

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CORREÇÕES DE CADEIA FINITA
PARA A TEORIA ELÁSTICA
CLÁSSICA

João Paulo Dal Molin

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
MARINGÁ - PR, 2006

CORREÇÕES DE CADEIA FINITA PARA A TEORIA ELÁSTICA
CLÁSSICA

Dissertação de Mestrado
submetida à Secretária de Pós-Graduação do Departamento de Física
da Universidade Estadual de Maringá sob orientação do Professor

Dr. Luiz Roberto Evangelista

e co-orientação do Professor

Dr. Luís Carlos Malacarne

para a obtenção do título de Mestre em Física por

João Paulo Dal Molin.

Maringá - PR, 2006

Três da manhã é sempre muito tarde ou muito cedo para fazer qualquer coisa que você deseje.

Jean-Paul Sartre, *A Náusea*, (1938)

AGRADEÇO

Ao CNPq, pelo suporte financeiro. Aos professores Dr. Luiz Roberto Evangelista, e ao Dr. Luís Carlos Malacarne por me aceitarem como orientado. Ao professor Dr. Ervin Kaminski Lenzi pelas conversas e incentivo. Aos professores Dr. Antonio Medina Neto, Dr. Mauro Baesso e Dr. Antonio José Palangana pela compreensão. Também agradeço minha família pelo investimento e apoio dedicado. Não poderia esquecer de colegas e amigos, em especial Marcelo Freitas de Andrade e Ricardo Noboru Igarashi por me cederem alguns artigos e pela camaradagem, Bruno Isboli por suas dicas para o uso da WEB, Márcio Berezuk, André Berezuk e Rodrigo d'Abreu pelo apoio e amizade.

E ainda, também agradeço ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá como um todo, por todas as possibilidades de aprendizado que tive e passei durante meus seis anos de formação acadêmica na instituição.

Resumo

O modelo teórico usual, que é baseado na distribuição gaussiana, apresenta desvios consideráveis quando comparado com os dados experimentais para a região de grandes e intermediárias deformações. O primeiro desvio, relativo à grandes deformações, encontra-se relacionado com a extensibilidade finita da rede polimérica, enquanto o segundo desvio fica por conta dos requerimentos admitidos pela estrutura da teoria clássica. As afirmações da teoria usual serão mantidas e será apresentada uma função de distribuição que leva em conta os efeitos de cadeia finita, com o intuito de propor correções para a teoria elástica clássica quando grandes deformações são aplicadas em borrachas. A proposta é realizada através do uso da distribuição não-Gaussiana de Tsallis. Será utilizada a distribuição de Tsallis, a fim de obter-se a energia livre elástica mediante o uso de um desenvolvimento em série largamente empregado na literatura. Como esta expansão apresenta fraca convergência na região de grandes deformações, será considerado um segundo tipo de expansão que apresenta convergência satisfatória em todo o domínio de deformações. Finalmente, será usada uma interpolação com a teoria de Mooney-Rivlin, com o objetivo de ajustar os dados experimentais para a borracha natural.

Abstract

The usual theoretical model, which is based on the Gaussian distribution, presents considerable deviations for large and intermediate deformation regions in comparison with the experimental data. The first deviations, relative to large deformations, is related to the finite extensibility of the polymer chain. The second deviation presents a more serious difficulty, and it is related to the requirements assumed in the structure of the classical theory. Keeping the assumptions of the usual theory and presenting a distribution function that takes the finite chain effect into account, we consider corrections to the classical theory of elasticity when large deformations are applied in rubbers. The proposal is carried through using the non-Gaussian Tsallis distribution. Using the Tsallis distribution, we get the elastic free energy by employing the power series expansion wide used in literature. As this expansion presents weak convergence in the large deformations region, we consider another kind of expansion that presents satisfactory convergence for the whole range of deformations. Finally, using an interpolation with the Mooney-Rivlin theory, we get the adjustment of the experimental data for the natural rubber.

Conteúdo

Introdução	1
1 A Teoria Elástica Clássica para Redes Isotrópicas	10
1.1 O Passeio Aleatório para a Cadeia Livremente Conectada . . .	11
1.1.1 Aproximação para o caso $N \gg 1$ - O uso da função inversa de Langevin	14
1.1.2 Aproximação para o caso $N \gg 1$ e $R/Nb \ll 1$ - A aproximação Gaussiana	17
1.2 A Energia Livre Elástica para a Rede Isotrópica, Deformações e Tensões	20
2 Distribuição q-Gaussiana e Correções de Cadeia Finita	29
2.1 Método de Correção para Cadeias Finitas pela Distribuição q -Gaussiana	32
2.1.1 A Distribuição q -Gaussiana para o Caso Isotrópico . .	32
2.1.2 A Energia Livre Elástica	36
2.2 Deformações e tensões	40
2.2.1 A Deformação Uniaxial	41
2.2.2 O Cisalhamento Simples	45
3 Aproximações para a Rede Isotrópica e Homogênea	49
3.1 A Densidade de Energia Livre Elástica	50
3.1.1 Deformações e tensões	54
3.1.2 Análise dos Métodos de Aproximação	57
3.2 A Interpolação com a Teoria Mooney-Rivlin	60

Conclusões e Perspectivas	62
A A validade de $\langle R^2 \rangle \propto N$ no modelo para a cadeia livremente girante	64
B A forma entrópica de Tsallis	67
C A dedução para a distribuição q	69
D Integrais não Gaussianas e a generalização para o Teorema de Wick	72
E O tensor de deformação de Cauchy e tensores escritos em termos de seus invariantes	75
F A Fenomenologia de Mooney-Rivlin	79
Bibliografia	81

Lista de Figuras

1	Ilustração para a coleta do látex - <i>Hevea brasiliensis</i>	2
2	Representação para a estrutura interna em uma rede de polímeros.	3
3	Ilustração para o monômero de isopreno.	3
4	Ilustração para o processo de vulcanização.	4
5	Ilustração para os tipos de defeitos em redes poliméricas: (a) entrelaçamento entre as cadeias, (b) laço sobre si mesma, (c) extremos livres	5
6	Representação para o processamento industrial da borracha natural e sintética.	7
1.1	Ilustração para a estrutura amorfa de uma rede polimérica. Os pontos indicam as ligações entre as cadeias.	10
1.2	Ilustração para o vetor \mathbf{R} que liga as extremidades da cadeia polimérica.	12
1.3	Gráfico para o primeiro fator da distribuição $P(R)$ em função de t	17
1.4	Gráfico para o segundo fator da distribuição $P(R)$ em função de t	18
1.5	Gráfico monolog para as distribuições $P(R)$ em função da distância.	19
1.6	Estrutura idealizada para a borracha, onde os pontos representam as ligações entre as cadeias poliméricas.	23
1.7	Tipos de deformação: (a) estado não deformado; (b) extensão simples; (c) extensão bi-axial uniforme.	25

1.8	Gráfico para a energia livre do modelo gaussiano em função da deformação.	26
1.9	Gráfico da tensão em função da deformação para o modelo gaussiano.	27
2.1	Comparação entre dados experimentais e a curva teórica prevista pelo modelo gaussiano para grandes deformações em borrachas.	30
2.2	Gráficos monolog para a distribuição $P(\mathbf{R})$ em função da distância, com $N = 50$ e $b = 1$	35
2.3	Gráficos para a densidade de energia livre $F_u(\alpha, N)$ em função da deformação uniaxial α , para três ordens da aproximação e com N fixo.	41
2.4	Gráficos para a densidade de energia livre $F_u(\alpha, N)$ em função da deformação uniaxial α , para a aproximação de segunda ordem com três valores diferentes para N	42
2.5	Gráficos para a tensão $\sigma_u(\alpha, N)$ em função da deformação uniaxial α , para três ordens da aproximação e com N fixo.	43
2.6	Gráficos para a tensão $\sigma_u(\alpha, N)$ em função da deformação uniaxial α , para a aproximação de segunda ordem com três valores de N	44
2.7	Gráfico de Mooney-Rivlin para deformação uniaxial, ao considerarmos a aproximação de segunda ordem em $1/N$	45
2.8	Ilustração para o cisalhamento simples.	45
2.9	Gráficos para a densidade de energia livre $F_c(\alpha, N)$ em função do cisalhamento simples, para a aproximação de segunda ordem com três valores de N	46
2.10	Gráficos para a tensão $\sigma_c(\alpha, N)$ em função do cisalhamento simples, para a aproximação de segunda ordem para três valores de N	47
3.1	Gráficos para a densidade de energia livre $F(\alpha, N)$, em função da deformação uniaxial α para a expansão truncada em: ordem zero (curva vermelha), segunda ordem (curva verde) e terceira ordem (curva azul), curva Gaussiana (linha preta).	54

3.2	Gráficos para a densidade de energia livre $F(\alpha, N)$ em função da deformação uniaxial α , para a expansão truncada em terceira ordem para I_1 e $N = 50, 100, 500$	56
3.3	Gráficos para a tensão $\sigma(\alpha, N)$ em função da deformação uniaxial α , para três aproximações com N fixo.	57
3.4	Gráficos para a tensão $\sigma(\alpha, N)$ que preservam a ordem de aproximação, mas apresentam N variável.	58
3.5	Análise para os métodos de aproximação mantendo $N = 50$: A curva em verde é dada pelo modelo Gaussiano, a curva em preto pela aproximação em terceira ordem dada pela equação (3.22), e a curva em vermelho pelo desenvolvimento em série de segunda ordem em $1/N$, equação (2.39).	59
3.6	Ajuste para os dados experimentais em borracha natural pelos modelos propostos nos capítulos anteriores conforme indicado na legenda.	61
A.1	Ilustração para os vetores de ligação no modelo com ângulo de ligação θ determinado.	64
E.1	Ilustração para a deformação em um objeto elástico.	75
E.2	Relação teórica entre a força e a extensão (ou compressão).	78
F.1	Gráfico de Mooney-Rivlin para os dados experimentais da deformação uniaxial aplicada em três redes.	82

Introdução

Vivemos cercados por diversos tipos de polímeros, entre eles a borracha, um polímero hidrocarbonado elástico, que é um produto da reação de ácidos com uma emulsão, conhecida por látex. A seiva surge do tronco de algumas espécies de árvores, figura 1, (notavelmente na *Hevea brasiliensis*, popularmente conhecida como seringueira), além de ser produzida sinteticamente. O produto sintético resulta da polimerização de uma grande quantidade de monômeros de isopreno, e dá origem um polímero cuja estrutura interna é ordenada aleatoriamente, e permite que a rede de cadeias acomode diversas deformações e preserve as características do material [1]. O aspecto marcante na estrutura interna destes materiais é o de uma rede formada por ligações cruzadas entre várias cadeias de polímeros, como encontra-se ilustrado pela figura 2. Quanto as ligações entre as cadeias, elas não são nem tão abundantes de modo que o objeto fique duro, nem tão escassas a ponto de que o material rasgue facilmente. O processamento da borracha natural e síntese da borracha artificial originou dois campos de pesquisa: a ciência e a tecnologia de polímeros. A presente dissertação trata do primeiro destes dois, mais especificamente da física de polímeros, dentro da qual escolheu-se lidar com a teoria elástica em borrachas [2, 3, 4, 5, 6].¹ A abordagem empregada para o estudo da física da borracha utiliza-se das ferramentas apresentadas pela mecânica estatística, o que é justificado, pois os polímeros são objetos demasiadamente complexos para uma abordagem determinística. Portanto, os métodos estatísticos são pertinentes uma vez que os polímeros apresentam

¹Ao longo da dissertação o termo borracha será usado para tratar de elastômeros de um modo geral e não apenas da borracha natural.

um grande número de monômeros em sua constituição [7, 8, 9, 10].

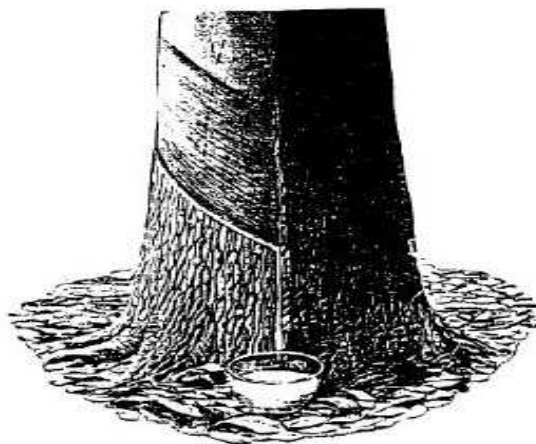


Figura 1: Ilustração para a coleta do látex - *Hevea brasiliensis*.

Historicamente, a borracha foi primeiramente usada por povos da civilização americana, notavelmente pela civilização maia por volta do século *XI*. Aproximadamente em 1500, Cristovão Colombo levou amostras de borracha para a Europa. Mais adiante em 1745, dois franceses F. Fresneau e C. de la Condamine relataram para a Academia de Ciências em Paris suas descobertas feitas na Amazônia. No ano de 1770, na Inglaterra, J. Priestley percebeu que este material podia remover as marcas de lápis num papel. Com isto o nome borracha passou a ser utilizado frequentemente, sendo popularizado e atualmente largamente usado. Com estas descobertas muitos experimentos e questionamentos foram realizados com a borracha, nos quais progressivamente foram incorporados os conceitos de deformação, tensão e a influência da temperatura na elasticidade [4]. Inclusive M. Faraday realizou estudos com a borracha natural, em 1826. Faraday obteve correções para os erros nas ponderações das escalas para pesos atômicos, e chegou a um resultado próximo da fórmula correta (C_5H_8) para o monômero de isopreno, figura 3 [11]. Um resultado relevante, pois a borracha natural é um polímero de isopreno, que geralmente encontra-se na composição através da forma isomérica cis-1,4-poli isopreno [1].

Ainda com relação à estrutura interna e a composição química da bor-

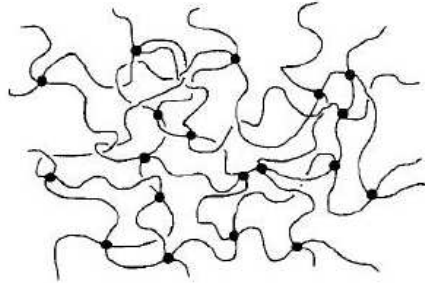


Figura 2: Representação para a estrutura interna em uma rede de polímeros.

racha natural, encontra-se em abundância o isopreno e também em quantidades menores outras substâncias. Entretanto, a borracha natural deteriora em poucos dias por conta da quebra de proteínas e a da quebra de outras moléculas por oxidação, causada pelo ataque das moléculas do oxigênio nas ligações duplas do isopreno [12]. Uma maneira de evitar esta degradação é a vulcanização, um processo descoberto acidentalmente por C. Goodyear em 1839, que consiste em adicionar enxofre ao aglomerado de cadeias, e mais recentemente peróxidos orgânicos, figura 4 [4, 13, 14, 15]. Este processo torna o material mais durável e mais resistente ao ataque químico por outras substâncias, pois induz a formação de pontos de ligações cruzadas entre as cadeias. Um outro aspecto da vulcanização é fazer com que a superfície do material fique macia de modo que ele não venha a aderir em metais ou substratos plásticos.

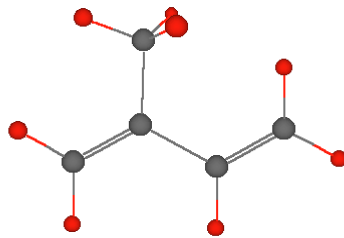


Figura 3: Ilustração para o monômero de isopreno.

A rede polimérica apresenta imperfeições em sua estrutura, que são vi-

sualizadas em termos da disposição geométrica dos pontos de junção das cadeias, figura 5. Nesta figura, em (a) há o que é conhecido na literatura como entrelaçamento entre cadeias. Tal tipo de disposição restringe o número de configurações possíveis. Um segundo tipo de defeito é apresentado em (b), no qual uma cadeia volta-se sobre si mesma formando um laço fechado, e não contribuí para a elasticidade da rede. Já o terceiro tipo, ilustrado em (c), representa cadeias conectadas entre si apenas por uma única extremidade, logo a outra extremidade fica livre, e também não apresenta contribuição para a elasticidade da rede. Não serão levadas em conta tais imperfeições nesta dissertação.

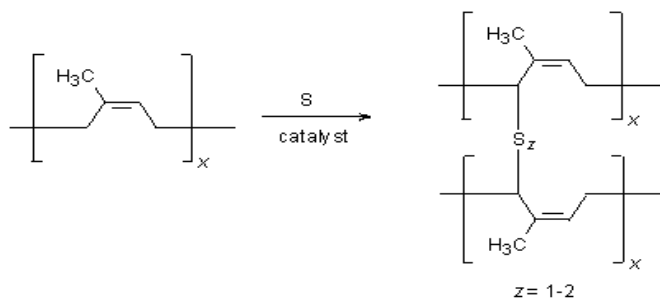


Figura 4: Ilustração para o processo de vulcanização.

Ao longo do processo de estudo e investigação da teoria elástica aplicada em borrachas é natural questionar-se sobre o desenvolvimento histórico relativo à aplicação destes materiais em objetos do dia-a-dia e também aplicações mais específicas como em peças técnicas, e questões ligadas à tecnologia de borrachas [16, 17, 18, 19, 20, 21]. Seguem algumas datas e aplicações de relevância.

No ano de 1888, J. Dunlop fabricou o primeiro pneu para bicicletas. Depois disso, aplicar a idéia para automóveis foi um passo [22]. Um avanço seguinte foi a aplicação de polímeros em modificações para o asfalto em rodovias. O próprio processo de vulcanização passou por inovações. Em 1906, um químico da Akron chamado G. Oensager descobre uma variedade de compostos que aceleram o processo, pois funcionam como catalisadores em potencial [23]. Neste período também surgem novos tipos de borracha, cuja estrutura difere da borracha natural. No ano de 1910, na Rússia, S. V.

Lebedev obtém a polimerização do butadieno, um composto de grande utilidade para a formação de um copolímero, o qual resulta de uma reação entre o estireno e o butadieno. Este material é usado na fabricação de pneus para automóveis. Na década de 20 era crescente a preocupação em tornar a borracha mais resistente, então K. Ziegler e outros químicos da indústria alemã Bayer desenvolveram um outro copolímero BuNa-S, o butadieno-estireno polimerizado, que usa o sódio, e é altamente resistente a óleos e outros hidrocarbonos aromáticos [24]. Em 1931, a Du Pont anuncia a disponibilidade comercial para um material chamado *neoprene*, ou policloropreno. Este material apresenta diversas utilidades, e apresenta como aplicação marcante seu uso para o isolamento elétrico [25]. Mais adiante, em 1937, R. M. Thomas e W. J. Sparks preparam o poli-isobutileno, uma reação de copolimerização do isobutileno com um comonômero, que resulta na borracha butil, sendo comercializada a partir de 1943. Seu diferencial é apresentar baixa permeabilidade aos gases. Este composto foi muito utilizado na fabricação de câmaras de ar e atualmente encontra-se no revestimento interno de pneus que dispensam as câmaras [19]. O ramo dos pneumáticos segue promissor, e a cada ano incorpora novas tecnologias e materiais [26, 27, 28, 29].

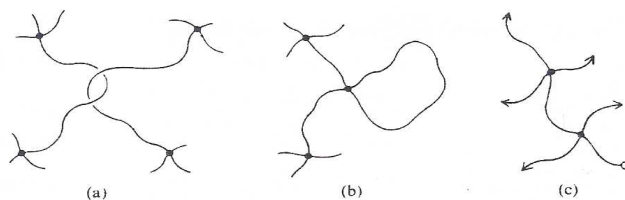


Figura 5: Ilustração para os tipos de defeitos em redes poliméricas: (a) entrelaçamento entre as cadeias, (b) laço sobre si mesma, (c) extremos livres

Um outro fator de relevância na produção de borracha foi o advento da Segunda Guerra Mundial. Um período no qual a indústria do ramo sofreu grandes alterações, pois o Japão ocupou os centros produtores de borracha natural no leste asiático, e cortou o fornecimento do material para os Estados Unidos. Isto provocou duas reações por parte do governo norte-americano, a primeira delas foi plantar árvores das quais pudesse ser extraído o *látex*, o que foi feito no oeste americano e parte do México. A outra medida foi incentivar

a indústria americana a produzir vários substitutos sintéticos para a borracha natural. Uma frase popular nos EUA naquele período foi: *Vitória... ela virá da borracha que você poupa!*

Após o final da segunda guerra o principal interesse científico em síntese de borrachas foi desenvolver materiais que apresentassem repetição regular dos monômeros em sua estrutura interna. Um objetivo alcançado pela moderna química de síntese de polímeros [30]. Este interesse é justificado pelo fato de que as propriedades mecânicas podem ser reforçadas caso os monômeros sejam adicionados na cadeia exatamente do mesmo modo. Os avanços na síntese de elastômeros abriram possibilidades para novas e atrativas aplicações, inclusive a fabricação de pneus de alta performance, o que é realizado através do processo de extrusão, onde deposita-se sílica em partes específicas da borracha [26]. Já no Brasil, devido a crescente demanda pelo material durante a década de 50 surge a Fabor, incorporada pela Petroflex durante a década de 70. Atualmente, a Petroflex é a maior produtora de borracha sintética da América Latina e uma das maiores do planeta [31].

Devido ao aumento da produção sintética, o uso da borracha natural diminuiu sensivelmente na década de 70. Entretanto, a presença e o uso de derivados de petróleo altamente poluentes e também a proporção de óleo usado para a fabricação da borracha sintética, sendo entre três e seis toneladas de óleo cru para uma tonelada de borracha sintética, fez com que novas alternativas para aumentar a eficiência da produção e utilização da borracha natural fossem procuradas. Uma das soluções foi usar a engenharia genética para melhorar o cultivo das seringueiras, com objetivo de implementar o aproveitamento do *látex*. A borracha natural, além de apresentar grande relevância na produção de diversos materiais, figura 6, também é um elemento importante para a economia de vários países, tanto desenvolvidos quanto em desenvolvimento [4, 31]. Maiores informações em avanços recentes, perspectivas históricas e projeções econômicas relacionadas à borracha podem ser encontradas em [32].

Uma outra forma de aplicar polímeros fica por conta das fibras poliméricas. Notavelmente o poliparafenileno tereftalamida, que é comercialmente conhecido como *kevlar*, introduzido na década de 60 pela Du Pont, cuja aplicação

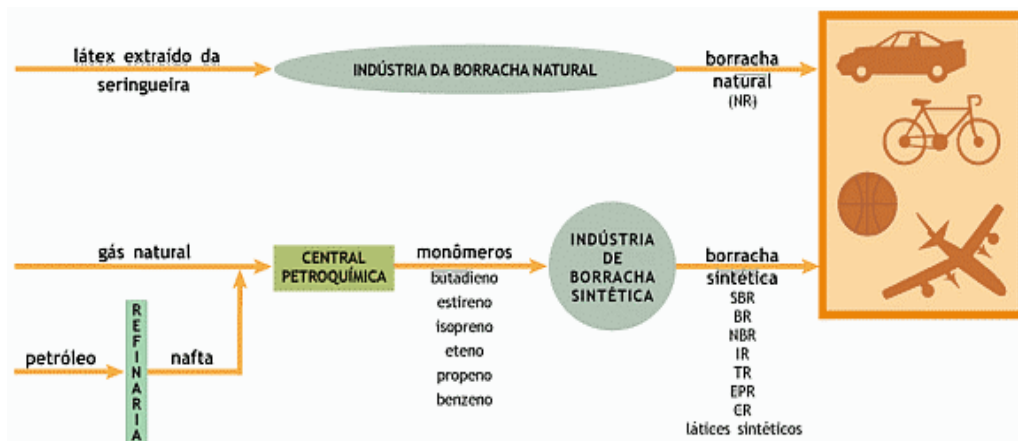


Figura 6: Representação para o processamento industrial da borracha natural e sintética.

é voltada para materiais de alta performance como coletes à prova de balas, cabos e revestimentos para aeroplanos [25]. Com o crescente avanço na química de nanopartículas há a possibilidade de usar este tipo de estrutura em polímeros através de reações de catálise, pois origina um composto polimérico nanoestruturado. Este interesse novamente justifica-se pela busca em aumentar a funcionalidade dos polímeros através de melhorias em suas propriedades mecânicas. Uma área de aplicação é a de semicondutores, pois há a possibilidade de passar das estruturas cerâmicas para estruturas poliméricas [33, 34, 35], uma inovação no campo de polímeros condutores [36]. Para encerrar, uma outra variedade de polímeros que apresentam propriedades promissoras, são os elastômeros nemáticos, o que fica por conta da viscoelasticidade [37, 38, 39].

Com o avanço dos processos de sintetização para diversos tipos de borracha houve a necessidade de teorias que descrevessem mais adequadamente as propriedades elásticas destes materiais. Uma necessidade primária era fornecer justificativas para a tendência que a borracha apresenta em recuperar sua forma após a remoção da influência deformadora externa. Em 1932, K. H. Meyer, G. von Susich e E. Valko deram uma caracterização qualitativa para o mecanismo de deformação. Eles afirmaram que a força elástica deve-se ao decréscimo da entropia nas cadeias deformadas e a mu-

dança em sua orientação espacial. Com isto, puderam explicar os efeitos termoelásticos obtidos em experimentos anteriores e apresentaram a conclusão de que a força elástica deve ser proporcional à temperatura absoluta. Uma aplicação importante destas idéias foi feita por E. Karrer, em 1933, para interpretar as propriedades elásticas dos músculos. Depois disso, em 1936, W. Kuhn propôs que a força elástica deve ser proporcional ao número de moléculas poliméricas contidas na rede que forma a borracha. Mediante estas explorações, W. Kuhn, E. Guth e H. F. Mark desenvolveram as primeiras teorias moleculares para a elasticidade em borrachas. Na década de 40, H. M. James e E. Guth apresentaram uma teoria que ficou conhecida por modelo fantasma, pois guarda semelhança com a teoria cinética dos gases. A teoria de Guth, por construção, permite que as cadeias poliméricas apresentem o mesmo comportamento dos gases ideais. Alguns dos resultados obtidos por eles encontram-se muito próximos das expressões obtidas usando tratamentos mais recentes e sofisticados [2, 3, 4].

Durante a década de 40 aparecem trabalhos sobre deformações aplicadas em borrachas realizados por M. Mooney e R. S. Rivlin [2, 5, 40, 41]. Já na década de 70 surgem os trabalhos de L. R. G. Treloar, onde são apresentadas tentativas de descrever o comportamento elástico em cadeias nas quais encontram-se presentes efeitos de cadeia finita [2, 42], onde é feito largamente uso do modelo estatístico de Langevin. Entretanto, tal procedimento apresenta complexidades matemáticas que ficam por conta da forma da função de Langevin. Há diversas propostas para o estudo de redes em borrachas, o modelo tetraédrico de P. J. Flory e o modelo das três cadeias de H. M. James e E. Guth apresentados durante a década de 40. De volta para a década de 70, em 1979 L. R. G. Treloar propõe a utilização de um método de integração numérica, a integração ponto de Gauss para incorporar a contribuição orientacional de todas as cadeias. No ano de 1992, surge o modelo das oito cadeias proposto por E. M. Arruda e M. C. Boyce. Um ano depois, P. D. Wu e E. van der Giessen apresentam uma comparação entre os resultados das propostas anteriores que usa o procedimento de análise de elemento finito, o que não torna o problema matematicamente mais ameno. Para maiores comentários ver [43].

Nos comentários anteriores abordou-se tangencialmente a escolha do tema

para a presente dissertação de mestrado, pois aquela discussão encontra-se voltada para a parte histórica e uma exposição do vasto campo de aplicação e pesquisa teórica que cobre a área de estrutura e elasticidade em polímeros. No primeiro parágrafo apresentou-se um indício do que será abordado aqui e, como o título implica, pretende-se sugerir aproximações para correções de cadeia finita na teoria elástica clássica. Mais especificamente, a escolha do tema foi motivada pelo comportamento apresentado por borrachas quando submetidas a grandes deformações juntamente com a previsão teórica descrita pela teoria Gaussiana [2]. Pois este modelo não prevê o efeito de cadeia finita, como será visto no segundo capítulo. Ao estudar a formulação para a teoria elástica clássica em borrachas, percebe-se que são realizadas aproximações para a função de distribuição das orientações espaciais da cadeia polimérica. As aproximações tradicionalmente encontradas são a Gaussiana e a realizada pela inversa da função de Langevin [2, 4, 7, 8]. Entretanto, tais aproximações apresentam limitações pela simplicidade de seus argumentos e domínio de validade, como é o caso da aproximação Gaussiana, ou por estes dois argumentos somados com a dificuldade de cálculo encontrada na aproximação pela função inversa de Langevin [2, 3, 4]. A revisão destes tópicos encontra-se no primeiro capítulo. Nos capítulos seguintes apresenta-se duas maneiras de calcular aproximações para a densidade de energia livre elástica quando efeitos de cadeia finita são levados em conta. Os métodos ficam por conta do uso da distribuição q de Tsallis, pois sua forma matemática apresenta uma região de corte, o que vem ao encontro das necessidades que justificam as correções. Esta distribuição é utilizada nos dois métodos de aproximação, que são temas do segundo e terceiro capítulos. Porém, as expressões encontradas também apresentam limitações, quando confrontadas com os dados experimentais, para a região de pequenas e médias deformações. Contudo, a teoria de Mooney-Rivlin [2, 4, 5, 6], que é uma proposta fenomenológica voltada para a região de deformações pequenas e intermediárias, apresenta a possibilidade de ser interpolada com um dos resultados. Por meio desta proposta híbrida, o comportamento experimental para a borracha natural será analisado em todo domínio de deformações.

Capítulo 1

A Teoria Elástica Clássica para Redes Isotrópicas

É comum encontrar no cotidiano materiais que sofram deformações e rapidamente voltem a apresentar sua forma original como, por exemplo, bolas de basquete, pneus de bicicleta, solas de tênis para corrida, materias médicos e odontológicos [12, 16, 17, 18, 24, 25, 31]. O estudo das deformações e as respostas apresentadas por corpos elásticos quando submetidos a ação de forças é objeto da teoria elástica.

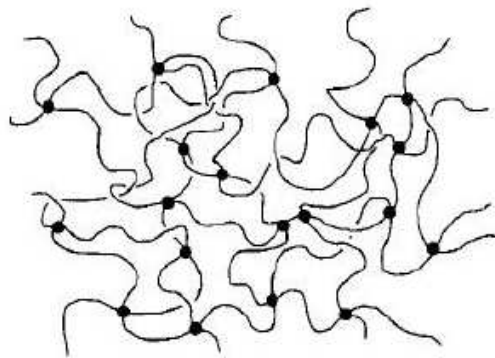


Figura 1.1: Ilustração para a estrutura amorfa de uma rede polimérica. Os pontos indicam as ligações entre as cadeias.

A borracha é composta por um conjunto de longas cadeias conectadas entre si por um número relativamente pequeno de ligações cruzadas, que forma uma rede tridimensional irregular como representada na (figura 1.1). O ponto de partida para a elaboração da teoria clássica, é a obtenção da função distribuição para os extremos de uma única cadeia definidos pelos pontos de conexão da rede [44]. O modelo mais simples para esta abordagem é dado pelo passeio aleatório aplicado a cadeia livremente conectada. Portanto, neste capítulo será obtida a distribuição exata dos extremos da cadeia para o modelo livremente conectada. A partir da distribuição exata é obtida uma aproximação dada pela função inversa de Langevin, a qual apresenta como contribuição do termo de primeira ordem a distribuição Gaussiana [2, 4, 6, 7]. Finalmente, com o uso desta distribuição escreve-se a expressão para a energia livre no contexto da teoria elástica clássica [37, 38, 39].

1.1 O Passeio Aleatório para a Cadeia Livremente Conectada

Uma cadeia polimérica pode ser imaginada como sendo constituída por N monômeros, cada um com comprimento b , onde cada parte pode estar orientada em qualquer direção do espaço independentemente das orientações dos segmentos vizinhos. Esta forma de pensar a cadeia polimérica permite o uso do passeio aleatório e, conseqüentemente, da distribuição Gaussiana aplicadas para as possíveis configurações presentes nos polímeros. Este é o modelo mais simples para estes objetos. A configuração desta suposta cadeia pode ser dada em termos de $(N + 1)$ vetores de posição $\mathbf{R}_n \equiv (\mathbf{R}_0 \dots \mathbf{R}_N)$, ou pelo conjunto de vetores que indicam as ligações $\{\mathbf{r}_n\} \equiv (\mathbf{r}_0 \dots \mathbf{r}_N)$, como representado na figura 1.2, ou seja

$$\mathbf{r}_n = \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1}, \quad (1.1)$$

com $n = 1, 2, \dots, N$. Como os vetores \mathbf{r}_n do conjunto são independentes entre si, a função de distribuição que representa as possíveis configurações do polímero é escrita como

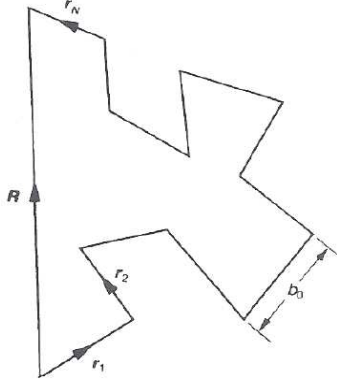


Figura 1.2: Ilustração para o vetor \mathbf{R} que liga as extremidades da cadeia polimérica.

$$P(\{\mathbf{r}_n\}) = \prod_{n=1}^N p(\mathbf{r}_n), \quad (1.2)$$

onde $p(\mathbf{r}_n)$ representa uma distribuição aleatória para um vetor de comprimento constante b ,

$$p(\mathbf{r}_n) = \frac{1}{4\pi b^2} \delta(|\mathbf{r}| - b). \quad (1.3)$$

Para caracterizar o tamanho do polímero, o vetor que liga as extremidades da cadeia é representado por \mathbf{R} :

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_N - \mathbf{R}_0 = \sum_{n=1}^N \mathbf{r}_n. \quad (1.4)$$

Visto que $\langle \mathbf{r}_n \rangle = 0$, $\langle \mathbf{R} \rangle$ também é nulo, pois a probabilidade da orientação \mathbf{R} é a mesma de $-\mathbf{R}$, de tal modo que as contribuições se cancelam mutuamente. Entretanto, $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$ apresenta valor finito. Isto pode ser facilmente verificado pelo uso da equação (1.4). Ou seja, $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$ fica dado por

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = \sum_{n,m=1}^N \langle \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_m \rangle = \sum_{n=1}^N \langle \mathbf{r}_n^2 \rangle + 2 \sum_{n,m} \langle \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_m \rangle = Nb^2, \quad (1.5)$$

pois, como $n \neq m$, $\langle \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_m \rangle = \langle \mathbf{r}_n \rangle \cdot \langle \mathbf{r}_m \rangle = 0$. O resultado $\langle \mathbf{R}^2 \rangle \propto N$ permanece válido em modelos mais sofisticados, (veja o Apêndice A).

Aqui, passa-se a considerar $P(\mathbf{R})$ como a distribuição de probabilidades para o vetor \mathbf{R} que liga as extremidades da cadeia formada por N monômeros. Dada a distribuição $P(\{\mathbf{r}_n\})$, $P(\mathbf{R})$ é obtida por meio de

$$P(\mathbf{R}) = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \dots \int d\mathbf{r}_N \delta\left(\mathbf{R} - \sum_{n=1}^N \mathbf{r}_n\right) P(\{\mathbf{r}_n\}). \quad (1.6)$$

Com auxílio da identidade

$$\delta(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (1.7)$$

escreve-se

$$P(\mathbf{R}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \dots \int d\mathbf{r}_N \times \exp\left\{i\mathbf{k} \cdot \left(\mathbf{R} - \sum_{n=1}^N \mathbf{r}_n\right)\right\} P(\{\mathbf{r}_n\}). \quad (1.8)$$

Para a cadeia livremente conectada, as equações (1.2) e (1.8) dão

$$P(\mathbf{R}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \left\{ \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} p(\mathbf{r}) \right\}^N. \quad (1.9)$$

Adota-se as coordenadas esféricas (r, θ, ϕ) e toma-se o eixo de referência para θ ao longo de \mathbf{k} , a integral em \mathbf{r} é calculada, e resulta em

$$\frac{1}{(4\pi b^2)} \int_0^\infty dr r^2 \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin\theta \exp(-ikr) \delta(r-b) = \frac{\text{sen}kb}{kb}, \quad (1.10)$$

onde $k = |\mathbf{k}|$. A substituição do resultado anterior em (1.9), resulta em

$$P(\mathbf{R}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \left(\frac{\text{sen}kb}{kb} \right)^N. \quad (1.11)$$

Esta é uma expressão exata para a função de distribuição, cuja integração não é trivial. No entanto, através da representação em série

$$\text{sen} \xi^N = \frac{1}{(2i)^N} \sum_{p=0}^N (-1)^p \binom{N}{p} e^{(iN\xi - 2i\xi p)}, \quad (1.12)$$

é possível escrever a distribuição $P(\mathbf{R})$ da seguinte forma

$$P(\mathbf{R}) = \frac{1}{2^{N+1}\pi(N-2)!b^2R} \sum_{s=0}^{s \leq (N-R/b)/2} (-1)^s \binom{N}{s} \times \left(N - 2s - \frac{R}{b}\right)^{N-2}. \quad (1.13)$$

Maiores detalhes para a obtenção de (1.13) encontram-se em [45]. As representações (1.11) e (1.13) apresentam formas complexas e de difícil manipulação. Devido a tais complicações é possível pensar em uma aproximação para (1.11).

1.1.1 Aproximação para o caso $N \gg 1$ - O uso da função inversa de Langevin

A solução exata para a distribuição estatística no modelo livremente conectado é dada por (1.11). Entretanto, a solução assintótica para $N \gg 1$ é obtida através do método do ponto de sela [46]. Usa-se o sistema de coordenadas esférico e toma-se o eixo z coincidindo com k , logo, a equação (1.11) pode ser escrita como

$$P(\mathbf{R}) = \frac{1}{(2\pi)^2 R} \int_0^\infty k \text{sen}(kR) \left\{ \frac{\text{sen}(kb)}{kb} \right\}^N dk. \quad (1.14)$$

A substituição $\xi = kb$, e a fórmula de Euler para a função seno

$$\text{senz} = \frac{e^{iz} - e^{-iz}}{2i}, \quad (1.15)$$

permitem a alteração dos limites de integração para $-\infty < \xi < +\infty$. Desta forma a equação (1.14) fica

$$P(\mathbf{R}) = -\frac{i}{(4\pi^2 b^2 R)} \int_{-\infty}^{+\infty} \xi \exp\left(\frac{iR\xi}{b}\right) \left(\frac{\text{sen}\xi}{\xi}\right)^N d\xi. \quad (1.16)$$

O uso do método de cálculo para variáveis complexas [47], possibilita escrever a equação anterior da seguinte forma

$$P(\mathbf{R}) = \frac{1}{4i\pi^2 b^2 R} \int_{-\infty}^{+\infty} \xi e^{[Nf(\xi)]} d\xi, \quad (1.17)$$

onde

$$\xi = x + iy, \quad (1.18)$$

e

$$f(\xi) = i \left(\frac{R}{Nb} \right) \xi + \ln \left(\frac{\text{sen} \xi}{\xi} \right). \quad (1.19)$$

O integrando da equação (1.17) é analítico no plano complexo finito. Enquanto o ponto de sela, é dado pela condição

$$f'(\xi) = 0, \quad (1.20)$$

o que leva a $\xi_o = iy_o$, para o eixo imaginário positivo, com

$$\coth(y_o) - \frac{1}{y_o} = L(y_o) = \frac{R}{Nb}, \quad (1.21)$$

onde L é a função de Langevin. Nas vizinhanças do ponto de sela, $f(\xi)$ é desenvolvida em série como

$$f(\xi) = f(\xi_o) + \frac{1}{2} f''(\xi_o) (\xi - \xi_o)^2 + \dots \quad (1.22)$$

com

$$f''(\xi_o) = \text{cosech}^2(y_o) - \frac{1}{y_o^2} < 0. \quad (1.23)$$

A equação (1.17) pode ser aproximada por

$$\begin{aligned} P(\mathbf{R}) &= \frac{\exp[Nf(iy_o)]}{(4i\pi^2 b^2 R)} \int_{-\infty}^{+\infty} (x + iy_o) \exp \left\{ \frac{1}{2} N f''(iy_o) x^2 \right\} dx \\ &= \left\{ \frac{y_o}{(4\pi^2 b^2 R)} \right\} \left\{ -\frac{2\pi}{N f''(iy_o)} \right\}^{1/2} e^{[Nf(iy_o)]}. \end{aligned} \quad (1.24)$$

Caso identifique-se os fatores em (1.24) com as definições anteriores é possível

$$\begin{aligned}
P(\mathbf{R}) &= \frac{[L^{-1}(t)]^2}{(2\pi Nb^2)^{3/2} t \{1 - [L^{-1}(t) \operatorname{cosech} L^{-1}(t)]^2\}^{1/2}} \\
&\times \left\{ \frac{\sinh L^{-1}(t)}{L^{-1}(t) e^{[tL^{-1}(t)]}} \right\}^N, \tag{1.25}
\end{aligned}$$

na qual L^{-1} é a inversa da função de Langevin, e

$$t \equiv \frac{R}{Nb}. \tag{1.26}$$

A equação (1.25) é válida para toda a extensão de R , ou seja, $0 \leq R \leq Nb$. Entretanto, é comum na literatura que o primeiro fator da expressão (1.25) ser considerado irrelevante. De fato, isto é perceptível ao apresentar separadamente cada fator da distribuição $P(R)$. Como percebe-se na figura 1.3, o segundo fator apresenta um comportamento dominante sobre o primeiro, pois quando pequenos valores do domínio de t são considerados, o comportamento do primeiro fator é aproximadamente uma constante, mais especificamente $3^{3/2}$. Por outro lado, quando são levados em conta grandes valores para t , o primeiro fator apresenta um aumento considerável. Entretanto, esta contribuição é limitada pelo comportamento do segundo fator, que apresenta um decaimento muito pronunciado para todo domínio de t (veja a figura 1.4).

As considerações do parágrafo anterior possibilitam escrever a distribuição como

$$P(\mathbf{R}) \propto \frac{1}{(2\pi Nb^2)^{3/2}} \left\{ \frac{\sinh L^{-1}(t)}{L^{-1}(t) e^{[tL^{-1}(t)]}} \right\}^N. \tag{1.27}$$

No entanto, o fato de que a expressão para a energia livre de Helmholtz é proporcional ao logaritmo da distribuição $P(R)$, ou seja, $F \propto \ln P(\mathbf{R})$, permite que com o auxílio de (1.21), verificar que $\partial F / \partial t = NK_b T L^{-1}(t)$. Portanto a expressão (1.27) é escrita em uma forma mais conveniente como

$$P(\mathbf{R}) \propto e^{-N \int_0^{R/nb} L^{-1}(t) dt}. \tag{1.28}$$

Com esta última expressão e a representação em série para a função inversa de Langevin,

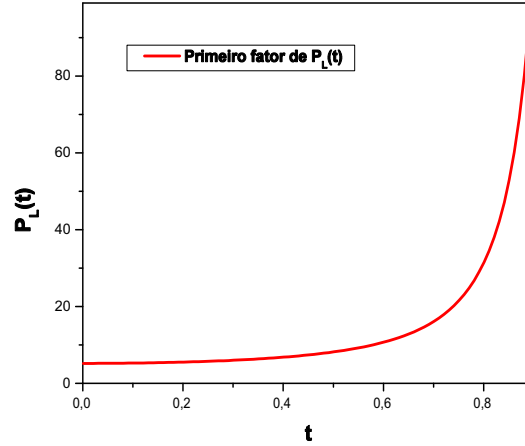


Figura 1.3: Gráfico para o primeiro fator da distribuição $P(R)$ em função de t .

$$L^{-1}(t) = \left\{ 3 \left(\frac{R}{Nb} \right) + \frac{9}{5} \left(\frac{R}{Nb} \right)^3 + \frac{297}{175} \left(\frac{R}{Nb} \right)^5 + \dots \right\}, \quad (1.29)$$

logo

$$\ln P(\mathbf{R}) = C - N \left[\frac{3}{2} \left(\frac{R}{Nb} \right)^2 + \frac{9}{20} \left(\frac{R}{Nb} \right)^4 + \frac{99}{350} \left(\frac{R}{Nb} \right)^6 + \dots \right]. \quad (1.30)$$

1.1.2 Aproximação para o caso $N \gg 1$ e $R/Nb \ll 1$ - A aproximação Gaussiana

Caso a cadeia se encontre num regime onde a distância entre suas extremidades é muito menor do que o comprimento de quando ela está esticada, ou seja, para $R/Nb \ll 1$, os termos de ordem superior na expressão anterior, (1.30) podem ser negligenciados. Conseqüentemente, a distribuição reduz-se à Gaussiana

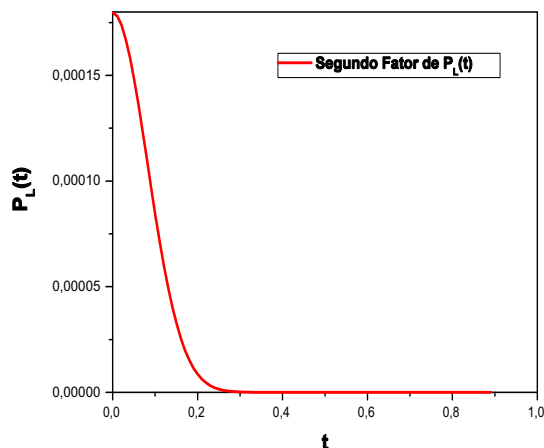


Figura 1.4: Gráfico para o segundo fator da distribuição $P(\mathbf{R})$ em função de t .

$$P(\mathbf{R}) = \left(\frac{3}{2\pi Nb^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{3R^2}{2Nb^2} \right). \quad (1.31)$$

Ressalta-se que a aproximação Gaussiana para o modelo da cadeia livremente conectada apresenta como valor médio da distância ao quadrado

$$\langle R^2 \rangle = 4\pi \int_0^\infty P(\mathbf{R}) R^4 dR = Nb^2, \quad (1.32)$$

que também é obtido usando a expressão exata para a distribuição $P(\mathbf{R})$ (1.11).

Os resultados (1.13), (1.30) e (1.31) permitem uma análise na qual explora-se o comportamento das distribuições através de um gráfico do tipo monolog para as três distribuições $P(\mathbf{R})$, $\ln P(R) \times R$ como representado na figura 1.5. Foi escolhido usar a aproximação de quarta ordem para a distribuição obtida pela função inversa de Langevin, equação (1.30) com o objetivo de mostrar que a forma analítica obtida pela representação em série apresenta fraca convergência para o domínio de grandes deformações. Por outro lado, a expressão completa dada por (1.27) permite apenas o tratamento numérico,

o que leva à dificuldades maiores no desenvolvimento da teoria elástica para a rede. Entretanto, para a região intermediária usa-se a série truncada a fim de obter correções para a teoria Gaussiana.

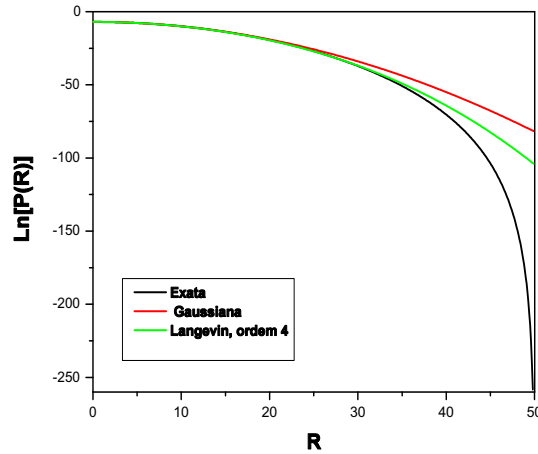


Figura 1.5: Gráfico monolog para as distribuições $P(R)$ em função da distância.

A função distribuição para o vetor \mathbf{R} , que liga as extremidades do polímero é Gaussiana, um resultado esperado dentro da estrutura da mecânica estatística de equilíbrio [44, 48, 49], isto é, o teorema do limite central leva à Gaussiana no limite $N \rightarrow \infty$ [7, 8]. Por outro lado, na teoria elástica, o modelo Gaussiano só é válido para dois limites: o primeiro deles quando N é muito grande, como foi adotado para realizar a aproximação em (1.11), e o segundo quando a extensão aplicada for pequena em comparação com o tamanho máximo da cadeia.

Com relação à estrutura interna do modelo idealizado, os segmentos podem ser retorcidos e ocupar uma mesma região no espaço, o que é fisicamente inaceitável. Isto pode ser evitado se for imposta a condição de que dois segmentos não ocupem a mesma região do espaço, que é chamado de efeito de volume excluído. Este requerimento implica que a cadeia não passe por um mesmo lugar onde ela já tenha passado, o que leva ao chamado pas-

seio aleatório auto-evitante [8]. Este particular passeio aleatório apresenta o número de configurações consideravelmente reduzido. Ressalta-se que a cadeia ideal tratada aqui corresponde a um passeio aleatório sem o efeito de volume excluído. Apesar deste efeito modificar a entropia das cadeias, apresenta importância marginal no contexto da teoria elástica, uma vez que neste caso o fator de relevância é a diferença de entropia entre o estado deformado e não deformado ao invés do valor absoluto da entropia.

Com o intuito de prosseguir na proposta será calculada e discutida a importância da energia livre elástica e também da sua densidade por unidade de volume ao longo da próxima seção.

1.2 A Energia Livre Elástica para a Rede Isotrópica, Deformações e Tensões

A expressão para a densidade de energia livre elástica é calculada aqui e discute-se os argumentos que envolvem seu cálculo e relevância. Com o objetivo de tratar do comportamento elástico em borrachas, também são apresentados os cálculos para a deformação e tensão, usando a deformação uniaxial. Entretanto, para dar seqüência na proposta, são enunciados e comentados brevemente os argumentos empregados pela teoria clássica.

O modelo para a rede polimérica no contexto da teoria elástica clássica é baseado nas seguintes afirmações [2]:

I. A rede de polímeros apresenta n_s cadeias por unidade de volume, onde cada cadeia é definida como uma seqüência de moléculas entre as ligações cruzadas sucessivas.

II. O valor médio $\langle R^2 \rangle$ é o mesmo tanto para o conjunto de cadeias no estado não deformado, quanto para o conjunto correspondente de cadeias livres, e é dado por uma expressão do tipo

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = Nb^2. \quad (1.33)$$

III. Não há alterações no volume quando o sistema sofre deformações.

IV. Os pontos das junções entre as cadeias movem-se com as deformações como se estivessem imersos num contínuo elástico. Portanto, o comprimento

das componentes de cada cadeia muda na mesma razão das dimensões correspondentes do corpo macroscópico. Isto é chamado de deformação afim.

V. A entropia da rede polimérica é a soma da entropia de cada cadeia individual, o mesmo é válido para a densidade de energia livre.

Cabem alguns comentários para estas afirmações.

Quanto à afirmação *II* é a mais simples que pode ser feita relativamente ao valor médio de \mathbf{R}^2 ao lidar com o estado não deformado; entretanto, o resultado pode ser alterado (veja o Apêndice *A*). Já o terceiro argumento está de acordo com os dados experimentais, pois quando ocorrem deformações são registradas pequenas alterações no volume de modo que podem ser consideradas como sem importância. A afirmação *IV* é de grande relevância pois conecta a deformação que cada cadeia individual sofre com a deformação macroscópica do material; tal afirmação ignora as flutuações nos pontos de junção entre as cadeias, considerando-os fixos em suas posições mais prováveis. Uma deformação que siga este requerimento é conhecida por deformação afim. A afirmação *V* é a principal aproximação da teoria clássica, que é comumente chamada de modelo fantasma, pois ignora a interação entre as cadeias.

A energia livre é uma grandeza de fundamental importância. Através dela avalia-se o quanto de trabalho, por exemplo mecânico, pode ser extraído de um sistema. Conseqüentemente, ela representa a energia útil presente no elastômero. Para uma cadeia livremente conectada tal grandeza é dada por $F_S(\mathbf{R}) = -TS = -k_B T \ln P_N(\mathbf{R})$, onde adota-se para P_N a expressão dada pela equação (1.31), que resulta em

$$F_S(R) = k_B T \left(\frac{3}{2} \frac{R^2}{Nb^2} \right) + \gamma, \quad (1.34)$$

onde γ é uma constante aditiva que surge da normalização da distribuição de probabilidade P_N . Da expressão (1.34) percebe-se que a energia livre é de natureza puramente entrópica, propriedade justificada pelo fato de que todas as configurações possíveis apresentam a mesma energia interna, o que induz uma grande degenerescência no objeto elástico. Isto é uma conseqüência direta do modelo livremente conectado. Entretanto, este tipo de consideração apresenta embasamento experimental, isto indica que na maioria dos elastômeros

a contribuição da energia interna para a energia livre elástica é insignificante se comparada com a contribuição entrópica [2, 50]. Logo, as mudanças na extensão alteram a distribuição configuracional e influenciam a energia livre da cadeia. Por exemplo, quanto maior for a distância entre os extremos da cadeia, menor será o número de configurações permitidas. O caso limite é representado por $R = Nb$, e significa que apenas uma configuração é possível. Entretanto, este limite representa algo não muito útil, pois foge do limite de aplicabilidade da distribuição Gaussiana. Como a expressão para a energia livre em (1.34) é quadrática em R , isto apresenta semelhança com a lei de Hooke para a extensão de uma cadeia simples, e permite pensar nos polímeros como molas entrópicas com constante $3k_B T/Nb^2$.

Devido a grande semelhança entre distribuição obtida em (1.31) com a da teoria cinética para os gases ideais. O uso da aproximação Gaussiana para uma cadeia polimérica permite que ela também seja chamada de teoria cinética para polímeros. Pois, quando o elastômero apresenta um grande número de cadeias em sua constituição e encontra-se submetido à pequenas deformações o tratamento Gaussiano serve como boa aproximação para fenômenos reais, uma analogia direta com um gás rarefeito [4]. Este paralelo vai um pouco além, pois se de alguma maneira as extremidades da cadeia forem conectadas através de algum tipo de dispositivo mecânico, o objeto deve experimentar uma força exercida pelo polímero. Esta força é semelhante àquela pressão experimentada pelas paredes de uma caixa contendo um gás ideal, onde a energia interna depende apenas da temperatura e não do volume apresentado pela caixa. Tal fato indica que a pressão de um gás é de natureza puramente entrópica. O mesmo raciocínio é empregado para o comportamento elástico da cadeia ideal. Logo, a maximização da entropia por cadeia implica em reduzir a distância entre as extremidades da cadeia. Para o estado relaxado assume-se que a entropia da borracha é máxima, portanto é razoável pensar que há mais estados microscópicos compatíveis com a distância curta para R entre as extremidades da cadeia, do que estados que apresentam R grande.

Será considerada agora a energia elástica livre para um objeto deformado. Suponha que uma dada cadeia da rede pode ser representada por um vetor R_j^o que liga suas extremidades. A deformação aplicada na cadeia é escrita

em função do tensor λ_{ij} e é definida de tal modo que qualquer vetor, por exemplo, R_j^o será deformado e escrito como um novo vetor R_j .

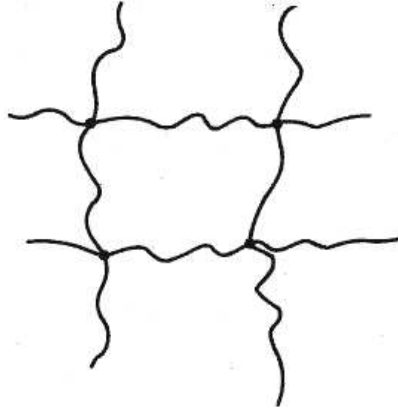


Figura 1.6: Estrutura idealizada para a borracha, onde os pontos representam as ligações entre as cadeias poliméricas.

Adota-se as deformações λ_1 , λ_2 e λ_3 , para as direções x , y e z . Cada dimensão da cadeia é multiplicada pelo mesmo fator geométrico

$$R_i = \lambda_{ij} R_j^o, \quad (1.35)$$

onde i representa as direções principais x , y e z . A energia livre elástica para a cadeia deformada é

$$F_S(\mathbf{R}) = k_B T \left(\frac{3\mathbf{R}^2}{2Nb^2} \right), \quad (1.36)$$

o uso da relação (1.35), viabiliza a seguinte expressão

$$F_S(\mathbf{R}) = \frac{3k_B T}{2} \frac{1}{Nb^2} (R_j^o \cdot \lambda_{ji}^T \cdot \lambda_{ik} \cdot R_k^o), \quad (1.37)$$

onde a energia livre da cadeia selecionada apresenta dependência explícita com a deformação λ_{ij} e com o vetor \mathbf{R}^o .

Das condições I e V , a energia livre para a rede de polímeros resulta da alteração da entropia para um conjunto de cadeias independentes. Neste contexto, a densidade de energia para o corpo deformado é obtida efetuando-se a

média da energia por cadeia sobre suas configurações iniciais, e multiplicando-a pelo número total de cadeias por unidade de volume n_s ,

$$F = n_s \langle F_S(\mathbf{R}) \rangle_{P(\mathbf{R}^o)} = n_s \int F_S(\mathbf{R}) P(\mathbf{R}^o) d^3 \mathbf{R}^o. \quad (1.38)$$

Cada cadeia apresenta seu próprio vetor \mathbf{R}^o que a caracteriza. Entretanto, a proporção das cadeias representadas por um vetor qualquer deste tipo é dada pela distribuição de probabilidade antes de a rede ser deformada

$$P(\mathbf{R}^o) = \left(\frac{3}{2\pi N b^2} \right)^{3/2} e^{-3(\mathbf{R}^o)^2 / 2N b^2}. \quad (1.39)$$

Desta forma a energia livre elástica para a rede fica

$$F = \frac{3n_s K_b T}{2N b^2} \lambda_{ij} \lambda_{ik} \langle R_j^o R_k^o \rangle_{P(\mathbf{R}^o)} \quad (1.40)$$

A integração a ser realizada é do tipo $\int R_j^o R_k^o e^{-\alpha R_o^2} d^3 \mathbf{R}^o$ e conduz à seguinte média

$$\langle R_j^o R_k^o \rangle = \frac{1}{3} N b^2 \delta_{jk}, \quad (1.41)$$

onde o fator 1/3 fica por conta da isotropia admitida para o modelo. Ao substituir a média (1.41) em (1.40) a densidade de energia livre da borracha deformada torna-se

$$F = \frac{1}{2} n_s k_B T \lambda_{ij} \lambda_{ij} \equiv \frac{1}{2} \mu (\lambda_{ij} \lambda_{ij}), \quad (1.42)$$

onde $\mu = n_s k_B T$. A equação acima pode ser escrita em termos das direções principais do tensor de deformação

$$F = \frac{1}{2} \mu (\lambda_{xx}^2 + \lambda_{yy}^2 + \lambda_{zz}^2). \quad (1.43)$$

A expressão (1.43) representa o caso no qual λ_{ij} é diagonal. Ressalta-se que as cadeias devem apresentar um número muito grande de monômeros para satisfazer a distribuição Gaussiana.

O observável de grande importância para a borracha é a tensão σ , portanto opta-se pela deformação uniaxial, que é a situação mais simples para investigar as propriedades elásticas da borracha. Para este tipo de deformação

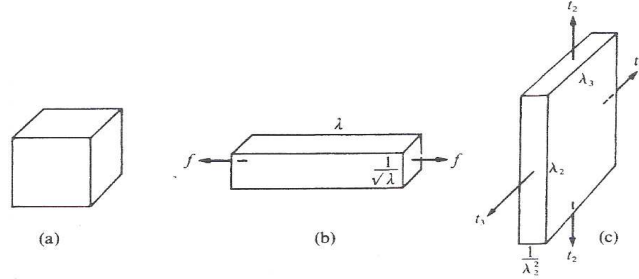


Figura 1.7: Tipos de deformação: (a) estado não deformado; (b) extensão simples; (c) extensão bi-axial uniforme.

a densidade de energia livre (1.43) pode ser escrita em termos de um fator de deformação α , caso adotemos $\lambda_{xx} = \alpha$, $\lambda_{yy} = 1/\sqrt{\alpha}$ e $\lambda_{zz} = 1/\sqrt{\alpha}$, onde a deformação em λ_{xx} é arbitrária e as outras são fixadas pela afirmação III, isto implica que o volume do material permaneça constante antes e após a deformação. Na figura 1.7 temos uma representação para o estado não deformado, dado por (a), a extensão uniaxial por (b) e a extensão biaxial por (c), a qual não é explorada aqui. Cabe ressaltar que a deformação uniaxial em termos de efeito físico equivale a uma compressão biaxial, e que também é um análogo unidimensional para a pressão em gases ideais. No caso da deformação uniaxial, a energia livre para o modelo Gaussiano fica reduzida a

$$F(\alpha) = \frac{1}{2}\mu \left(\alpha^2 + \frac{2}{\alpha} \right), \quad (1.44)$$

cujo comportamento é analisado num gráfico $F(\alpha) \times \alpha$, conforme mostrado figura 1.8.

Da expressão anterior para a energia livre é possível obter a tensão elástica para a deformação uniaxial através da relação $\sigma = \partial F(\alpha)/\partial \alpha$, ou seja

$$\sigma(\alpha) = \mu \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right). \quad (1.45)$$

Percebe-se que a tensão é diretamente proporcional a temperatura, o que está contido em μ . Isto significa que, caso a borracha for aquecida quando encontra-se submetida a uma tensão constante, α , o comprimento λ diminui;

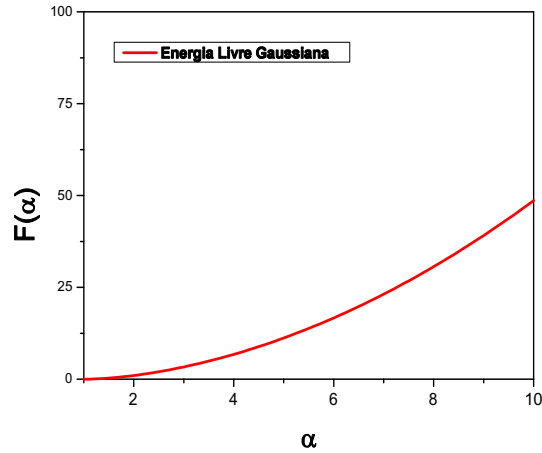


Figura 1.8: Gráfico para a energia livre do modelo gaussiano em função da deformação.

portanto, a borracha sofre contrações quando é aquecida. A explicação para isto fica por conta do fato que a energia livre é independente da energia interna, ou seja, é de natureza puramente entrópica. Daí, cabe o uso do conceito de degenerescência, que resulta das simplificações assumidas para o modelo da cadeia livremente conectada. Na realidade, os monômeros não apresentam liberdade completa de movimento. Porém, apesar do modelo usado aqui ser bastante simplificado, ele possibilita introduzir a propriedade básica das borrachas; o termo entrópico da energia livre é dominante em relação ao termo da energia interna. Logo, para temperaturas normais $TS \gg U$. Entretanto, para baixas temperaturas ocorre algo diferente, pois U passa a apresentar comportamento dominante sobre TS e a borracha torna-se rígida.

Na figura 1.9 mostra-se o comportamento da tensão \times deformação uniaxial descrito pelo modelo Gaussiano. Outro tipo de gráfico bastante usado para relacionar tensão e deformação é conhecido como gráfico de Mooney-Rivlin [2, 42]. Neste tipo de gráfico, $\sigma/(\alpha - \alpha^{-1}) \propto 1/\alpha$, para o caso da teoria Gaussiana fica reduzido à constante. No entanto, medidas experimentais mostram um desvio em relação à teoria Gaussiana. No Apêndice

F , apresenta-se o modelo fenomenológico de Mooney-Rivlin, que é voltado para a descrição do comportamento na região de deformações pequenas e intermediárias.

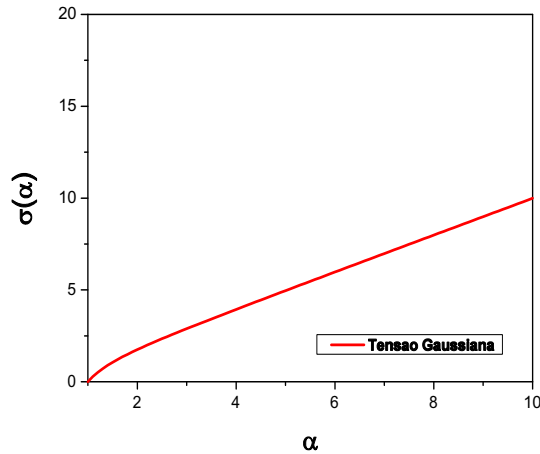


Figura 1.9: Gráfico da tensão em função da deformação para o modelo gaussiano.

A obtenção da energia livre da rede envolve o cálculo da média $F(R) = \mu \langle \ln P(R) \rangle_{P(R_o)}$. Entretanto, tentar calcular o valor médio deste logaritmo apresenta um grau de dificuldade considerável quando a expressão não apresenta a simplicidade da teoria Gaussiana para a função distribuição $P(\mathbf{R})$. Por um outro lado, pode-se usar o desenvolvimento em série como no caso da função inversa de Langevin. Porém, o cálculo dos valores médios também apresenta dificuldades. Devido a estas sutilezas, propõe-se uma forma conveniente para a distribuição de maneira que apresenta-se modos mais diretos para os cálculos empregados no estudo das deformações e tensões em borrachas. Esta distribuição está baseada na proposta de Tsallis para a distribuição q -Gaussiana, a qual permite um modo diferente de escrever a função de distribuição P_N [51, 52], além de possibilitar a generalização de ferramentas de cálculo importantes, tais como as integrais não Gaussianas e o teorema de Wick [53, 54], os quais são usadas no cálculo dos valores médios

envolvidos na obtenção da densidade de energia livre. A questão não fica restrita apenas em facilidades de cálculo, mas também prevê o comportamento de cadeia finita, algo que não ocorre na teoria Gaussiana, pois neste modelo a borracha pode ser esticada indefinidamente sem que ocorra ruptura, o que não é o caso para situações reais. Descrever os efeitos de cadeia finita para grandes deformação motiva o próximo capítulo. Lá será abordado o primeiro de dois métodos para correções para a teoria elástica clássica.

Capítulo 2

Distribuição q -Gaussiana e Correções de Cadeia Finita

O modelo da cadeia livremente conectada, apresentado no capítulo anterior, dado em termos da distribuição Gaussiana é a base para a teoria clássica da elasticidade em polímeros, sendo a aproximação mais simples possível, tanto em argumentos físicos quanto em simplicidade matemática [2]. Todavia, quando grandes deformações entram em cena, deve-se ir além da descrição usual. Um modo de visualizar esta necessidade é a comparação entre uma curva experimental para deformação \times extensão e o correspondente resultado previsto pelo modelo Gaussiano, como apresentado na figura 2.1.

Há três regiões neste gráfico que merecem atenção especial; uma encontra-se no início da extensão, é o domínio onde a aproximação Gaussiana concorda com os dados experimentais satisfatoriamente. A segunda região é aquela entre a primeira e a região onde as curvas teórica e experimental se cruzam. Neste intervalo intermediário percebe-se que as duas curvas não se alinham uma com a outra, o que fica por conta de fatores não considerados no modelo clássico, como por exemplo, as flutuações nas junções e os entrelaçamentos entre as cadeias. A terceira região é aquela onde há um pronunciado aumento da curva experimental em relação à extensão, indicando que no domínio das grandes deformações a aproximação Gaussiana não é satisfatória, o que é

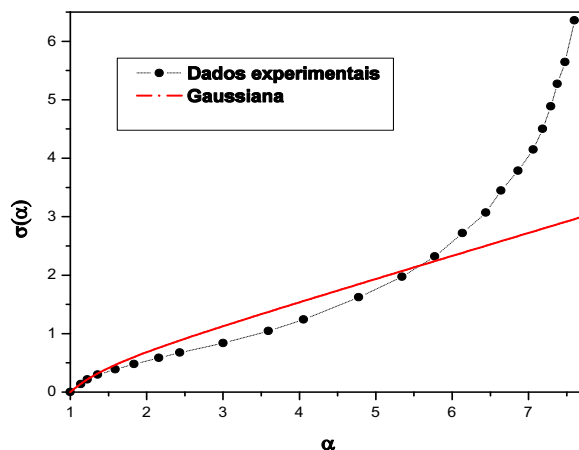


Figura 2.1: Comparação entre dados experimentais e a curva teórica prevista pelo modelo gaussiano para grandes deformações em borrachas.

justificado pela simplificação matemática contida na distribuição (1.31). A simplicidade do modelo gaussiano abre a possibilidade de usar uma função de distribuição diferente, a qual leva à cálculos analíticos para os valores médios das potências de R . Conseqüentemente, trata-se os efeitos de grandes deformações em redes poliméricas com o uso de uma outra aproximação, que não apresente dificuldades de cálculo como as que surgem no método da aproximação pela função inversa de Langevin, ou no resultado exato para o modelo da cadeia livremente conectada. Com efeito, é proposto o uso da distribuição q -Gaussiana, a qual resulta da maximização da forma entrópica proposta por C. Tsallis [51, 52].¹ Esta forma entrópica apresenta como distribuição

$$P_q(\mathbf{R}) \propto [1 - (1 - q)R_i^T G_{ij}^{-1} R_j]^{-\frac{1}{1-q}}, \quad (2.1)$$

se $[1 - (1 - q)R_i G_{ij} R_j] > 0$ e $P_q(\mathbf{R}) = 0$, se $[1 - (1 - q)R_i G_{ij}^{-1} R_j] < 0$, com

¹A nomenclatura q -Gaussiana refere-se à generalização da função exponencial. Detalhes encontram-se nos Apêndices B e C .

$q \leq 1$. No limite $q \rightarrow 1$ recupera-se a forma Gaussiana (veja o Apêndice C). Tal expressão vem ao encontro com a necessidade de uma descrição mais realística para o comportamento elástico em redes poliméricas, pois sua forma matemática abre a possibilidade de explorar um corte quando realiza-se um gráfico da distribuição pela extensão, como mostrado na figura 2.2. Cabe ressaltar que nesta abordagem as expressões para a energia livre podem ser escritas em uma forma tensorial, que exhibe dependência com o tensor de deformação λ_{ij} , como é apresentado ao longo do capítulo. Isto permite uma confrontação direta com os dados experimentais, pois a estrutura tensorial representa uma escolha geral e completa para discutir as propriedades elásticas de redes poliméricas.

Em nenhuma parte deste capítulo altera-se os requerimentos adotados no modelo da teoria clássica. Também leva-se em conta a possibilidade de que as cadeias apresentem poucos ou muitos monômeros em sua constituição. Inicia-se com a distribuição q -Gaussiana e impõe-se algumas condições para sua forma. Com isto, é obtida uma expressão da função de distribuição em termos do número de elementos da cadeia, N . Seguem as etapas usuais propostas pelo método da mecânica estatística; ou seja, mediante a função de distribuição, calcula-se a energia livre e, finalmente, grandezas físicas de interesse. Mais precisamente, como exemplos, explora-se as deformações uniaxial e o cisalhamento simples. Ao longo do capítulo confronta-se as funções de distribuição obtidas no capítulo anterior com as obtidas aqui. O mesmo é feito para a densidade de energia livre, e para a análise das tensões, resultantes dos tipos de deformações escolhidas.

2.1 Método de Correção para Cadeias Finitas pela Distribuição q -Gaussiana

O comportamento apresentado no regime de ruptura para grandes deformações em redes poliméricas é representado o maior interesse nesta abordagem. A figura 2.1 reforça a necessidade de um modelo que venha a apresentar satisfatória concordância com os dados experimentais quando grandes deformações são aplicadas em elastômeros. É possível a elaboração de uma descrição baseada no método da função inversa de Langevin; contudo, o cálculo dos valores médios apresenta consideráveis complicações matemáticas, que se tornam evidentes, por exemplo, ao adicionar-se mais termos à série para a densidade de energia livre. Logo, opta-se pelo uso da distribuição q -Gaussiana, pois os valores médios que compõem a densidade de energia livre são obtidos de forma analítica pelo uso da generalização do teorema de Wick [53]. Esta generalização é uma consequência da proposta q de Tsallis aplicada aos métodos de cálculo para a mecânica estatística [54]. A generalização do teorema encontra-se no Apêndice *D*.

2.1.1 A Distribuição q -Gaussiana para o Caso Isotrópico

Com o intuito de apresentar uma distribuição que se enquadre na proposta de englobar os efeitos de cadeia finita e também ser usada no caso de redes anisotrópicas, adota-se a possibilidade $R_i^T l_{ij}^{-1} R_j$ ao invés de usar \mathbf{R}^2 contido na distribuição Gaussiana. Escreve-se a expressão (2.1) como

$$P_q(\mathbf{R}) \propto \left(1 - \frac{R_i^T l_{ij}^{-1} R_j}{NL}\right)^\eta, \quad (2.2)$$

para $R_i^T l_{ij}^{-1} R_j < NL$ e $P_q(\mathbf{R}) = 0$ para $R_i^T l_{ij}^{-1} R_j > NL$, que indica a condição de corte. Ao considerar o caso isotrópico para (2.2), ou seja $l_{ij} = b\delta_{ij}$, a distribuição fica

$$P_q(\mathbf{R}) \propto \left(1 - \frac{\mathbf{R}^2}{NbL}\right)^\eta. \quad (2.3)$$

A escolha de η é feita de tal modo que reobtem-se a distribuição Gaussiana no limite $N \rightarrow \infty$. É possível identificar (2.3) com a seguinte representação para a exponencial: $\exp(x) \equiv \lim_{\nu \rightarrow \infty} (1 + x/\nu)^\nu$, o expoente η fica determinado a menos de uma constante. Isto é, para $N \gg 1$ com Lb fixo obtém-se

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{\mathbf{R}^2}{NLb} \right)^{\frac{3}{2}N + \tau} \approx e^{-\frac{3}{2} \frac{\mathbf{R}^2}{Lb}} \quad (2.4)$$

A constante τ é fixada por outro vínculo adicional. Uma escolha simples é aquela onde τ faz com que o valor médio de \mathbf{R}^2 coincida com aquele obtido pela distribuição exata,

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = Nb^2. \quad (2.5)$$

Além disto a escolha do vínculo (2.5) justifica-se pelo fato do vetor que liga as extremidades da cadeia, \mathbf{R} , ser a soma de N vetores \vec{b} com tamanho fixo b e orientação qualquer. Este resultado é bem conhecido do problema dos caminhantes aleatórios [48, 49], cuja a validade é preservada tanto para a distribuição exata, quanto para as obtidas pela aproximação Gaussiana.

A fim de determinar o valor de τ , usa-se os resultados mostrados no Apêndice D para integrais não Gaussianas, de onde obtém-se por comparação direta:

$$G_{ij}^{-1} \frac{(1-q)}{2} = \frac{\delta_{ij}}{NLb}. \quad (2.6)$$

Esta relação fornece para G_{ij}

$$G_{ij} = \frac{NLb}{2} (1-q) \delta_{ij}. \quad (2.7)$$

Mediante a comparação do expoente da distribuição q apresentada no Apêndice D (D.4) com o da expressão (2.4) tem-se

$$\frac{1}{(1-q)} = \frac{3}{2}N + \tau, \quad (2.8)$$

Isto nos leva à

$$G_{ij} = \frac{NLb}{(3N + 2\tau)} \delta_{ij}. \quad (2.9)$$

Outra vez usando resultados do Apêndice D , agora para o valor médio $\langle R_i R_j \rangle$, vem

$$\langle R_i R_j \rangle = \frac{G_{ij}}{[1 + (1 - q)5/2]}, \quad (2.10)$$

que, com os resultados para G_{ij} e $(1 - q)$, torna-se

$$\langle R_i R_j \rangle = \frac{N^2 b^2}{(3N + 2\tau + 5)} \delta_{ij}. \quad (2.11)$$

Para satisfazer o vínculo $\langle \mathbf{R}^2 \rangle = Nb^2$, deve-se ter $\tau = -5/2$. Logo,

$$\langle R_i R_j \rangle = \frac{Nb^2}{3} \delta_{ij}. \quad (2.12)$$

Portanto, a distribuição fica

$$P_N(\mathbf{R}) = P_o \left(1 - \frac{\mathbf{R}^2}{NLb} \right)^{\frac{3}{2}N - \frac{5}{2}}. \quad (2.13)$$

Prossegue-se determinando a constante de normalização, P_o

$$\int P_N(\mathbf{R}) d^3 \mathbf{R} = 1. \quad (2.14)$$

Da equação (D.7) segue que

$$(\det G)^{1/2} \left(\frac{2\pi}{1 - q} \right)^{3/2} \frac{\Gamma\left(\frac{1}{1 - q} + 1\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{1 - q} + \frac{5}{2}\right)} P_o = 1. \quad (2.15)$$

na qual, substituir $(1 - q)$ e resolver para P_o , com $\det G_{ij} = \left(\frac{N^2 b^2}{3N - 5}\right)^3$ resulta em

$$P_o = \frac{1}{[(3N - 5)\pi]^{3/2} \Gamma[3/2(N - 1)]} \left(\frac{3N - 5}{N^2 b^2} \right)^{3/2}. \quad (2.16)$$

Com tal fator de normalização, a distribuição P_N fica

$$P_N(\mathbf{R}) = \frac{1}{(\pi N^2 b^2)^{3/2} \Gamma[3/2(N - 1)]} \left(1 - \frac{\mathbf{R}^2}{NLb} \right)^{\frac{3}{2}N - \frac{5}{2}}. \quad (2.17)$$

Com o objetivo de comparar o comportamento da distribuição q -Gaussiana acima com o resultado da distribuição exata e também com a inversa de Langevin, apresenta-se na figura 2.2 um gráfico $\ln P(R) \times R$. Como observado na figura, apesar da curva da q -Gaussiana não apresentar um ajuste tão próximo da curva exata, ela apresenta um aumento constante com o prolongamento da distância entre os extremos da cadeia. Em adição a isto, ela preserva o corte para o tamanho máximo assumido pela cadeia $R = Nb$, além de fornecer o mesmo valor médio encontrado pela solução exata. Porém, a principal vantagem do uso da q -Gaussiana é a sua forma matemática simples, a qual permite o cálculo dos valores médios de forma direta, o que possibilita a obtenção de uma expressão analítica para a energia livre.

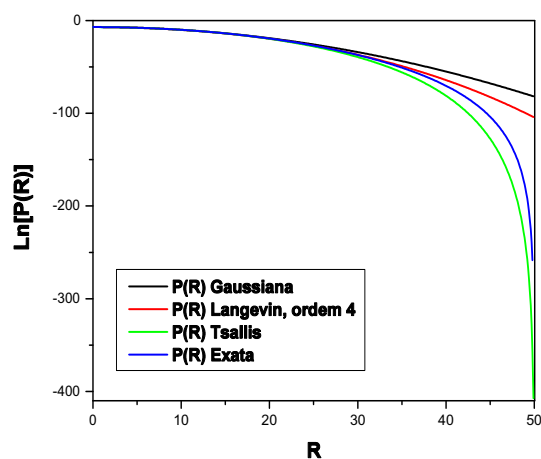


Figura 2.2: Gráficos monolog para a distribuição $P(\mathbf{R})$ em função da distância, com $N = 50$ e $b = 1$.

2.1.2 A Energia Livre Elástica

Uma vez que a energia interna não apresenta uma contribuição significativa no modelo para a cadeia livremente conectada, toma-se a expressão para a energia livre de Helmholtz, e considera-se uma expressão onde a energia livre da cadeia polimérica é de origem puramente entrópica, logo

$$F_S(R) = k_B T \ln P_N(\mathbf{R}). \quad (2.18)$$

Ao substituir $P_N(\mathbf{R})$ da equação (2.17), é obtida a energia livre da cadeia

$$F_S(\mathbf{R}) = -C_N - k_B T \left(\frac{3N-5}{2} \right) \ln \left(1 - \frac{\mathbf{R}^2}{N^2 b^2} \right). \quad (2.19)$$

Do mesmo modo que feito no capítulo anterior, a energia livre elástica para a rede deformada é calculada pela média da energia livre por cadeia sobre uma configuração inicial antes da deformação,

$$\begin{aligned} F &= n_S \langle F_S(\mathbf{R}) \rangle_{P(\mathbf{R}_o)} \\ &= n_S \int F_S(\mathbf{R}) P(\mathbf{R}_o) d^3 \mathbf{R}_o. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Através da substituição de $F_S(\mathbf{R})$ e $P(\mathbf{R}_o)$ das equações (2.19) e (2.17) respectivamente, segue que

$$F = C_N - \mu \left(\frac{3N-5}{2} \right) \int \ln \left(1 - \frac{\mathbf{R}^2}{N^2 b^2} \right) P(\mathbf{R}_o) d^3 \mathbf{R}_o, \quad (2.21)$$

onde C_N é um termo que apresenta dependência apenas com o número de segmentos da cadeia N , e que é ignorado, pois no cálculo da tensão somente os termos que apresentam o vetor \mathbf{R} são significativos. Então,

$$F = -\mu \left(\frac{3N-5}{2} \right) \int \ln \left(1 - \frac{\mathbf{R}^2}{N^2 b^2} \right) P(\mathbf{R}_o) d^3 \mathbf{R}_o. \quad (2.22)$$

Entretanto, a integração da equação anterior não é trivial. Uma alternativa para contornar o problema é realizar um desenvolvimento em série de Taylor para o logaritmo de $\left(1 - \frac{R^2}{N^2 b^2} \right)$ para $R^2 < N^2 b^2$, ou seja

$$\ln(1-x) = -\left(x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} + \dots\right), \quad (2.23)$$

onde a série é tomada para $x < 1$. Desta forma a integração é realizada termo a termo,

$$F = \mu \left(\frac{3N-5}{2}\right) \int \left[\frac{\mathbf{R}^2}{N^2 b^2} + \frac{1}{2} \left(\frac{\mathbf{R}^2}{N^2 b^2}\right)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{\mathbf{R}^2}{N^2 b^2}\right)^3 + \dots \right] P(\mathbf{R}_o) d^3 \mathbf{R}_o, \quad (2.24)$$

Será considerada a deformação afim, isto é, os pontos de junção entre as cadeias movem-se durante a extensão, na mesma proporção que as dimensões correspondentes do volume no corpo não deformado. Logo, o vetor \mathbf{R} após a deformação pode ser escrito em função da matriz de deformação λ_{ij} , e do vetor \mathbf{R}^o antes da deformação $R_i = \lambda_{ij} R_j^o$, portanto

$$\begin{aligned} F &= \mu \left(\frac{3N-5}{2}\right) \int \left[\frac{\lambda_{ij} \lambda_{ik} R_j^o R_k^o}{N^2 b^2} \right. \\ &+ \frac{c^2 [\lambda_{ij} \lambda_{ik} \lambda_{pl} \lambda_{pm} R_j^o R_k^o R_l^o R_m^o]}{2N^4 b^4} \\ &+ \frac{c^3 [\lambda_{ij} \lambda_{ik} \lambda_{pl} \lambda_{pm} \lambda_{qn} \lambda_{qh} R_j^o R_k^o R_l^o R_m^o R_n^o R_h^o]}{3N^3 b^3} \\ &\left. + \dots \right] P(\mathbf{R}_o) d^3 \mathbf{R}_o. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Com o uso da notação de valor médio

$$\int (R_j^o \dots R_k^o) P(\mathbf{R}_o) d^3 \mathbf{R}_o = \langle R_j^o \dots R_k^o \rangle, \quad (2.26)$$

a integral (2.25) pode ser escrita como

$$\begin{aligned} F &= \mu \left(\frac{3N-5}{2}\right) \left[\frac{1}{N^2 b^2} (\lambda_{ij} \lambda_{ik}) \langle R_j^o R_k^o \rangle + \frac{1}{2N^4 b^4} (\lambda_{ij} \lambda_{ik} \lambda_{pl} \lambda_{pm}) \langle R_j^o R_k^o R_l^o R_m^o \rangle \right. \\ &\left. + \frac{1}{3N^6 b^6} (\lambda_{ij} \lambda_{ik} \lambda_{pl} \lambda_{pm} \lambda_{qn} \lambda_{qh}) \langle R_j^o R_k^o R_l^o R_m^o R_n^o R_h^o \rangle + \dots \right]. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Agora será calculado cada valor médio separadamente. Para $\langle \mathbf{R}^{o2} \rangle$

$$\langle R_j^o R_k^o \rangle = \frac{1}{3} N b^2 (\delta_{jk}), \quad (2.28)$$

que, ao ser multiplicado por $\lambda_{ij} \lambda_{ik}$, fornece

$$\lambda_{ij} \lambda_{ik} \langle R_j^o R_k^o \rangle = \frac{1}{3} N b^2 (\lambda_{ij} \lambda_{ik}). \quad (2.29)$$

Equanto que, para $\langle \mathbf{R}^{o4} \rangle$ escreve-se:

$$\langle \lambda_{ij} \lambda_{ik} \lambda_{pl} \lambda_{pm} R_j^o R_k^o R_l^o R_m^o \rangle = (\lambda_{ij} \lambda_{ik} \lambda_{pl} \lambda_{pm}) \langle R_j^o R_k^o R_l^o R_m^o \rangle; \quad (2.30)$$

o uso da generalização do teorema de Wick (D.9) viabiliza

$$\begin{aligned} \langle R_j^o R_k^o R_l^o R_m^o \rangle &= \frac{N^3 b^4}{3(3N+2)} \\ &\times [\delta_{jk} \delta_{ln} + \delta_{jl} \delta_{kn} + \delta_{jn} \delta_{lk}]; \end{aligned} \quad (2.31)$$

então, multiplicando a expressão (2.31) por $\lambda_{ij} \lambda_{ik} \lambda_{pl} \lambda_{pm}$,

$$\begin{aligned} \lambda_{ij} \lambda_{ik} \lambda_{pl} \lambda_{pm} \langle R_j^o R_k^o R_l^o R_m^o \rangle &= \frac{N^3 b^4}{3(3N+2)} \\ &\times [(\lambda_{ij} \lambda_{ik})^2 + 2(\lambda_{ij} \lambda_{ik} \lambda_{tl} \lambda_{tk})]. \end{aligned} \quad (2.32)$$

Por fim, $\langle \mathbf{R}^{o6} \rangle$ é obtido, novamente com o uso de (D.9).

$$\begin{aligned} \langle R_j^o R_k^o R_l^o R_m^o R_n^o R_h^o \rangle &= \frac{N^5 b^6}{3(3N+2)(3N+4)} \\ &\times \{ \delta_{jk} [\delta_{mn} \delta_{lr} + \delta_{ml} \delta_{nr} + \delta_{rm} \delta_{ln}] \\ &+ \delta_{jm} [\delta_{kn} \delta_{lr} + \delta_{kl} \delta_{nr} + \delta_{kr} \delta_{nl}] \\ &+ \delta_{jn} [\delta_{km} \delta_{lr} + \delta_{kl} \delta_{mr} + \delta_{kr} \delta_{ml}] \\ &+ \delta_{jl} [\delta_{km} \delta_{nr} + \delta_{kn} \delta_{mr} + \delta_{kr} \delta_{mn}] \\ &+ \delta_{jn} [\delta_{km} \delta_{nl} + \delta_{kn} \delta_{ml} + \delta_{kl} \delta_{mn}] \}. \end{aligned} \quad (2.33)$$

Analogamente ao cálculo do valor médio $\langle \mathbf{R}^{o4} \rangle$, faz-se

$$\begin{aligned} \lambda_{ij} \lambda_{ik} \lambda_{pl} \lambda_{pm} \lambda_{qn} \lambda_{qh} \langle R_j^o R_k^o R_l^o R_m^o R_n^o R_h^o \rangle &= \frac{N^5 b^6}{3(3N+2)(3N+4)} \\ &\times \left\{ (\lambda_{ij} \lambda_{ij})^3 + 6(\lambda_{ij} \lambda_{ij} \lambda_{lp} \lambda_{lq} \lambda_{mp} \lambda_{mq}) \right. \\ &\left. + 8(\lambda_{ij} \lambda_{iq} \lambda_{lj} \lambda_{lp} \lambda_{mp} \lambda_{mq}) \right\}. \end{aligned} \quad (2.34)$$

A substituição dos resultados obtidos para $\langle \mathbf{R}^{o2} \rangle$, $\langle \mathbf{R}^{o4} \rangle$ e $\langle \mathbf{R}^{o6} \rangle$ em (2.27), permite escrever uma expressão analítica para a energia livre dada por

$$\begin{aligned} F &= \mu \left(\frac{3N-5}{2} \right) \left\{ \frac{1}{3N} (\lambda_{ij} \lambda_{ij}) + \frac{1}{6N(3N+2)} [(\lambda_{ij} \lambda_{ij})(\lambda_{tm} \lambda_{tm}) \right. \\ &+ 2(\lambda_{ij} \lambda_{ik} \lambda_{tj} \lambda_{tk})] + \frac{1}{9N(3N+2)(3N+4)} \\ &\times [(\lambda_{ij} \lambda_{ij})^3 + 6(\lambda_{ij} \lambda_{ij} \lambda_{lp} \lambda_{lq} \lambda_{mp} \lambda_{mq}) \\ &\left. + 8(\lambda_{ij} \lambda_{iq} \lambda_{lj} \lambda_{lp} \lambda_{mp} \lambda_{mq})] + \dots \right\}. \end{aligned} \quad (2.35)$$

Nota-se que esta expressão para a energia livre por unidade de volume exhibe dependência apenas com relação ao tensor λ_{ij} e ao número de segmentos N . A estrutura tensorial apresentada por esta equação é de caráter geral, sendo uma generalização para a expressão $F = \frac{1}{2} \mu (\lambda_{ij} \lambda_{ji})$ obtida no capítulo anterior. Esta forma tensorial permite que qualquer forma de deformação seja tratada, o que facilita a confrontação com dados experimentais.

A expressão da energia livre pode ser escrita de uma forma simplificada pela escolha do sistema de coordenadas onde o tensor de deformação é diagonal, $\lambda = \text{diag}(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$. Desta forma a expressão (2.35) é escrita como

$$\begin{aligned} F &= \frac{\mu}{2} \left(1 - \frac{5}{3N} \right) \left\{ (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2) \right. \\ &+ \frac{1}{6N \left(1 + \frac{2}{3N} \right)} [(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2)^2 + 2(\lambda_1^4 + \lambda_2^4 + \lambda_3^4)] \\ &+ \frac{1}{27N^2 \left(1 + \frac{2}{3N} \right) \left(1 + \frac{4}{3N} \right)} [(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2)^3 \\ &\left. + 6(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2)(\lambda_1^4 + \lambda_2^4 + \lambda_3^4) + 8(\lambda_1^6 + \lambda_2^6 + \lambda_3^6)] + \dots \right\}. \end{aligned} \quad (2.36)$$

Tal expressão permite que uma vez especificados os λ_1 , λ_2 e λ_3 , é possível lidar com diversos tipos de deformações, sejam elas uniaxiais, biaxiais ou o cisalhamento simples [2].

Com a intenção de obter correções de cadeia finita, trunca-se a série para os termos de até segunda ordem em $1/N$. Portanto,

$$\begin{aligned}
F &= \frac{\mu}{2} \left\{ \left(1 - \frac{5}{3N}\right) (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2) \right. \\
&+ \frac{1}{6N} \left(1 - \frac{7}{3N}\right) [(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2)^2 + 2(\lambda_1^4 + \lambda_2^4 + \lambda_3^4)] \\
&+ \frac{1}{27N^2} [(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2)^3 + 6(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2)(\lambda_1^4 + \lambda_2^4 + \lambda_3^4) \\
&+ \left. 8(\lambda_1^6 + \lambda_2^6 + \lambda_3^6)] \right\}. \tag{2.37}
\end{aligned}$$

A expressão (2.37) representa a energia livre para o estado deformado. Entretanto, para o caso da deformação nula, ou seja, $\lambda_i = 1$, a energia livre dada pela equação anterior é uma constante não nula. Ao levar isto em conta, a energia elástica da deformação é dada pela diferença de energia depois e antes da deformação, ou seja $\Delta F = F(\lambda) - F(I)$.

2.2 Deformações e tensões

No capítulo anterior, a tensão σ resultante da deformação uniaxial foi apresentada. A intenção é que, uma vez calculada a densidade de energia livre por unidade de volume, é possível explorar alguns tipos de deformações e os confrontar com os resultados obtidos pela aproximação Gaussiana. Conseqüentemente, para o regime de grandes deformações espera-se que a curva teórica para este método acompanhe com melhor precisão a curva experimental.

2.2.1 A Deformação Uniaxial

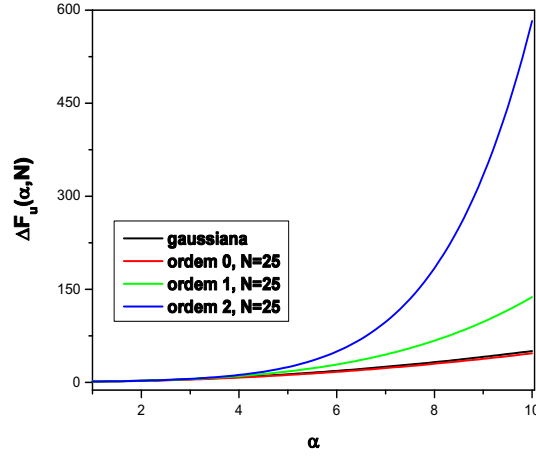


Figura 2.3: Gráficos para a densidade de energia livre $F_u(\alpha, N)$ em função da deformação uniaxial α , para três ordens da aproximação e com N fixo.

Para o caso da extensão uniaxial, escolhe-se a direção para a deformação aplicada como λ_3 , ou seja $\lambda_3 = \alpha$, e com a condição de volume constante e isotropia do material, as deformações nas direções perpendiculares são fixadas $\lambda_1 = \lambda_2 = 1/\sqrt{\alpha}$. Ao substituir os valores de λ_i na equação (2.37), é obtida uma expressão para a densidade de energia livre em função do fator de deformação α ,

$$\begin{aligned}
 F_u(\alpha, N) = & \frac{\mu}{2} \left\{ \left(1 - \frac{5}{3N}\right) \left(\alpha^2 + \frac{2}{\alpha}\right) \right. \\
 & + \frac{1}{6N} \left(1 - \frac{7}{3N}\right) \left[\left(\alpha^2 + \frac{2}{\alpha}\right)^2 + 2 \left(\alpha^4 + \frac{2}{\alpha^2}\right) \right] \\
 & + \frac{1}{27N^2} \left[\left(\alpha^2 + \frac{2}{\alpha}\right)^3 + 6 \left(\alpha^2 + \frac{2}{\alpha}\right) \left(\alpha^4 + \frac{2}{\alpha^2}\right) \right. \\
 & \left. \left. + 8 \left(\alpha^6 + \frac{2}{\alpha^3}\right) \right] \right\}. \tag{2.38}
 \end{aligned}$$

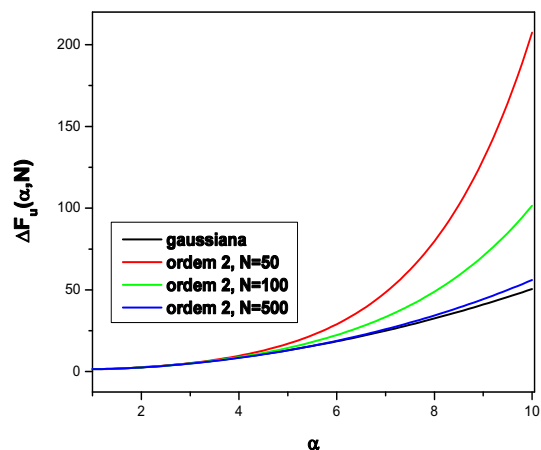


Figura 2.4: Gráficos para a densidade de energia livre $F_u(\alpha, N)$ em função da deformação uniaxial α , para a aproximação de segunda ordem com três valores diferentes para N .

Explora-se a expressão (2.38) através de dois gráficos. No primeiro deles, figura 2.3, com o objetivo de verificar a convergência da série, considera-se aproximações de ordem zero, primeira e segunda em $1/N$, onde toma-se $N = 25$ para o número de monômeros presentes na cadeia. A curva Gaussiana para a energia livre é tomada como referência. Com isto, percebe-se que a aproximação em ordem zero concorda com a curva Gaussiana. Mas quando refina-se a aproximação para primeira ordem e para segunda as curvas apresentam um desvio considerável com relação à curva Gaussiana. Ou seja, para grandes deformações os termos de ordem superior são necessários para que o efeito de cadeia finita seja levado em conta.

No segundo gráfico, figura 2.4, mostra-se curvas para a densidade de energia livre, que levam em conta a aproximação de segunda ordem em $1/N$, e varia-se o número de monômeros em $N = 50$, $N = 100$ e $N = 500$. Mais uma vez, a curva de referência é a Gaussiana, em preto. Percebe-se que conforme o número de elementos na cadeia polimérica aumenta o comportamento apresentado aproxima-se do gaussiano. Entretanto, nesta

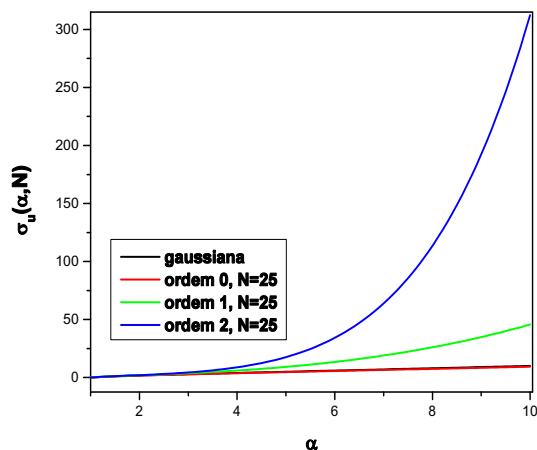


Figura 2.5: Gráficos para a tensão $\sigma_u(\alpha, N)$ em função da deformação uniaxial α , para três ordens da aproximação e com N fixo.

aproximação para um número menor de monômeros, $N = 50$, nota-se que o comportamento se desvia pronunciadamente do Gaussiano, uma evidência para o efeito de cadeia finita. Esta mesma análise é válida na investigação do comportamento da tensão uniaxial $\sigma_u(\alpha, N)$.

Toma-se a derivada da densidade de energia livre com relação à deformação α , de modo que a tensão $\sigma_u(\alpha, N)$ fica dada por

$$\begin{aligned}
 \sigma_u(\alpha, N) = & \mu \left\{ \left(1 - \frac{5}{3N}\right) \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2}\right) \right. \\
 & + \frac{1}{3N} \left(1 - \frac{7}{3N}\right) \left[\left(\alpha^2 + \frac{2}{\alpha}\right) \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2}\right) + 2 \left(\alpha^3 - \frac{1}{\alpha^3}\right) \right] \\
 & + \frac{1}{9N^2} \left[\left(\alpha^2 + \frac{2}{\alpha}\right) \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2}\right) + 2 \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2}\right) \left(\alpha^4 + \frac{2}{\alpha^2}\right) \right. \\
 & \left. \left. + 4 \left(\alpha^2 + \frac{2}{\alpha}\right) \left(\alpha^3 - \frac{1}{\alpha^3}\right) + 8 \left(\alpha^5 - \frac{1}{\alpha^4}\right) \right] \right\}. \quad (2.39)
 \end{aligned}$$

Adota-se o mesmo tipo de abordagem para as aproximações e número de monômeros na cadeia feita para os gráficos da densidade de energia livre a

fim de analisar o comportamento da tensão, $\sigma_u(\alpha, N)$. Para o primeiro deles, figura 2.5, considera-se $N = 25$ e três aproximações tendo como referência a curva Gaussiana para a tensão.

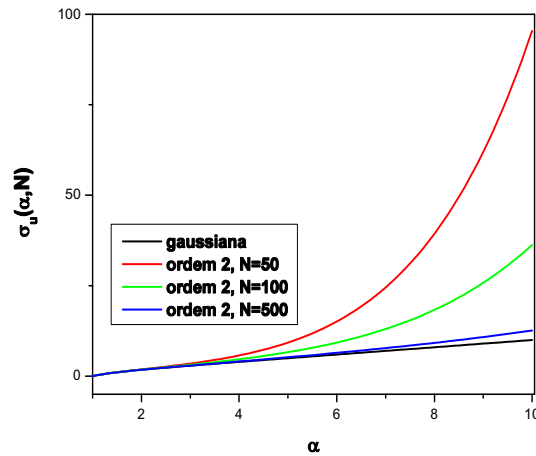


Figura 2.6: Gráficos para a tensão $\sigma_u(\alpha, N)$ em função da deformação uniaxial α , para a aproximação de segunda ordem com três valores de N .

Enquanto no segundo gráfico manteve-se a ordem da aproximação em $1/N$, neste caso em segunda ordem, e varia-se o número de componentes da cadeia. Adota-se $N = 50$, $N = 100$ e $N = 500$ e usa-se a curva Gaussiana como referência. O comportamento apresentado pelas curvas assemelha-se ao da densidade de energia livre em função da deformação uniaxial α , onde procurou-se ressaltar os efeitos de cadeia finita.

Além disso, apresenta-se o gráfico de Mooney-Rivlin para a tensão - $\sigma_u(\alpha, N)$, no qual percebe-se que o maior desvio em relação ao comportamento gaussiano encontra-se na região de grandes deformações.

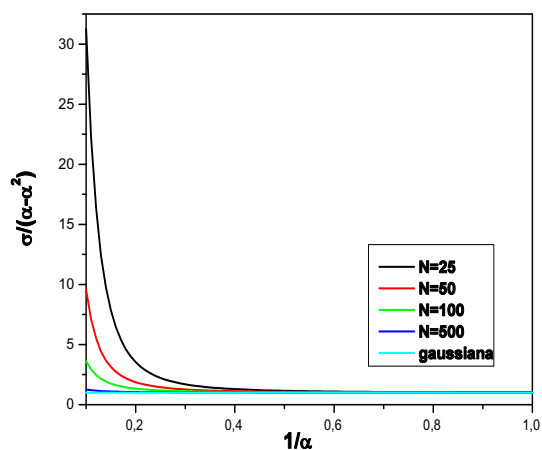


Figura 2.7: Gráfico de Mooney-Rivlin para deformação uniaxial, ao considerarmos a aproximação de segunda ordem em $1/N$.

2.2.2 O Cisalhamento Simples

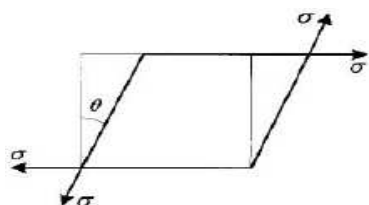


Figura 2.8: Ilustração para o cisalhamento simples.

Um outro caso de deformação é o cisalhamento simples. Este tipo de deformação pode ser pensado da seguinte maneira: imagina-se uma pilha de cartas sobre uma mesa, regularmente organizada; se uma das quinas da mesa é levantada num ângulo pequeno a pilha de cartas assume a forma de um paralelepípedo diagonal, como ilustrado na figura 2.8. Para este tipo de deformação os elementos do tensor λ_{ij} , se empregada a condição do volume

constante, são dados por $\lambda_1 = \alpha$, $\lambda_2 = 1$ e $\lambda_3 = 1/\alpha$. Desta forma a expressão da energia livre é dada por

$$\begin{aligned}
 F_c(\alpha, N) = & \frac{\mu}{2} \left\{ \left(1 - \frac{5}{3N}\right) \left(1 + \alpha^2 + \frac{1}{\alpha^2}\right) \right. \\
 & + \frac{1}{6N} \left(1 - \frac{7}{3N}\right) \left[\left(1 + \alpha^2 + \frac{1}{\alpha^2}\right)^2 + 2 \left(1 + \alpha^4 + \frac{1}{\alpha^4}\right) \right] \\
 & + \frac{1}{27N^2} \left[\left(1 + \alpha^2 + \frac{1}{\alpha^2}\right)^3 + 6 \left(1 + \alpha^2 + \frac{1}{\alpha^2}\right) \left(1 + \alpha^4 + \frac{1}{\alpha^4}\right) \right. \\
 & \left. \left. + 8 \left(1 + \alpha^6 + \frac{1}{\alpha^6}\right) \right] \right\}. \tag{2.40}
 \end{aligned}$$

A figura 1.9 ilustra o comportamento da energia livre para o cisalhamento simples em função da deformação α , mantém-se termos de ordem $1/N^2$ e considera-se três valores de N . Enquanto a tensão $\sigma_c(\alpha, N)$, referente a este tipo de deformação, é dada por

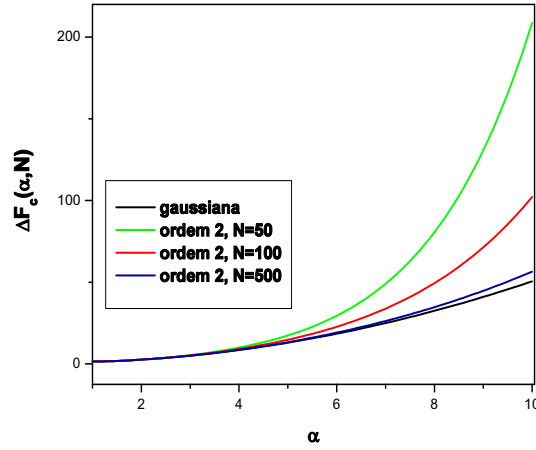


Figura 2.9: Gráficos para a densidade de energia livre $F_c(\alpha, N)$ em função do cisalhamento simples, para a aproximação de segunda ordem com três valores de N .

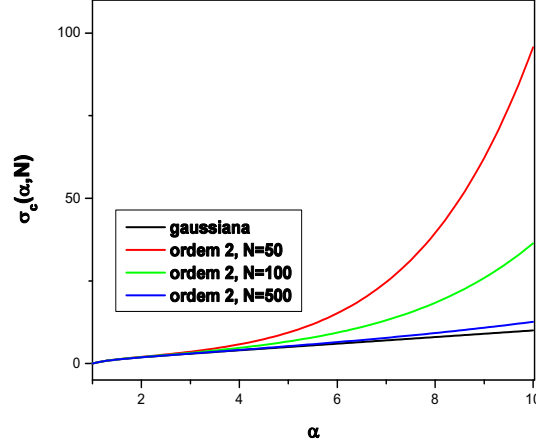


Figura 2.10: Gráficos para a tensão $\sigma_c(\alpha, N)$ em função do cisalhamento simples, para a aproximação de segunda ordem para três valores de N .

$$\begin{aligned}
\sigma_c(\alpha, N) = & \mu \left\{ \left(1 - \frac{5}{3N}\right) \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^3}\right) \right. \\
& + \frac{1}{3N} \left(1 - \frac{7}{3N}\right) \left[\left(1 + \alpha^2 + \frac{1}{\alpha^2}\right) \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^3}\right) + 2 \left(\alpha^3 - \frac{1}{\alpha^5}\right) \right] \\
& + \frac{1}{9N^2} \left[\left(1 + \alpha^2 - \frac{1}{\alpha^2}\right)^2 \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^3}\right) + 2 \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^3}\right) \left(1 + \alpha^4 + \frac{1}{\alpha^4}\right) \right. \\
& + 4 \left(1 + \alpha^2 + \frac{1}{\alpha^4}\right) \left(\alpha^3 - \frac{1}{\alpha^5}\right) \\
& \left. + 8 \left(\alpha^5 - \frac{1}{\alpha^7}\right) \right] \left. \right\}. \tag{2.41}
\end{aligned}$$

Segue-se a mesma análise de $\sigma_u(\alpha, N)$ para $\sigma_c(\alpha, N)$ com valores diferentes de N em uma mesma ordem de aproximação para $1/N$, os gráficos têm novamente como referência a curva Gaussiana, figura 2.10. Percebe-se mais uma vez o efeito de cadeia finita comentado anteriormente. O comportamento apresentado pelos gráficos na análise para o cisalhamento simples é muito semelhante aos da deformação uniaxial, pois as expressões para as

deformações são matematicamente parecidas. Entretanto, deve ficar claro que fisicamente representam deformações distintas [2].

Apesar do procedimento de desenvolver F_s em série de Taylor para $R/Nb < 1$ possibilitar correções de cadeia finita, como foi apresentado nos exemplos anteriores, há uma inconveniência. Isto é, para a região $R/Nb > 1/2$, a série não apresenta convergência satisfatória, portanto neste caso, é necessário calcular uma grande quantidade de termos da série. Conseqüentemente, isto aumenta a complexidade, visto que há a necessidade de calcular termos que apresentam ordem superior para os momentos $\langle R_i \dots R_j \rangle$.

Com o objetivo de contornar esta dificuldade, no próximo capítulo será considerado um novo desenvolvimento em série que apresenta convergência mais pronunciada que o desenvolvimento usual realizado neste capítulo. Desta forma, ao considerar apenas alguns termos da série tem-se uma boa aproximação para todo o domínio das deformações. Apesar do método de expansão ser modificado, novamente é possível escrever uma expressão analítica para a energia livre.

Capítulo 3

Aproximações para a Rede Isotrópica e Homogênea

Neste capítulo é realizado um outro procedimento que gera uma série, e apresenta convergência satisfatória para deformações próximas do limite máximo de extensão. É observado que na expressão para a energia livre elástica, $F = n_s \langle F_s(R) \rangle_{P(R_o)}$, a média é realizada sobre a distribuição estatística para as distâncias dos extremos da cadeia e sua orientação na rede. Uma simplificação considerável é obtida se for usada a aproximação para uma rede homogênea, ou seja, cuja distância entre os extremos seja fixada pelo seu valor médio, isto é, $\langle R_o^2 \rangle = Nb^2$. Conseqüentemente, para o cálculo da densidade de energia livre a integral que deve efetivamente ser resolvida é a do ângulo sólido, relacionada com todas as orientações possíveis da cadeia. Daí adota-se o nome método de correção pela integração sobre todas as orientações possíveis, do qual são derivadas as equações constitutivas para a elasticidade, ou seja, as equações que conectam força com deformação [43, 55, 56, 57]. Calculada a densidade de energia livre, escreve-se esta grandeza em função dos invariantes do tensor λ_{ij} , os I_i , onde $i, j = 1, 2, 3$.

Este procedimento permite obter o prolongamento esperado na curva de deformação \times tensão para o domínio das grandes deformações. No entanto, o efeito de cadeia finita não é responsável pelos desvios no domínio intermediário como discutido anteriormente. Com o objetivo de obter uma

descrição completa para os dados experimentais em todo domínio de deformações é proposta uma interpolação entre a formulação desenvolvida ao longo do capítulo com a da teoria fenomenológica de Monney-Rivlin.

3.1 A Densidade de Energia Livre Elástica

A energia livre por cadeia em polímeros, como mostrado nos capítulos anteriores, é de origem puramente entrópica, $F(R) = -k_B T \ln P(R)$. Com o uso da distribuição q -Gaussiana esta grandeza é escrita na forma

$$F_S(R) = -C_N + k_B T \left(\frac{3N - 5}{2} \right) \ln \left(1 - \frac{\mathbf{R}^2}{N^2 b^2} \right). \quad (3.1)$$

Através da média sobre a distribuição inicial e da multiplicação pela densidade de cadeias, é obtida a densidade de energia livre da rede para o objeto deformado

$$F = n_s \int F_S(\vec{R}) P(\vec{R}^o) d^3 \vec{R}^o. \quad (3.2)$$

Como $F_S(\vec{R})$ apresenta dependência apenas como o módulo da distância entre as extremidades da cadeia, como visto na seção 1.2, a deformação afim é dada em termos de $R_i = \lambda_{ij} R_j^o$, com a matriz λ_{ij} sendo escrita em termos dos eixos principais, $\lambda_{ij} = \text{diag}(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$, escreve-se em coordenadas esféricas

$$R^2 = \lambda^2(\Theta, \Phi) R^{o2}. \quad (3.3)$$

$\lambda^2(\Theta, \Phi)$ é dada por

$$\lambda^2 = [\lambda_1^2 \text{sen}^2 \Theta \cos^2 \Phi + \lambda_2^2 \text{sen}^2 \Theta \text{sen}^2 \Phi + \lambda_3^2 \cos^2 \Theta]. \quad (3.4)$$

Deste modo, a densidade de energia livre vem a ser

$$F = n_s \int R^{o2} dR^o \int F_S(\lambda(\Theta, \Phi), R^{o2}) P(\vec{R}^o) d\Omega. \quad (3.5)$$

Uma simplicidade considerável para a média a cima é obtida quando considera-se a rede no estado não deformado como sendo homogênea, ou seja, as

distâncias entre os extremos são consideradas fixas e iguais ao valor médio dado pela relação $\sqrt{\langle R_o^2 \rangle} = \sqrt{N}b$. Isto permite escrever

$$P(R_o) = \frac{P_o}{4\pi} \delta(R_o^2 - Nb^2), \quad (3.6)$$

onde o primeiro fator deve-se à isotropia do modelo, enquanto o segundo fica por conta da homogeneidade. Com a substituição de (3.6) em (3.5), tem-se a expressão

$$F = \frac{n_s}{4\pi} \int R_o^2 P_o \delta(R_o^2 - Nb^2) dR_o \int F_S(\lambda(\Theta, \Phi), R_o^2) d\Omega, \quad (3.7)$$

que, ao usar a delta de Dirac, resulta em

$$F = \frac{n_s}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi F_S(\lambda) \sin\Theta d\Theta d\Phi, \quad (3.8)$$

com

$$F_S(\lambda) = -k_B T \left(\frac{3N}{5} - \frac{5}{2} \right) \ln \left(1 - \frac{\lambda^2}{N} \right). \quad (3.9)$$

Entretanto, mais uma vez surge a dificuldade de resolver uma integral para a densidade de energia livre, (3.8). Como solução proposta para este caso usa-se a argumentação de E. M. Arruda e M. C. Boyce [58], também utilizada por M. A. Puso [55], na qual é realizado um desenvolvimento em série de Taylor para $\lambda^2 = \langle \lambda^2 \rangle = I_1/3$ em $F_S(\lambda)$, a saber

$$\begin{aligned} F_S(\lambda) &= F_S \left(\sqrt{I_1/3} \right) + \left[\frac{\partial F_S}{\partial (\lambda^2)} \right]_{(\lambda^2 = I_1/3)} \left(\lambda^2 - \frac{I_1}{3} \right) \\ &+ \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 F_S}{\partial (\lambda^2)^2} \right]_{(\lambda^2 = I_1/3)} \left(\lambda^2 - \frac{I_1}{3} \right)^2 \\ &+ \frac{1}{3} \left[\frac{\partial^3 F_S}{\partial (\lambda^2)^3} \right]_{(\lambda^2 = I_1/3)} \left(\lambda^2 - \frac{I_1}{3} \right)^3 + \dots \end{aligned} \quad (3.10)$$

Ao substituir (3.10) em (3.8), encontra-se uma expressão para a densidade de energia livre que só depende de λ .

$$\begin{aligned}
F &= \frac{\mu}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left\{ F_S(\sqrt{I_1/3}) + \left[\frac{\partial F_S}{\partial(\lambda^2)} \right]_{(\lambda^2=\frac{I_1}{3})} \left(\lambda^2 - \frac{I_1}{3} \right) \right. \\
&+ \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 F_S}{\partial(\lambda^2)^2} \right]_{(\lambda^2=\frac{I_1}{3})} \left(\lambda^2 - \frac{I_1}{3} \right)^2 \\
&+ \left. \frac{1}{3} \left[\frac{\partial^3 F_S}{\partial(\lambda^2)^3} \right]_{(\lambda^2=\frac{I_1}{3})} \left(\lambda^2 - \frac{I_1}{3} \right)^3 + \dots \right\} \text{sen}\Theta d\Theta d\Phi. \quad (3.11)
\end{aligned}$$

Com tais manipulações aparecem integrais cujos integrandos são produtos de potências em funções trigonométricas do tipo sen e cos para as variáveis Θ, Φ . Os resultados das integrações são dados em termos dos invariantes I_1, I_2 e I_3 , que por sua vez encontram-se relacionados aos auto-valores de C_{ij} . Por exemplo, tem-se:

$$\frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \text{sen}\Theta d\Theta d\Phi = 1, \quad (3.12)$$

$$\frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \lambda^2 \text{sen}\Theta d\Theta d\Phi = \frac{\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2}{3} = \frac{I_1}{3}, \quad (3.13)$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \lambda^4 \text{sen}\Theta d\Theta d\Phi &= \frac{1}{15} [3(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2) + (\lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_1^2 \lambda_3^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2)] \\
&= \frac{1}{15} (3I_1^2 - 4I_2), \quad (3.14)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \lambda^6 \text{sen}\Theta d\Theta d\Phi &= \frac{1}{35} [2(\lambda_1^6 + \lambda_2^6 + \lambda_3^6) \\
&+ 3(\lambda_1^4 + \lambda_2^4 + \lambda_3^4)(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2) + 2\lambda_1^2 \lambda_2^2 \lambda_3^2] \\
&= \frac{1}{35} (5I_1^3 - 12I_1 I_2 + 8I_3). \quad (3.15)
\end{aligned}$$

Com o uso dos resultados (3.12), (3.13), (3.14) e (3.15) é possível o cálculo das seguintes identidades

$$\frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left(\lambda^2 - \frac{I_1}{3} \right) \text{sen}\Theta d\Theta d\Phi = 0, \quad (3.16)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left(\lambda^2 - \frac{I_1}{3} \right)^2 \text{sen}\Theta d\Theta d\Phi &= \frac{1}{15} [3(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2) \\ &+ (\lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_1^2 \lambda_3^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2)] \\ &= \frac{4}{45} (I_1^2 - 3I_2), \end{aligned} \quad (3.17)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left(\lambda^2 - \frac{I_1}{3} \right)^3 \text{sen}\Theta d\Theta d\Phi &= \frac{1}{35} [2(\lambda_1^6 + \lambda_2^6 + \lambda_3^6) \\ &+ 3(\lambda_1^4 + \lambda_2^4 + \lambda_3^4)(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2) \\ &+ 2\lambda_1^2 \lambda_2^2 \lambda_3^2] \\ &= \frac{8}{945} (2I_1^3 - 9I_1 I_2 + 27I_3). \end{aligned} \quad (3.18)$$

Com as soluções das derivadas contidas em (3.11) para a energia livre elástica por cadeia, F_S , a substituição destas nas identidades (3.16), (3.17) e (3.18), permite que a equação (3.11) seja efetivamente integrada. Logo, é possível calcular todos os termos do desenvolvimento em série. Por simplicidade, restringe-se aqui o cálculo até a terceira ordem da expansão. Por construção, tem-se também que o termo de primeira ordem na expansão é nulo. Feitas estas considerações, segue o resultado

$$\begin{aligned} F(I_i, N) &= \mu \left(\frac{3N-5}{2} \right) \left\{ -\ln \left[1 - \frac{I_1}{3N} \right] + \frac{2}{45} \frac{(I_1^2 - 3I_2)}{N^2 [1 - I_1/3N]^2} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{3} \left(\frac{8}{945} \right) \frac{(2I_1^3 - 9I_1 I_2 + 27I_3)}{N^3 [1 - I_1/3N]^3} + \dots \right\}. \end{aligned} \quad (3.19)$$

Portanto, obteve-se uma expressão para a densidade de energia livre elástica em função dos invariantes I_i com $i = 1, 2, 3$ e do número de monômeros N . Perceba que a incompressibilidade pode ser incorporada considerando $I_3 = 1$. Novamente a expressão para a energia livre apresenta uma forma analítica

geral, que pode ser aplicada para qualquer tipo de deformação mediante a escolha apropriada dos invariantes. A seguir, com o objetivo de observar a convergência da série, e comparar os resultados obtidos aqui com as expressões do capítulo anterior, será analisada o caso da deformação uniaxial.

3.1.1 Deformações e tensões

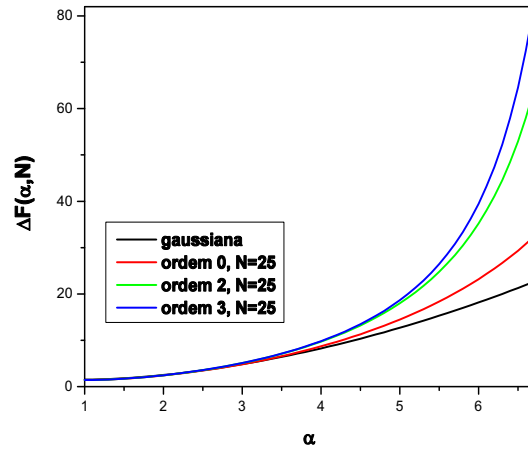


Figura 3.1: Gráficos para a densidade de energia livre $F(\alpha, N)$, em função da deformação uniaxial α para a expansão truncada em: ordem zero (curva vermelha), segunda ordem (curva verde) e terceira ordem (curva azul), curva Gaussiana (linha preta).

A questão das deformações e tensões é de grande relevância para a compreensão das propriedades mecânicas da borracha, o que justifica a discussão dessa deformação ao longo desta dissertação. No capítulo anterior, discutiu-se dois casos de deformação, a deformação uniaxial e o cisalhamento simples. Neste capítulo, por questão de brevidade apresenta-se apenas o primeiro tipo, a deformação uniaxial. Onde as escolhas para os λ_i feitas anteriormente são mantidas, ou seja, $\lambda_1 = \alpha$ e $1/\sqrt{\alpha}$ para as deformações nas direções λ_2 e λ_3 .

Com a substituição das expressões para os invariantes I_i , dadas por (E.10), (E.11) e (E.14) e dos valores adotados para os λ_i escreve-se

$$\begin{aligned}
F(\alpha, N) = & \mu \left(\frac{3N-5}{2} \right) \left\{ -\ln \left[1 - \frac{(\alpha^2 + 2/\alpha)}{3N} \right] \right. \\
& + \frac{2}{45} \frac{[(\alpha^2 + 2/\alpha)^2 - 3(2\alpha + 1/\alpha^2)]}{N^2 [1 - (\alpha^2 + 2/\alpha)/3N]^2} \\
& + \frac{1}{3} \left(\frac{8}{945} \right) \left[\frac{2(\alpha^2 + 2/\alpha)^3}{N^3 [1 - (\alpha^2 + 2/\alpha)/3N]^3} \right. \\
& \left. \left. + \frac{-9(\alpha^2 + 2/\alpha)(2\alpha + 1/\alpha^2) + 27}{N^3 [1 - (\alpha^2 + 2/\alpha)/3N]^3} \right] + \dots \right\}. \quad (3.20)
\end{aligned}$$

A simplificação da equação anterior fica dada por

$$\begin{aligned}
F(\alpha, N) = & \mu \left(\frac{3N-5}{2} \right) \left\{ \left(\frac{2}{105} \right) \frac{(\alpha^3 - 1)^2 (5\alpha^3 - 63N\alpha + 58)}{(\alpha^3 - 3N\alpha + 2)^3} \right. \\
& \left. + \ln \left[1 - \frac{(\alpha^3 + 2)}{3\alpha N} \right] + \dots \right\}. \quad (3.21)
\end{aligned}$$

A expressão (3.21) é explorada através de dois gráficos. No primeiro deles, figura 3.1, para verificar a convergência da série, considera-se aproximações de ordem zero, segunda e terceira ordem no desenvolvimento em série. Adota-se $N = 25$ para o número de monômeros, para ressaltar o efeito de cadeia finita. O procedimento adotado anteriormente é mantido, ou seja, toma-se como referência a curva Gaussiana para a energia livre. Observa-se que o termo de ordem zero já incorpora os efeitos de cadeia finita. Além disso, verifica-se uma convergência mais pronunciada se comparada com expansão do capítulo anterior.

No segundo gráfico, a figura 3.2, são exibidas as curvas para a densidade de energia livre, onde encontram-se as três primeiras contribuições do desenvolvimento, e varia-se o número de monômeros em $N = 50$, $N = 100$ e $N = 500$. Nesta aproximação, para $N = 50$, nota-se que o comportamento se desvia pronunciadamente do Gaussiano, o que mais uma vez privilegia o efeito de cadeia finita.

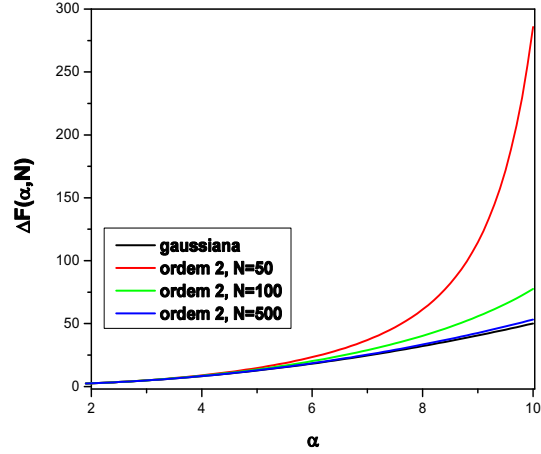


Figura 3.2: Gráficos para a densidade de energia livre $F(\alpha, N)$ em função da deformação uniaxial α , para a expansão truncada em terceira ordem para I_1 e $N = 50, 100, 500$.

A derivada da densidade de energia livre com relação à deformação α resulta na tensão $\sigma(\alpha, N)$:

$$\begin{aligned}
\sigma(\alpha, N) = & \mu \left(\frac{3N-5}{2} \right) \left\{ \left(\frac{2}{105} \right) \frac{1}{(\alpha^3 + 3N\alpha + 2)^3} \right. \\
& \times \left[6(\alpha^5 - \alpha^2)(5\alpha^3 - 63N\alpha + 58) + (\alpha^3 - 1)^2(15\alpha^2 - 63N) \right] \\
& - \frac{(\alpha^3 - 1)^2(3\alpha^2 - 3N)(5\alpha^3 - 63N\alpha + 58)}{(\alpha^3 - 5N\alpha + 2)^4} \\
& \left. + \frac{1}{[3\alpha N - (\alpha^3 + 2)]} \left[3\alpha^2 - \frac{(\alpha^3 + 2)}{3\alpha N} \right] \right\}. \quad (3.22)
\end{aligned}$$

Para o seguimento da abordagem, analisa-se o comportamento da tensão, $\sigma(\alpha, N)$. O primeiro dos gráficos, figura 3.3 é feito considerando $N = 25$ e as três primeiras contribuições no desenvolvimento, novamente usa-se como referência para o comportamento elástico a curva Gaussiana. Para o segundo gráfico manteve-se a ordem do desenvolvimento, e variou-se o número de

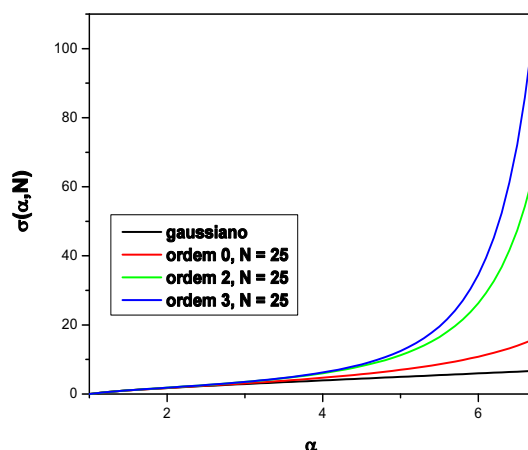


Figura 3.3: Gráficos para a tensão $\sigma(\alpha, N)$ em função da deformação uniaxial α , para três aproximações com N fixo.

componentes N da cadeia. Mais uma vez em $N = 50$, $N = 100$ e $N = 500$ e manteve-se a Gaussiana como curva de referência.

3.1.2 Análise dos Métodos de Aproximação

Através do caminho percorrido até aqui, procurou-se evidenciar a limitação da teoria Gaussiana para descrever o comportamento elástico em borrachas. Esta afirmação é baseada no argumento, de que tal modelo permite que a cadeia seja esticada indefinidamente, como mostrado na figura 2.1, o que é fisicamente inaceitável. Portanto, a deformação indefinida prevista pelo modelo não acompanha o comportamento de subida mostrado naquele gráfico. Logo, este não é o tratamento mais indicado para descrever o comportamento elástico em cadeias poliméricas. O que não é uma novidade na literatura [2, 3, 4, 43, 42].

Ao pensar nos limites da teoria usual, propõe-se dois métodos de aproximação, que usam a distribuição q -Gaussiana. No segundo capítulo, foi

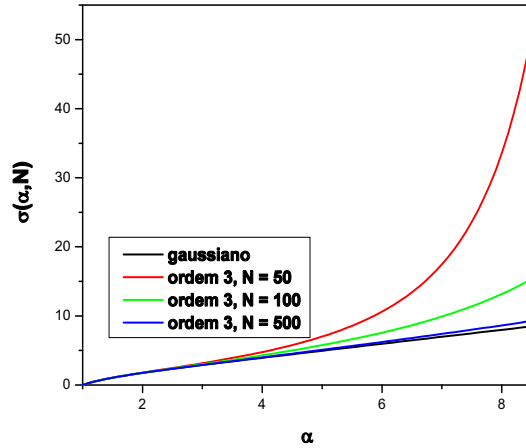


Figura 3.4: Gráficos para a tensão $\sigma(\alpha, N)$ que preservam a ordem de aproximação, mas apresentam N variável.

obtida a função de distribuição (2.17), a qual é usada para calcular aproximações para densidade de energia livre elástica, (2.37) e (3.19). É um processo direto questionar qual das duas aproximações é mais indicada para descrever a subida apresentada na figura 2.1. Neste sentido compara-se os resultados dos dois desenvolvimentos em série através dos três primeiros termos em cada uma das expressões para um mesmo valor de N como mostrado na figura 3.5.

Percebe-se, pelo gráfico 3.5 e por comparação com a figura 2.1, que dos dois métodos de aproximação o que melhor serve aos propósitos é o discutido no presente capítulo, que se encontra representado pela curva em preto, e é satisfatório para descrever o comportamento de subida no gráfico 2.1. O comportamento para grandes deformações encontra-se relacionado com o efeito de cadeia finita. Por outro lado, a origem para o desvio no domínio intermediário não é explicada pela idealização do modelo de rede da teoria clássica. As possíveis explicações para este desvio estão relacionadas com efeitos adicionais, como por exemplo, flutuações nas junções, entrelaçamentos entre as cadeias, deformações não afins e flutuações no tamanho da cadeia.

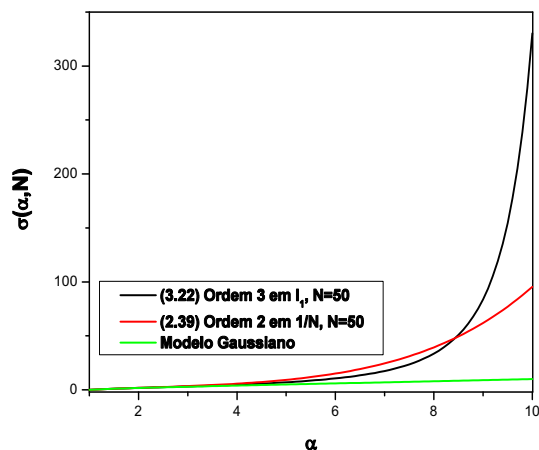


Figura 3.5: Análise para os métodos de aproximação mantendo $N = 50$: A curva em verde é dada pelo modelo Gaussiano, a curva em preto pela aproximação em terceira ordem dada pela equação (3.22), e a curva em vermelho pelo desenvolvimento em série de segunda ordem em $1/N$, equação (2.39).

Uma maneira de descrever o comportamento elástico para o domínio de deformações intermediárias foi apresentada pelo modelo fenomenológico de Mooney-Rivlin. No Apêndice *F* mostra-se como a proposta destes autores serve para descrever o comportamento experimental encontrado. A expressão sugerida para a energia elástica livre da rede é dada por

$$\Delta F = C_1(I_1 - 3) + C_2(I_2 - 3). \quad (3.23)$$

O primeiro termo é o mesmo obtido pela teoria Gaussiana, o qual possibilita a identificação $C_1 = \frac{1}{2}n_s k_B T$. Apesar do segundo termo não apresentar uma interpretação clara, ele é responsável pelo comportamento observado no domínio das deformações intermediárias. Entretanto, o modelo de Mooney-Rivlin não descreve de modo satisfatório o comportamento para o domínio das grandes deformações. Na próxima seção é proposta uma interpolação entre o modelo de Mooney-Rivlin com o resultado obtido pela teoria q -

Gaussiana. Com isto espera-se descrever satisfatoriamente o comportamento da curva deformação \times tensão para todo domínio das deformações.

3.2 A Interpolação com a Teoria Mooney-Rivlin

Deseja-se obter uma expressão que descreva o comportamento observado experimentalmente em todo domínio de deformações, apresenta-se a expressão para a energia elástica livre dada por

$$\Delta F = \Delta F_q + C_2(I_2 - 3), \quad (3.24)$$

onde o termo ΔF_q é o resultado obtido para a energia livre do modelo q -Gaussiano, equação (3.19). Ao tomar o limite $N \rightarrow \infty$, recupera-se o resultado usual da fenomenologia de Mooney-Rivlin. Ao aplicar este resultado ao caso da deformação uniaxial, a seguinte expressão para a tensão é obtida

$$\sigma(\alpha, N) = \sigma_u + \frac{C_2}{\alpha} \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right), \quad (3.25)$$

com σ_u dada pela expressão (3.22). A curva correspondente a esta expressão encontra-se em azul no gráfico 3.7.

Neste mesmo gráfico, ilustra-se o comportamento das outras aproximações em relação aos dados experimentais, os quais estão representados pelos pontos em preto. O comportamento Gaussiano que prevê a extensibilidade ilimitada tem sido bem frisado e encontra-se presente na curva em vermelho. Já o comportamento da tensão, expressão (3.22), encontra-se representado pela curva em verde. Observe que este resultado reproduz o efeito de cadeia finita, No entanto, como os requerimentos da teoria clássica para a rede forma mantidos, é de se esperar a não concordância com os dados experimentais para todo o domínio de deformações. Por outro lado, com a adição do termo de Mooney-Rivlin é obtida uma descrição mais satisfatória para todo o domínio de deformações.

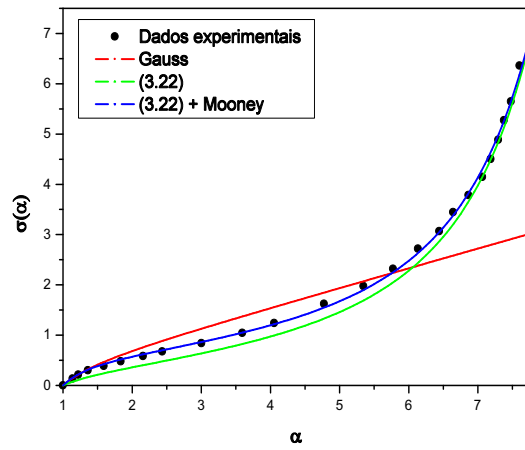


Figura 3.6: Ajuste para os dados experimentais em borracha natural pelos modelos propostos nos capítulos anteriores conforme indicado na legenda.

Conclusões e Perspectivas

Ao longo desta dissertação, foram abordados métodos de aproximações para correções de cadeia finita na teoria elástica clássica. No primeiro capítulo, foi apresentada uma revisão da teoria elástica clássica para borrachas, que faz uso da distribuição Gaussiana. Entretanto, como já argumentou-se em diversas passagens do texto, a teoria Gaussiana não leva em conta efeitos de cadeia finita, pois em seus resultados prevê que um elastômero pode ser estendido indefinidamente. Esta abordagem apresenta um desvio considerável com os dados experimentais quando grandes deformações são consideradas, também não sendo muito satisfatória para a região de deformações intermediárias, o que se deve aos requerimentos assumidos para a estrutura interna da rede. Com isto em mente, no segundo capítulo investigou-se as mudanças que ocorrem ao trocar a função de distribuição estatística. Foi proposto o uso da distribuição q -Gaussiana, pois esta distribuição possui algumas propriedades necessárias, como apresentar um corte para o comprimento máximo da cadeia, ter como caso limite a teoria Gaussiana quando $N \rightarrow \infty$ e, além disso, fornecer o mesmo valor médio \mathbf{R}^2 do modelo exato para cadeias livremente conectadas. A grande vantagem da q -Gaussiana em relação às outras aproximações que levam em conta o efeito de cadeia finita é sua simplicidade matemática, que permite a generalização das propriedades Gaussianas.

O uso da distribuição q -Gaussiana permite a obtenção de expressões analíticas para a energia livre, o que facilita sua aplicação para os diversos tipos de deformação. Por outro lado, apesar da forma analítica da energia livre obtida através do desenvolvimento em série para $R/Nb < 1$, a fraca

convergência da série para o domínio de grandes deformações introduz uma complexidade crescente, pois termos adicionais da série devem ser considerados. Com a finalidade de contornar esse problema foi considerada uma nova aproximação para o caso de uma rede homogênea. Esta segunda abordagem também permite a obtenção de uma forma analítica para a energia livre. Sua principal vantagem é a convergência satisfatória para todo o domínio de deformação, permitindo que a série seja truncada usando poucos termos da aproximação.

Apesar de a teoria q -Gaussiana descrever satisfatoriamente o comportamento para o domínio de grandes deformações, os quais estão relacionados aos efeitos de cadeia finita, o comportamento adequado para deformações intermediárias necessita de modificações nas idealizações consideradas pela teoria clássica. Estes efeitos adicionais conduzem a teorias complexas que incorporam mais vínculos na rede, como flutuações nas junções, entrelaçamento entre as cadeias, flutuações na dimensão física da cadeia e deformações não afins. Uma maneira simples de descrever o comportamento para o domínio intermediário foi a interpolação do resultado obtido no terceiro capítulo com a teoria fenomenológica proposta por Mooney-Rivlin. Com esta interpolação obteve-se uma descrição satisfatória para todo o domínio das deformações.

Finalizando, como perspectiva espera-se que o uso da distribuição q -Gaussiana, principalmente pela sua simplicidade matemática, possa ser útil no estudo de deformações elásticas e viscoelásticas, especialmente nos casos de grandes deformações, em redes poliméricas compostas por cadeias curtas, para as quais a teoria Gaussiana não apresenta uma abordagem satisfatória. Além disso, levando em conta a forma anisotrópica da q -Gaussiana, também espera-se que efeitos de cadeia finita possam ser investigados em elastômeros líquido cristalinos, ou seja, elastômeros nemáticos [39, 59, 60, 61].

Apêndice A

A validade de $\langle \mathbf{R}^2 \rangle \propto N$ no modelo para a cadeia livremente girante

No primeiro capítulo foi discutido o modelo para a cadeia que se encontra livremente conectada, apresenta-se aqui um modelo no qual a orientação espacial de um monômero dependa de como a n -ésima ligação está conectada à $(n - 1)$ -ésima ligação, que é dada por um ângulo fixo θ . Este modelo é conhecido por modelo para a cadeia conectada por um ângulo fixo [7, 44]. Particularmente, o interesse é voltado sobre a validade de $\langle \mathbf{R}^2 \rangle \propto N$.

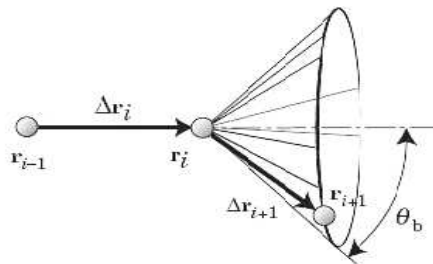


Figura A.1: Ilustração para os vetores de ligação no modelo com ângulo de ligação θ determinado.

Neste modelo, $\langle \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_m \rangle$ não deve zerar para $n \neq m$. Todavia, $\langle \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_m \rangle$ diminui consideravelmente conforme $|n - m|$ aumenta, e a relação $\langle \mathbf{R}^2 \rangle \propto N$ deve permanecer válida, mesmo quando um valor elevado de N figure na composição da cadeia, indicando que o tamanho do polímero é proporcional ao valor $N^{1/2}$. Toma-se a média de \mathbf{r}_n com o resto da cadeia, de modo que

$$\langle \mathbf{r}_n \rangle_{\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_{m+1}, \dots, \mathbf{r}_{(n-1) \text{ fixado}}} = \cos\theta \mathbf{r}_{n-1}. \quad (\text{A.1})$$

Multiplica-se ambos os membros da equação (A.1) por \mathbf{r}_m e toma-se a média sobre $\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_{m+1}, \dots, \mathbf{r}_{(n-1)}$, logo

$$\langle \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_m \rangle = \cos\theta \langle \mathbf{r}_{n-1} \cdot \mathbf{r}_m \rangle. \quad (\text{A.2})$$

Adota-se $m = n - 1$ e $m = n - 2$ para a expressão (A.2), de sorte que

$$\langle \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_{n-1} \rangle = \cos\theta \langle \mathbf{r}_{n-1} \cdot \mathbf{r}_{n-1} \rangle = b_o^2 \cos\theta, \quad (\text{A.3})$$

e

$$\langle \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_{n-2} \rangle = \cos\theta \langle \mathbf{r}_{n-1} \cdot \mathbf{r}_{n-2} \rangle = b_o^2 \cos^2\theta, \quad (\text{A.4})$$

onde emprega-se em (A.3) e (A.4) a condição $\langle \mathbf{r}_m^2 \rangle = b_o^2$. A equação (A.2) é uma equação de recorrência, que fornece como solução

$$\langle \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_m \rangle = b_o^2 (\cos\theta)^{|n-m|}, \quad (\text{A.5})$$

a qual mostra que, $\langle \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_m \rangle$ diminuí com o expoente $|n - m|$. Para grandes valores de N , $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$ pode ser escrito como

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \langle \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_m \rangle = \sum_{n=1}^N \sum_{k=-n+1}^{N-n} \langle \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_{n+k} \rangle \simeq \sum_{n=1}^N \sum_{k=-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_{n+k} \rangle. \quad (\text{A.6})$$

Da equação (A.5)

$$\sum_{k=-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_{n+k} \rangle = b_o^2 \left(1 + 2 \sum_{k=1}^{\infty} \cos^k\theta \right) = b_o^2 \frac{1 + \cos\theta}{1 - \cos\theta}. \quad (\text{A.7})$$

onde a somatória do segundo membro é do tipo

$$\sum_{k=1}^{\infty} \cos^k \theta = \frac{x}{1-x}, \quad (\text{A.8})$$

para $x < 1$.

Finalmente, o uso do resultado anterior permite que

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = Nb_0^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta}, \quad (\text{A.9})$$

o que demonstra a validade de $\langle \mathbf{R}^2 \rangle \propto N$ [7, 44].

A implementação do modelo Gaussiano apresentada aqui leva em conta que os segmentos do polímero apresentem um ângulo fixo entre si. Com relação a este ângulo, os segmentos encontram-se livres para girar. Uma outra ampliação pode ser feita com o modelo rotacional isomérico, o qual incorpora uma energia potencial rotacional, tal que os segmentos podem apresentar as configurações cis (energia mais alta) e trans (energia mais baixa) de acordo com a distribuição de Boltzmann. Enquanto o modelo verne avança um pouco mais, apresentando uma complexidade maior levando em conta o comprimento de persistência, sendo dado pela metade do comprimento de Kuhn Nb_0 , refletindo uma propriedade mecânica básica, a deflexão do material. Um trabalho voltado para modificações no modelo gaussiano é encontrado em [62].

Apêndice B

A forma entrópica de Tsallis

A proposta de Tsallis para a forma entrópica é dada por

$$\mathcal{S}_q = k_B \frac{1 - \sum_{i=1}^W (p_i)^q}{q - 1}, \quad (\text{B.1})$$

e engloba tanto o comportamento não-extensivo, quanto o extensivo em sistemas estatísticos. O limite $q \rightarrow 1$ recobra a expressão usual para a entropia dada pela mecânica estatística de Boltzmann-Gibbs

$$\mathcal{S} = -k_B \sum_{i=1}^W p_i \ln p_i. \quad (\text{B.2})$$

Para verificar isto, observa-se que

$$\mathcal{S}_1 = \lim_{q \rightarrow 1} k_B \frac{1 - \sum_{i=1}^W (p_i)(p_i)^{q-1}}{q - 1} = \lim_{q \rightarrow 1} k_B \frac{1 - \sum_{i=1}^W p_i e^{[(q-1) \ln p_i]}}{q - 1} \quad (\text{B.3})$$

Agora, com o desenvolvimento da exponencial em série de $(q - 1)$, é obtido

$$\mathcal{S}_1 = -k_B \sum_{i=1}^W p_i \ln p_i. \quad (\text{B.4})$$

Outra propriedade apresentada pela entropia generalizada é a positividade. Isto é facilmente verificado, visto que: se $q > 1$, então $p_i^q < p_i$ e

$\sum_{i=1}^W p_i^q < \sum_i p_i = 1$, implicando que $\mathcal{S}_q \geq 0$. Por outro lado, para $q < 1$, tem-se $p_i^q > p_i$ e $\sum_{i=1}^W p_i^q > \sum_{i=1}^W p_i = 1$, de modo que mais uma vez $\mathcal{S}_q \geq 0$. Além disso, esta entropia apresenta concavidade definida, sendo cônica para $q > 0$, (um máximo) e convexa para $q < 0$, (um mínimo).

No entanto a forma entrópica \mathcal{S}_q não é aditiva. Isto pode ser constatado ao considerar dois sistemas independentes 1 e 2, tendo os seus conjuntos de probabilidades dados por $p_i^{(1)}$ e $p_j^{(2)}$. Para o caso em que estas probabilidades não estão relacionadas, ao usar a expressão (B.1) tem-se

$$\mathcal{S}_q^{(1+2)} = \frac{1 - \sum_{i,j} (p_i)^q (p_j)^q}{q - 1}. \quad (\text{B.5})$$

Isto leva a relação

$$\mathcal{S}_q^{(1+2)} = \mathcal{S}_q^{(1)} + \mathcal{S}_q^{(2)} + (1 - q)\mathcal{S}^{(1)}\mathcal{S}^{(2)}. \quad (\text{B.6})$$

Para os casos $\mathcal{S}_q \geq 0$, tem-se $q > 1$, que corresponde a sub-extensividade, pois $\mathcal{S}^{(1+2)} < \mathcal{S}^{(1)} + \mathcal{S}^{(2)}$. Enquanto que $q < 1$ corresponde a super-extensividade, ou seja, $\mathcal{S}^{(1+2)} > \mathcal{S}^{(1)} + \mathcal{S}^{(2)}$. Com isto percebe-se que através do terceiro termo de (B.6), a forma entrópica \mathcal{S}_q indica algum tipo de interconexão entre as componentes dos sistemas 1 e 2.

Apêndice C

A dedução para a distribuição q

Maximiza-se aqui a forma entrópica \mathcal{S}_q com o intuito de obter uma expressão para a distribuição P_q . Isto é feito com o uso dos seguintes vínculos

$$\sum_{i=1}^W p_i = 1, \quad U_q = \sum_{i=1}^W x_i (p_i)^q.$$

Caso for empregada a mesma técnica dos multiplicadores de Lagrange presente na estatística de Boltzmann-Gibbs [63], tem-se

$$\mathcal{R}_q(p_i) = \frac{1 - \sum_{i=1}^W (p_i)^q}{q-1} + \lambda_1 \left(1 - \sum_{i=1}^W p_i\right) + \lambda_2 \left(U_q - \sum_{i=1}^W x_i (p_i)^q\right), \quad (\text{C.1})$$

e

$$\frac{\delta \mathcal{R}_q(p_i)}{\delta p_j} = \frac{qp_j^{q-1}}{q-1} + \lambda_1 + \lambda_2 x_j qp_j^{q-1} = 0, \quad (\text{C.2})$$

portanto

$$p_i = C_q [1 - (1-q)\lambda x_i]^{\frac{1}{1-q}}, \quad (\text{C.3})$$

onde $C_q = [\lambda_1(1-q)/q]^{\frac{1}{(q-1)}}$ e $\lambda_2 = \lambda$. O vínculo de normalização permite eliminar a constante λ_1 , o que resulta em

$$C_q = \frac{1}{\sum_{i=1}^W [1 - (1 - q)\lambda x_i]^{\frac{1}{1-q}}}. \quad (\text{C.4})$$

Com a seguinte identificação $\lambda \rightarrow \beta = \frac{1}{k_B T}$, tem-se

$$P_i = \frac{1}{\mathcal{Z}_q} [1 - (1 - q)\beta x_i]^{\frac{1}{1-q}}. \quad (\text{C.5})$$

Portanto, é obtida a distribuição q -exponencial para o ensemble canônico, na qual \mathcal{Z}_q é a função de partição generalizada, a qual garante a normalização das probabilidades, a qual fica dada por

$$\mathcal{Z}_q = \sum_{i=1}^W [1 - (1 - q)\beta \xi_i]^{\frac{1}{1-q}}. \quad (\text{C.6})$$

Com relação aos valores adotados por q , a distribuição (C.5) apresenta os seguintes comportamentos:

- Caso $q > 1$, a curva da distribuição apresenta uma cauda mais longa se comparada com a da distribuição Gaussiana.
- Caso $q < 1$, a curva da distribuição apresenta um corte para $\xi_i > [\beta(1 - q)]$.
- E no limite $q \rightarrow 1$ a distribuição recobra a exponencial.

A energia interna média U_q pode ser encontrada por meio de relação

$$U_q = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\mathcal{Z}_q^{(1-q)} - 1}{1 - q} \right). \quad (\text{C.7})$$

Também é possível escrever a energia livre generalizada, $F_q = U_q - T\mathcal{S}_q$, como

$$F_q = -\frac{1}{\beta} \frac{\mathcal{Z}_q^{1-q} - 1}{1 - q}. \quad (\text{C.8})$$

Para o ensemble canônico, tem-se identicamente ao caso usual, que os p_i são dados por $p_i = \frac{1}{W}$, de modo que a forma entrópica \mathcal{S}_q fique

$$\mathcal{S}_q = k \frac{1 - W^{1-q}}{q - 1} \quad (\text{C.9})$$

Sobre os conjuntos de probabilidades, p_i são números entre zero e um; logo, se $q < 1$, então $p_i^q > p_i$ e caso $q > 1$, então $p_i^q < p_i$, isto significa que nos cálculos dos valores médios para $q < 1$, são privilegiados os chamados eventos raros, por exemplo, um tornado [51, 52].

A proposta de Tsallis tem como objetivo satisfazer as seguintes considerações:

- A descrição probabilística de uma geometria multifractal.
- Sistemas que apresentam interação de longo alcance.
- Sistemas que apresentam memória de longa duração.

Para maiores informações sobre a necessidade e relevância da mecânica estatística não extensiva veja a referência [52]. Uma bibliografia regularmente atualizada e detalhada em tópicos sobre o assunto é encontrada em [64].

Apêndice D

Integrais não Gaussianas e a generalização para o Teorema de Wick

Através da proposta q de Tsallis, o formalismo matemático tradicional, baseado na estatística de Boltzmann-Gibbs, pode ser ampliado com o intuito de incluir o comportamento não extensivo. Diversos resultados dessa generalização podem ser encontrados em [54]. Devido ao uso feito de algumas dessas extensões nesta dissertação, apresenta-se a generalização do Teorema de Wick.

Portanto, seja a função geradora

$$Z_1(G, \bar{J}) = \int Dx \exp\left(-\frac{1}{2}\bar{x}G^{-1}\bar{x} + \bar{J} \cdot \bar{x}\right), \quad (\text{D.1})$$

na qual $Dx = \prod_{i=1}^N dx_i$, $\bar{J} \cdot \bar{x} = \sum_{i=1}^N J_i x_i$, e $\bar{x}G^{-1}\bar{x} = \sum_{i,j=1}^N x_i G_{ij}^{-1} x_j$, N indica a ordem da dimensão espacial. A integração resulta em

$$Z_1(G, \bar{J}) = (2\pi)^{N/2} (\det G)^{1/2} \exp\left(\frac{\bar{J}G\bar{J}}{2}\right). \quad (\text{D.2})$$

Através da função geradora é possível calcular todos os momentos da distribuição por meio da seguinte expressão

$$\langle x_{j_1} \dots x_{j_s} \rangle = \frac{1}{Z_q(G, 0)} \left. \frac{\partial^s Z(G, J)}{\partial J_{j_1} \dots \partial J_{j_s}} \right|_{J=0}. \quad (\text{D.3})$$

Uma vez que $[1+(1-q)x]^{1/(1-q)}$ representa a generalização da função exponencial, tem-se que no limite $q \rightarrow 1$, tal expressão fica reduzida à $\exp(-x^2/2G)$. A q -Gaussiana N -dimensional fica dada pela seguinte expressão

$$f_q^N(G, \bar{x}) = \left[1 - \frac{(1-q)}{2} \bar{x} G^{-1} \bar{x} \right]^{1/(1-q)}. \quad (\text{D.4})$$

Conseqüentemente, a função geradora é generalizada como

$$Z_q(G, \bar{J}) \equiv \int Dx [f_q^N(G, \bar{x})] \exp(\bar{J} \cdot \bar{x}). \quad (\text{D.5})$$

A substituição de (D.4) em (D.5), seguida da integração, possibilita

$$Z_q(G, \bar{J}) = Z_q(G, 0) (\mu + 1) \left(\frac{\bar{J} G \bar{J}}{2(1-q)} \right)^{-\mu/2} I_\mu \left[\left(\frac{2\bar{J} G \bar{J}}{(1-q)} \right)^{1/2} \right]. \quad (\text{D.6})$$

onde $I_\mu(x) = \sum_{n=0}^{\infty} (x/2)^{2n+\mu} / [n!(n+1+\mu)]$ é a função de Bessel modificada de primeira ordem, enquanto que $\mu = 1/(1-q) + N/2$. Para $Z_q(G, 0)$, tem-se

$$Z_q(G, 0) = \left(\frac{2\pi}{1-q} \right)^{N/2} \frac{\Gamma[1/(1-q) + 1]}{\Gamma[(1/(1-q) + 1 + N/2)]} (\det G)^{1/2}. \quad (\text{D.7})$$

Da expressão (D.6) é possível calcular todos os momentos. Por exemplo:

$$\langle x_i x_j \rangle = \frac{G_{ij}}{\left[1 + (1-q) \left(\frac{N}{2} + 1 \right) \right]}, \quad (\text{D.8})$$

Para momentos de ordem superior o cálculo direto leva à seguinte extensão:

$$\langle x_{j_1} \dots x_{j_{2n}} \rangle_q = \prod_{k=1}^n \frac{1 + (1-q)(N/2 + 1)}{1 + (1-q)(N/2 + k)} \sum_{\text{per}} \langle x_{j_{P_1}} x_{j_{P_2}} \rangle_q \dots \langle x_{j_{P_{2n-1}}} x_{j_{P_{2n}}} \rangle_q, \quad (\text{D.9})$$

onde a somatória é realizada sobre todas as permutações sem que ocorram repetições, pois $\langle x_{j_{P_k}} x_{j_{P_n}} \rangle_q = \langle x_{j_{P_n}} x_{j_{P_k}} \rangle_q$. O resultado (D.9) é uma generalização para o teorema de Wick. Seu uso permite calcular os momentos de uma distribuição q -Gaussiana, enquanto que o teorema de Wick usual [53] é recuperado para $q \rightarrow 1$ e $N \rightarrow \infty$.

Uma aplicação tradicional para o teorema de Wick encontra-se na mecânica quântica, mais especificamente no tópico de partículas idênticas onde ele é usado para realizar cálculos que envolvem operadores de criação e aniquilação. O demonstração para o teorema de Wick usual e outras aplicações podem ser encontradas em [53].

Apêndice E

O tensor de deformação de Cauchy e tensores escritos em termos de seus invariantes

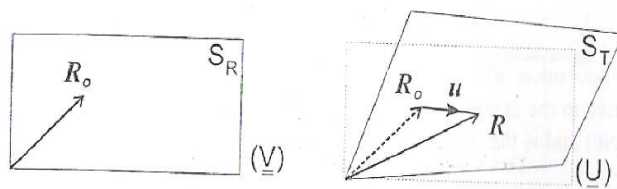


Figura E.1: Ilustração para a deformação em um objeto elástico.

É considerado um objeto que sofra deformação devido à aplicação de uma força em algum ponto específico do seu volume. Também supõe-se que o material não apresente uma estrutura interna muito rígida. Conseqüentemente as possíveis deformações são mais perceptíveis. Apresenta-se aqui como essas deformações são escritas através de um tensor de deformação e como um tensor é escrito em termos dos seus invariantes.

Quando um objeto reage a influências aplicadas sobre ele ocorre a distribuição interna da força por unidade de área, o que é conhecido por tensão.

Define-se por O_A o objeto antes da deformação e por O_D depois da deformação. Antes de ocorrer a deformação fixa-se um ponto qualquer, \mathbf{R}_o , no objeto que depois da deformação é dado por $\mathbf{R} = \mathbf{R}_o + \mathbf{u}(\mathbf{R}_o)$, onde \mathbf{u} indica o deslocamento uniforme, que corresponde ao movimento do objeto como um todo (figura E.1). O gradiente de deformação fica definido por

$$\lambda_{ij} = \frac{\partial R_i}{\partial R_{oj}}. \quad (\text{E.1})$$

As transformações que o objeto sofre por rotação são representadas por U_{ki} , então pela semelhança com a transformação de vetores através da rotação do sistema de coordenadas, tem-se $\mathbf{R}' = \mathbf{U} \cdot \mathbf{R}$. As rotações são dadas pela matriz V_{jl} , o que possibilita $\mathbf{R}'_o = \mathbf{V} \cdot \mathbf{R}_o$. Com isto, o tensor de deformação fica

$$\lambda'_{kl} = U_{ki} \frac{\partial R_i}{\partial R_{oj}} V_{jl}^T. \quad (\text{E.2})$$

Sistemas isotrópicos são invariantes perante as rotações V_{jl} em O_A , portanto a energia deve ser invariante perante as rotações de O_D . Uma oportunidade para discutir isto fica por conta da expressão para a energia livre obtida em (1.43), pois sua estrutura matemática apresenta a combinação

$$\lambda_{lk}^T \lambda_{kl} = V_{lj}^T \lambda'_{lk} U_{ki} U_{ik}^T \lambda'_{kl} V_{jl} = V_{lj}^T \lambda'_{lk} \lambda'_{kl} V_{jl}. \quad (\text{E.3})$$

No terceiro membro da expressão anterior o produto $\lambda'_{lk} \lambda'_{kl}$ é um invariante perante as rotações U_{ki} , sendo conhecido como tensor de deformação de Cauchy

$$C_{jk} = \lambda'_{lk} \lambda'_{kl}, \quad (\text{E.4})$$

o qual se transforma como um tensor de segunda ordem. A energia livre elástica no sistema deformado fica dada por

$$F = \frac{1}{2} \mu \text{Tr}(C_{jk}), \quad (\text{E.5})$$

Caso for escrita em termos de $\text{Tr} C'_{jk}$, é obtido o mesmo resultado pois F é invariante perante rotações, o que é representado pelo traço do produto $\lambda_{lk}^T \lambda_{kl}$, que é um invariante,

$$F = \frac{1}{2}\mu\text{Tr}(C_{jk}) = \frac{1}{2}\mu\text{Tr}(V_{lj}^T C'_{jk} V_{jl}) = \frac{1}{2}\mu\text{Tr}(C'_{jk} V_{jl} V_{lj}^T) = \frac{1}{2}\mu\text{Tr}(C'_{jk}). \quad (\text{E.6})$$

Um tensor C_{ij} do tipo (3X3) admite a escrita de expressões para os seus invariantes, um resultado da álgebra linear [66, 65, 67]. Esta característica é de interesse na formulação da expressão para a densidade de energia livre F , pois F pode ser escrita em função dos invariantes rotacionais de C_{ij} , geralmente conhecidos como I_1 , I_2 e I_3

$$I_1 = \text{Tr}(C_{jk}), \quad (\text{E.7})$$

$$I_2 = \frac{1}{2}[(\text{Tr}(C_{jk}))^2 - \text{Tr}(C_{kj}^T C_{jk})], \quad (\text{E.8})$$

$$I_3 = \text{Det}(C_{jk}). \quad (\text{E.9})$$

Tais expressões são válidas em todos os sistemas de referência. Com relação ao terceiro invariante, I_3 , há um comentário a ser feito. Consideram-se distorções nas quais o volume é preservado, logo $I_3 = 1$. O que justifica, por exemplo, a escolhas das deformações nos eixos principais do tensor como $\lambda_1 = \alpha$, $\lambda_2 = 1/\sqrt{\alpha}$ e $\lambda_3 = 1/\sqrt{\alpha}$, para a deformação uniaxial. Caso seja adotado o sistema de referência no qual o tensor C_{ij} é diagonal, é possível escrever os invariantes em termos dos seus auto-valores. Quando o tensor é diagonal temos $I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2$, $I_2 = 1/\lambda_1^2 + 1/\lambda_2^2 + 1/\lambda_3^2$ e $I_3 = 1$.

Para os valores assumidos por α , adota-se $\alpha = 1$ isto significa que nenhuma deformação é aplicada, $\alpha > 1$ indica que o material é esticado e $\alpha < 1$ que o material é comprimido. As regiões de extensão e compressão encontram-se na figura E.2 [2].

Um outro aspecto é que qualquer potência de ordem superior para λ_i pode ser escrita em termos dos I_i . Logo, ao escrever invariantes da seguinte maneira

$$I_1 = \sum_{i=1}^3 \lambda_i^2, \quad (\text{E.10})$$

$$I_2 = \sum_{i=1}^3 \frac{1}{\lambda_i^2}, \quad (\text{E.11})$$

$$I_3 = \lambda_1^2 \lambda_2^2 \lambda_3^2 = 1. \quad (\text{E.12})$$

através de manipulações algébricas são obtidos os seguintes resultados gerais

$$\sum_{i=1}^3 \lambda_i^4 = I_1^2 - 2I_2 \quad (\text{E.13})$$

e

$$\sum_{i=1}^3 \lambda_i^6 = I_1^3 + 3I_1 I_2 + 3I_3, \quad (\text{E.14})$$

encontrados na análise tensorial. [66, 65, 67].

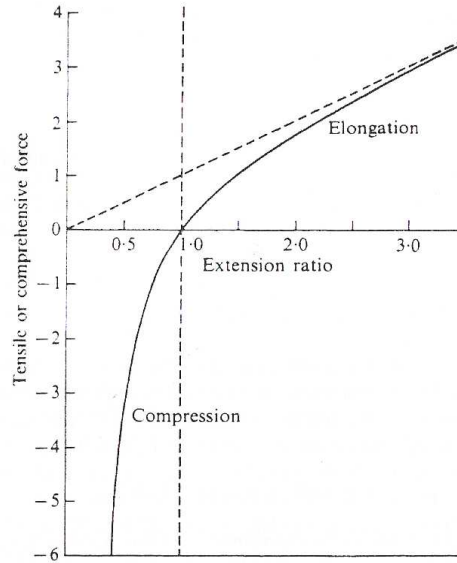


Figura E.2: Relação teórica entre a força e a extensão (ou compressão).

A análise tensorial é uma ferramenta de grande relevância não apenas para a teoria elástica, mas também apresenta importantes aplicações em geometria e mecânica analítica [65, 66, 67].

Apêndice F

A Fenomenologia de Mooney-Rivlin

Em meados da década de 40 do século XX, M. Mooney e R. S. Rivlin desenvolveram uma abordagem fenomenológica para deformações gerais em borrachas, [2, 4, 5, 6, 40, 41]. O primeiro deles propôs a teoria, enquanto que o segundo colaborou com a formulação. A teoria de Mooney-Rivlin foi proposta em duas formas, uma especial e uma geral. Grande parte das aplicações encontram-se relacionadas à primeira delas, que é baseada nos seguintes argumentos:

- (1) A borracha não sofre alterações em seu volume quando é deformada, $I_3 = 1$, e é isotrópica no estado não-deformado;
- (2) A lei de Hooke é válida para o cisalhamento simples.

A combinação destas duas suposições com argumentos de simetria resulta na expressão para a densidade de energia livre elástica

$$\Delta F = C_o + C_1(I_1 - 3) + C_2(I_2 - 3) + C_3(I_3 - 1) + \dots, \quad (\text{F.1})$$

onde C_i , ($i = 0, 1, 2, 3, \dots$) são constantes elásticas, que podem ser escritas como $\partial\Delta F/\partial I_i = C_i$. Caso $C_o = 0$, $2C_1 = Nk_B T$, $C_2 = 0$ e obedecem o vínculo de deformação $I_3 = 1$, o quarto termo é nulo, logo percebe-se que a teoria Gaussiana discutida no primeiro capítulo é um caso especial da teoria de Mooney. A proposta de Mooney tem como objetivo descrever deformações

intermediárias sem entrar em pormenores sobre a estrutura molecular dos polímeros. Então, consideram-se as possibilidades para o resultado C_2/C_1 relacionadas à deformação α como um indicativo para a comparação entre a teoria e os dados experimentais.

A questão da inconsistência entre a teoria de Mooney com os dados experimentais fica mais clara quando as deformações são analisadas do ponto de vista da formulação de R. S. Rivlin. Esta proposta leva em consideração o primeiro argumento da teoria de Mooney, e implica que a densidade de energia livre seja simétrica com relação aos eixos principais λ_1 , λ_2 e λ_3 . Disto, Rivlin argumentou que a densidade de energia deveria apresentar dependência em relação às potências pares de λ_i . Tal condição é satisfeita pelos invariantes I_1 , I_2 e I_3 , apresentados no Apêndice anterior, e são independentes de um sistema de coordenadas particular. Qualquer potência de ordem superior para λ_i pode ser escrita em termos dos I_i [66, 67]. A formulação de Rivlin trata os invariantes I_1 e I_2 como duas variáveis independentes, enquanto o terceiro invariante é unitário. Com estas considerações, a densidade de energia livre para um material isotrópico e incompressível é escrita como

$$\Delta F = \sum_{i,j=0}^{\infty} C_{ij} (I_1 - 3)^i (I_2 - 3)^j, \quad (\text{F.2})$$

uma soma de uma série de termos que apresentam potências de $(I_1 - 3)$ e $(I_2 - 3)$. Para uma deformação nula, os parênteses dos invariantes $(I_1 - 3)$ e $(I_2 - 3)$ são tomados como nulos e o coeficiente $C_{00} = 0$. Quanto aos coeficientes C_{ij} , sua determinação depende de observações experimentais ou de uma teoria molecular. Entretanto, considera-se um argumento de simplicidade matemática e imagina-se a combinação mais simples para os índices i, j . A primeira delas para $i = 1$ e $j = 0$, logo

$$\Delta F = C_{10} (I_1 - 3) = C_{10} \left(\sum_{i=1}^3 \lambda_i^2 - 3 \right), \quad (\text{F.3})$$

o que leva ao resultado obtido pela teoria Gaussiana. A segunda, para $i = 0$ e $j = 1$,

$$\Delta F = C_{01}(I_2 - 3) = C_{01} \left(\sum_{i=1}^3 \frac{1}{\lambda_i^2} - 3 \right), \quad (\text{F.4})$$

guarda semelhança com o segundo termo da expressão (F.1). A combinação das expressões (F.3) e (F.4), resulta na equação de Mooney, (F.1).

$$\Delta F = C_{10}(I_1 - 3) + C_{01}(I_2 - 3). \quad (\text{F.5})$$

Portanto, a equação de Mooney é encarada como a relação de primeira ordem mais geral entre I_1 e I_2 .

Opta-se mais uma vez pela deformação uniaxial, $\lambda_x = \lambda$ e $\lambda_y = \lambda_z = 1/\sqrt{\lambda}$, de sorte que a expressão para a tensão fica dada por

$$\begin{aligned} \sigma_v &= \frac{1}{\lambda_y \lambda_z} \frac{\partial \Delta F}{\partial \lambda_x} = \lambda \frac{\partial \Delta F}{\partial \lambda} \\ &= \left(2C_{10} + 2\frac{C_{01}}{\lambda} \right) \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda^2} \right). \end{aligned} \quad (\text{F.6})$$

Como a tensão medida é dada por $\sigma_{\text{eng}} = \sigma_v/\lambda$, vem

$$\frac{\sigma_{\text{eng}}}{\lambda - 1/\lambda^2} = 2 \left(C_{10} + \frac{C_{01}}{\lambda} \right) \quad (\text{F.7})$$

que é semelhante à equação de uma reta. Isto sugere que o coeficiente C_{01} é positivo, como verificado experimentalmente e mostrado na figura F.1 [68]. Nesta figura, tem-se o gráfico de Mooney-Rivlin para os dados experimentais da deformação uniaxial, aplicada em três redes preparadas através do processo de radiação, para realizar a junção entre as cadeias lineares de polibutadieno $M_w = 344000 \text{g mol}^{-1}$, com quatro doses diferentes de UV, formando quatro densidades diferentes de junções. As linhas são os ajustes para cada conjunto de dados. Maiores detalhes sobre a fenomenologia de Mooney-Rivlin são encontradas em [2, 4, 5, 6, 40, 41, 42].

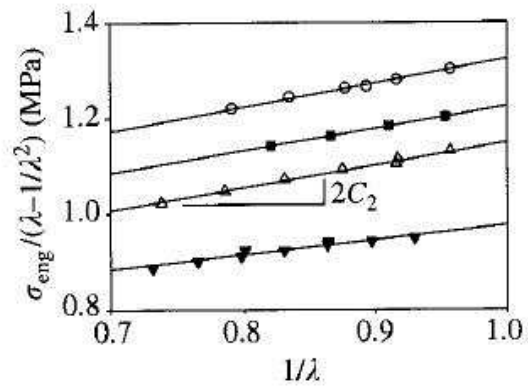


Figura F.1: Gráfico de Mooney-Rivlin para os dados experimentais da deformação uniaxial aplicada em três redes.

Bibliografia

- [1] G. Odian, *Principles of Polymerization - 4th Ed*, John Wiley and Sons, (2004).
- [2] L. R. G. Treloar, *The Physics of Rubber Elasticity*, Claredon Press, Oxford, (2003).
- [3] L. H. Sperling, *Introduction To Physical Polymer Science*, Wiley-Interscience, (2006).
- [4] B. Erman, J. E. Mark, *Structures and Properties of Rubberlike Networks: Topics in Polymer Science*, Oxford University Press, (1997).
- [5] F. Bueche, *Physical Properties of Polymers*, John Wiley and Sons, (1962).
- [6] M. Rubinstein, R. H. Colby , *Polymer Physics*, Oxford University Press, (2003).
- [7] M. Doi, S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford University Press, (1986).
- [8] M. Doi, *Introduction to Polymer Physics*, Oxford University Press: Claredon, (1996).
- [9] P.G. De Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, (1979).
- [10] P.G. De Gennes, *Introduction To Polymer Dynamics*, Cambridge University Press, (1990).

- [11] M. Faraday, *Q. J. Science*, 21, 19, (1826).
- [12] A. Ciesielski, *An Introduction to Rubber Technology*, Rapra Technology Limited, (1999).
- [13] C. Goodyear, *Improvement in India-Rubber Fabrics*, US Patent 3633, June 15, (1844).
- [14] C. Goodyear, *Procedure for the fabrication of objects which are more or less hard, bendable, or elastic from natural and synthetic rubber in conjunction with other materials*, Dingers Polytech. J., CXXXIX 376-390, (1856).
- [15] C. Goodyear, *Improvement in Manufacture of India-Rubber*, US Patent 8075, May 6, (1851).
- [16] B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Shoen, J. E. Lemons, *Biomaterials Science*, Academic Press, (1996).
- [17] Eds. E. Chiellini et. al., *Biomedical Polymers and Polymer Therapeutics*, Kluwer Academic Publishers, (2002).
- [18] C. E. Carraher, *Giant Molecules: Essential Materials for Everyday Living and Problem Solving*, Wiley-Interscience, (2003).
- [19] J. E. Mark, *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, (1999).
- [20] N. P. Cheremisinoff, *Polymer Characterization*, Noyes Publications, (1996).
- [21] N. P. Cheremisinoff, *Advanced Polymer Processing Operations*, Noyes Publications, (1998).
- [22] Dunlop, www.dunloptyres.co.uk
- [23] Akron, www.akronpolymer.com
- [24] Bayer, www.bayer.com
- [25] Du Pont, www.dupont.com

- [26] Hutchinson, *tires.hutchinson.fr*
- [27] Maxxis, *www.maxxis.com*
- [28] Michelin, *www.michelin.com.br*
- [29] Goodyear, *www.goodyear.com.br*
- [30] Eds. K. Takemoto, R. M. Ottenbrite, M. Kamachi, *Functional Monomers and Polymers, Second Edition*, Marcel Dekker, (1997).
- [31] Petroflex, *www.petroflex.com.br*
- [32] NatuurRubber, *http://www.rubber-stichting.info/*
- [33] P. K. Jal, Y. R. Mahajan, et all *Development of Carbon Nanotubes and Polymer Composites Therefrom*, Carbon Science, Vol 3, No 3, pp 142-145, (2002).
- [34] K. Sill, S. Yoo, T. Emrick, *Polymer-Nanoparticle Composites*, Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, pp 2999-3014.
- [35] L. Nicolais, G. Carotenuto, *Metal-Polymer Nanocomposites*, Wiley-Interscience, (2005).
- [36] T.E.Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds J.R., *Handbook of Conducting Polymers*, M.Dekker, 2ed., (1998).
- [37] A. de Campos Inforzato, *Formação de Estruturas em Polímeros Nemáticos Através de Deformações Elásticas*, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Londrina, (2003).
- [38] M. Warner, E. M. Terentjev, *Nematic Elastomers: A new State of Matter ?*, Prog. Polym. Sci, Vol. 21, pp 853-891, (1996).
- [39] M. Warner, E. M. Terentjev, *Liquid Crystal Elastomers*, Oxford Clarendon Press, (2003).
- [40] M. Mooney, *A theory for large elastic deformations*, J. Appl. Phys., Vol 11: pp 582-592,(1940).

- [41] R. S. Rivlin, *Large elastic deformations of isotropic materials*, Phil. Trans. of Roy. Soc., A 240: pp 459-508, (1948).
- [42] D. F. Jones, L. R. G. Treloar, *The Properties of Rubber in Pure Homogeneous Strain*, J. Phys. D: Appl., Phys. Vol 8, pp 1285-1304, (1975).
- [43] M. F. Beatty, *An Average-Stretch Full-Network Model for Rubber Elasticity*, Journal of Elasticity 70: pp 65-86, (2003).
- [44] I. Teraoka, *Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties*, John Wiley, (2002).
- [45] A. Kloczkowski, R. L. Jerningan, *Contacts Between Segments in the Random-Flight Model of Polymer Chains*, Computational and Theoretical Polymer Science, Vol 9, pp 285-294, (1999).
- [46] G. Arfken, *Mathematical Methods for Physicists*, third edition, Academic Press, (1985).
- [47] R. V. Churchill, *Variáveis Complexas e Suas Aplicações*, McGraw Hill, (1981).
- [48] S. R. A. Salinas, *Introdução à Física Estatística*, Edusp, (1997).
- [49] F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, McGraw Hill, (1965).
- [50] W. Greiner, L. Neise, H. Stöcker, *Classical Theoretical Physics: Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Springer, (1997).
- [51] C. Tsallis, *Non-extensive Thermostatistics: Brief Reviews and Comments*, Physica A 221, pp 277-290, (1995).
- [52] C. Tsallis, *Nonextensive Statistical Mechanics and Thermodynamics: Historical Background and Present Status - em Nonextensive Statistical Mechanics and Its Applications - Lectures notes on Physics*, Springer-Verlag, (2001).

- [53] L. E. Ballentine, *Quantum Mechanics: A Modern Development*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., (1998).
- [54] R. S. Mendes, *Fiel-Theoretical Methods and Nonextensive Systems*, Brazilian Journal of Physics, vol 29 , no 1, (1999).
- [55] M. A. Puso, *Mechanistic Constitutive Models for Rubber Elasticity and Viscoelasticity*, Doctoral Dissertation, University of California, Davis, (1994) - 129 páginas. Em: <http://www.llnl.gov/tid/lof/documents/pdf/243854.pdf>
- [56] R. G. Larson, *Constitutive equations for polymer melts and solutions*, Butterworth's Series in Chemical Engineering, United States of America, (1988).
- [57] R.G. Larson, *The structure and rheology of complex fluids*, Oxford University Press, United States of America, (1999).
- [58] E. M. Arruda, M. C. Boyce, *A three-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials*, J. Mech. Phys. Solids 41: pp 389-412, (1993).
- [59] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, Cambridge University Press, (1977).
- [60] P. G. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford University Press, (1974).
- [61] E. M. Terentjev, *Liquid-crystalline elastomers*, J. Physics.: Condensed Matter, Vol 11, pp 239-257, (1999).
- [62] M. Fixman and J. Kovac, *Polymer Conformational Statistics. III. Modified Gaussian Models of Stiff Chains*, J. Chem. Phys. 58, pp 1564-1568, (1973).
- [63] A. Beiser, *Concepts of Modern Physics*, McGraw-Hill Kogakusha Book Company, Tokyo, (1967).
- [64] <http://www.cbpf.br/GrupPesq/StatisticalPhys/TEMUCO.pdf>

- [65] J. S. Sokolnikoff, *Tensor Analysis: Theory and Applications to Geometry and Mechanics of Continua*, second edition, John Wiley and Sons, Inc, (1964).
- [66] A. J. McConnell, *Applications of Tensor Analysis*, Dover Publications, (1957).
- [67] A. I. Borisenko, I. E. Tarapov, *Vector and Tensor Analysis with Applications*, Dover Publications, (1968).
- [68] L. M. Dossin and W. W. Graessley, *Macromolecules*, 12, pp 123, (1979).