevação da temperatura, a luva se contrai, completando a conexão. O emprego de ligas com memória em conexões desta natureza apresenta consideráveis vantagens sobre a soldagem convencional, uma vez que não envolve o aquecimento da peça e a criação de uma zona afetada pelo calor. Podemos destacar o emprego do efeito de memória na medicina, em sensores térmicos e elétricos e muitas outras áreas.<sup>3,40</sup>

A alta elasticidade de materiais elastoméricos é certamente a sua mais importante característica. Este fato vem em contraste com o comportamento de sólidos cristalinos e materiais vítreos que normalmente não podem ser estendidos mais que uma pequena fração do seu comprimento original sem sofrer fratura. Um elastômero ao ser estendido algumas vezes de seu comprimento original, pode retornar ao seu estado inicial quando removido o trabalho de alongação, exibindo pequena ou nenhuma deformação permanente como

resultado desta extensão.<sup>19,47</sup> Estas observações têm caracterizado os elastômeros como materiais que apresentam "memória estrutural". Este fato também vem em contraste com o comportamento de materiais dúcteis como os metais, que podem sofrer grandes deformações sem fraturar, mas não retornam a seu comprimento original após a remoção da deformação. A resposta elástica dos elastômeros tem sido objeto de grandes estudos por parte dos pesquisadores por causa de sua grande importância tecnológica, bem como de seu intrínseco interesse científico. A expressão geral "memória" foi empregada posteriormente na literatura para descrever o comportamento de materiais poliméricos sob diferentes condições experimentais, com significados mais abrangentes. A seguir apresentamos alguns trabalhos que reportam o efeito de memória em polímeros.

Quando longas cadeias poliméricas ramificadas são continuamente cisalhadas, apreciáveis mudanças ocorrem em suas propriedades viscoelásticas, apesar de nenhuma variação ocorrer em seus parâmetros primários como o peso molecular e distribuição de peso molecular durante o processo de cisalhamento.<sup>45</sup> Este comportamento viscoelástico anômalo dos polímeros ramificados foi atribuído por Rokudai na década de 70 como sendo devido ao efeito de memória destes materiais. Ele observou que longas cadeias poliméricas ramificadas de polietileno de baixa densidade são capazes de memorizar o trabalho de cisalhamento (história de cisalhamento), pois a densidade de entrelaçamentos é gradualmente reduzida pelo contínuo cisalhamento.<sup>5</sup> Os efeitos de "memória de cisalhamento" desempenham um importante papel no processamento de longas cadeias poliméricas ramificadas, pois a processabilidade do



material polimérico reflete suas propriedades viscoelásticas.

A influência da história orientacional sobre a cristalização dos polímeros fundidos Nylon 6 e Nylon 6,6 foi estudada por Khanna e Reimschuessel utilizando a técnica de Análise Térmica Diferencial de Varredura (DSC).<sup>6</sup> Os autores mostraram que polímeros com forças intermoleculares fortes, como por exemplo as pontes de hidrogênio no Nylon 6 e Nylon 6,6, apresentam "memória orientacional" ao serem estirados, mesmo a temperaturas acima de sua temperatura de fusão de equilíbrio. As interações intermoleculares preservam os sítios de nucleação criados sob orientação e desta maneira aumentam a temperatura de cristalização. Nos polímeros onde as interações são menos pronunciadas como no polietileno, polietilenotereftalato e politetrafluoretileno, a orientação não tem efeito sobre a temperatura de cristalização. Os autores sugerem que a intensidade com que o efeito de "memória orientacional" afeta a temperatura de cristalização depende basicamente da estrutura do polímero.

O comportamento de memória da relaxação estrutural de um poliuretano (Solithane 113) e polipropileno vítreo, por perturbação de pressão e temperatura foi relatado por Pae<sup>7</sup> e Min<sup>46</sup>. O módulo de Young, obtido das curvas de tensão e deformação, foi usado como parâmetro para monitorar este efeito. O material vítreo perturbado por pressão ou temperatura apresenta inicialmente um módulo de Young maior que o do material não perturbado (estado controle), seguido por um gradual decréscimo com o tempo de envelhecimento. A longos tempos de envelhecimento todas curvas de relaxação tendem para a do material não



perturbado, ou seja, o material apresenta um comportamento de "memória da relaxação estrutural".

Mais recentemente na década de 90, Lima e Samios relataram o efeito de "memória termomecânica" em amostras comerciais de Polietileno e Polipropileno em estado de não equilíbrio termodinâmico. <sup>8-10</sup> Eles observaram que, quando estes materiais eram submetidos a forças de compressão bem definidas e posteriormente submetidos a ciclos de aquecimento e resfriamento, utilizando as técnicas de TMA e DSC, os materiais lembravam-se perfeitamente da temperatura máxima alcançada no ciclo anterior. Este efeito foi evidenciado por uma mudança brusca no coeficiente de expansão térmica do material e na capacidade calorífica, quando este atinge a temperatura máxima alcançada no ciclo anterior. Assim, a expressão "memória termomecânica" foi empregada pelos autores para descrever este efeito singular.

Dando prosseguimento aos trabalhos pioneiros nesta área, estendemos o estudo do comportamento de "memória termomecânica" a outros sistemas poliméricos. Estes materiais deveriam apresentar as seguintes características: baixas temperaturas de transição vítrea, para que pudéssemos submeter os materiais a forças de compressão à temperatura ambiente sem quebrá-los e temperaturas de fusão relativamente altas para que pudéssemos fazer um número suficiente de ciclos de aquecimento e resfriamento a fim de observarmos o efeito de memória. Levando em conta as considerações anteriores e com o objetivo de comparar a influência dos grupos substituintes X e Y da estrutura básica  $(CX_2-CY_2)_n$  sobre o efeito de memória, escolhemos trabalhar com os polímeros comerciais polifluoreto de vinilideno  $(CH_2-CF_2)_n$  e Politetrafluoretileno

## V. PARTE EXPERIMENTAL

### V.1 PRINCÍPIO DAS TÉCNICAS UTILIZADAS:

A análise térmica é um método analítico que se baseia na medida de uma propriedade da amostra como função da temperatura quando esta é submetida a uma programa controlado de temperatura. Podemos também, através da análise térmica, medir a propriedade da amostra como função do tempo, sob condições isotérmicas<sup>52</sup>. O resultado de cada medida é uma curva de análise térmica e o perfil desta curva está relacionado com eventos térmicos da amostra.

A análise térmica tem um grande campo de aplicabilidade, dependendo do evento térmico que se quer observar. Dentre as principais aplicações destacam-se: determinação de constantes térmicas (pontos de fusão, ebulição, calor específico, ...etc), constantes mecânicas (coeficiente de expansão térmica), mudanças de fase (sólido-líquido, líquido-vapor), mudanças estruturais (fases polimórficas), estabilidade térmica (cinética de decomposição), reatividade química (polimerização, cura, catálise), análise qualitativa, análise quantitativa, controle de qualidade (pureza), hidratação, solvatação e coordenação, estudos cinéticos e estudos termodinâmicos.<sup>52</sup>

A tabela 5.1 relaciona as principais técnicas de análise térmica e as suas respectivas propriedades associadas:

PROPRIEDADE	TÉCNICA	ABREVIACÃO
Massa	Termogravimetria Termogravimetria Diferencial	TG
Temperatura	Análise Termodiferencial	DTA
Entalpia	Análise Térmica Diferencial de Varredura	DSC
Prop. Mecânicas	Análise Termomecânica Análise Mecânica Dinâmica	TMA DMA
Prop. Óticas	Termomicroscopia	
Prop. Magnéticas	Termomagnetometria	TM
Prop. Elétricas	Termoeletrometria	
Prop. Acústicas	Termoacustimetria	TS
Evolução de Gases	Análise de Gases Evoluídos	EGA

Tabela 5.1 Principais Técnicas de Análise Térmica

Os experimentos desta tese baseiam-se nas técnicas de Análise Termomecânica (TMA) e Análise Térmica Diferencial de Varredura (DSC), que são apresentadas a seguir.

### V.1.1 ANÁLISE TERMOMECÂNICA (TMA)

A análise termomecânica é uma técnica utilizada para medir as variações dimensionais em materiais como uma função da temperatura e do tempo.

É possível medir os diferentes tipos de variações sofridas por uma amostra, no sistema de análise termomecânica, através da adaptação de uma sonda apropriada no equipamento. Assim, é possível fazer medidas de penetração, expansão, alongação e contração num dado intervalo de temperatura. Neste trabalho, a parte referente à análise termomecânica inclui basicamente medidas de expansão.

A técnica de TMA emprega uma sonda de quartzo que repousa suavemente sobre a amostra e mede-se o deslocamento linear da sonda quando o material é submetido a um programa de aquecimento. O movimento da amostra é transformado em um sinal elétrico por um dispositivo (linear variable differential transformer - LVDT) e registrado como função da temperatura ou do tempo (medidas isotérmicas).<sup>48</sup>

Uma representação esquemática do equipamento de análise termomecânica é dada na figura 5.1.

### V.1.1 ANÁLISE TERMOMECÂNICA (TMA)

A análise termomecânica é uma técnica utilizada para medir as variações dimensionais em materiais como uma função da temperatura e do tempo.

É possível medir os diferentes tipos de variações sofridas por uma amostra, no sistema de análise termomecânica, através da adaptação de uma sonda apropriada no equipamento. Assim, é possível fazer medidas de penetração, expansão, alongação e contração num dado intervalo de temperatura. Neste trabalho, a parte referente à análise termomecânica inclui basicamente medidas de expansão.

A técnica de TMA emprega uma sonda de quartzo que repousa suavemente sobre a amostra e mede-se o deslocamento linear da sonda quando o material é submetido a um programa de aquecimento. O movimento da amostra é transformado em um sinal elétrico por um dispositivo (linear variable differential transformer - LVDT) e registrado como função da temperatura ou do tempo (medidas isotérmicas).<sup>48</sup>

Uma representação esquemática do equipamento de análise termomecânica é dada na figura 5.1.

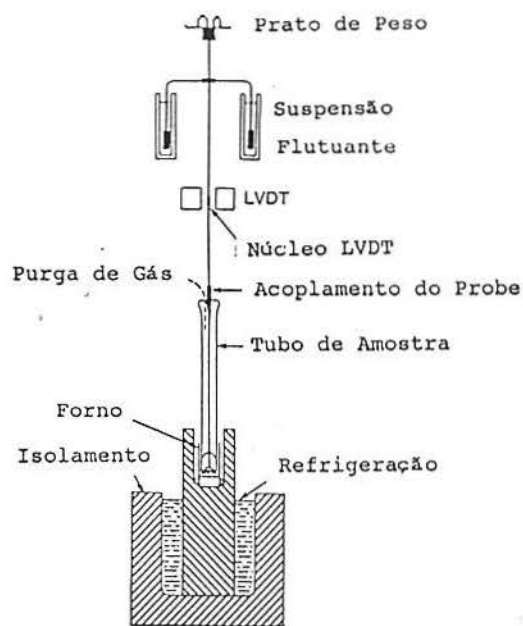
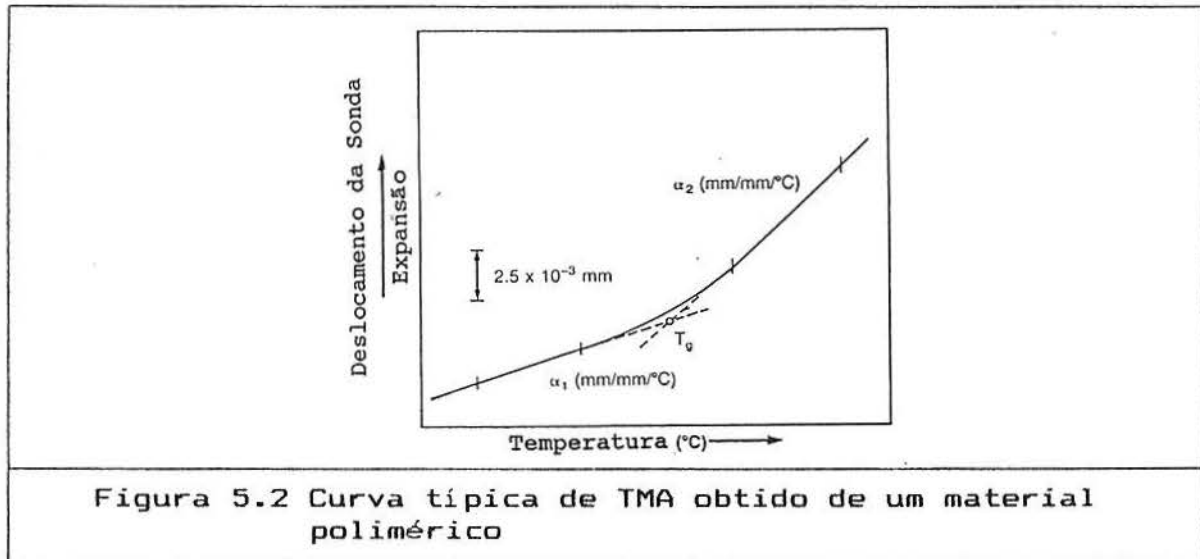


Figura 5.1 Representação esquemática do equipamento de Análise Termomecânica.

Amostras de várias formas podem ser analisadas utilizando-se a análise termomecânica, tais como em plaquetas, fibras, filmes, fitas metálicas,...etc. Dentre suas aplicações destacam-se: determinação da estabilidade dimensional de polímeros (fibra, filmes,...etc ), ligas metálicas, cerâmicas, cristais, compósitos, ...etc; Podemos também obter informações sobre a anisotropia mecânica, orientações, morfologia e detecção de transições.

Uma das limitações experimentais da técnica de análise termomecânica é que ela é mais restrita a sólidos.

Na figura 5.2 abaixo temos uma curva típica de TMA obtida de um material polimérico.



Uma das mais importantes medidas feita pela técnica de TMA é a do coeficiente de expansão térmica linear. Este é designado por  $\alpha_l$  e é definido como:<sup>49</sup>

$$\alpha_l = \frac{\Delta L}{L_0 \cdot \Delta T}$$

onde:

$\alpha_l$  = coeficiente de expansão térmica linear (  $^{\circ}\text{C}^{-1}$  )

$\Delta L$  = variação da dimensão linear da amostra (mm)

$\Delta T$  = variação na temperatura ( $^{\circ}\text{C}$  )

$L_0$  = dimensão inicial da amostra. (mm)

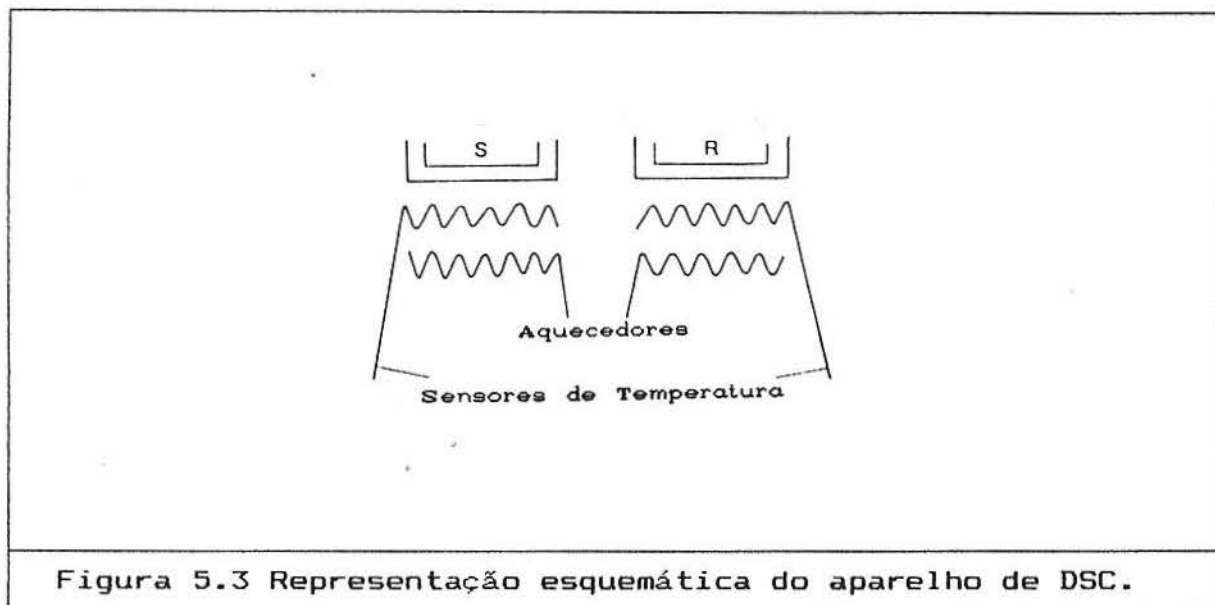
### V.1.2 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Quando uma substância é aquecida, várias transformações químicas e físicas ocorrem envolvendo absorção de calor (processo endotérmico) ou evolução de calor (processo exotérmico). A análise térmica diferencial de varredura é uma técnica usada no estudo do comportamento térmico de materiais, quando estes sofrem mudanças físicas e químicas durante um tratamento térmico. A técnica de DSC mede a quantidade de calor que é necessária para manter a amostra e o material de referência inerte a uma mesma temperatura, quando as duas espécies são submetidas a um programa controlado de temperatura.<sup>48</sup>

No DSC, a amostra e a referência são aquecidas separadamente por aquecedores individuais e a energia desses aquecedores é continuamente ajustada em resposta a qualquer evento térmico na amostra, mantendo assim a amostra e a referência a temperaturas idênticas.

A figura 5.3 apresenta um desenho esquemático do sistema de análise térmica diferencial de varredura (DSC):





Eventos térmicos na amostra aparecem como desvios da linha de base do DSC, na direção endotérmica ou exotérmica, dependendo se maior ou menor quantidade de energia deve ser fornecida à amostra com relação ao material de referência. No DSC, respostas endotérmicas são usualmente representadas como sendo positivas, isto é, curvas acima da linha de base, correspondendo a um aumento da transferência de calor para a amostra comparada com a referência; eventos exotérmicos, ao contrário, aparecem como curvas abaixo da linha de base.

Mudanças abruptas na inclinação ou posição da linha de base usualmente indicam uma transição de segunda ordem. Um exemplo deste tipo de transição é a transição de Curie em materiais ferromagnéticos. A transição vítrea em polímeros apresenta algumas características de uma transição de segunda ordem mas não é uma transição de segunda ordem verdadeira na medida que, dentre outras razões, a transição vítrea depende da velocidade

de aquecimento. No caso da transição vítrea a variação de entalpia ( $\Delta H$ ) é zero, mas ocorre uma mudança na capacidade calorífica ( $C_p$ ).<sup>52</sup>

A técnica de DSC pode ser usada para investigar as propriedades térmicas de uma grande variedade de materiais e é uma ferramenta útil na caracterização de materiais orgânicos, poliméricos, biológicos, inorgânicos e ligas amorfas. Dentre suas aplicações destacam-se: determinação qualitativa e quantitativa de transições de fase como a transição vítrea, temperatura de Curie, fusão e cristalização; bem como o estudo de reações de polimerização, decomposição e processos de cura, incluindo a descrição cinética.<sup>50,51</sup>

A figura 5.4 é uma curva de DSC típica de materiais poliméricos, indicando a transição vítrea (variação na capacidade calorífica), fusão (pico endotérmico), cristalização, oxidação e decomposição.

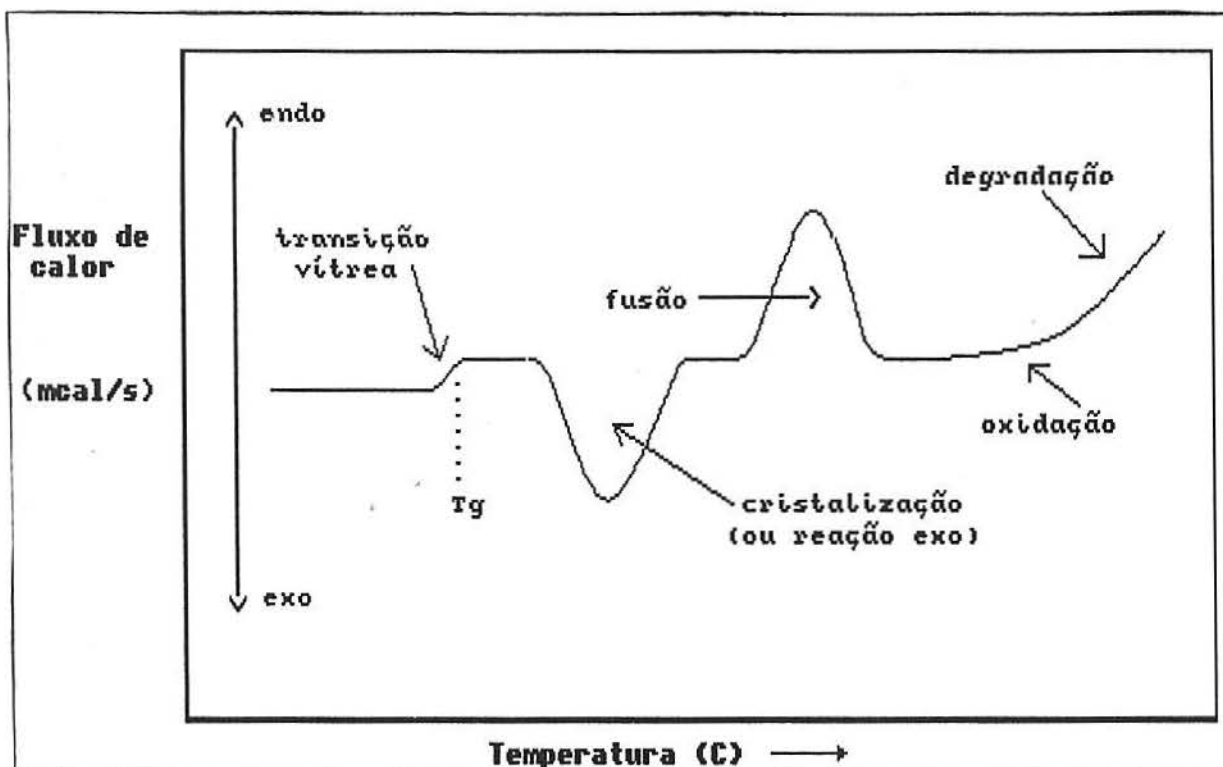
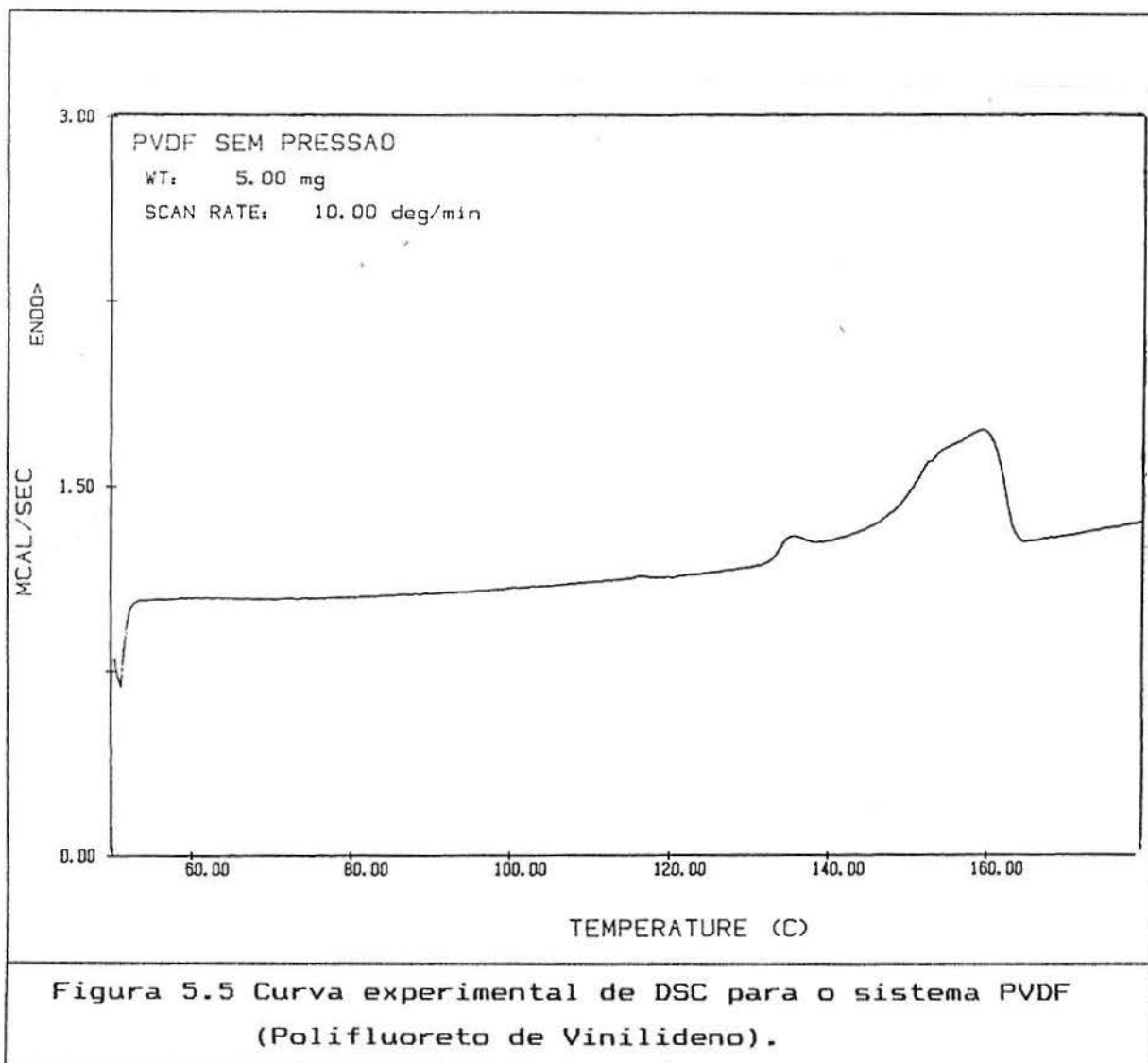
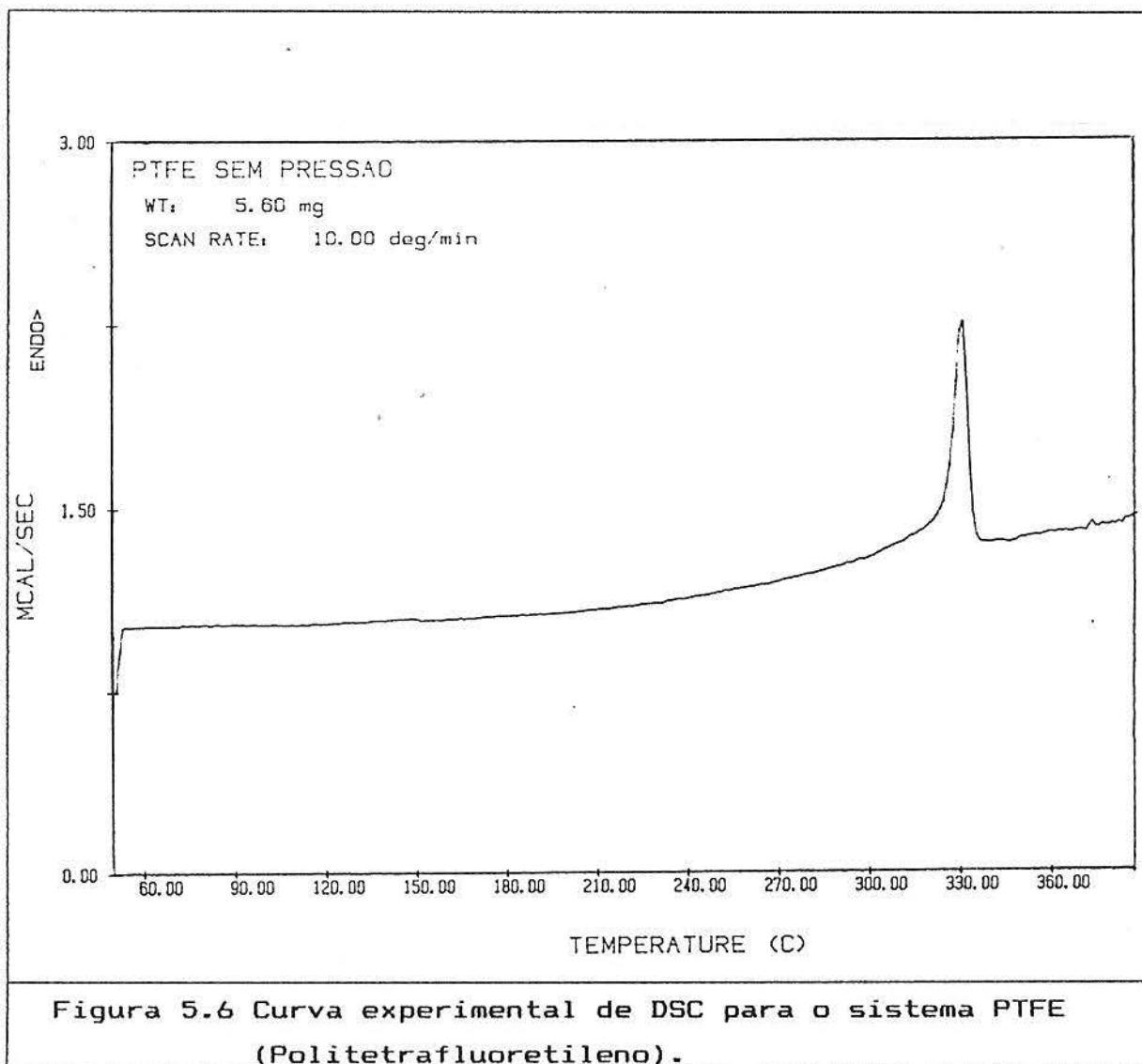


Figura 5.4 Curva de DSC típica obtida de materiais poliméricos.

As figuras 5.5 e 5.6 apresentam as curvas experimentais obtidas no DSC-4 da Perkin Elmer dos materiais estudados neste trabalho a título de exemplo.





## V.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS:

Para a realização deste trabalho foram utilizados os seguintes equipamentos:

1. Prensa hidráulica manual de laboratório -modelo PW10-PW40, fabricada pela Goerz Metrawalt GMBH (Hydraulische Laborhandpressen - Typ PW10-PW40), utilizada para aplicação das forças de compressão na amostra.

2. Sistema de análise termomecânica TMS-2 da Perkin-Elmer Corporation. Este equipamento é composto de uma unidade de análise (Analyser Unit), uma unidade de aquecimento (Heat control), uma unidade de controle TMS-2 (TMS-2 control) e um microprocessador para programação de modos de aquecimento ou resfriamento (System 4). O sistema é interfaciado com um módulo de processamento de dados (Data Station 3700) acoplado a um plotter. O equipamento possui também um kit de sondas para análise, bem como um conjunto de programas (kit de software) para aquisição de dados, cálculos e gerenciamento do equipamento.

3. Sistema de análise calorimétrica diferencial de varredura, modelo DSC-4 da Perkin-Elmer Corporation, composto de um módulo DSC-4 (Calorímetro Diferencial) e um microprocessador (System-4), usado para a programação dos modos de aquecimento e resfriamento. Estes módulos estão interfaciados com um processador de dados (Data Station 3700) que registra os eventos térmicos que ocorrem na amostra. Também acompanha o equipamento uma interface (Perkin Elmer ref.0419-0226), um plotter (Perkin Elmer Graphics Plotter 2), um kit para preparação das amostras (cápsulas e prensas manuais)

e um kit de software com programas para cálculos e aquisição de dados.

4. Para caracterizar as amostras, foram utilizados espectrômetros de Infravermelho:

4.1 Os espectros do sistema PVDF foram obtidos utilizando-se um Infravermelho da Perkin Elmer modelo 1430 (Ratio Recording Infrared Spectrophotometer) de duplo feixe, interfaciado com um microcomputador. O equipamento é calibrado com o padrão de Poliestireno. A exatidão do aparelho é de  $\pm 6 \text{ cm}^{-1}$  no intervalo de 4000 a  $2000 \text{ cm}^{-1}$  e  $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$  no intervalo de 2000 a  $200 \text{ cm}^{-1}$ .

4.2 O espectro do sistema PTFE foi obtido utilizando-se um Infravermelho com Transformada de Fourier da Perkin Elmer modelo 1720 FT-IR.

5. As análises de Raio-X foram feitas com um difratômetro da Siemens que é composto de um Gerador Kristallofex-805 e um Goniômetro D500, interfaciados com um microcomputador. A fonte de radiação utilizada foi Cu  $1,541 \text{ \AA}$  ( $K\alpha\text{Cu}$ ). O equipamento trabalha com uma potencial de 35 kV e um amperagem de 200 mA.

### V.3. MATERIAIS UTILIZADOS

Este trabalho constitui parte do projeto em andamento no laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular com ênfase no estudo do comportamento de Memória. Trabalhos anteriores desenvolvidos nesta área, por Lima e Samios, demonstraram a ocorrência do efeito de memória termomecânica em amostras comerciais de polietileno e polipropileno.

Partindo-se da estrutura básica do tipo  $-(CX_2-CY_2)_n-$  com o objetivo de comparar o efeito dos grupos substituintes X e Y no efeito de memória, estudamos neste trabalho o comportamento dos polímeros Polifluoreto de Vinilideno (PVDF) e Politetrafluoretileno (PTFE). Estes materiais apresentam a estrutura simples mencionada anteriormente e possuem as propriedades físicas desejadas para observarmos o efeito de memória, ou seja, temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) abaixo da temperatura ambiente e relativamente altas temperaturas de fusão ( $T_m$ ).

A tabela 5.2 apresenta as unidades repetitivas dos polímeros estudados, bem como os valores das  $T_g$ 's e  $T_m$ 's destes materiais fornecidos pela literatura.<sup>61</sup>

POLÍMERO	UNIDADE REPETITIVA	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)
POLIFLUORETO DE VINILIDENO	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{F} \\   \quad   \\ \text{C} - \text{C} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{F} \end{array} \right]_n$	-40	154 - 184
POLITETRAFLUOR ETILENO	$\left[ \begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\   \quad   \\ \text{C} - \text{C} \\   \quad   \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right]_n$	-80	335 - 345

Tabela 5.2 Materiais utilizados.



Todos os experimentos deste trabalho foram realizados com amostras comerciais destes homopolímeros. O polifluoreto de Vinilideno (PVDF) foi fornecido pela Penwalt Corporation na forma de "pellet", e possui o nome comercial de Kynar-460. Este material apresenta um peso molecular médio ponderal ( $\bar{M}_v$ ) de  $3,7 \times 10^5$  g.mol<sup>-1</sup>. O politetrafluoretileno foi obtido comercialmente na forma de filme, e é conhecido comercialmente como teflon.

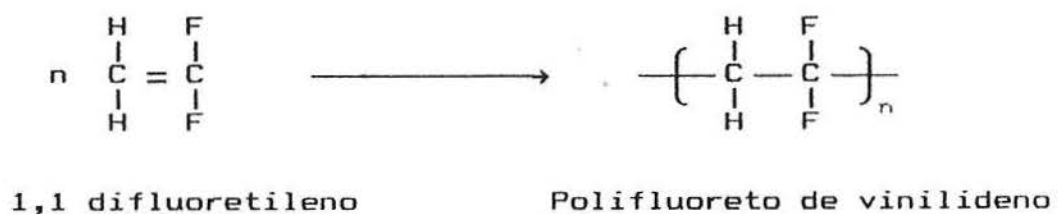
Estes dois materiais foram caracterizados utilizando-se as técnicas de Infravermelho e DSC. Os espectros de IV dos dois sistemas são apresentados no Apêndice-A deste trabalho e as curvas de DSC são apresentadas nas figuras 5.5 e 5.6. A comparação dos espectros obtidos com os dados da literatura<sup>58,59</sup> confirmam se tratar de polifluoreto de vinilideno e politetrafluoretileno.

### V.3.1 Polifluoreto de vinilideno (PVDF)

O polímero polifluoreto de vinilideno é um termoplástico que pertence ao grupo dos fluoropolímeros. Devido à significativa versatilidade deste fluoropolímero, que possui aplicações que vão desde a sua utilização em películas, membranas, filmes, embalagens na indústria de alimentos e farmacêutica, filmes piezoelétricos e piroelétricos na indústria elétrica e eletrônica, justifica-se o grande número de trabalhos científicos publicado deste material nas últimas décadas, bem como de seus copolímeros.<sup>59</sup>

O polifluoreto de vinilideno é um plástico de engenharia versátil, apresentando as características de inércia química a produtos químicos corrosivos, estabilidade a raios ultravioleta, radiação gama e grande estabilidade térmica característica dos fluoropolímeros. Possui excelentes propriedades mecânicas, tais como dureza e rigidez, mantém sua integridade mecânica no intervalo de temperatura de -60 a 150°C.

O monômero precursor do polifluoreto de vinilideno é o 1,1 difluoretileno, também chamado de fluoreto de vinilideno. Este pode ser polimerizado por vários métodos: solução, emulsão e suspensão. A reação genérica desta polimerização é dada por:



Estudos de difração de raio-x mostraram que o polifluoreto de vinilideno é um polímero semi-cristalino. Dependendo do método de preparação e de sua história termomecânica este polímero pode vir a apresentar uma cristalinidade entre 50 e 90%.<sup>56</sup> Igualmente a outras poliolefinas lineares, as formas cristalinas do PVDF envolvem estruturas lamelares e esferulitos. Diferenças no tamanho e distribuição dos domínios cristalinos, bem como a cinética de crescimento dos cristais, variam conforme o método de preparação do polímero.

O polifluoreto de vinilideno exibe complexa forma polimórfica. Existem quatro formas distintas de cristais: alfa(II), beta (I), gamma (III) e delta (IV). As diferentes formas polimórficas estão presentes em diferentes proporções na amostra, dependendo do tratamento a que esta é submetida, tais como: altas pressões, intensidade de campos elétricos, precipitação em diferentes solventes, controle da fusão e cristalização, ...etc; estes tratamentos afetam o desenvolvimento da estrutura cristalina. A forma alfa (II) surge no processo normal de fabricação, enquanto que a forma beta (I) é produzida pela deformação da fase alfa ou da deformação mecânica da fase alfa fundida. A forma gamma (III) surge sob circunstâncias especiais e a forma delta (IV) é obtida por distorções de uma das outras fases através da aplicação de altos campos elétricos.<sup>54</sup>

Transdutor é um dispositivo utilizado para converter energia, como por exemplo, energia elétrica para mecânica, térmica para elétrica e tantas outras. Materiais com habilidade para converter energia mecânica em elétrica ( e vice-versa) são ditos materiais piezoelétricos; materiais que interconvertem energia térmica e elétrica têm atividade Piroelétricas.<sup>56, 60</sup> As propriedades pizoelétricas e piroelétricas tradicionalmente encontradas em cristais e cerâmicas, mais recentemente foram documentadas em materiais poliméricos, dentre eles podemos destacar o PVDF que apresenta ambas as propriedades e possui também propriedades ferroelétricas.

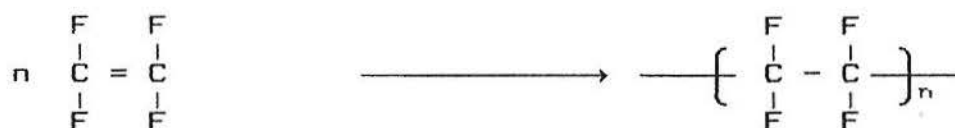
### V.3.2 Politetrafluoretileno (PTFE)

O polímero politetrafluoretileno tem uma relevante posição na indústria de plásticos devido a sua inércia química, resistência ao calor, excelentes propriedades de isolamento elétrico e um baixo coeficiente de fricção. Ele encontra emprego em equipamentos eletrônicos e na indústria aeroespacial até em laboratório de pesquisas como membrana, mas sua aplicação comercial mais conhecida é sua utilização na fabricação de utensílios domésticos.

O politetrafluoretileno é conhecido comercialmente como teflon e foi descoberto por Plunkett, R.J. em 1938, abrindo assim o campo de estudo dos fluoropolímeros. Sua produção inicial foi desenvolvida durante a II Guerra mundial e foi produzido comercialmente somente em 1947.

À temperatura ambiente o teflon é um material sólido branco a translúcido e possui um alto peso molecular, geralmente no intervalo de  $10^6$  a  $10^7$  g.mol<sup>-1</sup> e uma viscosidade de aproximadamente 10 G Poise na temperatura de 380°C. Devido à sua inércia química e alto peso molecular, o teflon não flui e não pode ser fabricado por técnicas convencionais, assim desenvolveu-se um intensivo processo tecnológico para sua fabricação. Comercialmente o PTFE é manufaturado por duas técnicas diferentes de polimerização: suspensão e emulsão.<sup>57</sup>

O monômero precursor do politetrafluoretileno é o 1,1,2,2 tetrafluoretileno segundo a reação genérica mostrada abaixo:



1,1,2,2 tetrafluoretileno

Politetrafluoretileno (PTFE)

Sua alta estabilidade é devida às fortes ligações carbono-fluor e caracteriza o teflon como um material muito útil a altas temperaturas. Os átomos de fluor ao redor da cadeia principal formam uma espécie de revestimento sobre a mesma, servindo como uma espécie de proteção a possíveis ataques de solventes e espécies quimicamente ativas à cadeia principal, conferindo inércia química e estabilidade ao polímero. Este revestimento também reduz a energia de superfície resultando num baixo coeficiente de fricção.

O peso molecular do politetrafluoretileno não pode ser obtido por métodos usuais devido à sua inércia química. Este material é praticamente insolúvel nos solventes usuais empregados para determinação de peso molecular através da técnica de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).

O teflon é um polímero altamente cristalino, tendo uma cristalinidade que varia no intervalo de 92-98%, indicando que sua estrutura de cadeia não é ramificada.

O teflon apresenta seis transições térmicas características. Observa-se que mudanças estruturais afetam suas propriedades mecânicas dinâmicas, elétricas e propriedades físicas a várias temperaturas. As principais transições observadas neste material são mostradas na tabela 5.3.

TEMPERATURA (°C)	REGIÃO AFETADA	TÉCNICA
Primeira ordem: 19	Cristalina: deslocamento angular causando desordem.	Métodos térmicos, Raio-X e RMN.
30	Cristalina	Métodos térmicos, Raio-X e RMN
90 (80 a 110)	Cristalina	Relaxação da tensão, Módulo de Young, Métodos dinâmicos
Segunda ordem: -90 (-110 a -73)	Amorfa: início do movimento movimento de rotação ao redor da ligação C - C.	Métodos térmicos, Métodos dinâmicos.
-30 (-45 a -15)	Amorfa	Relaxação da tensão, Expansão térmica, Métodos dinâmicos.
130 (120 a 140)	Amorfa	Relaxação da tensão, Módulo de Young, Métodos dinâmicos.

Tabela 5.3 Principais Transições no Politetrafluoretileno

#### V.4 EXPERIMENTOS E RESULTADOS :

Os experimentos realizados nesta tese são constituídos de quatro partes. A seguir apresentamos os respectivos experimentos com seus procedimentos experimentais e resultados.

V.4.1 Experimento 1: "Comportamento força versus deformação dos sistemas PVDF (Polifluoreto de Vinilideno) e PTFE (Politetrafluoretileno)".

##### a) Preparação das Amostras:

Seccionou-se o filme de PTFE em círculos, originando pequenos discos de diâmetros de aproximadamente 7,5 mm e altura de 0,75mm. Como as amostras utilizadas neste trabalho são polímeros comerciais, tanto o PVDF na forma de pellet como o PTFE na forma de pequenos discos foram aquecidos na estufa até próximo aos seus respectivos pontos de fusão. Este procedimento foi realizado a fim de eliminarmos as tensões internas do material originárias dos processos de extrusão durante sua fabricação, pois sabe-se que tanto as tensões internas como a sua história térmica afetam o seu comportamento termomecânico. As amostras submetidas a este tratamento foram utilizadas neste e nos demais experimentos.

Para o experimento força versus deformação selecionaram-se inicialmente 30 Pellets e 30 pequenos discos de cada um dos sistemas PVDF e PTFE ,respectivamente, com dimensões semelhantes, e mediram-se com um paquímetro, as espessuras e diâmetros iniciais



(L<sub>0</sub> e D<sub>0</sub>) de cada amostra antes dos mesmos terem sofrido qualquer deformação. Após, separaram-se as amostras referentes a cada um dos sistemas em grupo de três, originando 10 subgrupos e calcularam-se a média aritmética das dimensões iniciais  $\bar{D}_0$  e  $\bar{L}_0$  para cada subgrupo.

b) Procedimento Experimental:

Todos os três componentes de cada subgrupo foram submetidos individualmente à mesma e única força de compressão. Para o PVDF foram aplicadas as seguintes forças de compressão: 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 8,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0 e 30,0 kN. Para o PTFE as forças aplicadas foram: 1,0; 3,0; 4,0; 5,0; 8,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0 e 30,0 kN. Cada força aplicada foi aliviada após 10 segundos de prensagem. A prensagem foi realizada à temperatura ambiente, aproximadamente 25°C, e a cada uma das amostras individualmente. A seguir foram medidas suas dimensões finais L e D, e calcularam-se as médias aritméticas das dimensões finais para cada subgrupo. De posse destes valores, calcularam-se então as "deformações reduzidas" L\* e D\*, definidas como:

$$L^* = \frac{(\bar{L}_0 - \bar{L})}{\bar{L}_0} \quad \text{e} \quad D^* = \frac{(\bar{D} - \bar{D}_0)}{\bar{D}_0}$$

c) Resultados:

Os resultados obtidos para o experimento força versus deformação encontram-se nas tabelas 5.4 a 5.7, bem como os desvios padrões da amostragem. Estes resultados foram plotados em gráficos  $L^* \times F(\text{kN})$  ,  $D^* \times F(\text{kN})$  para ambos os sistemas e são apresentados nas figuras 5.7 e 5.8.

Tabela 5.4 Dados obtidos do experimento Força versus Deformação reduzida  $L^*$  do sistema PVDF.

Força(kN)	$L_0$ (mm)	$\delta_{L_0}$	$L$ (mm)	$\delta_L$	$L^*$
01	1,80	0,00	1,15	0,00	0,36
02	1,80	0,00	1,11	0,02	0,38
03	1,80	0,00	0,93	0,05	0,48
05	1,80	0,00	0,74	0,02	0,58
08	1,80	0,00	0,63	0,02	0,65
10	1,80	0,00	0,60	0,00	0,66
15	1,80	0,00	0,54	0,01	0,69
20	1,80	0,00	0,51	0,01	0,71
25	1,80	0,00	0,50	0,00	0,72
30	1,80	0,00	0,50	0,00	0,72

Tabela 5.5 Dados obtidos do experimento Força versus Deformação reduzida  $D^*$  do sistema PVDF.

Força(kN)	$D_0$ (mm)	$\delta_{D_0}$	$D$ (mm)	$\delta_D$	$D^*$
01	4,75	0,05	5,60	0,10	0,17
02	4,76	0,02	5,63	0,00	0,18
03	4,96	0,06	6,20	0,08	0,25
05	4,88	0,10	6,55	0,21	0,34
08	4,86	0,11	6,94	0,08	0,42
10	4,90	0,05	7,10	0,15	0,45
15	4,86	0,11	7,52	0,16	0,54
20	4,96	0,05	7,95	0,15	0,60
25	4,85	0,08	7,83	0,10	0,61
30	4,81	0,02	7,97	0,15	0,65

Tabela 5.6 Dados obtidos do experimento Força versus Deformação reduzida  $L^*$  do sistema PTFE.

Força (kN)	$L_0$ (mm)	$\delta_{L_0}$	$L$ (mm)	$\delta_L$	$L^*$
01	0,75	0,00	0,60	0,00	0,20
03	0,75	0,00	0,50	0,00	0,33
04	0,75	0,00	0,48	0,02	0,35
05	0,75	0,00	0,45	0,00	0,40
08	0,75	0,00	0,40	0,00	0,46
10	0,75	0,00	0,39	0,01	0,47
15	0,75	0,00	0,36	0,02	0,51
20	0,75	0,00	0,35	0,00	0,53
25	0,75	0,00	0,35	0,00	0,53
30	0,75	0,00	0,30	0,00	0,60

Tabela 5.7 Dados obtidos do experimento Força versus Deformação Reduzida  $D^*$  do sistema PVDF

Força (kN)	$D_0$ (mm)	$\delta_{D_0}$	$D$ (mm)	$\delta_D$	$D^*$
1	7,50	0,00	8,30	0,05	0,10
3	7,50	0,01	9,30	0,05	0,24
4	7,51	0,02	9,51	0,07	0,26
5	7,48	0,02	10,15	0,10	0,35
8	7,43	0,05	11,18	0,25	0,50
10	7,50	0,05	11,30	0,08	0,50
15	7,48	0,02	11,80	0,26	0,57
20	7,43	0,08	11,91	0,34	0,60
25	7,43	0,08	12,35	0,13	0,66
30	7,48	0,02	12,51	0,07	0,67

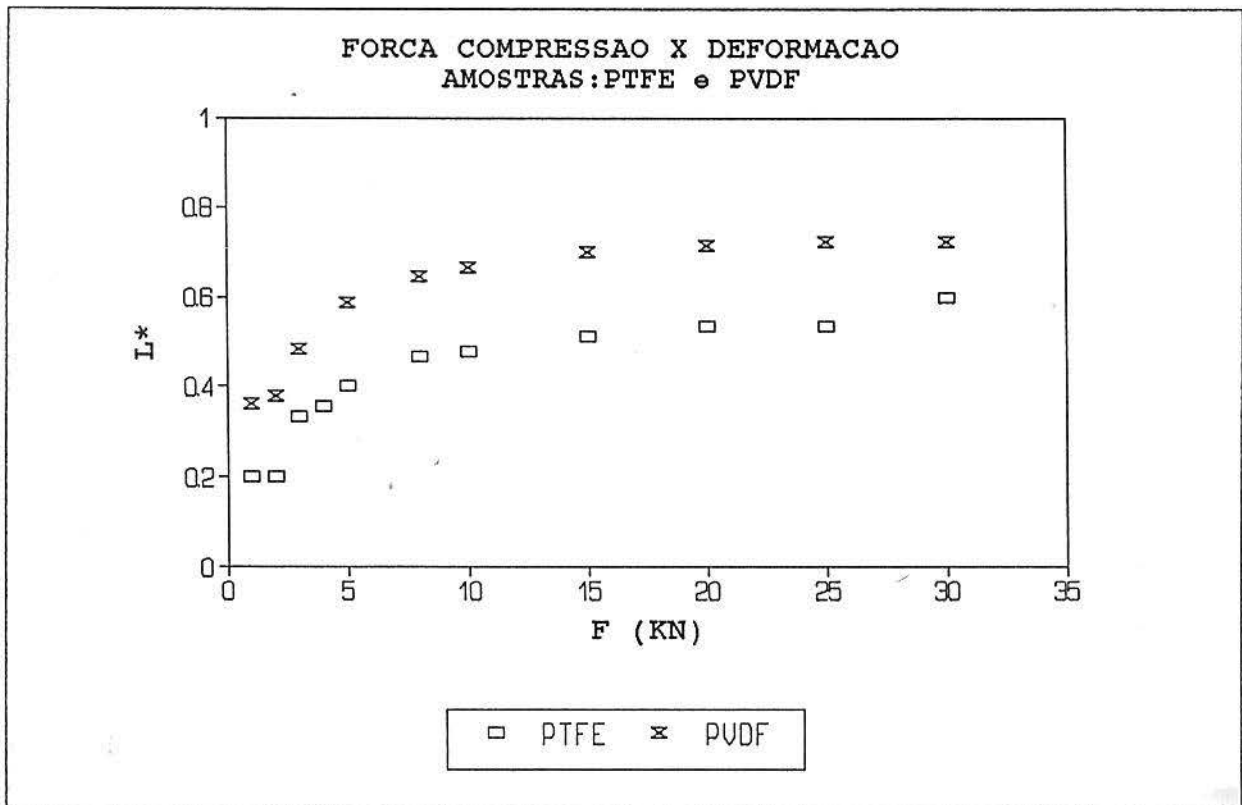


Figura 5.7 - Gráfico F(kN) x L\* para os sistemas PVDF e PTFE

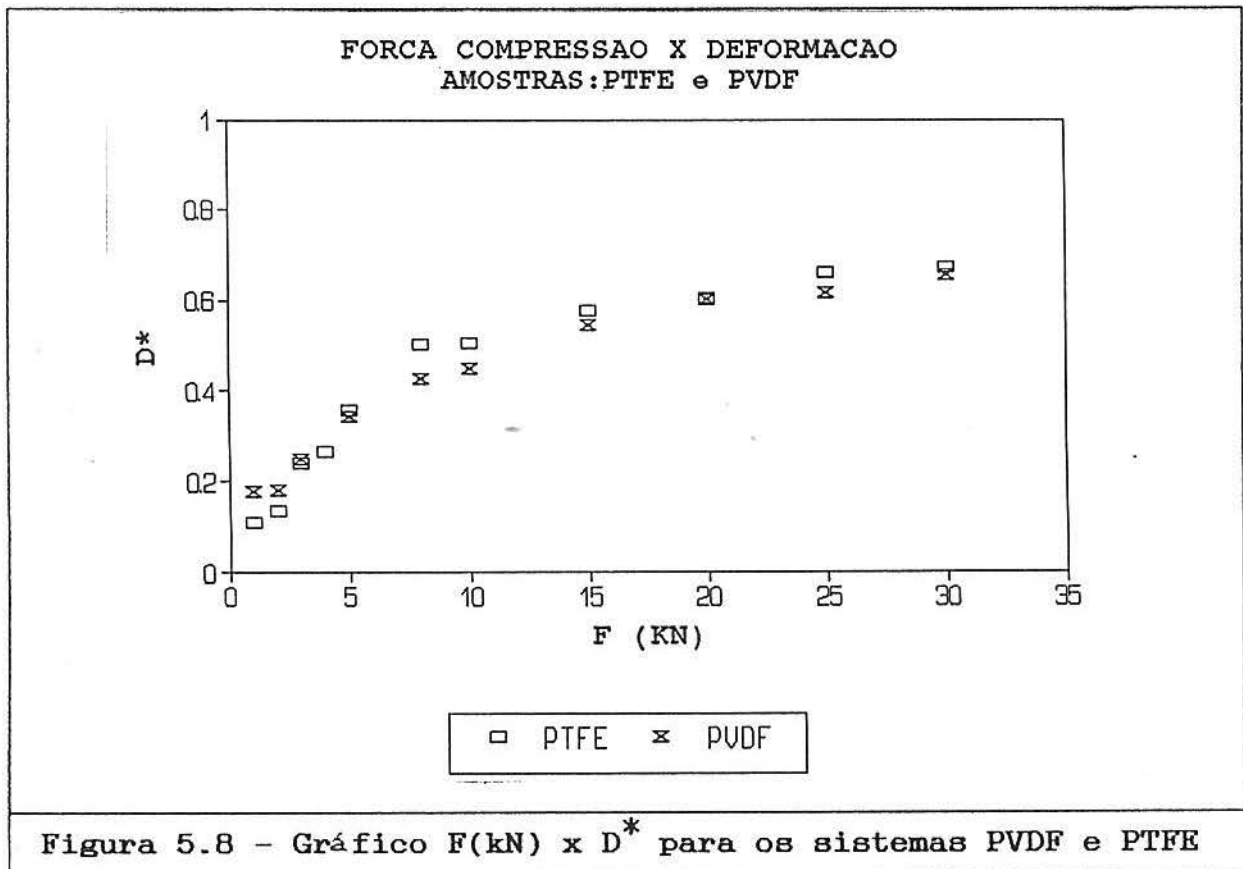


Figura 5.8 - Gráfico F(kN) x D\* para os sistemas PVDF e PTFE

#### V.4.2 Experimento 2: "Comportamento de expansão térmica dos sistemas poliméricos após deformação"

##### a) Preparação das amostras:

Os pellets de Polifluoreto do vinilideno e os discos de Politetrafluoretileno foram deformados individualmente, aplicando-se forças conhecidas. Para as amostras de PDVF as forças de compressão aplicadas foram de 3,0; 10,0; 20,0 e 30,0 kN, enquanto que para o PTFE as forças foram de 10,0; 15,0 20,0 e 30,0kN. As prensagens foram realizadas à temperatura ambiente, aproximadamente 25°C, sendo que cada força aplicada a uma amostra em particular foi removida após 10 segundos de aplicação.

##### b) Técnica Utilizada: Análise Termomecânica (TMA)

##### c) Procedimento Experimental:

O comportamento de expansão térmica dos materiais deformados foi caracterizado via TMA. O procedimento consistiu em uma série de ciclos consecutivos de varredura de temperatura, a  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  para as amostras de PVDF e  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  para o PTFE, elevando-se de uma temperatura inicial até uma temperatura máxima, permanecendo-se nesta temperatura máxima por 60 segundos e a seguir resfriando-se rapidamente ao valor inicial de temperatura, sempre com purga de Nitrogênio gasoso. O valor máximo de temperatura em cada ciclo foi escolhido de forma a obtermos um

número suficiente de ciclos para observar-se o efeito de memória antes dos respectivos pontos de fusão. Para as amostras de PVDF, no primeiro ciclo, elevou-se a temperatura do material de 50°C a 70°C, permanecendo nesta temperatura máxima por 60 segundos e após resfriando-se à temperatura inicial de 50°C. Os demais ciclos subsequentes foram caracterizados por temperaturas máximas de 90, 110 e 130°C. Para as amostras de PTFE, no primeiro ciclo, elevou-se a temperatura do material de 50°C a 100°C, permanecendo nesta temperatura máxima por 60 segundos e após resfriou-se à temperatura inicial de 50°C. Os demais ciclos subsequentes foram caracterizados por temperaturas máximas de 150, 200, 250 e 300°C. Nesta análise registramos somente o comportamento de expansão térmica dos materiais durante o aquecimento. O processo de resfriamento não foi acompanhado porque o valor máximo da expansão alcançado em cada ciclo é aproximadamente igual ao valor inicial no próximo ciclo.

Estudou-se também o comportamento térmico dos materiais não deformados via TMA. O procedimento consistiu também em uma série de ciclos consecutivos de varredura de temperatura, análogo aos descritos anteriormente.

d) Resultados:

As curvas experimentais obtidas mostram o comportamento de expansão térmica dos materiais deformados e não deformados, segundo o procedimento descrito anteriormente, e são apresentados nas figuras de número 5.9 a 5.18.

As tabelas de número 5.8 e 5.9 apresentam, para os sistemas PVDF e PTFE, respectivamente, os valores dos coeficientes de expansão térmica linear, calculados nas faixas de temperatura inicial e final de cada ciclo ( $\alpha_{l_1}$  e  $\alpha_{l_2}$ ) para as amostras submetidas a diferentes forças de compressão. Apresentamos também nas tabelas de número 5.10 à 5.11 os valores das dimensões iniciais (L) das amostras em cada novo ciclo, dos materiais submetidos as forças de compressão e dos materiais não deformados.



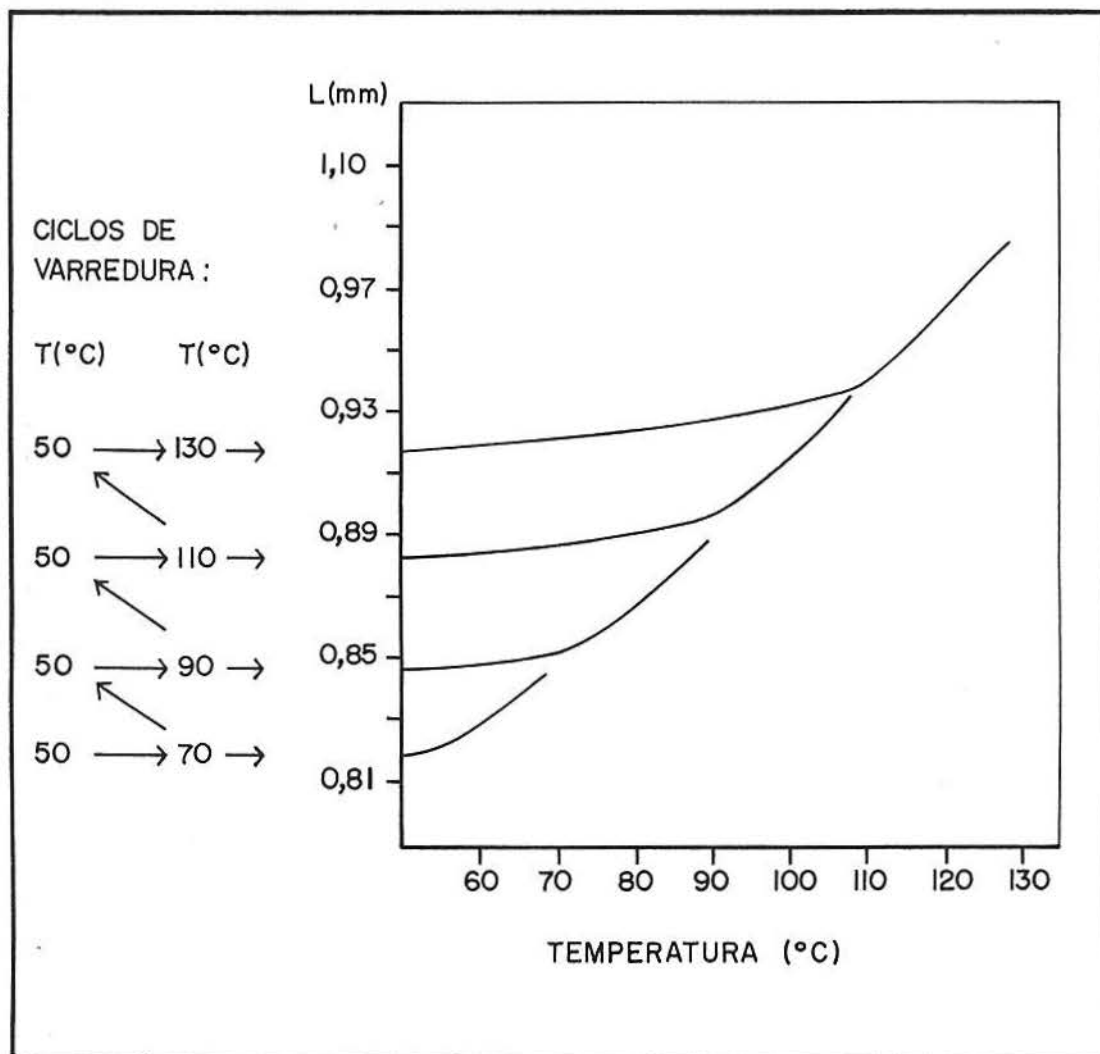


Fig. 5.9 - Curvas de expansão térmica do sistema PVDF deformado a  $F = 3,0$  KN.

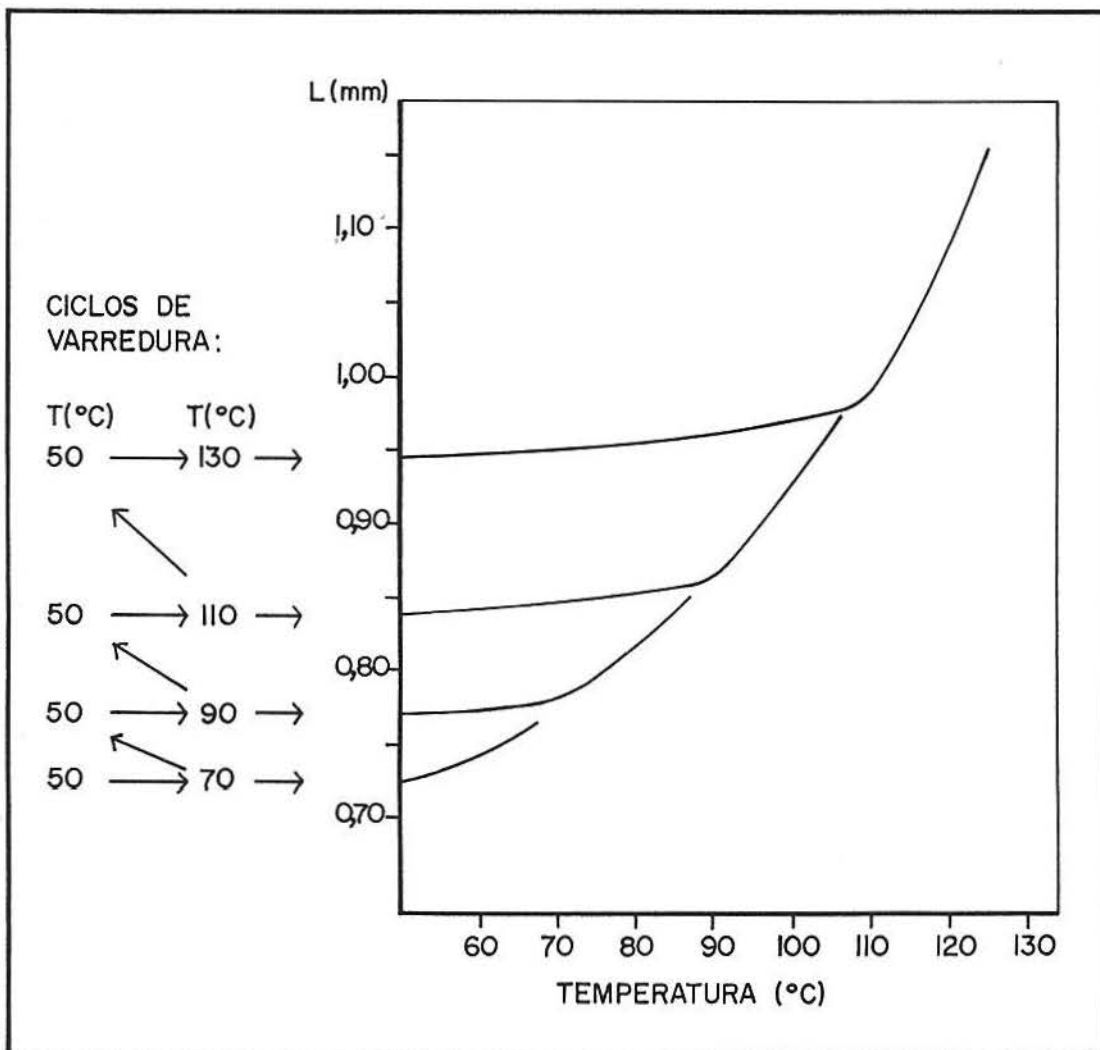
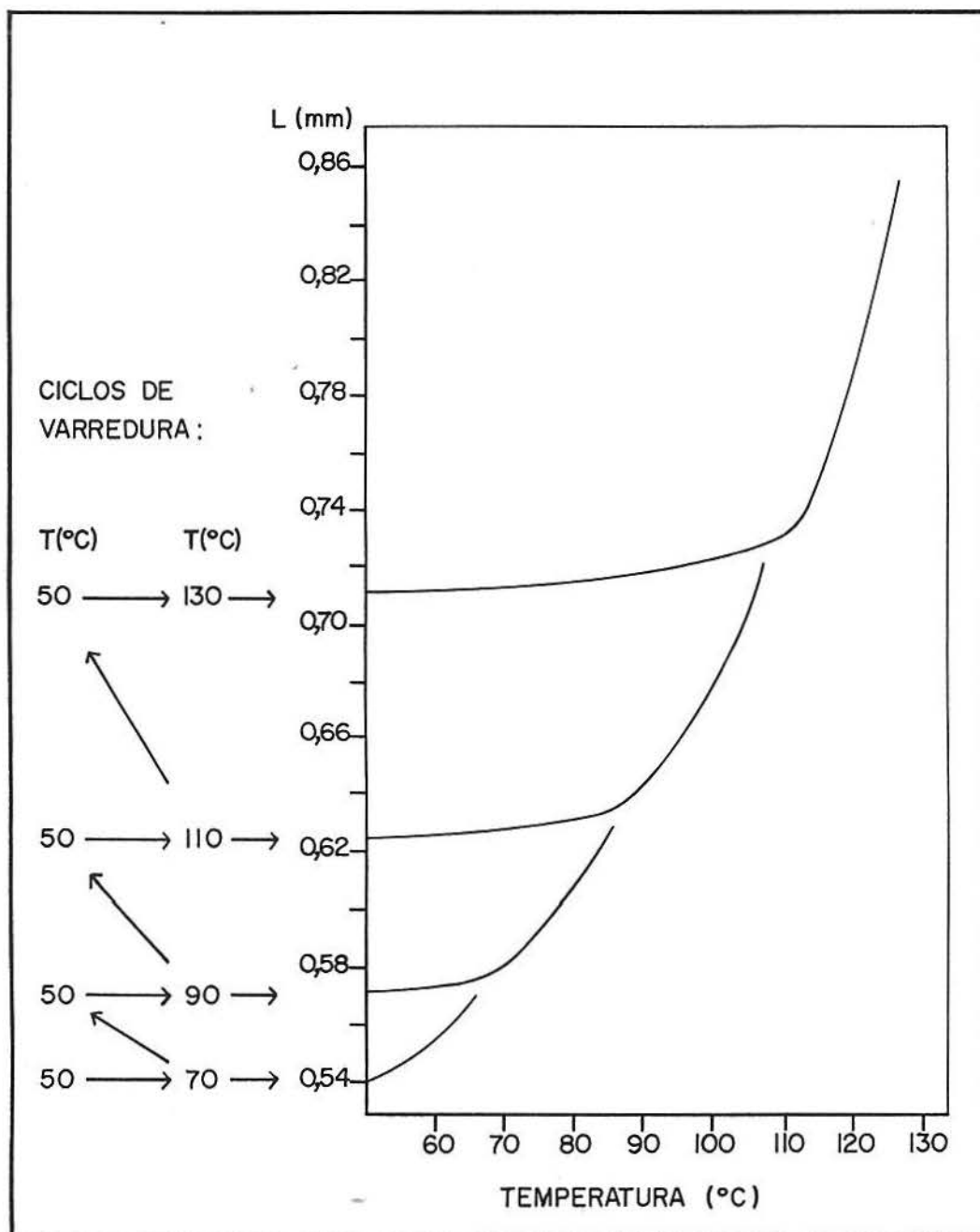


Fig. 5.10 - Curvas de expansão térmica do sistema PVDF deformado a F = 10,0 KN.



**Fig. 5.11 - Curvas de expansão térmica do sistema PVDF deformado a  $F = 20,0$  KN.**

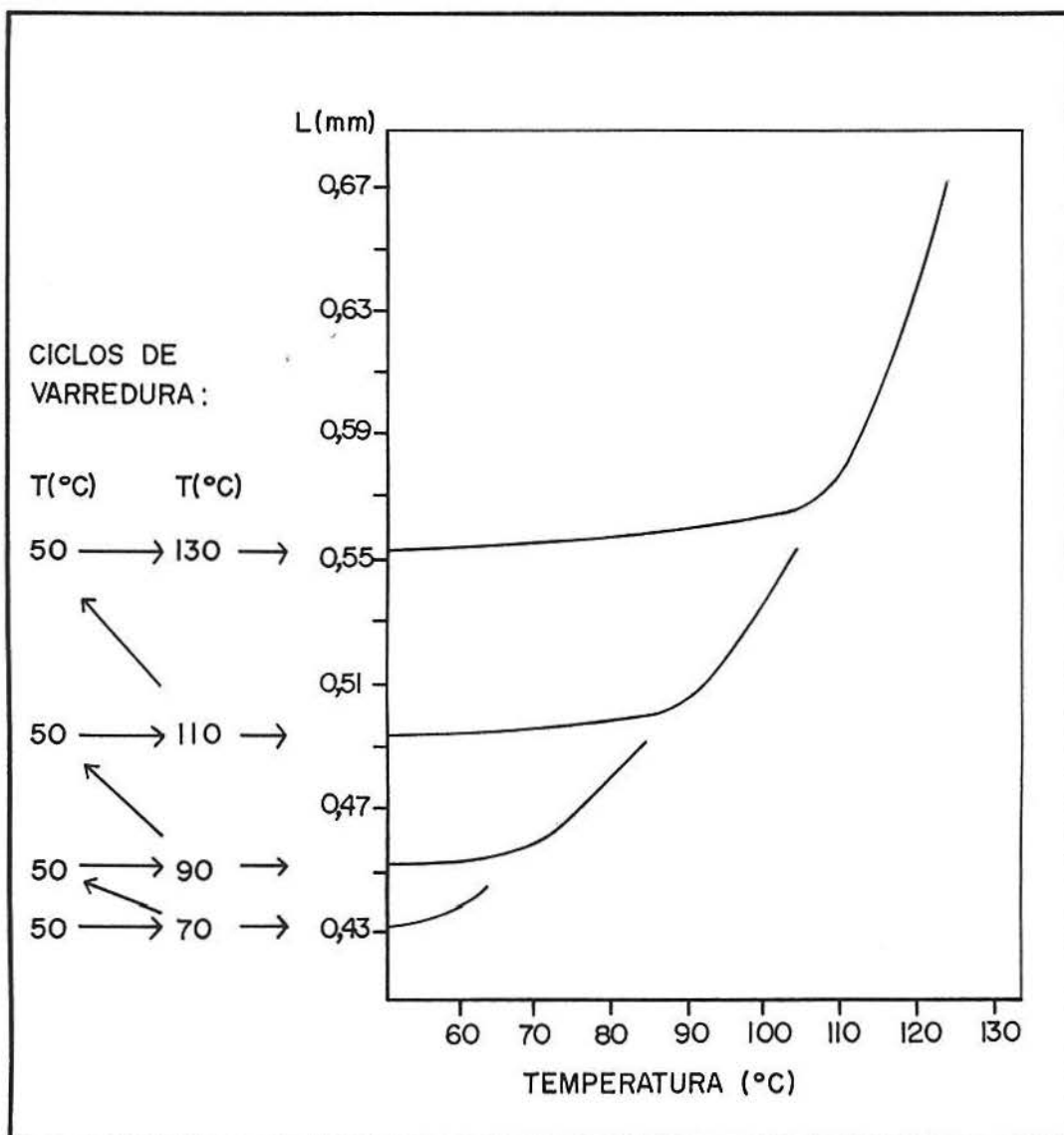


Fig. 5.12 - Curvas de expansão térmica do sistema PVDF deformado a  $F = 30,0 \text{ KN}$ .

CICLOS DE  
VARREDURA :

	T(°C)	T(°C)
CURVA ④	60	130
CURVA ③	60	120
CURVA ②	60	100
CURVA ①	60	80

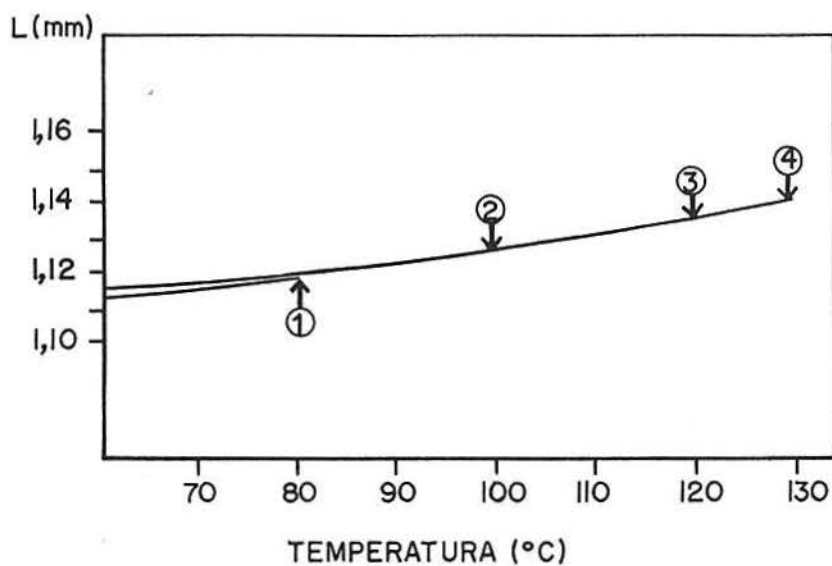


Fig. 5.13 - Curvas de expansão térmica do sistema PVDF Sem Pressão.

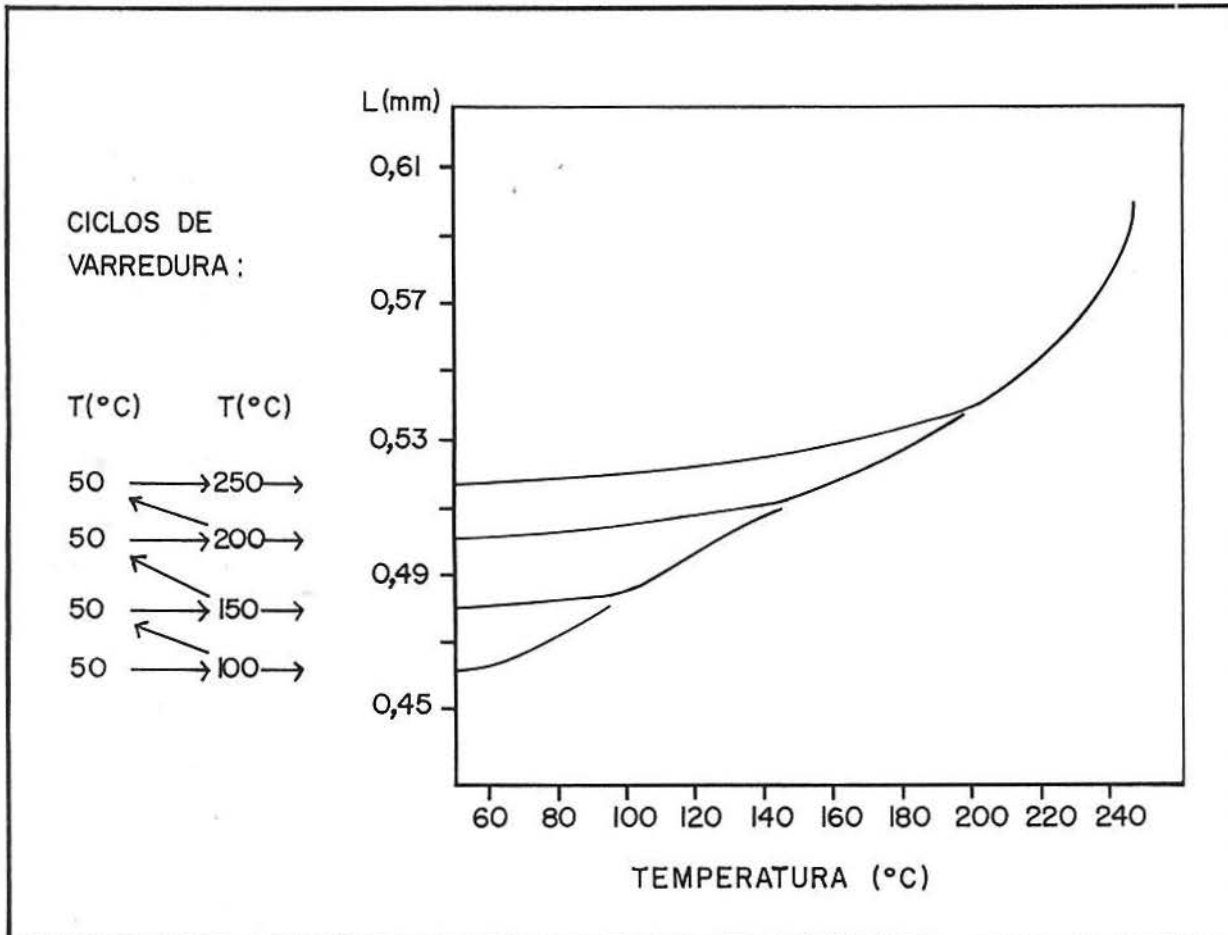


Fig. 5.14 - Curvas de expansão térmica do sistema PTFE deformado a  $F = 10,0$  KN.

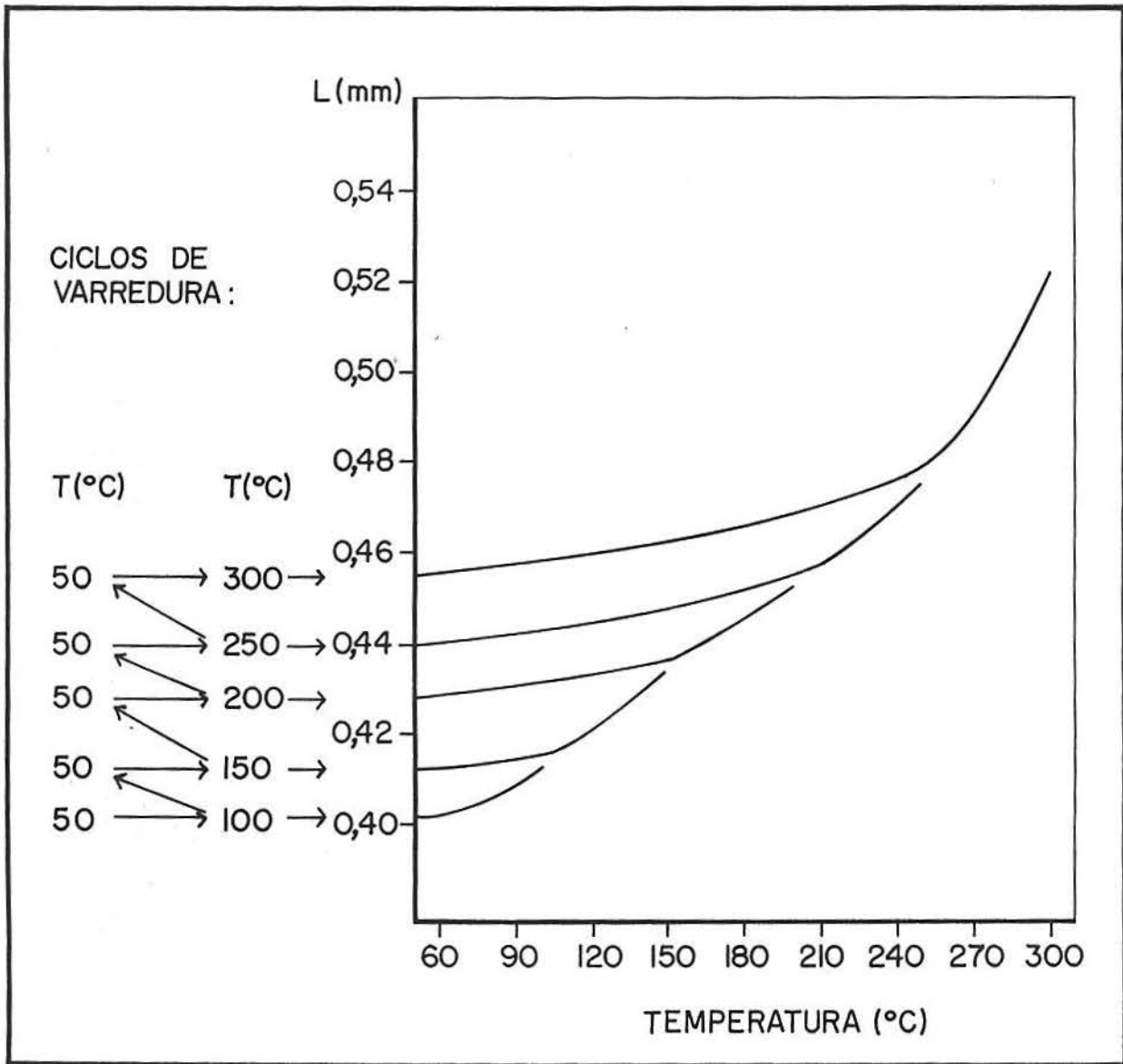


Fig. 5.15 - Curvas de expansão térmica do sistema PTFE deformado a  $F = 15,0 \text{ KN}$ .

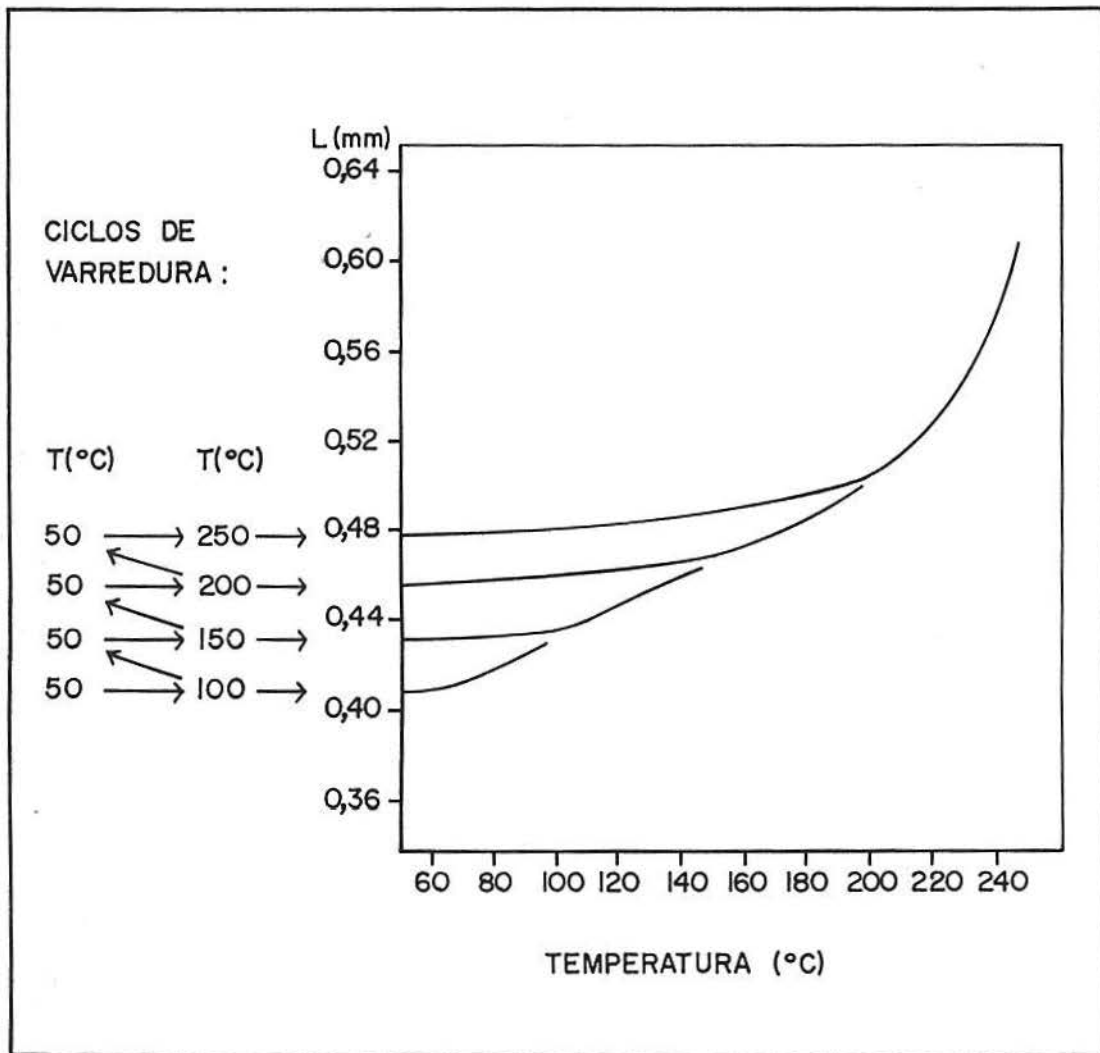


Fig. 5.16 - Curvas de expansão térmica do sistema PTFE deformado a  $F = 20,0$  KN.



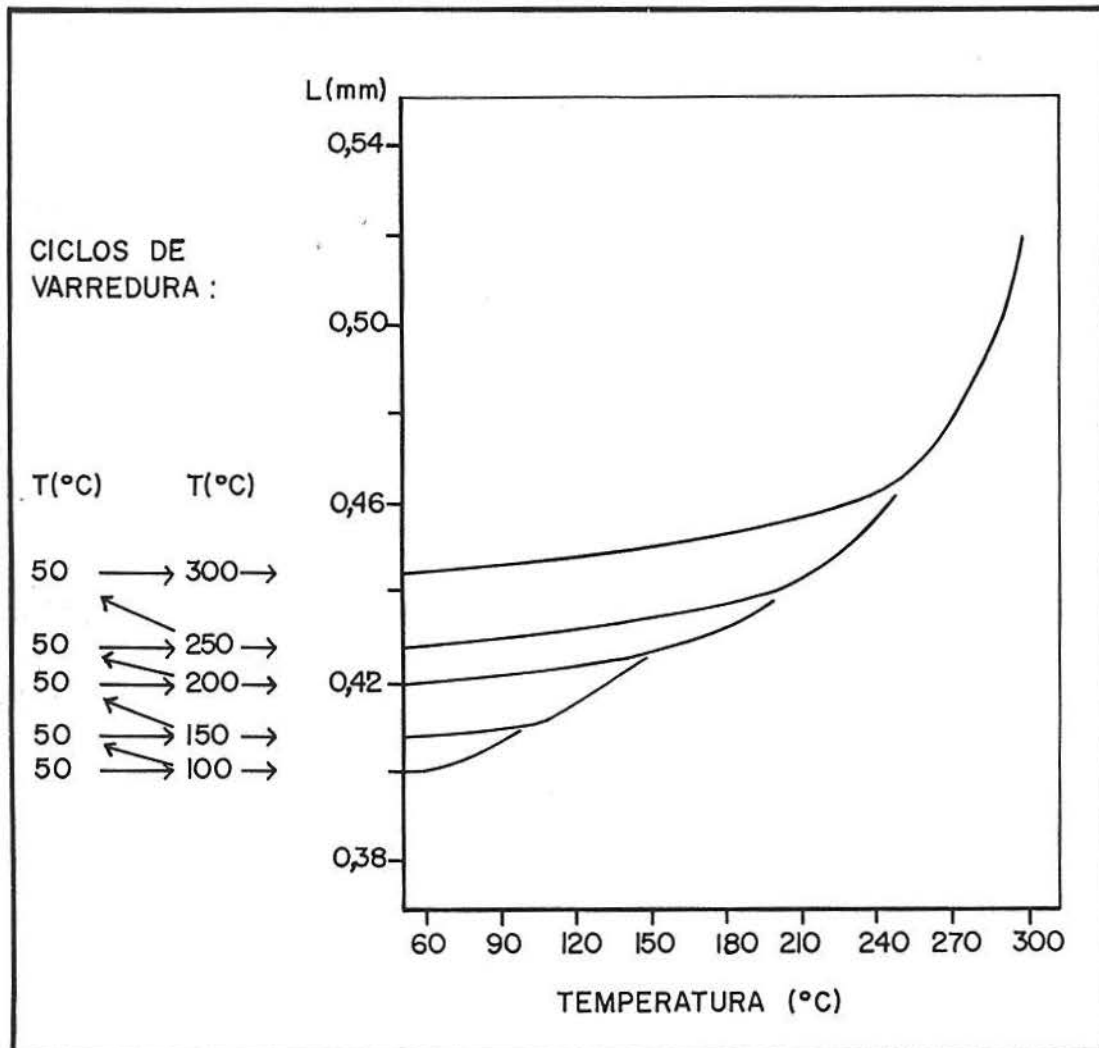


Fig. 5.17 - Curvas de expansão térmica do sistema PTFE deformado a  $F = 30,0$  KN.

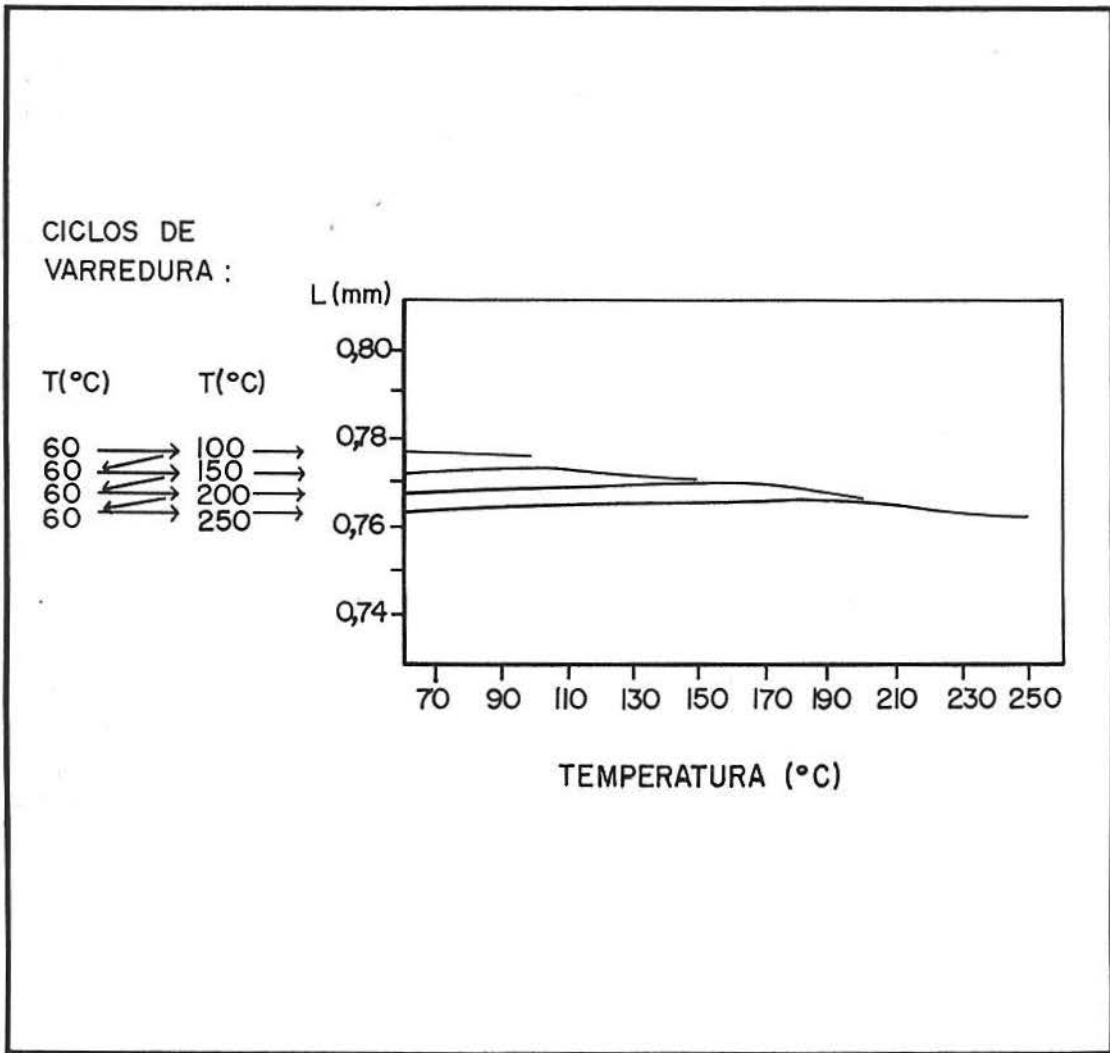


Fig. 5.18 - Curvas de expansão térmica do sistema PTFE Sem pressão.

<b>Tabela 5.8 Variação dos Coeficientes de Expansão Térmica Linear - Amostra PVDF</b>								
<b>Ciclos de Varredura (C)</b>	<b>PVDF 03 kN</b>		<b>PVDF 10 kN</b>		<b>PVDF 20 kN</b>		<b>PVDF 30 kN</b>	
	$\alpha_{l1}$	$\alpha_{l2}$	$\alpha_{l1}$	$\alpha_{l2}$	$\alpha_{l1}$	$\alpha_{l2}$	$\alpha_{l1}$	$\alpha_{l2}$
<b>50 - 70</b>	-	<b>266</b>	-	<b>453</b>	-	<b>437</b>	-	<b>338</b>
<b>50 - 90</b>	<b>33</b>	<b>267</b>	<b>50</b>	<b>596</b>	<b>52</b>	<b>557</b>	<b>33</b>	<b>556</b>
<b>50 - 110</b>	<b>39</b>	<b>259</b>	<b>45</b>	<b>777</b>	<b>45</b>	<b>718</b>	<b>53</b>	<b>730</b>
<b>50 - 130</b>	<b>37</b>	<b>295</b>	<b>53</b>	<b>1073</b>	<b>42</b>	<b>1177</b>	<b>38</b>	<b>1223</b>

\* Os Valores dos coeficientes de expansão termica devem ser multiplicados por  $10^{-5}^{\circ}\text{C}$ .

<b>Tabela 5.9 Variação dos Coeficientes de Expansão Térmica Linear - Amostra PTFE</b>								
<b>Ciclos de Varredura (C)</b>	<b>PTFE 10 kN</b>		<b>PTFE 15 kN</b>		<b>PTFE 20 kN</b>		<b>PTFE 30 kN</b>	
	$\alpha_{l1}$	$\alpha_{l2}$	$\alpha_{l1}$	$\alpha_{l2}$	$\alpha_{l1}$	$\alpha_{l2}$	$\alpha_{l1}$	$\alpha_{l2}$
<b>50 - 100</b>	-	<b>125</b>	-	<b>74</b>	-	<b>156</b>	-	<b>65</b>
<b>50 - 150</b>	<b>16</b>	<b>126</b>	<b>13</b>	<b>100</b>	<b>17</b>	<b>151</b>	<b>11</b>	<b>87</b>
<b>50 - 200</b>	<b>23</b>	<b>102</b>	<b>15</b>	<b>84</b>	<b>23</b>	<b>154</b>	<b>14</b>	<b>50</b>
<b>50 - 250</b>	<b>21</b>	<b>223</b>	<b>19</b>	<b>107</b>	<b>28</b>	<b>546</b>	<b>16</b>	<b>119</b>
<b>50 - 300</b>	-	-	<b>20</b>	<b>240</b>	-	-	<b>16</b>	<b>247</b>

\* Os Valores dos Coeficientes de Expansão Térmica devem se multiplicados por  $10^{-5}^{\circ}\text{C}$ .

Tabela 5.10 Valores das dimensões iniciais $L_i$ em cada novo ciclo para o PVDF deformado e não deformado					
Ciclo de Varredura ( $^{\circ}C$ )	0 kN	03 kN	10 kN	20 kN	30 kN
	$L_i$ (mm)	$L_i$ (mm)	$L_i$ (mm)	$L_i$ (mm)	$L_i$ (mm)
50 - 70	1,113	0,818	0,720	0,540	0,432
50 - 90	1,115	0,848	0,765	0,572	0,452
50 - 110	1,115	0,885	0,838	0,626	0,493
50 - 130	1,115	0,921	0,944	0,713	0,552

Tabela 5.11 Valores das dimensões iniciais $L_i$ em cada novo ciclo para o PTFE deformado e não deformado					
Ciclo de Varredura ( $^{\circ}C$ )	0 kN	10 kN	15 kN	20 kN	30 kN
	$L_i$ (mm)	$L_i$ (mm)	$L_i$ (mm)	$L_i$ (mm)	$L_i$ (mm)
50 - 100	0,777	0,461	0,402	0,408	0,400
50 - 150	0,773	0,480	0,412	0,430	0,407
50 - 200	0,768	0,501	0,428	0,454	0,419
50 - 250	0,764	0,517	0,440	0,476	0,427
50 - 300	-	-	0,455	-	0,444

### V.4.3 EXPERIMENTO 3: "Estudo do comportamento térmico, via DSC, dos sistemas poliméricos após deformação"

#### a) Preparação das amostras:

As amostras de PVDF e PTFE foram deformadas individualmente à mesma e única força de compressão. Para os dois sistemas as forças de compressão aplicadas foram de 5,0; 10,0; 20,0 e 30,0 kN. As prensagens foram realizadas à temperatura ambiente, aproximadamente 25°C, e cada força aplicada foi aliviada após 10 segundos de aplicação. A seguir, um fragmento de cada um dos sistemas foi seccionado e devidamente pesado, aproximadamente 4 a 6 mg cada um, encapsulado e analisado no equipamento de DSC.

b) Técnicas Utilizadas: Análise Térmica Diferencial de Varredura (DSC).

#### c) Procedimento Experimental:

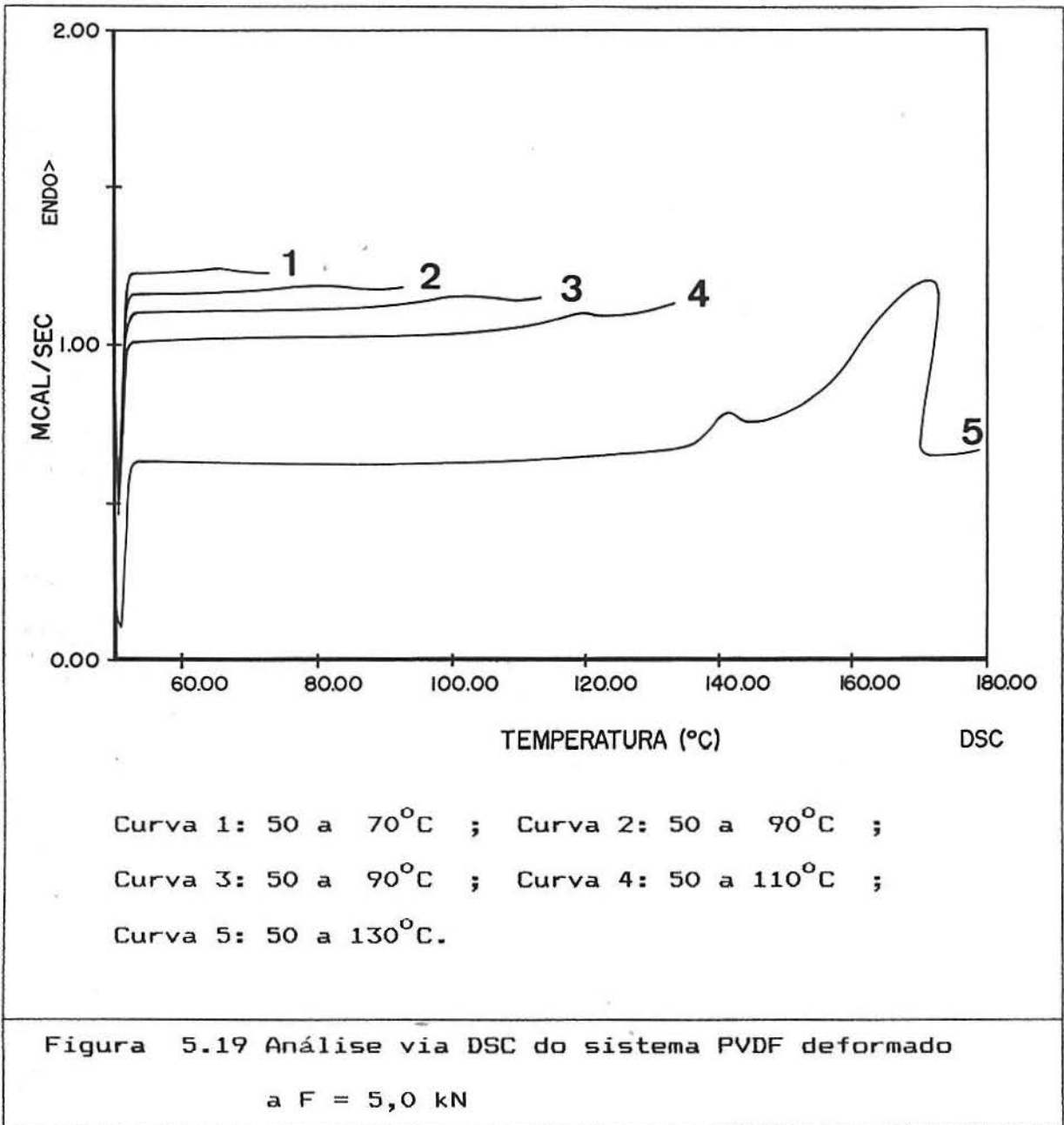
O comportamento térmico dos materiais deformados foi caracterizado via DSC. O procedimento consistiu em uma série de ciclos consecutivos de aquecimento, a  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , e resfriamento com purga de Nitrogênio gasoso. Elevou-se a temperatura do material de um valor inicial até um valor máximo, permanecendo-se nesta temperatura por 60 segundos e a seguir resfriou-se rapidamente o material a seu valor inicial de temperatura; após ter-se completado o primeiro ciclo de aquecimento e resfriamento, iniciaram-se os ciclos subsequentes. Os intervalos de temperatura

arbitrados em cada novo ciclo foram de 20° e 50° C respectivamente, para o PVDF e o PTFE. Estes intervalos foram escolhidos de forma a ser obtido um número suficiente de ciclos para observar-se o efeito de memória antes dos respectivos pontos de fusão.

Durante estes ciclos térmicos, somente os processos de aquecimento foram registrados.

d) Resultados:

O comportamento térmico das amostras deformadas, segundo o procedimento descrito anteriormente, são apresentados nas figuras 5.19 à 5.26.



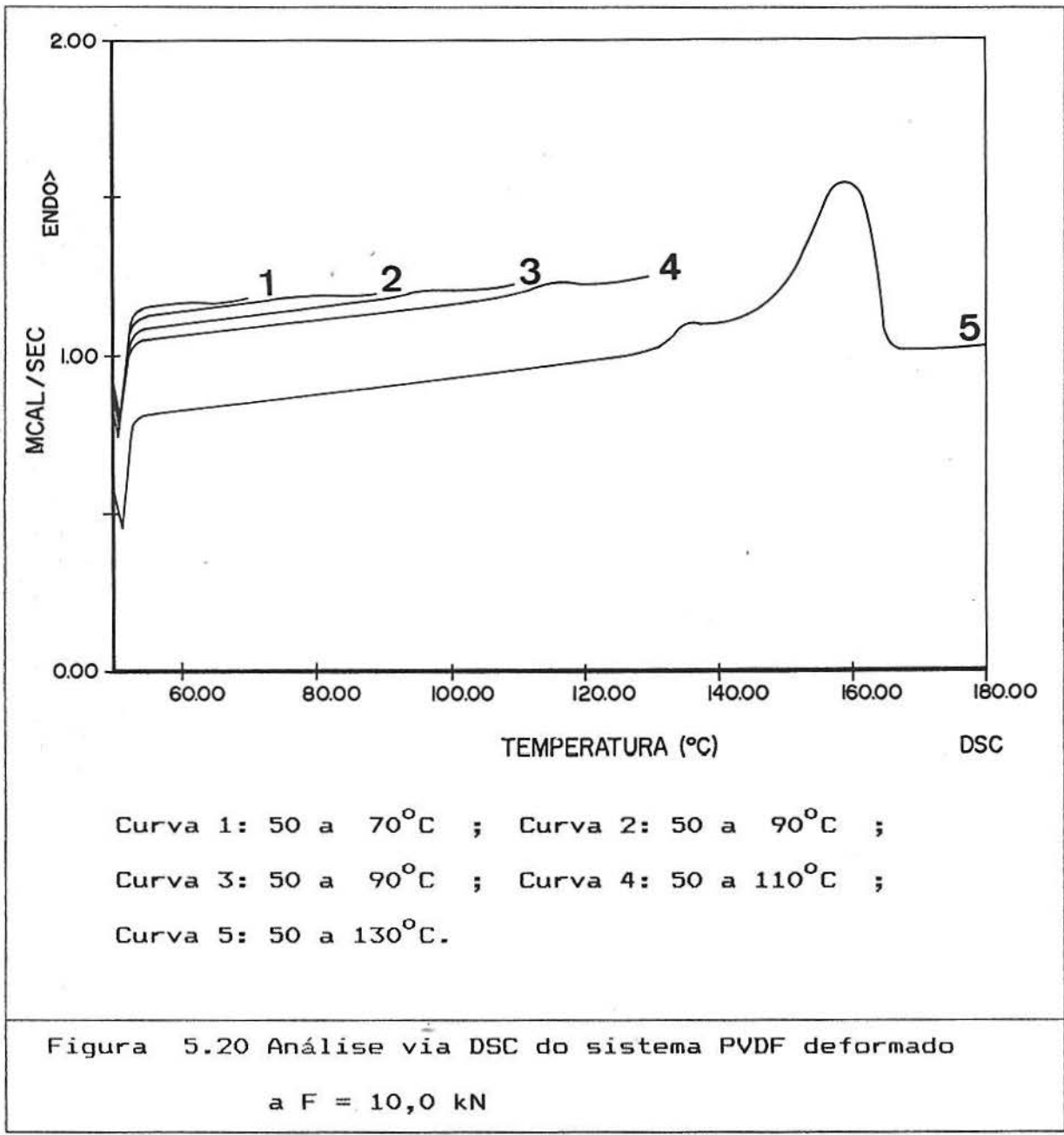
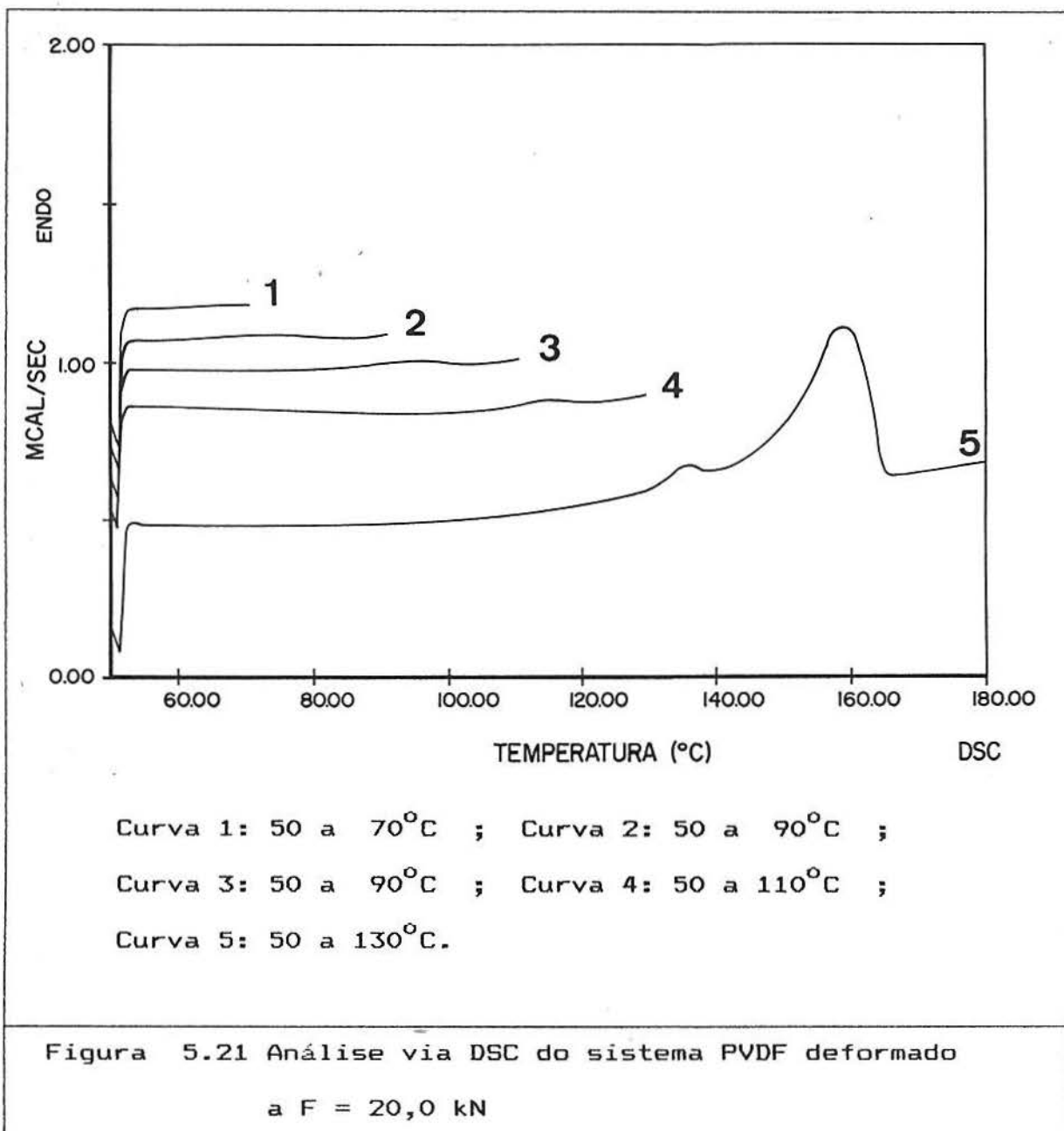
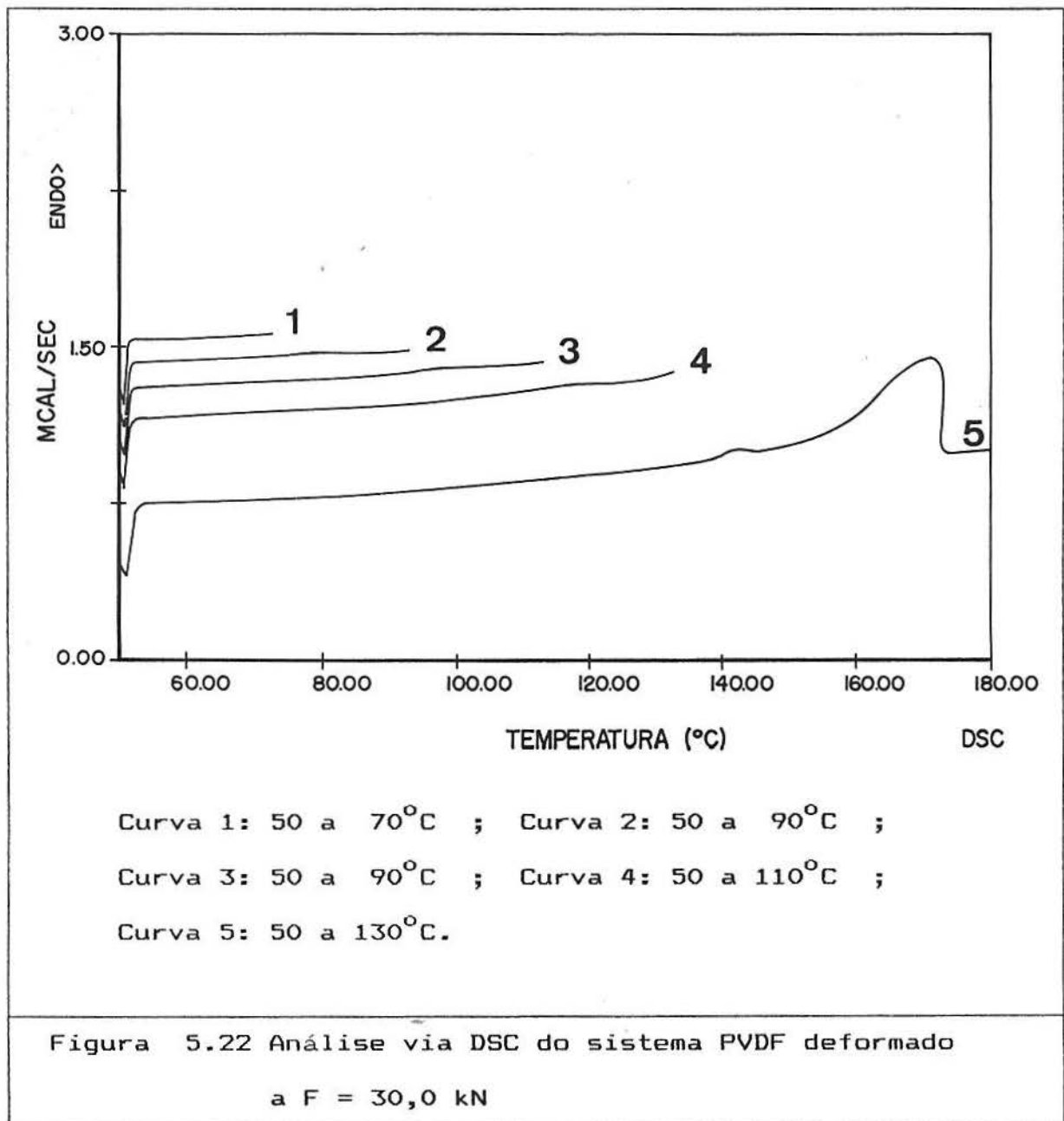
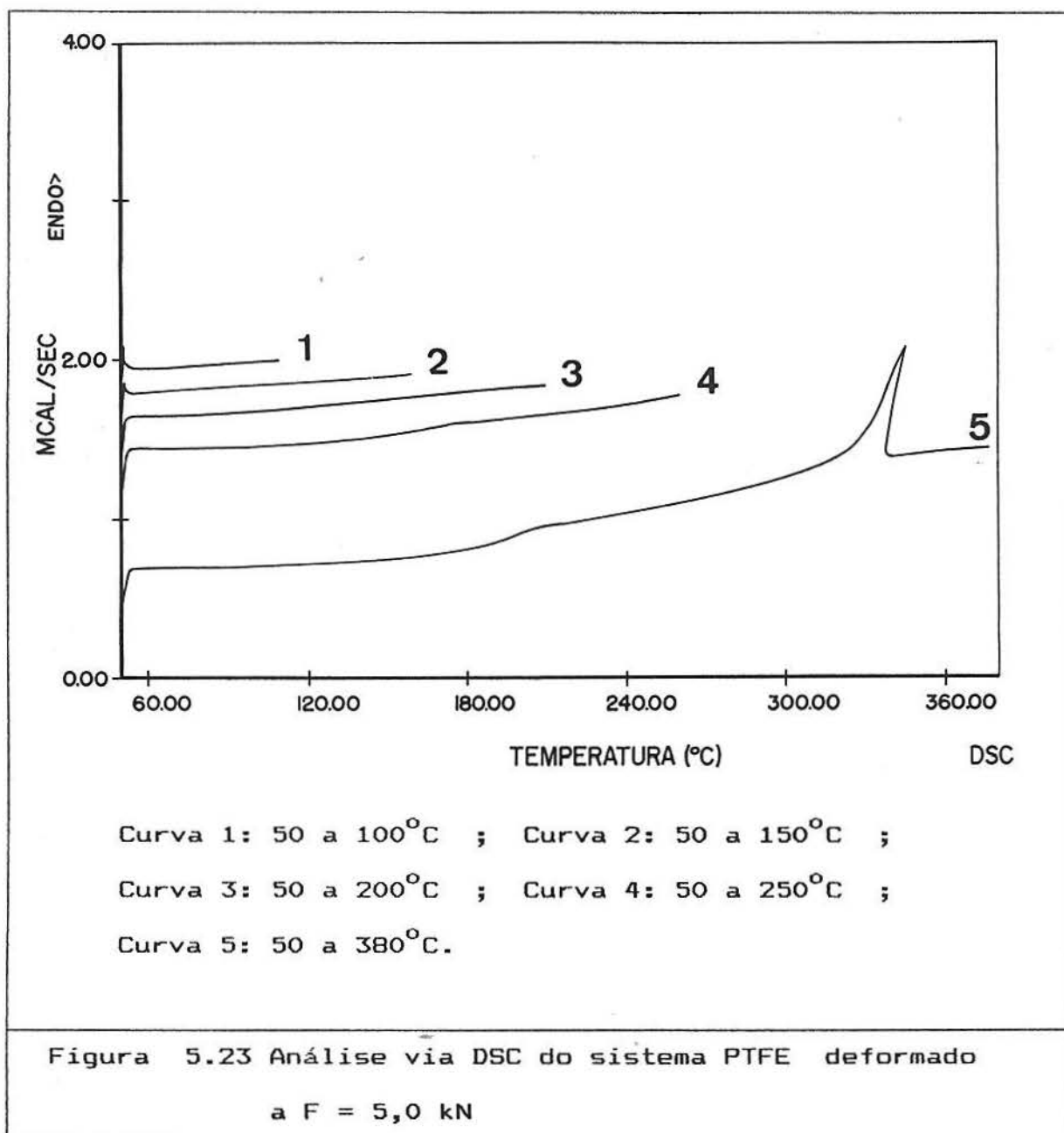


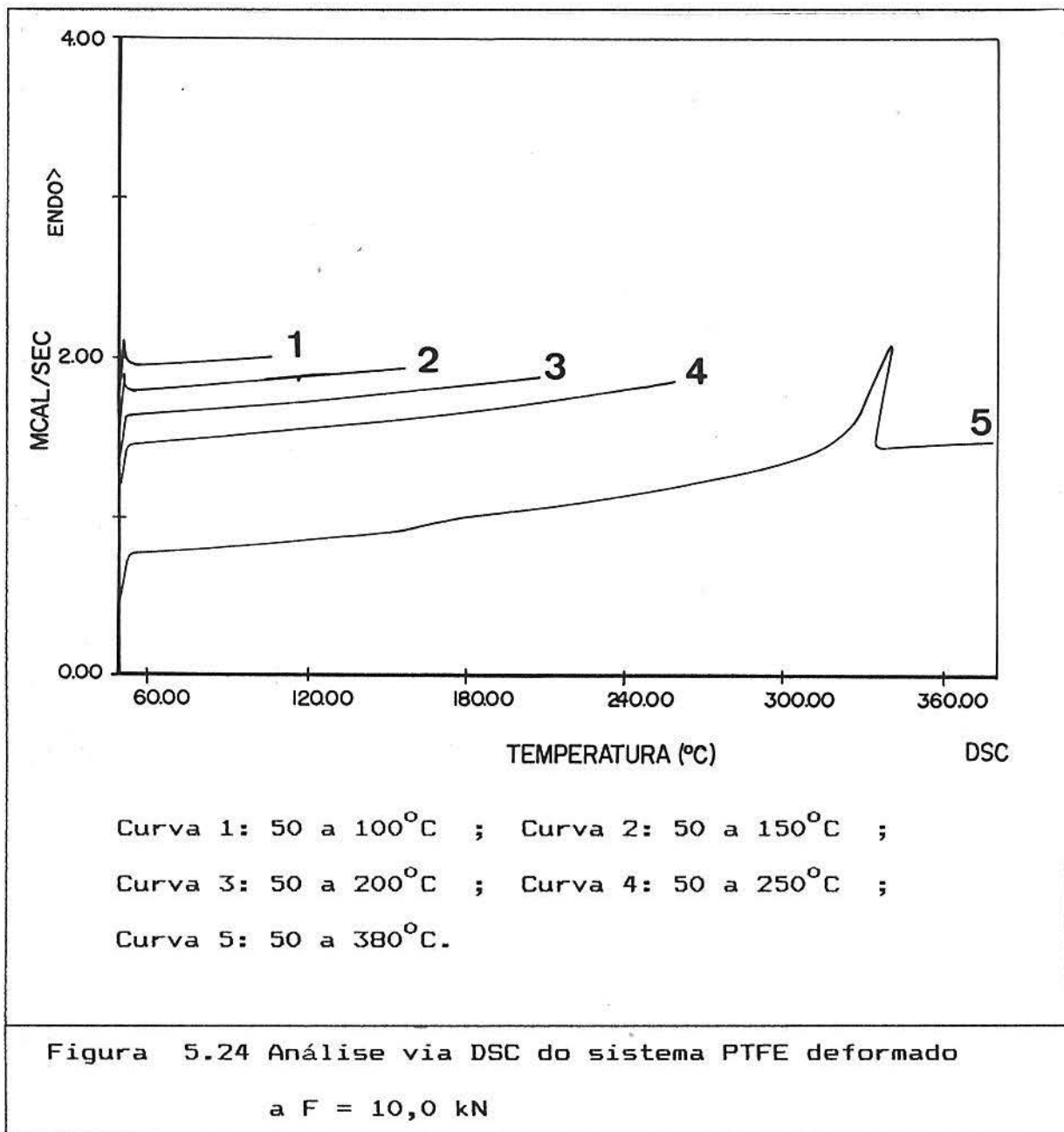
Figura 5.20 Análise via DSC do sistema PVDF deformado a F = 10,0 kN

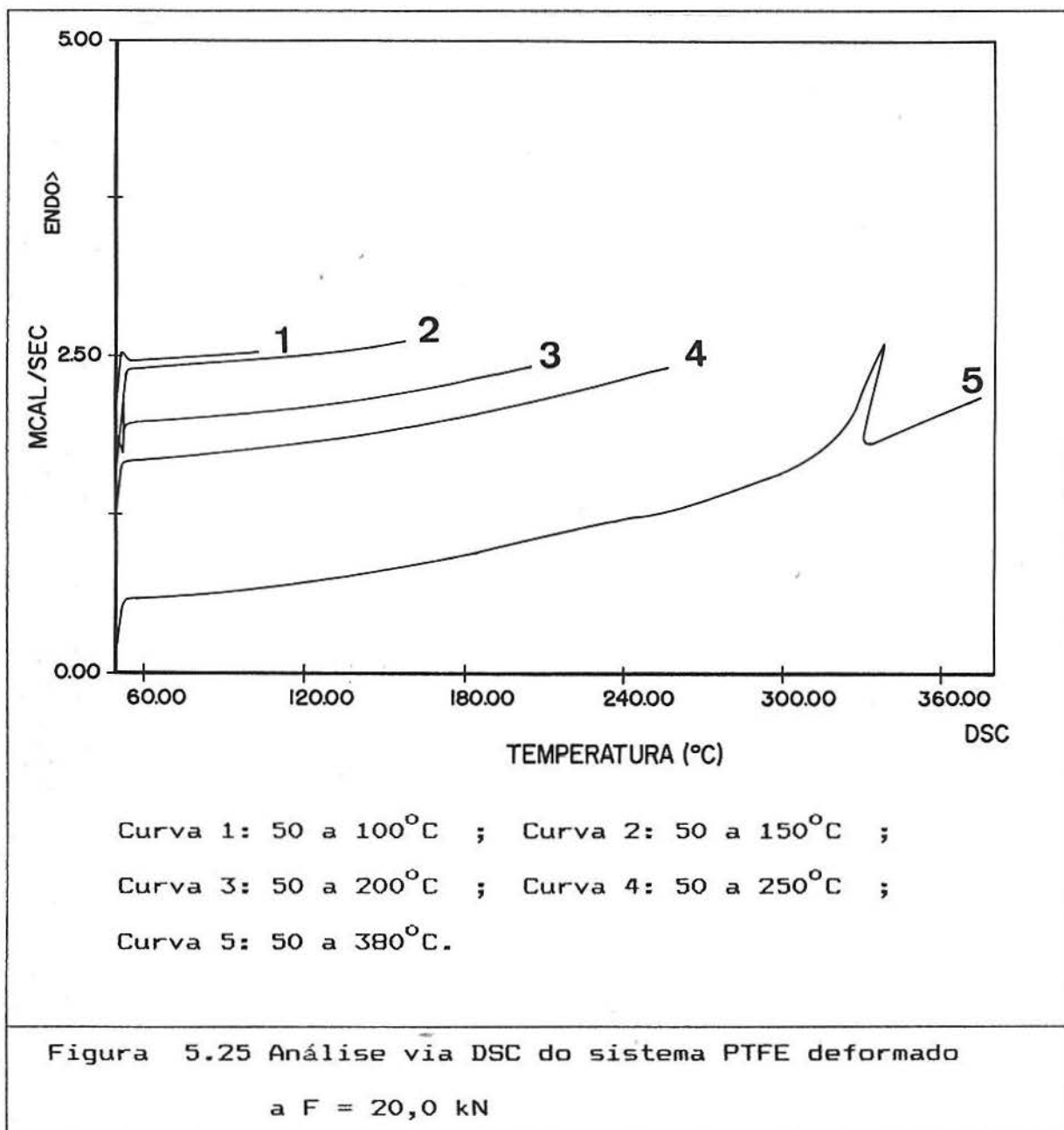


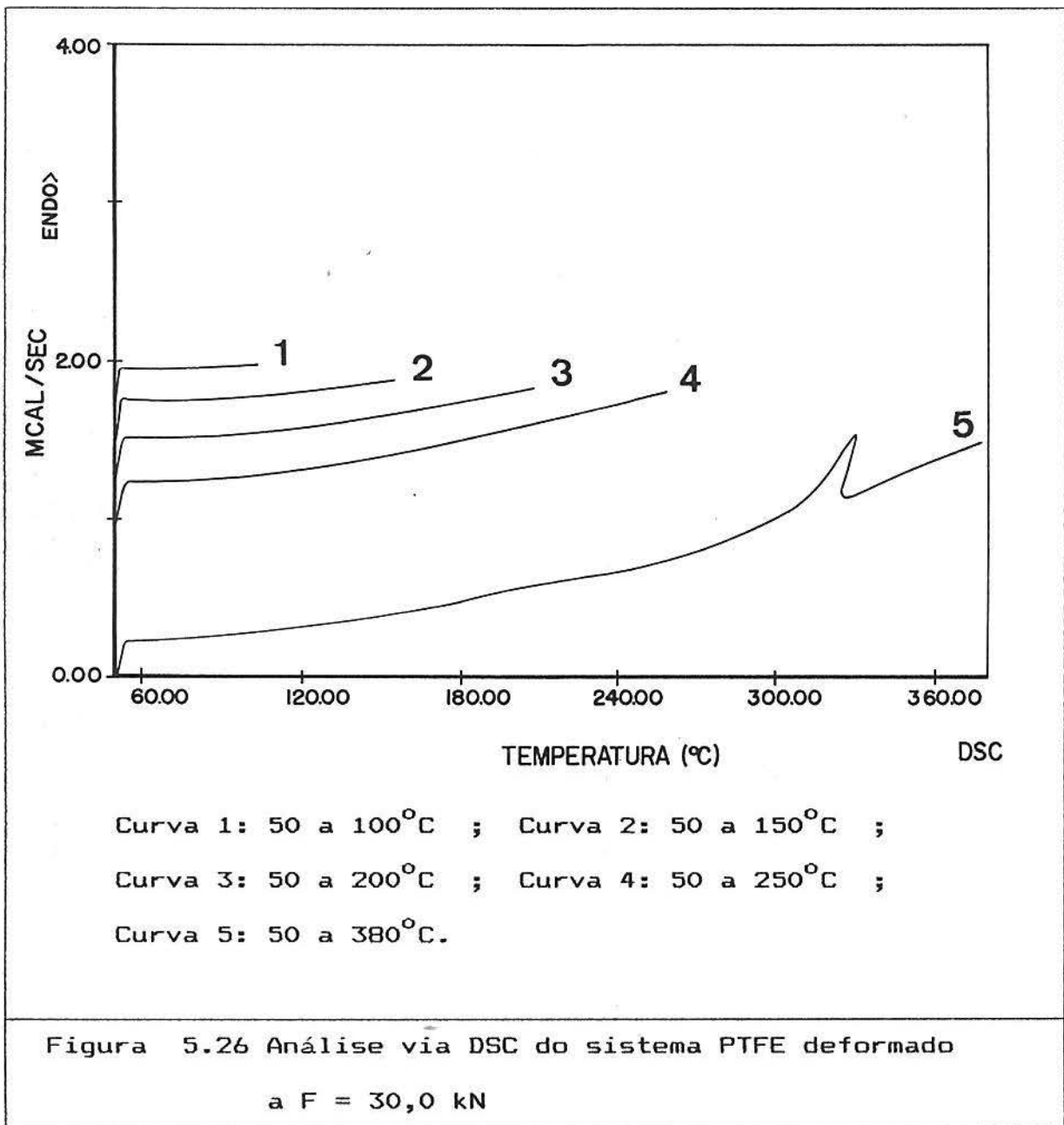












V.4.4 Experimento 4: "Estudo da morfologia, via Difração de Raio-X, dos sistemas poliméricos submetidos a diferentes forças de compressão"

a) Preparação das Amostras:

As amostras de PVDF na forma de pellets e PTFE na forma de discos foram submetidas individualmente à mesma e única força de compressão. Para as amostras de PVDF as forças de compressão aplicadas foram de 10,0; 20,0 e 30,0 kN, enquanto que para o PTFE as forças foram de 5,0; 8,0; 10,0 e 20,0 kN. As prensagens seguiram a mesma metodologia descrita anteriormente, ou seja, as forças aplicadas foram removida após 10 segundos de prensagem, e realizadas à temperatura ambiente, aproximadamente 25°C.

b) Técnica Utilizada: Difração de Raio-X

c) Procedimento Experimental:

Foram obtidos difratogramas das amostras de PVDF e PTFE submetidas individualmente às forças de compressão descritas anteriormente. Para as amostras de PTFE na forma de pequenos discos foi possível obter-se os Difratogramas de Raio-X do material não deformado, pois este apresentava superfícies planas, enquanto que para o sistema PVDF na forma de pellets não foi possível, pois as suas superfícies eram curvas.

Para ambos os sistemas varreu-se o ângulo de difração  $2\theta$  num determinado intervalo de interesse, ou seja num intervalo que contivesse as regiões amorfas e cristalinas da amostra. Para as amostras de PVDF varreu-se o ângulo  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $45^\circ$  com passos de  $0,1^\circ$  enquanto que para o PTFE varreu-se de  $10^\circ$  a  $25^\circ$  igualmente com passos de  $0,1^\circ$ .

#### d) Resultados

Os difratogramas dos sistemas PVDF e PTFE são apresentados na figuras 5.27 e 5.28. O cálculo da cristalinidade para o PTFE foi feito utilizando-se o método de Ryland<sup>62</sup> que utiliza para este fim as áreas sobre os picos cristalinos e amorfos. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 5.12.



DIFRAÇÃO DE RAIO-X  
PVDF

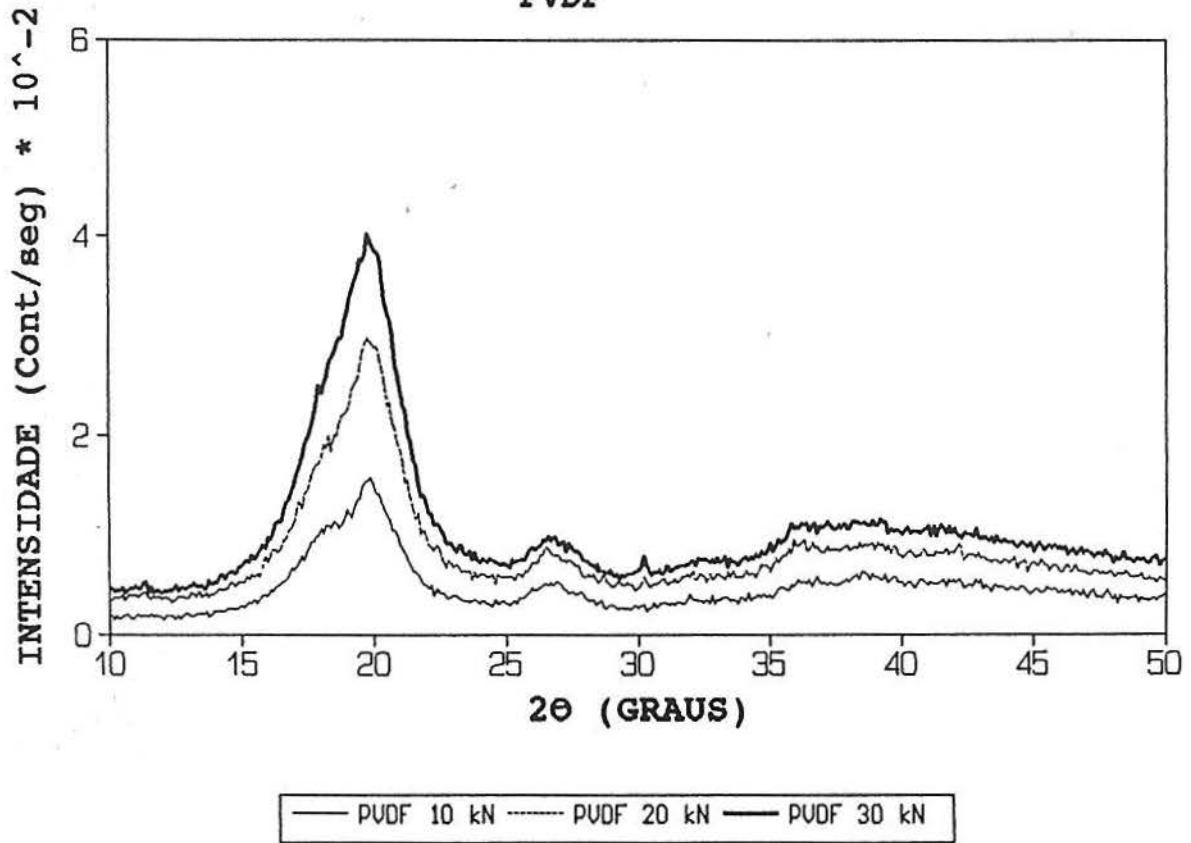
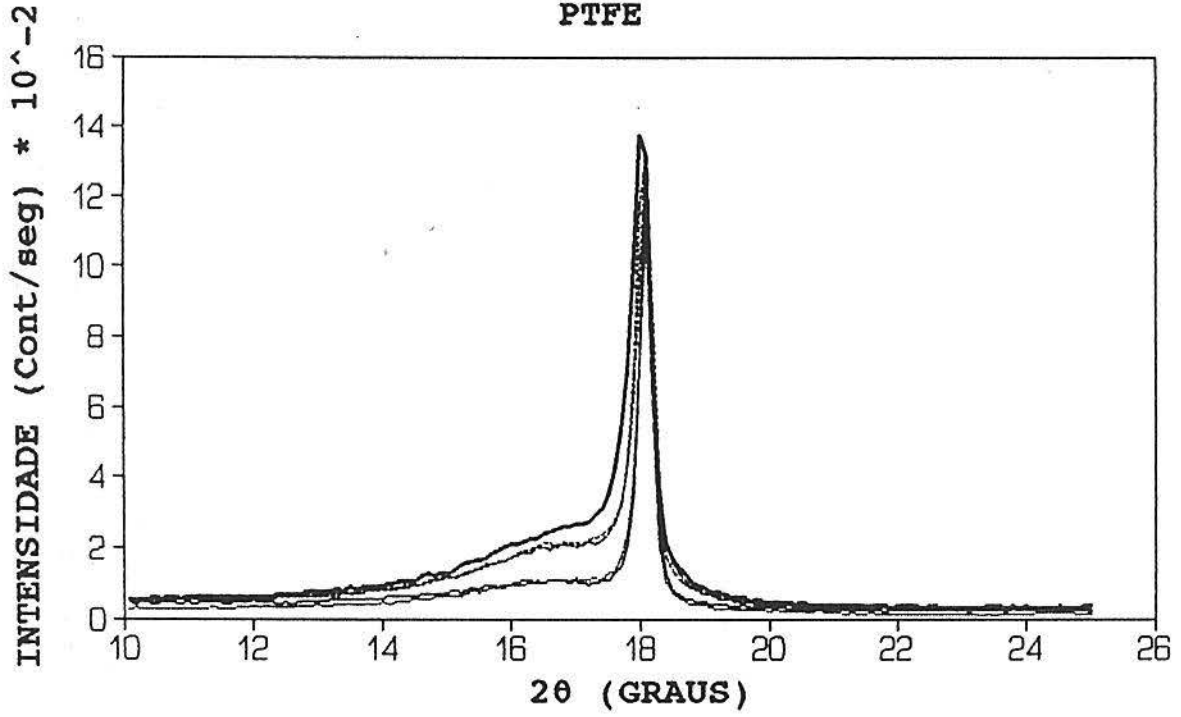


Figura 5.27 Difratoograma das amostras de PVDF submetidas a diferentes forças de compressão

DIFRACAO DE RAI0-X  
PTFE



— PTFE 0kN    - - - PTFE 05kN    ····· PTFE 08kN  
- · - · PTFE 10kN    - - - - PTFE 20kN

Figura 5.28 Difratoograma das amostras de PTFE submetidas a diferentes forças de compressão

Tabela 5.12 Variação da cristalinidade do PTFE  
com a força de compressão aplicada.

Força (kN)	%Cristalinidade
0,0	69,86
5,0	67,30
8,0	64,92
10,0	63,50
20,0	60,92

## VI. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS:

6.1 Experimento 1: "Comportamento força versus deformação dos sistemas Polifluoreto de vinilideno (PVDF) e Politetrafluoretileno (PTFE)".

As figuras 5.7 e 5.8 demonstram o comportamento dos parâmetros de deformação reduzida  $L^*$  e  $D^*$ , dos sistemas PVDF e PTFE, com relação às forças aplicadas. A forma das curvas indica inicialmente um intervalo de deformação linear, seguido por um comportamento não linear e finalmente uma região de saturação onde um aumento da força de deformação não produz qualquer alteração significativa nas dimensões finais  $L$  e  $D$ .

Para ambos os materiais PVDF e PTFE, na região onde a força aplicada não ultrapassa 6,0 kN, os sistemas apresentam um comportamento aproximadamente linear. Este intervalo, onde o comportamento viscoelástico apresenta-se praticamente linear, é relativamente maior quando comparado com os valores obtidos por Samios e Lima para o polipropileno, no qual a linearidade é observada somente até uma força aplicada de 3,0 kN. Na região de saturação o valor final alcançado por  $L^*$  é aproximadamente 0,72 para o Polifluoreto de Vinilideno e 0,60 para o Politetrafluoretileno; os valores para o parâmetro reduzido  $D^*$  são muito próximos para ambos os sistemas e são 0,65 e 0,67, respectivamente.

Nesta região linear, onde a tensão aplicada é diretamente proporcional à deformação, o sistema segue a lei de Hooke e pode ser descrito por equações reológicas de estado. Mas os sistemas como um todo apresentam um comportamento não linear e a descrição do sistema total por meio de equações constitutivas se torna muito complexa. Este experimento serviu para caracterizarmos o comportamento viscoelástico não linear dos sistemas estudados e para selecionarmos os valores das forças de compressão aplicadas aos materiais nos demais experimentos.

## 6.2 EXPERIMENTO 2: "Comportamento de expansão térmica dos sistemas poliméricos após deformação"

O comportamento de expansão térmica em relação à espessura  $L$  das amostras dos sistemas PVDF e PTFE, foi analisado utilizando-se a técnica de Análise Termomecânica (TMA), após estas terem sido deformadas segundo o procedimento descrito na parte experimental. Os resultados obtidos para ambos os sistemas são apresentados nas figuras 5.9 a 5.18 e mostram o comportamento de expansão térmica dos materiais, quando submetidos a ciclos de varredura de aquecimento e resfriamento.

Os processos em equilíbrio podem ser invertidos mediante uma simples inversão nos acréscimos infinitesimais de suas propriedades intensivas ( $dp, dt, \dots$  etc), os chamados fatores de ação, que determinam o estado do sistema. Quando o processo reversível é invertido, o sistema percorre a mesma seqüência de estados de equilíbrio, retornando assim o sistema e o meio externo ao estado anterior e a transformação ocorre sem deixar vestígio algum. Nos processos irreversíveis o sistema não percorre estados termodinâmicos e, nestes processos, o sistema ou o meio externo sofrem uma transformação permanente.

Neste experimento, evidenciamos a ocorrência de processos irreversíveis em todos os sistemas submetidos a uma força de compressão. Este processo é evidenciado nos sucessivos ciclos de aquecimento e resfriamento: quando aquecemos o material de uma temperatura mínima a uma temperatura máxima e a seguir resfriamos este material, observa-se que este não percorre a mesma trajetória do ciclo de aquecimento e retorna à temperatura mínima por uma

outra trajetória.

A análise das curvas obtidas neste experimento, correspondendo aos ciclos de aquecimento e resfriamento, revela perfis semelhantes para as amostras do mesmo sistema e também quando comparadas as curvas de sistemas diferentes (PVDF e PTFE). Podemos observar que as curvas para ambos os sistemas apresentam duas regiões bem distintas. Na primeira a inclinação das curvas é aproximadamente horizontal e o material apresenta uma pequena expansividade térmica, característica de um material relativamente relaxado e seus coeficientes de expansão térmica linear nesta região são denotados por  $\alpha_{l1}$ . Na segunda região o material apresenta uma grande expansividade térmica característica de um material com tensão interna e indicada por um súbito aumento na inclinação das curvas, nesta região o coeficiente de expansão térmica é denotado como  $\alpha_{l2}$ .

Os valores obtidos para os coeficientes de expansão térmica linear  $\alpha_{l1}$  e  $\alpha_{l2}$  das duas regiões distintas são apresentados na tabela 5.8 e 5.9 respectivamente para os sistemas PVDF e PTFE submetidos a diferentes forças de compressão. Uma comparação dos valores dos dois coeficientes de expansão térmica linear, num mesmo processo de aquecimento demonstra que para o PVDF o valor de  $\alpha_{l2}$  é aproximadamente 20 a 30 vezes maior que o valor de  $\alpha_{l1}$  e que para o PTFE  $\alpha_{l2}$  é de 5 a 20 vezes maior que  $\alpha_{l1}$ . O fato da magnitude de  $\alpha_{l2}$  em relação a  $\alpha_{l1}$  ser maior para o PVDF que para o PTFE pode ser entendida como tendo origem nas diferentes naturezas dos sistemas, mais especificamente na entropia dos sistemas, bem como devido a suas características primárias como o peso molecular

e distribuição de peso molecular.

Observa-se também que para ambos os sistemas, PVDF e PTFE, numa dada força de compressão os valores de  $\alpha_{l_2}$  aumentam com os sucessivos ciclos de aquecimento, embora os valores de  $\alpha_{l_1}$  permaneçam praticamente constantes. Outro aspecto que pode ser abordado dos valores da tabela é o efeito da força de compressão nos valores dos coeficientes de expansão térmica. A força de compressão afeta de maneira diferenciada os valores dos coeficientes de expansão térmica linear  $\alpha_{l_1}$  e  $\alpha_{l_2}$ . Para o PVDF deformado por diferentes forças de compressão, o valor de  $\alpha_{l_2}$  aumenta com a força de compressão ao passarmos de 3,0 a 10,0 kN e a partir deste valor a variação de  $\alpha_{l_2}$  não é significativa. Isto provavelmente se deve ao fato de estar-se trabalhando com forças de compressão da região linear e da região de saturação respectivamente. Para o PTFE o aumento de  $\alpha_{l_2}$  com a força aplicada não é pronunciado, observando-se uma pequena variação nos seus valores. Os valores de  $\alpha_{l_1}$  para ambos os sistemas permanecem na mesma ordem de grandeza, independente da força aplicada.

As transições de fase em equilíbrio são bem descritas utilizando-se a termodinâmica clássica. Segundo esta, os fenômenos de fusão e vaporização são caracterizados pela igualdade de potencial químico das duas fases em equilíbrio na temperatura de transição, embora os volumes e entropias das duas fases não sejam iguais. Este tipo de transição de fase é referido como sendo uma transição de primeira ordem, porque ocorrem descontinuidades nas primeiras derivadas da energia livre de Gibbs no ponto de transição:



$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad \text{e} \quad V = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$$

Uma transição de segunda ordem é descrita como aquela na qual a segunda derivada parcial da energia livre mostra descontinuidade no ponto de transição:

$$\frac{C_p}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = - \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P$$

$$\alpha \cdot V = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \right)_P$$

Numa transição de segunda ordem também são observadas as seguintes descontinuidades:

$$\Delta C_p = C_{p_2} - C_{p_1}$$

$$\Delta \alpha = \alpha_2 - \alpha_1$$

Este experimento permitiu a observação de transições artificiais, em sistemas com energia armazenada, relacionadas a mudanças drásticas nos valores dos coeficientes de expansão térmica linear ( $\alpha_{l_1}$  e  $\alpha_{l_2}$ ). Estas transições induzidas parecem ser análogas às que ocorrem numa transição de segunda ordem. Porém neste experimento criamos transições artificiais em temperaturas que não coincidem com suas respectivas temperaturas de transição vítrea. Resultados análogos foram obtidos por Samios e Lima para os sistemas de polietileno e polipropileno.

Do ponto de vista da termodinâmica clássica e da teoria cinético-molecular, todas as transições de primeira e segunda

ordem são reversíveis e caracterizadas por uma energia de ativação. Em nosso experimento de Análise Termomecânica, as transições observadas são "artificiais" ou "induzidas" pelas condições do experimento e relacionam-se à energia armazenada pelos sistemas e a processos irreversíveis. A temperatura de transição pode ser qualquer uma selecionada como a mais alta temperatura alcançada no ciclo térmico anterior. Assumindo que todo processo de ativação é caracterizado por uma dada temperatura, então no caso de materiais poliméricos deformados (com energia armazenada) estamos no limite de um número infinito de processos de ativação, pois todas as temperaturas entre a  $T_g$  e a  $T_m$  são acessíveis como uma temperatura de transição. Em outras palavras a energia de ativação pode ser selecionada de um espectro contínuo de energia.

Neste experimento observamos também, em todos os sistemas estudados, uma recuperação termomecânica parcial das dimensões e da forma do material quando submetida a ciclos de aquecimento e resfriamento após a deformação. A recuperação termomecânica foi evidenciada pelo aumento da dimensão linear  $L_i$  do material em cada novo ciclo de aquecimento, como pode ser verificado pelos valores que são apresentados na tabelas 5.10 e 5.11. Este fato nos permite caracterizar os materiais estudados como apresentando "memória de forma", ou seja, os materiais tentam recuperar suas dimensões originais. As tabela 5.10 e 5.11 apresentam também os valores das dimensões iniciais  $L_i$  dos materiais não deformados em cada novo ciclo de aquecimento. Através da análise dos dados observa-se que para o PVDF os valores de  $L_i$  se mantêm praticamente constante e

para o PTFE houve um pequeno decréscimo, indicando que ocorreu uma leve penetração da sonda no material em cada novo ciclo.

Um outro aspecto muito importante evidenciado neste experimento, é a propriedade de "Memória Termomecânica" apresentada pelos materiais poliméricos deformados. Observamos que os materiais deformados lembram-se perfeitamente da temperatura mais alta alcançada no ciclo anterior. Abaixo desta temperatura, o material apresenta uma baixa expansividade e acima desta o material apresenta uma expansividade muito grande, característica de um material tensionado. Esta propriedade peculiar também foi observada por Samios e Lima em amostras de polietileno e polipropileno deformadas, evidenciando que sob estas condições experimentais a introdução de átomos de Flúor na estrutura da cadeia não produz modificações significativas no efeito de memória termomecânica. As amostras não deformadas quando submetidas a ciclos de aquecimento e resfriamento não apresentam o efeito de memória termomecânica, nos levando a crer que a existência do efeito de memória termomecânica está associada necessariamente à condição de não equilíbrio termodinâmico e ao armazenamento de energia.

O procedimento descrito neste estudo, utilizando-se a técnica de Análise Termomecânica (TMA), pode ser usado do ponto de vista tecnológico como um detector de tensões residuais em polímeros produzidos por injeção ou extrusão. Por outro lado, a característica de memória termomecânica dos materiais poliméricos deformados pode ser usada como um detector de temperaturas máximas.

### 6.3 Experimento 3. "Estudo do Comportamento Térmico, via DSC, dos Sistemas Poliméricos após Deformação"

Os materiais poliméricos, PVDF e PTFE, após terem sido submetidos a uma força de compressão, foram analisados via DSC segundo a metodologia descrita na parte experimental. Os resultados obtidos para ambos os sistemas são apresentados na figuras 5.19 a 5.26 e mostram o comportamento térmico dos materiais quando submetidos a ciclos de varredura de aquecimento e resfriamento.

A força externa a que são submetidos os materiais viscoelásticos é acomodada através do rearranjo das configurações das cadeias da sua posição inicial de equilíbrio, entretanto nem toda energia mecânica adicionada ao sistema é armazenada e parte dela é dissipada irreversivelmente na forma de calor. Portanto, os materiais viscoelásticos são capazes de para armazenar e dissipar energia. Após a remoção da força de compressão e com o decorrer do tempo, a tendência é a relaxação do material com a consequente liberação da energia armazenada e o retorno à situação original anterior à deformação.

Neste experimento evidenciamos o armazenamento de energia pelos sistemas PVDF e PTFE por um aumento na capacidade calorífica ( $C_p$ ) do material deformado em relação ao  $C_p$  do material relaxado (livre de tensões), pois as propriedades termodinâmicas do sistema ( $\Delta S$  e  $\Delta H$ ) estão relacionadas diretamente ao  $C_p$  do material.

O processo de alívio das tensões armazenadas pode ser acelerado pela elevação da temperatura do material segundo o princípio da superposição tempo-temperatura. Neste experimento a

liberação da energia armazenada, em todos os sistemas estudados, foi evidenciada pela diminuição da capacidade calorífica ( $C_p$ ) em cada novo ciclo de aquecimento até a fusão do material. O perfil das curvas de DSC (figuras 5.19 a 5.26) indicam que a medida que as tensões dos materiais vão sendo aliviadas nos diversos ciclos de aquecimento, as capacidades caloríficas tendem a se igualar aquela do material relaxado. O aumento da temperatura acelera o processo de relaxação dos materiais deformados. Desta maneira podemos pensar que estamos criando transições artificiais relacionadas a mudanças irreversíveis na capacidade calorífica do material em temperaturas entre suas  $T_g$ 's e  $T_m$ 's. Estes resultados parecem ter um caráter geral, visto que o mesmo comportamento foi observado para os materiais viscoelásticos polietileno e polipropileno estudados por Samios e Lima, pois os materiais viscoelásticos possuem a capacidade de armazenar energia.

Observamos também neste experimento o efeito de memória no Polifluoreto de Vinilideno deformado, durante os ciclos de aquecimento, no qual o material lembra-se da temperatura máxima alcançada no ciclo anterior, evidenciado por uma mudança no  $C_p$  do material. Para o sistema Politetrafluoretileno o efeito de memória neste experimento não foi evidenciado, observam-se apenas mudanças irreversíveis na capacidade calorífica do material.

#### 6.4 Experimento 4. "Estudo da morfologia, via difração de Raio-X, dos sistemas poliméricos submetidos a diferentes forças de compressão"

A difração de Raio-X é uma técnica muito importante para a análise qualitativa e quantitativa bem como para o estudo das propriedades fundamentais (cristalinidade, tamanho dos cristais, mudanças de fase,...etc) e estrutura dos polímeros.<sup>62</sup>

A porcentagem de cristalinidade é uma das mais importantes variáveis apresentada pelos polímeros, pois ela reflete suas propriedades físicas e mecânicas. Informações quantitativas sobre a cristalinidade podem ser obtidas diretamente das áreas sobre os picos cristalinos e amorfos, naqueles materiais onde estes picos são bem resolvidos.

Neste experimento fez-se o estudo da morfologia dos materiais poliméricos submetidos a diferentes forças de compressão através da técnica de difração de Raio-X. Os resultados obtidos são apresentados nas figuras 5.27 e 5.28, respectivamente para o PVDF e PTFE, e refletem o efeito da força de compressão sobre a estrutura dos materiais.

Nos difratogramas obtidos para o PVDF não se observa uma boa separação na região cristalina entre suas fases polimórficas  $\alpha$  e  $\beta$ , nem entre estas e sua região amorfa, desta maneira não podemos inferir sobre o efeito da força de compressão nestas regiões. Por outro lado, os difratogramas obtidos para o PTFE apresentam uma boa separação entre as regiões cristalinas e regiões amorfas, denotando qualitativamente que o aumento da força de compressão corresponde a um aumento da região amorfa do material ou seja um

aumento de suas regiões desordenadas. O cálculo quantitativo da porcentagem de cristalinidade foi feito utilizando-se o método de Ryland<sup>62</sup>, o qual relaciona para este fim a área correspondente as regiões cristalinas e amorfas. As áreas sob os picos foram calculadas através de integração numérica, visto que se possuía os valores numéricos que relacionam o ângulo de difração ( $2\theta$ ) e a intensidade (contagens/segundo). Os dados obtidos são apresentados na tabela 5.12 e revelam que a porcentagem de região cristalina (ordenada) diminuiu gradativamente com o aumento da força de compressão, passando de aproximadamente 70% para o material não deformado (livre de tensões) a 60% para o material submetido a uma força de 20 kN.

Estes resultados referentes ao aumento das regiões desordenadas parecem confirmar as previsões teóricas de produção de entropia em materiais viscoelásticos submetidos a uma força de compressão.



## 5. Conclusões Finais:

1. A aplicação de uma força de compressão (tensão mecânica) aos materiais viscoelásticos como o Polifluoreto de Vinilideno (PVDF) e Politetrafluoretileno (PTFE), produz sistemas com energia armazenada.
2. Observam-se, através das técnicas de TMA e DSC, transições artificiais relacionadas a mudanças irreversíveis no coeficiente de expansão térmica linear ( $\alpha_l$ ) e na capacidade calorífica ( $C_p$ ) dos materiais poliméricos estudados na região entre suas  $T_g$ 's e  $T_m$ 's, provocadas pela deformação.
3. Os resultados obtidos através da técnica de TMA permitem propor uma útil metodologia para distinguir entre o comportamento de "materiais com energia armazenada ou materiais tensionados" dos "materiais relaxados ou livre de tensões" pelo uso de características de "memória termomecânica".
4. O efeito de "memória termomecânica" está relacionado necessariamente à condição de não-equilíbrio ou seja para sistemas onde ocorre produção de entropia. Fora destas condições, ou seja para materiais livres de tensões, o efeito de memória não é observado.
5. A teoria da termodinâmica de não-equilíbrio linear aplica-se para materiais viscoelásticos submetidos a pequenas deformações (região linear). Estes sistemas são caracterizados por ocorrerem com produção de entropia.



## 6. Sugestões Para Trabalhos Futuros

1. Ampliação do estudo do efeito de memória a polímeros que apresentam uma estreita distribuição de peso molecular, verificando o efeito do peso molecular sobre efeito de memória, pois quanto mais longa a cadeia, maior o número de configurações disponíveis e maior a capacidade de armazenar energia.
2. Verificar a influência de grupos substituintes laterais volumosos sobre o efeito de memória em materiais viscoelásticos, pois estes grupos diminuem os graus de liberdade da molécula.
3. Estudar o efeito das forças intermoleculares fortes, como por exemplo as pontes de Hidrogênio, sobre o efeito de memória em materiais viscoelásticos, pois estas interações diminuem a mobilidade das cadeias.
4. Utilizar outras técnicas de análise térmica, como por exemplo os métodos dinâmicos (DMA), para observar o efeito de Memória. Poderíamos através desta técnica detectar relaxações secundárias (devidas a movimentos localizados), fazendo medidas sobre um grande intervalo de frequência à temperatura constante ou sobre um intervalo de temperatura à frequência constante.
5. Estender o estudo teórico à região não-linear, utilizando como ferramenta a termodinâmica estatística de não-equilíbrio, para uma melhor compreensão do efeito de Memória Termomecânica.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Olander, A.  
J.Am.Chem.Soc. 54, (1932) 3819
2. Buechler, W.J. ; Pickart, S.J. and Wang, F.E.  
J.Appl.Phys. 36, (1965) 3232
3. Schetky, L.M.  
Encyclopedia of Chemical Technology v.20, (1982) 726
4. Mark, J. ; Eisenberg, A. and Graessy, W.W.  
**"Physical Properties of Polymers"**  
American Chemical Society, Washington (1984)
5. Rokudai, M.  
J.Appl.Polym.Sci. 23, (1979) 463
6. Khanna, Y.P. and Reimscheessel, A. C.  
J.Appl.Polym.Sci. 25, (1988) 2259
7. Pae, K.D. and Vijayan, K.  
Polymer 29, (1988) 405
8. Lima, M.F.S. ; Samios, D. and Nucci, A.  
Anais do II Simpósio Latinoamericano de Polímeros  
"SLAP 90", p.347 (1990)  
Guadalajara, México
9. Samios, D. ; Lima, M.F.S. and Nucci, A.  
Anais do 4<sup>th</sup> Colloquium on Macromolecules Freiburg - P.Alegre  
Gramado, Rio Grande do Sul (1990)

10. Lima, M.F.S.  
Estudo do Comportamento Termomecânico de Materiais Poliméricos com Características de "Memória" em Estado de Não-Equilíbrio Termodinâmico.  
Tese de Mestrado - UFRGS (1992)
11. Flory, P.J.  
"Principles of Polymer Chemistry"  
Cornell University Press, New York (1953)
12. Billmeyer, F.W.  
"Textbook of Polymer Science"  
3<sup>a</sup> Edição, John Wiley & Sons, New York (1984)
13. Prigogine, I.  
"Introduction to Thermodynamics of Irreversible Process"  
John Wiley & Sons, New York (1967)
14. Prigogine, I. and Glansdorff, P.  
"Thermodynamics Theory of Structure, Stability and Fluctuations"  
John Wiley & Sons, New York (1978)
15. De Groot, S. R. and Mazur P.  
"Non-equilibrium Thermodynamics"  
North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1962)
16. Allen, M.P. and Tildesley, D.J.  
"Computer Simulation of Liquids"  
Oxford Clarendon Press (1987)
17. Ward, I.M.  
"Mechanical Properties of Solid Polymers"  
John Wiley & Sons, New York (1971)

18. Ferry, J.D.  
"Viscoelastic Properties of Polymers"  
3<sup>a</sup> Edição, John Wiley & Sons, New York (1980)
19. Aklonis, J.J. ; Macknight, W.J. and Shen, M.  
"Introduction to Polymer Viscoelasticity"  
John Wiley & Sons, New York (1972)
20. Seymour, R.B.  
"Introduction to Polymer Chemistry"  
Tosho Printing, Tokyo (1971)
21. Cowie, J.M.G.  
"Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials"  
Billing & Sons, Londres (1973)
22. Pilla, L.  
"Físico-Química"  
Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro (1979)
23. Sontag, R.E. and Van Wiley, G.J.  
"Fundamentals of Statistical Thermodynamics"  
Robert, R.E. Krieger Publishing, Flórida (1986)
24. Prigogine, I.  
"From Being to Becoming - Time and Complexity in the Physical Science"  
Freeman W.H. and Company, São Francisco (1980)
25. Eisenschits, R.  
"Statistical Theory of Irreversible Process"  
Oxford University Press, London (1958)

26. Zubarev, D.N.  
"Nonequilibrium statistical Thermodynamics"  
United Kindon Edition Published, London (1974)
27. Blinder, S.M.  
"Advanced Physical Chemistry - A Survey of Modern Theoretical Principles"  
The Macmillan Company, London (1969)
28. Eberling, W. and Völkenstein, M.V.  
Physica A 163, (1990) 398
29. Wisniewski, S. and Staniszewskias, S.  
"Thermodynamics of Nonequilibrium Process"  
Polish Scientific Publishers, Polonia (1976)
30. Prigogine, I. and Nicolis, G.  
"Self-Organization in Nonequilibrium Systems - from Dissipative Structures to Order Through Fluctuations"  
John Wiley & Sons, New York (1977)
31. Kreuzer, H.J.  
"Nonequilibrium Termodynamics and its Statistical Foundation"  
Clarendon Press, New York, (1981)
32. Eringen, A.C.  
Phisical Review v.117, 5 (1960) 1174
33. Kluitenberg, G.A.  
Physica 28, (1962) 217
34. Kluitenberg, G.A.  
Physica 28, (1962) 561
35. Kluitenberg, G.A.  
Physica 28, (1962) 1173

36. Kluitenberg, G.A.  
Physica 29, (1962) 633
37. Onsager, L.  
Physical Review 37, (1931) 405
38. Onsager, L.  
Physical Review 38, (1931) 2265
39. De Groot, S.R.  
Journal of Mathematical Physics v.4, n.2 (1963) 147
40. Andrade, M.S.  
Ciência Hoje, v.9, 54 (1989) 8
41. Wayman, C.M. and Harrison, J.D.  
J.O.M. v.41, 9 (1989) 26
42. Ibers, J.A.  
Phys.Today 18, (1965) 28
43. Delaey, L. ; Krishman, R.V. ; Tas, H. and Warlimont, H.  
J.Mat.Sci. 9, (1974) 1521
44. Krishman, R.V. ; Delaey, L. ; Tas, H. and Warlimont, H.  
J.Mat.Sci. 9, (1974) 1536
45. Prichard, J.H. and Wissbrun, K.F.  
J.Appl.Polym.Sci 23, (1969) 233
46. Min, B. and Pae, K.D.  
J.Mat.Sci. 24, (1989) 3613
47. Mark, J.E. and Queslel, J.P.  
Encyclopedia of Polymer Science and Engineering  
John Wiley & Sons, New York v.5 (1986) 365

48. Sibila, J.P.  
"A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis"  
VCH Publishers Inc., New York (1988)
49. Perkin-Elmer, Instruction of Model TMS-2 and DSC, 1986.
50. Elegant, L. ; Augier, G. ; Nicolas, J.P. and Pecqueux, G.  
J.Thermal Anal. 31, (1986) 1351.
51. Stephen, Z.D.C.  
J.Appl.Polym.Sci: Appl. Polym. Symposium 43 (1989) 315
52. Brown, M.E.  
"Introduction To Thermal Analysis"  
Chapman and Hall, London (1988)
53. Dohany, J. E. and Humphrey, J.S.  
Encyclopedia of Polymer Science and Engineering  
John Wiley & Sons, New York , v. 17, (1989) 532
54. Hsu, C.C. and Geil P.H.  
J.Appl.Phys. 56, 9 (1984) 2404
55. Lauchlan, L. and Rabolt, J.F.  
Macromolecules 19, (1986) 1049
56. Robinson, A.L.  
Science, 200, 23 (1978) 1371
57. Gangal, S.V.  
Encyclopedia of Polymer Science and Engineering  
John Wiley & Sons, New York v.16, (1989) 577
58. Pouchert, J.C.  
The Aldrich Library of Infrared Spectra  
3<sup>a</sup> Edição, Aldrich Chemical Company, Wisconsin (1981) 1575

59. Hummel, D.O.

Atlas of Polymer and Plastics Analysis - Structures and Spectra.

2<sup>a</sup> Edição, VCH Publisher (1985)

60. Lovinger, A.J.

Science 200, (1983) 1371

61. Brandup, J.

Polymer Handbook

3<sup>a</sup> Edição, John Wiley & Sons, New York (1989)

62. Ryland, A.L.

J.Chem.Educ. 35, 2 (1958) 80



## B.O APÊNDICE A

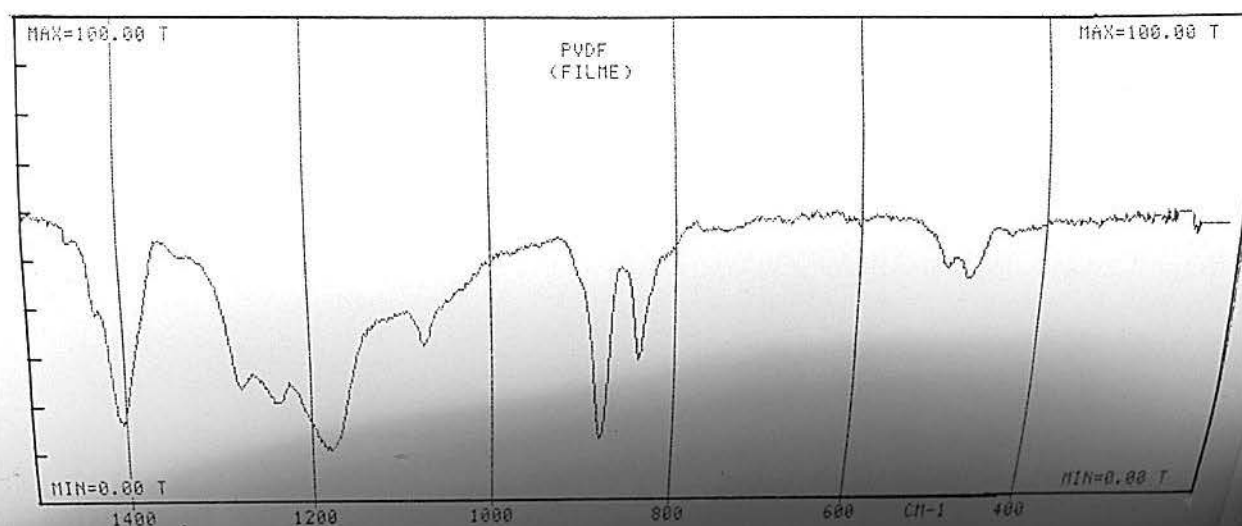
### A) ESPECTROS DE INFRAVERMELHO

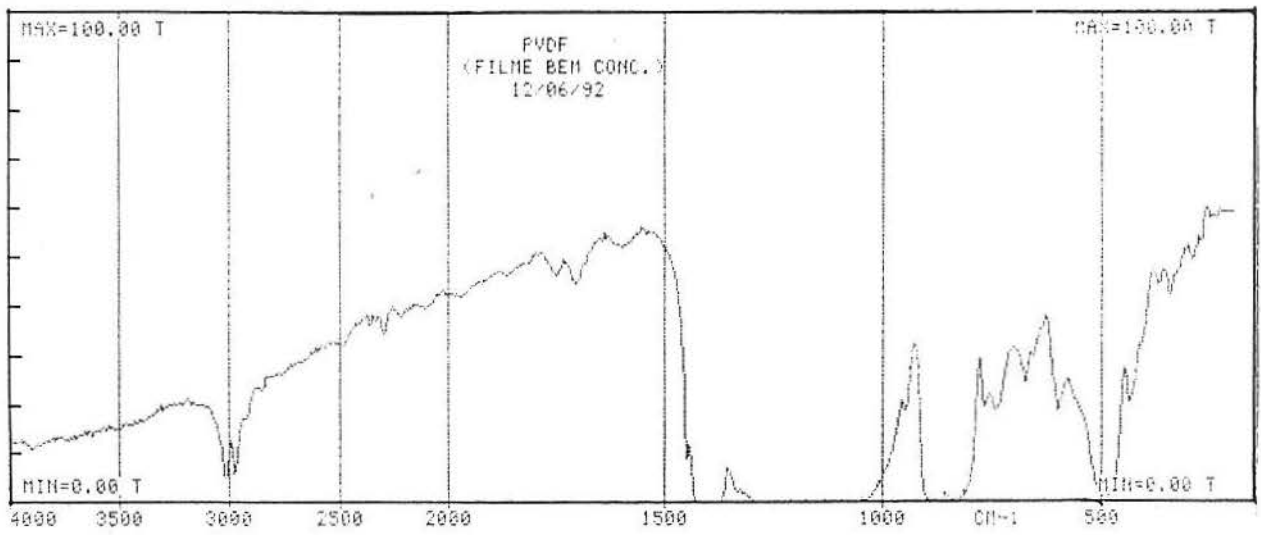
1. POLIFLUORETO DE VINILIDENO

2. POLITETRAFLUORETILENO

# 1. POLIFLUORETO DE VINILIDENO

Assinalamento	Intensidade	Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
Estiramento:		
$\text{CH}_2$ (simétrica)	Fraca	3020
$\text{CH}_2$ (assimétrica)	Fraca	2970
$\text{CH}_2$ e C-C	Muito Forte	1400
$\text{CH}_2$ e $\text{CF}_2$	Forte	1280
$\text{CF}_2$	Fraca	1230
$\text{CF}_2$ e C-C	Muito Forte	1170
$\text{CH}_2$ , $\text{CF}_2$ e C-C	Forte	1070
$\text{CF}_2$	Forte	880
$\text{CH}_2$ e $\text{CF}_2$	Forte	835





## 2. POLITETRAFLUORETILENO

Assinalamento	Intensidade	Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
	Muito Fraca	3090
	Muito Fraca	2925
	Média	2367
<b>Estiramento</b>		
C - F	Muito Forte	1242
C - F	Muito Forte	1152
<b>Deformação</b>		
$\text{CF}_2$	Forte	638
$\text{CF}_2$	Forte	625
$\text{CF}_2$	Forte	553
$\text{CF}_2$	Muito Forte	516

