# Expansão Generalizada na Teoria Elástica Clássica

# Expansão Generalizada na Teoria Elástica Clássica

Dissertação de Mestrado submetida à Secretaria de Pós-Graduação do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá sob orientação do Professor **Dr. Luís Carlos Malacarne** e co-orientação do Professor **Dr. Renio dos Santos Mendes** para a obtenção do título de Mestre em Física por **Paula Fernanda Bienzobaz**.

Maringá-PR, 2007

## Agradecimentos

Em primeiro lugar queria agradecer ao professor Luís Carlos Malacarne pela diligente orientação, ensinamentos, profissionalismo e pontualidade no decorrer desse trabalho. A todos os professores do departamento de física da Universidade Estadual de Maringá, em especial o professor Renio dos Santos Mendes por tornar o desenvolvimento dessa orientação possível. A minha família e ao meu namorado Pedro Rogério Sergi Gomes, pela paciência, estímulo, compreensão, companheirismo e cuidados em todos os momentos. Aos funcionários do DFI-UEM, em particular a secretária Akiko. E para finalizar, agradeço a CAPES pelo auxílio financeiro.

### Resumo

Materiais elásticos têm sido usados freqüentemente na produção industrial devido às suas propriedades específicas. Para acompanhar o avanço no processo de sintetização para diversos tipos de borrachas e explicar suas propriedades, várias teorias têm sido desenvolvidas. Um dos problemas fundamentais é determinar, a partir de proposições moleculares, a forma da densidade de energia livre e a respectiva relação da tensão em função da deformação. Se a forma da energia livre é conhecida, podemos obter, de uma forma direta, a relação da tensão em função da deformação. Como a contribuição da energia interna é muito pequena e independente do grau de deformação, a energia livre elástica é assumida ser de origem puramente entrópica. Portanto, para obter a energia livre elástica é necessário saber como o número de conformações possíveis para a rede polimérica varia com a deformação. A partir da densidade de energia livre podemos encontrar a expressão para a tensão e comparar os dados preditos pela teoria com os dados experimentais. Ainda que a deformação uniaxial é apenas um caso especial, ela tem sido suficientemente explorada devido à sua simplicidade. Neste trabalho, introduzimos uma nova expansão para obter a densidade de energia elástica, que considera o efeito de cadeia finita. Essa aproximação aplicada ao modelo de cadeia livremente conectada conduz a uma expressão analítica para a densidade de energia livre elástica, que interpolada com o segundo termo da teoria de Mooney-Rivlin descreve satisfatoriamente os dados experimentais para a deformação uniaxial em qualquer região de deformação.

### Abstract

Elastic materials have been frequently used in the industrial production for their specific properties. To follow the advance in the process of synthesis for diverse types of rubber and to explain their properties some theories have been developed. One of the basic problems is to determine, from molecular proposals, the form of the elastic free energy density and the respective stress ratio in function of the deformation. If the form of the free energy is known, we can get, in a direct way, the stress-strain relation for any type of deformation. As the contribution of the internal energy is very small and independent of the deformation degree, the elastic free energy is assumed to be of purely entropic origin. Therefore, to obtain the elastic free energy it is necessary to know the variation of the number of possible conformations for the polymeric chain with the deformation. From the free energy density we can find the expression for the stress and compare the theory predictions with the experimental data. Despite the uniaxial deformation is only one especial case, it has been sufficiently explored due its simplicity. In this work, we introduce a new expansion approach to get the free elastic energy density which includes finite chain length effect. This approach applied to the freely joined model leads to an analytical expression for the elastic free energy density, which interpolated with the second term of the Mooney-Rivlin theory satisfactorily describes the experimental data for the uniaxial deformation in the whole range of deformation.

# Sumário

In	Introdução 8				
1	Propriedades de Cadeias Poliméricas         1.1       Cadeia Livremente Conectada         1.2       Aproximação de Langevin         1.2.1       Aproximação de Padè para a Inversa de Langevin         1.3       Aproximação Gaussiana         1.4       Distribuição q-Gaussiana	<b>12</b> 13 16 19 20 20			
2	Energia Livre Elástica, Tensões e Deformações de Redes Isotrópicas         2.1       Teoria Gaussiana Clássica         2.2       Distribuição de Langevin         2.3       Distribuição q-Gaussiana         2.3.1       Deformação Uniaxial         2.3.2       Cisalhamento Simples	<b>24</b> 25 30 34 36 40			
3	Uma Expansão Generalizada na Elasticidade das Borrachas         3.1       Expansão Generalizada         3.2       Teste de Convergência         3.3       Aplicação no Modelo de Cadeia Livremente Conectada         3.3.1       Deformação Uniaxial         3.3.2       Interpolação com a Teoria Fenomenológica de Mooney-Rivlin	<b>44</b> 45 47 49 52 54			
Co	Conclusões				
A	Representação em Série da Função de Distribuição Exata				
В	Coeficiente de Poisson				
С	Teorias Fenomenológicas         C.1       Teoria Fenomenológica de Mooney-Rivlin	<b>61</b> 62 64 64			

ferências Bibliográficas				
C.3	Teoria	Fenomenológica de Gent	66	
	C.2.3	Cisalhamento Puro	65	
	C.2.2	Extensão Equi-biaxial	65	

### Referências Bibliográficas

### Introdução

A borracha natural é obtida na forma de látex, principalmente do tronco da árvore *Hevea Braziliensis*, popularmente conhecida como seringueira. O termo borracha não é restrito à borracha natural, ele é aplicado indiscriminadamente a qualquer material que tenha propriedades mecânicas similares à borracha natural, sem se importar com sua constituição química, pois cientificamente, a borracha é definida em termos de suas propriedades físicas. O termo elastômero também é freqüentemente usado para se referir a materiais que possuem as propriedades da borracha, no entanto, são materiais sintetizados.

As primeiras tentativas em descrever as propriedades mecânicas da borracha em termos de conceitos clássicos da estrutura molecular, enfrentaram enormes dificuldades. Grande parte dessas dificuldades foram superadas considerando a seqüência de átomos (ou moléculas) fixa, na sua posição relativa média, por forças interatômicas bem definidas. A aplicação de uma tensão nesse tipo de estrutura conduz a uma desordem no equilíbrio, que é contrabalanceado pela tensão interna. Devido à forte dependência de tais forças interatômicas, esse procedimento é incapaz, até teoricamente, de descrever grandes deformações. A característica física mais importante dos materiais elásticos é com certeza o alto grau de deformação quando sujeitos a uma tensão comparativamente pequena. Considerar que a elasticidade inerente de uma cadeia é suficiente para descrever suas propriedades elásticas, é apenas uma, embora a mais fundamental, das condições necessárias. Uma consideração mais realista desse problema deve levar em conta não apenas as propriedades de uma cadeia e sim de um conjuto de cadeias que formam uma estrutura coerente. Para um material pomimérico exibir propriedades elásticas, três requerimentos devem ser satisfeitos:

1. Presença de cadeias longas, com os monômeros livres para assumir qualquer direção.

2. Interação fraca entre as cadeias.

3. Junções das cadeias em alguns pontos ao longo de seus comprimentos para formar uma rede tri-dimensional.

Como as cadeias são longas, o número de pontos de junções exigido para formar uma rede (teoricamente dois por cadeia) não é suficiente para interferir significadamente na liberdade de movimento ou flutuações estatistísticas das cadeias individuais. Os pontos de junções entre as cadeias são introduzidos por processos de vulcanização, que é uma reação química originalmente realizada com enxofre.

Um dos desenvolvimentos mais importantes na teoria estatística tem sido sua aplicação a problemas de redes de cadeias longas como existe nas borrachas vulcanizadas. Essa aplicação conduz a uma relação específica entre tensão e deformação para vários tipos de deformações e seu desenvolvimento tem sido particularmente útil. O comportamento físico da curva da tensão em função da deformação apresenta uma relação não linear, sendo o comportamento linear válido apenas na região de pequenas deformações. Esse aspecto pode ser explicado pela teoria elástica clássica baseada na distribuição entrópica entre dois pontos de junções [3, 4, 5]. A força elástica restauradora de uma rede polimérica resulta da variação da entropia de um conjunto de cadeias independentes. A energia livre por cadeia é  $F_s(\mathbf{R}) = -k_B T \ln P(\mathbf{R})$ , em que  $P(\mathbf{R})$  é a função de distribuição do vetor que liga as duas extremidades da cadeia,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Nesse caso, quando a distância entre as extremidades da cadeia aumenta, sua liberdade configuracional diminui. Assim, a entropia diminui e a energia aumenta. O estado elástico de um material depende da liberdade configuracional das cadeias, a baixas temperaturas essa liberdade configuracional fica limitada e o material nao se comporta mais como uma borracha, ele se torna rígido como um vidro. A transição do estado elástico para o estado rígido (como vidro) é um fenômeno encontrado em todas as borrachas, vulcanizadas ou não, embora a temperatura de transição dependa naturalmente da constituição química. A temperatura de transição é aproximadamente  $-71^{\circ}$ C para a borracha natural não vulcanizada e alguns graus a mais para o material vulcanizado. Neste trabalho, focaremos o estudo do estado elástico, de forma que a dependência explícita com a temperatura, no caso da teoria elástica clássica, fica incorporada na constante elástica  $\mu = n_s k_B T$ , em que  $n_s$  é a densidade de cadeias.

A densidade de energia livre da rede é obtida realizando uma média da energia livre por cadeia sobre suas configurações iniciais e multiplicando pelo número total de cadeias por unidade de volume,  $n_s$ ,

$$F = n_s \left\langle F_s(\mathbf{R}) \right\rangle_0 = n_s \int F_s(\mathbf{R}) P(\mathbf{R}_0) d^3 \mathbf{R}_0.$$
(1)

Aqui, nós consideramos a temperatura constante e a imposição de elasticidade perfeita, ou seja, o material é incompressível, isotrópico no estado não deformado e as relações de tensão e deformação são reversíveis. Quando consideramos materiais, como gels [6], em que os efeitos entre as cadeias não são relevantes, a teoria clássica parece ser justificável. No entanto, quando esses efeitos contribuem para o comportamento da relação entre tensão e deformação devemos ir além da teoria clássica [7]. Nesse caso, para descrever satisfatoriamente os dados experimentais para todo tipo de deformação em qualquer região de deformação, podemos adicionar termos fenomenológicos, como o de Mooney-Rivlin [2], nas teorias moleculares.

O desenvolvimento de uma teoria molecular que descreve as propriedades elásticas de uma borracha envolvem imprescindivelmente dois estágios: o primeiro é o tratamento estatístico de longas cadeias poliméricas; e o segundo é a aplicação deste tratamento para a obtenção da energia livre da rede polimérica. Assim, no capítulo 1, apresentamos o estudo estatístico para cadeias simples, que é essencial para descrever as propriedades elásticas de uma borracha. Logo, no capítulo 2 apresentamos sua aplicação para o problema de rede polimérica. Na maioria das vezes, a média da equação (1) não é trivial. Considerando,

por exemplo, o modelo de cadeia livremente conectada, constituída por N monômeros de tamanho  $b_0$ , com todas as direções tendo a mesma probabilidade,  $P(\mathbf{R})$  é dado por [1]

$$P(\mathbf{R}, N) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \ e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \left(\frac{\operatorname{sen}(kb_0)}{kb_0}\right)^N,\tag{2}$$

que depende apenas do módulo do vetor que liga as duas extremidades da cadeia e pode ser obtida em uma forma fechada apenas em termos de uma série. Uma aproximação muito simples para o modelo de cadeia livremente conectada é dada pela aproximação Gaussiana

$$P(\mathbf{R}) = \left(\frac{3}{2\pi N b_0^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3\mathbf{R}^2}{2N b_0^2}\right).$$
(3)

Contudo, sabemos que a aproximação Gaussiana é válida para N suficientemente grande e a distância R entre os extremos da cadeia deve ser muito menor que o tamanho máximo permitido  $Nb_0$ . Um outro problema da distribuição Gaussiana é que ela prediz probabilidade zero apenas no limite  $R \to \infty$ , que está diretamente relacionada a lei de Hooke para deformações ilimitadas. Para um tratamento estatístico mais completo, devemos usar distribuições não Gaussianas.

Uma maneira de considerar o efeito de cadeia finita é usar a aproximação de Langevin [8]. No entanto, não é possível encontrar a energia livre de uma forma analítica. É necessário expandir a energia livre da cadeia em série de Taylor para  $R/(Nb_0) < 1$  e a integral é feita termo a termo [9, 10]. O principal problema é que a série apresenta fraca convergência na região  $R/(Nb_0) > 1/2$ , e nesse caso, seria necessário tomar infinitos termos da série. Além do que, os valores médios  $\langle R_n R_m \cdots R_l \rangle$  não são calculados analiticamente e  $\langle R^2 \rangle \neq Nb_0^2$ . A distribuição q-Gaussiana também conduz ao efeito de cadeia finita [11, 12, 13]. Contudo, para calcular a energia livre da rede devemos expandir novamente a energia livre da rede em série de Taylor considerando  $R/(Nb_0) < 1$ . A vantagem da distribuição q-Gaussiana sobre a de Langevin é que os valores médios radiais são calculados analiticamente e  $\langle R^2 \rangle = Nb_0^2$ .

Para finalizar, em busca de um modelo molecular válido para qualquer região de deformação, no capítulo 3 introduzimos um novo desenvolvimento para obter a densidade de energia livre elástica, e conseqüentemente a expressão analítica para a tensão em função da deformação. Como estamos tratando de um modelo idealizado (cadeia livremente conectada) que ignora os efeitos da rede (flutuações nas junções, entrelaçamento entre as cadeias, etc) não conseguimos abrangir toda região de deformação. Por isso, interpolamos nosso resultado com o segundo termo da expressão de Mooney-Rivlin [2] válida na região de deformações pequenas e intermediárias. Para uma descrição completa o ideal seria aplicar o modelo para diferentes tipos de deformações, principalmente a deformação biaxial, que incorpora todas as deformações possíveis [14]. No entanto, muitas vezes as expressões da tensão para a deformação biaxial, cisalhamento, etc, não são obtidas de uma forma direta e são poucos os dados experimentais encontrados na literatura. Por esse motivo, aplicamos o modelo para a deformação uniaxial. Apesar da deformação uniaxial ser a mais simples dentre todas as deformações possíveis, a partir dela conseguimos verificar claramente o efeito de cadeia finita e assim comparar com os dados experimentais.

# Capítulo 1 Propriedades de Cadeias Poliméricas

Para estudar a elasticidade das borrachas devemos analisar materiais vulcanizados<sup>1</sup>. O processo de vulcanização, que é uma reação química com enxofre, foi originalmente descoberto por Charles Goodyear em 1839 [16]. Embora outros reagentes sejam freqüentemente usados nas indústrias atuais, a vulcanização ainda é um processo essencial na tecnologia das borrachas. Esses materiais vulcanizados são compostos por um conjunto de cadeias longas conectadas em uma quantidade relativamente pequena de pontos, conhecidos como pontos de junções, ao longo de seus comprimentos (figura 1.1). As forças



Figura 1.1: Estrutura interna de uma rede polimérica.

entre as moléculas que constituem as cadeias devem ser fracas como em um líquido, de modo que as cadeias possam assumir qualquer configuração estatística. Embora a força entre as moléculas seja fraca, a rede se comporta como um sólido e não como um líquido,

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Os materiais vulcanizados são mais perfeitamente elásticos que a borracha natural. Além do que, a borracha natural apresenta baixa durabilidade, pelo simples fatos das suas proteínas e outras moléculas se romperem pelo processo de oxidação causado pelo oxigênio nas suas ligações duplas de isopreno [15].

pois os pontos de junções produzem uma rede tri-dimensional irregular coerente. O desenvolvimento de uma teoria que descreve as propriedades elásticas de uma borracha em termos de seus constituintes moleculares envolvem essencialmente dois estágios: o primeiro é o tratamento estatístico de longas cadeias poliméricas; o segundo é a aplicação deste tratamento para obtenção da energia livre da rede polimérica.

Neste capítulo apresentaremos o estudo estatístico para cadeias simples. Sua aplicação para o problema da rede polimérica será apresentada no capítulo seguinte.

### 1.1 Cadeia Livremente Conectada

Iniciaremos com um modelo simples e idealizado de cadeia polimérica. A idéia principal desse modelo é considerar uma cadeia constituída por N ligações (monômeros) e todas com mesmo comprimento  $b_0$ , sendo que não há nenhuma relação entre as direções de cada ligação e que todas as direções têm a mesma probabilidade [1]. Portanto, analisando uma cadeia aleatória em relação a uma origem (figura 1.2), obtemos



Figura 1.2: Cadeia livremente conectada.  $\mathbf{R}$  é o vetor que liga as duas extremidades da cadeia.

$$\mathbf{r}_n = \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1}$$
  $n = 1, 2, ..., N.$  (1.1)

A função de distribuição de uma configuração aleatória é dada por

$$\Psi(\{\mathbf{r}_n\}) = \prod_{n=1}^{N} \psi(\mathbf{r}_n).$$
(1.2)

 $\{\mathbf{r}_n\} \in \psi(\mathbf{r}_n)$  representam o conjunto de vetores<sup>2</sup> de ligação e a função de distribuição aleatória de cada vetor de comprimento  $b_0$ , respectivamente. Visto que o tamanho do

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Os vetores serão denotados em negrito.

monômero é  $b_0$ , a expressão correspondente à função de distribuição de cada vetor é a que segue,

$$\psi(r) = A \,\delta(r - b_0). \tag{1.3}$$

Devido à condição de normalização da distribuição  $\psi(\mathbf{r}_n)$  e a simetria esférica do problema, concluímos que

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi b_0^2} \,\delta(r - b_0). \tag{1.4}$$

Sendo  ${\bf R}$ o vetor que liga as duas extremidades da cadeia, constituída por Nligações, temos

$$\mathbf{R} = \sum_{n=1}^{N} \mathbf{r}_{n}.$$
(1.5)

Poderíamos calcular o tamanho médio da cadeia por meio da quantidade  $\langle \mathbf{R} \rangle$ , mas quando tomamos a média na equação (1.5), verificamos que  $\langle \mathbf{R} \rangle = 0$ , pois  $\langle \mathbf{r}_n \rangle = 0^{-3}$ . Assim, passemos ao cálculo de  $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$ :

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = \left\langle \left( \sum_{n=1}^N \mathbf{r}_n \right) \cdot \left( \sum_{m=1}^N \mathbf{r}_n \right) \right\rangle$$
  
= 
$$\sum_{n=1}^N \left\langle \mathbf{r}_n^2 \right\rangle + \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \left\langle \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_m \right\rangle.$$
(1.6)

A quantidade  $\langle \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_m \rangle$  se reduz a  $\langle \mathbf{r}_n \rangle \cdot \langle \mathbf{r}_m \rangle = 0$  e a quantidade  $\langle \mathbf{r}_n^2 \rangle = b_0^2$ . Por fim, a equação (1.6) assume a forma

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = \sum_{n=1}^N b_0^2 = N b_0^2.$$
 (1.7)

A raiz quadrada da equação (1.7) nos leva, então, a distância ponta a ponta da cadeia. Nota-se que  $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$  é proporcional a N. Essa proporcionalidade é válida para muitos outros tipos de cadeias e não apenas para cadeias livremente conectadas [3]. A estrutura local de uma cadeia afeta apenas o comprimento efetivo dos monômeros. Um exemplo é quando assumimos que cada ligação é conectada a anterior, de modo que ela possa se mover em qualquer direção desde que um ângulo  $\theta$  seja mantido fixo entre elas. Esse modelo nos leva a

$$\left\langle \mathbf{R}^2 \right\rangle = N b_0^2 \frac{1 + \cos\theta}{1 - \cos\theta},\tag{1.8}$$

 $<sup>{}^{3}\</sup>langle \mathbf{r}_{n} \rangle = \int \mathbf{r}_{n} \psi(\mathbf{r}_{n}) d^{3} \mathbf{r}_{n}$ . Como a função de distribuição  $\psi(\mathbf{r})$  é uma delta, ou seja, uma função par, e **r** uma função ímpar, o integrando sempre será ímpar num intervalo simétrico, resultando em  $\langle \mathbf{r}_{n} \rangle = 0$ .

com comprimento efetivo igual a  $b_0^2(1 + \cos \theta)/(1 - \cos \theta)$ . No entanto, podemos constatar a validade do resultado  $\langle \mathbf{R}^2 \rangle \propto N$ .

Em geral, assumindo N >> 1 as propriedades estatísticas de um polímero não dependem do modelo estudado. Assim, podemos obter a função de distribuição,  $P(\mathbf{R}, N)$ , em que  $\mathbf{R}$  é o vetor que liga as extremidades do polímero, usando o modelo de cadeia livremente conectada. A função de distribuição para esse modelo é dada por

$$P(\mathbf{R}, N) = \int d^3 \mathbf{r}_1 \cdots \int d^3 \mathbf{r}_N \,\delta\left(\mathbf{R} - \sum_{n=1}^N \mathbf{r}_n\right) \Psi(\{\mathbf{r}_n\}). \tag{1.9}$$

Uma maneira conveniente de calcularmos  $P(\mathbf{R}, N)$  é substituir a equação (1.2) na equação (1.9) e expressar a função delta na forma integral <sup>4</sup>

$$P(\mathbf{R}, N) = \int d^{3}\mathbf{r}_{1} \cdots \int d^{3}\mathbf{r}_{N} \int \frac{d^{3}\mathbf{k}}{(2\pi)^{3}} \exp\left[i\mathbf{k} \cdot \left(\mathbf{R} - \sum_{n=1}^{N} \mathbf{r}_{n}\right)\right] \psi(\mathbf{r}_{1}) \cdots \psi(\mathbf{r}_{N})$$
$$= \int \frac{d^{3}\mathbf{k}}{(2\pi)^{3}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \left[\int d\mathbf{r} \ e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \psi(\mathbf{r})\right]^{N}.$$
(1.10)

A integral em  $\mathbf{r}$  é calculada substituindo a equação (1.4). Ao empregarmos coordenadas esféricas, considerando  $\theta$  como o ângulo formado entre os vetores  $\mathbf{k} \in \mathbf{r}$ , constatamos que

$$\int d\mathbf{r} \ e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\psi(\mathbf{r}) = \int_0^\infty dr \ r^2 \int_0^\pi d\theta \ \mathrm{sen}\theta \int_0^{2\pi} d\phi \ \exp(-ikr\cos\theta) \frac{1}{4\pi b_0^2} \delta(r-b_0)$$
$$= \frac{1}{2} \int_0^\pi d\theta \ \mathrm{sen}\theta \ \exp(-ikb_0\cos\theta). \tag{1.11}$$

Fazendo a mudança de variável  $\cos \theta = \xi$ , essa integral torna-se

$$\int d\mathbf{r} \ e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \int_{-1}^{1} d\xi \ e^{-ikb_0\xi}$$
$$= \frac{\operatorname{sen}(kb_0)}{kb_0}.$$
(1.12)

Portanto, usando a equação (1.12), a equação (1.10) é reescrita como

$$P(\mathbf{R}, N) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \ e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \left(\frac{\operatorname{sen}(kb_0)}{kb_0}\right)^N, \qquad (1.13)$$

que é a expressão exata<sup>5</sup> da função de distribuição na representação de Fourier. Há uma outra maneira de expressar a função de distribuição exata, conhecida como representação em série (Apêndice A). Ambas apresentam dificuldades matemáticas e necessitam

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Função delta em três dimensões na forma integral é dada por  $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{ik(\mathbf{r} - \mathbf{r}')} d^3 \mathbf{k}$ .

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Quando nos referimos a distribuição exata é no sentido que ela é válida para qualquer valor de N e para qualquer região de deformação e não no sentido de fisicamente exata.

de aproximações para serem analisadas. Neste trabalho, iremos nos ater apenas à função de distribuição na representação de Fourier. Essa escolha se dá pelo fato dos momentos serem calculados analiticamente por meio da função característica, como veremos posteriormente.

Nas seções seguintes, apresentaremos algumas funções de distribuições, utilizando métodos de aproximações, com o intuito de encontrar uma expressão analítica para a densidade de energia livre que descreva quantitativamente algumas propriedades elásticas de elastômeros em qualquer região de deformação.

#### 1.2 Aproximação de Langevin

A solução assintótica para N >> 1, da distribuição exata, usando aproximação de Langevin [8] nos conduz ao efeito de cadeia finita. Para comprovar tal efeito, partiremos da equação (A.5) que é um modo diferente de representar a expressão exata da função de distribuição na representação de Fourier (eq. (1.13)), isto é

$$P(\mathbf{R}) = \frac{-i}{4\pi^2 R b_0} \int_{-\infty}^{\infty} \xi \ e^{\frac{iR\xi}{b_0}} \left[\frac{\mathrm{sen}\xi}{\xi}\right]^N d\xi$$

Se usarmos

$$\left[\frac{\mathrm{sen}\xi}{\xi}\right]^N = \exp\left[N\ln\left(\frac{\mathrm{sen}\xi}{\xi}\right)\right],\,$$

então

$$P(\mathbf{R}) = \frac{1}{4\pi^2 i R b_0} \int_{-\infty}^{\infty} \xi \exp\left\{N\left[\left(\frac{i R \xi}{N b_0}\right) + \ln\left(\frac{\operatorname{sen}\xi}{\xi}\right)\right]\right\} d\xi$$
$$= \frac{1}{4\pi^2 i R b_0} \int_{-\infty}^{\infty} \xi \exp\left[Nf(\xi)\right] d\xi, \qquad (1.14)$$

com

$$f(\xi) = i \left(\frac{R}{Nb_0}\right) \xi + \ln\left(\frac{\operatorname{sen}\xi}{\xi}\right).$$
(1.15)

Como o termo  $\xi \exp[Nf(\xi)]$  da expressão (1.14) é analítico num plano complexo finito, usamos o método de ponto de sela [17], que é dado pela condição

$$f'(\xi) = 0, (1.16)$$

conduzindo a  $\xi_0 = iy_0$ , com  $\xi = x + iy_0$ . Assim, calculando a derivada primeira da função  $f(\xi)$  no ponto  $\xi_0 = iy_0$ , obtemos

$$\coth y_0 - \frac{1}{y_0} = \frac{R}{Nb_0} = \mathcal{L}(y_0), \qquad (1.17)$$

em que  $\mathcal{L}$  é a função de Langevin. A função  $f(\xi)$  pode ser desenvolvida em série em torno do ponto de sela

$$f(\xi) = f(\xi_0) + f'(\xi) \big|_{\xi = \xi_0} (\xi - \xi_0) + \frac{1}{2} f''(\xi) \big|_{\xi = \xi_0} (\xi - \xi_0)^2 + \cdots,$$
(1.18)

 $\operatorname{com}$ 

$$f''(\xi)\big|_{\xi=\xi_0} = \operatorname{cosech}^2 y_0 - \frac{1}{y_0^2} < 0.$$
 (1.19)

Por conseguinte, a equação (1.14) pode ser reescrita na forma

$$P_{L}(\mathbf{R}) = \frac{1}{4\pi^{2}ib_{0}^{2}R} \int_{-\infty}^{\infty} (x+iy_{0}) \exp\left[N\left(f(iy_{0})+\frac{1}{2}f''(iy_{0})\ x^{2}\right)\right] dx$$
  
$$= \frac{\exp[Nf(iy_{0})]}{4\pi^{2}ib_{0}^{2}R} \int_{-\infty}^{\infty} iy_{0} \exp\left[\frac{N}{2}f''(iy_{0})\ x^{2}\right] dx$$
  
$$= \frac{y_{0} \exp[Nf(iy_{0})]}{4\pi^{2}b_{0}^{2}R} \left[-\frac{2\pi}{Nf''(iy_{0})}\right]^{1/2}.$$
 (1.20)

Das equações (1.15) e (1.19), temos

$$P_{L}(\mathbf{R}) = \frac{y_{0}}{4\pi^{2}b_{0}^{2}R} \left(\frac{2\pi}{N}\right)^{1/2} \left[\frac{-1}{\operatorname{cosech}^{2}y_{0} - 1/y_{0}^{2}}\right]^{1/2} \\ \times \exp\left[N\left(-\frac{R\,y_{0}}{Nb_{0}} + \ln\frac{\operatorname{senh}y_{0}}{y_{0}}\right)\right], \qquad (1.21)$$

sendo que

$$y_0 = \mathcal{L}^{-1}\left(\frac{R}{Nb_0}\right) \equiv \mathcal{L}^{-1}(t).$$
(1.22)

Finalmente, a função de distribuição do vetor ponta a ponta,  $P_L(\mathbf{R})$ , é dada por

$$P_{L}(\mathbf{R}) = \frac{[\mathcal{L}^{-1}(t)]^{2}}{(2\pi N b_{0}^{2})^{3/2} t \left\{ 1 - [\mathcal{L}^{-1}(t) \operatorname{cosech} \mathcal{L}^{-1}(t)]^{2} \right\}^{1/2}} \times \left\{ \frac{\operatorname{senh} \mathcal{L}^{-1}(t)}{\exp[t \mathcal{L}^{-1}(t)] \mathcal{L}^{-1}(t)} \right\}^{N}, \qquad (1.23)$$

em que  $\mathcal{L}^{-1}$  é a função inversa de Langevin e  $t = R/(Nb_0)$ .

A equação (1.23) é válida para pequenas e grandes deformações ( $0 \le R \le Nb_0$ ). No entanto, analisando a equação (1.23) graficamente e comparando os termos em relação aos diferentes valores de t, verificamos claramente que o segundo termo é predominante para valores pequenos de t. A medida que o valor de t aumenta o primeiro termo apresenta um aumento considerável mas que fica limitado pelo comportamento do segundo termo que



Figura 1.3: (a) Comportamento do primeiro fator da distribuição  $P_L(R)$  em função de t. (b) Comportamento do segundo fator da distribuição  $P_L(R)$  em função de t.

apresenta um decaimento para qualquer valor de t (figura 1.3). Nesse caso, o primeiro fator pode ser aproximado tomando o limite de  $t \rightarrow 0$  e a função de distribuição ser escrita como

$$P_L(\mathbf{R}) = \left(\frac{3}{2\pi N b_0^2}\right)^{3/2} \left\{\frac{\mathrm{senh}\mathcal{L}^{-1}(t)}{\mathcal{L}^{-1}(t) \exp[t\mathcal{L}^{-1}(t)]}\right\}^N.$$
 (1.24)

A distribuição (1.24) apresenta dificuldades matemáticas e permite apenas um tratamento numérico. Portanto, levando em conta que a energia livre de Helmholtz é dada por  $F \propto \ln P(\mathbf{R})$ , podemos representar a equação (1.24) de uma forma mais simplificada a partir da expressão

$$F \propto c - N \left\{ t \mathcal{L}^{-1}(t) + \ln \frac{\mathcal{L}^{-1}(t)}{\operatorname{senh}\mathcal{L}^{-1}(t)} \right\}.$$
 (1.25)

Empregando a equação (1.17), verificamos que

$$\frac{\partial F}{\partial t} \propto -N \left\{ t \frac{d\mathcal{L}^{-1}(t)}{dt} + \mathcal{L}^{-1}(t) + \frac{1}{\mathcal{L}^{-1}(t)} \frac{d\mathcal{L}^{-1}(t)}{dt} - \operatorname{cotgh} \mathcal{L}^{-1}(t) \frac{d\mathcal{L}^{-1}(t)}{dt} \right\}$$

$$\propto -N \mathcal{L}^{-1}(t). \qquad (1.26)$$

Integrando a equação (1.26), obtemos

$$F \propto -N \int_0^{\frac{R}{Nb_0}} \mathcal{L}^{-1}(t) dt.$$
(1.27)

Assim, da relação  $F \propto \ln P(\mathbf{R})$ , obtemos uma expressão mais conveniente para a função de distribuição  $P_L(\mathbf{R})$ , isto é,

$$P_L(\mathbf{R}) \propto \exp\left[-N \int_0^{\frac{R}{Nb_0}} \mathcal{L}^{-1}(t) dt\right].$$
 (1.28)

A forma expandida conduz a

$$P_{L}(\mathbf{R}) = \left(\frac{3}{2\pi N b_{0}^{2}}\right)^{3/2} \exp\left[-N\left(\frac{3}{2}\left(\frac{R}{N b_{0}}\right)^{2} + \frac{9}{20}\left(\frac{R}{N b_{0}}\right)^{4} + \frac{99}{350}\left(\frac{R}{N b_{0}}\right)^{6} + \cdots\right)\right],$$
(1.29)

com  $\mathcal{L}^{-1}(t) = 3t^2 + (9/5)t^3 + (297/175)t^5 \cdots$ . Contudo, a expressão analítica (equação (1.29)) para a função de distribuição usando a estatística da inversa de Langevin apresenta fraca convergência para grandes deformações e os valores médios da parte radial só podem ser calculados numericamente. Logo, a aproximação de Langevin é matematicamente tratável apenas para deformações pequenas e intermediárias.

#### 1.2.1 Aproximação de Padè para a Inversa de Langevin

A função inversa de Langevin,  $\mathcal{L}^{-1}(t)$ , pode ser efetivamente descrita pela aproximação de Padè na seguinte forma [3]

$$\mathcal{L}^{-1}(t) = t \frac{3 - t^2}{1 - t^2},\tag{1.30}$$

para qualquer valor de t. A aproximação de Padè permite expressar a distribuição (1.28) como

$$P(\mathbf{R}) = A \exp\left[-N \int_{0}^{\frac{R}{Nb_{0}}} t \frac{3-t^{2}}{1-t^{2}} dt\right]$$
$$P(\mathbf{R}) = A \left[1 - \left(\frac{R}{Nb_{0}}\right)^{2}\right]^{N} \exp\left(-\frac{R^{2}}{2Nb_{0}^{2}}\right).$$
(1.31)

Apesar da aproximação de Padè da função inversa de Langevin conduzir a uma fórmula fechada para a distribuição, válida para toda região de deformação, os cálculos dos valores médios da parte radial não podem ser efetuados analiticamente [18].

### 1.3 Aproximação Gaussiana

A aproximação Gaussiana é válida apenas para N >> 1 (solução assintótica) e  $R/Nb_0 \ll 1$ , ou seja, quando a distância entre os dois extremos da cadeia **R** for pequena comparada com o comprimento máximo,  $Nb_0$ , permitido para a cadeia. Nesse caso, truncamos a série da equação (1.29) no termo de ordem quadrática e obtemos a distribuição normalizada,

$$P_G(\mathbf{R}) = \left(\frac{3}{2\pi N b_0^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3\mathbf{R}^2}{2N b_0^2}\right).$$
 (1.32)

Nota-se que a função de distribuição do vetor ponta a ponta da cadeia é Gaussiana. Entretanto, se analisarmos a distribuição (1.32) veremos que  $|\mathbf{R}|$  pode assumir valores maiores que o próprio comprimento máximo  $(Nb_0)$  da cadeia e que ela assegura probalidade nula somente no limite  $R \to \infty$ , o que não são características realistas.

Um ponto adicional a ser ressaltado é que quando usamos o modelo de cadeia livremente conectada, estamos considerando um modelo idealizado que ignora várias características reais de uma cadeia polimérica. Alguns exemplos são as interações entre os monômeros que estão longe um dos outros ao longo da cadeia, conhecido como interações de longo alcance e o efeito de volume excluído, que não permite que dois monômeros ocupem a mesma região no espaço. Quando consideramos o efeito de volume excluído as propriedades estatísticas mudam completamente, a entropia muda e  $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$  não será mais proporcional a N. Apesar do efeito de volume excluído modificar a entropia da cadeia, como estamos interessados na variação da energia livre entre o estado deformado e o não deformado esse efeito não afeta significadamente o modelo.

A aproximação Gaussiana, em particular, é válida apenas para pequenas deformações. Para grandes deformações é necessário um tratamento não Gaussiano, que imponha o efeito de cadeia finita. Na seção seguinte, iremos explicitar uma maneira de levarmos em conta tal efeito.

### 1.4 Distribuição q-Gaussiana

Em busca de uma função de distribuição que considere o efeito de cadeia finita em qualquer região de deformação, podemos empregar a distribuição q-Gaussiana [11, 12], que resulta da maximização da forma entrópica proposta por C. Tsallis. Esta forma entrópica apresenta como distribuição

$$P_q(\mathbf{R}) = \left[1 - (1 - q)R_i^T G_{ij}^{-1} R_j\right]^{\frac{1}{1 - q}},$$
(1.33)

se  $\left[1 - (1 - q)R_i^T G_{ij}^{-1}R_j\right] > 0$  e  $P_q(\mathbf{R}) = 0$ , se  $\left[1 - (1 - q)R_i^T G_{ij}^{-1}R_j\right] < 0$ , com q < 1. Para q > 1 o comportamento da calda é mais pronunciado que na Gaussiana e no limite  $q \rightarrow 1$  a distribuição recupera a forma Gaussiana. Nesse contexto, nos limitaremos ao caso q < 1. A distribuição q-Gaussiana pode ser escrita na forma tensorial,

$$P_q(\mathbf{R}) \propto \left(1 - \frac{R_i^T \lambda_{ij}^{-1} R_j}{N^2 b_0}\right)^{\eta}, \qquad (1.34)$$

com  $\eta = 1/(1-q)$ . Se  $R_i^T \lambda_{ij}^{-1} R_j > N^2 b_0$ , então  $P_q(\mathbf{R}) = 0$  para indicar a condição de corte no comprimento máximo permitido. Então, a equação (1.34), que incorpora o efeito de cadeia finita, pode ser usada para redes isotrópicas e anisotrópicas. Aqui, nos limitaremos ao caso de redes isotrópicas, em que  $\lambda_{ij} = b_0 \delta_{ij}$ . Assim,

$$P_q(\mathbf{R}) \propto \left(1 - \frac{\mathbf{R}^2}{(Nb_0)^2}\right)^\eta. \tag{1.35}$$

Cabe ressaltar que, no limite de  $N \to \infty$  a distribuição q-Gaussiana deve recuperar a forma Gaussiana. Dessa forma, a escolha de  $\eta$  é feita de tal modo que nesse limite a distribuição (1.35) seja proporcional a  $\exp[-3\mathbf{R}^2/(2Nb_0^2)]$ . Portanto, comparando a equação com a definição  $\exp(x) \equiv \lim_{N\to\infty} (1+x/N)^N$ , encontramos uma expressão para  $\eta$ ,

$$\eta = \frac{3}{2}N + \gamma, \tag{1.36}$$

com  $\gamma$  = constante. A constante  $\gamma$  é determinada fixando o vínculo que o valor médio da quantidade  $\mathbf{R}^2$  seja igual ao valor médio obtido com a distribuição exata,  $Nb_0^2$ . Os momentos da distribuição q-Gaussiana podem ser calculados usando a generalização do teorema de Wick [19]

$$\langle x_{j_1} \cdots x_{j_{2n}} \rangle_q = \prod_{k=1}^n \frac{1 + (1-q)(d/2+1)}{1 + (1-q)(d/2+k)} \sum_{per} \langle x_{jp_1} x_{jp_2} \rangle_q \cdots \langle x_{jp_{2n-1}} x_{jp_{2n}} \rangle_q, \quad (1.37)$$

 $\operatorname{com}$ 

$$\langle x_i x_j \rangle = \frac{G_{ij}}{\left[1 + (1-q)\left(\frac{d}{2} + 1\right)\right]},$$
(1.38)

sendo d a dimensão espacial. Para encontrar o valor do segundo momento,  $\langle R_i R_j \rangle$ , comparamos a equação (1.34) com a distribuição q-Gaussiana em d-dimensões

$$f_q^d = \left[1 - \frac{(1-q)}{2} \ \overline{x} \ G^{-1} \overline{x}\right]^{\frac{1}{1-q}}$$
(1.39)

e obtemos a relação

$$G_{ij}^{-1}\frac{(1-q)}{2} = \frac{\delta_{ij}}{(Nb_0)^2},\tag{1.40}$$



Figura 1.4: Gráfico monolog comparativo para diferentes distribuições P(R) em função da distância R, com N = 50 e  $b_0 = 1$ .

lembrando que  $\lambda_{ij} = b_0 \delta_{ij}$ . Assim, das equações (1.36) e (1.40), com  $\eta = 1/(1-q)$ , podemos encontrar uma expressão para o segundo momento em três dimensões

$$\langle R_i R_j \rangle = \left(\frac{(Nb_0)^2}{3N + 2\gamma + 5}\right) \delta_{ij} \tag{1.41}$$

e, então, obter o valor da constante  $\gamma$  por meio do vínculo adicional  $\langle \mathbf{R}^2 \rangle = Nb_0^2$ , ou seja,  $\gamma = -5/2$ . Finalmente, a função de distribuição q-Gaussiana normalizada é

$$P_q(\mathbf{R}) = \frac{\Gamma(3N/2)}{(\pi N^2 b_0^2)^{3/2} \Gamma[3/2(N-1)]} \left(1 - \frac{\mathbf{R}^2}{(Nb_0)^2}\right)^{\frac{3}{2}N - \frac{5}{2}}.$$
 (1.42)

É digno de nota, que os principais cálculos usando a distribuição (1.42) apresentam a mesma simplicidade matemática da distribuição Gaussiana. Os momentos, por exemplo, podem ser calculados analiticamente usando o teorema de Wick generalizado.

Em uma análise gráfica do tipo  $\ln P(R) \times R$  (figura 1.4), podemos comparar o comportamento das distribuições (1.29), (1.32) e (1.42) com a distribuição exata, equação (1.13). É certo que a distribuição Gaussiana é satisfatória apenas para pequenas deformações e a distribuição de Langevin na representação em série, até quarta ordem, apresenta fraca convergência no domínio de grandes deformações. Ambas não apresentam o efeito de cadeia finita. Em contraste, a distribuição q-Gaussiana, apesar de não mostrar um ajuste muito próximo da distribuição exata, apresenta o corte no comprimento máximo da cadeia  $(Nb_0)$ , que passa a ser uma característica real do sistema. Em busca de uma teoria que descreva satisfatoriamente as propriedades elásticas das borrachas, no capítulo seguinte aplicamos o estudo estatístico aqui desenvolvido para o problema da rede polimérica com o intuito de obter a energia livre da rede.

### Capítulo 2

# Energia Livre Elástica, Tensões e Deformações de Redes Isotrópicas

Elasticidade de materiais é uma das propriedades mais fascinantes na natureza dos polímeros. O problema fundamental é determinar a energia livre elástica por meio de entendimento molecular. Para obter a expressão da energia livre, primeiramente devemos saber como o número de conformações possíveis da rede polimérica muda com a deformação.

A teoria clássica origina-se de redes compostas por cadeias que se movem durante a deformação sem sentir a presença das outras cadeias da rede (cadeias fantasmas). Essas cadeias são qualitativamente similares a gases ideias sem interações intermoleculares. Mas, quando a finalidade é encontrar a forma da energia livre para redes reais (com efeitos de entrelaçamento entre as cadeias, efeito de cadeia finita, etc) dizemos que é qualitativamente equivalente a encontrar a equação de estado para um gás real, com interações intermoloculares e volume molecular finito.

A energia livre, com temperatura constante, apresenta contribuições das variações da energia interna e da entropia ( $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ ). No entanto, analisando uma rede polimérica, a contribuição da energia interna aparece devido às forças entre as moléculas, e como essas forças não estão diretamente relacionada com a deformação da rede de moléculas de cadeias longas, a contribuição da energia interna é aproximadamente nula<sup>1</sup>. O significado físico dessa consideração é que a energia interna de uma borracha é puramente cinética e surge da agitação térmica dos átomos que constituem a cadeia. Essa energia é uma função apenas da temperatura e é independente da conformação das cadeias, isto é, independente do estado de deformação [20]. Portanto, como estamos interessados em obter a relação entre tensão e deformação a temperatura constante e sem variação do volume durante a deformação, podemos admitir que a energia livre elástica é de origem puramente entrópica.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Vários dados termoelásticos mostram que a elasticidade de redes reais não é de origem puramente entrópica. A contribuição da energia cinética está presente, porém, essa contribuição (usualmente menor que vinte por cento) é quase independente do grau de deformação [2].

Neste sentido, a teoria elástica das borrachas pode ser explicada em termos da chamada teoria estatística [21, 22] baseada na distribuição entre os dois extremos de uma cadeia. Conseqüentemente, a energia livre por cadeia é  $F_s = -k_B T \ln P(\mathbf{R})$ , pois quando a distância ponta a ponta de uma cadeia polimérica aumenta sua liberdade configuracional diminui, resultando num decaimento da entropia ( $S = k_B \ln P(R)$ ) e um aumento da energia livre.

Foi no ano de 1936 que Khun [21] desenvolveu uma teoria para a elasticidade. Apesar de não ter obtido uma relação entre tensão e deformação, obteve uma relação entre os módulos elásticos e o peso molecular das cadeias. Alguns anos depois, tratamentos mais precisos explicitando relações entre tensão e deformação foram desenvolvidos por Flory e Rehner [23], James e Guth [24] e por Treloar [25, 26]. Entretanto, o ponto de partida para o desenvolvimento da teoria elástica apresentada nesse trabalho é a teoria original de Khun, que tinha como base as seguintes considerações [2]:

1. A rede de polímeros contém  $n_s$  cadeias por unidade de volume, uma cadeia sendo definida como um segmento de moléculas entre dois pontos (crosslinks) sucessivos.

2. O valor médio da quantidade  $\mathbf{R}^2$  de um conjunto de cadeias no estado não deformado é o mesmo para o conjunto de cadeias livres e é dado pela expressão  $\langle \mathbf{R}^2 \rangle = Nb_0^2$ .

3. Não há variação no volume durante a deformação.

4. Durante a deformação, os pontos das junções entre as cadeias movem-se como se estivessem imersos num contínuo elástico. Assim, o comprimento das componentes de cada cadeia varia na mesma proporção (deformação afim).

5. A entropia e a energia livre da rede é a soma das entropias e das energias das cadeias individuais, respectivamente.

A consideração 4 é a chave principal para toda teoria clássica, pois ela relaciona a deformação que cada cadeia sofre com a deformação macroscópica do material. Logo é justificável o fato das flutuações dos pontos das junções serem ignoradas, considerandoos fixos nas suas posições mais prováveis. A consideração 5 é conhecida como modelo fantasma, pois ignora a interação entre as cadeias.

#### 2.1 Teoria Gaussiana Clássica

Como citado anteriormente, supomos que a energia livre é de origem puramente entrópica. Portanto, tomando como partida a energia livre de Helmholtz, verificamos que

$$F_s = -k_B T \ln P_G(\mathbf{R}), \tag{2.1}$$

sendo  $k_B$  a constante de Boltzmann e T a temperatura. Da equação (1.32), a equação (2.1) torna-se

$$F_s(\mathbf{R}) = k_B T \left(\frac{3\mathbf{R}^2}{2Nb_0^2}\right) + \text{cte.}$$
(2.2)

Como estamos interessados na variação da energia do estado deformado e do não deformado, a constante da equação acima pode ser desconsiderada. Devido à forma quadrática da equação (2.2) em R, dizemos que a expressão apresenta uma notável semelhança com a lei de Hooke e portanto, os polímeros podem ser considerados como molas entrópicas com constante elástica igual a  $3k_BT/Nb_0^2$ .

Supondo que o vetor que liga as duas extremidades de uma cadeia seja dado por  $R_j^0$  e que a deformação aplicada sobre a cadeia seja escrita em função do tensor de deformação,  $\lambda_{ij}$ , temos que qualquer vetor no estado deformado pode ser escrito em função do vetor no estado não deformado e do tensor de deformação, isto é,

$$R_i = \lambda_{ij} R_j^0, \tag{2.3}$$

com *i* representando as direções principais  $x, y \in z$ . Logo, usando a representação da equação (2.3), a energia livre da cadeia deformada pode ser reescrita como

$$F_{s}(\mathbf{R}) = k_{B}T \frac{3}{2Nb_{0}^{2}} (\lambda_{ij}R_{j}^{0}\lambda_{ik}R_{k}^{0})$$
$$= \frac{3k_{B}T}{2Nb_{0}^{2}} (R_{j}^{0}\lambda_{ji}^{T}\lambda_{ik}R_{k}^{0}).$$
(2.4)

Sabendo que a energia livre da rede é a soma das energias das cadeias individuais (condição 5), calculamos a densidade de energia livre da rede no estado deformado tomando a média da energia livre por cadeia sobre suas configurações iniciais,

$$F = n_s \langle F_s(\mathbf{R}) \rangle_{P(\mathbf{R}^0)}$$
  
=  $n_s \int F_s(\mathbf{R}) P(\mathbf{R}^0) d^3 \mathbf{R}^0.$  (2.5)

O fator multiplicativo  $n_s$  é a quantidade de cadeias por unidade de volume (condição 1). Tendo em vista (2.4), a equação (2.5) é dada por

$$F = n_s \frac{3k_BT}{2Nb_0^2} \lambda_{ji}^T \lambda_{ik} \int R_j^0 R_k^0 P_G(\mathbf{R}^0) d^3 \mathbf{R}^0.$$
(2.6)

A integral, que é o valor médio da quantidade  $R_j^0 R_k^{0-2}$ , é resolvida a partir da equação (1.32) e resulta na seguinte expressão

$$\left\langle R_j^0 R_k^0 \right\rangle = \frac{1}{3} N b_0^2 \,\delta_{jk}. \tag{2.7}$$

Usando a equação (2.7), constatamos que a densidade de energia livre (eq. (2.6)) se reduz a

$$F = \frac{1}{2} n_s k_B T \lambda_{ji}^T \lambda_{ik} \,\delta_{jk}$$
  
$$= \frac{\mu}{2} \,\lambda_{ij}^T \lambda_{ij}$$
  
$$= \frac{\mu}{2} (\lambda_{xx}^2 + \lambda_{yy}^2 + \lambda_{zz}^2), \qquad (2.8)$$

 ${}^{2}\int (R_{j}^{0}\cdots R_{k}^{0})P_{g}(\mathbf{R}_{0})d^{3}\mathbf{R}_{0} = \left\langle R_{j}^{0}\cdots R_{k}^{0}\right\rangle.$ 

em que  $\mu = n_s k_B T$  e a matriz deformação,  $\lambda_{ij}$ , é diagonal. Uma outra maneira de representar a densidade de energia livre é em termos dos invariantes [2]

$$I_{1} = \lambda_{1}^{2} + \lambda_{2}^{2} + \lambda_{3}^{2},$$

$$I_{2} = (\lambda_{1}\lambda_{2})^{2} + (\lambda_{2}\lambda_{3})^{2} + (\lambda_{3}\lambda_{1})^{2},$$

$$I_{3} = \lambda_{1}^{2}\lambda_{2}^{2}\lambda_{3}^{2},$$
(2.9)

que são independentes da escolha do eixo de coordenadas. A condição de volume constante durante a deformação conduz a  $I_3 = 1$ , e conseqüentemente, os invariantes  $I_1$  e  $I_2$ podem ser considerados com duas variáveis independentes que são determinadas por três proporções de extensão. Por fim,

$$F(I_1) = \frac{\mu}{2} I_1. \tag{2.10}$$

Nesse caso, a densidade de energia livre de deformação, que é dada pela variação das energias do estado deformado e do não deformado, assume a forma

$$\Delta F(I_1) = \frac{\mu}{2}(I_1 - 3). \tag{2.11}$$

A partir da densidade de energia livre obtemos a expressão da tensão nominal<sup>3</sup> (tensão por área não deformada) para diferentes tipos de deformações. Com o intuito de verificar a validade da teoria elástica com as propriedades de materias elásticos, por meio da distribuição Gaussiana, centralizamos nosso trabalho apenas na deformação uniaxial. Embora seja limitada por apenas uma direção, esse tipo de deformação permite verificar facilmente se o modelo apresenta ou não o efeito de cadeia finita. Neste caso, temos  $\lambda_1 = \alpha e \lambda_2 = \lambda_3 = 1/\sqrt{\alpha}$ , resultando em  $I_1 = \alpha^2 + 2/\alpha$ . Pelo fato da incompressibilidade das borrachas ( $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1$ ), a tensão ao longo de duas das três direções principais são variáveis independentes. Finalmente, a densidade de energia livre de deformação, para a deformação uniaxial é

$$\Delta F(\alpha) = \frac{\mu}{2} \left( \alpha^2 + \frac{2}{\alpha} - 3 \right). \tag{2.12}$$

Tendo em vista a equação (2.12), a tensão<sup>4</sup> elástica é obtida por meio da relação  $\sigma = \partial F(\alpha)/\partial \alpha$ , ou seja,

$$\sigma(\alpha) = \mu \left( \alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right).$$
(2.13)

Para um completo entendimento da densidade de energia livre, necessitamos de uma comparação entre teorias e experimentos. Para caracterizar a densidade de energia livre

 $<sup>^{3}</sup>$ Existe também a tensão verdadeira, que é a tensão sobre a área deformada. Na teoria elástica clássica, que é limitada por pequenas deformações, a diferença entre a tensão nominal e a verdadeira não é relevante, visto que a área não varia significadamente. No entanto, a diferença entre as tensões é notável no caso de grandes deformações.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Por simplicidade, a tensão nominal será citada apenas como tensão.

experimentalmente, examinamos a relação entre força e tensão de borrachas vulcanizadas sobre alguns tipos de deformações e então, comparamos com os dados preditos pela teoria. O comportamento da densidade de energia livre de deformação e da tensão em relação a deformação (uniaxial) está explícito na figura 2.1.



Figura 2.1: (a) Gráfico da densidade de energia livre de deformação em função da deformação uniaxial  $\alpha$ . (b) Gráfico da tensão em função da deformação uniaxial  $\alpha$ . Ambos com  $\mu = 1$ .

Comparando a curva teórica (eq.(2.13)) com a curva experimental<sup>5</sup> (figura 2.2) [2], o desvio da teoria Gaussiana torna-se evidente a medida que a deformação aumenta. O comportamento de elastômeros sujeitos a pequenas deformações obedece a teoria Gaussiana, por isso não observamos o desvio da teoria. A vantagem da teoria Gaussiana (que é limitada a regiões de pequenas deformações) é a simplicidade matemática, pois o cálculo da densidade de energia livre envolve o valor médio da quantidade  $\ln P(R)$ , que não é nada trivial para distribuições não-Gaussianas. As propriedades estatísticas de cadeias longas são bastante complexas, é por esse motivo que no trabalho presente, analisaremos apenas as propriedades que podem ser convenientemente investigadas por meio de cadeias ideais. As propriedades estatísticas de tais modelos envolvem somente considerações geométricas e podem ser facilmente detalhadas. Mas, mesmo com modelos simplificados, o grau de dificuldade dependerá do limite de deformação considerado. Se deformações moderadas são

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Independente do material e da temperatura a curva da tensão em função da deformação apresenta o mesmo comportamento qualitativo, diferenciando apenas no coeficiente  $\mu = n_s k_B T$ , definido pelo comportamento na região de pequena deformação, e pelo tamanho das cadeias que compõem a rede polimérica, caracterizado pelo comportamento de crescimento da curva na região de grandes deformações.



Figura 2.2: A análise gráfica pode ser feita em três regiões distintas de deformação. A primeira é no domínio de pequenas deformações, em que a aproximação Gaussiana concorda com os dados experimentais [2]. A segunda é no domínio de deformações intermediárias. Nesse limite, a curva teórica diverge da cuva experimental devido alguns fatores que não foram considerados na teoria clássica, como flutuações nas junções, entrelaçamentos entre as cadeia, etc. A terceira região é aquela que indica a falha da teoria Gaussiana no limite de grandes deformações, evidenciando o efeito de cadeia finita.

envolvidas, verificamos que o tratamento estatístico Gaussiano é suficiente. Mas quando consideramos grandes deformações esse tratamento torna-se inadequado e um tratamento não-Gaussiano mais elaborado deve ser usado. Alguns tratamentos não-Gaussianos serão analisados nas seções subseqüentes.

### 2.2 Distribuição de Langevin

Vimos até agora que, o desenvolvimento da teoria estatística de uma rede tem sido baseada na distribuição Gaussiana, a qual assume que a distância ponta a ponta (R) é muito menor que o comprimento máximo da cadeia  $(Nb_0)$ . Por esse motivo, esse tipo de aproximação é limitada a pequenas deformações. Na seção anterior, verificamos que na região de grandes deformações, em que a cadeia é altamente extendida, o tratamento Gaussiano não é válido e uma teoria não-Gaussiana mais completa deve ser introduzida.

O tratamento estatístico não-Gaussiano de uma cadeia considera a extensibilidade finita da cadeia e conduz a uma forma mais realística da função de distribuição, que é válida para qualquer região de deformação, respeitando o efeito de cadeia finita<sup>6</sup>. O primeiro tratamento não-Gaussiano a ser analisado é o tratamento estatístico de Langevin [8].

Partindo da função de distribuição de Langevin (eq. (1.29)), obtemos a energia livre por cadeia,

$$F_s = \text{cte} + k_B T N \left[ \frac{3}{2} \left( \frac{R}{Nb_0} \right)^2 + \frac{9}{20} \left( \frac{R}{Nb_0} \right)^4 + \frac{99}{350} \left( \frac{R}{Nb_0} \right)^6 + \cdots \right].$$
(2.14)

A constante da expressão (2.14) pode ser omitida pelo simples fato dela não interferir na densidade de energia livre de deformação. Como a densidade de energia livre da rede é a soma das energias das cadeias individuais, a densidade de energia livre da rede no estado deformado, empregando a expressão (2.5), é

$$F = \mu \int \left[\frac{3N}{2} \left(\frac{R}{Nb_0}\right)^2 + \frac{9N}{20} \left(\frac{R}{Nb_0}\right)^4 + \frac{99N}{350} \left(\frac{R}{Nb_0}\right)^6 + \cdots\right] P(\mathbf{R}^0) d^3 \mathbf{R}^0, \quad (2.15)$$

com  $\mu = n_s k_B T$ . Exibindo o vetor no estado deformado em função do vetor no estado não deformado (eq. (2.3)), as integrais tornam-se os valores médios radiais. No entanto, usando a distribuição de Langevin, não é possível encontrar expressões analíticas para os valores médios. Para contornar este problema, consideramos  $R/(Nb_0) < 1$  e aproximamos a distribuição de Langevin, como segue,

$$P(R^{0}) = \left(\frac{3}{2\pi N b_{0}^{2}}\right)^{3/2} \exp\left\{-N\left[\frac{3}{2}\left(\frac{R^{0}}{N b_{0}}\right)^{2} + \frac{9}{20}\left(\frac{R^{0}}{N b_{0}}\right)^{4} + \cdots\right]\right\}$$
$$= \left(\frac{3}{2\pi N b_{0}^{2}}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{-3}{2N b_{0}^{2}}(R^{0})^{2}\right) \left[1 - \frac{9N}{20}\left(\frac{R^{0}}{N_{0}^{b}}\right)^{4} + \cdots\right]. \quad (2.16)$$

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>O efeito de cadeia finita está relacionado com o aumento acentuado da densidade de energia livre quando a deformação vai se aproximando do limite máximo de extensão da cadeia.

Logo, a energia livre assume a forma

$$F = \mu \int \left[ \frac{3}{2Nb_0^2} \lambda_{ij} \lambda_{ik} (R_j^0 R_k^0) + \frac{9}{20N^3 b_0^4} \lambda_{ki} \lambda_{kj} \lambda_{wm} \lambda_{wl} (R_i^0 R_j^0 R_m^0 R_l^0) \right] \\ + \frac{99}{350N^5 b_0^6} \lambda_{ki} \lambda_{kj} \lambda_{wl} \lambda_{wm} \lambda_{tn} \lambda_{tr} (R_i^0 R_j^0 R_l^0 R_m^0 R_n^0) + \cdots \right] \\ \times \left( \frac{3}{2\pi N b_0^2} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{3}{2N b_0^2} (\mathbf{R}^0)^2 \right) \left[ 1 - \frac{9N}{20} \left( \frac{\mathbf{R}^0}{N b_0} \right)^4 + \cdots \right] d^3 \mathbf{R}^0. \quad (2.17)$$

Por simplicidade, truncamos a série em sexta ordem em  $R/(Nb_0)$ e ficamos com

$$F = \mu \left[ \frac{3}{2Nb_0^2} \lambda_{ij} \lambda_{ik} \int R_j^0 R_k^0 P_G(\mathbf{R}^0) d^3 \mathbf{R}^0 + \frac{9}{20N^3 b_0^4} \lambda_{ki} \lambda_{kj} \lambda_{wm} \lambda_{wl} \int R_i^0 R_j^0 R_m^0 R_l^0 P_G(\mathbf{R}^0) d^3 \mathbf{R}^0 + \frac{99}{350N^5 b_0^6} \lambda_{ki} \lambda_{kj} \lambda_{wl} \lambda_{wm} \lambda_{tn} \lambda_{ir} \int R_i^0 R_j^0 R_l^0 R_m^0 R_n^0 R_r^0 P_G(\mathbf{R}^0) d^3 \mathbf{R}^0 - \frac{27}{40N^4 b_0^6} \lambda_{ij} \lambda_{ik} \int R_j^0 R_k^0 R_m^0 R_m^0 R_l^0 R_l^0 P_G(\mathbf{R}^0) d^3 \mathbf{R}^0 \right], \qquad (2.18)$$

em que  $P_G(\mathbf{R}^0)$  é a função de distribuição Gaussiana. Dessa forma, os valores médios radiais se reduzem aos valores médios gaussianos que são calculados analiticamente pelo teorema de Wick (eq.1.37 com q = 1), ou seja,

$$\left\langle R_j^0 R_k^0 \right\rangle = \frac{1}{3} N b_0^2 \delta_{jk}, \qquad (2.19)$$

$$\left\langle R_i^0 R_j^0 R_m^0 R_l^0 \right\rangle = \frac{1}{9} N^2 b_0^4 (\delta_{ij} \delta_{lm} + \delta_{il} \delta_{jm} + \delta_{im} \delta_{jl}) \tag{2.20}$$

е

$$\langle R_i^0 R_j^0 R_l^0 R_m^0 R_n^0 \rangle = \frac{1}{27} N^3 b_0^6 \left[ \delta_{ij} (\delta_{lm} \delta_{nr} + \delta_{ln} \delta_{mr} + \delta_{lr} \delta_{mn}) \right. \\ \left. + \delta_{il} (\delta_{jm} \delta_{nr} + \delta_{jn} \delta_{mr} + \delta_{jr} \delta_{mn}) \right. \\ \left. + \delta_{im} (\delta_{jl} \delta_{nr} + \delta_{jn} \delta_{lr} + \delta_{jr} \delta_{ln}) \right. \\ \left. + \delta_{in} (\delta_{jl} \delta_{mr} + \delta_{jm} \delta_{lr} + \delta_{jr} \delta_{lm}) \right. \\ \left. + \delta_{ir} (\delta_{jl} \delta_{mn} + \delta_{jm} \delta_{ln} + \delta_{jn} \delta_{lm}) \right].$$
(2.21)

Usando as equações (2.19), (2.20) e (2.21), a densidade de energia livre é reescrita como

$$F = \mu \left\{ \frac{1}{2} (\lambda_{ij} \lambda_{ij}) + \frac{1}{20N} \left[ (\lambda_{ij} \lambda_{ij})^2 + 2(\lambda_{kl} \lambda_{km} \lambda_{wm} \lambda_{wl}) \right] \right. \\ \left. + \frac{11}{1050N^2} \left[ (\lambda_{ki} \lambda_{ki})^3 + 6(\lambda_{ki} \lambda_{ki} \lambda_{wr} \lambda_{wl} \lambda_{tl} \lambda_{tr}) \right. \\ \left. + \left. 8(\lambda_{ki} \lambda_{kj} \lambda_{wm} \lambda_{wl} \lambda_{tj} \lambda_{tr}) \right] - \frac{35}{40N} (\lambda_{ij} \lambda_{ij}) \right\}.$$

$$(2.22)$$

É notável que a expressão analítica da densidade de energia livre (eq. (2.22)) depende apenas do tensor de deformação e da quantidade de monômeros (N). Considerando o tensor de deformação diagonal, temos

$$F = \mu \left[ \frac{1}{2} I_1 - \frac{35}{40N} I_1 + \frac{1}{20N} (I_1^2 - 4I_2) + \frac{11}{1050N^2} (5I_1^3 - 12I_1I_2 + 8I_3) \right].$$
(2.23)

Por meio da densidade de energia livre, podemos obter a tensão e então, comparar os gráficos da densidade de energia livre de deformação (figura 2.3) e da tensão (figura 2.4) em função da deformação com a aproximação Gaussiana. Para tal análise, consideraremos apenas a deformação uniaxial, ou seja,  $\lambda_1 = \alpha \ e \ \lambda_2 = \lambda_3 = 1/\sqrt{\alpha}$ . Desse modo, a densidade de energia livre é

$$F = \mu \left\{ \frac{1}{2} \left( \frac{2}{\alpha} + \alpha^2 \right) \right\}$$
  
+ 
$$\frac{1}{20N} \left[ \left( \frac{2}{\alpha} + \alpha^2 \right)^2 + 2 \left( \frac{2}{\alpha^2} + \alpha^4 \right) - \frac{35}{2} \left( \frac{2}{\alpha} + \alpha^2 \right) \right]$$
  
+ 
$$\frac{11}{1050N^2} \left[ \left( \frac{2}{\alpha} + \alpha^2 \right)^3 + 6 \left( \frac{2}{\alpha} + \alpha^2 \right) \left( \frac{2}{\alpha^2} + \alpha^4 \right) + 8 \left( \frac{2}{\alpha^3} + \alpha^6 \right) \right] \right\}. (2.24)$$

A figura 2.3 mostra a dependência da densidade de energia livre de deformação com a deformação. Comparamos os gráficos das densidades de energia livre de deformação considerando a série truncada em quarta e sexta ordem em  $R/(Nb_0)$  com a densidade de energia livre Gaussiana (figura 2.3a). Em seguida, visto que a aproximação em sexta ordem em  $R/(Nb_0)$  exibe melhor o efeito de cadeia finita, mantemos a ordem e variamos N, constatando que para N suficientemente grande a densidade de energia de Langevin se aproxima do caso Gaussiano (figura 2.3b).

Por fim, obtemos a expressão da tensão,

$$\sigma(\alpha, N) = \mu \left\{ \left( \alpha - \frac{1}{\alpha} \right) + \frac{1}{20N} \left[ 4 \left( \alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) \left( \frac{2}{\alpha} + \alpha^2 \right) + 8 \left( \alpha^3 - \frac{1}{\alpha^3} \right) - 35 \left( \alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) \right] + \frac{11}{1050N^2} \left[ 6 \left( \alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) \left( \frac{2}{\alpha} + \alpha^2 \right)^2 + 36 \left( -\frac{2}{\alpha^4} + \alpha^2 + \alpha^5 \right) + 48 \left( \alpha^5 - \frac{1}{\alpha^4} \right) \right] \right\}$$

$$(2.25)$$

e comparamos graficamente (figura 2.4) seu comportamento com a deformação. Podemos verificar que a tensão recupera o caso Gaussiano para N suficientemente grande (figura



Figura 2.3: Gráficos da densidade de energia livre de deformação em função da deformação uniaxial  $\alpha$ . (a) Duas ordens de aproximação em  $R/(Nb_0)$ , com N fixo e  $\mu = 1$ . (b) Aproximação de sexta ordem em  $R/(Nb_0)$  para três valores de N, com  $\mu = 1$ .

2.4b). A vantagem da estatística de Langevin sobre a Gaussiana é o efeito de cadeia finita. No entanto, na figura 2.4a nota-se a fraca convergência da série quando consideramos grandes deformações e por isso, seria necessário considerar infinitos termos, o que conduziria a dificuldades matemáticas. Além do que, os valores médios não são calculados analiticamente e o valor da quantidade  $\langle R^2 \rangle$  é diferente de  $Nb_0^2$  (valor obtido pelo modelo de cadeia livremente conectada). Uma alternativa que contorna este problema é dada pela estatística q-Gaussiana, como veremos na seção seguinte. Embora seja necessário realizar uma expansão usual mantendo o problema de convergência, os valores médios radiais são calculados analiticamentes e  $\langle R^2 \rangle$  é igual a  $Nb_0^2$ .



Figura 2.4: Gráficos da tensão em função da deformação uniaxial  $\alpha$ . (a) Duas ordens de aproximação em  $R/(Nb_0)$ , com N fixo e  $\mu = 1$ . (b) Aproximação de sexta ordem em  $R/(Nb_0)$  para três valores de N, com  $\mu = 1$ .

#### 2.3 Distribuição q-Gaussiana

Apuramos anteriormente que, no domínio de grandes deformações a aproximação Gaussiana não é satisfatória e que a estatística de Langevin apesar de abranger toda região de deformação apresenta dificuldades matemáticas. Portanto, é necessário o uso de uma outra aproximação para descrever quantitativamente o comportamento das propriedades estatísticas sobre grandes deformações, sem perder a simplicidade matemática da estatística Gaussiana. Foi proposto [13] então, o uso da distribuição q-Gaussiana (eq.(1.42)) apresentada por C. Tsallis [11, 12], que é uma generalização da função exponencial.

A energia livre por cadeia, de forma análoga ao caso da aproximação Gaussiana, é de origem entrópica e é dada por  $F_s = -k_B T \ln P(R)$ . Dessa forma, da equação (1.42), temos que a energia livre por cadeia é

$$F_s = -C_N - k_B T \left(\frac{3N-5}{2}\right) \ln\left(1 - \frac{\mathbf{R}^2}{N^2 b_0^2}\right), \qquad (2.26)$$

o termo  $C_N$  apresenta dependência apenas na variável N (quantidade de monômeros da cadeia). Logo, quando calculamos a variação da densidade de energia livre do estado

deformado e do não deformado esse termo desaparece, pois a tensão depende somente dos termos que apresentam dependência na variável  $\mathbf{R}$  e por isso, o termo  $C_N$  pode ser ignorado nos cálculos seguintes.

Da equação (2.5), a densidade de energia livre da rede no estado deformado é escrita como

$$F = -\mu \left(\frac{3N-5}{2}\right) \int \ln \left(1 - \frac{\mathbf{R}^2}{N^2 b_0^2}\right) P_q(\mathbf{R}_0) d^3 \mathbf{R}_0.$$

$$(2.27)$$

No entanto, a solução da integral não é nada trivial. A opção para nosso problema é efetuar um desenvolvimento em série de Taylor<sup>7</sup> da função logaritmica considerando  $R^2 < N^2 b_0^2$  (efeito de cadeia finita), ou seja,

$$F = \mu \left(\frac{3N-5}{2}\right) \int \left[\frac{\mathbf{R}^2}{N^2 b_0^2} + \frac{1}{2} \left(\frac{\mathbf{R}^2}{N^2 b_0^2}\right)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{\mathbf{R}^2}{N^2 b_0^2}\right)^3 + \cdots\right] P_q(\mathbf{R}_0) d^3 \mathbf{R}_0. \quad (2.28)$$

Como  $R_i = \lambda_{ij} R_j^0$ , temos que

$$F = \mu \left(\frac{3N-5}{2}\right) \int \left[\frac{\lambda_{ij}\lambda_{ik}R_j^0 R_k^0}{N^2 b_0^2} + \frac{\lambda_{ik}\lambda_{il}\lambda_{jm}\lambda_{jn}R_k^0 R_l^0 R_m^0 R_n^0}{2N^4 b_0^4} + \frac{\lambda_{ip}\lambda_{iq}\lambda_{jr}\lambda_{jh}\lambda_{km}\lambda_{kn}R_p^0 R_q^0 R_r^0 R_h^0 R_m^0 R_n^0}{3N^6 b_0^6} + \cdots\right] P_q(\mathbf{R}_0) d^3 \mathbf{R}_0.$$
(2.29)

Usando a definição de valor médio, a equação (2.29) nos leva a

$$F = \mu \left(\frac{3N-5}{2}\right) \left[\frac{1}{N^2 b_0^2} \lambda_{ij} \lambda_{ik} \left\langle R_j^0 R_k^0 \right\rangle_q + \frac{1}{2N^4 b_0^4} \lambda_{ik} \lambda_{il} \lambda_{jm} \lambda_{jn} \left\langle R_k^0 R_l^0 R_m^0 R_n^0 \right\rangle_q \right. \\ \left. + \frac{1}{3N^6 b_0^6} \lambda_{ip} \lambda_{iq} \lambda_{jr} \lambda_{jh} \lambda_{km} \lambda_{kn} \left\langle R_p^0 R_q^0 R_r^0 R_h^0 R_m^0 R_n^0 \right\rangle_q + \cdots \right].$$

$$(2.30)$$

O valor médio da quantidade  $R_j^0 R_k^0$  é dado na equação (2.7) e as quantidades  $\langle R_k^0 R_l^0 R_m^0 R_n^0 \rangle_q$ e  $\langle R_p^0 R_q^0 R_r^0 R_h^0 R_m^0 R_n^0 \rangle_q$  são obtidas pelo teorema de Wick generalizado (1.37), isto é,

$$\left\langle R_{k}^{0}R_{l}^{0}R_{m}^{0}R_{n}^{0}\right\rangle_{q} = \frac{N^{3}b_{0}^{4}}{3(3N+2)}\left[\delta_{kl}\delta_{mn} + \delta_{km}\delta_{ln} + \delta_{kn}\delta_{lm}\right]$$
 (2.31)

е

$$\left\langle R_{p}^{0}R_{q}^{0}R_{r}^{0}R_{h}^{0}R_{m}^{0}R_{n}^{0}\right\rangle_{q} = \frac{N^{5}b_{0}^{6}}{3(3N+2)(3N+4)} \\ \times \left[\delta_{pq}(\delta_{rh}\delta_{mn}+\delta_{rm}\delta_{hn}+\delta_{rn}\delta_{hm})\right. \\ + \left.\delta_{pr}(\delta_{qh}\delta_{mn}+\delta_{qm}\delta_{hn}+\delta_{qn}\delta_{hm})\right. \\ + \left.\delta_{ph}(\delta_{qr}\delta_{mn}+\delta_{qm}\delta_{rn}+\delta_{qn}\delta_{rm})\right. \\ + \left.\delta_{pm}(\delta_{qr}\delta_{hn}+\delta_{qh}\delta_{rn}+\delta_{qm}\delta_{rh})\right. \\ + \left.\delta_{pn}(\delta_{qr}\delta_{hm}+\delta_{qh}\delta_{rm}+\delta_{qm}\delta_{rh})\right].$$
(2.32)

 $^{7}\ln(1-x) = -x - \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{3} - \cdots$ , para x < 1.

A partir desses resultados, a densidade de energia livre (eq.(2.30)) é reescrita como

$$F = \mu \left(\frac{3N-5}{2}\right) \left[\frac{1}{3N}(\lambda_{ij}\lambda_{ik}) + \frac{1}{6N(3N+2)}(\lambda_{ik}\lambda_{ik}\lambda_{jm}\lambda_{jm} + 2\lambda_{ik}\lambda_{il}\lambda_{jk}\lambda_{jl}) + \frac{1}{9N(3N+2)(3N+4)}((\lambda_{ip}\lambda_{ip}\lambda_{jr}\lambda_{jr}\lambda_{km}\lambda_{km} + 6\lambda_{ip}\lambda_{ip}\lambda_{jm}\lambda_{jm}\lambda_{km}\lambda_{kn} + 8\lambda_{ip}\lambda_{im}\lambda_{jp}\lambda_{jn}\lambda_{km}\lambda_{kn})) + \cdots \right].$$

$$(2.33)$$

Podemos verificar que a expressão para a densidade de energia livre depende somente da variável N e do tensor de deformação. Analogamente a energia livre para a estatística Gaussiana, consideramos o tensor de deformação diagonal ( $\lambda = \text{diag}(\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3)$ ) e representamos a densidade de energia livre em relação aos três principais eixos de deformação,

$$F = \frac{\mu}{2} \left( 1 - \frac{5}{3N} \right) \left\{ \left( \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \right) + \frac{1}{6N(1 + \frac{2}{3N})} \left[ \left( \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \right)^2 + 2\left( \lambda_1^4 + \lambda_2^4 + \lambda_3^4 \right) \right] + \frac{1}{27N^2 \left( 1 + \frac{2}{3N} \right) \left( 1 + \frac{4}{3N} \right)} \left[ \left( \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \right)^3 + 6\left( \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \right) \left( \lambda_1^4 + \lambda_2^4 + \lambda_3^4 \right) + 8\left( \lambda_1^6 + \lambda_2^6 + \lambda_3^6 \right) \right] + \cdots \right\}.$$
 (2.34)

Um procedimento que pode ser adotado para truncarmos a série é considerarmos termos em ordem 1/N, de forma que, até segunda ordem ficamos com

$$F(I_1, I_2, I_3) = \frac{\mu}{2} \left[ \left( 1 - \frac{5}{3N} \right) I_1 + \frac{1}{6N} \left( 1 - \frac{7}{3N} \right) (3I_1^2 - 4I_2) + \frac{1}{27N^2} (15I_1^3 - 36I_1I_2 + 24I_3) \right].$$
(2.35)

Por fim, a expressão (2.35) retrata a densidade de energia livre elástica. Como a densidade de energia livre elástica de deformação é dada pela diferença de energias do estado deformado e do não deformado, temos que

$$\Delta F(I_1, I_2, I_3) = F(I_1, I_2, I_3) - F(3, 3, 1).$$
(2.36)

Na seção seguinte, vamos usar o resultado anterior para dois tipos de deformações, a deformação uniaxial e o cisalhamento simples.

#### 2.3.1 Deformação Uniaxial

Nesse tipo de deformação, uma das três direções principais é aumentada numa proporção de  $\alpha$  e, conseqüentemente, as outras duas são reduzidas respeitando a condição de

volume constante (incompressibilidade do material), resultanto em  $\lambda_1 = \alpha$  e  $\lambda_2 = \lambda_3 = 1/\sqrt{\alpha}$ . Os invariantes correspondentes à deformação uniaxial são

$$I_1 = \frac{2}{\alpha} + \alpha^2$$

$$I_2 = \frac{1}{\alpha^2} + 2\alpha$$

$$I_3 = 1.$$
(2.37)

Nosso primeiro passo é escrever a expressão da densidade de energia livre (eq.(2.35)) em termos da deformação  $\alpha$  mantendo N fixo e, então, verificar a convergência da série. Da equação (2.37), temos



Figura 2.5: Gráficos da densidade de energia livre elástica de deformação em função da deformação uniaxial. (a) Três ordens de aproximações em 1/N, com N = 25 e  $\mu = 1$ . (b) Aproximação de segunda ordem em 1/N, com  $\mu = 1$ .

$$F = \frac{\mu}{2} \left\{ \left( 1 - \frac{5}{3N} \right) \left( \frac{2}{\alpha} + \alpha^2 \right) + \frac{1}{6N} \left( 1 - \frac{7}{3N} \right) \left[ 3 \left( \frac{2}{\alpha} + \alpha^2 \right)^2 - 4 \left( \frac{1}{\alpha^2} + 2\alpha \right) \right] + \frac{1}{27N^2} \left[ 15 \left( \frac{2}{\alpha} + \alpha^2 \right)^3 - 36 \left( \frac{2}{\alpha} + \alpha^2 \right) \left( \frac{1}{\alpha^2} + 2\alpha \right) + 24 \right] \right\}.$$
 (2.38)

A dependência da densidade de energia livre elástica de deformação (eq.(2.36)), para a deformação uniaxial, em relação à deformação está ilustrada da figura 2.5. Com a análise gráfica, constatamos que a aproximação q-Gaussiana é destinada ao melhoramento da curva teórica no regime de grandes deformações. A convergência da série da equação (2.35) é testada usando aproximações de ordens segunda, primeira e zero em 1/N, com N = 25 (figura 2.5a). Nota-se que a aproximação de ordem zero concorda com a curva Gaussiana. Ainda que para um entendimento estatístico completo seja necessário o uso da série infinita, podemos verificar o efeito de cadeia finita, no regime de grandes deformações, quando truncamos a série em segunda ordem em 1/N. Considerando então, a aproximação



Figura 2.6: Gráficos da tensão em função da deformação uniaxial  $\alpha$ . (a) Três ordens de aproximação em 1/N, com N fixo e  $\mu = 1$ . (b) Aproximação de segunda ordem em 1/N para três valores de N, com  $\mu = 1$ .

da série até segunda ordem em 1/N, podemos verificar o comportamento da densidade de energia livre elástica de deformação quando variamos a quantidade N, veja figura 2.5b. Assumimos três valores para N (N = 50, N = 100 e N = 500) e comparamos com a curva Gaussiana. Vale lembrar que quanto maior a quantidade de monômeros (N) maior é a aproximação da curva q-Gaussiana com a Gaussiana e que quanto menor a quantidade de monômeros, maior é o desvio em relação à curva Gaussiana. Isso significa que quando observamos pequenas deformações da rede que contém uma quantidade razoavelmente grande de monômeros, o efeito de cadeia finita não é evidente e a distribuição q-Gaussiana recupera a Gaussiana no limite de N muito grande. Tomando a derivada da energia livre (eq. (2.38)) em relação à deformação  $\alpha$ , obtemos a tensão, isto é,

$$\sigma(\alpha, N) = \frac{\mu}{2} \left[ \left( 1 - \frac{5}{3N} \right) \left( \frac{2}{\alpha} + \alpha^2 \right) + \frac{1}{6N} \left( 1 - \frac{7}{3N} \right) \left( 4 + \frac{32}{\alpha^3} + 12\alpha^3 \right) + \frac{1}{27N^2} \left( \frac{-144}{\alpha^4} + 54\alpha^2 + 90\alpha^5 \right) \right].$$
(2.39)

De tal forma, podemos examinar a relação entre tensão e deformação por meio de três



Figura 2.7: Gráficos de Mooney-Rivlin para a deformação uniaxial, considerando a aproximação de segunda ordem em  $1/N \in \mu = 1$ .

gráficos. Primeiramente, analisamos as aproximações das ordens segunda, primeira e zero em 1/N, mantendo N fixo (figura 2.6a). Visto que a aproximação de segunda ordem em 1/N ressalta o efeito de cadeia finita, mantemos a segunda ordem fixa e comparamos o comportamento da tensão para três valores distintos de N, N = 50, N = 100 e N = 500 (figura 2.6b). Em ambos os casos, constatamos que no limite de N grande a tensão q-Gaussiana recupera a Gaussiana. Para finalizar, apresentamos o gráfico de Mooney-Rivlin (figura 2.7),  $\sigma/(\alpha - \alpha^{-2}) \times \alpha^{-1}$ , o qual ressalta que o desvio maior da teoria q-Gaussiana com a Gaussiana é no limite de grandes deformações.

#### 2.3.2 Cisalhamento Simples

Cisalhamento simples é um tipo de deformação que quando aplicada num cubo, por exemplo, as faces laterais desse cubo são transformadas de tal modo que o cubo assume a forma de um paralelepípedo, como na figura 2.8. A quantidade de cisalhamento é medida pela tangente do ângulo  $\varphi$ , que forma entre a normal e o plano inclinado. Como consideramos o volume constante durante a deformação, os três eixos principais de deformação podem ser expressos em termos da deformação  $\alpha$ , isto é,  $\lambda_1 = \alpha$ ,  $\lambda_2 = 1$  e  $\lambda_3 = 1/\alpha$ . A quantidade de cisalhamento também pode ser medida em termos da deformação principal  $\alpha$ , da seguinte forma,

$$\gamma = \operatorname{tg} \varphi = \alpha - \frac{1}{\alpha}.$$

A densidade de energia livre (eq.(2.35)) em termos da deformação  $\alpha$ , para o cisalhamento



Figura 2.8: Cisalhamento simples

simples é

$$F(\alpha, N) = \frac{\mu}{2} \left\{ \left( 1 - \frac{5}{3N} \right) \left( 1 + \alpha^2 + \frac{1}{\alpha^2} \right) + \frac{1}{6N} \left( 1 - \frac{7}{3N} \right) \left[ \left( 1 + \alpha^2 + \frac{1}{\alpha^2} \right)^2 + 2 \left( 1 + \alpha^4 + \frac{1}{\alpha^4} \right) \right] + \frac{1}{27N^2} \left[ \left( 1 + \alpha^2 + \frac{1}{\alpha^2} \right)^3 + 6 \left( 1 + \alpha^2 + \frac{1}{\alpha^2} \right) \left( 1 + \alpha^4 + \frac{1}{\alpha^4} \right) + 8 \left( 1 + \alpha^6 + \frac{1}{\alpha^6} \right) \right] + \cdots \right\}.$$

$$(2.40)$$

A dependência da densidade de energia livre em relação a deformação está explícita



Figura 2.9: Gráficos da densidade de energia livre elástica de deformação em função da deformação  $\alpha$ , para o cisalhamento simples, usando aproximação de segunda ordem em 1/N, com  $\mu = 1$ .

na figura 2.9. Consideramos apenas a aproximação de segunda ordem em 1/N, pois já verificamos na deformação uniaxial que essa aproximação exibe melhor o efeito de cadeia finita. Assim, verificamos, mais uma vez, que no limite de N suficientemente grande recuperamos a forma Gaussiana. Uma maneira simples de obter a expressão da tensão é partindo da energia de deformação (ou trabalho de deformação) por unidade de volume. No caso do cisalhamento simples, o único trabalho realizado é o que é feito pela tensão de cisalhamento  $t_{xy}$  (figura 2.8), por isso, para um aumento equivalente a  $d\gamma$  na tensão, temos

$$dF = t_{xy} d\gamma, \tag{2.41}$$

sendo que  $t_{xy}$  é a tensão verdadeira. Como estamos analisando a tensão nominal, usamos a seguinte relação:

$$t_{xy} = \sigma \frac{d\alpha}{d\gamma} \tag{2.42}$$

e, então, obtemos a expressão para a tensão

$$\sigma(\alpha, N) = \mu \left\{ \left(1 - \frac{5}{3N}\right) \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^3}\right) + \frac{1}{3N} \left(1 - \frac{7}{3N}\right) \left[ \left(1 + \alpha^2 + \frac{1}{\alpha^2}\right) \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^3}\right) + 2 \left(\alpha^3 - \frac{1}{\alpha^5}\right) \right] + \frac{1}{9N^2} \left[ \left(1 + \alpha^2 + \frac{1}{\alpha^2}\right)^2 \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^3}\right) + 4 \left(1 + \alpha^2 + \frac{1}{\alpha^2}\right) \left(\alpha^3 - \frac{1}{\alpha^5}\right) + 2 \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^3}\right) \left(1 + \alpha^4 + \frac{1}{\alpha^4}\right) + 8 \left(\alpha^5 - \frac{1}{\alpha^7}\right) \right] \right\}.$$
(2.43)

Na figura 2.10, notamos novamente o efeito de cadeia finita quando consideramos um



Figura 2.10: Gráficos da tensão de cisalhamento em função da deformação  $\alpha$ , com aproximação de segunda ordem em 1/N, para três valores de  $N \in \mu = 1$ .

valor não muito grande de N e que para N suficientemente grande recuperamos o caso Gaussiano. Apesar do comportamento da tensão de cisalhamento ser similar ao comportamento da tensão uniaxial, as duas deformações são completamente diferentes.

A vantagem da estatística q-Gaussiana quando se usa o desenvolvimento em série da função logaritmica, como na expressão (2.24), é a simplicidade matemática. No entanto, quando  $R/Nb_0 > 1/2$  a convergência da série não é satisfatória e mais termos deveriam ser considerados. Nesse caso, a complexidade aumenta, pois teríamos que calcular momentos de ordens superiores. Devido às dificuldades matemáticas encontradas nos vários modelos sugeridos, teorias fenomenológicas têm sido desenvolvidas com o intuito de descrever comportamentos elásticos na região de grandes deformações. No apêndice B encontramos alguns modelos fenomenológicos. No entanto, nenhum modelo fenomenológico já proposto na literatura, apresenta uma fundamentação microscópica.

Portanto, em busca de um modelo microscópico válido para qualquer região de deformação e para qualquer tipo de deformação, no capítulo seguinte apresentaremos um novo desenvolvimento em série para contornar a fraca convergência da série desenvolvida nessa seção. Assim, obteremos uma expressão analítica para a energia livre e, conseqüentemente, uma expressão da tensão em função da deformação válida para toda região de deformação.

### Capítulo 3

# Uma Expansão Generalizada na Elasticidade das Borrachas

No capítulo 2, verificamos que quando estamos interessados em descrever o estado de deformação de materiais elásticos para diferentes tipos de deformações em qualquer região de deformação, devemos ir além da teoria Gaussiana clássica. Assim, muito modelos têm sido propostos fundamentados em distribuições não-Gaussianas que ressaltam o efeito de cadeia finita. O problema principal desses modelos é a dificuldade matemática encontrada quando se quer calcular, por exemplo, a densidade de energia livre da rede.

Vimos anteriormente, que o modelo q-Gaussiano descreve as propriedades estatísticas na região de grandes deformações quando é feito um desenvolvimento em série de Taylor da energia livre por cadeia considerando  $R/Nb_0 < 1$ . No entanto, sabemos que a série não apresenta convergência satisfatória na região de  $R/Nb_0 > 1/2$ . Portanto, nesse trabalho, sugerimos um novo desenvolvimento em série de Taylor, para a energia livre por cadeia, que contorna a fraca convergência. A convergência da série é testada, comprovando ser satisfatória. Esse desenvolvimento apresenta uma melhor descrição dos dados teóricos com os dados experimentais na região de grandes deformações, assinalando o efeito de cadeia finita. Como estamos interessados em descrever o comportamento experimental em toda região de deformação, interpolamos nossa expressão da densidade de energia livre com a teoria de Mooney-Rivlin [2], para ajustar a curva teórica com a experimental. A introdução deste termo é necessária, visto que na região de deformações intermediárias o desvio se dá pelo fato da omissão de alguns fatores, como flutuações nas junções, entrelaçamentos entre as cadeias, etc, e não pelo efeito de cadeia finita.

### 3.1 Expansão Generalizada

Como nosso objetivo é encontrar uma expressão analítica para a densidade de energia livre e a partir dela descrever propriedades elásticas na região de grandes deformações, partiremos da expressão da densidade de energia livre (eq.(2.5)) demonstrada no capítulo 2, ou seja,

$$F = n_s \int F_s(\mathbf{R}) P(\mathbf{R_0}) d^3 \mathbf{R_0},$$

com  $F_s(\mathbf{R})$  sendo a densidade de energia de uma cadeia no estado deformado. O ponto de partida para nossa aproximação é considerar que os pontos das junções entre as cadeias movem-se com a deformação como se estivessem imersos em um meio elástico contínuo. Assim, o comprimento das componentes de cada cadeia varia na mesma proporção das dimensões correspondentes ao corpo macroscópico. É o que chamamos de deformação afim. Nesse caso, podemos representar o vetor como  $R_i = \lambda_{ij} R_j^0$ , em que  $\lambda_{ij}$  é a matriz deformação. Admitindo  $\lambda_{ij}$  diagonal,  $R^2$ , em coordenadas esféricas, pode ser escrito como

$$R^2 = \left(\lambda_1^2 \operatorname{sen}^2 \theta \cos^2 \phi + \lambda_2^2 \operatorname{sen}^2 \theta \operatorname{sen}^2 \phi + \lambda_3^2 \cos^2 \theta\right) R_0^2$$

Utilizando a notação simplificada

$$\lambda^{2}(\theta,\phi) = \left(\lambda_{1}^{2} \operatorname{sen}^{2} \theta \cos^{2} \phi + \lambda_{2}^{2} \operatorname{sen}^{2} \theta \operatorname{sen}^{2} \phi + \lambda_{3}^{2} \cos^{2} \theta\right)$$

temos

$$R^2 = \lambda^2(\theta, \phi) R_0^2. \tag{3.1}$$

Dessa maneira, apresentamos a densidade de energia livre na forma

$$F = n_s \int R_0^2 dR_0 \int F_s(\lambda^2(\theta, \phi), R_0^2) P(\mathbf{R}_0) d\Omega.$$
(3.2)

No entanto, quando consideramos a distribuição exata a integral não é trivial. Por isso, sugerimos um desenvolvimento em série de Taylor da função  $F_s(\lambda^2(\theta, \phi), R_0^2)$  exata em

torno dos valores médios  $\langle \lambda^2 \rangle$  <br/>e $\langle R_0^2 \rangle,$ como segue,

$$\begin{aligned} F_{s}(\lambda^{2}, R_{0}^{2}) &= F_{s}\left(\left\langle\lambda^{2}\right\rangle, \left\langle R_{0}^{2}\right\rangle\right) + \frac{\partial F_{s}}{\partial\lambda^{2}} \bigg|_{\substack{R_{0}^{2} = \left\langle R_{0}^{2}\right\rangle \\ \lambda^{2} = \left\langle\lambda^{2}\right\rangle}} \left(\lambda^{2} - \left\langle\lambda^{2}\right\rangle\right) \\ &+ \frac{\partial F_{s}}{\partial R_{0}^{2}} \bigg|_{\substack{R_{0}^{2} = \left\langle R_{0}^{2}\right\rangle \\ \lambda^{2} = \left\langle\lambda^{2}\right\rangle}} \left(R_{0}^{2} - \left\langle R_{0}^{2}\right\rangle\right) + \frac{1}{2} \frac{\partial^{2} F_{s}}{\partial\left(\lambda^{2}\right)^{2}} \bigg|_{\substack{R_{0}^{2} = \left\langle R_{0}^{2}\right\rangle \\ \lambda^{2} = \left\langle\lambda^{2}\right\rangle}} \left(\lambda^{2} - \left\langle\lambda^{2}\right\rangle\right)^{2} \\ &+ \frac{1}{2} \frac{\partial^{2} F_{s}}{\partial\left(R_{0}^{2}\right)^{2}} \bigg|_{\substack{R_{0}^{2} = \left\langle R_{0}^{2}\right\rangle \\ \lambda^{2} = \left\langle\lambda^{2}\right\rangle}} \left(R_{0}^{2} - \left\langle R_{0}^{2}\right\rangle\right)^{2} \\ &+ \frac{\partial^{2} F_{s}}{\partial\lambda^{2} \partial R_{0}^{2}} \bigg|_{\substack{R_{0}^{2} = \left\langle R_{0}^{2}\right\rangle \\ \lambda^{2} = \left\langle\lambda^{2}\right\rangle}} \left(\lambda^{2} - \left\langle\lambda^{2}\right\rangle\right) \left(R_{0}^{2} - \left\langle R_{0}^{2}\right\rangle\right) \\ &+ \frac{1}{3!} \frac{\partial^{3} F_{s}}{\partial\left(\lambda^{2}\right)^{3}} \bigg|_{\substack{R_{0}^{2} = \left\langle R_{0}^{2}\right\rangle \\ \lambda^{2} = \left\langle\lambda^{2}\right\rangle}} \left(\lambda^{2} - \left\langle\lambda^{2}\right\rangle\right)^{3} + \frac{1}{3!} \frac{\partial^{3} F_{s}}{\partial\left(R_{0}^{2}\right)^{3}} \bigg|_{\substack{R_{0}^{2} = \left\langle R_{0}^{2}\right\rangle \\ \lambda^{2} = \left\langle\lambda^{2}\right\rangle}} \\ &+ \frac{1}{2} \frac{\partial^{3} F_{s}}{\partial\left(\lambda^{2}\right)^{2} \partial R_{0}^{2}} \bigg|_{\substack{R_{0}^{2} = \left\langle R_{0}^{2}\right\rangle \\ \lambda^{2} = \left\langle\lambda^{2}\right\rangle}} \left(\lambda^{2} - \left\langle\lambda^{2}\right\rangle\right)^{2} \left(R_{0}^{2} - \left\langle R_{0}^{2}\right\rangle\right) \\ &+ \frac{1}{2} \frac{\partial^{3} F_{s}}{\partial\left(\lambda^{2}\right)^{2} \partial R_{0}^{2}} \bigg|_{\substack{R_{0}^{2} = \left\langle R_{0}^{2}\right\rangle \\ \lambda^{2} = \left\langle\lambda^{2}\right\rangle}} \left(\lambda^{2} - \left\langle\lambda^{2}\right\rangle\right) \left(R_{0}^{2} - \left\langle R_{0}^{2}\right\rangle\right)^{2} + \cdots, \end{aligned}$$
(3.3)

em que, por simplicidade, omitimos a dependência de  $F_s \operatorname{com} \lambda^2 e R_0^2$   $(F_s \equiv F_s(\lambda^2, R_0^2))$ . Da equação (3.3), a densidade de energia livre pode ser reescrita como

$$F = n_{s} \left[ F_{s}(\langle \lambda^{2} \rangle, \langle R_{0}^{2} \rangle) + \frac{\partial F_{s}}{\partial \lambda^{2}} \right|_{\substack{R_{0}^{2} = \langle R_{0}^{2} \rangle \\ \lambda^{2} = \langle \lambda^{2} \rangle}} \left\langle (\lambda^{2} - \langle \lambda^{2} \rangle) \right\rangle + \frac{\partial F_{s}}{\partial R_{0}^{2}} \right|_{\substack{R_{0}^{2} = \langle R_{0}^{2} \rangle \\ \lambda^{2} = \langle \lambda^{2} \rangle}} \left\langle (R_{0}^{2} - \langle R_{0}^{2} \rangle) \right\rangle + \frac{1}{2} \frac{\partial^{2} F_{s}}{\partial (\lambda^{2})^{2}} \right|_{\substack{R_{0}^{2} = \langle R_{0}^{2} \rangle \\ \lambda^{2} = \langle \lambda^{2} \rangle}} \left\langle (\lambda^{2} - \langle \lambda^{2} \rangle)^{2} \right\rangle + \frac{1}{2} \frac{\partial^{2} F_{s}}{\partial (R_{0}^{2})^{2}} \right|_{\substack{R_{0}^{2} = \langle R_{0}^{2} \rangle \\ \lambda^{2} = \langle \lambda^{2} \rangle}} \left\langle (R_{0}^{2} - \langle R_{0}^{2} \rangle)^{2} \right\rangle + \frac{\partial^{2} F_{s}}{\partial \lambda^{2} \partial R_{0}^{2}} \right|_{\substack{R_{0}^{2} = \langle R_{0}^{2} \rangle \\ \lambda^{2} = \langle \lambda^{2} \rangle}} \left\langle (\lambda^{2} - \langle \lambda^{2} \rangle)^{3} \right\rangle + \frac{1}{3!} \frac{\partial^{3} F_{s}}{\partial (\lambda^{2})^{3}} \right|_{\substack{R_{0}^{2} = \langle R_{0}^{2} \rangle \\ \lambda^{2} = \langle \lambda^{2} \rangle}} \left\langle (\lambda^{2} - \langle \lambda^{2} \rangle)^{3} \right\rangle + \cdots \right],$$

$$(3.4)$$

com

$$\left\langle \left(R_0^2 - \left\langle R_0^2 \right\rangle\right)^j \right\rangle = 4\pi \int R_0^2 \left(R_0^2 - \left\langle R_0^2 \right\rangle\right)^j P(R_0) dR_0 \tag{3.5}$$

е

$$\left\langle \left(\lambda^2 - \left\langle \lambda^2 \right\rangle\right)^i \right\rangle = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \left(\lambda^2 - \left\langle \lambda^2 \right\rangle\right)^i \operatorname{sen}\theta \ d\theta \ d\phi.$$
(3.6)

Dessa forma, a densidade de energia livre da rede pode ser representada em termos da série

$$F = n_s \sum_{i,j} C_{ij} \left\langle (\lambda^2 - \left\langle \lambda^2 \right\rangle)^i \right\rangle \left\langle (R_0^2 - \left\langle R_0^2 \right\rangle)^j \right\rangle, \qquad (3.7)$$

desde que

$$C_{ij} = \frac{1}{i!j!} \frac{\partial^i}{\partial (\lambda^2)^i} \frac{\partial^j F_s(\lambda^2, R_0^2)}{\partial (R_0^2)^j} \bigg|_{\substack{R_0^2 = \langle R_0^2 \rangle \\ \lambda^2 = \langle \lambda^2 \rangle}}.$$
(3.8)

### 3.2 Teste de Convergência

Nesta seção, vamos mostrar que este procedimento de expansão leva a uma série rapidamente convergente, de modo que podemos considerar apenas alguns termos da série para descrever de uma maneira satisfatória toda região de deformação. Para isso, usaremos a distribuição generalizada de Fixmann and Alben introduzida por Erman e Mark [4],

$$P(\mathbf{R}) = P_0 \exp\left[-\frac{3\mathbf{R}^2}{2Nb_0^2} - \beta \left(\mathbf{R}^2\right)^{\xi}\right],\tag{3.9}$$

em que  $P_0$  é a constante de normalização,  $\beta$  e  $\xi$  são parâmetros ajustáveis. Nós escolhemos essa distribuição por sua simplicidade e facilidade em obter resultados numéricos exatos. Para essa função de distribuição (eq. (3.9)), a energia livre por cadeia no estado deformado, em coordenadas esféricas, é

$$F_s(\lambda^2, R_0^2) = k_B T \left( \frac{3\lambda^2 R_0^2}{2Nb_0^2} + \beta (\lambda^2 R_0^2)^{\xi} \right), \qquad (3.10)$$

em que omitimos a constante que surge do fator de normalização. A densidade de energia livre da rede assume a forma

$$F = \mu \int \left(\frac{3\lambda^2 R_0^2}{2Nb_0^2} + \beta(\lambda^2 R_0^2)^{\xi}\right) P(\mathbf{R}_0) d^3 \mathbf{R}_0, \qquad (3.11)$$

com  $\mu = n_s k_B T$ . Para verificar a validade do modelo proposto aplicamos a deformação uniaxial. Nesse tipo de deformação temos  $\lambda_1 = \alpha \ e \ \lambda_2 = \lambda_3 = 1/\sqrt{\alpha} \ e$  a expressão para a densidade de energia livre em termos dos principais eixos de deformação fica

$$F = \mu \int \left( \frac{3 \left( \alpha \, \operatorname{sen}^2 \theta \, \cos^2 \phi + 1/\alpha \, \operatorname{sen}^2 \theta \, \operatorname{sen}^2 \phi + 1/\alpha \, \cos^2 \theta \right) R_0^2}{2N b_0^2} + \beta \left( \left( \lambda_1^2 \, \operatorname{sen}^2 \theta \, \cos^2 \phi + \lambda_2^2 \, \operatorname{sen}^2 \theta \, \operatorname{sen}^2 \phi + \lambda_3^2 \, \cos^2 \theta \right) R_0^2 \right)^{\xi} \right) P(\mathbf{R}_0) d^3 \mathbf{R}_0.$$
(3.12)

A integral é feita numericamente considerando N = 50,  $\beta = 0.01$  e  $\xi = 3.2$ . O comportamento da energia livre em função da deformação  $\alpha$  é comparada com a energia livre da rede quando usamos vários tipos de aproximações para a energia livre representada na forma da equação (3.7). Consideramos a série até termos em que i + j = 0, 2 e 3 (figura 3.1a), depois até termos com  $i \in j$  até 0, 2 e 3 (figura 3.1b), em seguida comparamos com o resultado numérico exato. Analisando a figura 3.1, verificamos claramente a convergência



Figura 3.1: Gráficos da densidade de energia livre elástica de deformação em função da deformação uniaxial, com  $\mu = 1$ . (a) A série com os termos i + j = 0, 2 e 3 comparada com a solução numérica exata. (b) A série com os termos i e j até 0, 2 e 3, comparada a solução numérica exata.

satisfatória quando poucos termos da série são considerados. É importante dizer que, para valores diferentes dos parâmetros N,  $\beta \in \xi$ , nós obtemos resultados similares ao apresentado.

### 3.3 Aplicação no Modelo de Cadeia Livremente Conectada

Visto que a série apresenta convergência satisfatória, partiremos da função de distribuição obtida pelo modelo de cadeia livremente conectada, constituída por N monômeros de comprimento  $b_0$  e com todas as direções tendo a mesma probabilidade,

$$P(\mathbf{R}, N) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \ e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \left(\frac{\operatorname{sen}(kb_0)}{kb_0}\right)^N.$$
(3.13)

Da distribuição (3.13), os valores médios da parte radial são calculados analiticamente pela função característica,

$$c(k) = \left[\frac{\operatorname{sen}(Nb_0)}{(kb_0)}\right]^N, \qquad (3.14)$$

isto é,

$$\langle R^{2m} \rangle = \lim_{k \to 0} (-1)^m (2m+1) \partial_k^{2m} c(k).$$
 (3.15)

Assim, os valores médios da parte radial são

Os resultados dos valores médios radiais são usados para obter as quantidades  $\langle (R_0^2 - \langle R_0^2 \rangle)^j \rangle$ . Por exemplo,

$$\langle R_0^2 - \langle R_0^2 \rangle \rangle = 0,$$

$$\langle (R_0^2 - \langle R_0^2 \rangle)^2 \rangle = -N^2 b_0^4 + \frac{N b_0^4}{3} (-2 + 5N),$$

$$\langle (R_0^2 - \langle R_0^2 \rangle)^3 \rangle = 2N^3 b_0^6 - N^2 b_0^6 (-2 + 5N) + \frac{1}{9} N b_0^6 (16 - 42N + 35N^2),$$

$$\langle (R_0^2 - \langle R_0^2 \rangle)^4 \rangle = -3N^4 b_0^8 + 2N^3 b_0^8 (-2 + 5N) - \frac{4N^2 b_0^8}{9} (16 - 42N + 35N^2)$$

$$+ \frac{N b_0^8}{15} (-144 + 404N - 420N^2 + 175N^3),$$

$$\vdots \qquad (3.16)$$

Na parte angular temos

$$\begin{aligned} \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta d\phi &= 1, \\ \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \lambda^2 \sin\theta d\theta d\phi &= \frac{\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2}{3} = \frac{I_1}{3}, \\ \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \lambda^4 \sin\theta d\theta d\phi &= \frac{1}{15} \left[ 3(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2) + (\lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_1^2 \lambda_3^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2) \right] \\ &= \frac{1}{15} (3I_1^2 - 4I_2^2), \end{aligned}$$

$$\frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \lambda^6 \sin\theta d\theta d\phi = \frac{1}{35} \left[ 2(\lambda_1^6 + \lambda_2^6 + \lambda_3^6) + 3(\lambda_1^4 + \lambda_2^4 + \lambda_3^4)(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2) + 2\lambda_1^2 \lambda_2^2 \lambda_3^2 \right]$$
$$= \frac{1}{35} (5I_1^3 - 12I_1I_2 + 8I_3),$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \lambda^6 \sin\theta d\theta d\phi &= \frac{1}{315} \left[ 15(\lambda_1^8 + \lambda_2^8 + \lambda_3^8) \right. \\ &+ 20(\lambda_1^6 + \lambda_2^6 + \lambda_3^6)(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2) + 18(\lambda_1^4 \lambda_2^4 + \lambda_1^4 \lambda_3^4 + \lambda_2^4 \lambda_3^4) \right] \\ &= \frac{1}{315} \left[ 35I_1^4 - 120I_1^2 I_2 + 48I_2^2 + 96I_1 I_3 \right], \\ &\vdots \end{aligned}$$

Igualmente como é feito na parte radial, os resultados dos valores médios da parte angular são usados para obter as quantidades  $\langle (\lambda^2 - \langle \lambda^2 \rangle)^i \rangle$ , isto é,

$$\langle \left(\lambda^{2} - \langle \lambda^{2} \rangle \right) \rangle = 0,$$

$$\langle \left(\lambda^{2} - \langle \lambda^{2} \rangle \right)^{2} \rangle = \frac{4}{45} (I_{1}^{2} - 3I_{2}),$$

$$\langle \left(\lambda^{2} - \langle \lambda^{2} \rangle \right)^{3} \rangle = \frac{8}{945} (2I_{1}^{3} - 9I_{1}I_{2} + 27I_{3}),$$

$$\langle \left(\lambda^{2} - \langle \lambda^{2} \rangle \right)^{4} \rangle = \frac{16}{945} (I_{1}^{2} - I_{2})^{2},$$

$$\vdots \qquad (3.17)$$

Podemos obter também uma expressão analítica para os coeficientes  $C_{ij}$  (eq. (3.8)) usando a representação de Padè (eq.(1.31))

$$P(\mathbf{R}) = A \left( 1 - \left(\frac{\mathbf{R}}{Nb_0}\right)^2 \right)^N \exp\left[-\frac{\mathbf{R}^2}{2Nb_0^2}\right], \qquad (3.18)$$

em que A é uma constante de normalização. Isso se dá pelo fato do comportamento da distribuição de Padè ser similar ao comportamento da distribuição exata,

$$P(\mathbf{R}) = \frac{1}{2^{(N+1)}(N-2)!\pi Rb_0^2} \sum_{k=0}^{k \le \frac{1}{2}(N-\frac{R}{b_0})} (-1)^k \binom{N}{k} \left(N-2k-\frac{R}{b_0}\right)^{N-2}.$$
 (3.19)

Portanto, podemos usar os coeficientes de Padè com o valor médio da quantidade  $R^2$  obtida com a distribuição exata, ou seja,  $\langle R^2 \rangle = N b_0^2$ . Dessa forma,

$$C_{00} = \mu \left[ \frac{I_1}{6} - N \ln \left( 1 - \frac{I_1}{3N} \right) \right],$$

$$C_{02} = \frac{\mu I_1^2}{18N^3 b_0^4} \left( 1 - \frac{I_1}{3N} \right)^{-2},$$

$$C_{20} = \frac{\mu}{2N} \left( 1 - \frac{I_1}{3N} \right)^{-2},$$

$$C_{22} = \frac{\mu}{2N^3 b_0^4} \left( 1 + \frac{2I_1}{3N} \right) \left( 1 - \frac{I_1}{3N} \right)^{-4},$$

$$\vdots \qquad (3.20)$$

Das expressões (3.16), (3.17) e (3.20) obtemos uma expressão analítica para a densidade de energia livre em termos dos três invariantes de deformação,  $I_1$ ,  $I_2$ , e  $I_3$ ,

$$F(I_i, N) = \mu \left[ \frac{I_1}{6} - N \ln \left( 1 - \frac{I_1}{3N} \right) + \frac{2}{45N} \frac{I_1^2 - 3I_2}{\left( 1 - \frac{I_1}{3N} \right)^2} + \frac{(N-1)}{27N^2} \frac{I_1^2}{\left( 1 - \frac{I_1}{3N} \right)^2} + \frac{4}{135} \frac{(N-1)}{N^2} \frac{(I_1^2 - 3I_2)(1 + \frac{2I_1}{3N})}{\left( 1 - \frac{I_1}{3N} \right)^4} + \cdots \right].$$
(3.21)

Por conveniência, consideramos a série até termos de i, j = 2. Note que essa expressão apresenta convergência satisfatória na região de grandes deformações e que a extensão máxima permitida é preservada até quando consideramos a série apenas com os termos  $i, j = 0, \ln[1 - I_1/(3N)]^1$ .

Com a expressão (3.21), podemos obter a tensão analítica para qualquer tipo de deformação e, então, comparar com os dados experimentais e com outros modelos moleculares já sugeridos na literatura. Para uma descrição completa, o ideal seria aplicar a expressão da tensão para vários tipos de deformações. No entanto, é muito difícil encontrar na

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Nesse caso, a expressão da densidade de energia livre de deformação é semelhante a energia livre fenomenológica sugerida por Gent [31] (Apêndice B).

literatura dados experimentais de deformações biaxial, cisalhamento, etc. Por isso, aplicamos a expressão da tensão apenas para a deformação uniaxial. Embora esse tipo de deformação seja apenas um caso simples de deformação entre todas as deformações físicas possíveis, a partir dela conseguimos verificar o efeito de cadeia finita e comparar com os dados experimentais, que são facilmente encontrados na literatura.

#### 3.3.1 Deformação Uniaxial

Na deformação uniaxial temos  $\lambda_1 = \alpha \ e \ \lambda_2 = \lambda_3 = 1/\sqrt{\alpha}$ . Em termos dos invariantes, temos

$$I_1 = \frac{2}{\alpha} + \alpha^2$$

$$I_2 = \frac{1}{\alpha^2} + 2\alpha$$

$$I_3 = 1.$$
(3.22)

Sendo a condição  $I_3 = 1$  resultado da incompressibilidade do material. Assim, a densidade de energia livre elástica para a deformação uniaxial na sua forma simplificada é

$$F = \mu \left[ \frac{1}{6} \left( \frac{2}{\alpha} + \alpha^2 \right) - N \ln \left( 1 - \frac{2 + \alpha^3}{3N\alpha} \right) + \frac{2}{5} \frac{N(-1 + \alpha^3)^2}{(2 - 3N\alpha + \alpha^3)^2} + \frac{(-1 + N)(2 + \alpha^3)^2}{3(2 - 3N\alpha + \alpha^3)^2} + \frac{4}{5} \frac{N^2 \alpha (-1 + N)(-1 + \alpha^3)^2 (4 + 3N\alpha + 2\alpha^3)}{(2 - 3N\alpha + \alpha^3)^4} + \cdots \right].$$
(3.23)

O comportamento da densidade de energia livre elástica de deformação em relação à deformação  $\alpha$  está explícito na figura 3.2. Primeiramente, mantemos a quantidade de monômeros, N, fixo e analisamos o comportamento para diferentes aproximações, considerando a soma em  $i \in j$  até 2, 3, 4 e 5 (figura 3.2a). Em seguida, figura 3.2b, mantemos  $i \in j$  até 5 e variamos a quantidade N, ambas comparadas com a energia livre Gaussiana. É claro que, quando tomamos N = 50 o comportamento da densidade de energia livre elástica de deformação se desvia completamente do comportamento Gaussiano, evidenciando o efeito de cadeia finita e para N suficientemente grande, recuperamos a Gaussiana. Além do que, podemos verificar novamente a convergência satisfatória da série.

A derivada da densidade de energia livre elástica em relação à deformação  $\alpha$  nos dá a



Figura 3.2: Gráficos da densidade de energia livre elástica de deformação em função da deformação uniaxial. (a) Quatro tipos de aproximações para a série, com N = 25 e  $\mu = 1$ . (b) Aproximação  $i \in j$  até 5 para três valores de N, com  $\mu = 1$ .

expressão analítica para a tensão,

$$\sigma(\alpha, N) = \mu \left[ \frac{(-1+\alpha^3)(2-9N\alpha+\alpha^3)}{3\alpha^2(2-3N\alpha+\alpha^3)} - \frac{12N(-1+\alpha^3)(N-3\alpha^2+2N\alpha^3)}{5(2-3N\alpha+\alpha^3)^3} - \frac{4N(-1+N)(-2+\alpha^3+\alpha^6)}{(2-3N\alpha+\alpha^3)^3} - \frac{8N^2(-1+N)(-1+\alpha^3)}{5(2-3N\alpha+\alpha^3)^5} [9N^2(\alpha^2+2\alpha^5) + 2(2+\alpha^3)(1-11\alpha^3+\alpha^6)+3N\alpha(8-7\alpha^3+8\alpha^6)] + \cdots \right]. \quad (3.24)$$

O comportamento da tensão em relação à deformação uniaxial é analisado da mesma maneira que foi feito na densidade de energia livre elástica. Primeiro, mantemos N fixo e consideramos quatro aproximações para a série (3.7), isto é,  $i \in j$  até 2, 3,  $4 \in 5$  (figura 3.3a). Logo, visto a convergência satisfatória da série para grandes deformações, mantemos a aproximação da soma em  $i \in j$  até 5 e variamos a quantidade N (figura 3.3b), verificando mais um vez que, no limite de  $N \to \infty$  recuperamos a estatística Gaussiana. Quando



Figura 3.3: Gráficos da tensão em função da deformação uniaxial . (a) Quatro tipos de aproximações para a série, com N = 25 e  $\mu = 1$ . (b) Aproximação *i* e *j* até 5 para três valores de N, com  $\mu = 1$ .

comparamos a aproximação q-Gaussiana apresentada no capítulo 2 com a aproximação desenvolvida nesse capítulo (figura 3.4), notamos um efeito de cadeia finita mais acentuado (comportamento de subida).

#### 3.3.2 Interpolação com a Teoria Fenomenológica de Mooney-Rivlin

O desvio da teoria clássica na região de grandes deformações foi corrigido introduzindo o efeito de cadeia finita. No entanto, para uma descrição elástica completa em qualquer região de deformação deveríamos considerar, por exemplo, o entrelaçamento entre as cadeias. Existem alguns modelos sugeridos na literatura [27] que consideram tal efeito, contudo, não consideram o efeito de cadeia finita. Nenhum modelo molecular consegue abrangir toda região de deformação para qualquer tipo de deformação. Por isso, para corrigir os efeitos não considerados no modelo idealizado, interpolamos nosso resultado com o segundo termo da expressão de Mooney-Rivlin (Apêndice B) válida para pequenas e médias deformações. Embora não represente nenhuma interpretação física evidente, o segundo termo descreve satisfatoriamente os dados experimentais [2] na região de defor-



Figura 3.4: Gráfico comparativo das aproximações realizadas nos capítulos 2 e 3 com a aproximação Gaussiana.  $N = 50 e \mu = 1$ .

mações intermediárias. No caso da deformação uniaxial, a expressão para a densidade de energia elástica de deformação da rede poder ser escrita como

$$\Delta F' = \Delta F + C_2 (I_2 - 3), \tag{3.25}$$

em que  $\Delta F$  é a densidade de energia livre da rede usando a aproximação presente nesse capítulo. Conseqüentemente, a tensão assume a forma

$$\sigma'(\alpha, N) = \sigma(\alpha, N) + 2C_2 \left(1 - \frac{1}{\alpha^3}\right), \qquad (3.26)$$

sendo que  $\sigma(\alpha, N)$  é dado pela equação (3.24).

Para finalizar, apresentamos então, o comportamento das aproximações com os dados experimentais (figura 3.5). Por conveniência usaremos a aproximação i, j = 3. Dessa forma, podemos verificar graficamente que a expressão para a energia livre exata interpolada com o segundo termo de Mooney-Rivlin nos leva a uma expressão analítica para a tensão em função da deformação válida para qualquer região de deformação, que descreve satisfatoriamente os dados experimentais [2].



Figura 3.5: Ajuste das aproximações com os dados experimentais. A equação (3.24) é ajustada com N = 87 e  $\mu = 0, 25$  e a equação (3.26), que nada mais é que a equação (3.24) somada com o segundo termo da energia livre de Mooney-Rivilin, é ajustada com  $N = 83, \mu = 0, 223$  e  $C_2 = 0, 087$ . A Gaussiana foi ajustada para  $\mu = 0.57$ .

### Conclusões

Nesse trabalho, mostramos alguns métodos de aproximações para correções de cadeia finita partindo da teoria elástica clássica. Visto que a teoria Gaussiana apresenta um desvio considerável dos dados experimentais na região de grandes deformações, investigamos algumas aproximações não Gaussianas. Primeiro, analisamos a aproximação da inversa de Langevin. Verificamos que o método de aproximação aplicado conduz a uma série de convergência fraca e os valores médios radiais não são calculados analiticamente, ainda mais,  $\langle R^2 \rangle \neq N b_0^2$ . Depois, consideramos a distribuição q-Gaussiana, que além de apresentar a correção de cadeia finita, recupera a teoria Gaussiana no limite  $N \to \infty$  e fornece o mesmo valor médio da quantidade  $\mathbf{R}^2$  do modelo de cadeia livremente conectada. O uso dessa distribuição conduz a uma expressão analítica para a densidade de energia livre da rede sem dificuldades matemáticas. No entanto, quando expandimos a energia livre da cadeia para  $R/(Nb_0) < 1$ , a série apresenta fraca convergência na região de  $R/(Nb_0) > 1/2$  e mais termos da série deveriam ser considerados, aumentando o grau de complexidade. È sugerido então, um novo procedimento de expansão que contorna o problema da convergência da série. Este método é aplicado para o modelo de cadeia livremente conectada, no qual os valores médios radiais são calculados analiticamente  $\langle R^2 \rangle = N b_0^2$ . Obtemos a expressão analítica da densidade de energia livre com convergência satisfatória e simplicidade matemática. Contudo, para incorporar efeitos que ocorrem entre as cadeias desprezados pela teoria clássica, interpolamos nosso resultado com a teoria fenomenológica de Mooney-Rivlin, que nos conduziu a uma concordância satisfatória com os dados experimentais para a deformação uniaxial. Estes resultados indicam que este método pode ser útil no estudo de deformações elásticas, especialmente no caso de grandes deformações ou cadeias poliméricas curtas, em que a teoria Gaussiana não conduz a resultados satisfatórios.

### Apêndice A

# Representação em Série da Função de Distribuição Exata

Vamos mostrar brevemente a obtenção da distribuição exata na representação em série a partir da representação de Fourier

$$P(\mathbf{R}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \ e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \left(\frac{\operatorname{sen}(kb_0)}{kb_0}\right)^N.$$
(A.1)

Devido a simetria esférica do problema, temos

$$P(\mathbf{R}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} e^{-iKR\cos\theta} \,\sin\theta \,\,d\theta \int_0^{\infty} k^2 \left[\frac{\sin(kb_0)}{kb_0}\right]^N dk.$$
(A.2)

Fazendo a mudança de variável  $u = -ikR\cos\theta$ , a integral em  $\theta$ , da equação (A.2), se reduz a  $2/(kR) \operatorname{sen}(kR)$ . Assim sendo,  $P(\mathbf{R})$  assume a seguinte forma

$$P(\mathbf{R}) = \frac{1}{2\pi^2 R} \int_0^\infty k \, \operatorname{sen}(kR) \left[\frac{\operatorname{sen}(kb_0)}{kb_0}\right]^N dk.$$
(A.3)

Aplicando outra mudança de variável do tipo  $\xi = kb_0$ , podemos representar a função de distribuição como

$$P(\mathbf{R}) = \frac{1}{2\pi^2 R b_0^2} \int_0^\infty \xi \, \operatorname{sen}\left(\frac{R\xi}{b_0}\right) \left[\frac{\operatorname{sen}\xi}{\xi}\right]^N d\xi.$$
(A.4)

Uma maneira simplificada de evoluir a equação (A.4) é exprimir a função seno na forma de exponeciais  $^{1}(o \text{ produto com exponenciais facilita o cálculo da integral})$  e supor

 $<sup>{}^{1}\</sup>mathrm{sen}x = \frac{e^{ix} - e^{-ix}}{2i}$ 

 $f(\xi) = \xi (\operatorname{sen} \xi / \xi)^N$ . Assim sendo,

$$P(\mathbf{R}) = \frac{1}{4\pi^2 R b_0 i} \int_0^\infty \left( e^{\frac{iR\xi}{b_0}} - e^{\frac{-iR\xi}{b_0}} \right) f(\xi) \, d\xi$$
  
$$= \frac{1}{4\pi^2 R b_0 i} \left[ \int_0^\infty e^{\frac{iR\xi}{b_0}} f(\xi) \, d\xi + \int_\infty^0 e^{\frac{-iR\xi}{b_0}} f(\xi) \, d\xi \right]$$
  
$$= \frac{1}{4\pi^2 R b_0 i} \left[ \int_0^\infty e^{\frac{iR\xi}{b_0}} f(\xi) \, d\xi + \int_{-\infty}^0 e^{\frac{iR\xi}{b_0}} f(\xi) \, d\xi \right]$$
  
$$= \frac{-i}{4\pi^2 R b_0} \int_{-\infty}^\infty \xi \, e^{\frac{iR\xi}{b_0}} \left[ \frac{\operatorname{sen}\xi}{\xi} \right]^N.$$
(A.5)

No entanto, através da representação em série

$$(\operatorname{sen}\xi)^N = \frac{e^{i\xi N}}{(2i)^N} \sum_{p=0}^N (-1)^p \begin{pmatrix} N \\ k \end{pmatrix} e^{-2i\xi p},$$

a expressão para a função de distribuição é dada por

$$P(\mathbf{R}) = \frac{-1}{2^{(N+2)}i^{(N-1)}\pi^2 b_0^2 R} \sum_{p=0}^N (-1)^p \binom{N}{k} \int_{-\infty}^\infty \frac{e^{i\left(\frac{R}{b_0} + N - 2p\right)\xi}}{\xi^{(N-1)}} d\xi.$$
(A.6)

A integral da equação acima pode ser resolvida pelo método da integração por resíduo e, de uma forma sucinta, a equação (A.6) é escrita como segue,

$$P(\mathbf{R}) = \frac{1}{2^{(N+1)}(N-2)!\pi Rb_0^2} \sum_{k=0}^{k \le \frac{1}{2}(N-\frac{R}{b_0})} (-1)^k \binom{N}{k} \left(N-2k-\frac{R}{b_0}\right)^{N-2}.$$
 (A.7)

# Apêndice B Coeficiente de Poisson

Quando se exerce uma tensão longitudinal num pedaço de material, este sofre uma deformação proporcional da tensão aplicada. No entanto, o material ao ser deformado longitudinalmente também sofre uma deformação transversal que é proporcional à deformação longitudinal. A razão entre a deformação transversal associada a uma deformação longitudinal na direção da tensão é chamada de coeficiente (ou razão) de Poisson,  $\nu$ ,

$$\nu = -\frac{\varepsilon_{trans}}{\varepsilon_{axial}},\tag{B.1}$$

em que  $\varepsilon_{trans}$  é a deformação tranversal e  $\varepsilon_{axial}$  é a deformação longitudinal. Na teoria da elasticidade de meios isotrópicos o valor de  $\nu$  varia entre -1 e 0.5. Valores maiores que 0.5 o coeficiente de Poisson não faria sentido, pois o material poderia assumir volume nulo ou volume negativo, o que não é fisicamente permitido. Para materias perfeitamente elásticos e incompressíveis no estado não deformado, sujeitos a pequenas deformações, o coeficiente de Poisson é exatamente 0.5. Isso é verificado por meio da expressão

$$\frac{\Delta V}{V} = (1 - 2\nu) \frac{\Delta L}{L},\tag{B.2}$$

em que V é o volume do material,  $\Delta V$  a variação do volume, L o comprimento original antes da deformação e  $\Delta L$  é a variação do comprimento entre o estado deformado e o não de deformado. É fácil verificar que, a partir da expressão (B.2) que quando não há variação no volume, temos  $\mu = 0.5$ 

Para exemplificar, apresentamos o coeficiente de Poisson de alguns materias, ou seja, o coeficinte do vidro é 0.33, do magnésio é 0.35, da argila é 0.30-0.45, do cobre é 0.33 e dos auxetics são negativos.

# Apêndice C

### Teorias Fenomenológicas

Para obter uma formulação mais precisa para as propriedades gerais de materiais elásticos, é necessário empregar métodos de aproximações fenomenológicas. Esses métodos são baseados puramente em razões matemáticas, ignorando conceitos estrutural e molecular. O objetivo principal de tais métodos é encontrar uma maneira mais geral ou conveniente de descrever as propriedades elásticas sem se preocupar com a explicação ou interpretação física e molecular. Os modelos fenomenológicos são motivados pela teoria molecular de elasticidade, na qual os modelos sugeridos envolvem a introdução de uma função de distribuição não Gaussiana para o vetor ponta a ponta (**R**) da rede, considerando  $P(\mathbf{R}) = 0$  se  $\mathbf{R} > \mathbf{R}_{max}$  (extensibilidade máxima permitada para a rede).

### C.1 Teoria Fenomenológica de Mooney-Rivlin

A primeira teoria fenomenológica significante foi desenvolvida por Mooney no ano de 1940 [28]. Essa teoria surgiu alguns anos antes da teoria estatística Gaussiana, assim seu desenvolvimento não apresenta nenhuma relação com a teoria Gaussiana. Seu principal objetivo era desenvolver uma teoria que descrevesse propriedades elásticas na região de grandes deformações. Na realidade, a teoria de Mooney foi desenvolvida de duas formas, a especial e a geral. Quase todas aplicações dessa teoria tem sido direcionadas para a forma especial, que é baseada nos seguintes argumentos:

1. A borracha é incompressível e isotrópica no seu estado não deformado;

2. A lei de Hooke é válida para o cisalhamento simples<sup>1</sup>.

Tendo como base essas duas considerações, Mooney com argumentos puramente matemáticos e de simetria apresentou a expressão para a densidade de energia livre

$$F = C_1(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) + C_2(1/\lambda_1^2 + 1/\lambda_2^2 + 1/\lambda_3^2 - 3),$$
(C.1)

 $<sup>^1\</sup>mathrm{A}$ teoria mais geral, é baseada numa relação arbitrária (não linear) entre tensão e deformação no cisalhamento.

em que  $C_1$  e  $C_2$  são constantes elásticas. O primeiro termo da expressão (C.1) corresponde exatamente à forma da densidade de energia livre Gaussiana, com  $C_1 = (1/2)n_s k_B T$ . Portanto, a teoria Gaussiana é um caso particular da teoria de Mooney com  $C_2 = 0$ .

Para o caso do cisalhamento simples os principais eixos de deformação são  $\lambda_1 = \alpha$ ,  $\lambda_2 = 1 \text{ e } \lambda_3 = 1/\alpha$ , e a expressão para a energia (eq. (C.1)) resulta em

$$F = (C_1 + C_2)(\alpha^2 + 1/\alpha^2 - 2) = (C_1 + C_2)\gamma^2,$$
(C.2)

sendo  $\gamma = \alpha - 1/\alpha$ . A tensão verdadeira é

$$t_{\gamma} = \frac{dF}{d\gamma} = 2(C_1 + C_2)\gamma, \qquad (C.3)$$

que corresponde a lei de Hooke com constante elástica igual a  $2(C_1 + C_2)$ .

Para a deformação uniaxial temos  $\lambda_1=\alpha,\,\lambda_2=1/\sqrt{\alpha}$ e $\lambda_3=1/\sqrt{\alpha},$ e a equação (C.1) torna-se

$$F = C_1(\alpha^2 + 2/\alpha - 3) + C_2(1/\alpha^2 + 2\alpha - 3).$$
(C.4)

Diferenciando a equação (C.4) com respeito a variável  $\alpha$ , obtemos a tensão por área não deformada, isto é

$$\sigma = 2(\alpha - 1/\alpha^2)(C_1 + C_2/\alpha).$$
(C.5)

E a tensão verdadeira t correspondente é

$$t = 2(\alpha^2 - 1/\alpha)(C_1 + C_2/\alpha).$$
(C.6)

E digo de nota, que os dados experimentais para a deformação uniaxial [2] são consistentes com a equação (C.6). Por outro lado, para deformação equi-biaxial,  $C_2$  deve ser aproximadamente zero, e assim a teoria passa a ser incosistente. Para uma descrição completa, sem inconsistências , anos depois, Rivlin apresenta uma teoria mais geral baseada na teoria de Mooney.

#### C.1.1 Formulação de Rivlin

Em 1948, Rivlin [29] baseado nas considerações de Mooney (o material é incompressível e isotrópico no estado não deformado) afirma que a densidade de energia livre deve ser simétrica com respeito aos três eixos principais de deformação  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $\lambda_3$ . Além disso, desde que a densidade de energia não varie quando dois eixos principais de deformação são trocados, correspondendo a rotação do corpo em 180°, Rivlin argumentou que a densidade de energia deveria depender apenas de séries pares de  $\lambda_i$ . As três séries pares possíveis que satifazem essas considerações são

$$I_{1} = \lambda_{1}^{2} + \lambda_{2}^{2} + \lambda_{3}^{2},$$

$$I_{2} = \lambda_{1}^{2}\lambda_{2}^{2} + \lambda_{2}^{2}\lambda_{3}^{2} + \lambda_{3}^{2}\lambda_{1}^{2}$$

$$I_{3} = \lambda_{1}^{2}\lambda_{2}^{2}\lambda_{3}^{2}.$$
(C.7)

Essas três expressões são conhecidas como invariantes de deformação.

A condição para incompressibilidade ou volume constante durante a deformação conduz a

$$I_3 = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1, \tag{C.8}$$

que possibilita uma nova representação para o invariante de deformação  $I_2$ , isto é

$$I_2 = 1/\lambda_1^2 + 1/\lambda_2^2 + 1/\lambda_3^2.$$
 (C.9)

Nesse caso, a densidade de energia livre para um material elástico isotrópico incompressível pode ser expressa como uma soma de uma série de termos, como segue,

$$F = \sum_{i=0,j=0}^{\infty} C_{ij} (I_1 - 3)^i (I_2 - 3)^j.$$
(C.10)

As quantidades  $(I_1 - 3)$  e  $(I_2 - 3)$  são escolhidas de tal modo que F vai a zero quando não há deformação  $(I_1 = I_2 = 3)$ , e pela mesma razão  $C_{00} = 0$ .

Considerando o primeiro termo sendo i = 1 e j = 0, temos

$$F = C_{10}(I_1 - 3) = C_{10}(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3),$$
(C.11)

que representa a densidade de energia Gaussiana. Mas, essa é um forma de várias outras que podem ser consideradas. Por exemplo, i = 0 e j = 1,

$$F = C_{01}(I_2 - 3) = C_{01}(1/\lambda_1^2 + 1/\lambda_2^2 + 1/\lambda_3^2 - 3),$$
(C.12)

não apresenta nenhuma aplicação física. Contudo, a combinação das equações (C.11) e (C.12) recupera a equação de Mooney (C.1), isto é,

$$F = C_{10}(I_1 - 3) + C_{01}(I_2 - 3).$$
(C.13)

Por isso, a equação de Mooney é vista como uma aproximação de primeira ordem mais geral entre  $I_1 \in I_2$ .

As tensões verdadeiras envolvem derivadas parciais da densidade de energia livre com respeito as variáveis independentes  $I_1 \in I_2$ , e são dadas pela equação [29]

$$t_i = 2\left(\lambda_i^2 \frac{\partial F}{\partial I_1} - \frac{1}{\lambda_i^2} \frac{\partial F}{\partial I_2}\right) + p, \qquad (C.14)$$

em que a p é uma constante arbitrária de deformação quando há tensão externa. Fazendo a diferença entre as três tensões verdadeiras <sup>2</sup> principais essa constante se cancela, isto é,

$$t_1 - t_2 = 2 \left(\lambda_1^2 - \lambda_2^2\right) \left[\frac{\partial F}{\partial I_1} + \lambda_3^2 \left(\frac{\partial F}{\partial I_2}\right)\right],$$
  

$$t_2 - t_3 = 2 \left(\lambda_2^2 - \lambda_3^2\right) \left[\frac{\partial F}{\partial I_1} + \lambda_1^2 \left(\frac{\partial F}{\partial I_2}\right)\right],$$
  

$$t_3 - t_1 = 2 \left(\lambda_3^2 - \lambda_1^2\right) \left[\frac{\partial F}{\partial I_1} + \lambda_2^2 \left(\frac{\partial F}{\partial I_2}\right)\right].$$
(C.15)

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>As principais tensões nominais são obtidas pela relação  $t_1 = \sigma_1/(\lambda_2\lambda_3) = \lambda_1\sigma_1$ , com expressões similares para  $t_2$  e  $t_3$ .

No caso da extensão uniaxial,  $\lambda_1 = \alpha \ e \ \lambda_2 = \lambda_3 = 1/\sqrt{\alpha}$ , nós obtemos

$$t = 2\left(\alpha^2 - \frac{1}{\alpha}\right)\left(\frac{\partial F}{\partial I_1} + \frac{1}{\alpha}\frac{\partial F}{\partial I_2}\right),\tag{C.16}$$

pois  $t_2 = t_3 = 0$ . Admitindo  $\partial F / \partial I_1 = C_1 \in \partial F / \partial I_2 = C_2$ , a equação (C.16) recupera a forma de Mooney (eq. (C.6)).

#### C.2 Formulação de Ogden

A complexibilidade da formulação da teoria fenomenológicas acima, aparece na região de grandes deformações, em que os primeiros termos em  $I_1$  e  $I_2$  na formulação de Rivlin são bastante inadequados. Na teoria fenomenológica de Mooney-Rivlin, a energia livre da rede deve conter séries pares. No entanto, essa imposição não é por motivos físicos, e sim por uma questão de representação das propriedades em termos dos invariantes de deformação  $I_1$  e  $I_2$ , ou seja por uma questão mais conveniente do que lógica.

Uma nova importante teoria fenomenológica foi sugerida por Ogden em 1972 [30], que dispensou a restrição de séries pares dos principais eixos de deformação. Ogden escreveu a energia livre para borrachas incompressíveis como uma série,

$$F = \sum_{n} \frac{\mu_n}{\alpha_n} \left( \lambda_1^{a_n} + \lambda_2^{a_n} + \lambda_2^{a_n} - 3 \right), \qquad (C.17)$$

em que  $\alpha_n$  pode assumir qualquer valor , positivo ou negativo, e não necessariamente inteiro, e  $\mu_n$  são constantes. A teoria Gaussiana é um caso especial dessa fórmula, com  $\alpha_1 = 2$ , enquanto que a equação de Mooney contém dois termos, correspondendo a  $\alpha_1 = 2$ e  $\alpha_2 = -2$ . As principais tensões t são da forma

$$t_i = \sum_n \mu_n \lambda_i^{\alpha_n} - p$$
 (*i* = 1, 2, 3), (C.18)

em que p é uma constante arbitrária de tensão. Como interesse é a diferença entre as tensão principais, a constante p não aparece, isto é

$$t_1 - t_2 = \sum_n \mu_n (\lambda_1^{\alpha_n} - \lambda_2^{\alpha_n}).$$
 (C.19)

#### C.2.1 Extensão Uniaxial

Para o caso da extensão uniaxial,  $\lambda_1 = \alpha \in \lambda_2 = \lambda_3 = 1/\sqrt{\alpha}$ , e  $t_2 = t_3 = 0$ . Da equação (C.19) a tensão é dada por

$$t_1 - t_2 = t_1 \sum_n \mu_n (\lambda_1^{\alpha_n} - \lambda_2^{-\alpha_n/2}).$$
 (C.20)

A tensão por área não deformada (tensão nominal) é

$$\sigma_1 = t_1 / \lambda_1 = \sum_n \mu_n (\lambda_1^{\alpha_n - 1} - \lambda_2^{(-\alpha_n/2) - 1}).$$
(C.21)

#### C.2.2 Extensão Equi-biaxial

Colocando  $\lambda_1 = \lambda_2^{-2} = \lambda_3^{-2}, t_2 = t_3, t_1 = 0$ , a tensão é dada por

$$t_2 - t_1 = t_2 \sum_n \mu_n (\lambda_2^{\alpha_n} - \lambda_2^{-2\alpha_n}).$$
 (C.22)

A tensão por área não deformada é

$$\sigma_2 = t_2 / \lambda_2 = \sum_n \mu_n (\lambda_2^{\alpha_n - 1} - \lambda_2^{-2\alpha_n - 1}).$$
 (C.23)

#### C.2.3 Cisalhamento Puro

Para o cisalhamento puro produzido pelas tensões pr<br/>ncipais  $t_1$  e  $t_2,$  com <br/>  $t_3=0,$ nós temos  $\lambda_3=\lambda_1^{-1},$   $\lambda_2=1,$ e por isso,

$$t_1 - t_3 = t_1 = \sum_n \mu_n (\lambda_1^{\alpha_n} - \lambda_1^{-\alpha_n})$$
 (C.24)

е

$$t_2 - t_3 = t_2 = \sum_n \mu_n (1 - \lambda_1^{-\alpha_n}).$$
 (C.25)

As tensões por área não deformada são

$$\sigma_1 = t_1 / \lambda_1 = \sum_n \mu_n (\lambda_1^{\alpha_n - 1} - \lambda_1^{-\alpha_n} - 1)$$
 (C.26)

е

$$\sigma_2 = t_2. \tag{C.27}$$

A vantagem da formulação de Ogden é a habilidade de representar os dados experimentais para todos os tipos de deformações possíveis, preferencialmente com uma quantidade relativamente pequena de termos [2].

### C.3 Teoria Fenomenológica de Gent

A condição de extensibilidade máxima permitida para a cadeia (rede) tem sido desenvolvida usando aproximações fenomenológicas. Um exemplo simples é o modelo sugerido por Gent em 1996 [31], que se aplica a materias elásticos incompressíveis e isotrópicos. A densidade de energia no modelo de Gent depende apenas do invariante de deformação  $I_1$ e de dois parâmetros microscópicos do material, ou seja

$$F = -\frac{\mu}{2}J_m \ln\left(1 - \frac{I_1 - 3}{J_m}\right),\tag{C.28}$$

em que  $\mu$  é a constante elástica e  $J_m$  é a constante de valor limite para  $I_1 - 3$ , levando em conta a extensibilidade máxima permitida para a cadeia polimérica. Quando  $J_m \to \infty$ , a equação (C.14) recupera a forma clássica,

$$F = \frac{\mu}{2}(I_1 - 3). \tag{C.29}$$

O modelo fenomenológico sugerido por Gent, tem sido comparado com modelos obtidos por argumentos moleculares usando funções de distribuições não-Gaussianas para a distância ponta a ponta. É constatado que o modelo de Gent apresenta uma aproximação quantitativa e qualitativa muito boa desses modelos [32], e que ele está altamente relacionado com a aproximação de Padè para a função inversa de Langevin, que surge de um modelo molecular não-Gaussiano. Os coeficientes do modelo de Gent são relacionados puramente com quantidades microscópicas, isto é,  $\mu = n_s k_B T$  como é usual nos modelos moleculares e  $J_m = 3(N - 1)$ . Desta forma, o modelo de Gent é simples, com predições similares a modelos moleculares e com significado microscópico bastante claro para seus coeficientes. Portanto, esse modelo é uma alternativa muito atrativa quando se deseja analisar modelos moleculares complicados para materias elásticos incompressíveis.

### **Referências Bibliográficas**

- M.Doi, S.F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*, Claredon Press, Oxford (1986).
- [2] L.R.G. Treloar, The Physics of Rubber Elasticity, Claredon Press, Oxford (1975).
- [3] A. Cohen, Rheol. Acta **30**, 270 (1991).
- [4] B. Erman, J.E. Mark, J. Chem. Phys. 89, 3314 (1988).
- [5] L. Jarecki, A.Ziabicki, Polymer **43**, 2549 (2000).
- [6] R. Everaers, J. Phys. II, 5, 1491 (1995).
- [7] G. Marckmann, E. Verron, Rubber Chemistry and technology 79, 835 (2006).
- [8] W. Kuhn, F. Grün, Kolloid-Z. **95**, 172 (1941).
- [9] M.C. Wang, E. Guth, J. Chem. Phys. **20** 1144 (1952).
- [10] L.R.G. Treloar, Trans. Faraday Soc. 50, 881 (1954).
- [11] C. Tsallis, Non-extensive Thermostatistics: Brief Reviews and Coments, Physics A 221, 227 (1995).
- [12] C. Tsallis, *Non-extensive Statistical Mechanics and Thermodynamics*, Lectures notes on Physics, Springer-Verlag (2001).
- [13] L.C. Malacarne, R.S. Mendes, E.K. Lenzi, S. Picoli jr., J.P. Dal Molin, Eur. Phys. J. E 20, 395 (2006).
- [14] K. Urayama, Journal of Polymer Science, 44, 3440 (2006).
- [15] A. Ciesielski, An Introduction to Rubber Technology, Rapra Technolog Limited (1999).
- [16] K. Memmler, *The Science of Rubber*, Reinhold, New York (1934).
- [17] E. Butkov, *Física Matemática*, LTC-Livros Técnicos e Científicos, Editora S.A, Rio de Janeiro (1988).

- [18] L. Jarecki, A. Ziabicki, Polymer **43**, 4063 (2002).
- [19] R.S. Mendes, Braz. J. Phys. **29**, 66 (1999).
- [20] B. Erman, J.E. Mark, Structures and Properties of Rubberlike Networks, Oxford University Press, Oxford (1997).
- [21] W. Kuhn, Kolloid-Z. 68, 2 (1934).
- [22] P.J. Flory, Statistical Mechanics of Chain Moleculares, Oxford University, New York (1963).
- [23] P.J. Flory, J. Rehner, J. Chem. Phys. 11, 512 (1943).
- [24] H.M. James, E. Guth, J. Chem. Phys. 11, 455 (1943).
- [25] L.R.G. Treloar, Trans. Faraday Soc. **39**, 36 (1943).
- [26] L.R.G. Treloar, Trans. Faraday Soc. **39**, 241 (1943).
- [27] M. Gottlieb, R.J. Gaylord, Macromolecules, 17, 2024 (1984).
- [28] M. Mooney, J. Appl. Phys. **11**, 582 (1940).
- [29] R.S. Rivlin, Phil. Trans. R. Soc. A **241**, 379 (1948).
- [30] R.W. Ogden, P. Chadwick, E.W. Haddon, Q.J. Mech. Appl. Math. 26, 23 (1973).
- [31] A.N. Gent, Rubber Chemistry Tecnol. **69**, 59 (1996).
- [32] C.O. Horgan, G. Saccomandi, Journal of Elasticity 68, 167 (2002).