

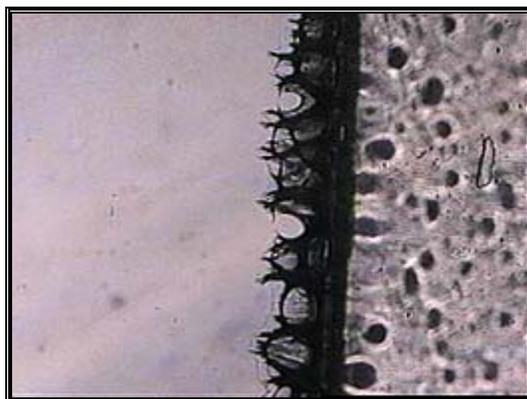


Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

**Tese de Doutorado**

*“Comportamento Dinâmico Complexo em Despelamento de Fitas Adesivas”*



*Autor: Marcelo Catanoce Gandur*

*Orientador: Prof. Dr. Fernando Galebeck*

*Co-orientador: Prof. Dr. Maurício Urban Kleinke*

Campinas, agosto de 2001.

---

## FICHA CATALOGRÁFICA

### FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA UNICAMP

G19c

Gandur, Marcelo Catanoce

Comportamento dinâmico complexo em  
despelamento de fitas adesivas / Marcelo  
Catanoce Gandur. – Campinas, SP: [s.n], 2001.

Orientador: Fernando Galembeck

Co-orientador: Maurício Urban Kleinke

Tese (doutorado) – Universidade Estadual  
de Campinas, Instituto de Química.

1. Stick-slip. 2. Caos. 3. Viscoelasticidade.  
I. Galembeck, Fernando. II. Keinke, Maurício  
Urban. III. Universidade Estadual de Campinas,  
Instituto de Química. VI. Título.

---

## BANCA EXAMINADORA

1. Prof. Adley Forti Rubira (Depto. Química, UE Maringá – PR)
2. Prof. José Carlos Sartorelli (Instituto de Física, USP)
3. Prof. Watson Loh (Instituto de Química, UNICAMP)
4. Prof. Roy Edward Bruns (Instituto de Química, UNICAMP)

**Orientador:** Prof. Fernando Galembeck (Instituto de Química, UNICAMP)

**Co-orientador:** Prof. Maurício Urban Kleinke (Instituto de Física, UNICAMP)

---

*... à minha esposa Adriana e ao meu filho Gabriel*

---

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Fernando Galembeck, pela sugestão do tema, orientação e entusiasmo constante.

Ao meu co-orientador, Prof. Maurício U. Kleinke, pela orientação e auxílio no desenvolvimento desta dissertação.

À 3M do Brasil e muito especialmente às seguintes pessoas: Marcelo L. Tambascia, Hugo Agostini, Ranjit Thakur e Antônio C. Espeleta pela oportunidade de realizar esta tese.

Aos alunos Alexandre D. M. Cavagis e Robson Groto pelo auxílio na aquisição de dados experimentais.

À Maria do Carmo e funcionários do laboratório por toda colaboração durante este período.

Aos amigos do laboratório que tive o prazer de conhecer e conviver nestes anos: André Herzog, Moita, Elizabete, Flávio Vichi, Miriam Takayasu, Carlos Leite, Cesar, Vitor, Massami, Ricardo Soares, Atílio, Jeferson, Tereza Simone e Nancy.

Aos meus Pais e irmãos, por todo carinho e amor.

---

## RESUMO

### “Comportamento Dinâmico Complexo em Despelamento de Fitas Adesivas”

**Autor:** *Marcelo Catanoce Gandur* (3M do Brasil Ltda.)

**Orientador:** *Prof. Dr. Fernando Galembeck* (Instituto de Química – UNICAMP)

**Co-orientador:** *Prof. Dr. Maurício Urban Kleinke* (Instituto de Física – UNICAMP)

**Palavras-chave:** Despelamento; stick-slip; caos, adesão; viscoelasticidade; fita adesiva.

Esta tese analisa características dinâmicas do despelamento de fitas adesivas a partir de seu rolo, particularmente o efeito denominado *stick-slip*. Algumas características típicas deste efeito são a oscilação da força de adesão e a emissão acústica geradas durante o despelamento, ambas estas indesejadas nas aplicações práticas. Os resultados apresentados neste trabalho auxiliam o estabelecimento de parâmetros de controle do efeito *stick-slip* nas fitas adesivas, o que é de interesse comercial. Em um primeiro conjunto de experimentos, mediu-se a força de despelamento de fitas adesivas em diferentes velocidades de despelamento. Em um segundo conjunto de experimentos, estudou-se a emissão acústica gerada pelo despelamento de fitas adesivas. A análise do espectro de potência obtido das séries temporais de emissão acústica revela a existência de duas regiões distintas de frequências: frequências baixas associadas ao efeito do deslocamento da fita e frequências altas associadas à ruptura de fibras do adesivo da fita (formadas em decorrência do estiramento da massa adesiva), durante o despelamento. A caracterização de distintos estágios de dinâmica de despelamento foi possível através do registro em vídeo de alguns ensaios. Pela análise das séries temporais com técnicas adequadas ao estudo de sistemas complexos (transformada de Fourier, expoentes de Lyapunov e dimensão de Grassberger-Procaccia), pode-se constatar que as oscilações provocadas pelo despelamento são de origem determinística. Estes resultados corroboram os apresentados por alguns trabalhos da literatura, os quais analisam séries temporais de corrente elétrica gerada durante o despelamento de fitas adesivas.

---

## ABSTRACT

### “Complex Dynamic Behavior in Adhesive Tape Peeling”

**Author:** *Marcelo Catanoce Gandur* (3M do Brasil Ltda.)

**Advisor:** *Prof. Dr. Fernando Galembeck* (Instituto de Química – UNICAMP)

**Co-advisor:** *Prof. Dr. Maurício Urban Kleinke* (Instituto de Física – UNICAMP)

**Keywords:** Peeling; stick-slip; chaos, adhesion; viscoelasticity; adhesive tape.

This thesis analyzes dynamic features of the peeling of an adhesive tape from the roll, particularly the so-called stick-slip effect. Some typical characteristics of this effect are the oscillations in the adhesion force and the acoustic emission during the peeling, both undesired in practical applications. The results obtained from this work help establishing control parameters in order to avoid the stick-slip in adhesive tapes, which is of commercial interest. In a first set of experiments, the unwinding force of an adhesive tape at several constant peel velocities was measured. In a second set of experiments, the acoustic emission generated by unwinding at constant peel force was studied. Power spectra analysis of the acoustic emission time series reveals the existence of two frequency domains: lower frequencies are associated with the tape displacements and higher frequencies are related to the massive rupture of adhesive fibrils (formed when the adhesive is stressed), during the peeling. Different dynamic peeling mechanisms were identified through the video recording of some experiments. Analysis of the force time series, using the Lyapunov exponent and Grassberger-Procaccia dimension, showed that the force oscillations were deterministic. The values of the Grassberger-Procaccia dimension for the two sets of experiments were similar. These results corroborate previously reported results from the literature, which were obtained using electrical current time series obtained while peeling an adhesive tape from a copper substrate.

## MARCELO CATANOCE GANDUR

Rua Dr. Sales de Oliveira, 120/43A  
13035-270 – Vila Industrial  
Campinas/SP  
Fone: (0xx19) 3272-6690 / 9794-1708

30/10/1965  
Brasileiro  
Casado  
35 anos

### Formação Acadêmica

#### ***Doutorado (1993/em andamento)***

*“Complexidade Dinâmica em Despelamento de Fitas Adesivas”*  
Orientador: Prof. Dr. Fernando Galembeck (Instituto de Química)  
Co-orientador: Prof. Dr. Maurício U. Kleinke (Instituto de Física)  
Instituto de Química  
Universidade Estadual de Campinas

#### ***Mestrado (1988/90)***

*“Cálculo do Equilíbrio Químico e de Fases com Especificação de Pressão e Entalpia em Sistemas Não-ideais”*  
Orientador: Prof. Dr. Marcelo Castier  
COPPE - Programa de Engenharia Química  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

#### ***Graduação (1983/87)***

Engenharia Química  
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

### Experiência Profissional

#### ***3M do Brasil Ltda. (Sumaré/SP)***

Supervisor de P&D (Divisões de Adesivos, Fitas, Abrasivos e Autos), desde abr/00  
Supervisor de P&D (Divisão de Adesivos), de ago/98 a mar/00  
Engenheiro de P&D (Divisão de Adesivos), de mai/92 a jul/98  
Engenheiro de Serviço Técnico (Divisão de Adesivos), de jul//91 a abr/92

#### ***UNIP - Universidade de Paulista (Campinas/SP)***

Professor Colaborador Adjunto de Físico-Química, de mar/98 a dez/99

#### ***UNITAU - Universidade de Taubaté***

Professor Colaborador Adjunto de Química Geral, de mai/91 a mai/96

***KSLA - Koninklijke/Shell Laboratorium Amsterdam (Holanda)***

Estagiário de P&D, de abr/90 a ago/90

**Apresentações e Publicações Científicas**

***Adesão e Adesivos***

- a) 3M do Brasil Ltda. - Sumaré/SP (set/97)
- b) Unicamp – Instituto de Química (out/99)

***Resistência ao Cisalhamento de Uniões Aço Zincado / Epóxi***

XIV Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica (dez/97)

***Complex Dynamic Behavior in Adhesive Tape Peeling***

- a) 3M Center, St. Paul/MN, USA (jul/97)
- b) *J. Adhesion Sci. Technol.* **11**, 11-28 (1997)
- c) 1<sup>st</sup> International Congress on Adhesion Science and Technology, Amsterdam, Holanda (out/95)

***Tecnologia de Adesivos***

3<sup>a</sup> Semana de Tecnologia em Plásticos, COTUCA / UNICAMP - Campinas/SP (mai/96)

***Complexidade em Despelamento***

18<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - Caxambu/MG (jun/95)

***Adesão de Superfícies***

Associação Brasileira de Polímeros - São Paulo/SP (mai/95)

***Equilíbrio Químico e de Fases com Especificação de Pressão e Entalpia em Sistemas Não-Ideais***

- a) Revista Brasileira de Engenharia - Caderno de Eng. Química **9**(2), 5-39 (1992)
- b) 2<sup>o</sup> Simpósio Latino Americano de Propriedades de Fluidos - Salvador/BA (out/89)

***Phase Equilibrium Calculations with Hydrates***

KSLA - Koninklijke/Shell Laboratorium Amsterdam - Holanda (ago/90)

Campinas, maio de 2001.

---

## ÍNDICE ANALÍTICO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1 OBJETIVOS.....	5
<b>2. FUNDAMENTOS .....</b>	<b>6</b>
2.1 ADESÃO E ADESIVOS.....	6
2.1.1 <i>Forças Atrativas Intermoleculares</i> .....	7
2.1.2 <i>Magnitude das Forças Atrativas Intermoleculares</i> .....	10
2.1.3 <i>Forças Repulsivas</i> .....	11
2.1.4 <i>Energia Livre e Efeitos de Interações Moleculares Coletivas</i> .....	12
2.1.5 <i>A Necessidade dos Adesivos</i> .....	13
2.1.6 <i>Mecanismos Físico-Químicos de Adesão</i> .....	13
2.1.7 <i>Classes de Adesivos</i> .....	16
2.1.8 <i>Esforços Mecânicos e a Geometria da Junta Adesiva</i> .....	18
2.1.9 <i>Ensaio de Adesão</i> .....	19
2.1.10 <i>Trabalho Ideal e Trabalho Real de Adesão</i> .....	21
2.2 VISCOELASTICIDADE.....	22
2.2.1 <i>Elasticidade Linear</i> .....	23
2.2.2 <i>Viscosidade Linear</i> .....	27
2.2.3 <i>Viscoelasticidade Linear</i> .....	28
2.2.4 <i>Modelos de Viscoelasticidade</i> .....	32
2.2.5 <i>Relação Tempo-Temperatura</i> .....	42
2.3 O EFEITO “STICK-SLIP” .....	44
2.4 MODELOS VISCOELÁSTICOS DE ADESÃO .....	46
2.4.1 <i>O Modelo de Yarusso</i> .....	46
2.4.2 <i>O Modelo de Mizumachi</i> .....	50

2.5	SISTEMAS COMPLEXOS E O CAOS DETERMINÍSTICO .....	55
2.5.1	<i>Evidências de Caos Determinístico</i> .....	57
2.5.2	<i>Evidências Experimentais de Caos</i> .....	60
2.5.3	<i>Espaço de Fases, Atratores e Atratores Estranhos</i> .....	63
2.5.4	<i>Reconstrução de Atratores</i> .....	63
2.5.5	<i>Caracterização Caótica de Séries Temporais</i> .....	66
<b>3.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>70</b>
3.1	FITAS ADESIVAS .....	71
3.2	AQUISIÇÃO DIGITAL DE SÉRIES TEMPORAIS DE DESPELAMENTO .....	73
3.2.1	<i>Séries Temporais de Força à Velocidade Constante</i> .....	73
3.2.2	<i>Séries Temporais de Emissão Acústica à Força Constante</i> .....	74
3.2.3	<i>Séries Temporais de Emissão Acústica à Velocidade Constante</i> .....	74
3.3	REGISTRO DE IMAGENS DO PROCESSO DE DESPELAMENTO .....	75
3.4	ANÁLISE CAÓTICA DAS SÉRIES TEMPORAIS .....	75
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS .....</b>	<b>77</b>
4.1	SINCRONISMO QUALITATIVO DOS REGISTROS EXPERIMENTAIS .....	77
4.1.1	<i>Velocidades Abaixo da Região de Stick-Slip</i> .....	77
4.1.2	<i>Região de Stick-Slip</i> .....	79
4.2	SÉRIES TEMPORAIS DE FORÇA DE DESPELAMENTO .....	82
4.3	SÉRIES TEMPORAIS DE EMISSÃO ACÚSTICA .....	91
4.3.1	<i>Força Constante</i> .....	91
4.3.2	<i>Velocidade Constante</i> .....	93
4.4	CARACTERIZAÇÃO CAÓTICA DAS SÉRIES TEMPORAIS .....	94
4.4.1	<i>Séries Temporais de Força de Despelamento</i> .....	94
4.4.2	<i>Séries Temporais de Emissão Acústica à Força Constante</i> .....	98
<b>5.</b>	<b>DISCUSSÃO .....</b>	<b>102</b>
5.1	CURVAS DE FORÇA DE DESPELAMENTO .....	102

---

5.2	DIMENSÕES DE CORRELAÇÃO E EXPOENTES DE LYAPUNOV .....	104
5.3	EFEITOS DO COMPRIMENTO DE FITA DESTACADA.....	105
5.3.1	<i>Parâmetros Caóticos</i> .....	106
5.3.2	<i>Stick-Slip</i> .....	109
5.3.3	<i>Amplitude dos Eventos Acústicos</i> .....	110
5.4	A ORIGEM DAS FIBRILAS NA ZONA DE DESPELAMENTO .....	112
5.5	NATUREZA DOS EVENTOS DAS SÉRIES TEMPORAIS DE EMISSÃO ACÚSTICA .....	114
5.6	O MODELO VISCOELÁSTICO DE DESPELAMENTO PROPOSTO E O COMPORTAMENTO CAÓTICO.....	118
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....</b>	<b>120</b>
6.1	CONCLUSÕES.....	120
6.2	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	122
6.2.1	<i>Refinamento da Aquisição de Dados</i> .....	122
6.2.2	<i>Aprimoramento da Análise Caótica</i> .....	123
6.2.3	<i>Desenvolvimento Matemático do Modelo Viscoelástico Caótico.</i> .....	123
<b>7.</b>	<b>APÊNDICES .....</b>	<b>124</b>
7.1	TEOREMA DE TAKENS .....	124
7.2	DIMENSÃO DE CORRELAÇÃO – MÉTODO DE GRASSBERGER-PROCACCIA .....	126
7.3	EXPOENTES DE LYAPUNOV .....	128
7.4	PUBLICAÇÃO .....	130
7.5	CONTEÚDO DO CD .....	149
<b>8.</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>150</b>

---

# Capítulo 1

## 1. Introdução

São inúmeros os processos de interesse prático e comercial que requerem o uso de adesivos. Devido a questões de produtividade e desempenho, cada vez mais os adesivos estão substituindo sistemas de fixação mecânica convencionais. Entre os diversos tipos de adesivos disponíveis, as fitas adesivas possuem características bastante atrativas, tais como a praticidade de aplicação e a rápida adesão inicial. A progressiva restrição ao uso de produtos que liberam solventes na atmosfera é outro fator que tem favorecido a escolha de fitas adesivas frente aos adesivos tradicionais.

Freqüentemente, torna-se necessário avaliar o desempenho da adesão proporcionada pelo adesivo utilizado. Um dos métodos mais comuns para este fim é o teste de despelamento, especialmente no caso das fitas adesivas. O teste de despelamento baseia-se na medida da força necessária para se remover um trecho de fita adesiva de um determinado substrato, sendo geralmente expressa em termos de força por unidade de comprimento (a largura da fita adesiva). A força de despelamento é função não apenas de propriedades adesivas interfaciais, mas também de fatores como a capacidade de dissipação de energia de todo o conjunto que constitui a junta adesiva [1].

Sabe-se que durante o despelamento de uma fita adesiva a partir de um substrato, seu adesivo (constituído basicamente por polímeros termoplásticos e resinas) pode apresentar diferentes estágios de comportamento viscoelástico [1-6], a uma dada temperatura. Em velocidades de despelamento baixas, o adesivo comporta-se como um líquido altamente viscoso. Em velocidades intermediárias, o adesivo responde como uma massa borrachosa. Se a velocidade for suficientemente elevada, o adesivo comporta-se como um sólido vítreo. Por esta razão, a falha tende a ser coesiva (ruptura da camada adesiva) em velocidades baixas, e interfacial quando a velocidade é maior. Na transição de um estágio de comportamento

viscoelástico para outro, a força de adesão apresenta uma dinâmica periódica ou, em algumas situações, uma dinâmica complexa. A Figura 1.1 apresenta dois registros típicos deste efeito reportados na literatura.

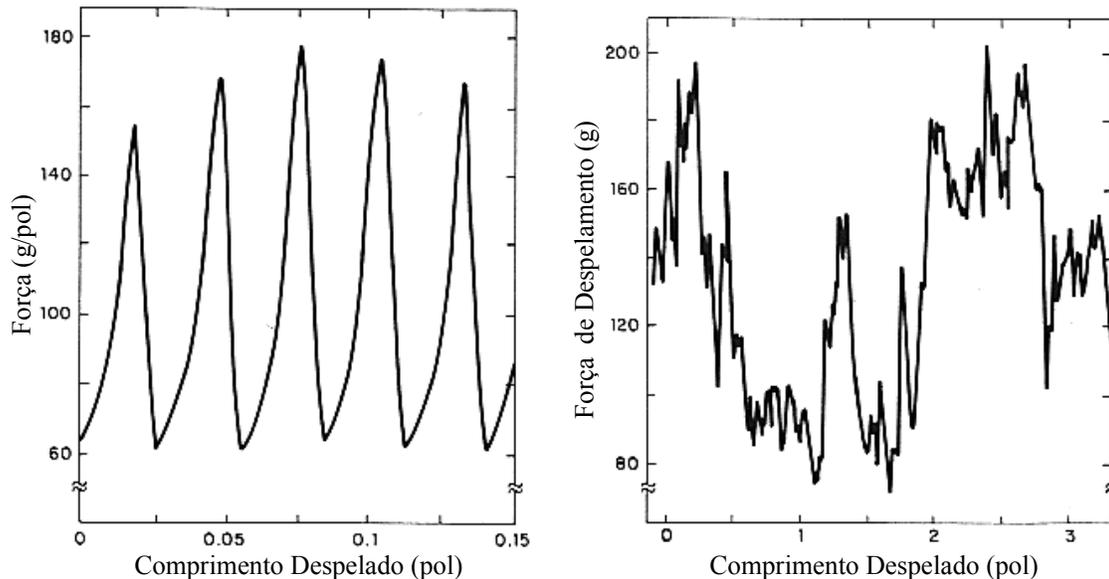


Figura 1.1 – Curvas típicas de força de despelamento à velocidade constante de tração reportadas por Wu [7]. O primeiro gráfico ilustra uma região de comportamento periódico e o segundo uma região de dinâmica complexa.

Nos ciclos observados nas curvas acima, o aumento da força de despelamento está associado ao acúmulo de energia (fornecida pelo tracionamento) na junta adesiva. A partir de uma energia crítica acumulada, ocorre a ruptura da junta adesiva (com dissipação de energia), acompanhada por uma queda abrupta da força de despelamento. Este comportamento cíclico é conhecido como efeito *stick-slip*.

O efeito *stick-slip* pode ser observado em vários sistemas. Uma imagem interessante que revela a naturalidade deste processo é a apresentada por Bak [8], na Figura 1.2. A imagem mostra um cachorro que reluta ao ser puxado pelo seu dono por uma corda elástica, ao longo de uma superfície irregular.

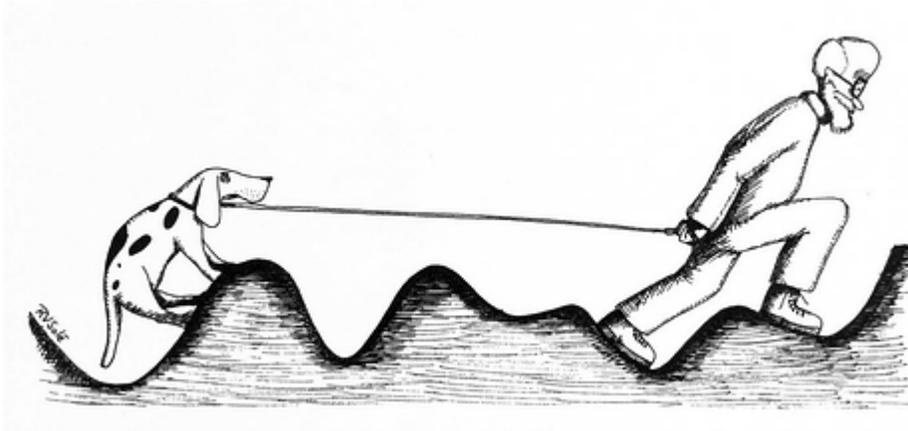


Figura 1.2 – Cachorro sendo puxado por uma corda elástica. Intermitentemente, o cachorro salta de uma rampa para a outra [8].

Algumas características típicas do efeito *stick-slip*, como a emissão acústica e a própria oscilação da força de adesão, podem afetar negativamente o emprego de fitas adesivas. Por exemplo, um pico da força de adesão durante o desprendimento pode causar a ruptura da própria fita, o que seria bastante problemático em aplicações industriais automáticas de fitas adesivas. A emissão acústica, por sua vez, pode gerar uma considerável poluição sonora no ambiente de trabalho. Este é o caso de sistemas de empacotamento industrial que operam com fitas adesivas a velocidades de desprendimento elevadas. A emissão acústica de fitas adesivas também é um problema nas fraldas descartáveis utilizadas em bebês. O ruído gerado pelo destacamento das fitas de fixação das fraldas geralmente acorda bruscamente os bebês. Por estas razões, fitas adesivas que não apresentam o *stick-slip* são apresentadas ao mercado como produtos de qualidade diferenciada.

A literatura disponível sobre desprendimento de fitas adesivas é bastante diversificada. Alguns autores concentram suas análises em como a força de desprendimento varia com a composição do adesivo [1, 2, 4, 6, 9], com a espessura do adesivo [6, 10] e com o ângulo de desprendimento [11]. Os efeitos de temperatura e velocidade (ou tempo), correlacionados em curvas-mestres (de acordo com a teoria WLF - M. L. Williams, R. F. Landel e J. D. Ferry [12]) são apresentados em vários artigos [5, 13-16].

Diversos autores mencionam o efeito *stick-slip* durante a discussão do despelamento, entretanto, poucos são os trabalhos onde a origem do efeito é explorada deterministicamente. Em alguns casos [7, 10, 17], este efeito foi relacionado a *não-uniformidades* das amostras devido a defeitos randômicos gerados durante a produção da fita adesiva. Visto que fitas de camada adesiva bastante homogênea também apresentam o *stick-slip*, e que estas mesmas fitas apresentam regiões de dinâmica de despelamento estável, a hipótese de que mecanismos determinísticos devem governar todos os estágios de dinâmica de despelamento pareceu-nos bem mais plausível do que a hipótese de eventos randômicos. De fato, esta questão foi o que motivou-nos a elaborar esta tese.

Utilizando técnicas adequadas ao estudo de sistemas complexos, este trabalho busca evidenciar a partir de registros de séries temporais de força e emissão acústica de despelamento de fitas adesivas o caráter determinístico destas respostas. Registros de vídeo dos ensaios de despelamento também são utilizados para a caracterização dos estágios dinâmicos apresentados pelos sistemas em estudo. Como resultado, espera-se que o conhecimento adquirido nesta tese possa contribuir para um melhor controle do efeito *stick-slip*.

O emprego de técnicas de análise da teoria do caos em sistemas de despelamento de fitas adesivas foi objeto de estudo em alguns trabalhos da literatura. Dickinson *et al.* [18, 19] estudaram as flutuações de corrente elétrica obtidas durante o despelamento de uma fita adesiva a partir de um substrato de cobre. A corrente elétrica é produzida devido à separação de cargas que ocorre durante o destacamento do adesivo da superfície metálica [20]. As flutuações de corrente estão, desta maneira, intimamente relacionadas aos eventos micromecânicos do despelamento. A análise das séries temporais utilizando técnicas de caracterização caótica, tais como a análise dimensional de Grassberger-Procaccia e a determinação dos expoentes de Lyapunov, revelou a origem determinística destas flutuações. Medidas mais recentes de corrente por Scudiero *et al.* [21, 22], com um aumento considerável da relação sinal/ruído, forneceram evidências ainda mais convincentes do

caráter determinístico destas respostas. Entretanto, as velocidades de despelamento empregadas nos trabalhos mencionados acima estiveram abaixo das necessárias para a ocorrência do efeito *stick-slip*, diferenciando-os substancialmente do que foi feito nesta tese.

A análise de emissão acústica é uma técnica pouco utilizada no estudo dinâmico de sistemas poliméricos, embora esta medida seja uma fonte de informações bastante rica sobre a ocorrência de microeventos dinâmicos do sistema. Exemplos do uso da análise de emissão acústica em sistemas poliméricos são encontrados em estudos recentes sobre compatibilidade de blendas [23], sobre a adesão em plásticos metalizados [24] e sobre a adesão de fibras em matrizes de resinas em compósitos [25].

Uma característica típica dos fenômenos de adesão é a sua abordagem multidisciplinar. O entendimento de fenômenos químicos, reológicos e mecânicos são essenciais no estudo de sistemas adesivos. Nesta tese, estes fundamentos são apresentados no Capítulo 2. No Capítulo 3 são descritos os materiais e métodos empregados na elaboração da tese. As imagens dos ensaios, as séries temporais de força e emissão acústica de despelamento e suas respectivas análises caóticas são apresentadas no Capítulo 4. Observações decorrentes dos experimentos são discutidas no Capítulo 5. As conclusões e sugestões para futuros trabalhos encontram-se no Capítulo 6. Nos Apêndices encontram-se detalhes dos procedimentos da caracterização caótica de séries temporais, uma reprodução do artigo publicado em 1997 com resultados parciais deste trabalho e informações sobre o conteúdo do CD que acompanha esta tese.

## **1.1 Objetivos**

O objetivo desta tese é analisar o efeito *stick-slip* observado no despelamento de fitas adesivas, buscando identificar em que condições experimentais estas fitas apresentam um comportamento caótico determinístico. Esta caracterização visa estabelecer parâmetros para o controle do efeito *stick-slip* em fitas adesivas, produzidas para diferentes aplicações de interesse industrial.

---

# Capítulo 2

## 2. Fundamentos

### 2.1 Adesão e Adesivos

O entendimento do fenômeno de adesão entre dois corpos (ou substratos) requer conhecimentos sobre a natureza química dos seus constituintes, a reologia do meio, a geometria de contato e as propriedades físico-químicas das superfícies. Trata-se de um tópico altamente interdisciplinar, o que freqüentemente provoca interpretações diferentes de um mesmo fenômeno por autores de áreas distintas [26]. O próprio termo *adesão* pode assumir significados distintos. Forças intermoleculares atuantes em uma interface causam o fenômeno da *adesão*. Por outro lado, o termo *adesão* também é empregado como referência à energia necessária para se romper uma junta adesiva. Ou seja, o primeiro significado refere-se a um fenômeno interfacial, enquanto o segundo está ligado à dissipação de energia ao longo de todo um volume da junta adesiva, quando esta é solicitada em um esforço de separação.

Os materiais denominados *adesivos* são aqueles que promovem a *adesão* entre dois substratos, pela ação de forças intermoleculares. Portanto, *adesão* é o fenômeno interfacial ou a energia de separação de dois substratos, enquanto *adesivo* é o material que promove a união entre os mesmos [27].

Esta seção aborda as forças intermoleculares responsáveis pelo fenômeno da adesão, os mecanismos de adesão em uma junta adesiva e alguns aspectos da tecnologia de adesivos. O conhecimento destes conceitos constitui a base para o entendimento da dinâmica de ruptura uma junta adesiva.

### 2.1.1 Forças Atrativas Intermoleculares

As forças atrativas responsáveis pelo fenômeno físico-químico da adesão são as forças fundamentais da natureza que unem átomos para formarem moléculas, e moléculas para formarem líquidos ou sólidos [28]. Estas forças, quando atuam entre dois substratos, permitem a adesão de ambos. Os adesivos são utilizados como um elo entre os substratos, que se ancora em cada substrato em função das forças intermoleculares.

#### 2.1.1.1 Forças Eletrostáticas

Forças eletrostáticas surgem da interação entre átomos ou moléculas carregados eletricamente por cargas de sinais opostos. Trata-se de uma das maiores forças de interação entre átomos e moléculas (com exceção das ligações covalentes), com energia de ruptura típica da ordem de 100 kcal/mol. A energia potencial da interação resultante de forças eletrostáticas é dada por

$$\Phi^{EI} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon r} \quad \text{Equação 2.1}$$

onde  $q_j$  representa a carga dos átomos ou moléculas,  $\epsilon$  é a constante dielétrica do meio e  $r$  a distância que separa os átomos ou moléculas.

#### 2.1.1.2 Forças de van der Waals

Uma das primeiras tentativas de descrição de gases não-ideais foi dada pela equação de van der Waals, definida por

$$\left( P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - bn) = nRT \quad \text{Equação 2.2}$$

onde  $a$  e  $b$  são constantes que descrevem as interações entre átomos ou moléculas, não consideradas pela equação dos gases ideais. Estas interações que provocam o desvio da lei dos gases ideais são denominadas *forças de van der Waals*, as quais são as seguintes:

#### a) Interações Dipolo-Dipolo

A eletronegatividade diferenciada dos átomos que constituem uma molécula pode fazer com que esta apresente cargas virtuais (dipolo) em função de uma distribuição não uniforme dos elétrons. A energia potencial de interação entre dois dipolos pode ser obtida por

$$\Phi^P = \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3} (2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos[\phi_1 - \phi_2]) \quad \text{Equação 2.3}$$

onde  $\mu_i$  são os momentos dipolares das moléculas  $i$ ,  $r$  é a distância que separa os centros dos dipolos e  $\theta_i$  e  $\phi_i$  são os ângulos de orientação entre os dipolos.

#### b) Interações Dipolo-Dipolo Induzido

Moléculas com distribuição uniforme da nuvem eletrônica podem ser polarizadas por dipolos, o que define um dipolo induzido. A energia potencial das interações dipolo-dipolo induzido é dada por

$$\Phi^I = - \frac{\mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1}{r^6} \quad \text{Equação 2.4}$$

onde  $\alpha$  é a polarizabilidade molecular, e as demais variáveis são as mesmas das equações anteriores.

## c) Forças de Dispersão (ou de London)

Trata-se da força de adesão mais comum, encontrada em praticamente todos os materiais. Surge da formação de dipolos instantâneos, provocando a formação de dipolos induzidos instantâneos, quando átomos ou moléculas com distribuição de cargas uniforme se aproximam. É responsável, por exemplo, pela coesão molecular de polímeros não-polares como o polietileno, SBR, borracha natural e borracha butílica. A energia potencial da interação resultante de forças de dispersão entre átomos ou moléculas similares é dada por:

$$\Phi^D = -\frac{3}{4} \left( \frac{\alpha_1^2 C_1}{r^6} \right) \approx -\frac{3}{4} \left( \frac{\alpha_1^2 I_1}{r^6} \right) \quad \text{Equação 2.5}$$

e para átomos ou moléculas dissimilares:

$$\Phi_{12}^D = -\frac{3}{4} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r_{12}^6} \left( \frac{2C_1 C_2}{C_1 + C_2} \right) \approx -\frac{3}{4} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r_{12}^6} \left( \frac{2I_1 I_2}{I_1 + I_2} \right) \quad \text{Equação 2.6}$$

onde  $C_i$  são constantes moleculares que podem ser aproximadas por  $I_i$ , os potenciais de ionização dos átomos ou moléculas.

### 2.1.1.3 Interações por Pontes de Hidrogênio

Um caso particular das interações dipolo-dipolo é o das interações de dipolos que contêm o hidrogênio ligado a elementos eletronegativos como o F, O, N e Cl. A energia de interação destas ligações pode variar de 2 a 10 kcal/mol, energia esta bem maior que as obtidas por interações de van der Waals. O tamanho bastante pequeno do átomo de hidrogênio é o fator que diferencia as interações por pontes de hidrogênio das interações dipolo-dipolo normais. As distâncias intermoleculares de interações por pontes de hidrogênio são de cerca de 2 a 3 Å, ao passo que nas interações dipolo-dipolo normais esta distância gira em torno de 3,5 a 4,5 Å. Estas interações são muito importantes em adesão, visto a presença bastante comum de hidroxilas em superfícies.

#### **2.1.1.4 Interações por Compartilhamento de Pares de Elétrons**

##### **a) Ligações Covalentes**

São as ligações formadas pelo compartilhamento de elétrons das camadas externas dos átomos que constituem uma molécula. Os seis elementos multi-valentes que se associam predominantemente através de ligações covalentes são o C, N, O, Si, P e S. A quantidade de ligações covalentes em uma molécula está diretamente relacionada à flexibilidade da mesma. Em termos de adesão, trata-se da interação de maior energia entre duas superfícies.

##### **b) Interações Ácido-Base**

Interações do tipo doador-receptor como as interações ácido-base podem ocorrer na interface entre substratos, resultando em adesão. As interações ácido-base tornaram-se bastante populares recentemente para descrever fenômenos de adesão [28, 29]. De acordo com alguns autores [30], as interações que sempre atuam em uma interface são as resultantes das forças de dispersão, seguidas das interações ácido-base, quanto à frequência de ocorrência.

#### **2.1.2 Magnitude das Forças Atrativas Intermoleculares**

A amplitude e a faixa de alcance das forças apresentadas na seção anterior estão representadas graficamente na Figura 2.1. Pode-se observar que as ligações covalentes e iônicas proporcionam as maiores energias de interação intermolecular. Por outro lado, observa-se também que as interações proporcionadas pelas forças de van der Waals são as de maior alcance.

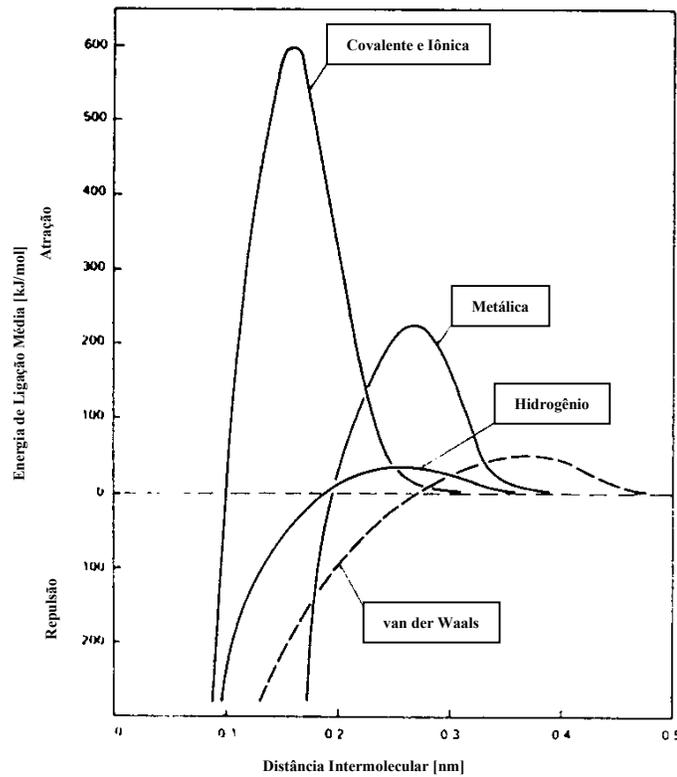


Figura 2.1 – Amplitude e alcance das forças de interação interatômicas e intermoleculares [30].

### 2.1.3 Forças Repulsivas

A Figura 2.1 indica que existe um limite de distância de atuação das forças atrativas, visto que com o decréscimo da distância interatômica ou intermolecular, surge uma região de repulsão. O limite é governado pela aproximação das nuvens eletrônicas dos átomos ou moléculas. Forças repulsivas desta natureza são de menor alcance que as forças de interação eletrostáticas, covalentes ou de van der Waals. O balanço das forças atrativas e repulsivas entre átomos e moléculas é dado pela equação de Lennard-Jones

$$\Phi^{L-J} = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}$$

Equação 2.7

onde  $A$  representa o balanço das interações atrativas e  $B$  as interações repulsivas. Uma representação do balanço de forças descrito pela equação de Lennard-Jones é a Figura 2.2.

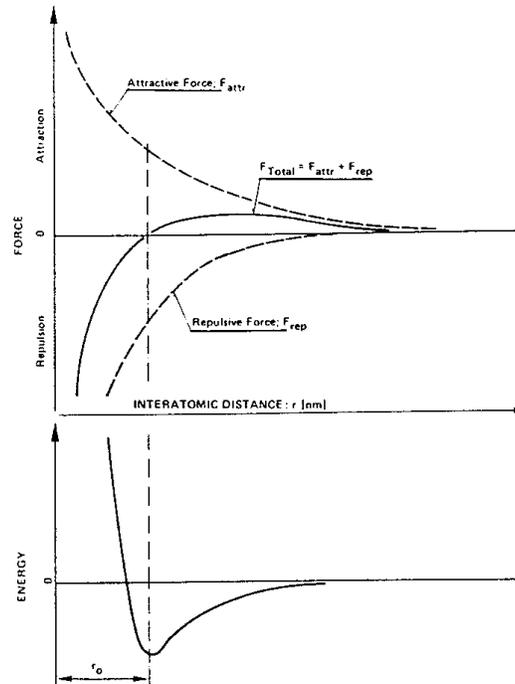


Figura 2.2 – Representação gráfica do balanço entre interações atrativas e repulsivas entre átomos ou moléculas [30], pela equação de Lennard-Jones.

#### 2.1.4 Energia Livre e Efeitos de Interações Moleculares Coletivas

As forças intermoleculares mencionadas nas seções anteriores dizem respeito a mecanismos de interação entre pares de moléculas isoladas. Todavia, sabe-se que efeitos de interações moleculares coletivas em um meio podem gerar resultados inesperados, tomando-se como referência interações intermoleculares de pares isolados neste meio. Termodinamicamente, este comportamento pode ser compreendido observando-se a redução da energia livre destes sistemas. Este efeito pode ser observado em alguns cristais iônicos nos quais, observando-se isoladamente as interações de pares de mesma carga, prevalecem as forças repulsivas; porém, termodinamicamente, o estado cristalino e o balanço de interações de longo alcance entre cargas opostas reduzem a energia livre do sistema,

estabilizando-o. Outro exemplo dos efeitos de interações coletivas é apresentado por De Gennes [31] no estudo de separação de fases em soluções poliméricas de polioxietileno em água.

### **2.1.5 A Necessidade dos Adesivos**

Face ao exposto acima, somos tentados a concluir que todos os materiais exibem auto-adesão natural entre si. Desta forma, poderíamos nos perguntar: Qual a necessidade dos adesivos em superfícies sólidas, onde forças de interação intermoleculares podem ser previstas? A resposta a esta questão está relacionada à distância necessária para a atuação das forças de interação. Qualquer superfície sólida possui rugosidades que impedem a aproximação intermolecular ideal para a auto-adesão; por exemplo: espelhos metálicos possuem rugosidades da ordem de 50 nm ou menos, ao passo que as forças de van der Waals (as forças intermoleculares de maior alcance) são efetivas em distâncias da ordem de apenas 1 nm.

Assim, justifica-se a necessidade dos adesivos, os quais são materiais que possuem mobilidade molecular suficiente para proporcionar o contato íntimo com as superfícies de uma junta adesiva, permitindo a atuação das forças de interação intermoleculares.

Exceções a esta regra são as superfícies cuja viscosidade é suficientemente baixa para que sofram deformação plástica, eliminando assim a rugosidade superficial. Filmes poliméricos muito finos também apresentam propriedades auto-adesivas, isto em função da reduzida espessura que permite a fácil acomodação do filme sobre superfícies.

### **2.1.6 Mecanismos Físico-Químicos de Adesão**

Além das forças de atração intermoleculares mencionadas acima, mecanismos físico-químicos contribuem para o desenvolvimento da adesão entre dois substratos.

### 2.1.6.1 Tensão Superficial e Adesão Capilar

Seja  $F$  a força necessária para se deformar um filme líquido (como por exemplo um filme de sabão líquido confinado entre uma armação de arames) por uma distância  $dx$ . Se o valor desta força por unidade de comprimento do filme ( $l$ ) for representado por  $\gamma$ , temos que o trabalho realizado é

$$dW = \gamma dx \quad \text{Equação 2.8}$$

ou ainda

$$dW = \gamma dA \quad \text{Equação 2.9}$$

onde  $dA$  ( $l dx$ ) é a área deformada; de modo que

$$\gamma = \frac{dW}{dA} \quad \text{Equação 2.10}$$

onde  $\gamma$  é a tensão superficial deste líquido.

Temos então que, pela definição física, a tensão superficial corresponde ao trabalho necessário para se gerar uma nova unidade de área do fluido; ou seja, a energia superficial necessária para esta deformação. Observa-se pela definição acima que a tensão superficial pode ser apresentada em unidades de força por comprimento ou de energia por unidade de área. (i.e., dyn/cm e ergs/cm<sup>2</sup>, ou N/m e J/m<sup>2</sup>).

Quando um determinado líquido molha bem a superfície de um tubo capilar, observa-se que este líquido sobe pelo interior deste capilar, o que está representado na Figura 2.3. O tratamento matemático básico do problema da capilaridade baseia-se na equação de Young-Laplace, que estabelece

$$\Delta P = 2\gamma_L / r \quad \text{Equação 2.11}$$

onde  $\Delta P$  é o diferencial de pressão promovido pela elevação capilar do líquido,  $\gamma_L$  é a tensão superficial do líquido e  $r$  é o raio de curvatura do líquido no interior do capilar.

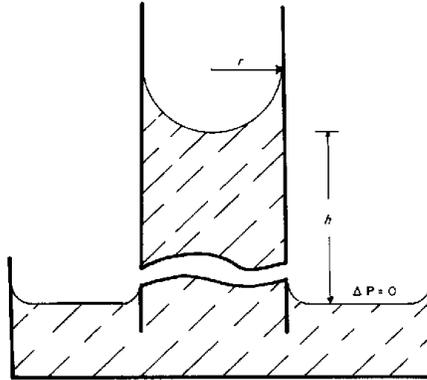


Figura 2.3 – Elevação capilar de um líquido quando este “molha” bem a superfície do capilar [32].

Pelo efeito de capilaridade, segundo a equação de Young-Laplace, quando um líquido molha duas superfícies paralelas como o indicado na Figura 2.4, tem-se uma força  $f$  atuando entre estas superfícies, que é dada por

$$f = 2\gamma_L V / x^2 \quad \text{Equação 2.12}$$

onde  $V$  é o volume de líquido e  $x$  é a distância entre as duas superfícies. Esta força caracteriza a *adesão capilar* e, para um dado volume de líquido, é maior quanto menor for a distância entre as superfícies.

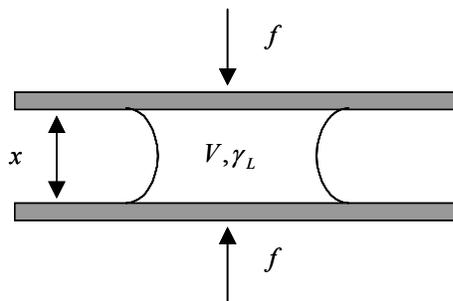


Figura 2.4 – Representação da adesão capilar promovida por um líquido entre duas superfícies.  $V$  é o volume do líquido e  $\gamma_L$  é a sua tensão superficial.

### **2.1.6.2 Travamento Mecânico**

A rugosidade de superfícies pode propiciar ganchos mecânicos para a ancoragem da substância adesiva. Este fator contribui para o aumento da adesão, desde que estas superfícies rugosas apresentem coesão suficiente para suportar esforços. Isto explica, por exemplo, a melhora na adesão de superfícies de alumínio anodizado. Neste processo, o óxido gerado na superfície possui as características favoráveis de ancoragem mecânica e coesão. Este também é o mecanismo predominante na ancoragem das restaurações dentárias.

Resultados da literatura evidenciam a importância deste mecanismo nos resultados de adesão [33, 34]. Galembeck *et al.* [35] demonstraram como a impregnação superficial com  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em materiais de baixa energia superficial, como o PTFE (poli-tetrafluoretileno), pode contribuir para a melhora na adesão destas superfícies.

### **2.1.6.3 Difusão Interfacial**

Quando dois substratos são miscíveis e há mobilidade molecular suficiente para que ocorra a difusão entre as superfícies em contato, pode-se desenvolver a adesão. A mobilidade superficial pode ser favorecida pela presença de um solvente adequado ou pela fusão das superfícies. Quando os substratos são diferentes, a região onde a difusão ocorre é denominada *interfase*, a qual é constituída por uma blenda dos constituintes dos dois substratos. Este mecanismo explica a adesão entre superfícies de PVC pela ação de um solvente, a adesão entre superfícies de ABS por fricção mecânica de alta frequência ou ainda a união de plásticos dissimilares como ABS e poliestireno por ultra-som.

### **2.1.7 Classes de Adesivos**

Como discutido anteriormente, os adesivos devem apresentar uma elevada mobilidade molecular para proporcionar o contato íntimo com os substratos, de forma que as forças de atração intermoleculares possam atuar. Entretanto, uma vez estabelecido o contato, deseja-se que o adesivo desenvolva coesão para resistir a esforços mecânicos; tal processo é

denominado *cura* do adesivo. Existem vários mecanismos físico-químicos que possibilitam a cura dos adesivos, e definem as classes dos adesivos [36].

A classe mais antiga de adesivos é a de adesivos baseados em solventes. Nesta classe encontram-se os adesivos à base de proteínas animais em água e também a dos adesivos à base de borracha e resinas em solventes orgânicos (denominados adesivos de contato). Nestes sistemas, o solvente permite a mobilidade das moléculas (polímeros ou macromoléculas) do adesivo. Com a sua saída da interface, ocorre o *travamento* molecular do adesivo.

Outra classe de adesivos é definida por sistemas bicomponentes. Nestes sistemas, a mistura das partes desencadeia uma reação química (geralmente uma reação de policondensação ou poliadição) que cura o adesivo. Exemplos desta classe são os adesivos epóxi e os adesivos à base de pré-polímeros de poliuretanas

Atualmente, em função de tendências ecológicas, os adesivos termo-fundíveis têm se tornado uma opção bastante atrativa. Estes adesivos são aplicados a quente na forma fluída. Com o resfriamento e subsequente solidificação, desenvolve-se a adesão. Esta é a classe dos adesivos denominados *Hot Melt*, geralmente compostos por EVA (copolímero de etileno com acetato de vinila), copolímeros bloco (SIS ou SBS), resinas naturais (breu e seus derivados) e resinas derivadas das frações C5 e C9 do petróleo.

Sistemas monocomponentes reativos definem outra classe. Exemplos são os adesivos à base de pré-polímeros de poliuretanas e silicones que curam com a umidade do ar (resultado da ativação pela umidade de terminações destes pré-polímeros e subsequente reação de poliadição), os cianoacrilatos (monômeros que se polimerizam na aplicação, por iniciação aniônica provocada pela presença de uma base fraca [27]) e os adesivos epóxi monocomponente (ativados por calor, radiação eletro-magnética ou por incidência de radiação UV).

Em alguns casos, os adesivos possuem a propriedade de auto-adesão, ou *tato* (pega). Estes adesivos possuem um adequado balanço entre mobilidade para o estabelecimento de atrações intermoleculares e coesão para resistir a esforços. Esta é a classe dos *adesivos sensíveis à pressão*, visto que a pressão acelera o estabelecimento do contato e, conseqüentemente, da adesão. Estes são os adesivos utilizados em fitas adesivas (como as empregadas nesta tese) e geralmente são constituídos por borracha natural, borracha butílica, resinas (naturais e sintéticas), copolímeros bloco e acrílicos. Esta classe é bastante dependente da dinâmica de contato, visto que a adesão desenvolve-se com a difusão das moléculas da superfície. Este fator pode ser facilmente observado passando-se o dedo sobre a face adesivada de uma fita adesiva. Em velocidades baixas, pode-se sentir o tato do adesivo. Contudo, em velocidades elevadas, tem-se a sensação que a mesma superfície não apresenta adesão.

### **2.1.8 Esforços Mecânicos e a Geometria da Junta Adesiva**

Os quatro esforços mecânicos básicos que podem ser aplicados a uma junta adesiva são a tração, o cisalhamento, a clivagem e o despelamento (Figura 2.5). Na tração, o esforço é aplicado perpendicularmente ao plano da junta, sendo distribuído uniformemente em toda área dos substratos. Neste esforço, toda a camada adesiva trabalha e, assim, contribui com a adesão. No cisalhamento, o esforço é paralelo ao plano da junta e, como no caso anterior, toda a camada adesiva contribui com a adesão. Quando o esforço é aplicado perpendicularmente ao plano da junta e na extremidade de substratos rígidos, tem-se a clivagem. Neste esforço, a distribuição de tensão ao longo da linha adesiva no esforço de clivagem é não uniforme. Quando pelo menos um dos substratos é flexível e, como na clivagem, o esforço é aplicado na extremidade dos substratos, tem-se o esforço de despelamento. Este é o esforço que resulta em maior concentração localizada de tensão na linha adesiva.

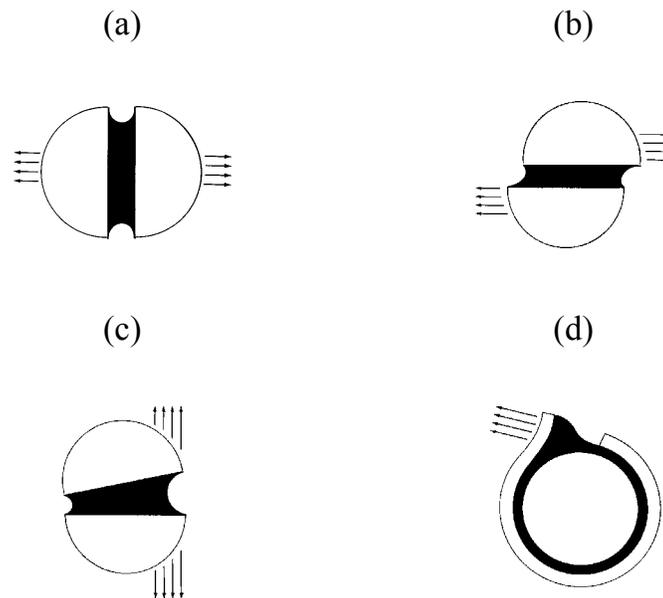


Figura 2.5 – Esforços mecânicos básicos: (a) Tração, (b) Cisalhamento, (c) Clivagem e (d) Despelamento.

O esforço mais danoso que uma junta adesiva deve suportar é o esforço de despelamento, o que se deve ao fato de toda a energia estar concentrada na linha de frente do despelamento. Por outro lado, o esforço que usualmente é menos danoso é a tração, onde toda energia é dissipada ao longo da linha adesiva. Neste aspecto, a escolha adequada da geometria de uma junta adesiva pode contribuir significativamente para o seu desempenho. Exemplos desta influência e alternativas de geometria de juntas adesivas podem ser encontradas em livros-texto de adesão e adesivos [37-39]. Esta questão, puramente mecânica, ilustra bem como a adesão depende de fatores não relacionados diretamente à natureza do adesivo ou de propriedades físico-químicas de superfície.

### 2.1.9 Ensaio de Adesão

Em um ensaio de adesão, deseja-se simular os esforços e as condições de trabalho a que uma junta adesiva estará sujeita. Fatores como temperatura, taxa de ruptura, contato com contaminantes (solventes, óleos, plastificantes, etc...) e tempo de vida útil são freqüentemente analisados. Os ensaios básicos são os ensaios de tração, despelamento e de

tato (no caso dos adesivos sensíveis à pressão). Algumas geometrias típicas para os ensaios de despelamento e tração (e suas respectivas normas ASTM) são apresentadas na Figura 2.6 e na Figura 2.7.

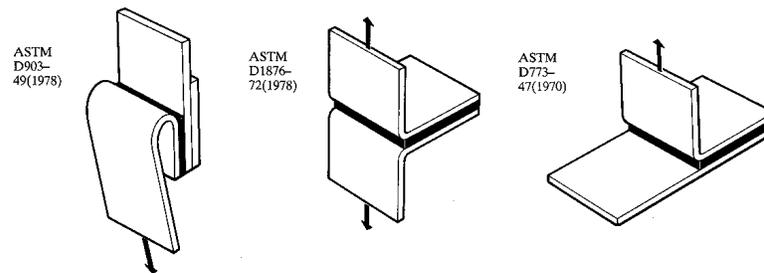


Figura 2.6 – Geometrias típicas para ensaios de despelamento e suas respectivas normas ASTM [38].

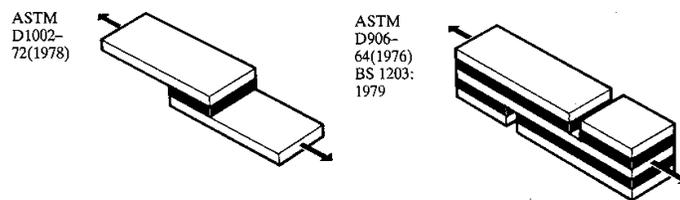


Figura 2.7 – Geometrias típicas para ensaios de tração e suas respectivas normas ASTM [38].

Para os adesivos sensíveis à pressão, as técnicas mais comuns são o *Loop Tack*, o *Rolling Ball Tack* e o *Probe Tack* (ASTM D2979), cujos detalhes são apresentados por Shields [38]. No caso específico de fitas adesivas, uma medida bastante comum é a da força de despelamento a partir do próprio rolo da fita, técnica esta empregada nas medidas deste trabalho.

A grande maioria das técnicas de ensaio de adesão é destrutiva. Embora pouco comuns e de uso limitado, técnicas não-destrutivas (acústicas e ultra-sônicas) podem ser empregadas [40-43].

### 2.1.10 Trabalho Ideal e Trabalho Real de Adesão

Define-se o trabalho ideal de adesão como o trabalho necessário para se separar reversivelmente duas fases (ou corpos) mantidas em contato, como está representado na Figura 2.8.

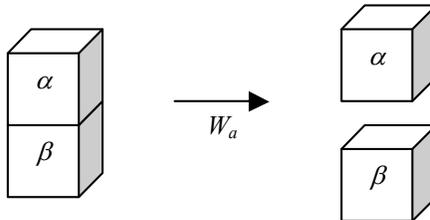


Figura 2.8 – Trabalho de adesão.

De acordo com a termodinâmica de superfícies, o trabalho ideal de adesão,  $W_a$ , é expresso por [32]

$$W_a = \gamma_\alpha + \gamma_\beta - \gamma_{\alpha\beta} \quad \text{Equação 2.13}$$

onde  $\gamma_\alpha$  é a tensão superficial da fase  $\alpha$ ,  $\gamma_\beta$  é a tensão superficial da fase  $\beta$  e  $\gamma_{\alpha\beta}$  é a tensão interfacial entre ambas as fases.

A validade da equação acima se limita aos casos onde a separação ocorre de forma reversível, o que raramente é observado na prática. Separações (ou fraturas) reais são frequentemente irreversíveis e acompanhadas por processos de dissipação de energia; processos estes que podem consumir muito mais energia que a própria energia relacionada ao trabalho de adesão ideal. Deste modo, define-se o trabalho real de adesão, o qual leva em conta o trabalho ideal de adesão e também as perdas de energia relacionadas aos processos dissipativos.

A adesão medida em ensaios de desprendimento é um caso típico onde os valores práticos podem exceder em até uma ordem de magnitude os valores ideais [44].

## 2.2 Viscoelasticidade

A adesão em juntas sob a ação de forças de despelamento é extremamente dependente de propriedades *viscoelásticas* dos polímeros que constituem o adesivo [5]. Esta seção aborda os fundamentos básicos de viscoelasticidade, os quais constituem a base para o desenvolvimento dos modelos de adesão em despelamento (Seção 2.4, pág. 46).

Certos materiais, quando sujeitos a esforços mecânicos, exibem características físicas que nos permitem classificá-los como sólidos elásticos ou fluidos viscosos. Entretanto, substâncias como as macromoléculas comportam-se de um modo intermediário entre o elástico e o viscoso. Neste caso, a diferenciação não é possível, e o comportamento é definido como viscoelástico [45]. As propriedades viscoelásticas, quando adequadas a uma necessidade prática, podem ser de grande interesse industrial. Um bom exemplo destas aplicações são os filmes poliméricos para eliminação de vibrações e ruídos utilizados em produtos acústicos.

Uma característica importante dos materiais viscoelásticos é a dependência do comportamento com a temperatura e a taxa de aplicação do esforço de deformação. A relação entre as respostas viscosa e elástica pode alterar-se significativamente com estas variáveis.

A dependência da relação entre os comportamentos viscoso e elástico com a taxa de esforço pode ser verificada da seguinte maneira. Seja uma pequena bola de um polímero como a borracha butílica (copolímero de isobutileno [97%] e isopreno [3%] de nome comercial Vistanex) que é jogada ao chão de uma certa altura. Antes de repousar, o material pingará como um sólido elástico. Contudo, se esta mesma bola for deixada de um dia para o outro em repouso sobre uma mesa, ocorrerá o escorrimento do polímero como um fluido viscoso. Pode-se observar a dependência com a temperatura neste mesmo experimento. Aquecendo-se a bola antes de jogá-la ao chão, a mesma não pingará tanto como

anteriormente, ou seja, parte da resposta elástica é transformada em viscosa, ocasionando maior dissipação de energia no momento do impacto com o chão.

Observa-se então que taxas de esforço elevadas produzem efeitos similares a temperaturas baixas e, inversamente, taxas baixas produzem efeitos similares a temperaturas elevadas. De fato, como será apresentado adiante, pode-se relacionar os efeitos de tempo e temperatura, de modo que respostas de um tempo elevado e temperatura baixa podem ser estimadas com experimentos de escala de tempo inferior, porém temperatura maior.

A seguir, serão apresentadas as características básicas dos comportamentos elástico e viscoso individualmente. Mais adiante, estas características são combinadas definindo as propriedades do comportamento viscoelástico. O final desta seção é dedicado à modelagem matemática de sistemas viscoelásticos.

### 2.2.1 Elasticidade Linear

Segundo a teoria da elasticidade ideal de Robert Hooke (1678), temos que

$$F = k\Delta C \quad \text{Equação 2.14}$$

onde  $F$  é a força resultante da tração de um corpo elástico pelo deslocamento  $\Delta C$  e  $k$  a constante elástica, uma propriedade extensiva do material.

Leonard Euler (1727) sugeriu que a expressão original de Hooke fosse alterada da seguinte maneira

$$\frac{F}{AB} = E \frac{\Delta C}{C} \quad \text{Equação 2.15}$$

onde  $AB$  é a área da seção transversal do material,  $C$  seu comprimento original e  $E$  o módulo de Young, uma propriedade intensiva. As razões  $F/AB$  e  $\Delta C/C$  são denominadas tensão ( $\sigma$ ) e

deformação ( $\varepsilon$ ) respectivamente. Assim, a equação básica da elasticidade linear é expressa por

$$\sigma = E\varepsilon \quad \text{Equação 2.16}$$

Para termos ter idéia da grandeza do módulo de Young, valores numéricos típicos de alguns materiais comuns são apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Valores típicos do módulo de Young de alguns materiais.

<b>Material</b>	<b>E (Pa)</b>
Cobre	$1.2 \times 10^{11}$
Poliestireno	$3 \times 10^9$
Borracha (macia)	$2 \times 10^6$

Segundo o proposto acima, a tensão e a deformação são definidas a partir das dimensões originais do material. Nestas condições, a validade da Equação 2.16 limita-se à deformações de baixa magnitude (entre 1% e 2%), onde as dimensões após a deformação pouco se alteram.

Assim como o módulo de Young ( $E$ ), definido para o esforço de tração, outros tipos de esforços possuem módulos equivalentes. A Figura 2.9 ilustra as deformações geradas pelos esforços de tração e cisalhamento exercidos pela aplicação de uma força  $F$  em um corpo tridimensional.

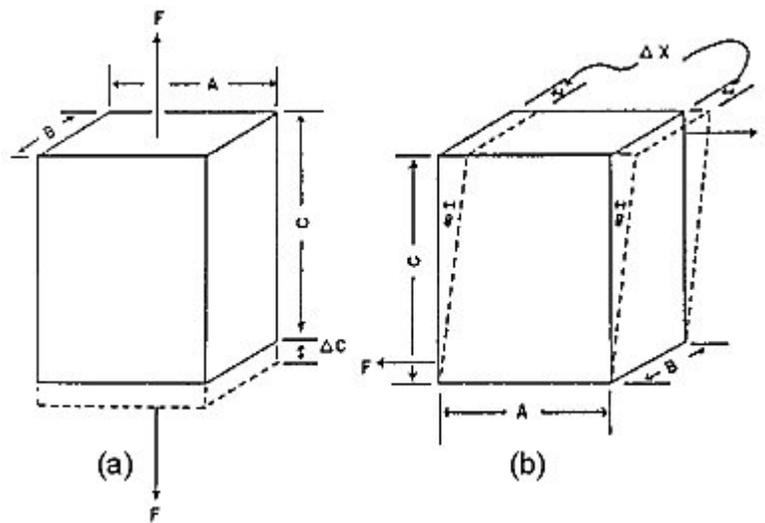


Figura 2.9 – Tração (a) e cisalhamento (b) em um corpo tridimensional [46].

Na Figura 2.9 (b), a tensão ( $\sigma_s$ ) e a deformação ( $\varepsilon_s$ ) de cisalhamento são respectivamente

$$\sigma_s = \frac{F}{AB} \quad \text{Equação 2.17}$$

e

$$\varepsilon_s = \frac{\Delta X}{C} = \tan \theta \quad \text{Equação 2.18}$$

Analogamente ao módulo de Young, a relação entre  $\sigma_s$  e  $\varepsilon_s$  é obtida através do módulo de cisalhamento ( $G$ ) da seguinte maneira

$$\sigma_s = G\varepsilon_s \quad \text{Equação 2.19}$$

Se o módulo em questão é uma medida de rigidez ou dureza de um material, sua compliância (o valor inverso do módulo) é uma medida de sua flexibilidade. As compliâncias dos módulos  $E$  e  $G$  são dadas por

$$D = \frac{1}{E} \quad \text{e} \quad J = \frac{1}{G} \quad \text{Equação 2.20}$$

Pode-se demonstrar que os módulos  $E$  e  $G$  (ou  $D$  e  $J$ ) relacionam-se pelas seguintes expressões

$$E = 2(1 + \mu)G \quad \text{ou} \quad J = 2(1 + \mu)D \quad \text{Equação 2.21}$$

onde  $\mu$  é a razão de Poisson, assim definida

$$\mu = \frac{1}{2} \left[ 1 - \left( \frac{1}{V} \right) \frac{dV}{d\varepsilon} \right] \quad \text{Equação 2.22}$$

sendo  $V$  é o volume do material. No caso particular de um material incompressível, quando  $dV/d\varepsilon = 0$ , temos que  $\mu = 0,5$ , logo

$$E = 3G \quad \text{ou} \quad J = 3D \quad \text{Equação 2.23}$$

Verifica-se experimentalmente que borrachas apresentam  $\mu \cong 0.5$ . No caso de plásticos, algo entre 0.2 e 0.3, e valores ainda inferiores para materiais heterogêneos.

Outros tipos de deformações mecânicas, como o torque ou compressão, possuem módulos equivalentes à  $E$  e  $G$ . A relação entre eles também é dada pela razão de Poisson.

Pode-se ilustrar o comportamento elástico linear ideal com o auxílio de um modelo mecânico como o apresentado na Figura 2.10. Trata-se de uma simples mola que, de acordo com o postulado de Hooke, responde linear e instantaneamente a aplicação de uma tensão, deslocando-se até uma nova posição de equilíbrio. Com a remoção da tensão, o estado inicial é resgatado, recuperando-se assim toda a energia absorvida anteriormente.

O conceito de energia armazenada nos corpos elásticos ideais é fundamental no entendimento do comportamento viscoelástico de um material. Quanto maior a fração

elástica, maior será sua capacidade de armazenamento de energia e, conseqüentemente, menor a de dissipação.

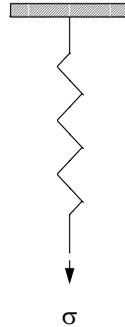


Figura 2.10 – Modelo de uma simples mola “Hookeana”

### 2.2.2 Viscosidade Linear

Segundo o postulado de Newton (1687), a tensão observada na deformação por esforços de cisalhamento em um líquido é diretamente proporcional à taxa de deformação imposta a ele; o que é expresso por

$$\sigma = \eta \left( \frac{d\varepsilon}{dt} \right) \quad \text{Equação 2.24}$$

onde a constante de proporcionalidade  $\eta$  é denominada viscosidade. Fluidos que apresentam comportamento viscoso de acordo com esta equação são chamados fluidos Newtonianos. A maioria dos fluidos, quando sujeitos a taxas de deformação não superiores a  $0,1s^{-1}$ , apresentam tal comportamento.

Contrariamente à mola (modelo Hookeano), a energia empregada na deformação de um corpo viscoso é completamente dissipada. Pode-se visualizar esta situação com o auxílio de um modelo mecânico como o ilustrado pela Figura 2.11. Aqui, tem-se um amortecedor representado por um pistão que se move (em resposta à aplicação de uma tensão  $\sigma$ ) no interior de um cilindro preenchido por um fluido Newtoniano. De acordo com o postulado

de Newton, observamos um aumento linear da deformação em função do tempo. Com a remoção da tensão, o pistão deixa de se mover, permanecendo na posição atingida imediatamente antes. Desta maneira, toda a energia fornecida ao sistema é dissipada na forma de calor devido ao atrito do fluido, durante o deslocamento do pistão.

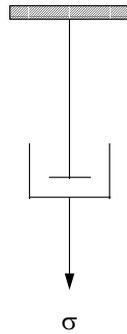


Figura 2.11 – Modelo de um amortecedor viscoso

### 2.2.3 Viscoelasticidade Linear

Como mencionado anteriormente, certas classes de materiais exibem características que não nos permitem classificá-los como puramente elásticos ou viscosos. Este é o caso dos materiais poliméricos, onde o tempo de movimento de acomodação molecular pode ser da ordem de grandeza da taxa de aplicação do esforço mecânico. Sob tensão, tais materiais possuem a propriedade de armazenar parte da energia elasticamente, dissipando o restante por atrito viscoso. A seguir, o comportamento de materiais viscoelásticos será caracterizado através de algumas situações experimentais.

#### 2.2.3.1 Ensaio de Relaxação

Consideremos um experimento onde um pedaço de polímero com área de seção transversal unitária é instantaneamente deformado por tracionamento e assim mantido. Pode-se monitorar a tensão e seus módulos correspondentes em função do tempo de acordo com a Equação 2.16. Definindo-se um tempo padrão para a medida da tensão, e realizando o experimento em várias temperaturas, obtem-se o gráfico apresentado na Figura 2.12. Este

tipo de ensaio, comumente empregado em materiais poliméricos, é conhecido como ensaio de relaxação.

Cinco regiões diferentes de comportamento viscoelástico podem ser observadas nesta figura. Na primeira região, obtida em temperaturas abaixo de  $T_g$  (temperatura de transição vítrea), o polímero é duro e quebradiço; esta é a região vítrea. Pode-se observar que o módulo pouco se altera com a temperatura e, interessantemente, apresenta valores aproximadamente iguais para vários polímeros.

Com o aumento da temperatura, atinge-se uma segunda região, denominada região de transição vítrea. O módulo decresce drasticamente em uma faixa de temperatura que pode variar de 5 a 20°C dependendo da natureza do polímero.

Após a transição vítrea, uma outra região (terceira) de módulo aproximadamente constante é atingida, a região borrachosa. Aqui, os segmentos das cadeias poliméricas já possuem energia suficiente para reorientarem-se relativamente entre si. Restrições à estes movimentos podem ser causadas pelo nível de reticulação ou cristalinidade da estrutura, fatores estes que podem influenciar esta região como indicado na Figura 2.12.

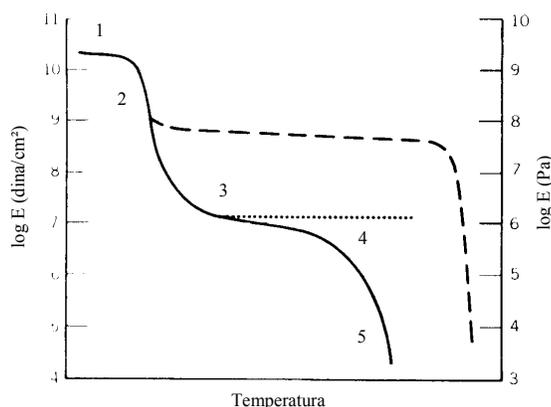


Figura 2.12 – Efeito da temperatura sobre o módulo de um material viscoelástico, mostrando as cinco regiões de viscoelasticidade e os efeitos de cristalinidade (linha traçada) e reticulação (linha pontilhada).

Em temperaturas ainda superiores, chega-se à região (quarta) de fluxo de borracha. O nível de energia já permite movimentos translacionais completos entre as moléculas. A relação entre os comportamentos elástico e viscoso é equilibrada, variando com a taxa de aplicação de tensão ao sistema. Devido às restrições de movimento molecular mencionadas acima, polímeros reticulados não passam por esta região.

Finalmente, o aumento de temperatura faz com que o polímero passe a se comportar como um fluido viscoso (quinta região). A capacidade de armazenamento de energia é praticamente nula e o material deixa de ter coesão para a própria sustentação.

### 2.2.3.2 Ensaio de Retardação

Imaginemos agora uma situação experimental onde um peso é pendurado em uma tira de material polimérico. Neste caso, a tensão constante provocada pelo peso causa uma deformação que aumenta com o tempo. A medida de interesse é o valor da deformação em função do tempo. No caso de materiais idealmente elásticos, a deformação atingiria um valor constante com o tempo. Se idealmente viscosos, a deformação seria linear com o tempo. Para compostos viscoelásticos, entretanto, observa-se um comportamento ponderado pelas respostas elástica e viscosa do material. Este ensaio é denominado ensaio de retardação e é ilustrado esquematicamente na Figura 2.13.

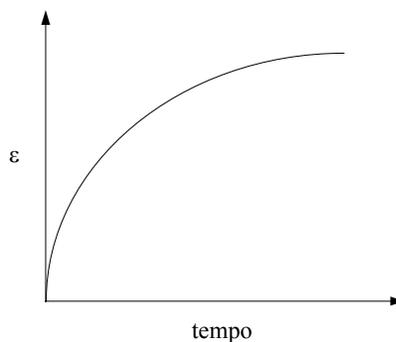


Figura 2.13 – Ensaio de retardação

### 2.2.3.3 Ensaios Dinâmicos

Seja uma perturbação periódica senoidal do tipo

$$\varepsilon = \varepsilon_{\max} \operatorname{sen}(wt) \quad \text{Equação 2.25}$$

onde  $\varepsilon_{\max}$  é a amplitude máxima,  $w$  a frequência da perturbação (radianos/s) e  $t$  o tempo.

A aplicação desta perturbação a uma mola Hookeana provocaria

$$\sigma = E\varepsilon_{\max} \operatorname{sen}(wt) \quad \text{Equação 2.26}$$

de acordo com a Equação 2.16. Contudo, um sistema idealmente viscoso sujeito à mesma perturbação responderia com

$$\sigma = \eta\varepsilon_{\max} w \operatorname{cos}(wt) \quad \text{Equação 2.27}$$

de acordo com a Equação 2.24 e Equação 2.25. Desta forma, pode-se verificar que no caso da mola a tensão está em fase com a deformação, enquanto no sistema viscoso encontra-se com atraso de fase  $\delta$  de  $\pi/2$  radianos. Conseqüentemente, em materiais viscoelásticos o atraso de fase  $\delta$  está entre  $0$  e  $\pi/2$  radianos.

Pode-se considerar que o vetor tensão nos materiais viscoelásticos é representado pela soma de dois componentes; um em fase com a perturbação e o outro com atraso. Desta forma, define-se o módulo dinâmico complexo  $E^*$ , composto do módulo de armazenamento  $E'$  e do módulo de perda  $E''$ ; assim

$$E^* = E' + iE'' \quad \text{Equação 2.28}$$

A representação vetorial desta decomposição é apresentada na Figura 2.14. Temos o módulo real  $E'$ , o qual representa a capacidade elástica de armazenamento, e o módulo imaginário  $E''$ , este representando a capacidade dissipativa do sistema. A relação

$$\frac{E''}{E'} = \tan \delta \quad \text{Equação 2.29}$$

é chamada fator de perda, e pode-se demonstrar que a quantidade de energia dissipada por ciclo por unidade de volume ( $W_e$ ) é dada por

$$W_e = \pi \varepsilon_{\max}^2 E'' \quad \text{Equação 2.30}$$

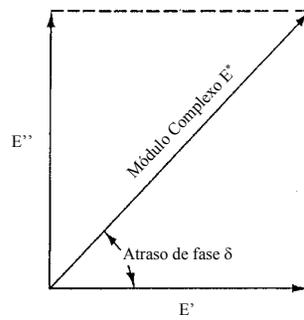


Figura 2.14 – Representação vetorial do módulo complexo  $E^*$

Outros tipos de deformações mecânicas geram módulos complexos análogos à  $E^*$  (i.e.,  $G^* = G' + iG''$ ).

A análise experimental dinâmico-mecânica (DMA) permite a determinação dos módulos de armazenamento e de perda em materiais poliméricos, em função de temperatura e/ou frequência de perturbação,

## 2.2.4 Modelos de Viscoelasticidade

Modelos matemáticos que descrevem a viscoelasticidade são derivados da combinação de molas (Figura 2.10) e amortecedores (Figura 2.11) em várias geometrias. A

seguir são apresentadas as configurações e os formalismos matemáticos de alguns modelos tradicionais, bem como suas respostas a ensaios mecânicos.

### 2.2.4.1 Maxwell

O modelo viscoelástico proposto por J. C. Maxwell baseia-se na combinação em série de uma mola e um amortecedor, o que é ilustrado pelo elemento da Figura 2.15.

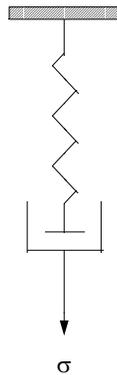


Figura 2.15 – Elemento de Maxwell

Sob tensão, a deformação total do conjunto é dada pela soma das deformações individuais dos dois elementos. Desta maneira, a equação de movimento do conjunto é dada por

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad \text{Equação 2.31}$$

No ensaio de retardação, o conjunto é submetido a uma tensão instantânea e constante  $\sigma_0$ , assim

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma_0}{\eta} \quad \text{Equação 2.32}$$

e portanto

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 + \frac{\sigma_0}{\eta} t \quad \text{Equação 2.33}$$

Tal comportamento é ilustrado pela Figura 2.16.

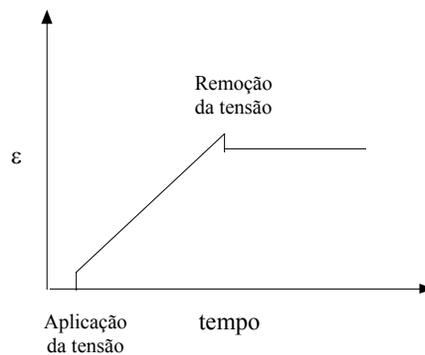


Figura 2.16 – Elemento de Maxwell em ensaio de retardação

Quando o mesmo elemento é submetido ao ensaio de relaxação, este responde com

$$\frac{d\sigma}{dt} = -\frac{E\sigma}{\eta} \quad \text{Equação 2.34}$$

pois  $d\varepsilon/dt$  é zero instantaneamente após a deformação inicial. Definindo  $\tau$ , o tempo de relaxação, como

$$\tau = \frac{\eta}{E} \quad \text{Equação 2.35}$$

a integração da Equação 2.34 fornece

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{-t/\tau} \quad \text{Equação 2.36}$$

Pela equação acima, pode-se observar que o tempo de relaxação  $\tau$  é uma medida da taxa de decaimento da tensão. A Figura 2.17 ilustra a resposta do elemento de Maxwell ao ensaio de relaxação.

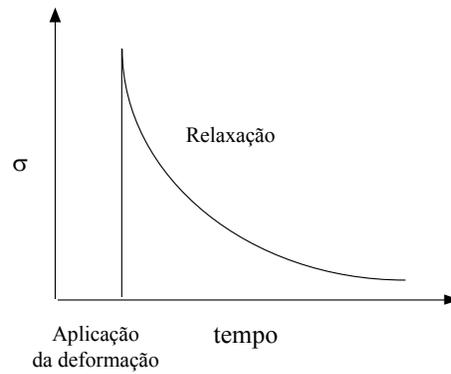


Figura 2.17 – Elemento de Maxwell em ensaio de relaxação

No caso da aplicação de uma tensão senoidal (ensaio dinâmico) do tipo

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{i\omega t} \quad \text{Equação 2.37}$$

a equação de movimento do elemento de Maxwell (Equação 2.31) torna-se

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{\sigma_0}{E} i\omega e^{i\omega t} + \frac{\sigma_0}{\eta} e^{i\omega t} \quad \text{Equação 2.38}$$

Com o auxílio da definição do módulo complexo  $E^*$  (Equação 2.28), de forma que

$$E^* = E' + iE'' = \frac{\sigma(t_2) - \sigma(t_1)}{\varepsilon(t_2) - \varepsilon(t_1)} \quad \text{Equação 2.39}$$

a manipulação da Equação 2.38 resulta em

$$E' = \frac{E\tau^2\omega^2}{1 + \tau^2\omega^2} \quad \text{e} \quad E'' = \frac{E\tau\omega}{1 + \tau^2\omega^2} \quad \text{Equação 2.40}$$

e portanto

$$\tan \delta = \frac{1}{\tau\omega} \quad \text{Equação 2.41}$$

As relações expressas pelas equações acima com  $w\tau$  estão representadas na Figura 2.18.

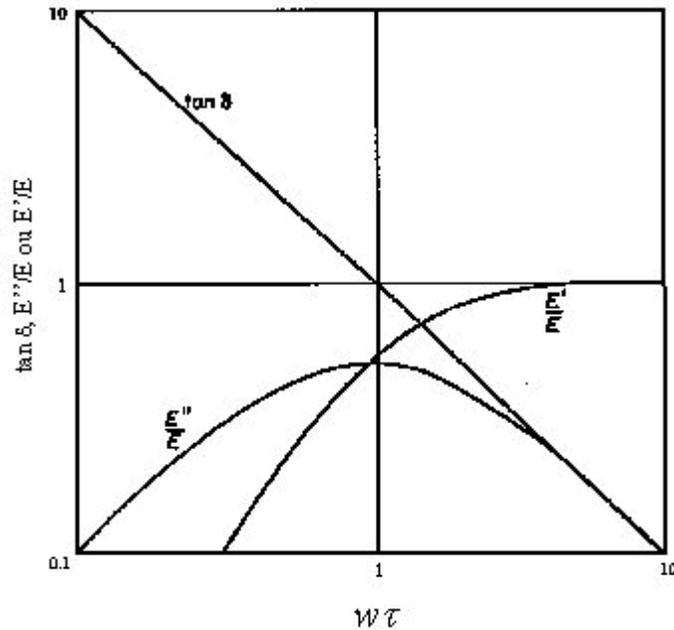


Figura 2.18 – Curvas log-log de  $E'$ ,  $E''$  e  $\tan(\delta)$  em função de  $w\tau$  [45].

### 2.2.4.2 Voigt

Outro arranjo possível para a representação da viscoelasticidade é o apresentado na Figura 2.19, o qual é denominado elemento de Voigt. Trata-se da combinação em paralelo de uma mola e um amortecedor.

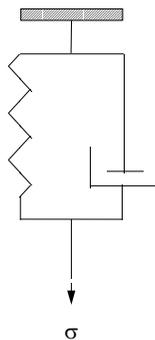


Figura 2.19 – Elemento de Voigt

Sob tensão, a deformação do elemento de Voigt é a mesma tanto para a mola quanto para o amortecedor. Contudo, a tensão total é resultante da soma das tensões individuais. Logo, a equação de movimento deste modelo é dada por

$$\sigma(t) = \varepsilon(t)E + \eta \frac{d\varepsilon(t)}{dt} \quad \text{Equação 2.42}$$

No ensaio de retardação, tem-se  $\sigma(t) = \sigma_0$ . Assim, a integração da equação acima fornece

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E} (1 - e^{-t/\tau}) \quad \text{ou} \quad D(t) = D(1 - e^{-t/\tau}) \quad \text{Equação 2.43}$$

A resposta do modelo de Voigt à este ensaio está ilustrada na Figura 2.20.

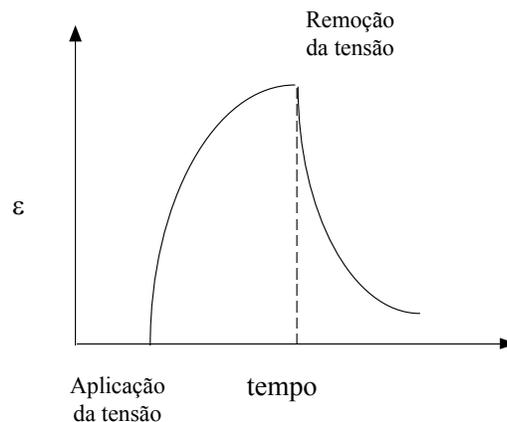


Figura 2.20 – Elemento de Voigt em ensaio de retardação

Em ensaio de relaxação, de acordo com a equação de movimento, o modelo de Voigt se reduziria à lei de Hooke. Contudo, vale observar aqui que este seria um experimento impossível para este modelo, pois seria necessária uma tensão infinita para deformar o elemento viscoso instantaneamente.

Com relação à perturbação por tensão senoidal (ensaio dinâmico), a análise análoga ao modelo de Maxwell fornece para o modelo de Voigt

$$E' = E \quad \text{e} \quad E'' = \omega\eta \quad \text{Equação 2.44}$$

Em termos do seu módulo de compliância ( $D^* = 1/E^* = D' - iD''$ ) teríamos

$$D' = \frac{D}{1 + \tau^2 \omega^2} \quad \text{e} \quad D'' = \frac{D\omega\tau}{1 + \tau^2 \omega^2} \quad \text{Equação 2.45}$$

### 2.2.4.3 Burger

Ensaio mecânicos em polímeros reais fornecem resultados de complexidade bastante superior em relação ao previsto pelos dois modelos anteriores. Este é o caso dos polímeros que apresentam duas transições de estados (vítreo para borrachoso e borrachoso para fluido). Os modelos de Maxwell e Voigt possibilitam a modelagem de uma única transição. Esta dificuldade fez surgir modelos como o da Figura 2.21, o modelo de Burger (ou modelo de quatro parâmetros).

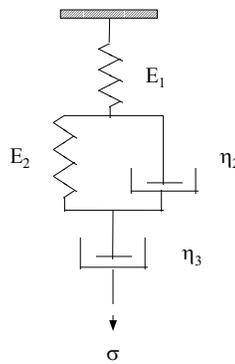


Figura 2.21 – Modelo de Burger

A equação de movimento deste arranjo em ensaio de retardação é dada pela soma das deformações individuais de cada elemento. Portanto,

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{E_2} (1 - e^{-t/\tau_2}) + \frac{\sigma_0}{\eta_3} t \quad \text{Equação 2.46}$$

A resposta do modelo de Burger ao ensaio de retardação está ilustrada na Figura 2.22. Embora mais realista que os modelos anteriores, o modelo de Burger ainda não representa de modo adequado o comportamento real de materiais poliméricos. Modelos de maior complexidade, resultantes da combinação em série e/ou em paralelo de elementos de Maxwell e Voigt, são mais indicados em modelagens do comportamento viscoelástico.

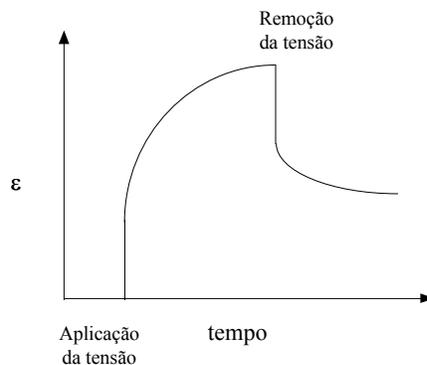


Figura 2.22 – Modelo de Burger em ensaio de retardação

#### 2.2.4.4 Maxwell-Wiechert

Este modelo, também conhecido como modelo de Maxwell generalizado, é baseado na combinação de  $n$  elementos de Maxwell em paralelo como o ilustrado na Figura 2.23. Sob tensão, a deformação de cada elemento é a mesma, de forma que

$$\frac{d\varepsilon(t)}{dt} = \frac{1}{E_1} \frac{d\sigma_1}{dt} + \frac{\sigma_1}{\eta_1} = \frac{1}{E_2} \frac{d\sigma_2}{dt} + \frac{\sigma_2}{\eta_2} = \dots = \frac{1}{E_n} \frac{d\sigma_n}{dt} + \frac{\sigma_n}{\eta_n} \quad \text{Equação 2.47}$$

A tensão total é dada pela soma das tensões individuais dos elementos de Maxwell, ou seja

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 + \dots + \sigma_n \quad \text{Equação 2.48}$$

Em ensaio de relaxação ( $d\varepsilon/dt=0$ ), a integração da Equação 2.47 e posterior substituição na Equação 2.48 resulta em

$$E(t) = \sum_{i=1}^n E_i e^{-t/\tau_i} \quad \text{Equação 2.49}$$

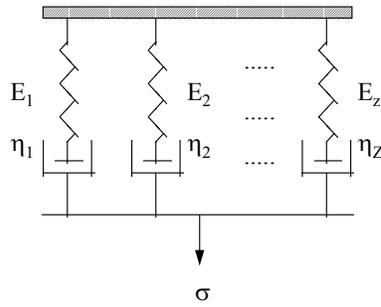


Figura 2.23 – Modelo de Maxwell-Wiechert

Em sistemas onde a quantidade de elementos de Maxwell é considerada infinita, o somatório da Equação 2.49 é substituído por uma integral, assim

$$E(t) = \int_0^{\infty} E(\tau) e^{-t/\tau} d\tau \quad \text{Equação 2.50}$$

A função contínua  $E(\tau)$  é denominada distribuição de tempos de relaxação. Uma forma alternativa da equação acima é obtida com o auxílio da função

$$H(\tau) = \tau E(\tau) \quad \text{Equação 2.51}$$

de forma que

$$E(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) e^{-t/\tau} d \ln \tau \quad \text{Equação 2.52}$$

Em resposta ao ensaio dinâmico senoidal, a mesma análise empregada no modelo de Maxwell fornece

$$E' = \sum_{i=1}^n \frac{E_i \tau_i^2 \omega^2}{1 + \tau_i^2 \omega^2} \quad \text{e} \quad E'' = \sum_{i=1}^n \frac{E_i \tau_i \omega}{1 + \tau_i^2 \omega^2} \quad \text{Equação 2.53}$$

e no caso de infinitos elementos

$$E' = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} d \ln \tau \quad \text{e} \quad E'' = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d \ln \tau \quad \text{Equação 2.54}$$

### 2.2.4.5 Voigt-Kelvin

Este modelo é uma generalização resultante da combinação em série de vários elementos de Voigt como pode ser observado na Figura 2.24.

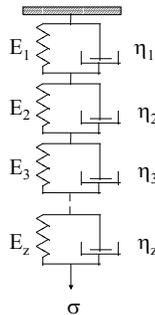


Figura 2.24 – Modelo de Voigt-Kelvin

A equação de movimento do conjunto é dada pela soma das tensões individuais de cada elemento. Em ensaio de retardação, a solução desta equação, em termos do módulo de compliância  $D(t)$  é

$$D(t) = \sum_{i=1}^z D_i (1 - e^{-t/\tau_i}) \quad \text{Equação 2.55}$$

As compliâncias de armazenamento e de perda (ensaio dinâmico) são dados por

$$D' = \sum_{i=1}^z \frac{D_i}{1 + \tau_i^2 \omega^2} \quad \text{e} \quad D'' = \sum_{i=1}^z \frac{D_i \tau_i \omega}{1 + \tau_i^2 \omega^2} \quad \text{Equação 2.56}$$

Para um número infinito de elementos de Voigt, as expressões equivalentes à Equação 2.55 e Equação 2.56 são

$$D(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} L(\tau) (1 - e^{-t/\tau}) d \ln \tau \quad \text{Equação 2.57}$$

e

$$D' = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{L(\tau)}{1 + \omega^2 \tau^2} d \ln \tau \quad \text{e} \quad D'' = \int_{-\infty}^{+\infty} L(\tau) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d \ln \tau \quad \text{Equação 2.58}$$

Nas equações acima, a função  $L(\tau)$  ( $= \tau D(\tau)$ ) é chamada distribuição de tempos de retardação. As relações entre  $L(\tau)$  e  $H(\tau)$ , bem como as relações entre os módulos de relaxação e retardação e suas respectivas compliâncias são apresentadas por Ferry [47]. Para fins práticos, todas as funções lineares de viscoelasticidade (módulo de relaxação, espectro de relaxação, módulos dinâmicos ou suas compliâncias) estão relacionadas entre si, de modo que o conhecimento de uma delas permite o cálculo de todas as outras.

### 2.2.5 Relação Tempo-Temperatura

Se a temperatura é uma medida da velocidade de moléculas e de seus segmentos, a relação entre tempo e temperatura torna-se intuitiva. Imaginemos um ensaio de relaxação realizado a várias temperaturas como o apresentado no lado esquerdo da Figura 2.25. Este experimento, de relativa facilidade de realização, seria inviável para se determinar valores de

módulos em tempos elevados. Entretanto, a correspondência entre tempo e temperatura possibilita estimativas de valores de tempo elevado com base em dados de temperatura mais elevada. De fato, pode-se observar experimentalmente que o deslocamento horizontal das curvas do lado esquerdo da Figura 2.25 (obtidas em várias temperaturas) possibilita a construção de uma nova curva que amplia a faixa de tempo para uma temperatura tomada como referência. Esta nova curva é denominada curva-mestra do experimento, e está representada no lado direito da Figura 2.25.

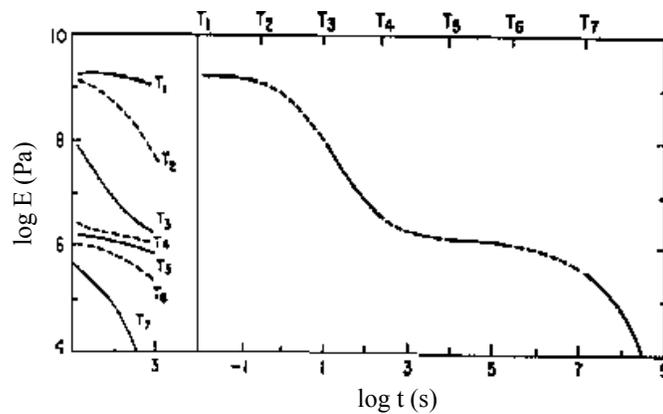


Figura 2.25 – Curva mestre do ensaio de relaxação a partir de dados obtidos em várias temperaturas [47].

As idéias acima podem ser representadas matematicamente por

$$E(T_1, t) = E(T_2, t/a_T) \quad \text{Equação 2.59}$$

ou seja, o efeito da alteração de temperatura ( $T_1$  para  $T_2$ ) é compensado pela aplicação do fator  $1/a_T$  sobre o tempo. Assim, se os valores de  $E(T_1, t)$  e  $T_2$  são conhecidos, a determinação do fator de deslocamento  $a_T$  nos permite conhecer o tempo correspondente ao módulo obtido à  $T_2$ . A temperatura  $T_1$  é a temperatura de referência para a redução da curva, usualmente tomada como a  $T_g$  do material.

Com base na teoria do volume livre, o fator de deslocamento  $a_T$  é dado pela equação WLF (Williams, Landel e Ferry) definida por

$$\log a_T = \frac{-C_1(T - T_g)}{C_2 + T - T_g} \quad \text{Equação 2.60}$$

onde os valores de  $C_1$  e  $C_2$  são constantes, cujos valores para alguns polímeros são apresentados na Tabela 2.2. Na ausência dos valores destas constantes para um determinado material, uma aproximação é dada pelos valores universais (última linha da Tabela 2.2). Inicialmente, acreditava-se que os valores universais seriam constantes e independentes da natureza do polímero. A qualidade numérica dos resultados gerados pela equação WLF mostra-se aceitável para temperaturas entre  $T_g$  e  $T_g + 100K$ .

Tabela 2.2 – Parâmetros WLF de alguns polímeros

Polímero	$C_1$	$C_2$	$T_g$ (K)
Polisobutileno	16,6	104	202
Borracha natural	16,7	53,6	200
Poliuretano	15,6	32,6	238
Poliestireno	14,5	50,4	373
Poli(etil metacrilato)	17,6	65,5	335
Constantes Universais	17,4	51,6	***

Baseado na teoria acima, as propriedades viscoelásticas de um material polimérico podem ser determinadas através do conhecimento de duas das seguintes informações: a curva mestre em qualquer temperatura, a curva módulo-temperatura em qualquer tempo ou os fatores de deslocamento relativos à temperatura de referência

### 2.3 O Efeito “Stick-Slip”

Certos sistemas na natureza possuem a capacidade de armazenar e liberar energia em uma dinâmica de relaxação, que pode ser cíclica. Nos sistemas de fricção mecânica, este efeito é resultante das diferenças entre os coeficientes de atrito estático e dinâmico. Um bom exemplo é a situação de uma mola arrastando um bloco sobre uma superfície áspera. Este

comportamento é conhecido como o efeito *stick-slip*. A etapa de armazenamento de energia no sistema massa-mola é a etapa *stick* (a mola estende-se e o bloco permanece parado), enquanto a etapa *slip* refere-se ao movimento associado à liberação desta energia acumulada (quando o bloco desliza).

Algumas características são comuns nos sistemas que apresentam o *stick-slip*, o que permite que estes sejam descritos de uma maneira genérica, independente da natureza de seus componentes [48]. Nestes sistemas, pode-se identificar componentes elásticos responsáveis pelo armazenamento de energia, assim como componentes que respondem pela dissipação de energia. Assim, um mesmo modelo pode ser capaz de representar o *stick-slip* de vários sistemas, desde que os seus elementos sejam propriamente identificados e modelados.

A ocorrência do efeito *stick-slip* na natureza é bastante comum. Eventos como o gotejar de uma torneira [49], o terremoto [50, 51], o ranger de uma porta e o ruído do freio de um automóvel [52, 53] ou ainda o som produzido por um violino [53, 54] são exemplos do efeito *stick-slip*. Processos muito frequentes como a evaporação de uma gota de líquido [55] ou a extrusão de polímeros [56-61] podem apresentar o *stick-slip*. Um dos sistemas bastante explorado na literatura é o *stick-slip* gerado em sistemas de fricção mecânica e de fricção de fluidos entre placas paralelas [62-70]. Medidas experimentais de coeficientes de fricção podem apresentar dificuldades caso alguns cuidados não sejam observados na prática do experimento. Estes cuidados concentram-se em eliminar componentes elásticos no tracionamento dos corpos de prova, os quais são mencionados em métodos de ensaio padrão da literatura [71-73].

O comportamento caótico em sistemas com *stick-slip* já foi objeto de estudo em alguns trabalhos da literatura [52, 54, 74-77]. Nestes sistemas, transições entre regiões de *stick-slip* e de dinâmica aperiódica podem ocorrer, e geralmente dependem da relação entre a rigidez dos sistemas, a capacidade de dissipação de energia e a taxa de transferência de energia aos mesmos [78, 79]. Nos sistemas mecânicos, estas transições são descritas em

termos dos coeficientes de atrito estático e dinâmico; no caso das fitas adesivas, pelos comportamentos viscoso e borrachoso, ou ainda borrachoso e vítreo que o adesivo pode apresentar em função da taxa de perturbação em ensaios de despelamento (Figura 2.26).

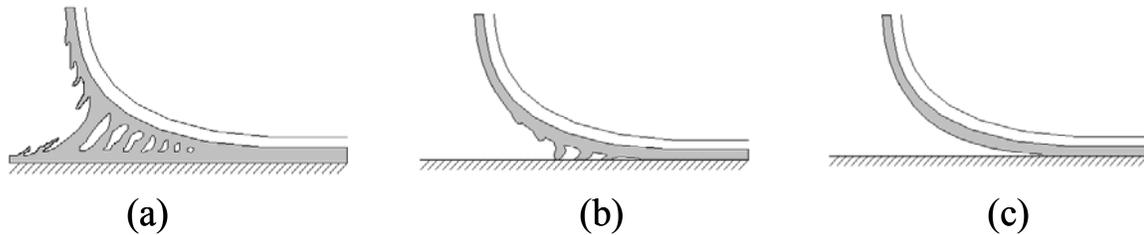


Figura 2.26 – Comportamentos (a) viscoso, (b) borrachoso e (c) vítreo que podem ser observados durante ensaios de despelamento de fitas adesivas [3].

## 2.4 Modelos Viscoelásticos de Adesão

Nesta seção são apresentados dois trabalhos que descrevem a adesão em ensaios de despelamento com base em modelos viscoelásticos clássicos.

### 2.4.1 O Modelo de Yarusso

Um modelo que relaciona propriedades viscoelásticas com a adesão em ensaios de despelamento é apresentado por Yarusso [80]. Este modelo considera que a deformação do adesivo na frente de despelamento produz filamentos individuais estendidos de modo uniaxial, a uma dada taxa de separação. A reologia destes filamentos é modelada então por modelos clássicos de viscoelasticidade (como os apresentados na Seção 2.2.4, pág. 32), e critérios apropriados de falha adesiva (ou fratura) são adotados. A idéia original deste modelo pode ser encontrada no trabalho publicado por Hata [13].

No trabalho de Yarusso é empregado o modelo viscoelástico de Maxwell generalizado (Seção 2.2.4.4, pág. 39) e dois critérios de fratura são adotados. O primeiro é definido por uma deformação limite do filamento, o que seria característico de uma fratura coesiva do adesivo. O segundo critério é dado por um valor limite de densidade de energia

elástica armazenada no filamento, o que resultaria em uma fratura interfacial deste filamento com o substrato em questão.

No modelo de Maxwell generalizado, a tensão total é dada pela soma das tensões individuais de cada elemento, sendo que a deformação de cada elemento é a mesma, ou seja

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E_1} \frac{d\sigma_1}{dt} + \frac{\sigma_1}{\eta_1} = \frac{1}{E_2} \frac{d\sigma_2}{dt} + \frac{\sigma_2}{\eta_2} = \dots = \frac{1}{E_n} \frac{d\sigma_n}{dt} + \frac{\sigma_n}{\eta_n} = R \quad \text{Equação 2.61}$$

onde  $R$  é a taxa de separação do conjunto.

Assim, a tensão individual de cada elemento pode ser obtida pela integração de

$$\int \frac{d\sigma_i}{\left(R - \frac{\sigma_i}{\eta_i}\right)} = \int E_i dt \quad \text{Equação 2.62}$$

resultando em

$$\ln \left( \frac{R - \frac{\sigma_i}{\eta_i}}{R} \right) = -\frac{E_i}{\eta_i} t \quad \text{Equação 2.63}$$

Utilizando a definição do tempo de relaxação ( $\tau$  na Equação 2.35), a tensão individual de cada elemento é

$$\sigma_i = RE_i \tau_i \left( 1 - e^{-t/\tau_i} \right) \quad \text{Equação 2.64}$$

de modo que a tensão a tensão total do modelo generalizado seja

$$\sigma(t) = R \sum_{i=1}^n E_i \tau_i \left(1 - e^{-t/\tau_i}\right) \tag{Equação 2.65}$$

A densidade de energia elástica ( $U$ ) armazenada nos filamentos de adesivo (segundo critério de falha) para deformações uniaxiais a taxa constante de separação pode ser calculada pela energia armazenada nas molas de todos os elementos do modelo, ou seja

$$U(t) = \frac{R^2}{2} \sum_{i=1}^n E_i \tau_i^2 \left(1 - e^{-t/\tau_i}\right)^2 \tag{Equação 2.66}$$

A simulação (realizada com o software Matlab v5.0) da tensão de despelamento em função da deformação para várias taxas de separação, empregando-se o modelo de Yarusso, é apresentado na Figura 2.27. Neste caso, utilizou-se um modelo viscoelástico com dois elementos de Maxwell em paralelo, cujas constantes encontram-se na Tabela 2.3.

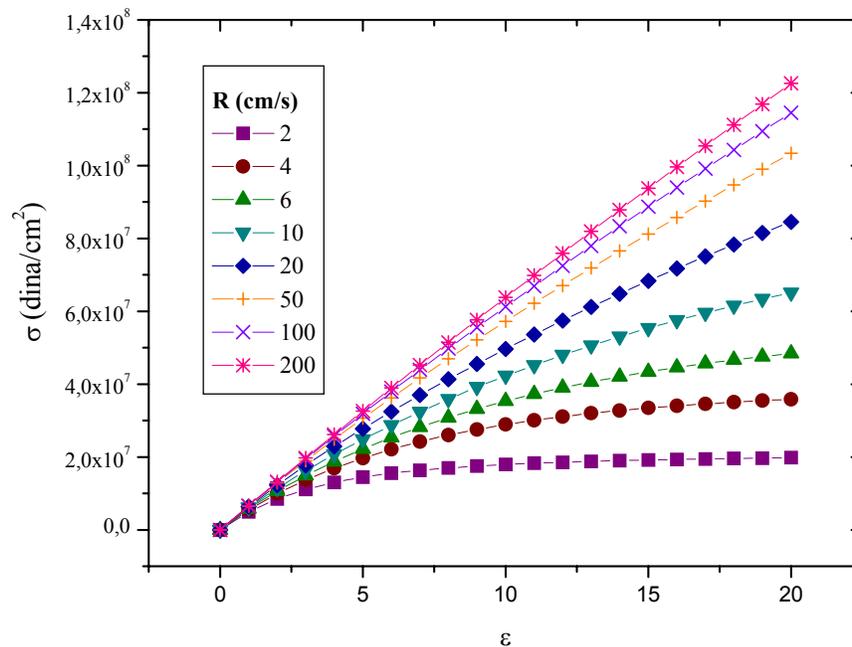


Figura 2.27 – Simulação da tensão de despelamento ( $\sigma$ ) em função da deformação ( $\epsilon$ ), empregando-se o modelo de Yarusso, para várias taxas de separação ( $R$ ).

Tabela 2.3 – Constantes do modelo viscoelástico de Maxwell (com dois elementos em paralelo) empregadas na simulação do modelo de desprendimento de Yarusso.

<i>Elemento</i>	$E_i$ (dina/cm <sup>2</sup> )	$\eta_i$ (poise)
(1)	0,1E+8	0,1E+8
(2)	0,1E+8	0,1E+7

Nas mesmas condições, a Figura 2.28 apresenta os valores de densidade de energia elástica ( $U$ ) em função da deformação, assim como o valor crítico de densidade de energia elástica adotado arbitrariamente nesta simulação, que corresponde a  $U_c = 1,2 \cdot 10^9 \text{ erg/cm}^3$ .

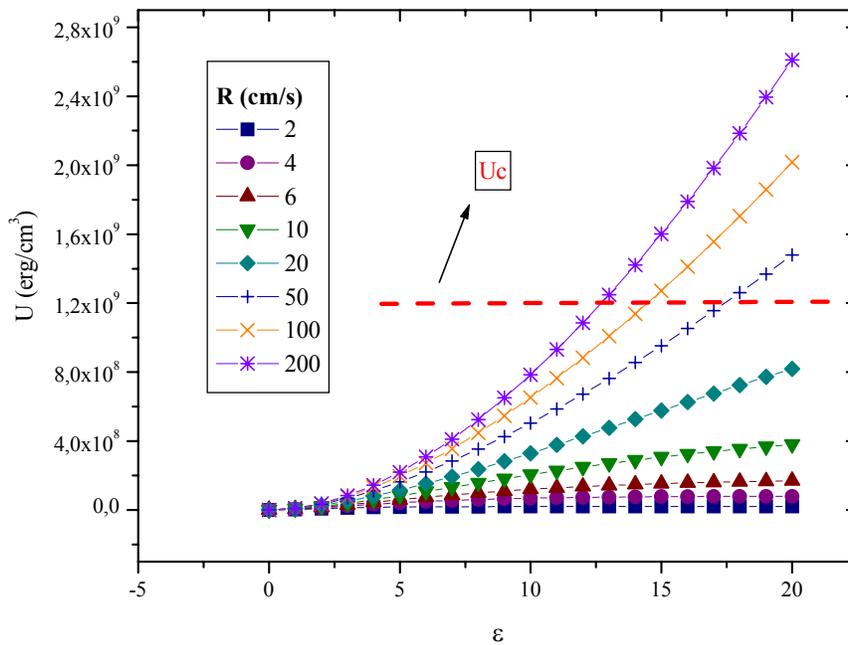


Figura 2.28 – Densidade de energia elástica ( $U$ ) em função da deformação ( $\epsilon$ ), na simulação do modelo de Yarusso, para várias taxas de separação ( $R$ ).

Definindo como critério de deformação máxima  $\epsilon_{max} = 20$ , pode-se determinar então as tensões de ruptura do conjunto. Pela Figura 2.28, observa-se que para taxas de separação baixas (até  $R = 20 \text{ cm/s}$ ), o critério de deformação máxima é atingido, o que indica fratura

coesiva do adesivo. Para taxas de separação superiores, atinge-se o critério de densidade de energia elástica máxima, o que corresponde à fratura adesiva interfacial. Os valores de tensão de ruptura correspondentes a estes pontos estão indicados na Figura 2.29.

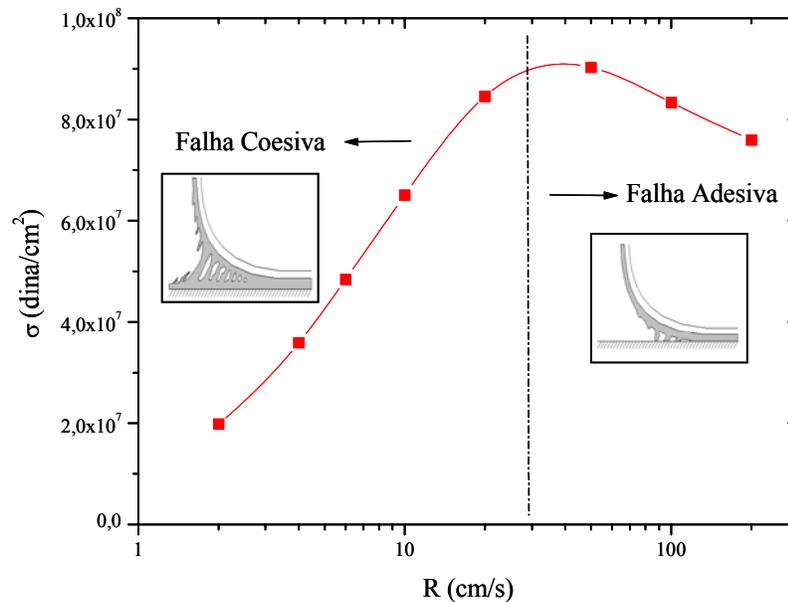
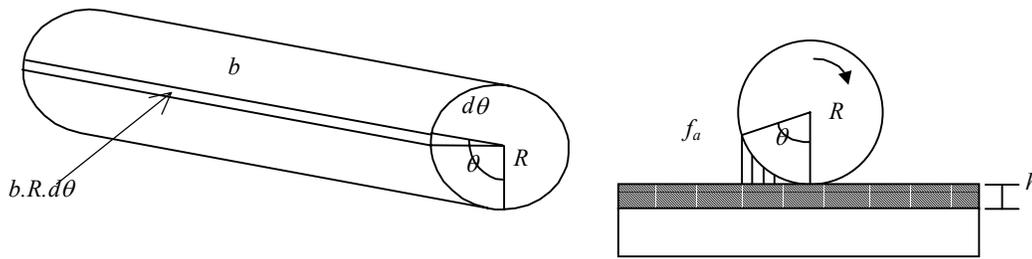


Figura 2.29 – Simulação das tensões de ruptura em ensaio de descolamento em função da taxa de separação, com indicação das regiões de fratura coesiva e adesiva.

## 2.4.2 O Modelo de Mizumachi

Mizumachi [114] propôs um modelo para o coeficiente adesivo de fricção rotativa de um adesivo sensível a pressão, no ensaio denominado *rolling cylinder*. Este ensaio fornece uma medida da adesividade expressa em termos da força requerida para se puxar um cilindro, de geometria definida, sobre a superfície de um adesivo sensível à pressão, à velocidade constante (Figura 2.30). Apesar deste ensaio e o teste de descolamento serem diferentes, ambos possuem geometria similar e sujeitam o adesivo a padrões de deformação semelhantes.

Figura 2.30 – Ensaio de adesão *rolling cylinder*

De acordo com a proposta de Mizumachi, o coeficiente adesivo de fricção rotativa pode ser expresso em termos do comportamento viscoelástico do adesivo sob tensão, devido ao movimento do cilindro. Três critérios diferentes para a falha da junta adesiva são adotados. Na região onde a taxa de deformação é bastante baixa, o critério de falha é dado pela deformação crítica em um dos amortecedores do modelo viscoelástico; a falha seria coesiva da camada de adesivo, neste caso. O segundo critério é baseado na deformação crítica de uma das molas do modelo viscoelástico; este tipo de falha ocorreria em taxas moderadas de deformação, e também seria localizada na camada de adesivo (falha coesiva). O último critério é relacionado com a capacidade adesiva especificamente, e é relevante em taxas de deformação bastante elevadas, quando a energia armazenada nas molas do modelo atinge um valor crítico; neste caso a falha é interfacial.

A expressão genérica para o coeficiente adesivo de fricção rotativa ( $f_a$ ) é dada por

$$f_a = \frac{R^2 b}{Mg} \int_0^{\theta_b} \sigma(\theta) \cos(\theta) \sin(\theta) d\theta \quad \text{Equação 2.67}$$

onde  $Mg$  é o peso do cilindro,  $R$  o seu raio,  $b$  o seu comprimento,  $\sigma$  é a tensão e  $\theta$  o ângulo definido pela deformação do adesivo, como indicado na Figura 2.30.

Empregando-se o modelo de Maxwell generalizado com dois elementos em paralelo, a tensão em função do ângulo de deformação  $\theta$ , à velocidade de tracionamento do cilindro constante, é expressa por

$$\sigma(\theta) = \sum_{i=1}^2 \left( \frac{E_i R}{h} \right) \frac{1}{\left( \frac{E_i^2 R^2}{v^2 \eta_i^2} \right) + 1} \left( \frac{E_i R}{v \eta_i} \sin(\theta) - \cos(\theta) + e^{-\left( \frac{E_i R}{v \eta_i} \theta \right)} \right) \quad \text{Equação 2.68}$$

onde  $h$  é a altura da camada de adesivo,  $E_i$  e  $\eta_i$  são as constantes do modelo viscoelástico e  $v$  a velocidade de tracionamento do cilindro. A substituição da Equação 2.68 na expressão genérica para o coeficiente adesivo de fricção rotativa resulta em

$$f_a = \sum_{i=1}^2 \left( \frac{E_i R^3 b}{Mgh} \right) \frac{1}{\left( \frac{E_i^2 R^2}{v^2 \eta_i^2} \right) + 1} \dots \quad \text{Equação 2.69}$$

$$\dots \left[ \frac{E_i R}{3v\eta_i} \sin^3(\theta_b) + \frac{1}{3} (\cos^3(\theta_b) - 1) + \frac{1}{2} \frac{1}{\left( \frac{E_i^2 R^2}{v^2 \eta_i^2} \right) + 4} \left[ 2 - e^{-\left( \frac{E_i R}{v \eta_i} \theta_b \right)} \left( \frac{E_i R}{v \eta_i} \sin(2\theta_b) + 2 \cos(2\theta_b) \right) \right] \right]$$

onde  $\theta_b$  representa o ângulo no momento de ruptura da junta adesiva, que será obtido através dos três critérios de falha.

O primeiro critério de falha é dado pela deformação crítica de um dos amortecedores do modelo viscoelástico, o que será representado por  $\xi_{12c}$ . A deformação deste amortecedor particular ( $\xi_{12}$ ) pode ser obtida a partir de

$$\frac{d\xi_{12}}{dt} = \frac{d\xi_{12}}{d\theta} \frac{d\theta}{dt} = \frac{v}{R} \frac{d\xi_{12}}{d\theta} = \frac{\sigma_1}{\eta_1} \quad \text{Equação 2.70}$$

e assim

$$\xi_{12} = \left( \frac{E_1 R^2}{h v \eta_1} \right) \frac{1}{\left( \frac{E_i^2 R^2}{v^2 \eta_i^2} \right) + 1} \left( \frac{E_i R}{v \eta_i} (1 - \cos(\theta)) - \sin(\theta) - \left( \frac{v \eta_1}{E_1 R} \right) \left( e^{-\left( \frac{E_i R}{v \eta_i} \theta \right)} - 1 \right) \right) = \xi_{12c} \quad \text{Equação 2.71}$$

O segundo critério é dado pela deformação crítica de uma das molas do modelo viscoelástico, valor este representado por  $\xi_{11c}$ . A deformação desta mola do modelo pode ser obtida por

$$\xi_{11} = \frac{\sigma_1}{E_1} = \left( \frac{R}{h} \right) \frac{1}{\left( \frac{E_1^2 R^2}{v^2 \eta_1^2} \right) + 1} \left( \frac{E_1 R}{v \eta_1} \sin(\theta) - \cos(\theta) + e^{-\left( \frac{E_1 R}{v \eta_1} \theta \right)} \right) = \xi_{11c} \quad \text{Equação 2.72}$$

O terceiro e último critério de falha é satisfeito quando a energia ( $W$ ) armazenada nas molas ( $\xi_{i1}$ ) do modelo atinge um valor crítico ( $W_c$ ). Esta condição é expressa por

$$W = \sum_{i=1}^2 \frac{1}{2} \xi_{i1}^2 E_i = \sum_{i=1}^2 \frac{1}{2} \frac{\sigma_i^2}{E_i} = W_c \quad \text{Equação 2.73}$$

Para os três critérios de falha descritos acima, obtém-se o ângulo correspondente ao momento de ruptura ( $\theta_b$ ); com este valor, calcula-se então  $f_a$  através da Equação 2.69.

Resultados da simulação (realizada com o software Matlab v5.0) do modelo de Mizumachi são apresentados na Figura 2.31. Os parâmetros utilizados nesta simulação encontram-se na Tabela 2.4.

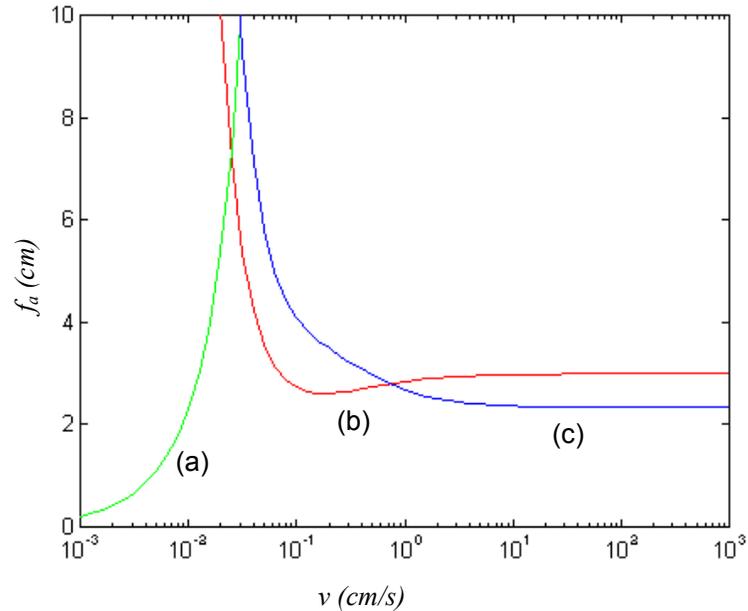


Figura 2.31 – Simulação do coeficiente adesivo de fricção rotativa em função de velocidade, de acordo com o modelo de Mizumachi. Os critérios de falha são: (a) deformação crítica de um dos amortecedores, (b) deformação crítica de uma das molas e (c) energia crítica armazenada nas molas.

Tabela 2.4 – Parâmetros empregados na simulação do modelo de Mizumachi.

$b$	2,0 cm
$R$	1,0 cm
$h$	0,001 cm
$Mg$	0,6E+5 dina
$E_1$	0,1E+8 dina/cm <sup>2</sup>
$\eta_1$	0,1E+8 poise
$E_2$	0,1E+8 dina/cm <sup>2</sup>
$\eta_2$	0,1E+7 poise
$\xi_{11c}$	0,3E+1
$\xi_{12c}$	0,7E+1
$W_c$	0,7E+9 erg/cm <sup>3</sup>

## 2.5 Sistemas Complexos e o Caos Determinístico

Até recentemente, os sistemas dinâmicos eram classificados em três categorias, segundo o padrão de variação no tempo das grandezas que caracterizam os seus estados:

- a) estáveis, convergindo para um valor fixo;
- b) periódicos, estabelecendo-se em oscilações periódicas; ou
- c) imprevisíveis, caracterizado por flutuações irregulares.

Sistemas imprevisíveis eram também denominados *randômicos* ou *ruidosos*. Porém, em 1963, Edward Lorenz [81] fez uma descoberta que surpreendeu o mundo, enquanto estudava um modelo de previsão do tempo. Seu modelo seguiu um curso que não se enquadrava como randômico, periódico ou convergente, exibindo um comportamento bastante complexo, embora fosse definido apenas por poucas e simples equações diferenciais. A dinâmica gerada pelo modelo exibia uma característica não usual: dois pontos localizados a uma distância ínfima seguiam rotas temporais bastante divergentes. Esta observação levou Lorenz a concluir que a previsão do tempo em um intervalo de tempo longo não seria possível. Sistemas como o de Lorenz são denominados “caótico determinísticos” ou simplesmente “caóticos”; ou seja, embora apresentem um comportamento aperiódico e imprevisível, a sua dinâmica é governada por equações diferenciais determinísticas simples.

A divergência de rotas bastante próximas observada por Lorenz é uma das características principais de sistemas complexos que exibem resposta caótica. Este efeito é denominado *sensibilidade crítica às condições iniciais*. Uma analogia a este efeito é o chamado *efeito borboleta*, que diz que pequenas flutuações no ar, causadas pelas asas de uma borboleta, podem gerar conseqüências inimagináveis. Outra versão do mesmo efeito é delineada pelo seguinte ditado popular [82]:

“Por falta de um prego, perdeu-se a ferradura;  
Por falta de uma ferradura, perdeu-se o cavalo;  
Por falta do cavalo, perdeu-se o cavaleiro;

Por falta do cavaleiro, perdeu-se a batalha;  
Por falta da batalha, perdeu-se o reino!”

A sensibilidade crítica às condições iniciais é a característica fundamental que diferencia os sistemas complexos caóticos determinísticos dos sistemas que apresentam respostas randômicas ou estocásticas. Para estes sistemas (randômicos ou estocásticos), a mesma condição inicial pode conduzi-los a estados bastante distintos em pequenos intervalos de tempo, o que não ocorre nos sistemas caóticos determinísticos [83].

Atualmente, o caos é utilizado como uma ferramenta de observação de fenômenos previamente mal compreendidos do ponto de vista determinístico, tais como fenômenos epidemiológicos, turbulência em fluidos, fluxo de calor, ritmos biológicos e movimentos populacionais, sociais e econômicos [82]. Historicamente, o estudo da química tem enfatizado o estudo de fenômenos não-lineares complexos por aproximações lineares simples. Em um recente artigo, Whitesides e Ismagliov [84] falaram do crescente interesse no estudo de processos químicos complexos, e da importância do entendimento dos mesmos no estudo dos sistemas vivos.

Quando se mede um sinal temporal discreto, sempre se deseja encontrar as equações que governam a dinâmica deste sistema. Se este sinal for caótico, deseja-se determinar se o sistema é caótico determinístico ou randômico. No caso de um sistema caótico determinístico, espera-se poder descrever a sua dinâmica por meio de um conjunto finito de equações diferenciais. Sendo o sistema randômico, este não seria descrito por um conjunto de equações diferenciais (devido ao seu elevado grau de liberdade), mas sim por funções de probabilidade.

### 2.5.1 Evidências de Caos Determinístico

A sedução dos sistemas caóticos, como mencionado por Horgan [85], vem da seguinte premissa: modelos matemáticos simples podem gerar padrões complexos e os fenômenos complicados da natureza podem ser modelados por regras simples.

Um bom exemplo de que regras simples podem gerar padrões complexos é o dado pela equação quadrática [86]

$$x_{(n+1)} = x_n^2 + C \quad \text{Equação 2.74}$$

Variando-se o valor da constante  $C$ , a iteração desta equação em  $x_n$  pode conduzir a soluções estáveis, periódicas ou caóticas, como as apresentadas na Figura 2.32. Em (a), observa-se uma solução estável. Em (b) e (c), tem-se soluções periódicas de períodos 2 e 4 respectivamente. Já em (d), observa-se uma solução aperiódica e imprevisível, característica dos sistemas caóticos.

Pode-se representar as soluções da equação quadrática em função da constante  $C$  em um mapa como o apresentado na Figura 2.33. Esta representação é denominada *diagrama de órbitas* ou *mapa logístico*. Neste diagrama, nota-se a duplicação de períodos com a variação de  $C$ , o que é denominado *bifurcação*. A sucessão de bifurcações conduz ao *caos*, e define a *rota para o caos*.

A equação quadrática também evidencia outra característica dos sistemas caóticos: a sensibilidade crítica às condições iniciais. Valores muito próximos de  $x_0$  conduzem, após algumas poucas iterações, a rotas completamente distintas (Figura 2.34).

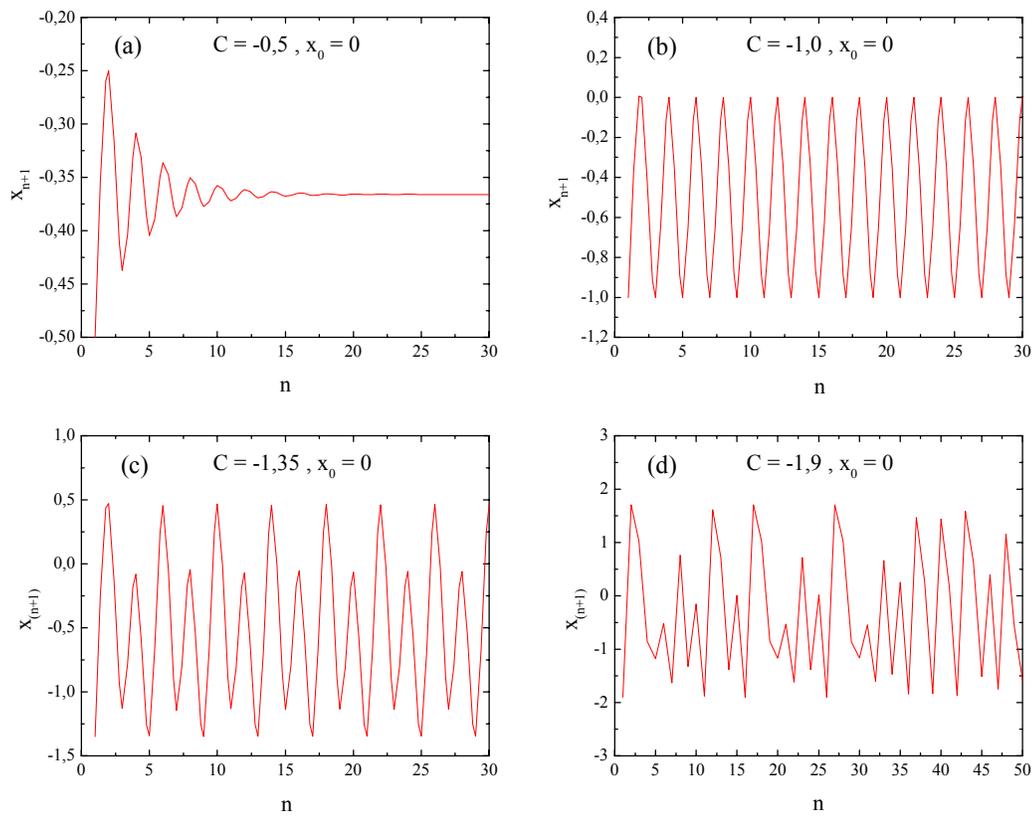


Figura 2.32 – Solução iterativa da equação quadrática para vários valores de  $C$ .

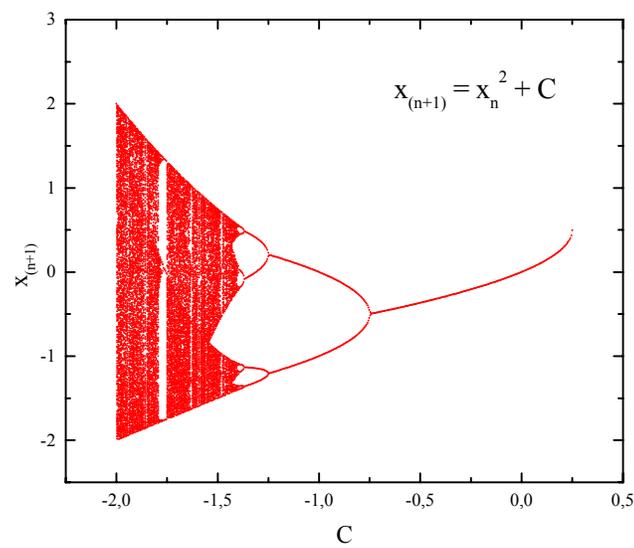


Figura 2.33 – Diagrama de órbitas da equação quadrática.

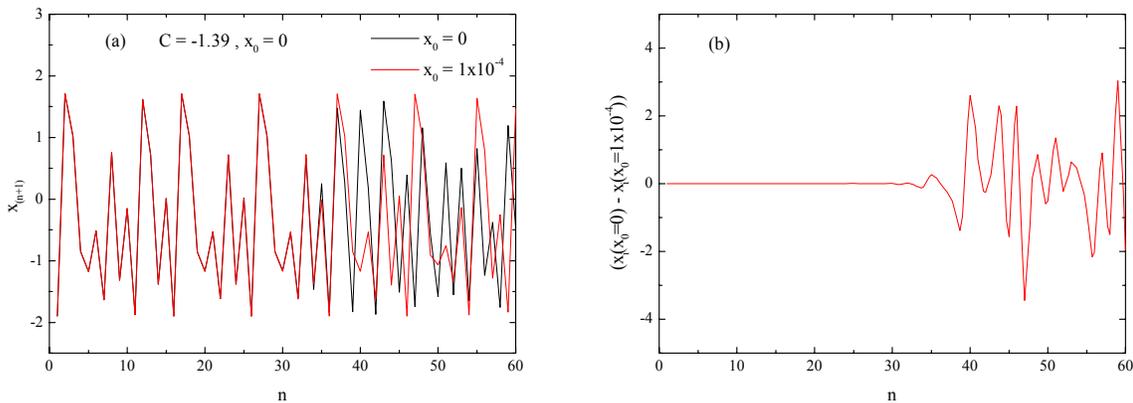


Figura 2.34 – (a) Solução da equação quadrática para valores muito próximos de  $x_0$  e (b) as diferenças associadas às duas rotas.

Em se tratando de equações diferenciais, um bom exemplo [87, 88] de comportamentos dinâmicos distintos é dado pelas equações de van der Pol (Equação 2.75), van der Pol forçada (Equação 2.76) e Duffing (Equação 2.77).

$$\ddot{x} + (x^2 - 1)\dot{x} + x = 0 \tag{Equação 2.75}$$

$$\ddot{x} + (x^2 - 1)\dot{x} + x = 0,5 \cos(1,1t) \tag{Equação 2.76}$$

$$\ddot{x} + 0,25 \dot{x} + x^3 + x = 0,3 \cos(t) \tag{Equação 2.77}$$

A dinâmica destas equações diferenciais pode ser visualizada pelo mapa da derivada  $dx/dt$  em função da própria variável  $x$ . Tais mapas para as equações de van der Pol, van der Pol forçada e Duffing são apresentados na Figura 2.35. Como se pode observar, o mapa da equação de van der Pol (a) indica uma dinâmica periódica (definida por um *ciclo limite* no mapa), ao passo que o mapa da equação de van der Pol forçada (b) indica uma dinâmica quase periódica. Por sua vez, o mapa da equação de Duffing (c) indica um sistema caótico, cuja dinâmica é definida por ciclos que nunca se repetem e que se encontram em uma região limitada do mapa.

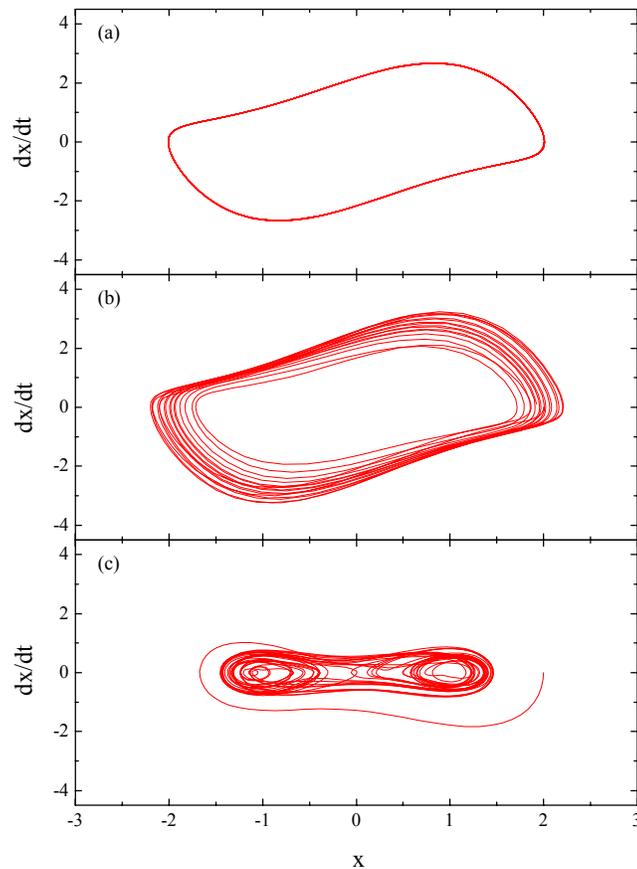


Figura 2.35 – Mapas da dinâmica das equações de (a) van der Pol, (b) van der Pol forçada e (c) Duffing.

### 2.5.2 Evidências Experimentais de Caos

Exemplos de rota para o caos e comportamento caótico em sistemas experimentais podem ser encontrados em diversas áreas. Na transferência de calor em fluídos confinados entre placas com temperaturas diferentes, gradientes de densidade são formados causando o fluxo convectivo de matéria. Este fluxo convectivo promove a formação de movimentos ordenados no fluído, gerando células com movimento convectivo ao longo do mesmo, as quais são conhecidas como células de Rayleigh-Bérnard (Figura 2.36). Defeitos observados em pintura de chapas metálicas, conhecidos popularmente como *casca de laranja* ou *olho de peixe*, são resultantes da formação das células de Rayleigh-Bérnard.

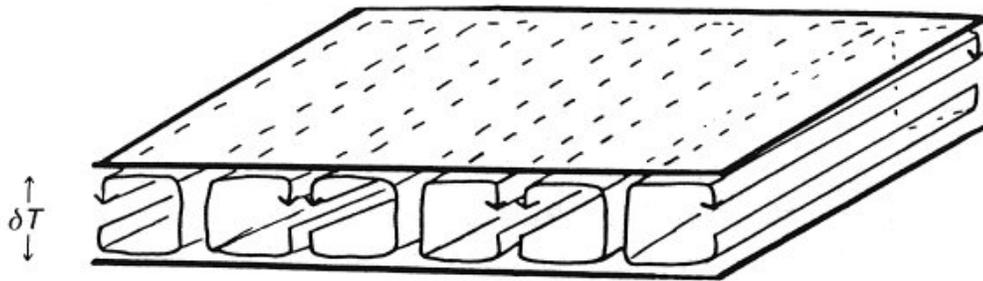
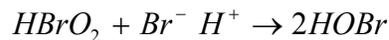
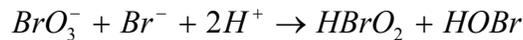


Figura 2.36 – Representação esquemática da formação de células de Rayleigh-Bénard na transferência de calor em filme de fluido confinado entre duas placas [89].

Na química, o exemplo clássico de comportamento caótico é o das reações oscilantes de Belousov-Zhabotinsky (BZ) [90]. Parte do mecanismo das reações de BZ é dado pelas seguintes reações:



Quando realizada em um sistema fechado, a reação de BZ promove a formação de ondas coloridas que oscilam entre o magenta e o azul, ondas estas que são acompanhadas da oscilação no potencial de um eletrodo sensível ao íon brometo. Entretanto, nos sistemas fechados (dissipativos), estas oscilações decaem com o tempo. Em sistemas abertos, como em reatores de fluxo, a alimentação contínua dos reagentes da reação de BZ pode produzir oscilações sustentadas no sistema que podem conduzi-lo ao regime caótico. A Figura 2.37 apresenta oscilações da concentração do íon brometo típicas do sistema BZ que são observadas com o aumento no fluxo de alimentação dos reagentes entre os estados (a) e (l). Pode-se observar o aumento na complexidade da resposta (concentração) com o aumento do fluxo de reagentes.

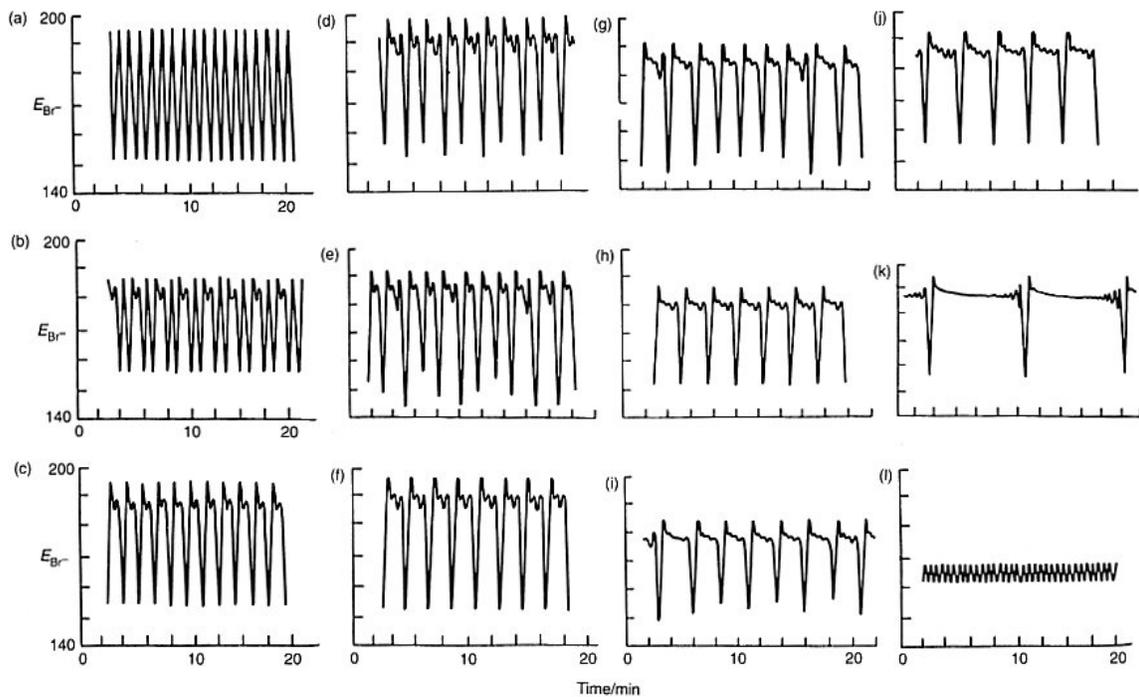


Figura 2.37 – Oscilações complexas e caos para a reação de BZ em um reator de fluxo contínuo aumentando-se o fluxo de alimentação de reagentes entre os estados (a) e (l) [90].

Na literatura científica, encontram-se trabalhos que apresentam a análise caótica de sistemas experimentais nas mais diversas áreas. Alguns exemplos são apresentados a seguir.

Adrian e Giacomini [87] estudaram o comportamento caótico durante o cisalhamento oscilatório de uma poliuretana em reômetro. No trabalho, são apresentados os possíveis estados dinâmicos do sistema em função de amplitude, frequência e temperatura dos ensaios.

Sistemas em que há fricção mecânica usualmente apresentam vibrações decorrentes do efeito *stick-slip* (Seção 2.3, pág. 44). Um exemplo destes sistemas foi estudado por Popp e Stelter [54], os quais apresentam a análise caótica das vibrações geradas em um experimento rotativo de fricção. Em um artigo recente, Drummond e Israelachvili [91] estudaram o regime *stick-slip* caótico provocado pela fricção de um filme líquido de um hidrocarboneto saturado e ramificado ( $C_{30}H_{62}$ ), confinado entre placas paralelas de mica.

A análise caótica de ensaios de desprendimento em sistemas adesivos é o objeto de estudo dos trabalhos que apresentam resultados parciais desta tese publicados por Gandur *et al.* [92-94], através da análise de força e emissão acústica de desprendimento, e Scudiero *et al.* [21, 22] através do estudo da corrente elétrica gerada durante o desprendimento.

Trabalhos publicados por Kleinke *et al.* mostram a análise caótica de medidas de corrente elétrica em experimentos de eletrodissolução de ferro em ácido sulfúrico [95] e de medidas de concentração de salicilato através de biosensores [96].

### 2.5.3 Espaço de Fases, Atratores e Atratores Estranhos

Define-se por espaço de fases um sistema de coordenadas associado às variáveis independentes que descrevem a dinâmica deste sistema. Por exemplo, o espaço de fases de um pêndulo simples é definido por suas coordenadas de posição e velocidade. O atrator é a representação da dinâmica de um sistema no espaço de fases. Sistemas que apresentam comportamento estável, periódico ou caótico possuem atratores característicos. Um sistema estável é representado por um ponto fixo no espaço de fases; enquanto um sistema periódico apresenta uma órbita fechada (ciclo limite). No caso de sistemas caóticos, as órbitas do atrator nunca repetem o mesmo caminho; contudo, as órbitas estão confinadas (atraídas) a uma região limitada do espaço de fases. Atratores de sistemas caóticos são denominados *atratores estranhos*, terminologia introduzida por Ruelle e Takens [97, 98]. Atratores estranhos encontrados em sistemas dinâmicos caóticos apresentam auto-similaridade de escala (ou caráter fractal), e uma dimensão fractal associada (definida na Seção 7.1, pág. 124).

### 2.5.4 Reconstrução de Atratores

Em um sistema caótico cujas equações dinâmicas são conhecidas, a caracterização do seu atrator associado é relativamente simples. Este geralmente não é o caso dos sistemas

experimentais, como é o caso do sistema desta tese. Nestas situações, recorre-se à técnica de reconstrução do atrator, para então recuperar as suas propriedades métricas.

Em diversos sistemas experimentais, é impossível registrar todo o conjunto de variáveis independentes simultaneamente, a fim de se construir o atrator. Porém, de acordo com o teorema de Takens [99] (descrito em maiores detalhes no Apêndice 7.1), pode-se reconstruir a trajetória completa de um sistema em um espaço de fases, a partir da medida de uma única variável independente. O método é baseado na obtenção de vetores *atrasados* da série temporal original, de modo que o espaço de fases passe a ser definido pelo conjunto de vetores dado por

$$\vec{\xi}_i = \{x(t_i), x(t_i + p), \dots, x(t_i + (m-1)p)\} \quad \text{Equação 2.78}$$

onde  $x(t_i)$  é a série temporal registrada,  $p$  é o tempo de atraso de Takens e  $m$  é a dimensão de imersão do espaço de fases. Os atratores obtidos desta maneira são chamados *atratores reconstruídos*.

A qualidade do atrator reconstruído é bastante sensível ao valor escolhido para o tempo de atraso. Por qualidade do atrator, entende-se quão bem definidas são as trajetórias que constituem o dinâmica do atrator. Na prática, atratores gerados com  $p$  pequeno são fechados e mal definidos, valores elevados de  $p$  geram atratores dispersos, ao que passo valores adequados de  $p$  geram atratores abertos e com dinâmica bem definida. Estas situações estão ilustradas no exemplo da Figura 2.38.

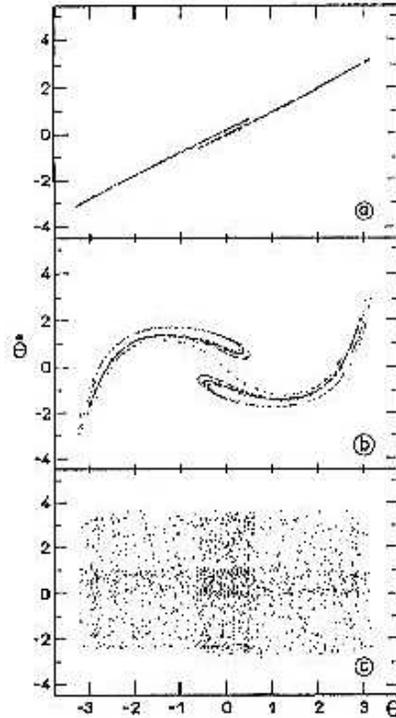


Figura 2.38 – Exemplo da influência do tempo de atraso  $p$  na reconstrução de atratores onde em (a) o tempo  $p$  é muito pequeno, em (b) o tempo  $p$  é adequado e em (c) o tempo de atraso  $p$  é muito grande [100].

Existem vários métodos para a seleção do tempo de atraso. O método mais difundido [100] emprega como critério de seleção o primeiro zero da função de autocorrelação, definida por

$$C(t) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i x_{i+t} \quad \text{Equação 2.79}$$

Já o método apresentado por Fraser e Swinney [101] emprega como critério o tempo dado pelo primeiro mínimo local da função de informação mútua. A função de informação mútua indica em que grau parte de uma série temporal contém informação, ou relembra, outras partes da mesma série temporal [85]. Ela mede a dependência geral de duas variáveis, e fornece uma estimativa melhor para a escolha do tempo de atraso que o primeiro zero da

função de autocorrelação, onde é considerada apenas a dependência linear. Uma boa descrição deste método é apresentada por Brown *et al.* [102]. A função de informação mútua é definida como

$$I_m(t) = \sum_{\substack{a \in A \\ b \in B}} P_{A,B}(a,b) \log_2 \left[ \frac{P_{A,B}(a,b)}{P_A(a)P_B(b)} \right] \quad \text{Equação 2.80}$$

onde  $A$  representa o conjunto dos primeiros  $N$  elementos da série temporal  $x(t_i)$ , sendo  $a$  um elemento deste conjunto. O mesmo é válido para  $B$  e  $b$ , porém, o conjunto  $B$  está atrasado em relação ao conjunto  $A$  pelo tempo de atraso  $p$ , onde  $p$  é um múltiplo do período de aquisição de dados  $\tau$ ; ou seja, o conjunto  $B$  é dado pelos primeiros elementos do segundo vetor  $\vec{\xi}_i$  (Equação 2.78). A probabilidade de se encontrar o elemento  $a$  em uma escolha do conjunto  $A$  é dada por  $P_A(a)$ , assim como  $P_B(b)$  representa a mesma probabilidade para o elemento  $b$  no conjunto  $B$ . Finalmente,  $P_{A,B}(a,b)$  representa a probabilidade de um dos vetores atrasados  $\vec{\xi}_i$  ter como o primeiro elemento  $a$  e o segundo elemento  $b$ . Para valores muito pequenos de  $p$ , os conjuntos  $A$  e  $B$  tornam-se praticamente idênticos, ao passo que valores elevados de  $p$  resultam em conjuntos  $A$  e  $B$  não-correlacionados entre si. Contudo, tomando-se o valor de  $p$  correspondente ao primeiro mínimo local da função  $I_m(t)$ , garante-se que o segundo dos vetores  $\vec{\xi}_i$  contém o grau adequado de novas informações em relação à série temporal registrada.

### 2.5.5 Caracterização Caótica de Séries Temporais

A caracterização dos sistemas que apresentam caos determinístico pode ser estática ou dinâmica. Técnicas baseadas na geometria dos atratores são denominadas estáticas (dimensão de correlação), ao passo que técnicas baseadas na evolução das órbitas de um atrator são denominadas dinâmicas (expoentes de Lyapunov). Outras técnicas baseiam-se em informações obtidas diretamente da série temporal (transformada rápida de Fourier - FFT).

A seguir, serão descritas algumas das técnicas empregadas pela teoria do caos na análise de séries temporais, as quais serão utilizadas nesta tese.

### 2.5.5.1 Transformada Rápida de Fourier

Uma técnica clássica na análise de séries temporais é a transformada rápida de Fourier (FFT). Sinais periódicos ou *quasi*-periódicos apresentam frequências dominantes, as quais revelam-se na forma de picos bem definidos no espectro de potência gerado pela FFT. Espectros de potência de séries temporais de sistemas caóticos são caracterizados por bandas largas. Um exemplo destes comportamentos é apresentado na Figura 2.39, utilizando-se novamente as equações de van der Pol (Equação 2.75), van der Pol forçada (Equação 2.76) e Duffing (Equação 2.77).

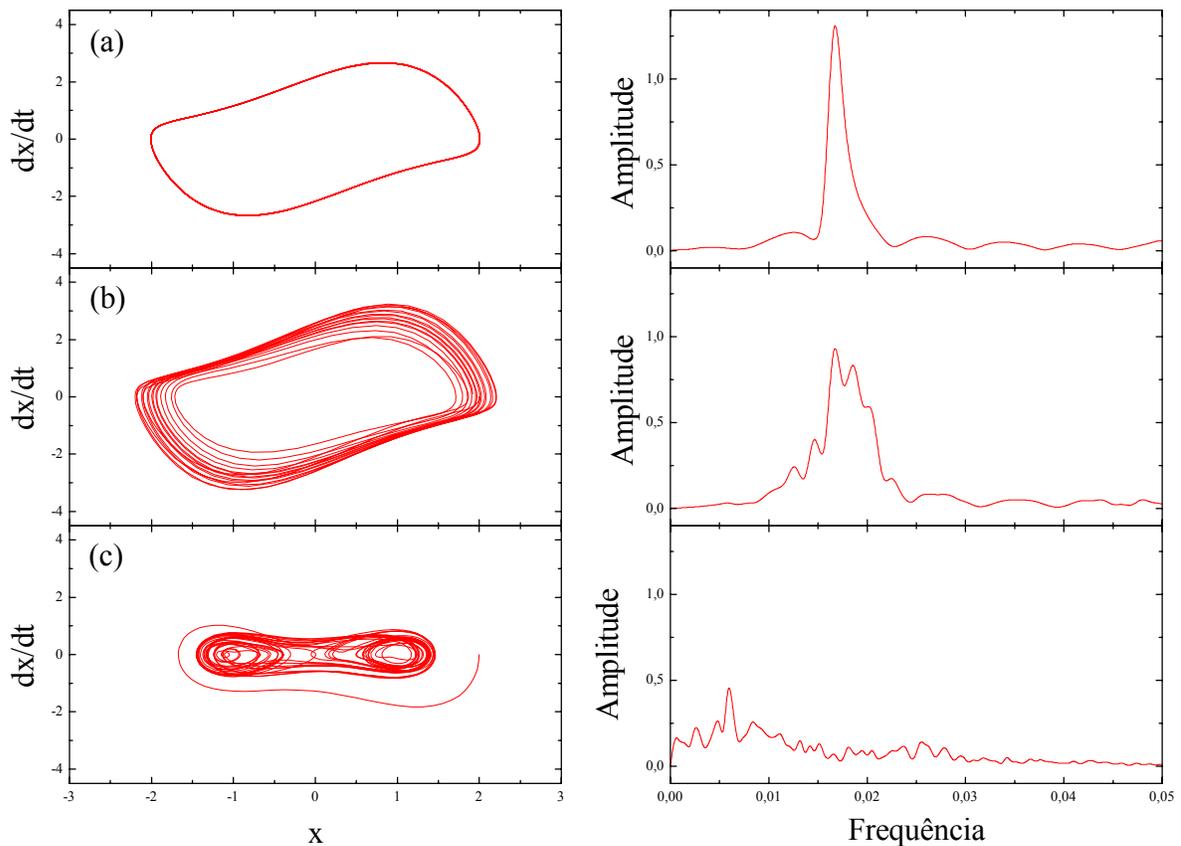


Figura 2.39 – Mapas da dinâmica das equações de (a) van der Pol, (b) van der Pol forçada e (c) Duffing, e suas respectivas transformadas de Fourier.

A presença de bandas largas no espectro de potência é um indicativo de comportamento caótico [103]; entretanto, esta característica não garante a ocorrência de caos. Técnicas adicionais, como as descritas a seguir, são necessárias para a constatação do comportamento caótico.

### 2.5.5.2 Dimensão de Correlação

De acordo com Grassberger e Procaccia [104], a dimensão de correlação,  $D_C$ , é uma medida da densidade (ou dispersão) do atrator dentro de um espaço de fases. No caso de atratores reconstruídos, o número de variáveis independentes não é conhecido. Assim, para reconstruir o atrator, é necessário arbitrar-se a dimensão do espaço de fases, dimensão esta conhecida como dimensão de imersão (*embedding dimension*),  $E_D$ .

Nos sistemas randômicos,  $D_C$  cresce indefinidamente com o aumento de  $E_D$ ; por outro lado,  $D_C$  atinge um valor constante quando o sistema for caótico. Em outras palavras, pode-se dizer que, para sistemas randômicos, a densidade do atrator varia sempre que  $E_D$  aumentar. Se o sistema for caótico, haverá uma dimensão do espaço de fases a partir da qual a densidade do atrator tornar-se-á constante (e assim  $D_C$ ). A dimensão de correlação fornece uma estimativa do número de equações diferenciais necessárias para descrever a dinâmica global do sistema [22].

Neste trabalho, as dimensões de correlação foram calculadas pelo método de Grassberger e Procaccia. Maiores detalhes sobre esta técnica encontram-se no Apêndice 7.2, pág. 126.

### 2.5.5.3 Expoente de Lyapunov

O expoente de Lyapunov,  $\lambda$ , é um parâmetro de caracterização dinâmica de atratores. Ele mede a taxa de divergência de órbitas vizinhas (e consecutivas) dentro do atrator e, assim, quantifica a dependência, ou sensibilidade do sistema às condições iniciais. Analogamente, pode-se dizer que o expoente de Lyapunov fornece uma indicação de quão

rápido perde-se informação movendo-se ao longo do atrator. Nos sistemas caóticos, associados a um atrator estranho, a dependência das condições iniciais implica na existência de pelo menos um expoente de Lyapunov positivo.

Em séries temporais experimentais, o ponto de partida para o cálculo dos expoentes é o atrator reconstruído, em uma dimensão de imersão adequada [100]. Uma vez reconstruído o atrator, define-se uma trajetória fiducial a partir da seqüência de vetores reconstruídos. A seguir, deve-se analisar o que ocorre com pontos vizinhos desta trajetória. Com as informações sobre as taxas de divergência destes pontos, pode-se obter então os expoentes de Lyapunov.

Existem vários métodos para o cálculo dos expoentes, os quais diferem na maneira de analisar a dinâmica ao longo da trajetória fiducial. Os métodos mais conhecidos são os seguintes:

- a) método de Wolf [105];
- b) método de Eckmann e Ruelle [106];
- c) método de Brown e Bryant [102].

Neste trabalho, utilizou-se o método de Wolf, o qual encontra-se descrito em maiores detalhes no Apêndice 7.3.

---

# Capítulo 3

## 3. Materiais e Métodos

Os resultados experimentais desta tese foram as séries temporais de força e emissão acústica de desprendimento de fitas adesivas, assim como imagens obtidas a partir da filmagem em vídeo de alguns dos ensaios de desprendimento. Estes ensaios foram realizados na 3M do Brasil (força), no instituto de Química da Unicamp (força, vídeo e emissão acústica à velocidade constante) e na minha residência (emissão acústica à força constante).

As séries temporais foram obtidas do desprendimento de fitas adesivas a partir dos seus próprios rolos. Este tipo de ensaio é particularmente interessante por possibilitar um experimento ininterrupto envolvendo diferentes mecanismos de falha durante o período do teste [14]. Utilizou-se um dispensador rotativo, o qual proporciona um ângulo de desprendimento das fitas adesivas de aproximadamente  $90^\circ$ . A geometria destes ensaios está representada na Figura 3.1.

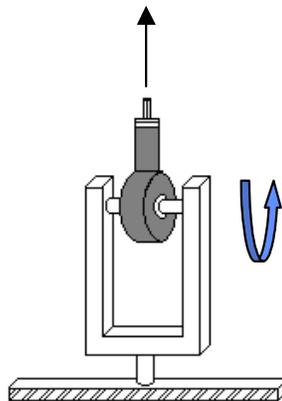


Figura 3.1 – Representação da geometria dos ensaios de desprendimento.

### 3.1 Fitas Adesivas

As fitas adesivas empregadas neste trabalho são produtos da **3M**, cujos nomes comerciais são Tartan<sup>®</sup>, Highland<sup>®</sup> e Scotch<sup>®</sup>. Fitas comerciais possuem peso de cobertura de adesivo e tensão de enrolamento bastante uniformes devido às condições de manufatura estáveis e controladas, evitando assim possíveis irreprodutibilidades de corpos de prova preparados em pequena escala.

As fitas são constituídas por um filme de polipropileno bi-orientado (BOPP), coberto por um adesivo sensível à pressão do tipo *Hot-Melt* à base de copolímero tribloco (SIS) e resina de hidrocarboneto não hidrogenada (derivada de frações C5 do petróleo). As diferenças entre as fitas Tartan<sup>®</sup>, Highland<sup>®</sup> e Scotch<sup>®</sup> são o peso de cobertura do adesivo, a espessura do filme de BOPP e, portanto, a espessura total da fita. Algumas características físicas destas fitas e as larguras a serem analisadas são apresentadas na Tabela 3.1. As forças de ruptura destas fitas nos sentidos longitudinal e transversal encontram-se na Tabela 3.2 e Figura 3.2.

A face não adesivada das fitas leva um revestimento antiaderente à base de resina de poliuretano. Assim, a junta adesiva estudada é constituída pelo filme de BOPP, uma camada intermediária de adesivo e, na superfície inferior, o costado do filme que leva o revestimento antiaderente, como está representado na Figura 3.3.

Tabela 3.1 – Características físicas das fitas adesivas.  $L$  representa a largura,  $E$  a espessura do filme de BOPP,  $P_C$  o peso de cobertura de adesivo e  $E_T$  a espessura total da fita.

<i>Fita</i>	<i>L (mm)</i>	<i>E (μm)</i>	<i>P<sub>C</sub> (g/m<sup>2</sup>)</i>	<i>E<sub>T</sub> (μm)</i>
Tartan <sup>®</sup>	25, 32, 50 e 70	25	15	40
Highland <sup>®</sup>	19 e 25	30	18	50
Scotch <sup>®</sup>	16 e 25	40	23	65

Tabela 3.2 – Força ( $F$ ) de ruptura das fitas adesivas nos sentidos longitudinal ( $L$ ) e transversal ( $T$ ).

<i>Fita</i>	<i>L (mm)</i>	<i>F<sub>L</sub> (kgf)</i>	<i>F<sub>T</sub> (kgf)</i>
Tartan®	25	9,88	18,13
Highland®	25	12,00	22,50
Scotch®	25	15,00	27,00

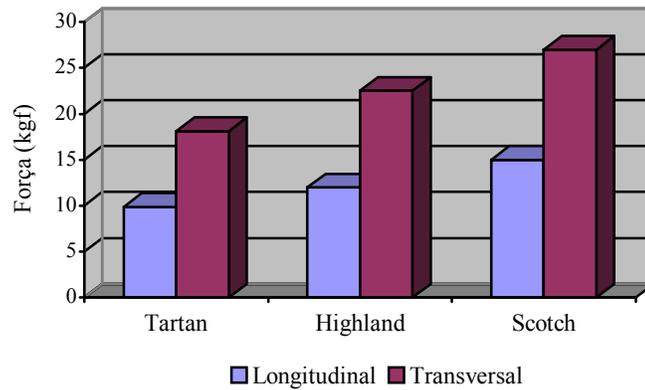


Figura 3.2 – Forças de ruptura das fitas adesivas nos sentidos longitudinal e transversal.

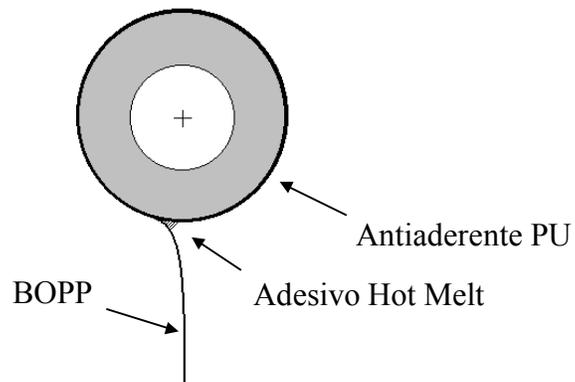


Figura 3.3 – Representação da junta adesiva em estudo.

### 3.2 Aquisição Digital de Séries Temporais de Despelamento

As séries temporais foram obtidas a partir de três conjuntos de experimentos distintos: (a) séries temporais de força de despelamento à velocidade constante, (b) séries temporais de emissão acústica à força constante e (c) séries temporais de emissão acústica à velocidade constante.

#### 3.2.1 Séries Temporais de Força à Velocidade Constante

Neste conjunto de experimentos, mediu-se a força de despelamento em várias velocidades (5, 10, 20, 50, 100, 200, 500 e 1000 mm/min), em condições de temperatura e umidade relativa ambiente, utilizando-se uma máquina universal de ensaios (tensiômetro da marca EMIC). Estas séries temporais de força foram registradas em um PC através de uma placa conversora analógico-digital. O aparato experimental está representado na Figura 3.4. A frequência de aquisição dos dados nos experimentos variou (de 5 a 1000 Hz) em função da velocidade de despelamento, buscando-se com isso obter uma resolução uniforme do número de pontos por unidade de comprimento de fita destacada. Na maioria dos registros, o valor numérico da velocidade de despelamento em mm/min foi empregado como frequência de aquisição em Hz, mantendo-se assim uma resolução de 60 pontos de amostragem por mm de fita destacada.

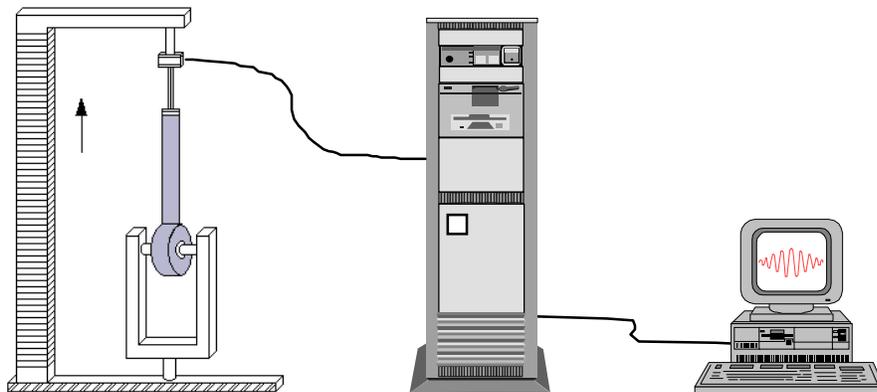


Figura 3.4 – Aparato experimental para a aquisição de séries temporais de força de despelamento à velocidade constante.

### 3.2.2 Séries Temporais de Emissão Acústica à Força Constante

Nestes experimentos, registrou-se a emissão acústica da zona de despelamento à força constante, o que foi obtido pela ação de um peso fixado na extremidade das fitas. As séries temporais foram registradas em um PC através de uma placa de som convencional, com uma frequência de aquisição de 44,1 kHz e 8 bits de resolução de amplitude. Utilizou-se um microfone unidirecional fixado em um ângulo de  $45^{\circ}$  e 5 cm distante da zona de despelamento. O peso mínimo necessário para o despelamento das fitas em estudo foi 17 N. Variou-se o peso entre 17 N e 82 N. O comprimento despelado nestes experimentos foi de 1,5 m, e a velocidade de despelamento média observada de todas as fitas foi de 1000 mm/s. A Figura 3.5 apresenta o aparato experimental empregado na aquisição destes registros. O dispensador rotativo é o mesmo utilizado nos experimentos de força.

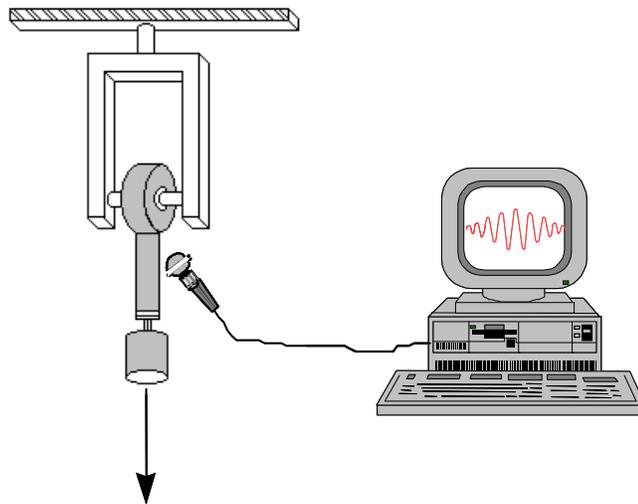


Figura 3.5 – Aparato experimental para a aquisição de séries temporais de emissão acústica à força de despelamento constante.

### 3.2.3 Séries Temporais de Emissão Acústica à Velocidade Constante

O aparato experimental para a aquisição destas séries temporais é constituído pelo tensiômetro do primeiro conjunto de experimentos e pelo sistema de aquisição de emissão acústica utilizado no segundo conjunto de experimentos. O tensiômetro é utilizado apenas

para tracionar as fitas à velocidade constante, enquanto a emissão acústica é registrada. As condições experimentais são as mesmas empregadas nos experimentos anteriores.

### ***3.3 Registro de Imagens do Processo de Despelamento***

Registros em vídeo de alguns experimentos de despelamento foram realizados. Estas imagens foram digitalizadas em um PC, através de uma placa de captura de vídeo. Uma primeira seqüência de imagens foi obtida pela gravação em vídeo de alguns ensaios do primeiro conjunto de experimentos (força à velocidade constante). Utilizou-se uma câmera de vídeo com lente microscópica (com campo de observação mínimo de  $1 \text{ mm}^2$ ) acoplada a um vídeo cassete de alta resolução. Foram realizadas tomadas frontais, laterais e dorsais (a fita adesiva é transparente) da zona de despelamento, acoplando-se a câmera de vídeo ao aparato experimental da Figura 3.4.

Uma segunda seqüência de imagens foi obtida a partir de um experimento de despelamento de uma das fitas adesivas (Tartan<sup>®</sup>) aderida a uma placa de vidro. Esta placa foi acoplada a um microscópio ótico, o que possibilitou a tomada por baixo de imagens da zona de despelamento. Neste caso, o tracionamento foi manual e a uma velocidade abaixo da ocorrência do *stick-slip*.

A representação das quatro configurações experimentais de tomadas de vídeo é apresentada na Figura 3.6.

### ***3.4 Análise Caótica das Séries Temporais***

As séries temporais foram caracterizadas por técnicas convencionais da teoria do caos, em termos de seus espectros de potência (transformada rápida de Fourier - FFT), seus atratores reconstruídos [99], suas dimensões de correlação [104],  $D_C$ , e seus primeiros expoentes de Lyapunov [105],  $\lambda$ . Esta metodologia de análise permite distinguir, com razoável confiança, se o comportamento do sistema é randômico ou caótico. Os detalhes e as

informações que podem ser obtidas através das técnicas empregadas encontram-se na Seção 2.5.5, pág. 66.

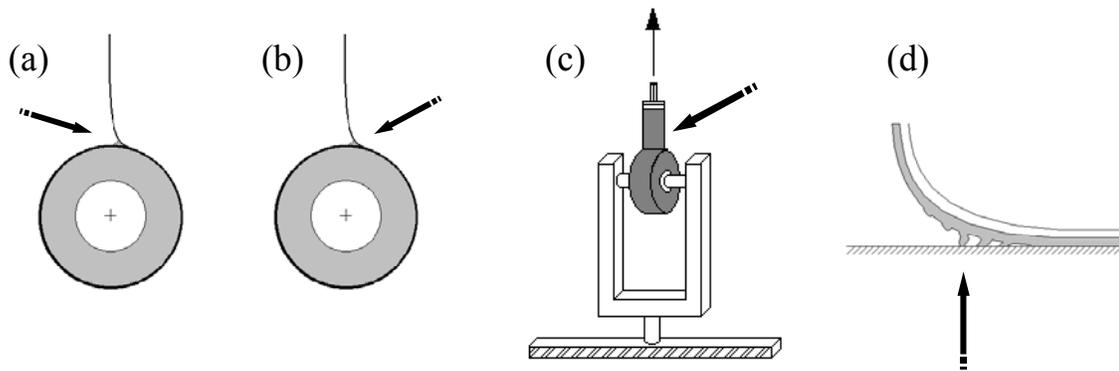


Figura 3.6 – Representação das tomadas de vídeo (a) frontal, (b) dorsal, (c) lateral e (d) por baixo da zona de despelamento.

---

# Capítulo 4

## 4. Resultados

A aquisição das séries temporais de força e emissão acústica e das imagens dos ensaios de despelamento não foi realizada simultaneamente, e sim em ensaios independentes. No intuito de ilustrar as diferentes etapas do processo de despelamento das fitas adesivas, a primeira seção deste capítulo apresenta de forma sincronizada e qualitativa alguns trechos e imagens dos registros experimentais. Na seqüência, são apresentados em maiores detalhes os resultados de cada registro, individualmente. Na última seção são apresentados os resultados da análise caótica das séries temporais. Registros multimídia dos experimentos que ilustram com maiores detalhes a dinâmica de despelamento podem ser visualizados no CD e, quando disponíveis, estão indicados neste texto pelo ícone .

### 4.1 Sincronismo Qualitativo dos Registros Experimentais

#### 4.1.1 Velocidades Abaixo da Região de *Stick-Slip*

Em velocidades baixas de despelamento (abaixo da região de *stick-slip*), nota-se que o adesivo na zona de despelamento obedece a um padrão de deformação uniforme e constante durante o experimento, desenvolvendo-se com a formação de fibrilas que são estendidas viscoelasticamente. A Figura 4.1 mostra algumas imagens que apresentam este padrão, em tomadas laterais (a, b), frontais (c, d) e dorsais (e, f). Nas tomadas frontais e dorsais, a parte superior das imagens revela o trecho já destacado da fita, ao passo que a parte inferior revela o seu costado (a face que leva o cobrimento antiaderente). Como referência de escala para as imagens (a) e (b), pode-se tomar a espessura da fita adesiva que, neste caso (fita Highland), equivale a 50  $\mu\text{m}$ . Para as demais imagens, pode-se tomar como

referência a distância entre as fibras de adesivo observadas na frente de desprendimento, que é aproximadamente  $200\ \mu\text{m}$ .

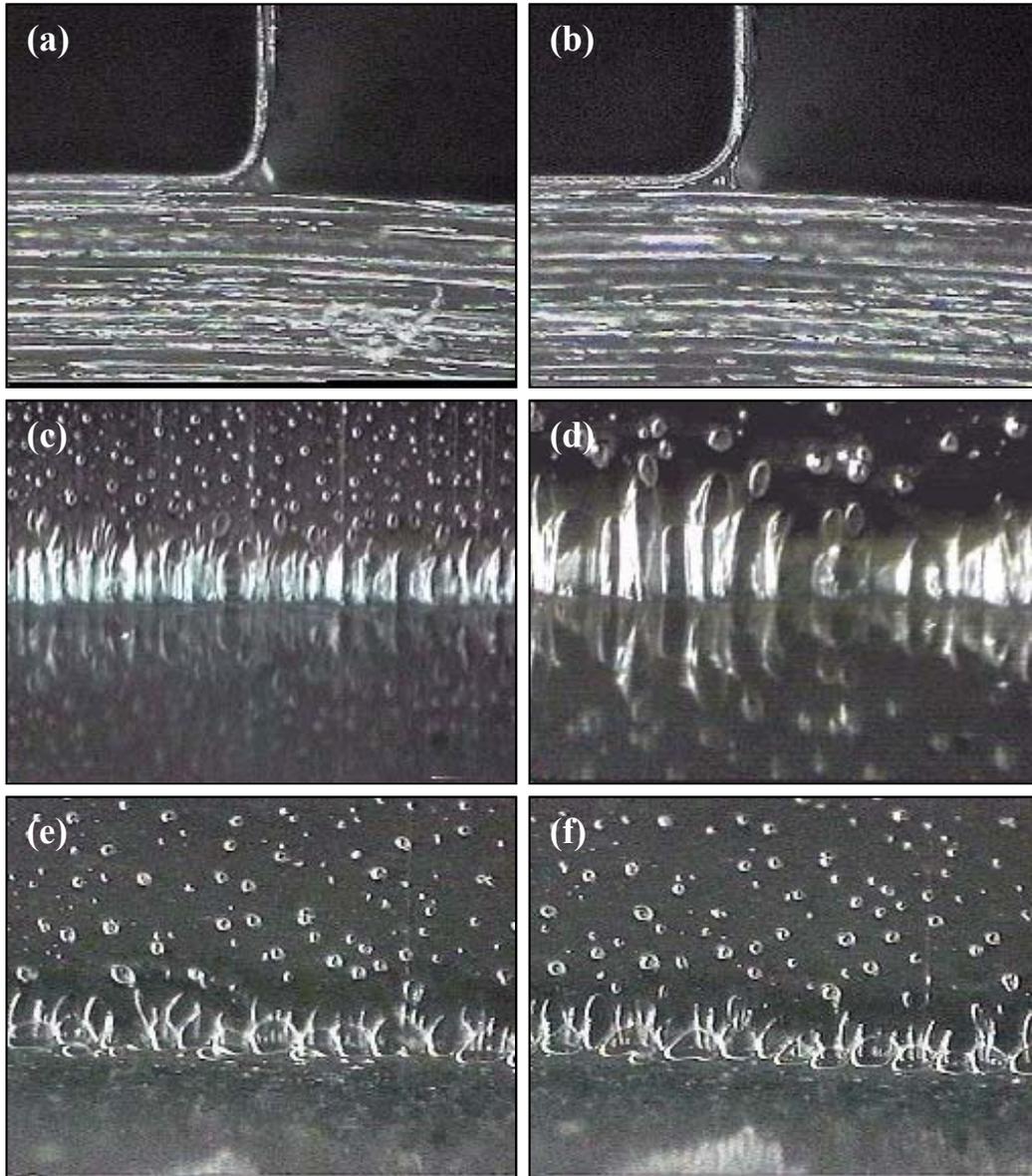


Figura 4.1 – Imagens da zona de desprendimento da fita Highland ( $L = 25\ \text{mm}$ ) abaixo da região de *stick-slip*, em tomadas laterais (a, b), frontais (c, d) e dorsais (e, f). ●

Nas condições representadas pela Figura 4.1 (abaixo da região de *stick-slip*), a força de desprendimento exibe um perfil estável, com pequenas oscilações; o mesmo acontece com a emissão acústica. Exemplos típicos destes registros encontram-se na Figura 4.2.

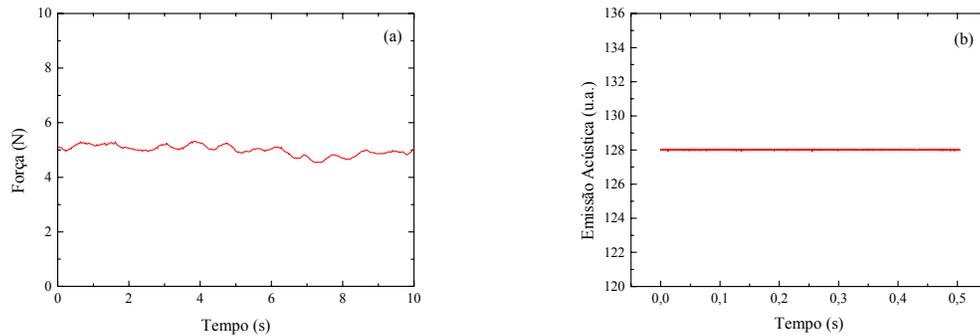


Figura 4.2 – (a) Força de despelamento e (b) emissão acústica da fita Highland ( $L = 25$  mm) à velocidade de despelamento de 50 mm/min.

### 4.1.2 Região de *Stick-Slip*

Com o aumento da velocidade de despelamento, atinge-se a região de *stick-slip*. Nesta região, o adesivo na zona de despelamento começa a apresentar sucessivos ciclos de deformação viscoelástica das fibrilas e subsequente fratura vítrea. Quadros consecutivos de tomadas laterais, frontais e dorsais desta região são apresentadas na Figura 4.3. Nota-se na imagem lateral (a) a sombra provocada pelo deslocamento súbito de um trecho de fita destacada após uma etapa *slip* do ciclo; no próximo quadro do vídeo, vemos a fita na sua nova posição (b). Nas demais imagens (frontais e dorsais), pode-se notar as regiões de deformação viscoelástica, caracterizada pela formação de fibrilas no adesivo, e de fratura vítrea, onde observa-se um trecho despelado liso e sem deformações.

Os comportamentos típicos dos registros de força e emissão acústica de despelamento na região de *stick-slip* são apresentados na Figura 4.4. Pode-se observar vários ciclos de *stick-slip* no registro de força e apenas um ciclo no registro de emissão acústica. Esta figura pode ser comparada à Figura 4.2, para avaliar o efeito do *stick-slip*.

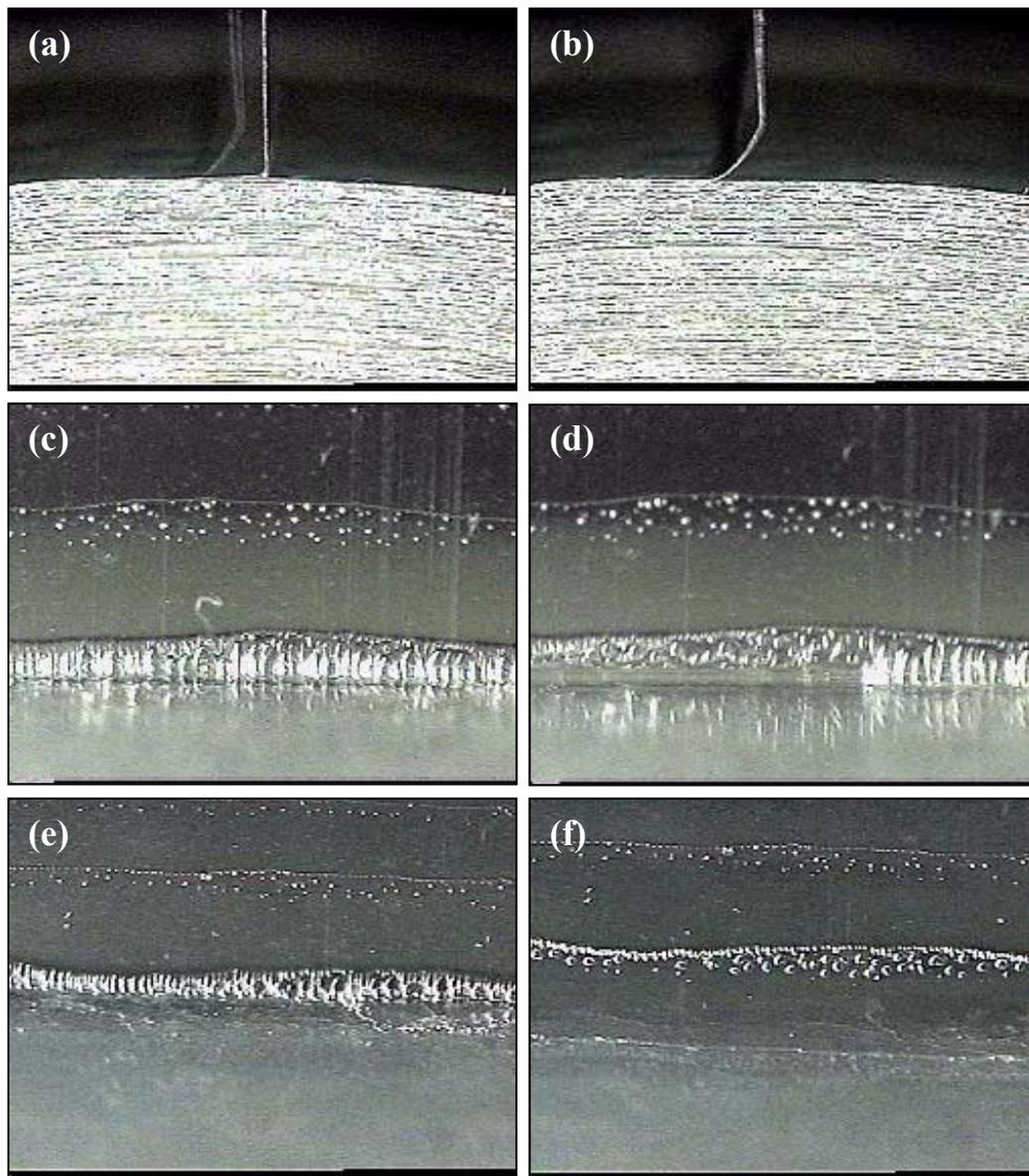


Figura 4.3 – Imagens da zona de despelamento da fita Highland ( $L = 25$  mm) na região de *stick-slip*, em tomadas laterais (a, b), frontais (c, d) e dorsais (e, f). ●

Uma seqüência mais detalhada de imagens laterais, que mostra um ciclo completo de *stick-slip* é apresentada na Figura 4.5. A imagem (a) revela o último instante de uma etapa *stick*. Na imagem (b) observa-se o momento da ocorrência de um evento *slip*. Entre as imagens (c), (d) e (e), o trecho de fita destacado abruptamente pela etapa *slip* é esticado. Finalmente, entre as etapas (e) e (f), o adesivo da zona de despelamento começa a ser deformado viscoelasticamente em uma nova etapa *stick* dos ciclos. Entre as etapas (a) e (e),

o rolo de fita de fita adesiva permanece parado; entretanto, entre as etapas (e) e (f), pode-se observar que o rolo de fita adesiva é tracionado para a direita, o que está indicado nas figuras por um círculo que marca uma mancha da lateral do rolo.

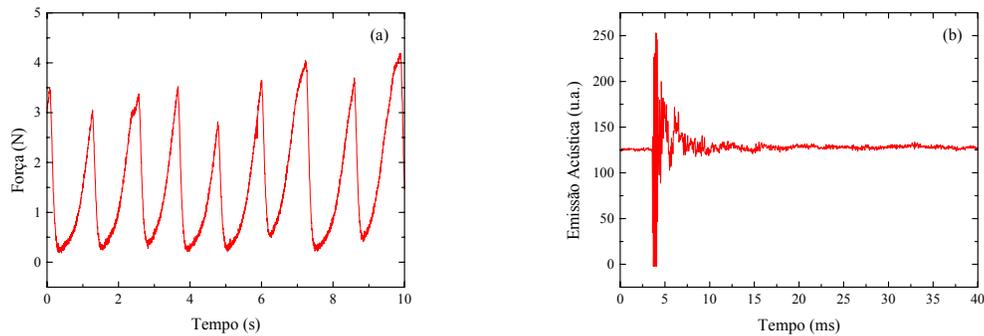


Figura 4.4 – (a) Força de despelamento e (b) emissão acústica da fita Tartan ( $L = 25$  mm) à velocidade de despelamento de 50 mm/min.

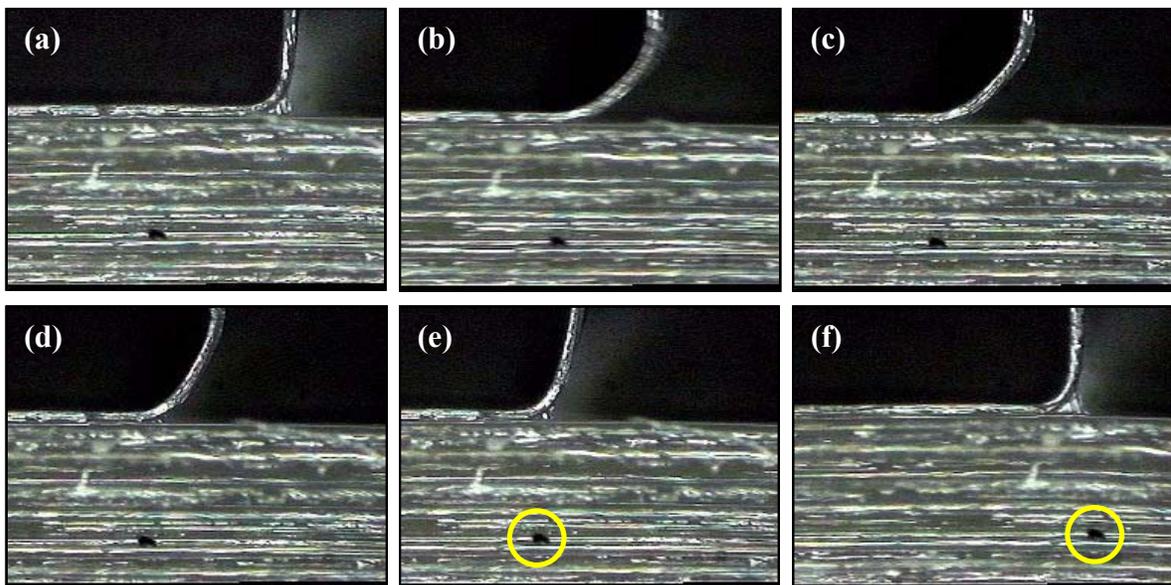


Figura 4.5 – Imagens laterais de um ciclo completo de *stick-slip* da fita Tartan ( $L = 25$  mm). ●

## ***4.2 Séries Temporais de Força de Despelamento***

As séries temporais de força das fitas adesivas Tartan ( $L = 25, 32, 50$  e  $70$  mm), Highland ( $L = 19$  e  $25$  mm) e Scotch ( $L = 16$  e  $25$  mm) obtidas em velocidades de despelamento de  $5, 10, 20, 50, 100, 200, 500$  e  $1000$  mm/min são apresentadas nas próximas figuras (Figura 4.6 a Figura 4.13).

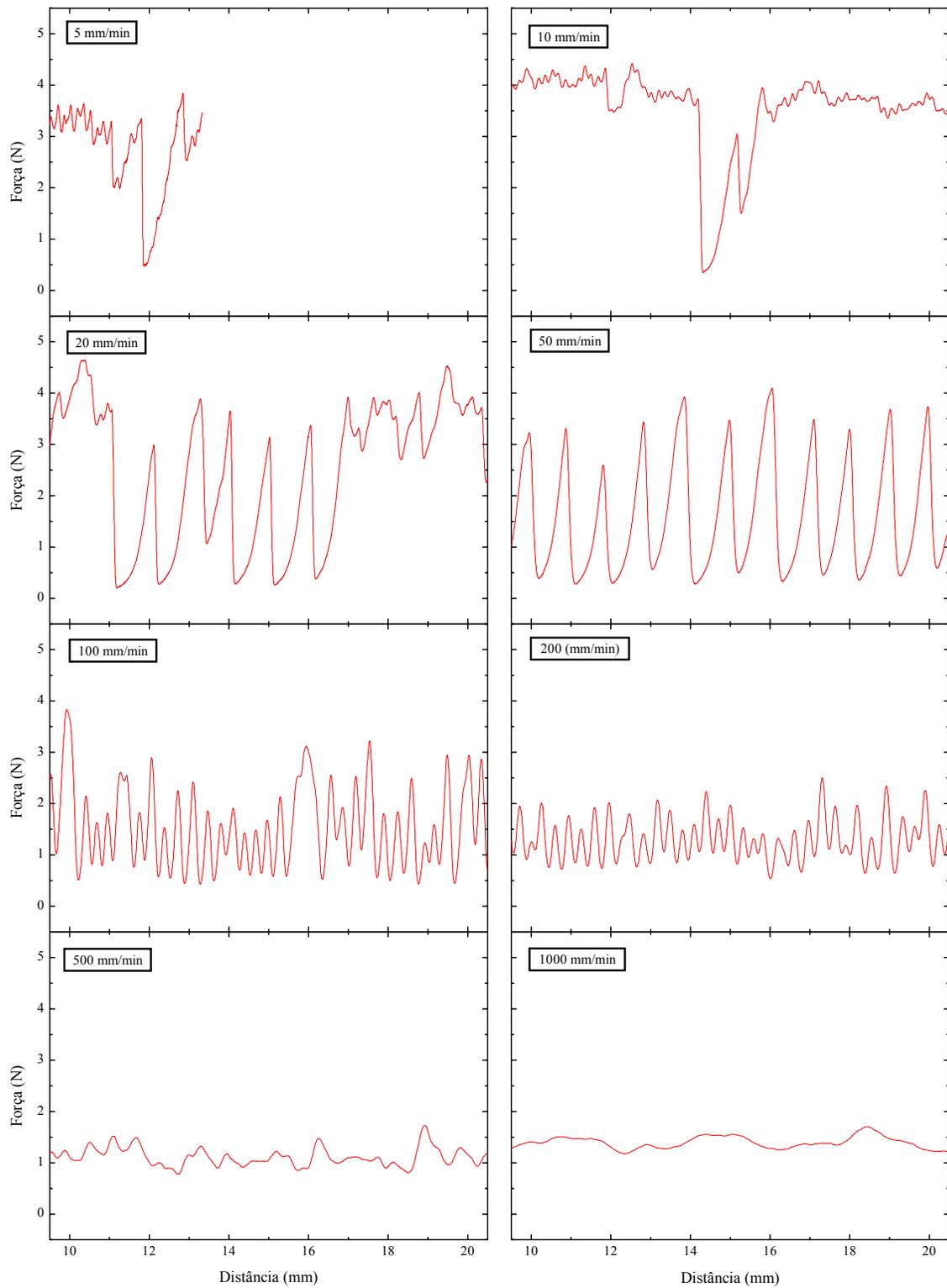


Figura 4.6 – Séries temporais de força da fita adesiva Tartan ( $L = 25$  mm) em várias velocidades de despelamento diferentes.

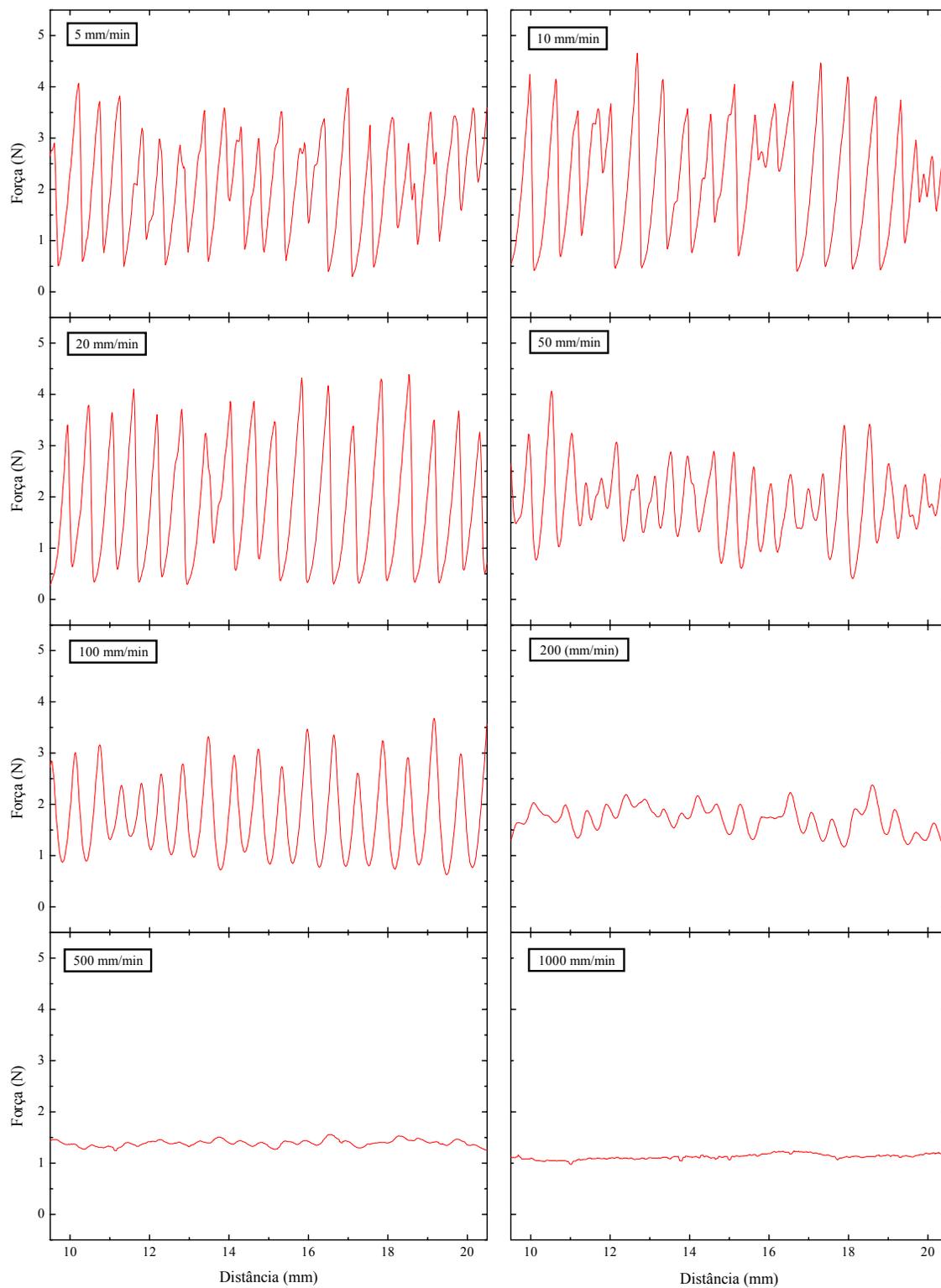


Figura 4.7 – Séries temporais de força da fita adesiva Tartan ( $L = 32$  mm) em várias velocidades de despelamento diferentes.

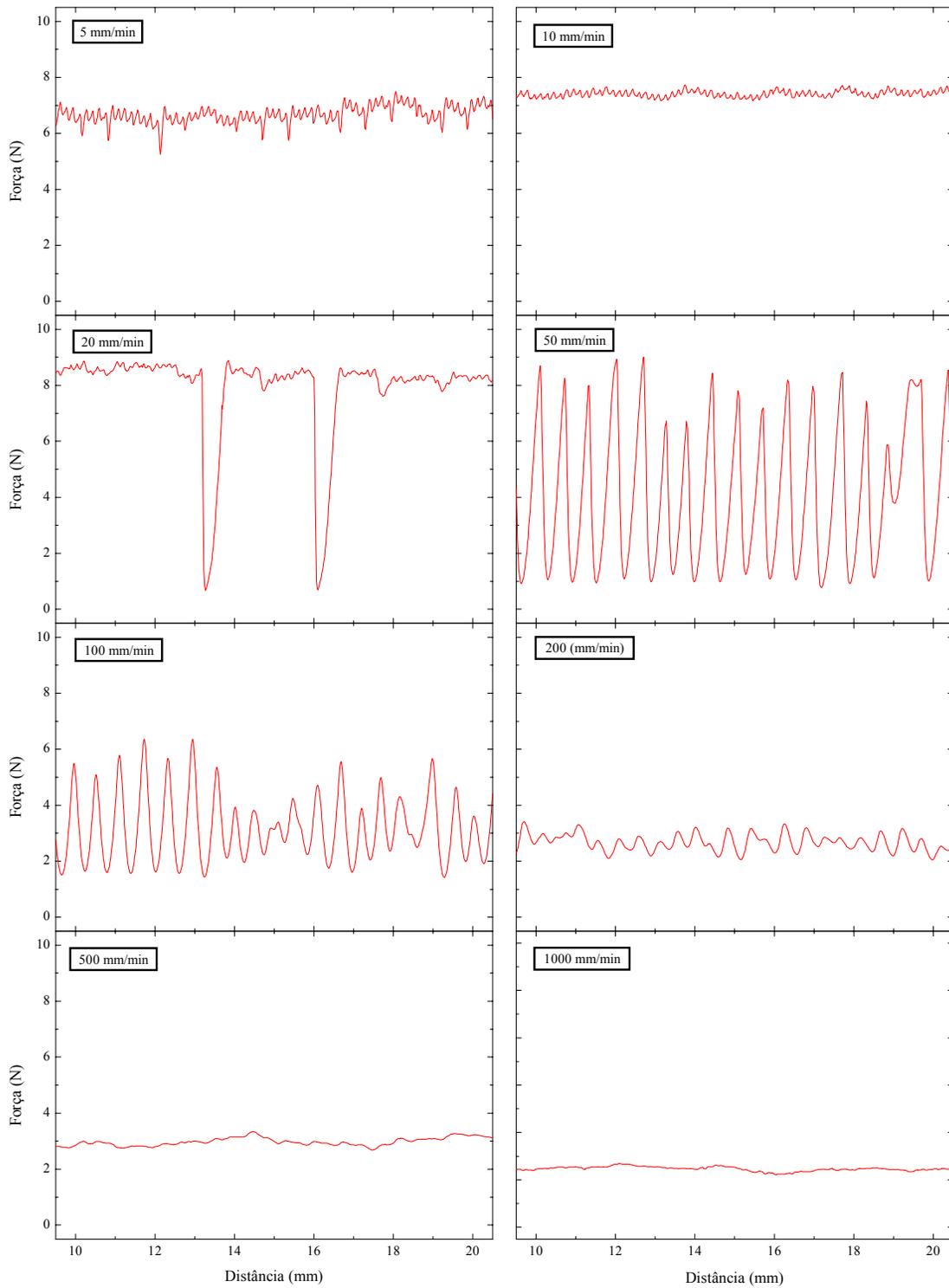


Figura 4.8 – Séries temporais de força da fita adesiva Tartan ( $L = 50$  mm) em várias velocidades de despelamento diferentes.

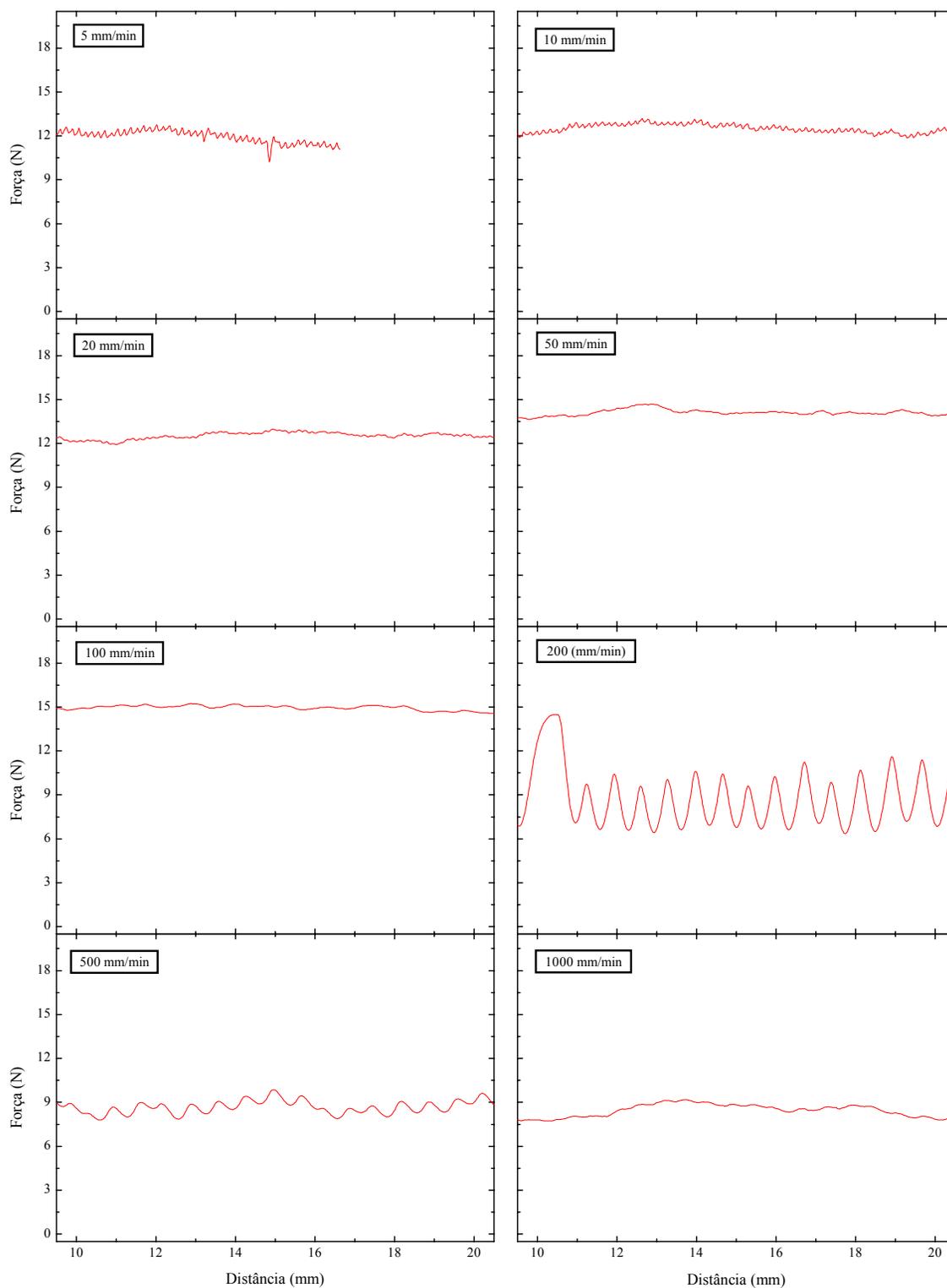


Figura 4.9 – Séries temporais de força da fita adesiva Tartan (L = 70 mm) em várias velocidades de despelamento diferentes.

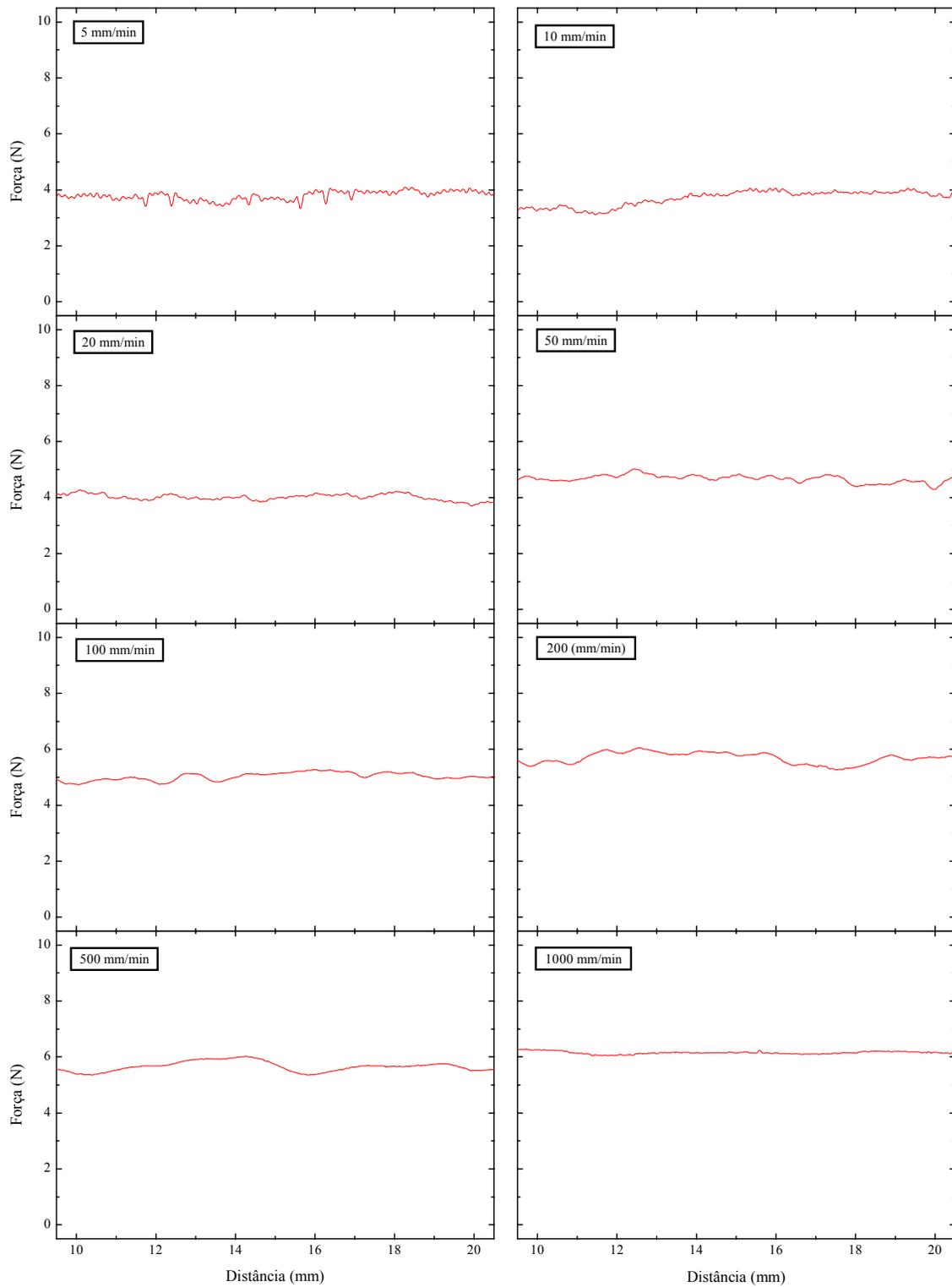


Figura 4.10 – Séries temporais de força da fita adesiva Highland (L = 19 mm) em várias velocidades de despelamento diferentes.

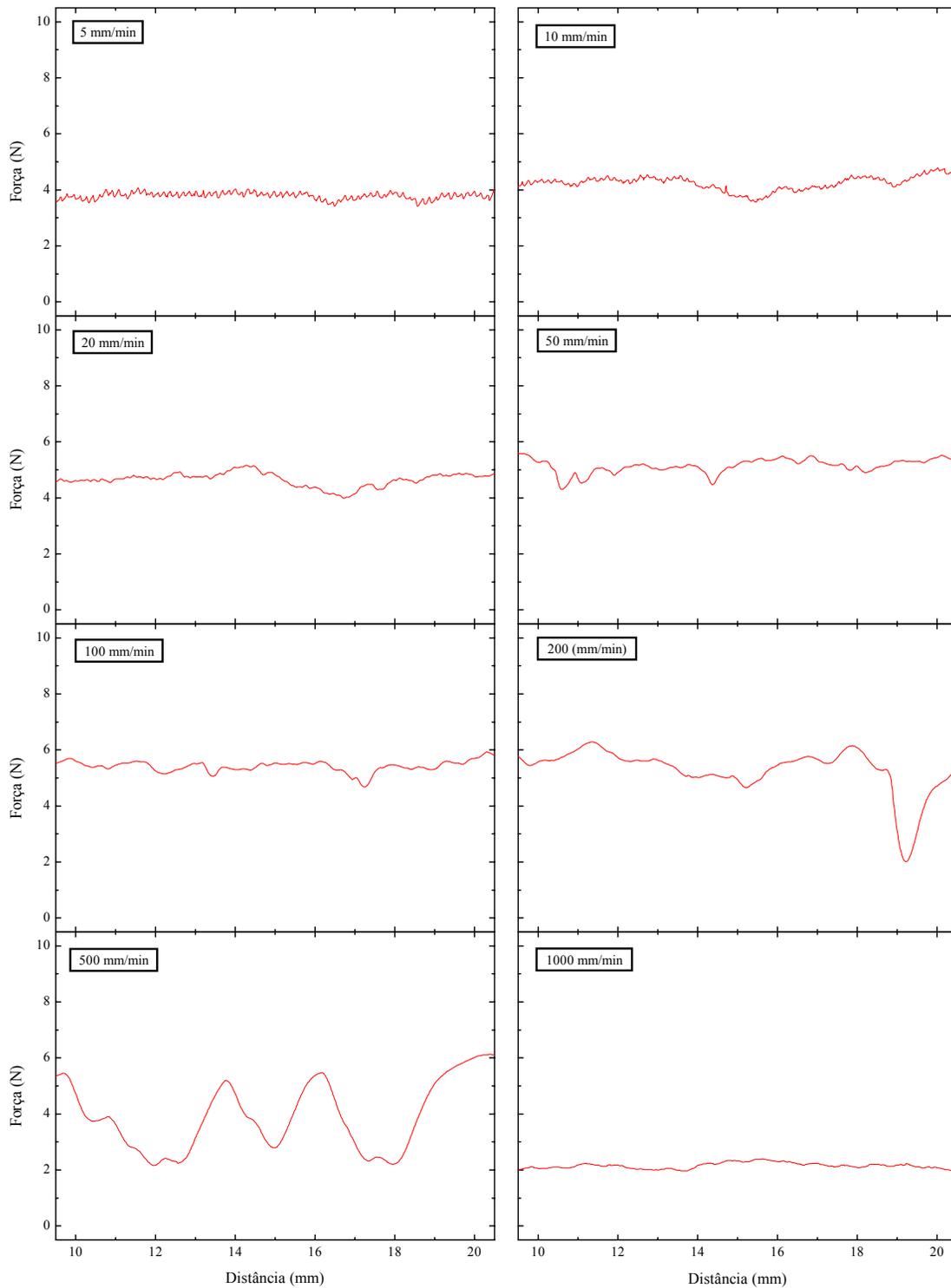


Figura 4.11 – Séries temporais de força da fita adesiva Highland (L = 25 mm) em várias velocidades de despelamento diferentes.

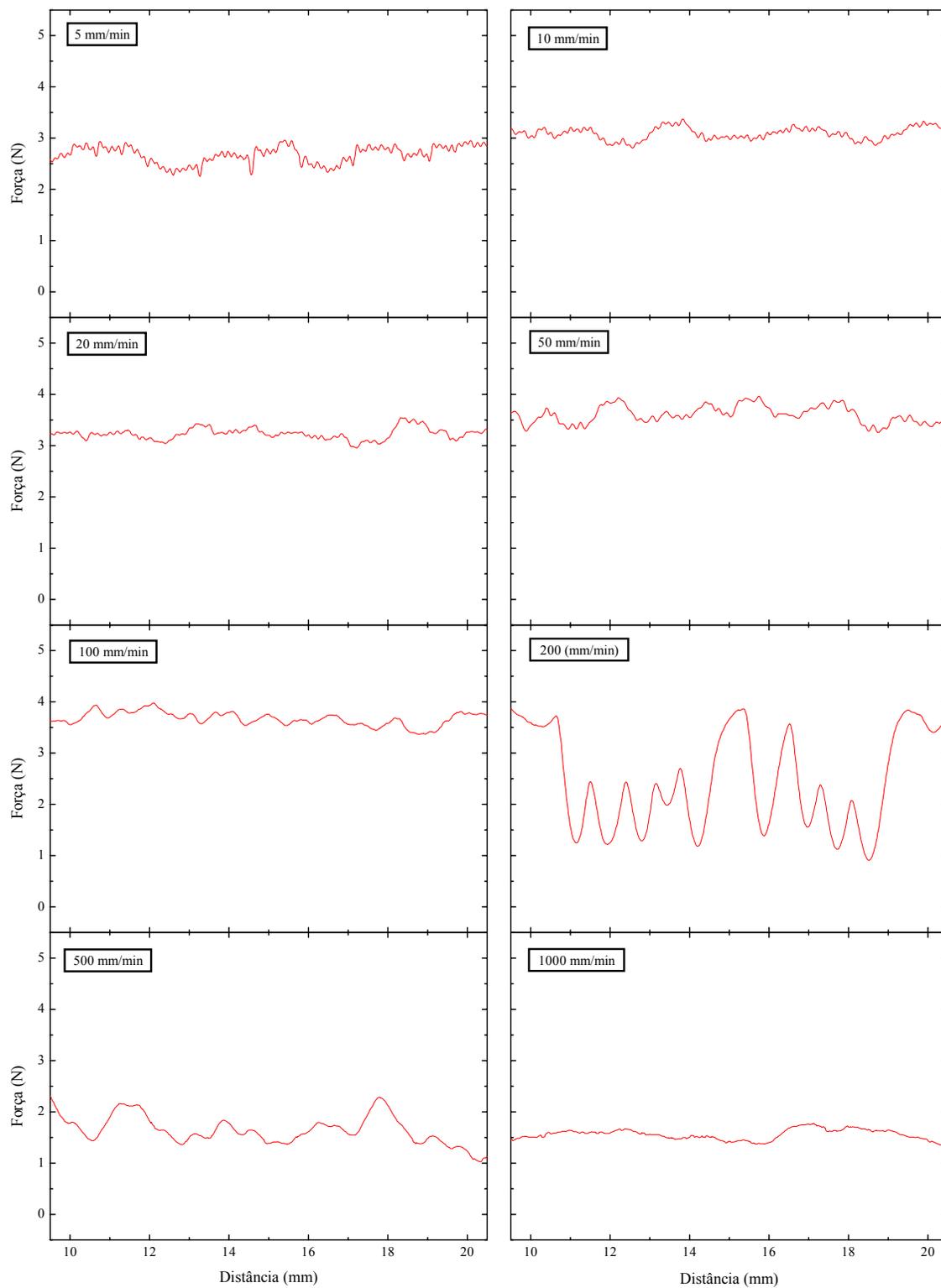


Figura 4.12 – Séries temporais de força da fita adesiva Scotch (L = 16 mm) em várias velocidades de despelamento diferentes.

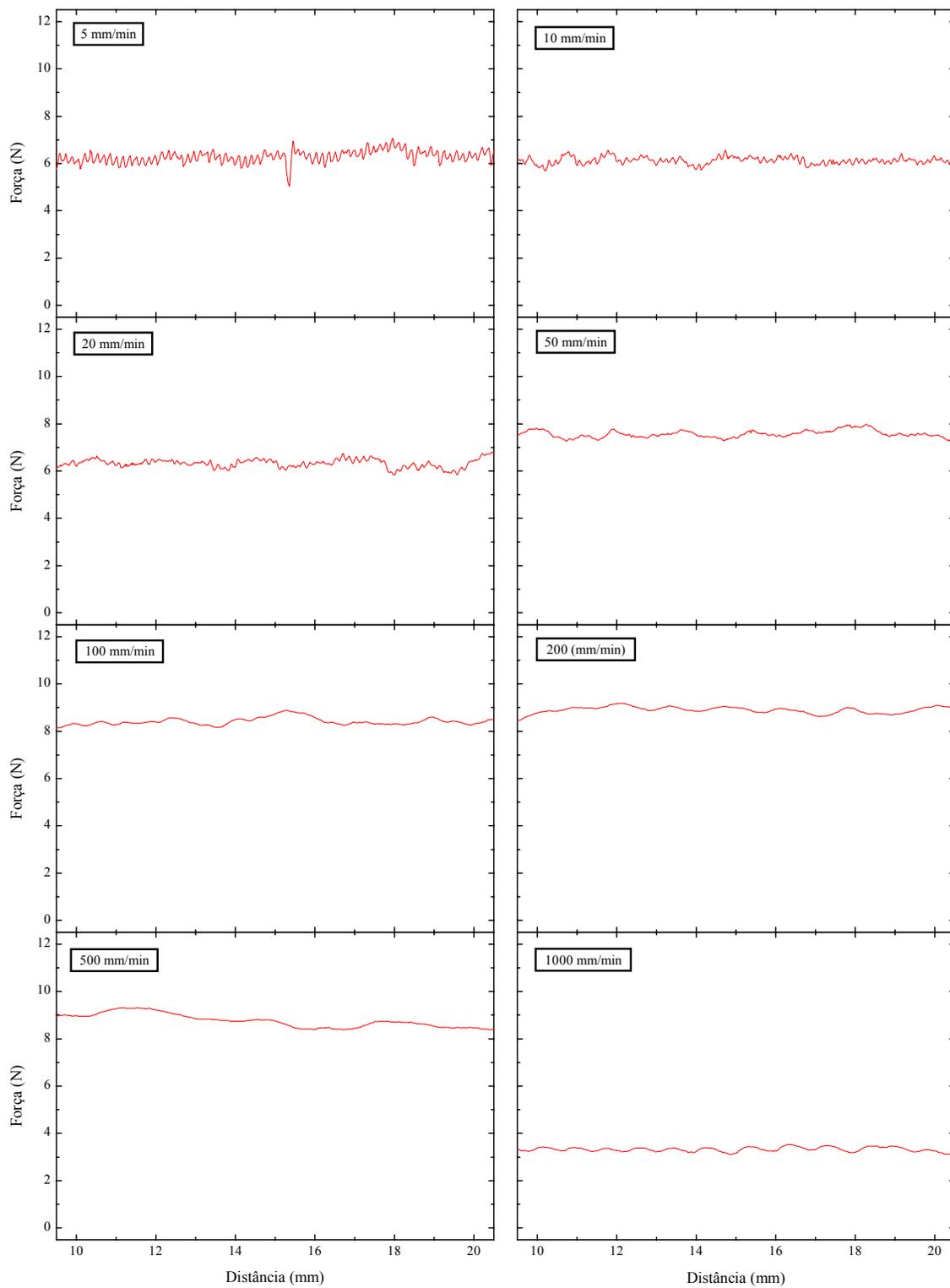


Figura 4.13 – Séries temporais de força da fita adesiva Scotch (L = 25 mm) em várias velocidades de despelamento diferentes.

### 4.3 Séries Temporais de Emissão Acústica

Foram obtidas séries temporais de emissão acústica à força constante e também à velocidade constante de despelamento.

#### 4.3.1 Força Constante

As séries temporais de emissão acústica obtidas com distintas forças de despelamento não apresentaram diferenças significativas. A velocidade média de queda foi aproximadamente a mesma em todos os casos (ca. 1000 mm/s). As figuras abaixo (Figura 4.14 a Figura 4.16) apresentam os registros das fitas Tartan, Highland e Scotch com  $L = 25$  mm, obtidos à força constante de 23 N.

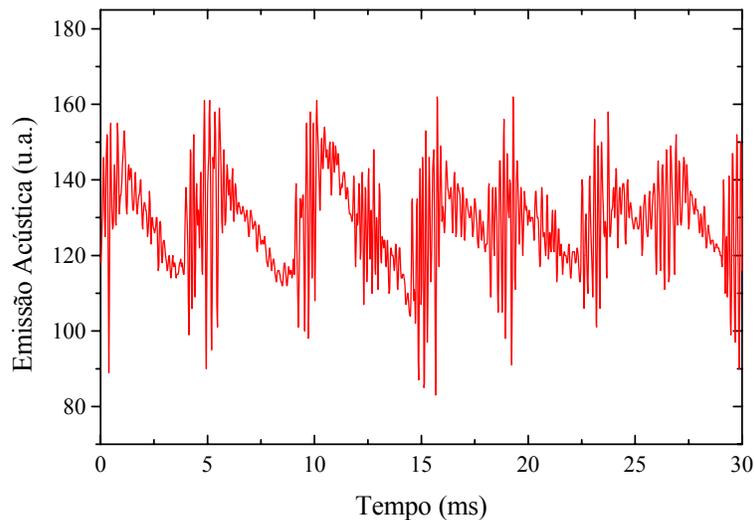


Figura 4.14 – Série temporal de emissão acústica da fita Tartan ( $L = 25$  mm) obtida à força de despelamento constante (23 N). ●

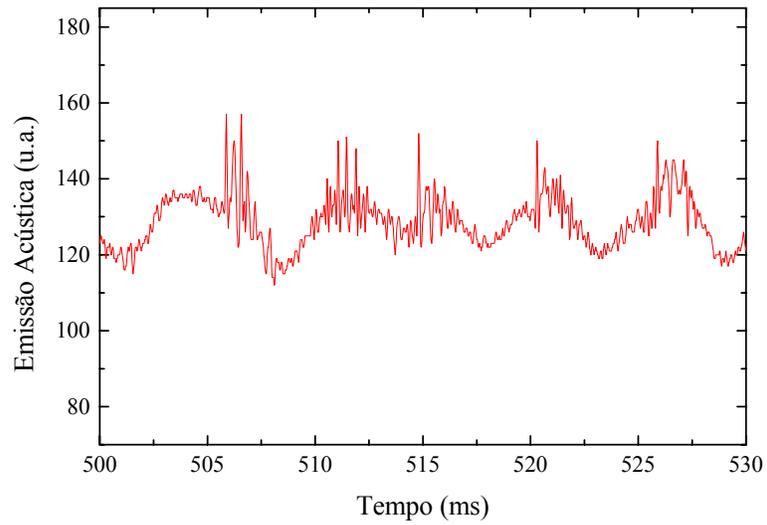


Figura 4.15 – Série temporal de emissão acústica da fita Highland ( $L = 25$  mm) obtida à força de despelamento constante (23 N). ●

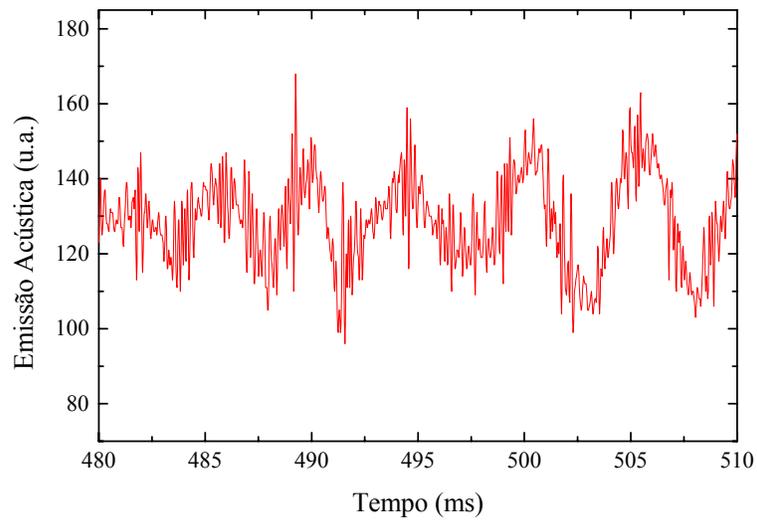


Figura 4.16 – Série temporal de emissão acústica da fita Scotch ( $L = 25$  mm) obtida à força de despelamento constante (23 N). ●

### 4.3.2 Velocidade Constante

Alguns trechos das séries temporais de emissão acústica à velocidade constante da fita Tartan ( $L = 25$  mm) são apresentados na Figura 4.17, para velocidades de 50, 100, 200 e 500 mm/min.

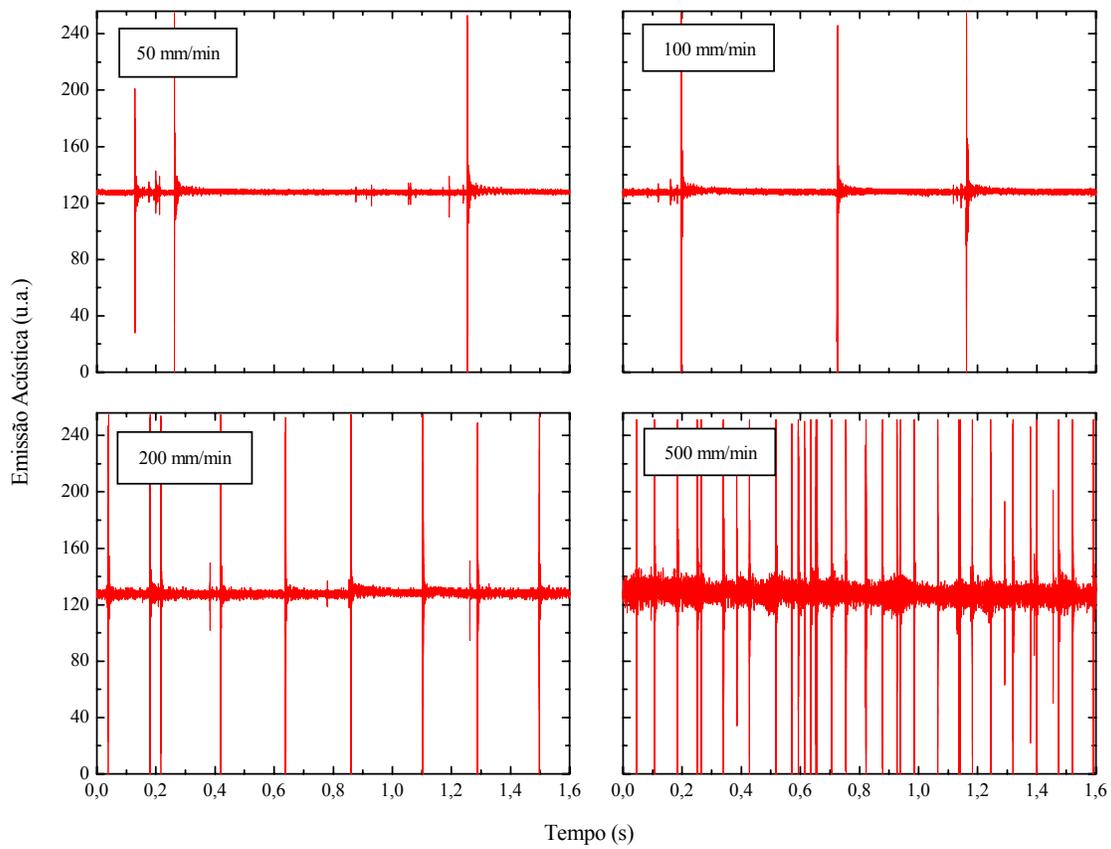


Figura 4.17 – Séries temporais de emissão acústica da fita Tartan ( $L = 25$  mm) obtidas à velocidade de despolimento constante. ●

## 4.4 Caracterização Caótica das Séries Temporais

### 4.4.1 Séries Temporais de Força de Despelamento

#### 4.4.1.1 FFT

Séries temporais de força da fita adesiva Tartan ( $L = 25$  mm) obtidas em velocidades de despelamento de 50, 100 e 1000 mm/min e seus respectivos espectros de potência são apresentados na Figura 4.18. As oscilações observadas aqui são típicas dos ciclos de *stick-slip*. Pode-se observar claramente um decréscimo da amplitude da força média e um aumento da instabilidade de oscilação com o aumento da velocidade de despelamento. O espectro de potência destas séries temporais de força é bastante amplo. Este comportamento é típico de sinais caóticos.

Através dos gráficos de força da Figura 4.18, pode-se estimar o comprimento de onda do *stick-slip*, o qual representa o comprimento médio despelado de um *slip* durante os ciclos de *stick-slip*. Assim, os comprimentos de onda são de cerca de 0,8 mm, 0,4 mm e 2 mm para os registros de força a 50, 100 e 1000 mm/min respectivamente. Deve-se observar, entretanto, que a frequência do *stick-slip* depende do comprimento de fita já despelado (o que será discutido em maiores detalhes mais adiante) e, portanto, está sendo alterado continuamente ao longo do experimento. Além disto, é importante observar que, mesmo durante a fase *stick* do ciclo, algum despelamento mínimo pode estar ocorrendo.

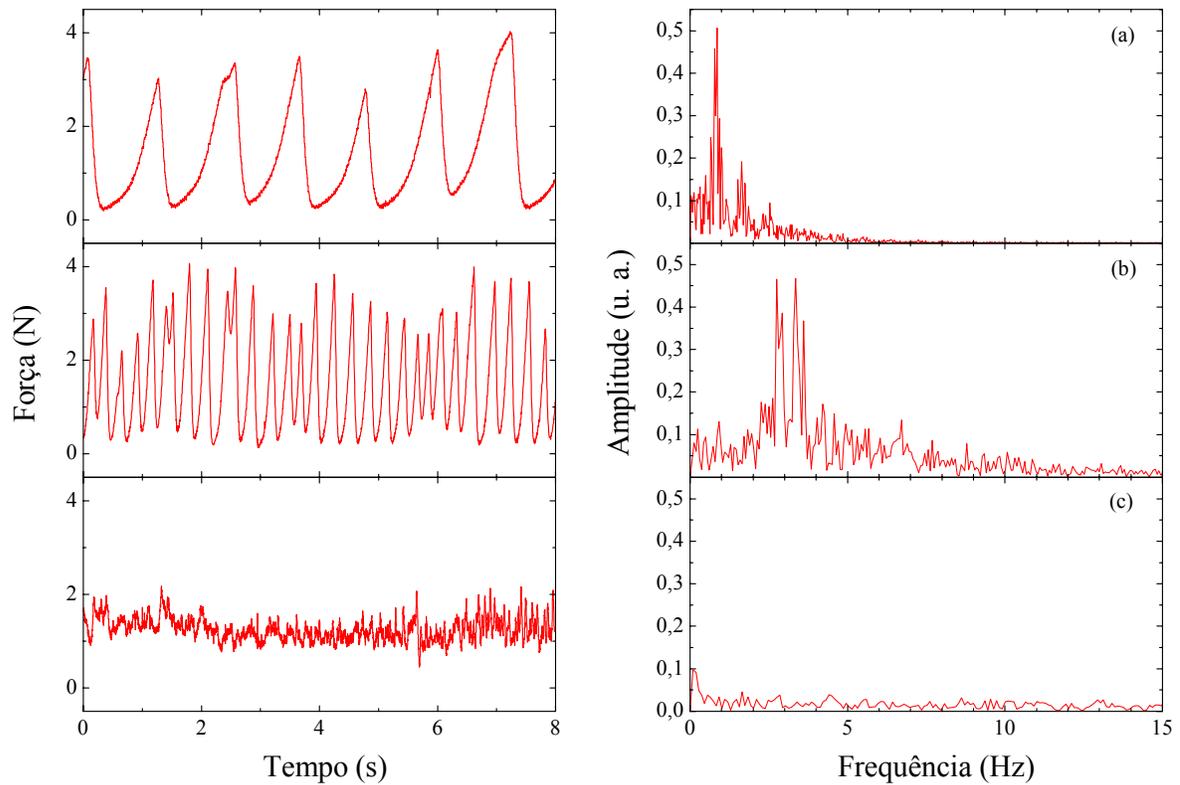


Figura 4.18 – Séries temporais de força (esquerda) da fita adesiva Tartan ( $L = 25$  mm) e FFT (direita) registradas em três velocidades de despelamento diferentes: (a) 50 mm/min, (b) 100 mm/min e (c) 1000 mm/min.

#### 4.4.1.2 Atratores Reconstruídos

Os atratores para cada velocidade de despelamento foram reconstruídos a partir das séries temporais de força, utilizando-se o método de Takens [99]. O atrator reconstruído para a série temporal de força da fita Tartan ( $L = 25$  mm) obtida à velocidade de 100 mm/min é apresentado na Figura 4.19, em um espaço bidimensional. Nesta figura, a dimensão de imersão  $E_D$  é igual a 2.

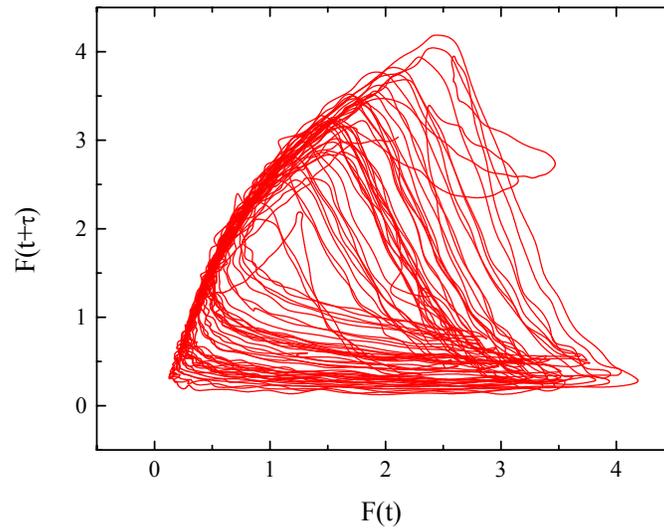


Figura 4.19 – Atrator reconstruído a partir da série temporal de força da fita Tartan ( $L = 25$  mm) obtida a 100 mm/min, com  $\tau = 18$ .

#### 4.4.1.3 Dimensões de Correlação

A dimensão adequada para a reconstrução do atrator não é conhecida a priori. Para defini-la, empregou-se o método das dimensões de correlação de Grassberger e Procaccia [104] (descrito na Apêndice 7.2, pág. 126). O método é baseado no cálculo da dimensão de correlação,  $D_C$ , para cada dimensão de imersão,  $E_D$ , subsequente. Este procedimento é repetido até que  $E_D$  se torne igual ou menor que o dobro de  $D_C$ , mais uma unidade [107]; i.e.,  $E_D \leq 2D_C + 1$ . O gráfico de  $D_C$  versus  $E_D$  para o despelamento da fita Tartan ( $L = 25$  mm) a 5 mm/min é apresentado na Figura 4.20. Nesta figura, o círculo sobre a curva de dimensão de correlação representa a dimensão de imersão na qual o critério acima foi obedecido. Observa-se que  $D_C$  tende a um valor limite com o aumento de  $E_D$ , o que caracteriza o sistema como determinístico, e não randômico.

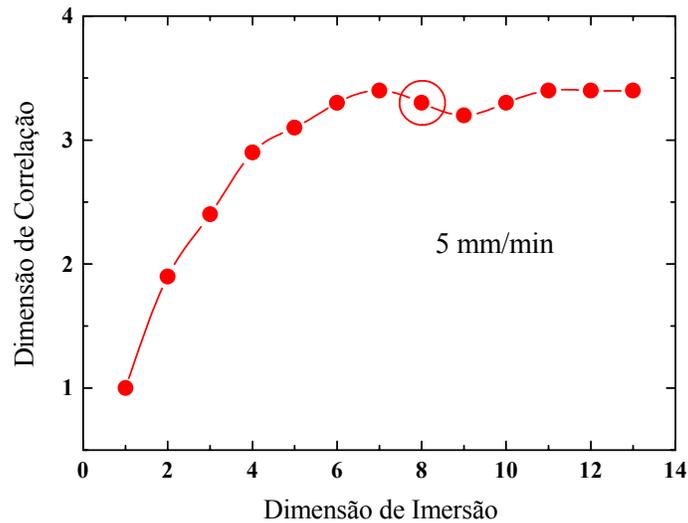


Figura 4.20 – Dimensões de correlação para a série temporal de força de despelamento da fita Tartan ( $L = 25$  mm) a 5 mm/min. O círculo representa a dimensão de imersão onde o critério  $E_D \leq 2D_C + 1$  é obedecido.

#### 4.4.1.4 Expoentes de Lyapunov

Outra invariante freqüentemente empregada para caracterizar séries temporais caóticas é o primeiro expoente de Lyapunov,  $\lambda$ . Sistemas cujo atrator é constituído por órbitas não-periódicas apresentam pelo menos um expoente de Lyapunov positivo. Sistemas com órbitas que, com a evolução do tempo, tendem a um valor constante (sistemas amortecidos) apresentam expoentes negativos. No caso de órbitas periódicas, o sistema apresenta um expoente nulo. O valor do primeiro expoente de Lyapunov foi estimado a partir das séries temporais pelo método desenvolvido por Wolf *et al.* [105] (descrito no Apêndice 7.3, pág. 128). A evolução do primeiro expoente de Lyapunov com a dimensão de imersão para os experimentos de força da fita Tartan ( $L = 25$  mm) a 5, 10, 20 e 50 mm/min é apresentada na Figura 4.21.

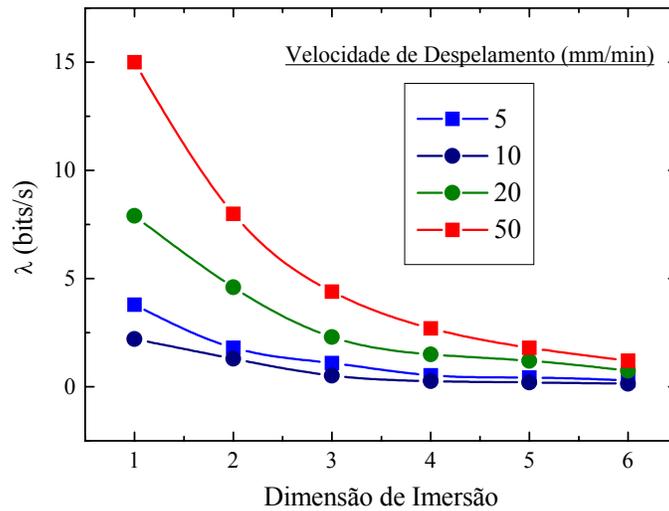


Figura 4.21 – Evolução do primeiro expoente de Lyapunov  $\lambda$  com a dimensão de imersão para os experimentos de força da fita Tartan a 5, 10, 20 e 50 mm/min.

## 4.4.2 Séries Temporais de Emissão Acústica à Força Constante

### 4.4.2.1 FFT

A análise FFT das séries temporais de emissão acústica de todas as fitas revelou a presença de duas bandas largas de frequências dominantes, como mostra o espectro de potência da Figura 4.22, para a fita Tartan ( $L = 25$  mm). Observa-se uma banda de frequência baixa (160 Hz) e amplitude alta, e uma banda de frequência maior (5,7 kHz) e amplitude menor<sup>a</sup>.

---

<sup>a</sup> O microfone utilizado para a aquisição das séries temporais de emissão acústica não apresenta uma curva de resposta constante com a variação de frequência, respondendo com amplitude menor às frequências maiores. Portanto, amplitudes em diferentes frequências não são estritamente comparáveis, nesta tese.

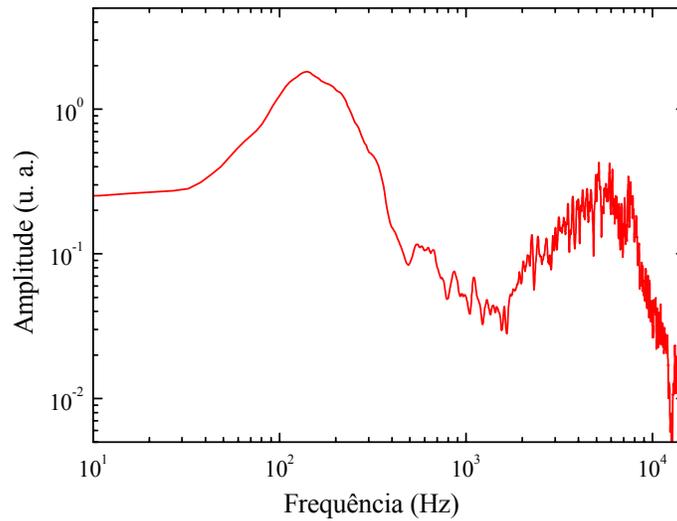


Figura 4.22 – FFT da série temporal de emissão acústica da fita Tartan à força de despelamento de 23 N, com  $L = 25$  mm.

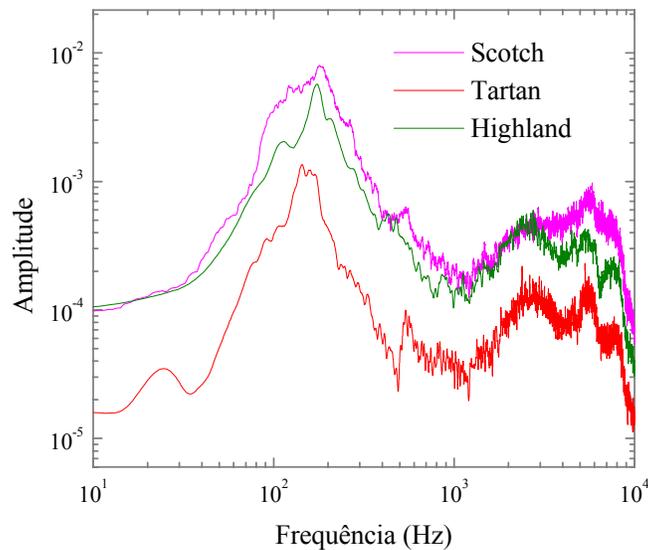


Figura 4.23 – FFT das séries temporais de emissão acústica das fitas Tartan, Highland e Scotch à força de despelamento de 23 N, todas com  $L = 25$  mm.

A comparação entre as análises FFT das fitas Tartan, Highland e Scotch (todas com  $L = 25$  mm) mostrou diferenças na amplitude dos espectros, e praticamente as mesmas

freqüências dominantes, como mostra a Figura 4.23. O mesmo pode ser observado comparando-se os espectros de fitas com larguras diferentes, como mostra a Figura 4.24 para a fita Tartan com  $L = 25$  mm e  $L = 32$  mm.

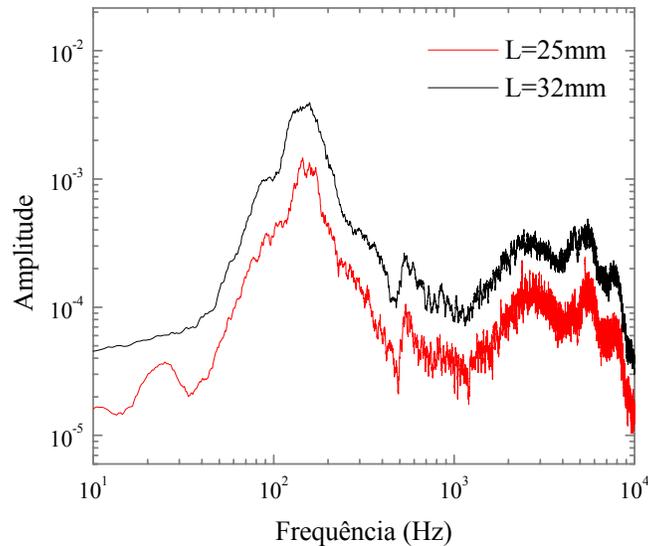


Figura 4.24 – FFT das séries temporais de emissão acústica das fitas Tartan de  $L = 25$  mm e  $L = 32$  mm, à força de despelamento de 23 N.

#### 4.4.2.2 Dimensões de Correlação

A Figura 4.25 apresenta o gráfico da dimensão de correlação (análise de Grassberger-Procaccia) para a série temporal de emissão acústica da fita Tartan ( $L = 25$  mm), o qual indica uma dimensão finita igual a 6,6, de acordo com o critério apresentado anteriormente (i.e.,  $E_D \leq 2D_C + 1$ ).

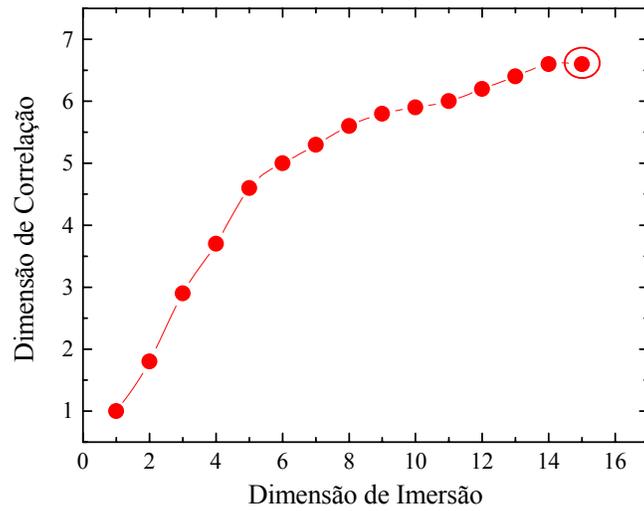


Figura 4.25 – Dimensão de correlação da série temporal de emissão acústica da fita Tartan ( $L = 25$  mm) à força de desprendimento de 23 N. O círculo representa a dimensão de imersão onde o critério  $E_D \leq 2D_C + 1$  passa a ser obedecido.

#### 4.4.2.3 *Expoentes de Lyapunov*

O primeiro expoente de Lyapunov para a série temporal de emissão acústica da fita Tartan ( $L = 25$  mm), calculado para  $E_D = 6$ , apresentou um valor próximo de 4000 bits/s.

---

# Capítulo 5

## 5. Discussão

### 5.1 *Curvas de Força de Despelamento*

A Figura 5.1 apresenta as forças médias (e seus respectivos desvios padrão) em função da velocidade de despelamento para as fitas Tartan, Highland e Scotch. Nas três curvas pode-se observar um ponto de máximo da força de despelamento, os quais estão associados ao surgimento da região de *stick-slip*. Os desvios padrão aumentam na região do ponto máximo, evidenciando o surgimento das oscilações características do *stick-slip*. Este perfil está de acordo com resultados anteriores da literatura [1, 6], e reflete uma mudança nos mecanismos de dissipação viscoelástica com a velocidade de despelamento. Estes pontos de máximo estão associados com a transição de um comportamento borrachoso para vítreo, da camada de adesivo.

Comparando-se as curvas de força de despelamento entre as fitas Tartan, Highland e Scotch, observa-se um aumento na amplitude da força média e um deslocamento do ponto de máximo para regiões de maior velocidade de despelamento. Estes resultados refletem as diferenças entre as características físicas das fitas (Tabela 3.1 e Tabela 3.2). O aumento da camada de adesivo associado ao aumento de espessura do filme de BOPP (diferenças básicas na construção das fitas) resulta em valores maiores de força de despelamento. Estes mesmos fatores contribuem para o aumento da capacidade de dissipação de energia entre as fitas, o que favorece o deslocamento da região de *stick-slip* para velocidades maiores.

Em todos os ensaios observou-se apenas falha interfacial entre a camada de adesivo e a camada antiaderente do costado das fitas, em todas as velocidades. A falha coesiva do adesivo seria esperada em velocidades baixas, visto que nestes casos as razões entre os tempos de perturbação e relaxação do sistema possibilitariam que as macromoléculas da

camada adesiva se desentrelaçassem permitindo assim a falha coesiva de matriz polimérica. Entretanto, devido à coesão bastante elevada do elastômero base do adesivo (SIS), o que é resultante dos domínios de estireno do final das cadeias do polímero, este tipo de falha não ocorreu.

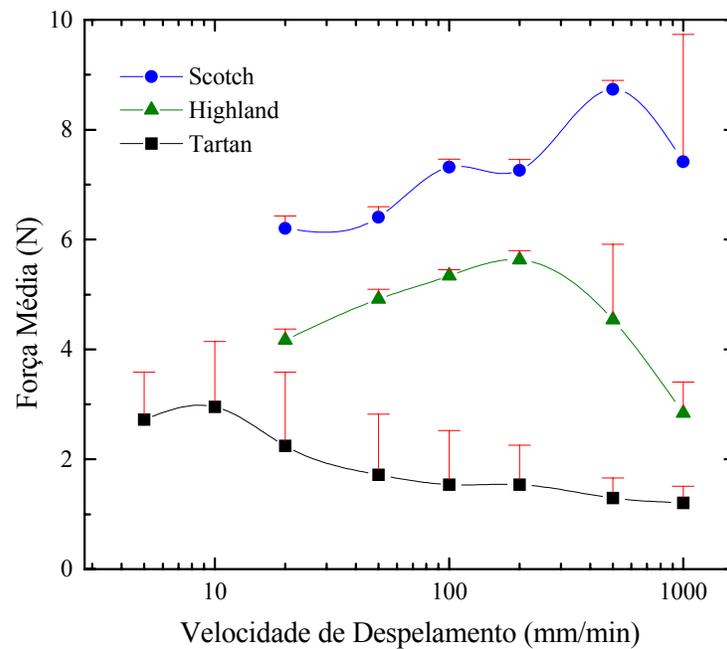


Figura 5.1 – Força média em função da velocidade de despelamento para as fitas Tartan, Highland e Scotch, na largura de 25 mm.

O efeito da largura da fita na força de despelamento e no surgimento da região de *stick-slip* é mostrado na Figura 5.2. Observa-se que o aumento da força de despelamento é aproximadamente proporcional ao aumento na largura da fita. Entretanto, observa-se que o aumento da largura provoca um deslocamento da região de *stick-slip* para velocidades maiores.

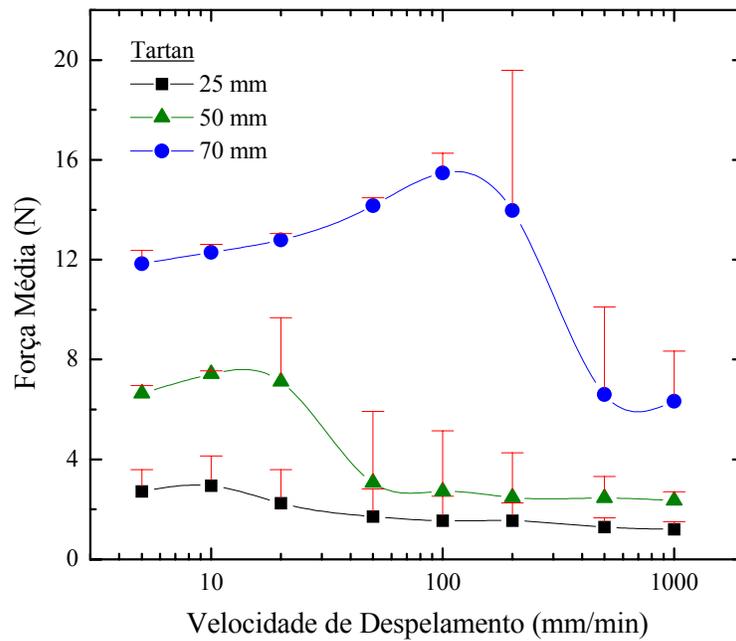


Figura 5.2 – Força média em função da velocidade de despelamento para a fita Tartan, nas larguras de 25, 50 e 70 mm.

## 5.2 Dimensões de Correlação e Expoentes de Lyapunov

As dimensões de correlação e os expoentes de Lyapunov das séries temporais de força de despelamento da fita Tartan ( $L = 25$  mm) são apresentados na Figura 5.3 (a e b). Os valores de  $D_C$  são os obtidos usando o critério  $E_D \leq 2D_C + 1$ , e os valores dos expoentes de Lyapunov foram calculados com  $E_D = 6$ . As dimensões de correlação (a) são muito semelhantes para velocidades de despelamento abaixo de 50 mm/min, mas aumentam significativamente em velocidades maiores. Pode-se observar o mesmo comportamento no gráfico (b) dos expoentes de Lyapunov *versus* a velocidade de despelamento. Ambos os gráficos indicam uma mudança clara na dinâmica do sistema a partir de 50 mm/min. Este comportamento está associado parcialmente ao aumento do comprimento de fita destacada nos ensaios em velocidades maiores (característico da geometria empregada nos experimentos), e será discutido em mais detalhes, na seção seguinte.

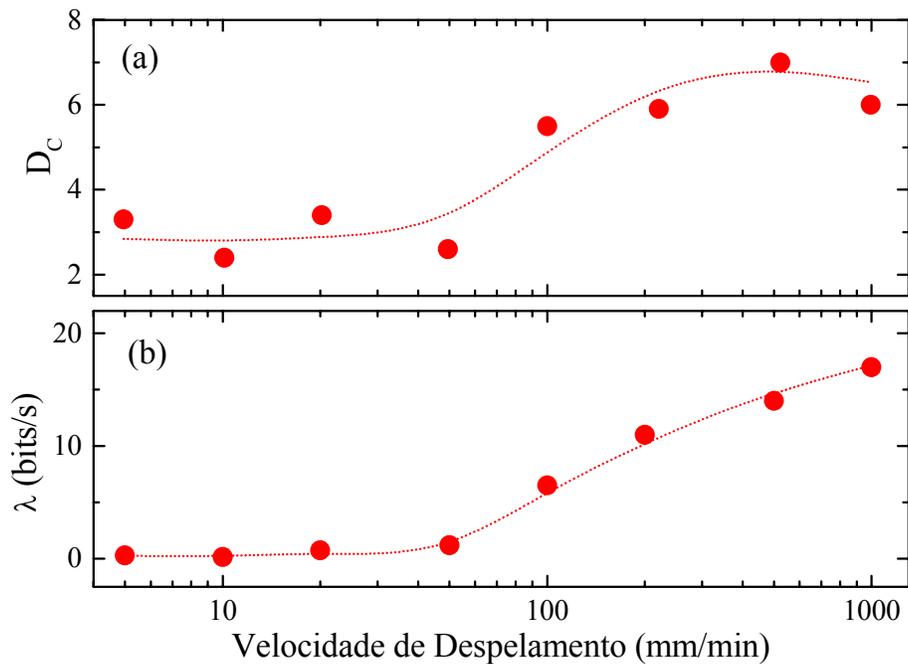


Figura 5.3 – (a) Dimensão de correlação das séries temporais de força de acordo com o critério dado por  $E_D \leq 2D_C + 1$ ; (b) Expoentes de Lyapunov das séries temporais de força para  $E_D = 6$ .

### 5.3 Efeitos do Comprimento de Fita Destacada

Em função da geometria empregada nos registros experimentais de despelamento desta tese, o comprimento de fita destacada aumenta com o tempo no decorrer dos ensaios. Nos registros de força de despelamento à velocidade constante, esta diferença torna-se mais pronunciada com o aumento da velocidade dos ensaios, como ilustra a Figura 5.4.

A seguir, será discutida a influência do aumento do trecho destacado nos parâmetros caóticos das séries de força, no *stick-slip* e na amplitude de eventos das séries de emissão acústica.

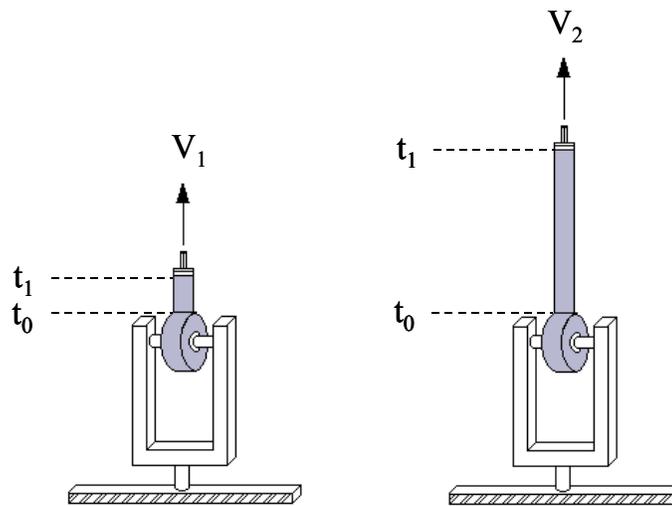


Figura 5.4 – Representação do aumento do comprimento do trecho de fita destacada em experimentos de velocidades de tracionamento diferentes ( $V_2 > V_1$  e  $\Delta t = t_1 - t_0 = \text{cte.}$ ).

### 5.3.1 Parâmetros Caóticos

Computou-se as dimensões de correlação apenas para uma seção (um quinto) inicial das séries temporais de força de despelamento da fita Tartan ( $L = 25$  mm) a 50 mm/min e a 1000 mm/min, e então comparou-se estes resultados com os obtidos a partir das séries temporais completas. Pode-se observar na Figura 5.5(a) que as dimensão de correlação computadas a partir da seção inicial e da série temporal completa do despelamento a 50 mm/min são muito próximas (exceto na região central das curvas). Contudo, a mesma comparação dos dados obtidos a 1000 mm/min (Figura 5.5(b)) revela uma diferença maior, com as duas curvas divergindo a partir de  $E_D = 3$ . Observa-se que a dimensão de correlação calculada com o trecho inicial da série temporal tende a estabilizar-se a partir de valores menores de  $E_D$ .

A mesma observação pode ser feita de uma análise equivalente baseada nos expoentes de Lyapunov (comparação dos expoentes calculados a partir da primeira seção e da série temporal completa), como pode ser visto na Figura 5.6(a e b).

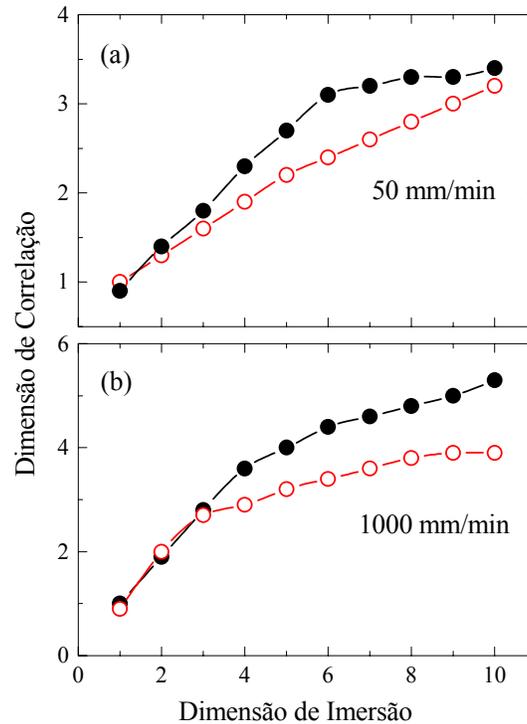


Figura 5.5 – Dimensão de correlação calculada a partir da primeira seção (um quinto) (○) e da série temporal completa (●) de força de despelamento da fita Tartan ( $L = 25$  mm) a: (a) 50 mm/min e (b) 1000 mm/min.

A dimensão de correlação e o primeiro expoente de Lyapunov calculados para as séries temporais de emissão acústica da fita Tartan apresentaram valores bastante elevados ( $D_C = 6,6$  e  $\lambda \cong 4000$  bits/s). Nestes experimentos, devido à alta velocidade do despelamento, o efeito do trecho destacado é ainda mais pronunciado. Outra justificativa para este valor elevado decorre do fato de que o expoente de Lyapunov, expresso em bits/s, está fornecendo a taxa de perda de informação de praticamente dois terços do tempo do experimento, visto que o tempo total destas séries temporais é de aproximadamente 1,5 s. Contudo, conhecendo-se a velocidade média de despelamento (1000 mm/s), o expoente de Lyapunov destes ensaios também pode ser expresso em bits por unidade de comprimento de fita destacada (mm). Assim, o expoente equivale a 4 bits/mm, valor este bem próximo dos

encontrados para os experimentos de força à velocidade constante, também expressos em bits/mm, como mostra a Figura 5.7.

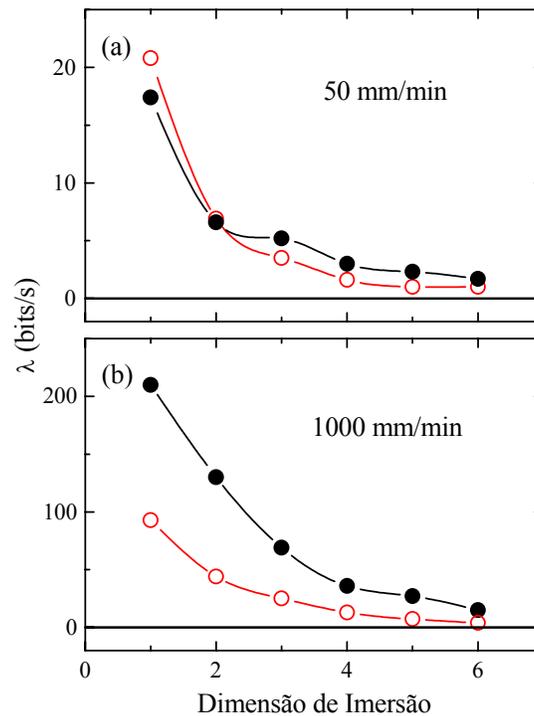


Figura 5.6 – Expoente de Lyapunov calculado a partir da primeira seção (um quinto) (○) e da série temporal completa (●) de força de despelamento da fita Tartan ( $L = 25$  mm) a: (a) 50 mm/min e (b) 1000 mm/min.

O aumento das dimensões de correlação e dos expoentes de Lyapunov com o comprimento de fita destacada reflete uma mudança da resposta dinâmica do sistema com o tempo. Em outras palavras, o comprimento de fita destacada contribui na resposta complexa deste sistema, sendo que a dimensão deste efeito é amplificada com o tempo do experimento. Esta influência não haveria sido revelada se as medidas de força de despelamento tivessem sido feitas mantendo-se fixo o comprimento destacado; tal como em ensaios realizados por outros autores [108].

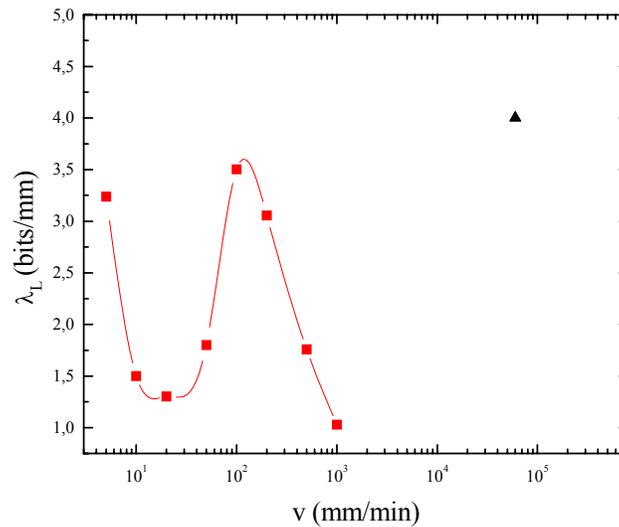


Figura 5.7 – Expoentes de Lyapunov (expresso em bits/mm,  $\lambda_L$ ) das séries temporais de força (■) e da série temporal de emissão acústica (▲), da Fita Tartan ( $L = 25$  mm).

### 5.3.2 Stick-Slip

Pode-se entender a influência do trecho destacado no *stick-slip* observando-se a velocidade de despelamento em maior detalhe. De fato, a velocidade de tracionamento da fita não é a velocidade observada na zona de despelamento, a qual oscila entre velocidades maiores que a de tracionamento da fita, e zero. Se não considerarmos nenhuma deformação permanente no trecho destacado, pode-se afirmar que a velocidade de tracionamento é a velocidade média da zona de despelamento. O trecho destacado da fita trabalha como uma mola, armazenando energia elástica até que esta energia atinja um valor maior que o trabalho prático de adesão. Neste ponto, inicia-se o despelamento, ao mesmo tempo em que a velocidade de despelamento aumenta. Devido às propriedades viscoelásticas da massa adesiva, a resistência à adesão tende a diminuir com o aumento da velocidade de despelamento, fazendo com que o despelamento se propague até que a velocidade seja suficientemente baixa para que a resistência à adesão seja igual ou maior que a força de despelamento. Novamente, a força de despelamento começará a aumentar até que o ponto de ruptura seja atingido, ponto no qual um ciclo de *stick-slip* é completado. Assim, o *stick-slip* é

causado pela energia elástica armazenada no trecho destacado da fita, em associação com a resposta viscoelástica do adesivo.

De acordo com o mecanismo acima, existe uma relação entre a capacidade de armazenamento de energia do trecho destacado de fita e o efeito *stick-slip*. Uma vez que esta capacidade aumenta com o aumento do trecho destacado, este efeito é mais evidente nos testes em velocidades maiores, como foi mencionado anteriormente.

Outros autores [6, 11, 109] também relataram a influência do trecho de fita destacada no *stick-slip*. Aubrey *et al.* [6] constataram que o comprimento de onda do *stick-slip* tem uma dependência linear com o comprimento de fita destacada, com um coeficiente angular que varia com a velocidade de despelamento. Todas as curvas quando extrapoladas passam pela origem, mostrando que para um comprimento destacado nulo, o *stick-slip* não poderia ocorrer.

### 5.3.3 Amplitude dos Eventos Acústicos

Os registros de emissão acústica à força constante de despelamento revelam uma alteração na amplitude com o aumento do comprimento de fita destacada. No início dos ensaios, com um trecho destacado pequeno, observa-se um sinal de amplitude menor do que o observado na seqüência dos ensaios, para trechos destacados maiores. Esta característica é claramente notada ouvindo-se os registros de emissão acústica dos ensaios, e pode ser comprovada pela análise FFT realizada em frações (quartos) consecutivos de um ensaio de emissão acústica à força constante da fita Tartan (Figura 5.8).

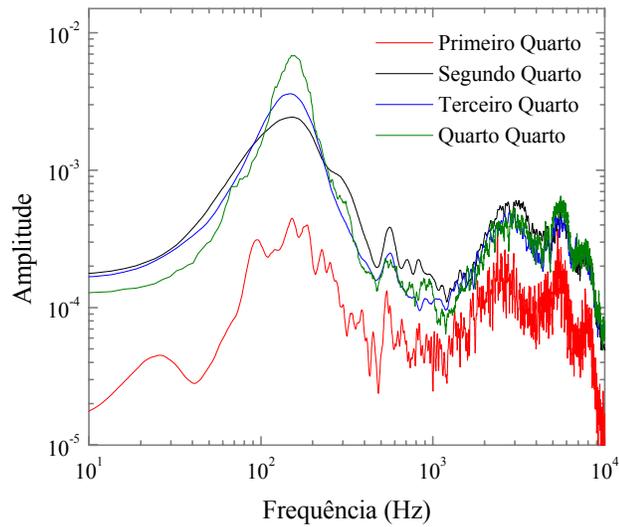


Figura 5.8 – Análise FFT de trechos (quartos) de um ensaio de emissão acústica à força constante da fita Tartan.

Um outro modo de visualizar a alteração na amplitude da emissão acústica é apresentado na Figura 5.9, onde a análise FFT é realizada a cada segmento de 256 pontos da série temporal (FFT em janelas da série temporal) e plotada em um gráfico tridimensional, onde também aparece a escala de tempo.

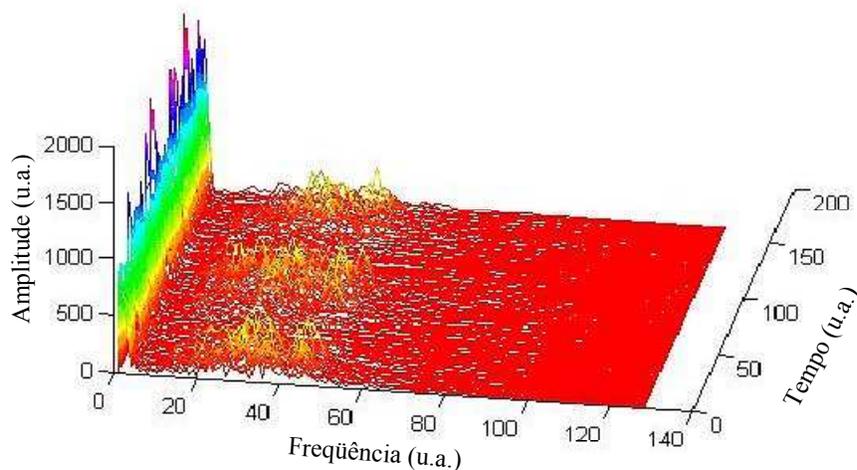


Figura 5.9 – Análise FFT em janelas de 256 pontos da série temporal de um ensaio de emissão acústica da fita Tartan à força constante.

#### 5.4 A Origem das Fibrilas na Zona de Despelamento

As fibrilas observadas nos registros de imagem da zona de despelamento (Figura 5.10) são resultantes do processo de estiramento da camada adesiva [19, 75, 110]. De fato, durante o processo de despelamento há a formação de bolhas (falhas adesivas interfaciais) logo após a frente de despelamento. Estas bolhas ao serem intersectadas pela frente de despelamento são rompidas, quando então as suas paredes laterais estiram-se na forma de fibrilas.

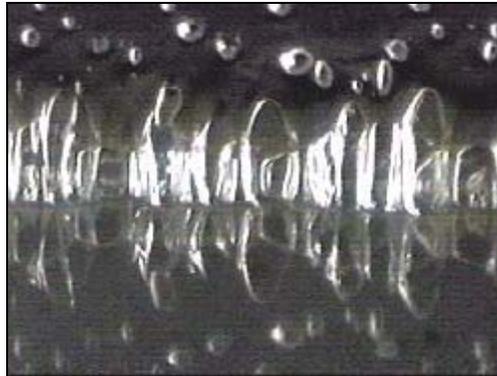


Figura 5.10 – Fibrilas em uma tomada frontal da zona de despelamento da fita Highland ( $L = 25$  mm). A parte superior corresponde ao trecho já destacado. A distância entre as fibrilas é da ordem de  $200 \mu\text{m}$ . ●

O processo descrito acima pode ser observado nas imagens da Figura 5.11, as quais foram obtidas através do registro em vídeo da face inferior do despelamento da fita Tartan de uma placa de vidro, com tracionamento manual (Figura 3.6 (d), pág. 76). O lado esquerdo destas imagens (fora de foco) indica a região já despelada. A região central onde há a ocorrência de bolhas indica a frente do despelamento, seguida pela região onde a fita ainda está aderida ao vidro (região lisa do lado direito das imagens). As imagens (a) e (b) foram obtidas em baixa e alta velocidade de despelamento, respectivamente. Observa-se que a formação de bolhas (e conseqüentemente fibrilas) é favorecida à baixa velocidade de despelamento (a). Com o aumento da velocidade (b), a região de bolhas é reduzida. Em função de dificuldades experimentais, este registro não foi realizado em velocidades superiores, na região de *stick-slip*. Nestas condições, a região de formação de bolhas seria

praticamente eliminada, o que provocaria uma fratura vítrea na frente de despelamento. Estes mecanismos indicam que a formação de bolhas e suas fibrilas estão intimamente relacionadas com a capacidade de dissipação de energia na zona de despelamento, e que esta relação é dependente da taxa de despelamento.

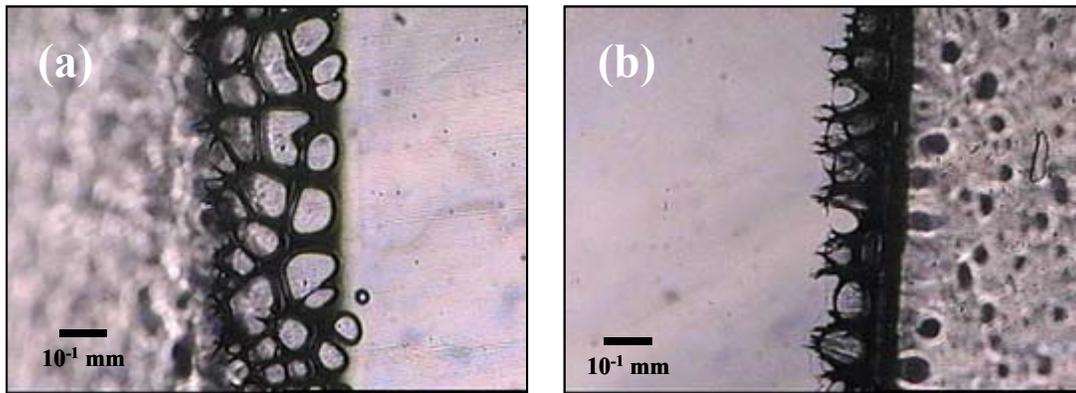


Figura 5.11 – Imagens da face inferior de um ensaio de despelamento da fita Tartan de uma placa de vidro obtidas à baixa (a) e alta (b) velocidades de despelamento, realizado manualmente. A região já despelada é a do lado esquerdo das imagens. 🌀

Outra característica interessante revelada pelas imagens da Figura 5.11 é o surgimento de estruturas com aspecto fractal na margem das bolhas, o que é mais pronunciado com o aumento da velocidade, na imagem (b); característica esta que é típica de sistemas caótico determinísticos que apresentam atratores estranhos [100, 103].

Scudiero *et al.* [19] também examinaram a formação destas fibrilas. Eles mostraram que logo após a frente de despelamento são formadas cavidades, que crescem até cerca de 200  $\mu\text{m}$  em diâmetro; isto devido ao menisco da superfície adesiva curvada acima do substrato (o costado da fita em nosso experimento), o que também foi reportado por Newby *et al.* [111, 112].

Relatos da literatura [1, 2, 7] demonstraram que o despelamento de fitas adesivas ocasiona um perfil oscilatório na tensão entre a fita e o substrato (Figura 5.12). Este comportamento pode ser observado nos registros de vídeo dos ensaios da Figura 5.11.

Observa-se que as bolhas originam-se na região de tração após a frente de despelamento. Com o avanço do despelamento, estas bolhas passam pela região de compressão, o que é evidenciado pela redução de suas áreas; na seqüência, elas são novamente tracionadas e rompidas. 🌀

Em outro trabalho recente, Baljon e Robbins [113] apresentaram um estudo de simulação da dinâmica dos mecanismos de dissipação de energia durante a ruptura de uma camada adesiva bastante fina formada por molécula de cadeia curta. O trabalho demonstra através da simulação que pequenas cavidades são formadas quando o adesivo é tracionado, e mostra como este mecanismo contribui para a dissipação de energia. Embora a escala de análise e as taxas de deformação sejam muito menores que as empregadas nesta tese, a formação de cavidades descrita pela simulação é similar à formação de fibrilas.

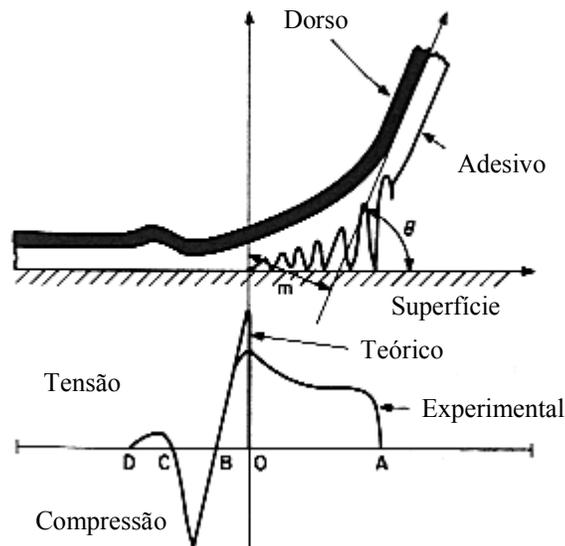


Figura 5.12 – Perfil de tensão no despelamento de um fita adesiva [7].

### 5.5 Natureza dos Eventos das Séries Temporais de Emissão Acústica

Como apresentado anteriormente (Seção 4.4.2.1, pág. 98), a análise FFT das séries de emissão acústica revelou a presença de duas bandas largas de frequências dominantes (160

Hz com amplitude alta e 5,7 kHz com amplitude menor). Uma série temporal típica dos ensaios é apresentada no gráfico (a) da Figura 5.13. O gráfico (b) apresenta a média móvel da série temporal, onde cada ponto da curva representa a média dos seus vinte pontos vizinhos (em ambas as direções) na curva da série temporal original. As oscilações da curva da média móvel refletem os ciclos de *stick-slip*, como será descrito adiante. Na mesma figura, o gráfico (c) revela as diferenças entre os sinais dos gráficos (a) e (b). Este “ruído” ocorre durante os passos *slip*, e também será descrito em mais detalhes adiante.

As frequências reveladas pela análise FFT permitem identificar mecanismos de ruptura distintos que não são observados nos registros de força. Cada uma das duas frequências dominantes pode ser associada com um destes mecanismos. A banda de baixa frequência (em torno de 160 Hz) corresponde às oscilações entre os pontos de *stick* dos ciclos. Isto pode ser observado a partir da Figura 5.14, onde a posição  $X_0$  representa os pontos de *stick* e a posição  $X_1$  representa os pontos onde os passos de *slip* são iniciados. A partir da posição  $X_0$ , o rolo de fita é tracionado até atingir a posição  $X_1$ ; durante este passo não há despelamento. Na posição  $X_1$ , o despelamento começa a ocorrer. Neste passo, a velocidade de despelamento é maior que a velocidade de tracionamento da fita, de modo que a frente de despelamento alcança novamente a posição  $X_0$ , onde o despelamento para, completando assim um ciclo de *stick-slip*. Estes ciclos causam a oscilação da fita entre  $X_0$  e  $X_1$ , a uma frequência de aproximadamente 160 Hz.

Um quadro mais detalhado da emissão acústica e de seus eventos correlatos encontra-se na Figura 5.15. Observa-se que a alta frequência de emissão acústica surge predominantemente durante os passos de *slip* (i.e., quando a fita é despelada de  $X_1$  a  $X_0$ ), o que está associado com a alta taxa de ruptura de fibrilas do adesivo (passo *d*) que são geradas quando a massa adesiva é tracionada durante o despelamento (passos *a*, *b* e *c*). A partir dos espectros de potência, determinou-se esta frequência em cerca de 5,7 kHz.

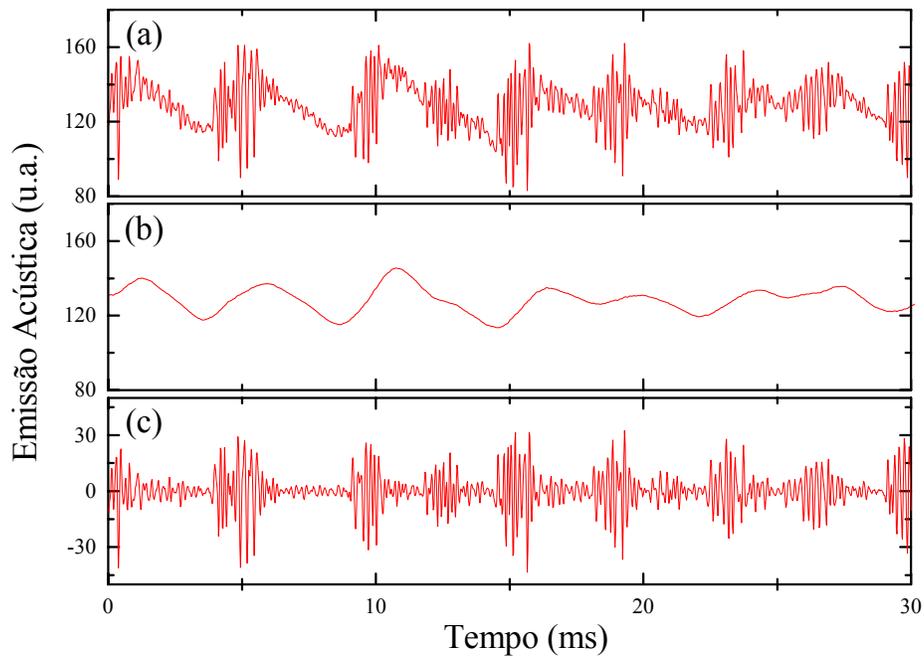


Figura 5.13 – (a) Série temporal de emissão acústica da fita Tartan obtida à força de despelamento constante (23 N); (b) Média móvel da série temporal de emissão acústica, obtida através da média de 20 pontos vizinhos em ambas as direções; (c) Sinal da diferença entre (a) e (b).

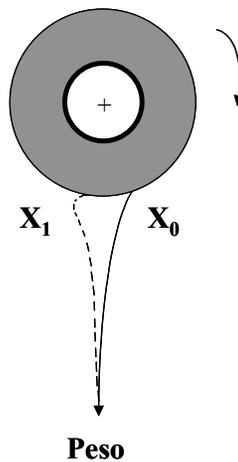


Figura 5.14 – Representação esquemática da posição da fita em dois estágios diferentes no ciclo de *stick-slip*. A oscilação entre as posições  $X_0$  e  $X_1$  é a fonte da emissão acústica de baixa frequência.

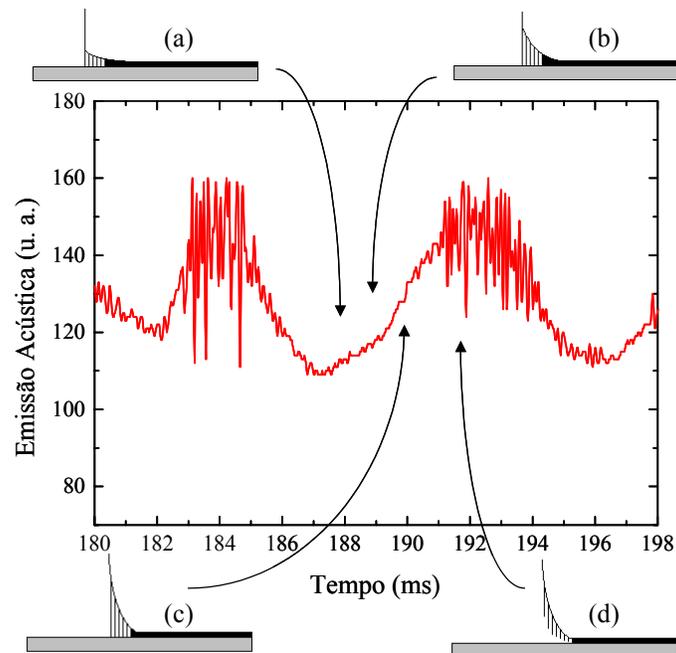


Figura 5.15 – Parte da série temporal de emissão acústica mostrando a associação dos eventos acústicos com os vários passos da formação das fibrilas do adesivo (*a*, *b*, e *c*) e ruptura (*d*).

Conhecendo-se a velocidade de desprendimento média (1000 mm/s), as frequências de *stick-slip* (160 Hz) e de ruptura das fibrilas do adesivo (5,7 kHz) podem ser interpretadas em termos de seus comprimentos de onda, que são  $(6000 \pm 2000)$   $\mu\text{m}$  para o *stick-slip* e  $(200 \pm 80)$   $\mu\text{m}$  para a ruptura das fibrilas. Neste caso, os comprimentos de onda representam, respectivamente, o comprimento médio entre os eventos de *stick-slip* e o comprimento médio entre as rupturas de fibrilas durante os eventos de *slip*.

Duke [108] determinou um comprimento de onda de 5000  $\mu\text{m}$  para o *stick-slip*, em um experimento com taxa de desprendimento de 1500 mm/s, quando o comprimento do trecho destacado era 500 mm. Apesar das diferenças entre o sistema experimental estudado por Duke e o desta tese, o comprimento de onda determinado por este autor é similar ao obtido nesta tese. Com relação ao comprimento de onda das fibrilas, o valor obtido nesta tese está de acordo com o valor do diâmetro médio das cavidades reportado por Scudiero *et al.* [19]

(200  $\mu\text{m}$ ). Estes resultados da literatura reforçam a hipótese desta tese de que a alta frequência da emissão acústica está associada com a ruptura das fibrilas do adesivo.

### 5.6 O Modelo Viscoelástico de Despelamento Proposto e o Comportamento Caótico

Com base nos resultados observados acima e em modelos teóricos de despelamento encontrados na literatura [13, 80, 114-117] (como os apresentados nas Seções 2.4.1 e 2.4.2, páginas 46 e 50), a proposta desta tese quanto à configuração de um modelo viscoelástico de despelamento de fitas adesivas está representada na Figura 5.16.

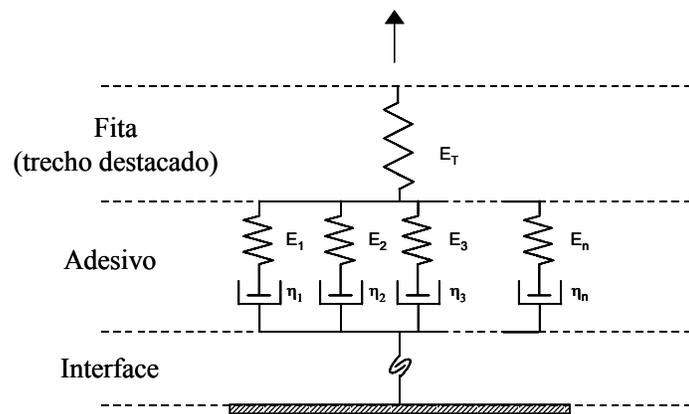


Figura 5.16 – Configuração proposta para o modelo viscoelástico de despelamento de fitas adesivas.

Na parte superior, a mola representa o trecho de fita destacada, que armazena elasticamente parte da energia empregada no despelamento. O meio e a interface do modelo constituem o modelo proposto por Yarusso (Seção 2.4.1, pág. 46).

No modelo de Yarusso, dois critérios de falha são adotados: (a) uma deformação limite do filamento (falha coesiva do adesivo) e (b) um valor limite de densidade de energia elástica armazenada no filamento (falha interfacial). No caso do sistema em estudo nesta tese, o primeiro critério deve ser descartado, pois a elevada coesão do adesivo faz com que prevaleça a falha interfacial, em todas as condições observadas nos ensaios.

O comportamento caótico deste sistema seria resultante das sucessivas rupturas destes filamentos. Em baixas taxas de ruptura, o comportamento viscoso (dissipativo) dos filamentos seria favorecido. Com o aumento da taxa de ruptura, tensões residuais nos filamentos [64, 118] induziriam o sistema ao regime caótico. Exemplos de modelos com elementos elásticos e viscosos que apresentam comportamento caótico determinístico são apresentados por Popp e Stelter [54], que estudaram o stick-slip em experimentos rotativos de fricção.

Como refinamento do modelo aqui proposto, o trecho de fita destacada poderia conter elementos viscosos de dissipação de energia pois, embora a fita seja constituída por um filme de polipropileno bi-orientado, a mesma pode apresentar deformações permanentes em pequena escala.

Outro refinamento plausível diz respeito à interface. Com já mencionado, a interface em estudo é constituída pelo adesivo da fita e pelo revestimento antiaderente do seu dorso, à base de resina de poliuretano. A falha desta interface, de acordo com o modelo de Yarusso, é descrita por um critério de limite energético constante e independente das condições de solicitação da junta, o que pode não ser estritamente verdadeiro no sistema desta tese. Pela própria natureza da interface, constituída por polímeros, é provável que ocorra algum nível de difusão interfacial entre o adesivo e a camada antiaderente. Nestas condições, o rompimento da interface envolveria mecanismos de dissipação de energia, com o desentrelaçamento das cadeias. Deste modo, outro refinamento possível deste modelo seria a inclusão de elementos dissipativos na interface.

---

# Capítulo 6

## 6. Conclusões e Sugestões

### 6.1 Conclusões

A partir das análises das séries temporais de força e emissão acústica, conclui-se que o efeito *stick-slip* é resultante de um mecanismo caótico determinístico. Este efeito está associado com os desvios entre a velocidade de despelamento efetiva (a qual não é constante mesmo nos experimentos à velocidade de tracionamento constante) e a velocidade de tracionamento, diferença esta provocada por deformações elásticas do trecho de fita já destacado, durante o ensaio de despelamento. A análise da série temporal completa de emissão acústica e de uma seção (um quinto) da mesma, utilizando a dimensão de correlação e os expoentes de Lyapunov, mostraram que o comprimento do trecho destacado tem um efeito decisivo sobre o *stick-slip*. As dimensões de correlação calculadas para ambos os experimentos (força e emissão acústica) são similares, e também comparáveis ao valor reportado previamente na literatura por Scudiero *et al.* [19], obtido a partir de registros de séries temporais de corrente elétrica gerada durante o despelamento de uma fita adesiva de um substrato de cobre. Este resultado indica que os mesmos mecanismos de dissipação são operativos em ambos os casos e, interessante, esta conclusão surgiu do estudo de respostas distintas (força e emissão acústica nesta tese e séries temporais de corrente elétrica no trabalho de Scudiero *et al.*) durante o despelamento. Os resultados desta tese também demonstram que o comprimento de onda das fibrilas do adesivo durante o despelamento (um fator morfológico) pode ser estimado a partir de séries temporais de emissão acústica.

Embora este trabalho utilize dois tipos distintos de experimentos (velocidade constante e força constante), as dimensões de correlação calculadas das séries de força (à velocidade constante) e emissão acústica (à força constante) são comparáveis. Entre as séries

de força à velocidade constante, a maior dimensão de correlação observada foi 7,0, a qual foi obtida no experimento a 500 mm/min; no caso da emissão acústica, a dimensão observada foi 6,6. Scudiero *et al.* reportaram uma dimensão de 5,6, para a medida de corrente elétrica. Resultados mais recentes dos mesmos autores [22] fornecem uma dimensão de  $\approx 2,3$ , para o mesmo sistema. Vale observar que, em função do adesivo e das faixas de velocidade de despelamento empregada nos experimentos realizados por Scudiero *et al.*, a área de adesivo destacada é bem menor (correspondente a apenas algumas fibrilas) que no caso deste estudo, onde os eventos de *slip* são bem mais violentos e freqüentes.

Imagens obtidas da zona de despelamento revelaram o mecanismo de formação de bolhas na junta adesiva, as quais geram as fibrilas observadas no adesivo. Ensaio em diferentes velocidades de despelamento mostraram a relação entre a morfologia destas bolhas com a capacidade de dissipação de energia do adesivo.

Em resumo, os resultados desta tese evidenciam que os seguintes fatores contribuem para se evitar a região de *stick-slip*:

- a) Aumento do peso de cobertura de adesivo – fator associado à capacidade de dissipação de energia. Com o aumento da camada de adesivo, a região de *stick-slip* é deslocada para maiores velocidades de despelamento, o que é confirmado pelas curvas de força entre as três fitas (Tartan, Highland e Scotch).
- b) Aumento da capacidade de dissipação viscosa do adesivo – outro fator associado à capacidade de dissipação de energia. Com aumento do módulo de perda, desloca-se a região de transição borrachosa-vítrea para maiores velocidades, evitando-se o *stick-slip*.
- c) Aumento da espessura do filme (dorso) das fitas – com o aumento da espessura diminui-se a amplitude de deformações elásticas do filme durante o despelamento, deformações estas que são determinantes para a ocorrência do *stick-slip*.
- d) Melhora no tratamento antiaderente do dorso – de acordo com modelos viscoelásticos de adesão, este é o elo do sistema viscoelástico com a superfície, o que é representado

por um gancho nos modelos. Quanto menor for a resistência deste gancho, menor será a energia transferida ao adesivo e menor será a deformação elástica do trecho destacado.

Recentemente, buscando-se resolver um problema de campo (poluição sonora) causado pelo *stick-slip*, parte destes conhecimentos foi implantada com sucesso na modificação de um produto comercial da 3M do Brasil. Esta modificação viabilizou a manutenção deste produto no mercado.

## 6.2 Sugestões Para Futuros Trabalhos

As principais sugestões para a continuidade desta linha de pesquisa estão relacionadas aos seguintes aspectos:

- a) refinamento da aquisição de dados;
- b) aprimoramento da análise caótica ;
- c) desenvolvimento matemático do modelo viscoelástico caótico.

### 6.2.1 Refinamento da Aquisição de Dados

A aquisição de dados pode ser aprimorada pela utilização de um dispositivo que mede a força de desprendimento do rolo com um comprimento fixo de fita destacada [1, 108]. Este recurso permitiria eliminar a influência do trecho destacado no *stick-slip*. A análise caótica destas séries temporais provavelmente indicaria dimensões de correlação e expoentes de Lyapunov menores dos que os observados com os dados obtidos nesta tese.

Outra possibilidade interessante seria a aquisição de dados em temperaturas diferentes, e a análise desta variável no efeito *stick-slip*. Pelos princípios do efeito tempo-temperatura da teoria WLF (M. L. Williams, R. F. Landel e J. D. Ferry [12]), para as fitas adesivas desta tese o aumento de temperatura deve corresponder ao aumento da taxa de desprendimento; ou seja, os resultados obtidos a uma dada temperatura e taxa de desprendimento

devem corresponder aos resultados obtidos em uma temperatura maior, porém a uma taxa de desprendimento maior. Em termos práticos, o estudo da influência da temperatura seria importante, visto que o *stick-slip* nas fitas adesivas é mais freqüente (e problemático) nos períodos de inverno.

Resultados da literatura [19, 111, 113] e desta tese evidenciam o efeito da zona de fibrilação do adesivo na capacidade de dissipação de energia do desprendimento. Um registro microscópico mais aprimorado desta região, com controle da velocidade de desprendimento, possibilitaria o estudo em maiores detalhes desta etapa importante do *stick-slip*. Outra característica que poderia ser melhor avaliada com este aprimoramento seria o caráter fractal das bolhas que originam as fibrilas (Figura 5.11, pág. 113).

### **6.2.2 Aprimoramento da Análise Caótica**

Nesta tese foram empregadas técnicas convencionais de análise caótica. Outras técnicas para a reconstrução dos atratores e para o cálculo dos expoentes de Lyapunov [102, 106] poderiam ser utilizadas, bem como técnicas para a distinção de ruídos nos registros experimentais [119].

### **6.2.3 Desenvolvimento Matemático do Modelo Viscoelástico Caótico.**

Com base nos resultados experimentais e na análise caótica aqui apresentados, a hipótese de que um modelo possa de fato representar as transições para o *stick-slip* e para o regime caótico torna-se aceitável, e atrativa. Tal modelo seria de grande valia prática na simulação de condições que evitassem o *stick-slip*.

---

## 7. Apêndices

### 7.1 Teorema de Takens

A demonstração formal do teorema de Takens [99] está fora do escopo desta tese. Todavia, o exemplo que será apresentado a seguir (transcrito de Fiedler-Ferrara e Prado [100]) é uma demonstração de sua plausibilidade.

Seja um fluxo bidimensional gerado por

$$\frac{d\vec{x}}{dt} = \vec{F}(\vec{x}), \quad \vec{x} = \{x, y\} \quad \text{Equação 7.1}$$

Cada ponto  $\{x(t+\tau), y(t+\tau)\}$  origina-se de um único ponto  $\{x(t), y(t)\}$ ; a relação entre eles é biunívoca já que trajetórias no espaço de fases de sistemas determinístico se cruzam. Portanto, ao construir-se a seqüência de valores

$$\begin{aligned} \vec{\zeta}(t) &= \{x(t), x(t+p)\} \\ \vec{\zeta}(t+\tau) &= \{x(t+p), x(t+2p)\} \\ \vec{\zeta}(t+2\tau) &= \{x(t+2p), x(t+3p)\} \end{aligned} \quad \text{Equação 7.2}$$

espera-se que as componentes de  $\vec{\zeta}$  relacionem-se com  $\{x(t), y(t)\}$  por meio das relações biunívocas

$$\begin{aligned} \zeta_1 &\equiv x(t) \\ \zeta_2 &\equiv x(t+p) = \int^{+p} dt' F_1\{x(t'), y(t')\} + x(t) \\ &\approx J F_1\{x(t), y(t)\} + x(t) \end{aligned} \quad \text{Equação 7.3}$$

com  $\vec{\zeta}(t) = \{\zeta_1, \zeta_2\}$ ,  $\vec{F} = \{F_1(\vec{x}), F_2(\vec{x})\}$  e  $J$  é o elemento da matriz Jacobiana em  $x(t)$ . Portanto, é razoável supor-se que as informações contidas nas seqüências  $\vec{x}_i$  e  $\vec{\zeta}_i$  sejam as mesmas e

que ambas devam conduzir às mesmas dimensões características. Um exemplo no qual  $\vec{x}_i$  e  $\vec{\zeta}_i$  são equivalentes é dado pelo círculo

$$\begin{aligned}
 \vec{x}(t_i) &= \{x(t_i), y(t_i)\} \\
 &= \{\text{sen}(2\pi t_i), \text{cos}(2\pi t_i)\} \\
 &= \left\{ \text{sen}(2\pi t_i), \text{sen} \left[ 2\pi \left( t_i + \frac{1}{4} \right) \right] \right\} \\
 &= \left\{ x(t_i), x \left( t_i + \frac{1}{4} \right) \right\} \\
 &= \vec{\zeta}(t_i)
 \end{aligned}
 \tag{Equação 7.4}$$

onde o tempo de atraso conveniente é  $1/4$ .

Embora o atrator reconstruído pelo método de Takens não seja idêntico ao original, pode-se demonstrar que as propriedades topológicas são preservadas. A dimensão  $m$  do espaço de fases reconstruído não é necessariamente idêntica à dimensão  $d$  do espaço de fases real dos vetores  $\vec{x}_i$ , que representa a dinâmica do sistema físico. Em geral, é necessário reconstruir o atrator em espaços de fases com dimensão suficientemente elevada ( $m \geq 2D_0 + 1$ , onde  $D_0$  é a dimensão de Hausdorff ou fractal<sup>a</sup> do atrator) para que se tenha segurança com relação aos resultados [106].

---

<sup>a</sup> Seja um conjunto de pontos  $A$  em um espaço de dimensão  $p$ . Recubra-se esses pontos com hiper-cubos de lado  $\varepsilon$ . Define-se a dimensão de Hausdorff (ou dimensão fractal) como

$$D_0 = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\log N(\varepsilon)}{\log(1/\varepsilon)}$$

onde  $N(\varepsilon)$  é o número mínimo de hiper-cubos (caixas) de lado  $\varepsilon$  necessário para cobrir todo o conjunto de pontos  $A$ ; ou seja,  $N(\varepsilon)$  varia segundo  $\varepsilon^{-D_0}$  para  $\varepsilon \rightarrow 0$ .

## 7.2 Dimensão de Correlação – Método de Grassberger-Procaccia

A dimensão de correlação é dada por

$$D_C = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\log C(\varepsilon)}{\log \varepsilon} \quad \text{Equação 7.5}$$

onde  $\varepsilon$  é o raio de uma esfera imaginária centrada em pontos do atrator e  $C(\varepsilon)$  é a integral de correlação definida por

$$C(\varepsilon) = \frac{1}{N^2} \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \theta \left[ \varepsilon - \left| \vec{x}_i - \vec{x}_j \right| \right] \quad \text{Equação 7.6}$$

sendo  $N$  o número de pontos analisados no atrator e  $\theta(x)$  a função degrau de Heaviside

$$\theta(x) = \begin{cases} 1 & \text{se } x \geq 0 \\ 0 & \text{se } x < 0 \end{cases} \quad \text{Equação 7.7}$$

Desta forma, pode-se obter o valor da dimensão de correlação através da inclinação da reta  $\log C(\varepsilon)$  x  $\log \varepsilon$ .

No caso de séries experimentais, são gerados vetores  $\vec{\xi}_i$  a partir de uma série temporal registrada  $\{x_{ij}\}$  (reconstrução de Takens), ou seja,

$$\vec{\xi}_i = \{x(t_i), x(t_i + p), \dots, x(t_i + (m-1)p)\} \quad \text{Equação 7.8}$$

onde  $m$  é a dimensão de imersão e  $p$  o tempo de atraso de Takens. Logo, a integral de correlação toma a forma

$$C(\varepsilon) = \frac{1}{N^2} \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \theta \left[ \varepsilon - \left| \vec{\xi}_i - \vec{\xi}_j \right| \right] \quad \text{Equação 7.9}$$

Como pode ser observado, para o cálculo de  $C(\varepsilon)$ , e conseqüentemente de  $D_c$ , deve-se conhecer de antemão o valor ideal da dimensão de imersão ( $m$ ), o que não é verdadeiro para séries temporais obtidas experimentalmente. O algoritmo de Grassberger-Procaccia baseia-se no cálculo de  $D_c$  para sucessivos valores de dimensão de imersão ( $m=2, 3, 4, \dots$ ), sendo que para cada uma destas dimensões, obtém-se um valor da dimensão de correlação. Dimensões de imersão baixas (em referência à dimensão adequada de reconstrução) farão com que a dimensão de correlação obtida do gráfico de  $\log C(\varepsilon)$  x  $\log \varepsilon$  seja aproximadamente igual, isto é,  $D_c \sim m$ . Dimensões de imersão suficientemente elevadas farão com que  $D_c$  convirja para um valor que se mantém (aproximadamente) fixo. Sugere-se [100] que, para confirmar a convergência de  $D_c$ , deve-se proceder ao seu cálculo até dimensões de imersão da ordem  $2D_c + 1$ . Este procedimento está representado na Figura 7.1, onde nas situações (a), (b) e (c) houve convergência de  $D_c$ , ao passo que em (d), observa-se que  $D_c$  não se estabiliza com o incremento de  $m$ , o que caracteriza um sistema com alto grau de ruído ou ainda um sistema randômico.

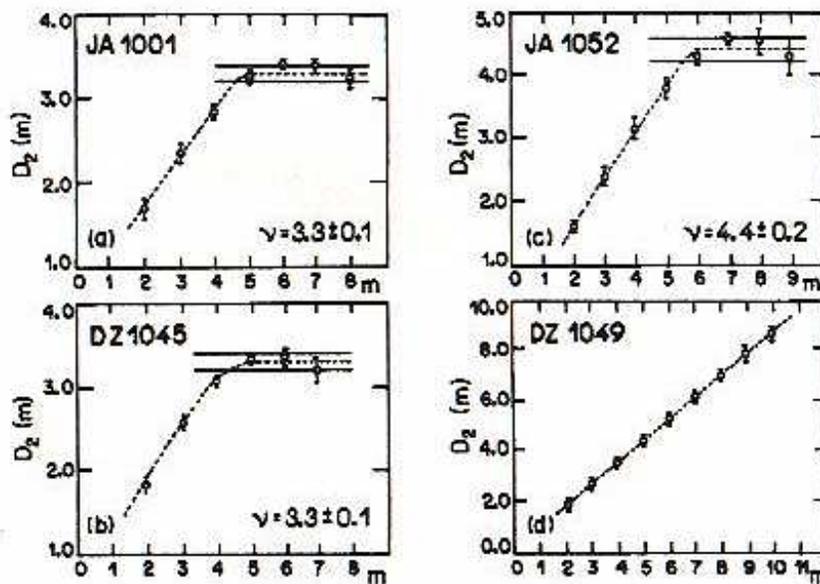


Figura 7.1 – Representação do cálculo da dimensão de correlação ( $D_c$ ) segundo o algoritmo de Grassberger-Procaccia. Observa-se a convergência de  $D_c$  em (a), (b) e (c), o que não ocorre em (d) [100].

### 7.3 Expoentes de Lyapunov

Este apêndice descreve o método de Wolf [105] para o cálculo dos expoentes de Lyapunov, o qual permite a estimativa dos expoentes não-negativos de uma série experimental. Inicialmente, é calculado o maior dos expoentes positivos ( $\lambda_1$ ), em seguida, o segundo maior expoente ( $\lambda_2$ ), e assim sucessivamente.

O método baseia-se no acompanhamento das distâncias entre pontos convenientemente selecionados e a trajetória fiducial. Seja essa trajetória descrita pela seqüência de pontos  $y(t_0), y(t_1), y(t_2)\dots$ . Seja  $Z_0(t_0)$  o vizinho mais próximo de  $y(t_0)$  no atrator reconstruído, e  $L_0$  a distância entre  $y(t_0)$  e  $Z_0(t_0)$ ; isto é,

$$L_0 = |y(t_0) - Z_0(t_0)| \quad \text{Equação 7.10}$$

Definido-se uma hipersfera de raio  $\varepsilon$  centrada em  $y(t_0)$ , de modo que  $Z_0(t_0)$  esteja contido nesta hipersfera, ou seja,

$$L_0 = |y(t_0) - Z_0(t_0)| < \varepsilon \quad \text{Equação 7.11}$$

acompanha-se então a evolução temporal de  $y(t_0)$  e  $Z_0(t_0)$  até que num instante  $t_1$  a distância entre esses pontos,  $L'_0$ , exceda  $\varepsilon$ . Nesse momento substitui-se  $Z_0$  por um novo vizinho, mais próximo de  $y(t_1)$ , que esteja na direção do segmento  $L'_0$  e tal que

$$L_1 = |y(t_1) - Z_1(t_1)| < \varepsilon \quad \text{Equação 7.12}$$

O processo prossegue até que todos os pontos  $y(t_i)$  tenham sido percorridos. O maior expoente de Lyapunov positivo é obtido como a média de  $\log_2 (L'_i/L_i)$  ao longo da trajetória fiducial, isto é,

$$\lambda_1 = \frac{1}{t_M - t_0} \sum_{i=0}^{M-1} \log_2 \frac{L'_i}{L_i} \tag{Equação 7.13}$$

onde  $M$  é o número total de vezes que se escolheu um novo vizinho próximo à trajetória fiducial. Este procedimento é representado na Figura 7.2.

Em experimentos práticos, onde o número de pontos da série temporal é finito e a presença de ruídos é usual, torna-se impraticável a seleção de um ponto vizinho situado na direção do segmento  $L'_{i-1}$ . O critério adotado neste caso é a seleção de um ponto que esteja contido em um cone de altura  $\varepsilon$ , com um ângulo de abertura  $\theta = \pi/9$  e cujo eixo de simetria coincida com o segmento  $L'_{i-1}$  (Figura 7.3). Se nenhum ponto for encontrado, aumenta-se o ângulo  $\theta$ . Em último caso, o vizinho mais próximo é escolhido, independentemente dos valores de  $\theta$  e  $\varepsilon$ .

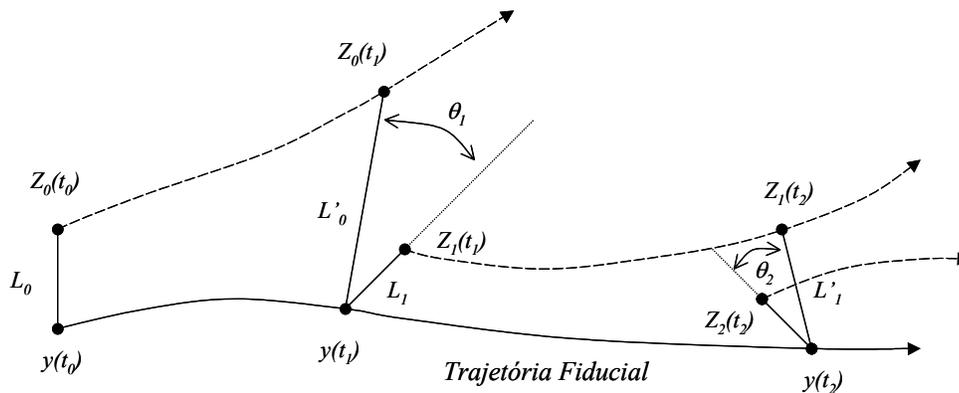


Figura 7.2 – Representação esquemática do método de Wolf *et al.* para o cálculo do maior expoente de Lyapunov ( $\lambda_1$ ).

Para o cálculo do segundo expoente de Lyapunov, o procedimento é análogo. Dois pontos vizinhos ao ponto  $y(t_i)$  da trajetória fiducial são escolhidos. A seguir, monitora-se a evolução da área correspondente ao triângulo formado por estes três pontos. Como no procedimento anterior, a cada passo, dois novos pontos vizinhos são selecionados, buscando-se preservar a orientação da área do triângulo (Figura 7.4).

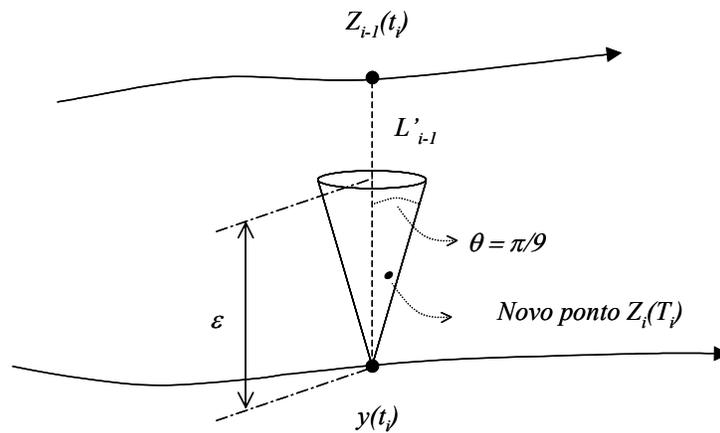


Figura 7.3 – Representação esquemática do critério para seleção de pontos vizinhos.

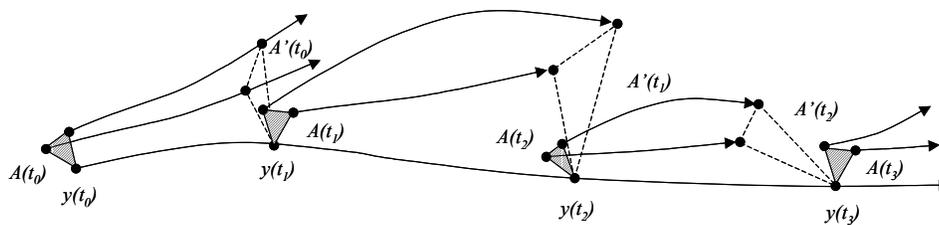


Figura 7.4 – Representação esquemática do método de Wolf *et al.* para o cálculo do segundo expoente de Lyapunov ( $\lambda_2$ ).

### 7.4 Publicação

Encontra-se reproduzido nesta seção o artigo com resultados parciais desta tese [94] que foi publicado no periódico *Jornal of Adhesion Science and Technology*, em 1997. O mesmo trabalho foi apresentado no *1<sup>st</sup> International Congress on Adhesion Science and Technology*, em homenagem ao Dr. Kash Mittal por razão de seu 50<sup>o</sup> aniversário, na Holanda, em 1995.

*J. Adhesion Sci. Technol.*, Vol. 11, No. 1, pp. 11–28 (1997)  
© VSP 1997.

## Complex dynamic behavior in adhesive tape peeling\*

M. C. GANDUR,<sup>1</sup> M. U. KLEINKE<sup>2</sup> and F. GALEMBECK<sup>3,†</sup>

<sup>1</sup>*3M do Brasil Ltda., Via Anhanguera, km 110, 13181-970 Sumaré-SP, Brazil*

<sup>2</sup>*Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas, C.P. 6167, 13083-970 Campinas-SP, Brazil*

<sup>3</sup>*Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, C.P. 6154, 13083-970 Campinas-SP, Brazil*

Received in final form 15 July 1996

**Abstract**—In this work we analyze dynamic features of the peeling of an adhesive tape from the roll. Two sets of experiments were carried out. In the first, we have measured the unwinding force of an adhesive tape at several constant peel velocities. Analysis of the force–time series, using the Lyapunov exponent and Grassberger–Procaccia dimension, showed that the force oscillations were deterministic. In the second set of experiments, the acoustic emission generated by unwinding at constant peel force was studied. Power spectra analysis of the acoustic emission–time series revealed the existence of two frequency domains: lower frequencies are associated with stick–slip and higher frequencies are related to the massive rupture of adhesive fibrils. The values of the Grassberger–Procaccia dimension for the two sets of experiments were similar, and also comparable to the value reported by Scudiero *et al.*, using electrical current–time series obtained while peeling an adhesive tape from a copper substrate. This agreement indicates that the same dissipation mechanisms are operative in the present case and in the case reported previously by these authors.

**Keywords:** Peeling; stick–slip; viscoelasticity; chaotic behavior; adhesive tape; deterministic chaos; acoustic emission; force–time series.

### 1. INTRODUCTION

It is well known that during the peeling of an adhesive tape from a substrate there are different viscoelastic failure stages [1–6], at a given temperature. At low peel velocities, the adhesive behaves as a highly viscous liquid. At intermediate velocities, the adhesive behaves as a rubbery mass. If the velocity is high enough, the adhesive behaves as a glassy solid. For this reason, failure tends to be cohesive at low velocities and interfacial when the velocity is higher. In the transition from one failure stage to another, the adhesion force presents a complex oscillatory profile; this behavior is known as the *stick–slip* effect. Some characteristics of this effect, such as acoustic

\*Presented at the 1st International Congress on Adhesion Science and Technology in honor of Dr. Kash Mittal on his 50th birthday in Amsterdam, 16–20 October 1995.

†To whom correspondence should be addressed.

emission and the force oscillation itself, may negatively affect end uses of an adhesive tape. For instance, a large force peak can cause the rupture of the tape backing, which is highly undesirable in actual tape use.

The literature on this subject is very diverse. Some authors have concentrated their analysis on how the peel characteristics vary with the adhesive composition [1, 2, 4, 6, 7], adhesive thickness [6, 8] and peel angle [9]. The effects of temperature and velocity on the peel master curves (according to the WLF theory) were presented in many papers [5, 10, 11–13]. Several authors mention the stick–slip effect while discussing peeling, but a minor effort has been devoted to explain its origin on a deterministic basis. In some cases [8, 14], this effect has been related to nonuniformity of the samples due to random events in the manufacturing of the adhesive tape.

Dickinson and colleagues [15, 16] studied the transient electrical currents generated during peeling an adhesive tape from a copper substrate. These currents are due to charge separation occurring at detachment of the polymer from the metal surface and display fluctuations that are correlated with the micromechanics of peel. Using Grassberger–Procaccia dimensional analysis, a deterministic origin for these fluctuations was revealed. More recent transient current measurements [17, 18] by Scudiero *et al.* with considerable increase in signal-to-noise provided stronger evidence for a fractal ‘strange attractor’ associated with peel dynamics, with a correlational dimension of about 2.3. Lyapunov exponent estimates indicate a fairly large, positive exponent ( $\approx 100$  bits/s). The presence of a positive Lyapunov exponent demonstrated conclusively that the current fluctuations (and thus adhesive detachment) are chaotic. The peel velocities employed in the current fluctuation experiments were all below those required for the occurrence of the stick–slip effect.

Baljon and Robbins [19] have presented a molecular dynamics simulation to study the energy-dissipation mechanisms of the rupture of a thin adhesive bond formed by short chain molecules. They have shown through the simulation how cavities are formed when the adhesive bulk is stressed, and how this mechanism contributes to energy dissipation. Although the strain rates (much higher) and the size of the cavities (much smaller) used in the simulation are very different from the experimental conditions employed in this study, the cavity formation described by the simulation resembles the formation of adhesive fibrils during the peeling of an adhesive tape, which will be discussed further in this paper.

The acoustic emission analysis has not been much employed in the study of polymer systems, although it is a rich information source on the system dynamics. Two examples of the use of acoustic emission analysis in polymer systems are found in recent studies on blend compatibility [20] and on the adhesion of metallized plastics [21].

In this work, we investigate the peel dynamics of an adhesive tape when unwound from its roll, with particular emphasis on the stick–slip effect. According to our proposition, the stick–slip arises from a deterministic rupture transition. It is our goal to characterize the stick–slip as a deterministic, and not as a random, response of the system. The analysis is then directed towards describing the interplay of viscoelasticity and adhesion in this process. We also have conjectured how a theoretical peeling model among those found in the literature [10, 22, 23] could account for a chaotic response of a real system.

Time series were recorded from two different types of peeling experiments: force–time series at constant peel velocity and acoustic emission–time series at constant peel force. These time series are then analyzed in terms of their frequency spectra (Fast Fourier Transform — FFT), their reconstructed attractors [24], their correlational dimensions [25],  $D_c$ , and their first Lyapunov exponents [26],  $\lambda$ . This analysis allows us to distinguish the response between a random and a chaotic behavior.

The attractor of a system is the representation of its dynamics, in phase-space. The shape of the attractor reveals if the system is damped, periodic, chaotic or random. In the case of chaotic systems, the attractor orbits never repeat the same path. Nevertheless, they are confined (attracted) to a limited region within the phase-space. According to the delay coordinates method proposed by Takens [24], one can construct a multi-dimensional phase-space from a single observed time series. The method is based on obtaining ‘delayed’ vectors from the original time series, so that the phase-space is defined by the set of vectors given by

$$\{X_0(t_i), X_1(t_i + \tau), X_2(t_i + 2\tau), \dots, X_n(t_i + n\tau)\},$$

where  $\tau$  is the time delay. The attractors that are so obtained are called ‘reconstructed attractors’.

Following Grassberger and Procaccia [25], the correlational dimension,  $D_c$ , is a measure of the density (or dispersion) of the attractor within a  $D$ -dimensional phase-space. For random systems,  $D_c$  will increase indefinitely with  $D$ ; on the other hand, it will reach a constant value when the system is chaotic. In other words, one can say that for random systems, the density of the attractor always increases if one increases its phase-space dimension  $D$ . If the system is chaotic, there will be a phase-space dimension  $D$  at which the density of the attractor becomes constant (and so does  $D_c$ ), so that  $D_c$  will not increase if  $D$  is further increased. According to its definition, the correlational dimension,  $D_c$ , provides an estimate of the number of differential equations required to describe the overall system dynamics.

The Lyapunov exponent,  $\lambda$ , is a measure of the rate at which nearby orbits diverge or converge within the attractor. Alternatively, one can say that the Lyapunov exponent provides an indication of how fast we are losing (or not) information while moving along the attractor. A chaotic system will present at least one positive Lyapunov exponent.

## 2. EXPERIMENTAL

We have studied the peeling of an adhesive tape from its roll. Peeling from the tape roll provides a steady state process involving different failure mechanisms within the test period [11]. The tape is unwound from a rotating dispenser, at a peel angle of approximately  $90^\circ$ . We have used an adhesive tape made by 3M (commercially known as Tartan Tape), which provides a very uniform coating weight and rolling tension, thus minimizing noise generated by irregularities.

This tape is made of a BOPP (bioriented polypropylene) film and a hot-melt pressure sensitive adhesive (PSA) based on a styrene–isoprene–styrene block copolymer (SIS)

**Table 1.**  
Force–time series sampling frequencies

Peel velocity (mm/min)	Sampling rates	
	(Hz)	(points/mm)
5	66.67	800
10	50.00	300
20	125.00	375
50	200.00	240
100	250.00	150
200	500.00	150
500	750.00	90
1000	750.00	45

and a hydrocarbon resin. The tape is 25  $\mu\text{m}$  thick, 25 mm wide and the adhesive coating weight is 15  $\text{g}/\text{m}^2$ . The face of the tape without adhesive has a release coating based on polyurethane. The total tape thickness is 40  $\mu\text{m}$ . Therefore, our adhesive joint is made out of a BOPP film at the top, an intermediate layer of adhesive and the polyurethane release coating at the bottom.

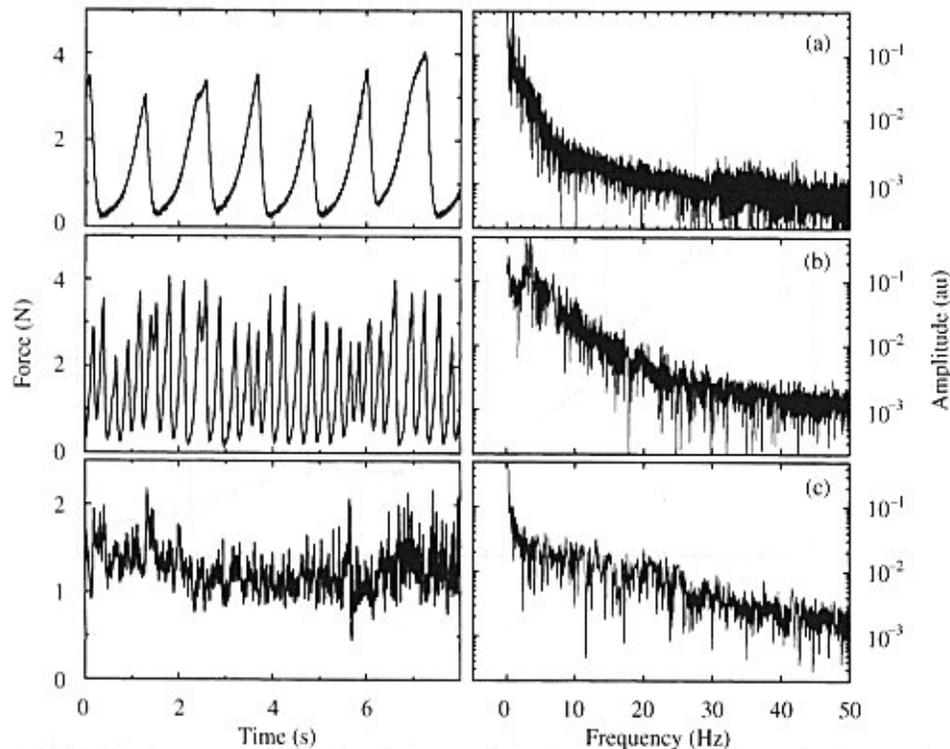
In the first set of experiments, the unwinding force was continuously recorded at several constant peel velocities (ranging from 5 to 1000 mm/min) at room temperature on a tensile-testing machine. The force–time series were recorded in a PC through an analog–digital converter board. The sampling rates (in Hz and in points/mm of peeled tape) for each peel velocity are presented in Table 1.

In the second set of experiments, we observed the unwinding of the tape at constant force, provided by a hanging weight. Acoustic emission–time series were recorded from the peel front. The adhesive tape and the rotating dispenser were both the same as used in the force experiments. Pulling by a hanging weight avoids the noise that could be generated by a pulling device. The acoustic emission was recorded in a PC through a conventional sound board with a sampling frequency of 44.1 kHz. A unidirectional microphone was fixed at 45° and 5 cm from the peeling zone. The minimum weight required to initiate the tape peeling was 17 N. The weight was varied from 17 up to 82 N. The peel length in these experiments was 1.5 m, and the measured average peel velocity was 1000 mm/s.

### 3. RESULTS

#### 3.1. Constant velocity experiments

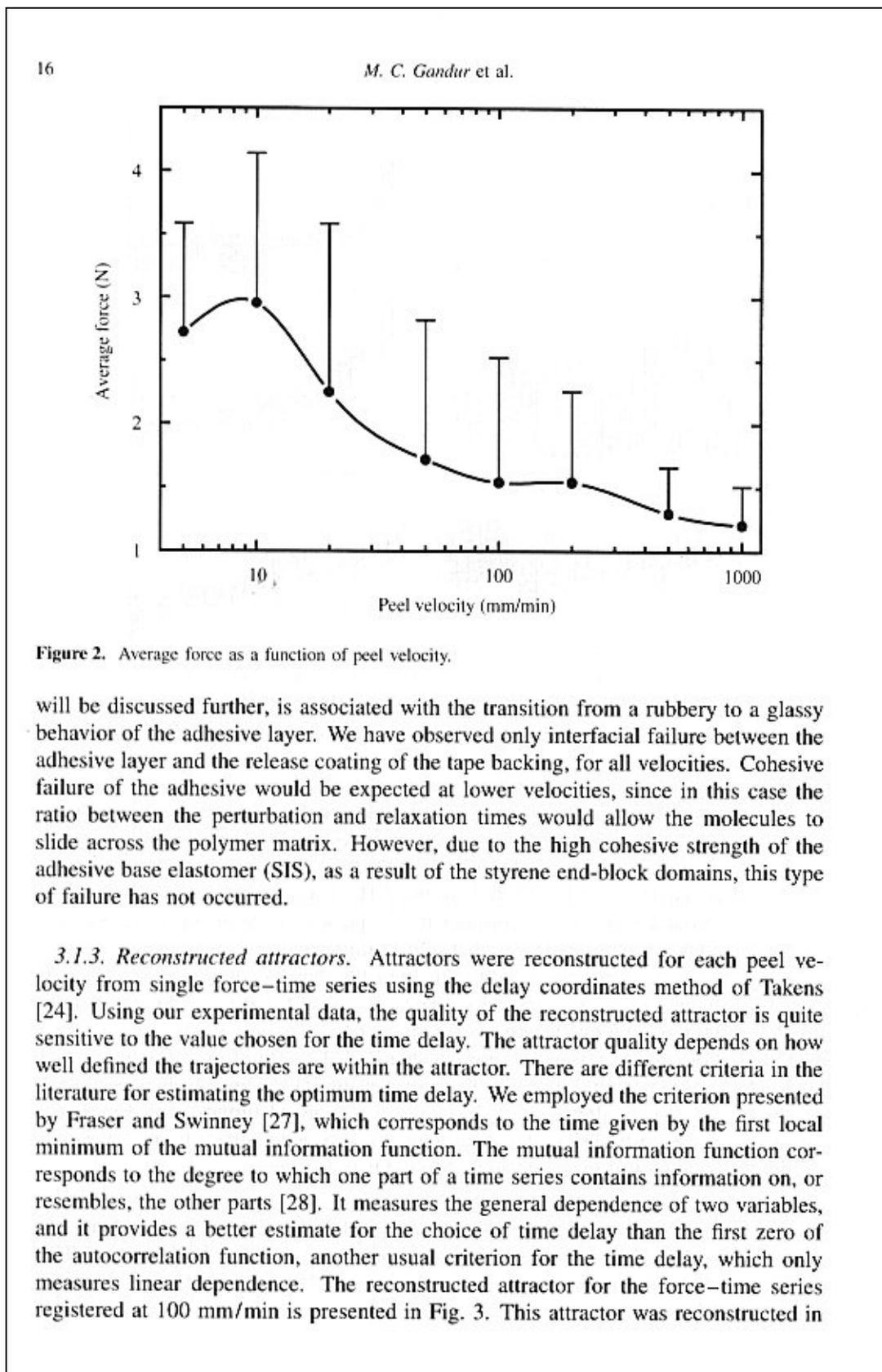
*3.1.1. Force–time series and FFT.* Force–time series obtained for peeling at 50, 100, and 1000 mm/min and their respective power spectra are presented in Fig. 1a, b, and c. The oscillations observed here are typical of the stick–slip cycles. One can clearly observe a decrease of the mean force amplitude and an increase in the oscillation instability as the peel velocity increases. Power spectra from these force–time series

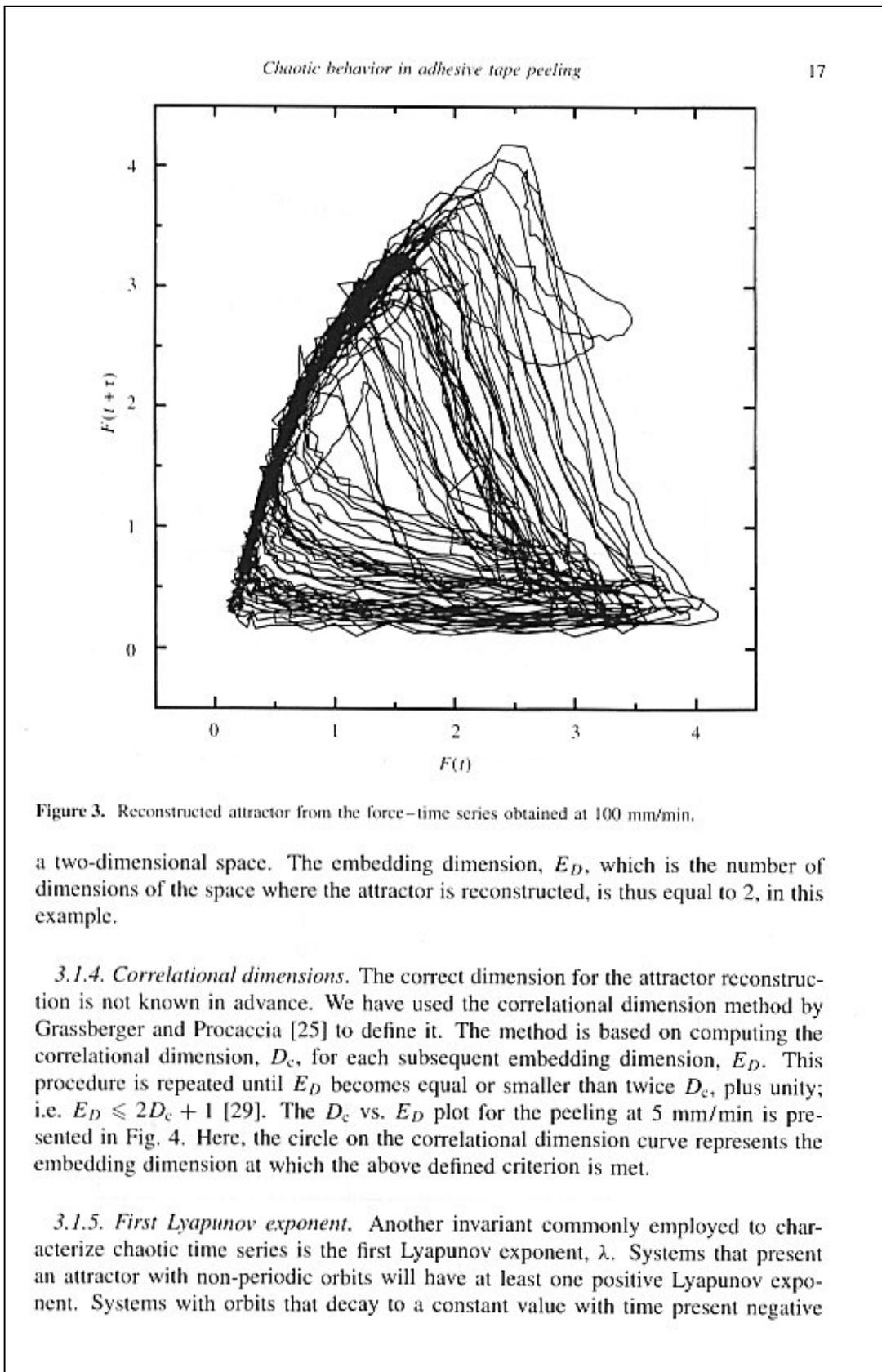


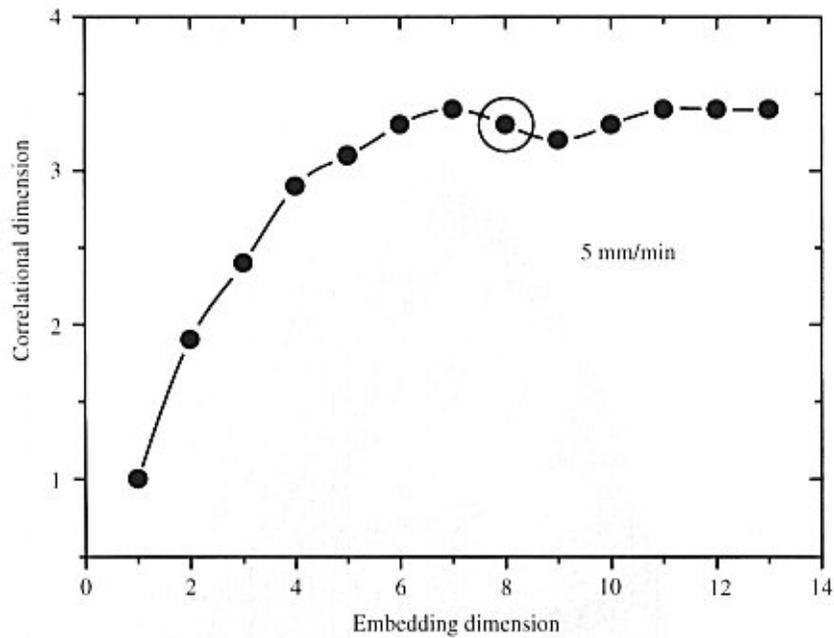
**Figure 1.** Force–time series (left) and FFT (right) recorded at three different peel velocities: (a) 50, (b) 100, and (c) 1000 mm/min.

are very broad. This behavior is typical of chaotic signals, although at this early point of the analysis we can say only that the time series are neither periodic nor quasi-periodic. Frequencies are presented in Hz on a log–linear plot. At 100 mm/min, the higher frequency band is centered around 4 Hz, while at 1000 mm/min the band is centered around 8 Hz. If we consider the frequencies in terms of cycles per unit of detached tape length, we verify that at 100 mm/min the higher frequency band is around 2 cycles/mm, and at 1000 mm/min this band is around 0.5 cycle/mm. Alternatively, we can express the same results in terms of the stick–slip wavelength, so that at 100 mm/min this length is 0.5 mm, and is 2.0 mm at a 1000 mm/min peel rate. The stick–slip wavelength represents the peeled length of one slip during each stick–slip cycle. It should be borne in mind that the stick–slip wavelength depends on the length of tape already peeled (as will be discussed further), and hence it is changing continuously during the experiment. Also, it is important to note that even during the stick part of the cycle some peeling may still occur.

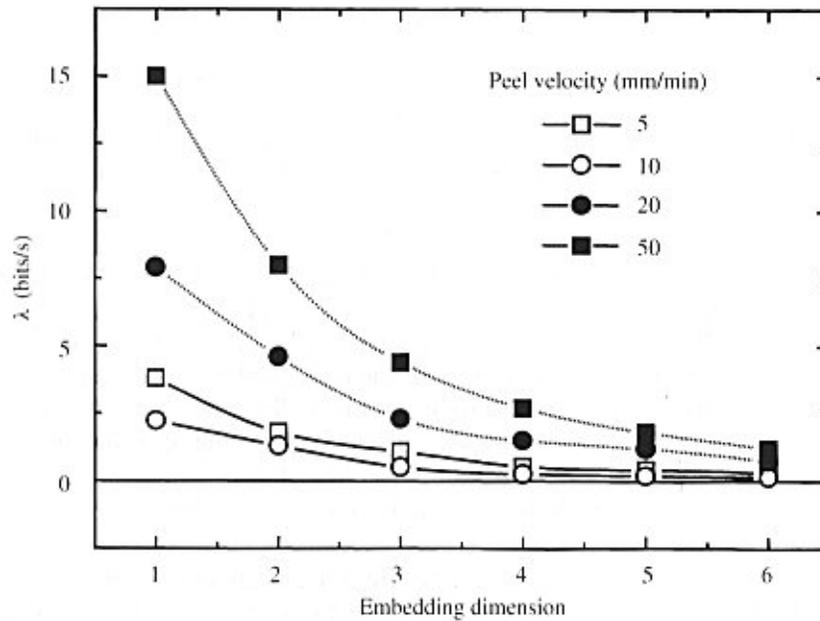
**3.1.2. Average forces.** Figure 2 shows a plot of the average force as a function of peel velocity. The average force plot shows a maximum at 10 mm/min. This profile is in accordance with previous results from the literature [1–6], and it reflects a change in the viscoelastic dissipation mechanisms with peel velocity. This peak, as







**Figure 4.** Correlational dimensions for the force–time series obtained at 5 mm/min. The circle represents the embedding dimension where the criterion  $E_D \leq 2D_c + 1$  is met.



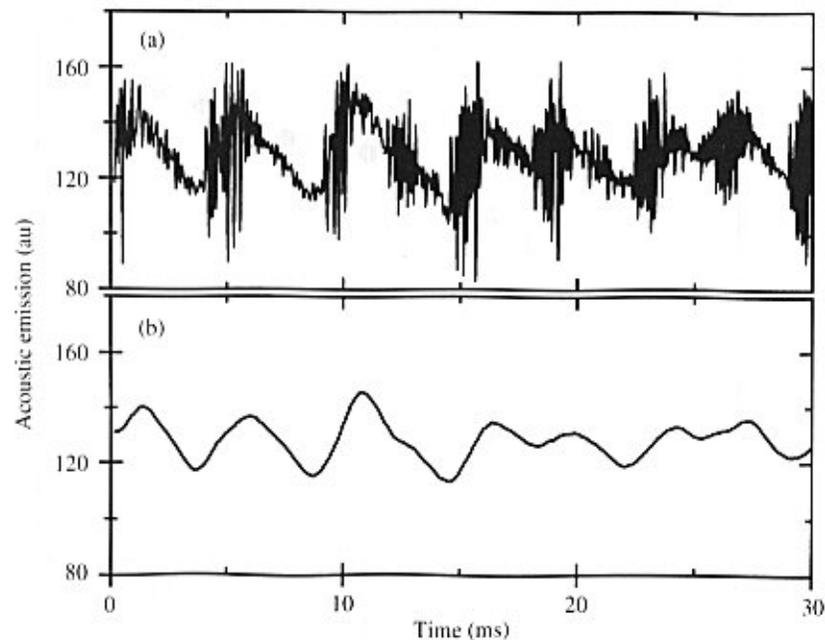
**Figure 5.** Evolution of the first Lyapunov exponent  $\lambda$  with embedding dimension for constant velocity experiments at 5, 10, 20, and 50 mm/min.

exponents. In the case of periodic orbits, the system will present a null Lyapunov exponent. The value of the first Lyapunov exponent was estimated from the time series data by the method developed by Wolf *et al.* [26]. The evolution of the first Lyapunov exponent with embedding dimension for constant velocity experiments at 5, 10, 20, and 50 mm/min is shown in Fig. 5.

### 3.2. Constant force experiments

**3.2.1. Acoustic emission spectrum.** Acoustic emission–time series obtained with different peel forces have shown negligible differences, since the falling average velocities were about the same (*c.* 1000 mm/s); therefore, our analysis will be based on only one of the acoustic emission experiments, i.e. the one obtained with a peel force equal to 23 N. Part of this acoustic emission–time series is presented in Fig. 6a. Also presented here is the time series moving average curve, Fig. 6b, where each point represents an average of its twenty neighboring points (in both directions) in the original time series curve. The oscillations in the moving average curve are representative of the stick–slip cycles.

**3.2.2. Fast Fourier Transform.** FFT analysis of the acoustic emission–time series revealed the presence of two dominant frequencies, as shown in the power spectrum presented in Fig. 7. There is a low frequency band (160 Hz) of high amplitude, and a higher frequency band (5.7 kHz), of a lower amplitude.



**Figure 6.** (a) Acoustic emission–time series obtained at constant peel force (23 N); (b) Moving average of the acoustic emission–time series, obtained using twenty neighboring points in both directions.

20

M. C. Gandar et al.

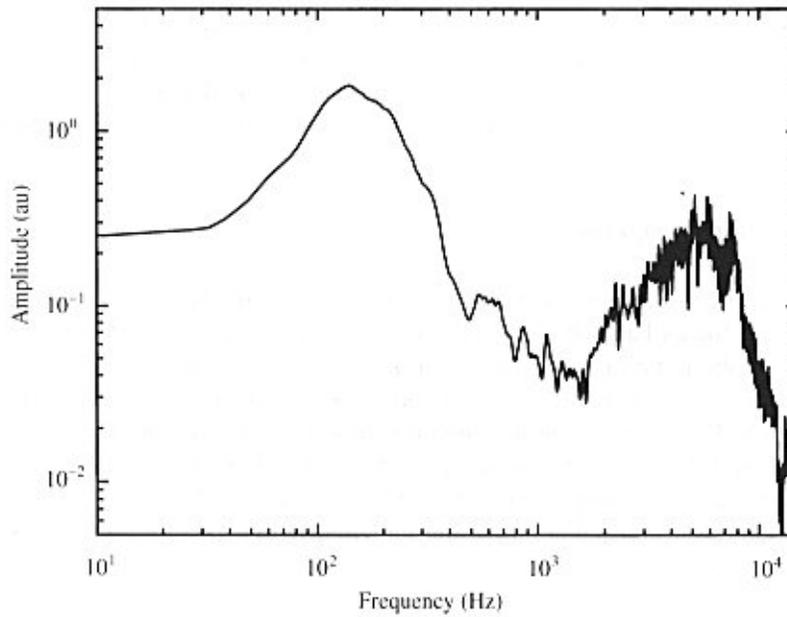


Figure 7. Log-log plot of FFT of the acoustic emission-time series.

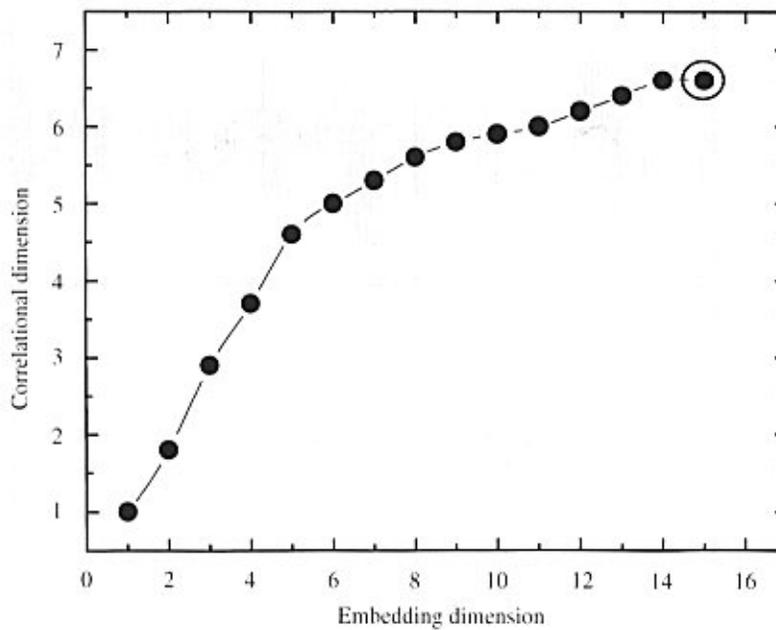
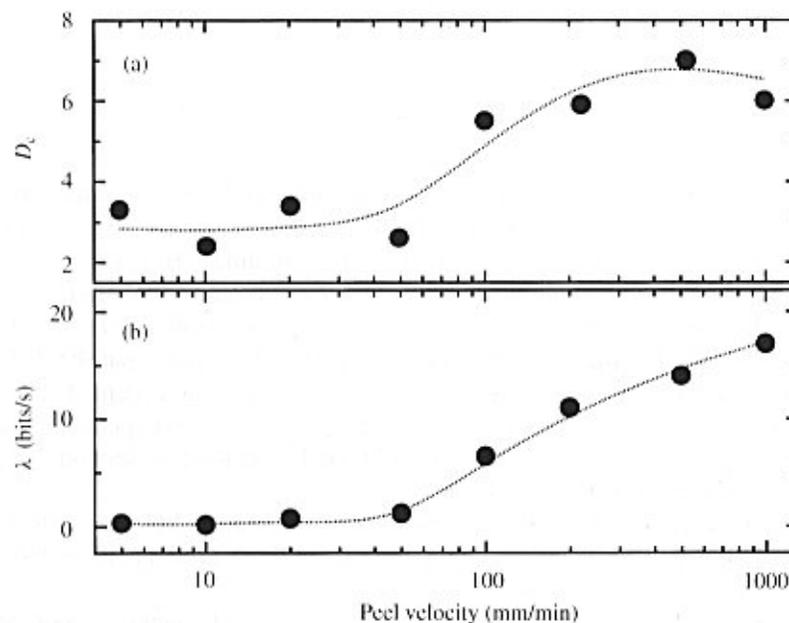


Figure 8. Correlational dimensions of the acoustic emission-time series. The circle represents the embedding dimension where the criterion  $E_D \leq 2D_c + 1$  is met.

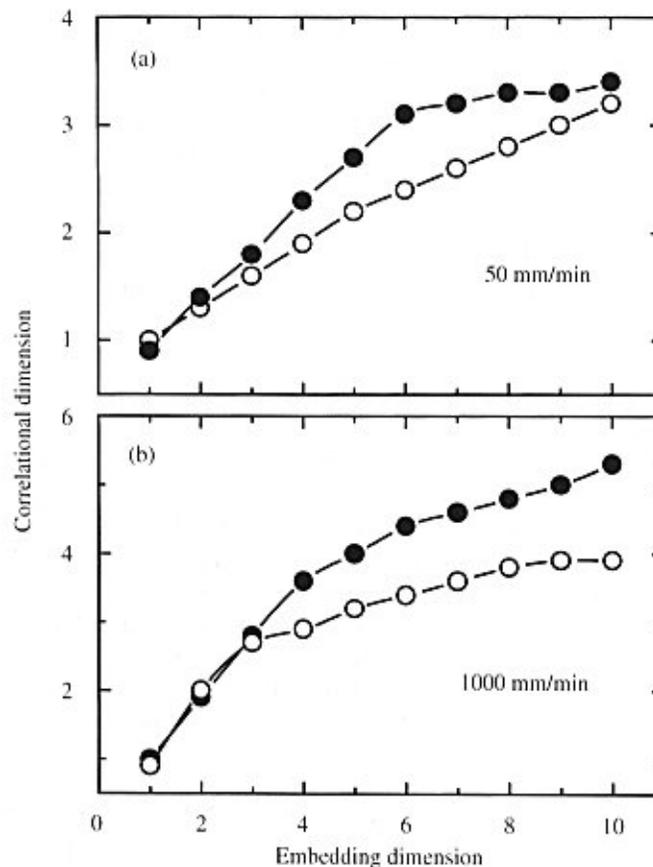
3.2.3. *Correlational dimensions and first Lyapunov exponent.* Figure 8 shows the plot of the correlational dimension (Grassberger–Procaccia analysis) for the acoustic emission–time series, which shows a finite dimension equal to 6.6, according to the criterion discussed previously. The first Lyapunov exponent, calculated for  $E_D = 6$ , presents a value close to 4000 bits/s. This high value for the exponent is due to the high frequency of micromechanic events within one second of peeling. Thus, a lot of information is being lost in each second of peeling, which corresponds to a typical feature of a chaotic signal. In such a case, one can say that predicting the acoustic emission becomes infeasible, even for subsecond time intervals.

#### 4. DISCUSSION

As mentioned previously, the correlational dimension gives an idea of the number of differential equations needed to describe the overall system dynamics, and the first Lyapunov exponent is a measure of the loss of information along the time series. The correlational dimensions and the Lyapunov exponents of the force–time series are presented in Fig. 9a and b, respectively. The values for  $D_c$  are those obtained using the criterion  $E_D \leq 2D_c + 1$ , and the values for the Lyapunov exponents are those calculated for  $E_D = 6$ . The correlational dimensions (Fig. 9a) are fairly similar for peel velocities smaller than 50 mm/min, but they increase significantly for higher velocities. One can observe the same behavior from the plot of the Lyapunov exponents vs. peel velocity (Fig. 9b). Both plots indicate a marked change in the system dynamics at *c.* 50 mm/min.



**Figure 9.** (a) Correlational dimension of the force–time series according to the criterion given by  $E_D \leq 2D_c + 1$ ; (b) Lyapunov exponent of the force–time series for  $E_D = 6$ .

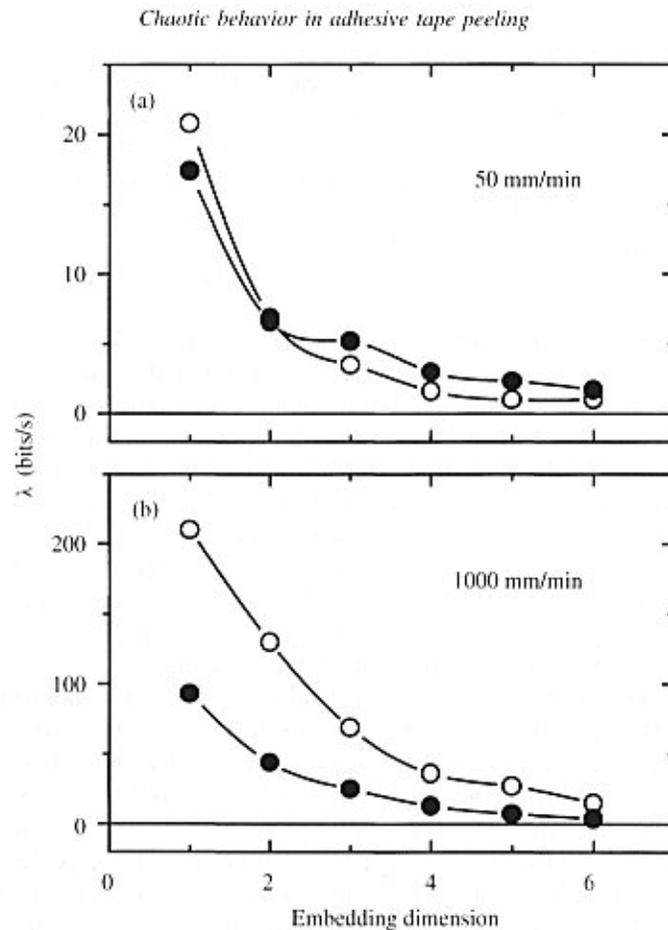


**Figure 10.** Correlational dimension computed from the first section (one-fifth) (○) and the full (●) peel force–time series at: (a) 50 and (b) 1000 mm/min.

We have computed the correlational dimensions only for the initial section (one-fifth) of the peel force–time series at 50 and 1000 mm/min, and then we have compared these results to those previously obtained, using the full time series. One can see from Fig. 10a that the correlational dimension curves computed from the initial section and from the full time series of the peeling at 50 mm/min are similar. Nevertheless, the same comparison using the 1000 mm/min data (Fig. 10b) reveals that the differences are pronounced. The same observation can be made from an equivalent analysis based on the Lyapunov exponents (comparison between the Lyapunov exponents calculated from the full time series and the exponents obtained from the first section of the time series), as can be seen from Fig. 11a and b.

We associate these differences to the increase of the detached length of the tape for a given time of the experiment, so that this effect is more pronounced in the tests at higher velocities.

The increase of the correlational dimensions and of the Lyapunov exponents with the detached length reflects a change of our system response with time. In other words, we claim that the detached length is a relevant source of complexity in our



**Figure 11.** Lyapunov exponent computed from the first section (one-fifth) (○) and the full (●) peel force–time series at: (a) 50 and (b) 1000 mm/min.

system, and that the amplitude of this effect is magnified with time. We could not have observed this influence if we had measured the peel force while keeping a constant detached length.

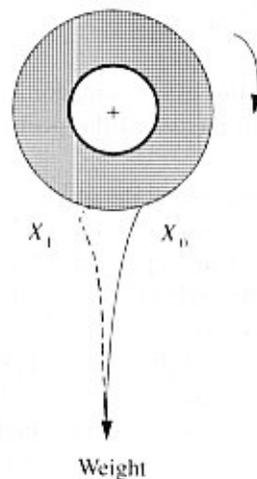
Other authors [6, 9, 30] have mentioned the influence of the detached portion of the tape on the stick–slip. Aubrey *et al.* [6] found that the stick–slip wavelength depended linearly on the detached length of the tape, with different slopes for different rates. All extrapolated curves passed through the origin showing that with zero length of detached tape, stick–slip could not occur.

One can understand the influence of the detached portion of the tape by observing the peel velocity more closely. Actually, the tape peel velocity is not the velocity of the peel front, which oscillates between velocities higher than the tape peel velocity and zero. If we do not consider any permanent deformation in the detached tape portion, it is correct to say that the tape peel velocity is equal to the average peel front velocity. The detached length of the tape works as a spring, storing elastic energy until this reaches a value greater than the practical work of adhesion. At this

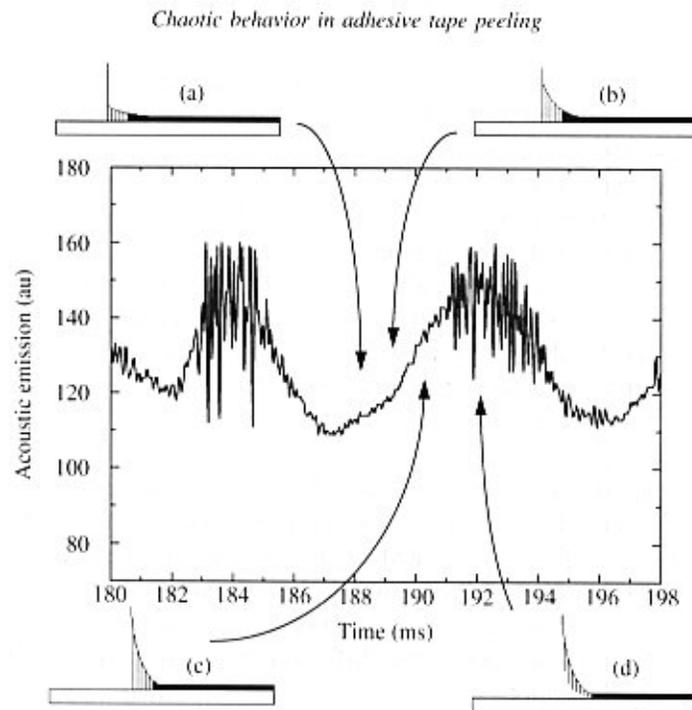
point, the peeling starts and the velocity increases. Due to the viscoelastic properties of the adhesive mass, the adhesion resistance will decrease when the peel velocity increases, so that the peeling will propagate until the velocity is small enough to allow for an adhesion resistance equal to or greater than the peel force. Again, the peel force will start to increase until the rupture point is reached, at which point one stick–slip cycle is then completed. Thus, the stick–slip is caused by the elastic energy stored in the detached portion of the tape, combined with the viscoelastic response of the adhesive.

According to the above mechanism, we can expect a relationship between the energy storage capacity of the detached length of the tape and the stick–slip. Since this capacity increases with the increase of the detached portion, this effect should be more evident for tests at higher velocities, as was pointed out previously.

The FFT analysis of the acoustic emission–time series enables us to identify distinct rupture mechanisms that are not noticeable in the force records. Each of the two dominant frequencies mentioned previously can be associated with one of these mechanisms. The low frequency band (around 160 Hz) reflects the slip steps of the stick–slip cycles. This can be seen from Fig. 12, where the position  $X_0$  represents the stick points and the position  $X_1$  represents the point where the slip steps are initiated. Starting at position  $X_0$ , the tape roll is pulled until reaching  $X_1$ ; during this step there is no actual peeling. At position  $X_1$  peeling really starts. In this step, the peel velocity is greater than the tape roll rotation velocity, so that the peel front reaches again the position  $X_0$ , where it stops, thus completing one stick–slip cycle. These cycles cause the flapping of the tape from  $X_0$  to  $X_1$  at a frequency  $c.$  160 Hz, in our experiment. In addition to this, we can see from Fig. 13 that the high frequency acoustic emission arises predominantly during the slip steps (i.e. when the tape is peeled from  $X_1$  to  $X_0$ ). As illustrated in this figure, this frequency can be associated with the fast rupture of adhesive fibrils (step d) that are generated when the adhesive mass is stressed



**Figure 12.** Schematic representation of the tape position at two different stages in the stick–slip cycle. The cyclic transition between position  $X_0$  to  $X_1$  (flapping) is the source of the low frequency acoustic emission.



**Figure 13.** Part of the acoustic emission–time series showing the acoustic events associated with the various steps of adhesive fibril formation (a, b, and c) and rupture (d).

during peeling (steps a, b, and c). From our data, we determine this frequency to be *c.* 5.7 kHz. Scudiero *et al.* [16] have reported how these fibrils are originated. They have shown that, right after the peeling zone, cavities that grow to about 200  $\mu\text{m}$  in diameter are formed due to the menisci of the curved adhesive surfaces above the substrate (also reported by Newby *et al.* [31]). These cavities are then intersected by the peel front, and then the lateral walls of the cavities are transformed into the fibrils that are noticed in the peel front.

Once the average peel velocity is known (1000 mm/s), the stick–slip (160 Hz) and fibril rupture (5.7 kHz) frequencies can be interpreted in terms of their average wavelengths. Stick–slip and fibril wavelengths are thus  $(6000 \pm 2000)$   $\mu\text{m}$  and  $(200 \pm 80)$   $\mu\text{m}$ , respectively. In this case, these wavelengths represent, respectively, the average length between the stick–slip events, and the average length between the fibrils within the slip events. FFT analysis based on different segments of the acoustic emission–time series ('windowed' FFT from the time series) showed that the differences between the computed wavelengths along the time series are not pronounced.

Duke [32] has determined a 5000  $\mu\text{m}$  stick–slip wavelength, when the peel rate was 1500 mm/s and the detached length was 500 mm. Despite the differences between the experimental system studied by Duke and ours, Duke's stick–slip wavelength is very close to the value obtained in the present work. Concerning the fibril wavelength, the value obtained in our work agrees with the cavity diameter value reported by Scudiero *et al.* (200  $\mu\text{m}$ ) [16]. This result reinforces our hypothesis that the high frequency is associated with the rupture of these structures.

Although the two experiments we have carried out are different in nature (constant velocity and constant force), it is worthwhile to note that the correlational dimensions calculated from the force and from the acoustic emission experiments are comparable. In the case of constant force, the largest correlational dimension calculated was 7.0, which was obtained from peeling at 500 mm/min; and in the case of acoustic emission, the achieved dimension was 6.6. Scudiero *et al.* [16] have reported a dimension of 5.6 from the electric current fluctuations generated during the peeling of an adhesive tape from a copper substrate. Their more recent measurements yield a dimension of  $\approx 2.3$ . We note that for their adhesive and range of peel velocities, they are sensing much smaller changes in detachment area (corresponding to just a few fibrils), than in our more 'violent' slip events.

Any attempt to build a theoretical model that could account for the stick-slip deterministic chaos should necessarily take in consideration the difference between peel rate and pull rate. The first rate is related to the actual velocity of peeling (not constant), while the pull rate is related to the velocity of tape traction (constant). The difference between them is the source of the transitions of viscoelastic response (viscous to rubbery, or rubbery to glassy) that results in the stick-slip behavior. The key idea is then to incorporate the difference between these two rates into the viscoelastic model of peeling.

Mizumachi [22] has proposed a model for the rolling friction coefficient of a pressure sensitive adhesive, in the rolling ball test. This test is a measure of the tackiness expressed by the force required to pull a cylinder of defined geometry over a pressure sensitive adhesive surface, at a constant velocity. Despite the fact that the rolling ball and the peel tests are different, both subject the viscoelastic adhesive to similar patterns of deformation. According to Mizumachi's proposal, one can express the rolling friction coefficient in terms of the viscoelastic behavior of the adhesive under stress by the ball movement. Three different criteria for the joint failure (except cohesive failure of the substrate or of the adherend) are adopted when two Maxwell elements in parallel connection are used in the viscoelastic model. In the region where the rate of strain is very low, the failure criterion is given by a critical strain in one of the viscoelastic model dashpots; the failure would be within the adhesive layer, in this case. The second criterion is based on a critical strain in one of the viscoelastic model springs; this type of failure would occur when the rate of strain is moderate, and it would be located also within the adhesive layer. The last criterion is concerned with adhesion itself, and it is relevant at very high strain rates, when the energy stored in the springs of the model reaches a critical value; in this case failure is interfacial. Since all the applied energy is stored in the springs, this last criterion is closely related to the work of adhesion given by surface thermodynamics, which does not consider any permanent deformation (i.e. energy dissipation) in the adhesive mass, but only the surface energy difference between the joint interface and the separated surfaces. From one viscoelastic region to another, we can verify from Mizumachi's work that the rolling friction coefficient varies significantly (the stick-slip, in our case). If we could include accurately the difference between peel rate and pull rate within the peeling model, we believe that the stick-slip would arise deterministically, as a result

of the oscillations due to rate differences combined with the viscoelastic response of the adhesive layer.

## 5. CONCLUSIONS

From the analysis of both force and acoustic emission–time series, we have concluded that the stick–slip effect derives from a deterministic mechanism. This effect is associated with deviations between the actual velocity of peeling (not constant) and the velocity of tape traction (constant), and these deviations are due to the elastic deformation of the detached tape length, during peeling. The analyses of full acoustic emission–time series and of a section (one-fifth) therefrom, using correlational dimension and Lyapunov exponents, showed the detached length effect on the stick–slip. The correlational dimensions calculated for both experiments (force and acoustic emission) are similar, and they are comparable to the value reported previously by Scudiero *et al.* [16]. This outcome indicates that the same dissipation mechanisms are operative in both cases and, interestingly, this conclusion came out from monitoring distinct responses (force–, acoustic emission– and electrical current–time series) during peeling. It is also demonstrated that fibril wavelength (which is a morphological feature) can be obtained from acoustic emission–time series.

## Acknowledgements

Marcelo C. Gandur wishes to thank the 3M Company of Brazil for supporting this study. Fernando Galembeck acknowledges the support of FAPESP, CNPq and PADCT/FINEP. Maurício U. Kleinke is grateful for the financial support of FAPESP and CNPq.

## REFERENCES

1. D. Satas, in: *Handbook of Pressure-Sensitive Adhesive Technology*, D. Satas (Ed.), pp. 61–95. Van Nostrand Reinhold, New York (1989).
2. D. W. Aubrey, in: *Adhesion 8*, K. W. Allen (Ed.), pp. 19–32. Elsevier, London (1984).
3. D. W. Aubrey and S. Ginosatis, *J. Adhesion* **12**, 189–198 (1981).
4. D. W. Aubrey and M. Sherriff, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Edn* **18**, 2597–2608 (1980).
5. D. W. Aubrey, in: *Adhesion 3*, K. W. Allen (Ed.), pp. 191–205. Applied Science Publishers, London (1978).
6. D. W. Aubrey, G. N. Welding and T. Wong, *J. Appl. Polym. Sci.* **13**, 2193–2207 (1969).
7. D. Satas and R. Mihalik, *J. Appl. Polym. Sci.* **12**, 2371–2379 (1968).
8. J. L. Gardon, *J. Appl. Polym. Sci.* **7**, 643–665 (1963).
9. A. N. Gent and G. R. Hamed, *J. Appl. Polym. Sci.* **21**, 2817–2831 (1977).
10. T. Hata, *J. Adhesion* **4**, 161–170 (1972).
11. D. H. Kaelble, *J. Adhesion* **1**, 102–123 (1969).
12. A. N. Gent and R. P. Petrich, *Proc. Roy. Soc. A*, **310**, 433–448 (1969).
13. D. H. Kaelble, *J. Colloid Sci.* **19**, 413–424 (1964).
14. J. L. Gardon, *J. Appl. Polym. Sci.* **7**, 625–641 (1963).
15. S. Lee, L. C. Jensen, S. C. Langford and J. T. Dickinson, *J. Adhesion Sci. Technol.* **9**, 1–26 (1995).

16. L. Scudiero, J. T. Dickinson, L. C. Jensen and S. C. Langford, *J. Adhesion Sci. Technol.* **9**, 27–45 (1995).
17. L. Scudiero, S. C. Langford and J. T. Dickinson, submitted to Festschrift Volume in honor of Dr. Kash Mittal.
18. L. Scudiero, S. C. Langford and J. T. Dickinson, submitted to Festschrift Volume in honor of Dr. Kash Mittal.
19. A. R. C. Baljon and M. O. Robbins, *Science* **271**, 482–484 (1996).
20. E. C. Muniz, P. A. M. Vazquez, R. E. Bruns, S. P. Nunes and B. A. Wolf, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **13**, 45–53 (1992).
21. G. D. Bikulcius, *J. Adhesion Sci. Technol.* **4**, 169–176 (1990).
22. H. Mizumachi, *J. Appl. Polym. Sci.* **30**, 2675–2686 (1985).
23. T. Tsukatani, Y. Hatano and H. Mizumachi, *J. Adhesion* **31**, 59–71 (1989).
24. F. Takens, in: *Lecture Notes in Mathematics*, D. A. Rand and L. S. Young (Eds), Vol. 898, pp. 366–381. Springer-Verlag, Berlin (1981).
25. P. Grassberger and I. Procaccia, *Physica* **9D**, 189–208 (1983).
26. A. Wolf, J. B. Swift, H. L. Swinney and J. A. Vastano, *Physica* **16D**, 285–317 (1985).
27. A. M. Fraser and H. L. Swinney, *Phys. Rev. A* **33**, 1134–1140 (1986).
28. J. Horgan, *Scientific American*, 74–79 (June 1995).
29. Z. Wu, *Physica D* **85**, 485–495 (1995).
30. A. N. Gent and G. R. Hamed, *Polym. Eng. Sci.* **17**, 462–466 (1977).
31. B. Newby, M. K. Chaudhury and H. R. Brown, *Science* **269**, 1407–1409 (1995).
32. A. J. Duke, *J. Appl. Polym. Sci.* **18**, 3019–3055 (1974).

## **7.5 Conteúdo do CD**

O CD que acompanha esta tese apresenta imagens, registros de emissão acústica e vídeos digitalizados dos experimentos de despelamento, no formato HTML. Também encontra-se disponível no CD uma versão do texto desta tese, no formato PDF (Acrobat Reader). Os softwares necessários para a visualização do seu conteúdo são os seguintes:

- Navegador HTML (Microsoft IE ou Netscape)
- Quick Time Movie Player (Apple)
- Acrobat Reader (Adobe)

Versões *freeware* do Quick Time Movie Player e do Acrobat Reader estão disponíveis no CD para instalação, nos diretórios \Quick Time 5\_0 e \Acrobat Reader 5\_0 respectivamente.

Para acessar o conteúdo do CD, basta executar o arquivo Index.htm no diretório raiz. Para melhor desempenho durante a visualização, o conteúdo pode ser copiado e executado no disco rígido.

---

## 8. Referências

- [1] D. Satas. *Handbook of pressure sensitive adhesive technology* (Van Nostrand Reinhold, New York, 1989).
- [2] D. W. Aubrey. Effect of adhesive composition on the peeling behaviour of adhesive tapes. em: *Adhesion 8* (ed. K. W. Allen) 19-32 (Elsevier Applied Science, London, New York, 1984).
- [3] D. W. Aubrey & S. Ginosatis. Peel adhesion behaviour of carboxylic elastomers. *J. Adhesion* **12**, 189-198 (1981).
- [4] D. W. Aubrey & M. Sherriff. Peel adhesion and viscoelasticity of rubber-resin blends. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **18**, 2597-2608 (1980).
- [5] D. W. Aubrey. Viscoelastic basis of peel adhesion. em: *Adhesion 3* (ed. K. W. Allen) 191-205 (Applied Science Publishers Ltd., London, 1978).
- [6] D. W. Aubrey, G. N. Welding & T. Wong. Failure mechanisms in peeling of pressure sensitive adhesive tape. *J. Appl. Polym. Sci.* **13**, 2193-2207 (1969).
- [7] S. Wu. *Polymer interface and adhesion* (M. Dekker, New York, 1982).
- [8] P. Bak. *How nature works: The science of self-organized criticality* (Copernicus, New York, NY, 1996).
- [9] D. Satas & R. Mihalik. Ionic binding in pressure-sensitive adhesive polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **12** (10), 2371 (1968).
- [10] J. L. Gardon. Peel adhesion. 2. Theoretical analysis. *J. Appl. Polym. Sci.* **7**, 643-665 (1963).
- [11] A. N. Gent & G. R. Hamed. Peel mechanics for an elastic-plastic adherend. *J. Appl. Polym. Sci.* **21**, 2817-2831 (1977).
- [12] M. L. Williams, R. F. Landel & J. D. Ferry. Mechanical properties of substances of high molecular weight .19. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **77** (14), 3701-3707 (1955).
- [13] T. Hata. Mechanisms of adhesive failure. *J. Adhesion* **4**, 161-170 (1972).

- 
- [14] D. H. Kaelble. Peel adhesion: Influence of surface energies and adhesive rheology. *J. Adhesion* **1**, 102-123 (1969).
- [15] A. N. Gent & R. P. Petrich. Adhesion of viscoelastic materials to rigid substrates. *Proc. Roy Soc. A.* **310**, 433-448 (1969).
- [16] D. H. Kaelble. Theory and analysis of peel adhesion: Rate-temperature dependence of viscoelastic interlayers. *J. Colloid Sci.* **19** (5), 413-424 (1964).
- [17] J. L. Gardon. Peel adhesion. 1. Some phenomenological aspects of the test. *J. Appl. Polym. Sci.* **7**, 625-641 (1963).
- [18] S. Lee, L. C. Jensen, S. C. Langford & J. T. Dickinson. Electrical transients generated by the peel of a pressure sensitive adhesive tape from a copper substrate. Part i: Initial observations. *J. Adhesion Sci. Technol.* **9** (1), 1-26 (1995).
- [19] L. Scudiero, J. T. Dickinson, L. C. Jensen & S. C. Langford. Electrical transients generated by the peel of a pressure-sensitive adhesive tape from a copper substrate. 2. Analysis of fluctuations - evidence for chaos. *J. Adhes. Sci. Technol.* **9** (1), 27-45 (1995).
- [20] B. V. Deryagin & V. P. Smilga. Electronic theory of adhesion. *J. Appl. Phys.* **38** (12), 4609-4616 (1967).
- [21] L. Scudiero, S. C. Langford & J. T. Dickinson. Electrical currents produced by the peel of a pressure sensitive adhesive: Role of electrostatic forces in adhesion. *Submetido ao J. Adhesion Sci. Technol.*, (1995).
- [22] L. Scudiero, S. C. Langford & J. T. Dickinson. Improved evidence for chaos during peel of pressure sensitive tape from a metal substrate. *Submetido ao J. Adhesion Sci. Technol.*, (1995).
- [23] E. C. Muniz, P. A. M. Vasquez, R. E. Bruns, S. P. Nunes & B. A. Wolf. Polymer-polymer miscibility evaluation by acoustic-emission. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **13** (1), 45-53 (1992).
- [24] G. D. Bikulcius. Application of the acoustic-emission method to monitor the adhesion quality of metallized plastics. *J. Adhes. Sci. Technol.* **4** (3), 169-176 (1990).
- [25] E. U. Okoroafor & R. Hill. Determination of fiber-resin interface strength in fiber-reinforced plastics using the acoustic-emission technique. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **28** (9), 1816-1825 (1995).

- 
- [26] L. H. Sharpe. Some fundamental issues in adhesion: A conceptual view. *J. Adhes.* **67** (1-4), 277-289 (1998).
- [27] A. Pizzi & K. L. Mittal. *Handbook of adhesive technology* (M. Dekker, New York, 1994).
- [28] A. V. Pocius. *Adhesion and adhesives technology: An introduction* (Hanser Publishers, New York, 1997).
- [29] K. L. Mittal & H. R. Anderson Jr. *Acid-base interactions: Relevance to adhesion science and technology* (VSP, Utrecht, 1991).
- [30] L.-H. Lee. *Fundamentals of adhesion* (Plenum Press, New York, 1991).
- [31] P. G. De Gennes. A 2nd type of phase-separation in polymer-solutions. *C. R. l'Academie. Sci., Ser. II* **313** (10), 1117-1122 (1991).
- [32] A. W. Adamson & A. P. Gast. *Physical chemistry of surfaces* (Wiley, New York, 1997).
- [33] D. J. Arrowsmith, D. A. Moth & A. Maddison. Ac anodizing of aluminum in phosphoric-acid. *Trans. Inst. Met. Finish.* **65**, 38-44 (1987).
- [34] A. F. Harris & A. Beevers. The effects of grit-blasting on surface properties for adhesion. *Int. J. Adhes. Adhes.* **19** (6), 445-452 (1999).
- [35] F. Galembeck *et al.* em: *Surface contamination: Genesis, detection, and control* (ed. K. L. Mittal) 57-71 (Plenum Press, New York, 1979).
- [36] F. Ullmann *et al.* *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry* (VCH, Weinheim, Germany, 1985).
- [37] A. J. Kinloch. *Adhesion and adhesives: Science and technology* (Chapman and Hall, New York, 1987).
- [38] J. Shields. *Adhesives handbook* (Butterworths, Boston, 1984).
- [39] I. Skeist. *Handbook of adhesives* (Van Nostrand Reinhold, New York, 1990).
- [40] The American Society for Nondestructive Testing. em <http://www.asnt.org>, (2001).
- [41] A. Tiwari, E. G. Henneke & J. C. Duke. Acoustoultrasonic (au) technique for assuring adhesive bond quality. *J. Adhes.* **34** (1-4), 1-15 (1991).

- 
- [42] R. D. Adams & B. W. Drinkwater. Non-destructive testing of adhesively-bonded joints. *Int. J. Mater. Prod. Technol.* **14** (5-6), 385-398 (1999).
- [43] B. D. Zeller *et al.* Adhesive/adherend interlayer property measurement by acoustic microscopy. em: *Review of progress in quantitative nondestructive evaluation* (eds. D. O. Thompson & D. E. Chimenti) 1237-1244 (Plenum Press, New York, 1997).
- [44] J. Kim, K. S. Kim & Y. H. Kim. Mechanical effects in peel adhesion test. *J. Adhes. Sci. Technol.* **3** (3), 175-187 (1989).
- [45] W. A. Driscoll. *Linear viscoelasticity* (Brochura Técnica da 3M Industrial Specialties Division, 3M USA, 1991).
- [46] J. J. Aklonis & W. J. MacKnight. *Introduction to polymer viscoelasticity* (Wiley, New York, 1983).
- [47] J. D. Ferry. *Viscoelastic properties of polymers* (Wiley, New York, 1980).
- [48] T. Baumberger, C. Caroli, B. Perrin & O. Ronsin. Nonlinear-analysis of the stick-slip bifurcation in the creep-controlled regime of dry friction. *Phys. Rev. E* **51** (5), 4005-4010 (1995).
- [49] J. C. Sartorelli, W. M. Gonçalves & R. D. Pinto. Crisis and intermittence in a leaky-faucet experiment. *Phys. Rev. E* **49** (5), 3963-3975 (1994).
- [50] V. M. Grayzer. Modeling a stick-slip rupture. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Earth Phy.* (10), 38-42 (1989).
- [51] M. A. Rubio & J. Galeano. Stick-slip dynamics in the relaxation of stresses in a continuous elastic medium. *Phys. Rev. E* **50** (2), 1000-1004 (1994).
- [52] U. Galvanetto, S. R. Bishop & L. Briseghella. Mechanical stick-slip vibrations. *Int. J. Bifurcation Chaos* **5** (3), 637-651 (1995).
- [53] C. Gao & D. Kuhlmannwilsdorf. On stick-slip and the velocity dependence of friction at low- speeds. *J. Tribol.-Trans. ASME* **112** (2), 354-360 (1990).
- [54] K. Popp & P. Stelter. Stick-slip vibrations and chaos. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **332**, 89-105 (1990).
- [55] M. E. R. Shanahan. Simple theory of stick-slip wetting hysteresis. *Langmuir* **11** (3), 1041-1043 (1995).

- 
- [56] S. Pudjijanto & M. M. Denn. A stable island in the slip-stick region of linear low-density polyethylene. *J. Rheol.* **38** (6), 1735-1744 (1994).
- [57] S. Q. Wang & P. A. Drda. Superfluid-like stick-slip transition in capillary flow of linear polyethylene melts .1. General features. *Macromolecules* **29** (7), 2627-2632 (1996).
- [58] S. Q. Wang & P. A. Drda. Stick-slip transition in capillary flow of polyethylene .2. Molecular weight dependence and low-temperature anomaly. *Macromolecules* **29** (11), 4115-4119 (1996).
- [59] P. P. Drda & S. Q. Wang. Stick-slip transition at polymer melt/solid interfaces. *Phys. Rev. Lett.* **75** (14), 2698-2701 (1995).
- [60] A. I. Leonov. A linear-model of the stick-slip phenomena in polymer flow in rheometers. *Rheol. Acta* **23** (6), 591-600 (1984).
- [61] H. Munstedt, M. Schmidt & E. Wassner. Stick and slip phenomena during extrusion of polyethylene melts as investigated by laser-doppler velocimetry. *J. Rheol.* **44** (2), 413-427 (2000).
- [62] A. D. Berman, W. A. Ducker & J. N. Israelachvili. Origin and characterization of different stick-slip friction mechanisms. *Langmuir* **12** (19), 4559-4563 (1996).
- [63] H. Yoshizawa, Y. L. Chen & J. Israelachvili. Fundamental mechanisms of interfacial friction .1. Relation between adhesion and friction. *J. Phys. Chem.* **97** (16), 4128-4140 (1993).
- [64] F. Heslot, T. Baumberger, B. Perrin, B. Caroli & C. Caroli. Creep, stick-slip, and dry-friction dynamics - experiments and a heuristic model. *Phys. Rev. E* **49** (6), 4973-4988 (1994).
- [65] B. N. J. Persson. Theory of friction: On the origin of the stick-slip motion of lubricated surfaces. *Chem. Phys. Lett.* **254** (1-2), 114-121 (1996).
- [66] R. M. Overney, H. Takano, M. Fujihira, W. Paulus & H. Ringsdorf. Anisotropy in friction and molecular stick-slip motion. *Phys. Rev. Lett.* **72** (22), 3546-3549 (1994).
- [67] J. Israelachvili. Interfacial forces. *J. Vac. Sci. Technol. A-Vac. Surf. Films* **10** (5), 2961-2971 (1992).
- [68] H. Yoshizawa, P. McGuiggan & J. Israelachvili. Identification of a 2nd dynamic state during stick-slip motion. *Science* **259** (5099), 1305-1308 (1993).

- 
- [69] A. L. Demirel & S. Granick. Friction fluctuations and friction memory in stick-slip motion. *Phys. Rev. Lett.* **77** (21), 4330-4333 (1996).
- [70] A. L. Demirel & S. Granick. Glasslike transition of a confined simple fluid. *Phys. Rev. Lett.* **77** (11), 2261-2264 (1996).
- [71] Norma de Ensaio ASTM G-115. Measuring and reporting friction coefficients. *ASTM*, (1993).
- [72] Norma de Ensaio ASTM D-1894. Static and kinetic coefficients of friction of plastic film and sheeting. *ASTM*, (1995).
- [73] Norma de Ensaio ASTM D-4518. Measuring static friction of coating surfaces. *ASTM*, (1991).
- [74] D. Maugis & M. Barquins. Stick-slip and peeling of adhesive tapes. em: *Adhesion 12* (ed. K. W. Allen) 205-222 (Elsevier Applied Science, New York, 1987).
- [75] D. C. Hong & S. Yue. Deterministic chaos in failure dynamics - dynamics of peeling of adhesive tape. *Phys. Rev. Lett.* **74** (2), 254-257 (1995).
- [76] H. Obori, M. Takenaga & A. Kasai. Peel adhesion apparatus using the compound pendulum and its practical performance. *J. Appl. Polym. Sci.* **46** (3), 553-558 (1992).
- [77] H. Obori, M. Takenaga, A. Abdulla & A. Nakamura. Nonstationary peeling apparatus. *J. Appl. Polym. Sci.* **53** (8), 993-998 (1994).
- [78] P. A. Thompson & M. O. Robbins. Origin of stick-slip motion in boundary lubrication. *Science* **250** (4982), 792-794 (1990).
- [79] K. J. Li, B. Y. H. Ni & J. C. M. Li. Stick-slip in the scratching of styrene-acrylonitrile copolymer. *J. Mater. Res.* **11** (6), 1574-1580 (1996).
- [80] D. J. Yarusso. *Quantifying the relationship between peel and rheology for pressure sensitive adhesives* (Relatório Técnico de Pesquisa e Desenvolvimento, 3M USA, 1995).
- [81] E. Lorenz. Deterministic nonperiodic flow. *J. Atmospheric Sci.* **20**, 130-141 (1963).
- [82] J. Gleick. *Chaos: Making a new science* (Viking, New York, N.Y., U.S.A., 1987).
- [83] J. Bricmont. Science of chaos or chaos in science?, em: <http://xyz.lanl.gov/abs/chaodyn/9603009>, (1996).

- [84] G. M. Whitesides & R. F. Ismagilov. Complexity in chemistry. *Science* **284** (5411), 89-92 (1999).
- [85] J. Horgan. From complexity to perplexity. *Sci. Am.* **272** (6), 104-109 (1995).
- [86] R. L. Devaney. *A first course in chaotic dynamical systems: Theory and experiment* (Addison-Wesley, Reading, Mass., 1992).
- [87] D. W. Adrian & A. J. Giacomin. The quasi-periodic nature of a polyurethane melt in oscillatory shear. *J. Rheol.* **36** (7), 1227-1243 (1992).
- [88] D. W. Adrian & A. J. Giacomin. The transition to quasi-periodicity for molten plastics in large-amplitude oscillatory shear. *J. Eng. Mater. Technol.-Trans. ASME* **116** (4), 446-450 (1994).
- [89] S. K. Scott. *Chemical chaos* (Oxford University Press, Oxford, 1991).
- [90] S. K. Scott. *Oscillations, waves, and chaos in chemical kinetics* (Oxford University Press, Oxford, 1994).
- [91] C. Drummond & J. Israelachvili. Dynamic phase transitions in confined lubricant fluids under shear - art. No. 041506. *Phys. Rev. E* **6304** (4), 1506-1516 (2001).
- [92] M. C. Gandur & F. Galembeck. Complexidade em despelamento. *18<sup>a</sup> Reunião Anual da sociedade Brasileira de Química* (Caxambu - MG, 1995).
- [93] M. C. Gandur, M. U. Kleinke & F. Galembeck. Complex dynamic behavior in adhesive tape peeling. *1<sup>st</sup> International Congress on Adhesion Science & Technology* (Amsterdam, Holanda, 1995).
- [94] M. C. Gandur, M. U. Kleinke & F. Galembeck. Complex dynamic behavior in adhesive tape peeling. *J. Adhes. Sci. Technol.* **11** (1), 11-28 (1997).
- [95] M. U. Kleinke. Chaotic behavior of current oscillations during iron electrodisolution in sulfuric-acid. *J. Phys. Chem.* **99** (48), 17403-17409 (1995).
- [96] L. T. Kubota, M. U. Kleinke, C. Mello, M. I. Bueno & G. D. Neto. Experimental evidence of the chaotic regime in a salicylate biosensor. *Chem. Phys. Lett.* **264** (6), 662-666 (1997).
- [97] D. Ruelle & F. Takens. Nature of turbulence. *Commun. Math. Phys.* **20** (3), 167 (1971).

- 
- [98] D. Ruelle & F. Takens. Nature of turbulence. *Commun. Math. Phys.* **23** (4), 343 (1971).
- [99] F. Takens. Dynamical systems and turbulence. em: *Proceedings of a symposium held at the university of warwick 1979-80* (eds. D. A. Rand & L. S. Young) 366-381 (Springer-Verlag, Berlin, New York, 1981).
- [100] N. F. Ferrara & C. P. C. Prado. *Caos: Uma introdução* (Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 1994).
- [101] A. M. Fraser & H. L. Swinney. Independent coordinates for strange attractors from mutual information. *Phys. Rev. A* **33** (2), 1134-1140 (1986).
- [102] R. Brown, P. Bryant & H. D. I. Abarbanel. Computing the lyapunov spectrum of a dynamic system from an observed time-series. *Phys. Rev. A* **43** (6), 2787-2806 (1991).
- [103] G. L. Baker & J. P. Gollub. *Chaotic dynamics : An introduction* (Cambridge University Press, Cambridge, New York, 1990).
- [104] P. Grassberger & I. Procaccia. Measuring the strangeness of strange attractors. *Physica D* **9** (1-2), 189-208 (1983).
- [105] A. Wolf, J. B. Swift, H. L. Swinney & J. A. Vastano. Determining lyapunov exponents from a time-series. *Physica D* **16** (3), 285-317 (1985).
- [106] J. P. Eckmann, S. O. Kamphorst, D. Ruelle & S. Ciliberto. Liapunov exponents from time-series. *Phys. Rev. A* **34** (6), 4971-4979 (1986).
- [107] Z. B. Wu. Remark on metric analysis of reconstructed dynamics from chaotic time-series. *Physica D* **85** (4), 485-495 (1995).
- [108] A. J. Duke. Plasticity in peeling. *J. Appl. Polym. Sci.* **18** (10), 3019-3055 (1974).
- [109] A. N. Gent & G. R. Hamed. Peel mechanics of adhesive joints. *Polym. Eng. Sci.* **17** (7), 462-466 (1977).
- [110] R. J. Good & R. K. Gupta. The coupling of interfacial, rheological, and thermal control mechanisms in polymer adhesion. em: *Adhesive bonding* (ed. L.-H. Lee) 47-73 (Plenum Press, New York, 1991).
- [111] B. M. Z. Newby, M. K. Chaudhury & H. R. Brown. Macroscopic evidence of the effect of interfacial slippage on adhesion. *Science* **269** (5229), 1407-1409 (1995).

- 
- [112] B. M. Z. Newby & M. K. Chaudhury. Effect of interfacial slippage on viscoelastic adhesion. *Langmuir* **13** (6), 1805-1809 (1997).
- [113] A. R. C. Baljon & M. O. Robbins. Energy dissipation during rupture of adhesive bonds. *Science* **271** (5248), 482-484 (1996).
- [114] H. Mizumachi. Theory of tack of pressure sensitive adhesive .1. *J. Appl. Polym. Sci.* **30** (6), 2675-2686 (1985).
- [115] T. Tsukatani, Y. Hatano & H. Mizumachi. Bonding and debonding processes in tack of pressure-sensitive adhesives. *J. Adhes.* **31** (1), 59-71 (1989).
- [116] H. Otori, M. Takenaga & A. Nakamura. Peel test using nonstationary peel method. *J. Adhes.* **59**, 127-134 (1996).
- [117] L. Kogan, C. Y. Hui, E. J. Kramer & E. Wallace. Rate dependence of the peel force in peel-apart imaging films. *J. Adhes. Sci. Technol.* **12** (1), 71-94 (1998).
- [118] A. R. C. Baljon. Memory of molecularly-thin films. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **215**, 99-119 (1998).
- [119] G. Sugihara & R. May. Nonlinear forecasting as a way of distinguishing chaos from measurement error in time series. *Nature* **344**, 734-741 (1990).