

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ESTUDO DA APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE TRABALHO ESSENCIAL DA  
FRATURA (EWF) NA ANÁLISE DA TENACIDADE À FRATURA DE SISTEMAS  
POLIMÉRICOS

Henrique Finocchio

Orientador: Prof. Dr. Elias Hage Junior

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos - SP

2013

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ESTUDO DA APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE TRABALHO ESSENCIAL DA  
FRATURA (EWF) NA ANÁLISE DA TENACIDADE À FRATURA DE SISTEMAS  
POLIMÉRICOS

Henrique Finocchio

Tese apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia  
de Materiais como requisito parcial à  
obtenção do título de DOUTOR EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Elias Hage Junior

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos - SP

2013

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

F515ea Finocchio, Henrique.  
Estudo da aplicação da técnica de Trabalho Essencial da Fratura (EWF) na análise da tenacidade à fratura de sistemas poliméricos / Henrique Finocchio. -- São Carlos : UFSCar, 2014.  
128 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

1. Polímeros. 2. EWF. 3. Mecânica da fratura. I. Título.

CDD: 620.192 (20<sup>a</sup>)

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todos os brasileiros que gostariam de ter a oportunidade de estudar para obter uma boa formação, mas por questões de sobrevivência e escassez de oportunidades, não o fazem.

## VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFSCar (2009), Engenheiro de Materiais pela UFSCar (2007).

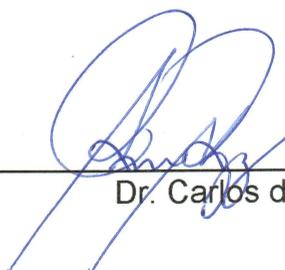


MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE  
HENRIQUE FINOCCHIO  
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 20 DE DEZEMBRO DE 2013.

BANCA EXAMINADORA:



Dr. Elias Hage Junior  
Orientador  
PPG-CEM/UFSCar



Dr. Carlos do Amaral Razzino  
UNIFRAN



Dr. Marcelo Aparecido Chinelatto  
EESC/USP



Dr. Luiz Antonio Pessan  
PPG-CEM/UFSCar



Dr. José Alexandrino de Sousa  
PPG-CEM/UFSCar



## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Elias Haje Jr. pela dedicação e paciência dispensados em todos esses anos, pelo grande aprendizado, e principalmente pela amizade.

À Universidade Federal de São Carlos, ao DEMa e ao PPG-CEM pela formação.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

Aos amigos Lourival, Osvaldo, Fernando, Malú, Fernando, Geraldo, Guilherme e Silmara, pelo suporte operacional, auxílio com as necessidades administrativas, sugestões e também pela amizade.

Ao colega Carlos Rodrigues, da UNIFRAN, pela grande ajuda com os ensaios em compósitos.

Aos amigos Fábio Passador, Luiz A. Pessan, Guilherme Bollini, José A. Sousa, Natascha Borba, Juliano Marini e Lidiane Costa sem os quais este trabalho não seria realizado. Agradeço imensamente pelas sugestões e conselhos.

Ao pessoal do CCDM/UFSCar pelo apoio, sugestões e empenho, em especial ao Ricardo, Rubens, Tatu e Donato.

Aos amigos Marcos Bueno, Carlos Razzino e Adriane Simanke pela orientação no início da minha carreira como pesquisador.

A todos os meus amigos por suportarem comigo as adversidades encontradas.

À toda minha família, principalmente meus avós, pais e irmãos, por tudo que me ensinaram e pelo amor.

À Taicia, minha esposa, que serviu de inspiração, apoio nas horas mais difíceis.



## RESUMO

Materiais poliméricos, incluindo suas blendas e compósitos, são muito utilizados em uma ampla variedade de aplicações de engenharia. A tenacidade, que é a capacidade que um material apresenta de absorver energia antes de sua ruptura, frequentemente é uma propriedade chave para aplicações de alto desempenho, e assim é essencial a utilização de métodos eficazes na determinação da tenacidade intrínseca de um dado material, a fim de possibilitar o desenvolvimento e ampliar a aplicação dos materiais poliméricos estabelecendo uma relação entre o comportamento de fratura e a morfologia desses materiais. O método de Trabalho Essencial de Fratura (EWF) tem recebido especial atenção na determinação da tenacidade de polímeros altamente dúcteis, no entanto muitas vezes ocorre uma utilização pouco criteriosa da técnica no que diz respeito aos pré-requisitos teóricos e à preparação adequada dos corpos-de-prova de sistemas poliméricos. Dessa forma, foi desenvolvido de forma bastante criteriosa um procedimento de preparação de corpos-de-prova que é a etapa chave para a obtenção de resultados precisos. Visando ampliar a aplicação da técnica EWF para a avaliação da tenacidade à fratura, neste trabalho foram estudados três diferentes sistemas poliméricos. Dois deles mostraram excelente resposta à aplicação da técnica, os nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE e OMMT, e os compósitos de Poliprolileno/Fibras de Vidro, ambos materiais semi-cristalinos e com comportamento dúctil. Porém para o outro sistema, as blendas nanoestruturadas de SAN/PBT, de comportamento essencialmente frágil, a aplicação da técnica de EWF se mostrou inapropriada dentro das condições estudadas. Portanto, houve avanço com respeito à compreensão dos limites e peculiaridades da aplicação da técnica de EWF, que hoje é uma ferramenta muito útil na caracterização da tenacidade à fratura de materiais poliméricos dúcteis, mas que ainda possui sérias restrições para a análise de materiais de comportamento frágil.



## ABSTRACT

Polymeric materials, including polymer blends and composites are used in a great variety of engineering applications. Toughness, which is associated to the capacity of the material to absorb energy before its break, is frequently an important characteristic to many high-performance applications becoming essential the use of effective methods to determine the intrinsic toughness of a material in order to increase the possibility of development and applications concerning polymeric materials establishing a relationship between fracture behavior and morphology. The method Essential Work of Fracture (EWF) has been receiving special attention to determine the toughness of high ductility polymers, however, sometimes, a low discerning use of the technique concerning the theory and the correct preparation of specimen of polymeric systems. This way, it was developed a very selective procedure to the preparation specimen which is the main step to obtain precise results. In order to expand EWF technique application and to evaluate the fracture toughness, in this work the fracture behavior of three different polymeric systems was observed. Two of them showed an excellent response to the technique. The nanocomposites of blends HDPE/LLDPE and OMMT and Polypropylene/Glass Fiber composites, both semi-crystalline materials, with ductile behavior. On the other hand, observing the other system, nanostructured blends SAN/PBT, with brittle behavior, the EWF method applied in this work showed to be inappropriate. Therefore, there was an improvement concerning the understanding of limitations and peculiarities of the EWF technique, which is nowadays a very useful tool to characterize the toughness of ductile polymeric materials although it still has some limitations related to brittle materials.



## SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA .....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
SUMÁRIO .....	ix
ÍNDICE DE TABELAS .....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xiii
1 INTRODUÇÃO .....	1
1.1 Objetivo .....	3
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
2.1 Histórico da aplicação dos conceitos de Mecânica da Fratura em materiais poliméricos .....	5
2.2 Conceito e Aplicação do Método EWF (Trabalho Essencial de Fratura).....	6
2.3 Nanocompósitos de blendas de Polietileno .....	18
2.4 Compósitos de Polipropileno/Fibra de Vidro .....	20
2.5 Blendas nanoestruturadas de poli(estireno-co-acrilonitrila)/ poli(tereftalato de butileno) (SAN/PBT).....	23
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	27
3.1 Materiais .....	27
3.2 Métodos .....	28
3.2.1 Nanocompósitos de Blendas HDPE/LLDPE e OMMT .....	28
3.2.2 Compósitos Polipropileno e Fibras de Vidro curtas .....	29
3.2.3 Blendas nanoestruturadas SAN/PBT .....	29
3.2.4 Simulação .....	30
3.2.5 Caracterização Mecânica.....	35
3.2.6 Ensaio do Trabalho Essencial de Fratura (EWF).....	35
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	39
4.1 Aplicação da técnica de Trabalho Essencial de Fratura (EWF) .....	39
4.2 Nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE e OMMT .....	43
4.2.1 Simulação .....	48
4.3 Compósitos de Polipropileno e Fibras de vidro.....	56

4.4	Blendas nanoestruturadas de poli(estireno-co-acrilonitrila)/ poli (tereftalato de butileno) (SAN/PBT) .....	59
5	CONCLUSÃO.....	63
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	65
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	67
	APÊNDICE A.....	77
	APÊNDICE B.....	100
	APÊNDICE C.....	118
	APÊNDICE D.....	123
	APÊNDICE E.....	126

**ÍNDICE DE TABELAS**

Tabela 3.1: Materiais utilizados neste trabalho. ....	27
Tabela 3.2: Composição das formulações de compósitos de PP/FV utilizadas[14]. ....	29
Tabela 4.1 resumo dos resultados obtidos nos ensaios de EWF das amostras de nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE e OMMT .....	45
Tabela 4.2 Propriedades de um HDPE utilizadas na simulação (extraído do Software Solid Works).....	50
Tabela 4.3 Características da malha criada (extraída do software Solid Works) .....	53
Tabela 4.4 Dados $w_e$ , $\beta.w_p$ e $R^2$ para os compósitos estudados para as duas espessuras de CPs[14]. ....	57
Tabela 4.5 - Dados $w_e$ , $\beta.w_p$ e $R^2$ para os compósitos estudados para as duas velocidades. ....	58
Tabela 4.6 Resumo dos resultados obtidos para as blendas nanoestruturadas de SAN/PBT.....	61



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1-Corpo de prova tipo DENT (duplo entalhe para tração), com a zona de processo de fratura e a zona plástica. [1]. .....	7
Figura 2.2 - Gráficos esquemáticos da (a) relação entre $\sigma$ e $\epsilon$ e (b) a região de transição <i>do estado plano de tensão e estado plano de deformação</i> . [1-12].....	9
Figura 2.3 - Curvas carga-deslocamento apresentando boa auto-similaridade[17]......	10
Figura 2.4 - Geometrias possíveis para zona plástica e sua relação com $\beta$ [17]. .....	11
Figura 2.5 - Micrografias obtidas por MET de uma das amostras de nanocompósitos de blendas de HDPE/LLDPE e argila montmorilonita (OMMT) obtidos por Passador.[13].....	18
Figura 2.6 - Fotomicrografias de MEV de uma das amostras de microcompósitos de Polipropileno/Fibra de Vidro obtidos por Bollini (Ampliação de 2000X). [14]......	20
Figura 2.7 - Fotomicrografias de MET de uma das amostras de Blendas nanoestruturadas de poli(estireno-co-acrilonitrila)/ poli (tereftalato de butileno) (SAN/PBT) obtidas por Costa. Tingimento com RuO <sub>4</sub> da fase matriz (SAN). [15] .....	23
Figura 3.1: Modelo subdividido em elementos menores [Ilustração extraída do software SolidWorks]. .....	32
Figura 3.2 - Entalhadeira para usinagem de CPs de EWF do tipo DDENT. ....	36
Figura 3.3 - Detalhe da faca utilizada para confecção dos entalhes em CPs de EWF do tipo DDENT. Dimensões em milímetros.....	37
Figura 4.1 Curvas força-deslocamento obtidas a partir dos ensaios de tração uniaxial realizados a 1mm/min nos corpos de prova com entalhe duplo (DDENT) de uma das amostras de HDPE/LLDPE/OMMT .....	39
Figura 4.2 Regressão linear de $w_f$ em função do comprimento de ligamento..	40
Figura 4.3 Exemplo de aplicação do método das tensões máximas para exclusão de pontos. ....	41
Figura 4.4 - Curvas carga x deslocamento para diferentes comprimentos de ligamento. ....	42

Figura 4.5 – Regressão Linear dos resultados com intervalo de confiança de 95% de certeza.....	43
Figura 4.6 Curvas Carga x Deslocamento das amostras a) (HMA+O)H+L(2,5) e, b) (HMA+O)H+L(5,0) para diferentes comprimentos de ligamento. ....	44
Figura 4.7 – Regressões lineares da composição (HMA+O)H+L para os três teores de nanoargila utilizados. ....	44
Figura 4.8 - Correlação entre o teor de nanoargila das amostras e a) $w_e$ , e b) $\beta w_p$ .....	46
Figura 4.9 - Correlação entre a resistência ao impacto das amostras e os diferentes teores de nanoargila utilizados .....	47
Figura 4.10– Dimensões do corpo de prova (em mm). ....	49
Figura 4.11 - Condições iniciais para o modelo.....	50
Figura 4.12 – Tipos de elementos disponíveis para o modelo[102].....	51
Figura 4.13 - Malha aplicada ao modelo .....	52
Figura 4.14 Detalhe do controle de malha aplicado .....	53
Figura 4.15 - Resultado obtido para tensão .....	54
Figura 4.16 - Aproximação da região de concentração de tensão .....	54
Figura 4.17 – Região de deformação plástica .....	55
Figura 4.18 - Curvas Carga x deslocamento de uma das amostra PP/FV. ....	56
Figura 4.19 - Ampliação da região do entalhe de corpos de prova que apresentaram microtrincas visíveis após o processo de entalhe.....	60
Figura 4.20 - Curvas Carga vs deslocamento de corpos de prova de duas amostras distintas com L= 23 mm. ....	60
Figura 4.21 - Curvas Carga vs deslocamento da amostra S5_P2_10_140 obtidas para 5 diferentes comprimentos de ligamento. ....	61





## 1 INTRODUÇÃO

Materiais poliméricos, incluindo suas blendas e compósitos, fazem parte do dia a dia da sociedade moderna já que são utilizados em uma ampla variedade de aplicações. A tenacidade, que é a capacidade que um material de absorver energia antes de sua ruptura, frequentemente é uma propriedade chave para aplicações de engenharia. Ela pode ser determinada por vários métodos de ensaios normalizados. Entretanto, dados de tenacidade obtidos por estes ensaios só podem ser comparados se a preparação dos corpos de prova e as condições de ensaio forem exatamente as mesmas, o que raramente acontece. Dessa forma torna-se essencial a utilização de métodos eficazes na determinação da tenacidade intrínseca de um dado material, a fim de possibilitar o desenvolvimento e ampliar a aplicação dos materiais poliméricos estabelecendo uma relação entre o comportamento de fratura e a morfologia desses materiais. Assim a área de mecânica da fratura aparece como uma alternativa viável para o estudo da relação entre a morfologia e a tenacidade à fratura de sistemas poliméricos. [1-12].

A mecânica da fratura busca determinar a resposta de um material sob fratura a uma carga aplicada, e também apresentar métodos para medida da tenacidade correspondente. Em oposição às técnicas comumente utilizadas para avaliar a tenacidade, a mecânica da fratura é estabelecida em mecânica do contínuo e análise da energia absorvida em função da deformação. Dessa forma torna-se possível diferenciar a fratura elástica da plástica e separar as energias necessárias para iniciação e propagação da trinca [3-5].

As diferentes abordagens da mecânica da fratura podem ser agrupadas em elástica linear (condições de estado plano de deformações) elasto-plástica e “pós-escoamento” (condições de estado plano de tensões). A mecânica da fratura elástica linear (LEFM) é mais adequada para sistemas frágeis que falham de maneira catastrófica quando são submetidos a um valor limite de carga ou de tensão. Este critério depende também do campo de tensão formado na ponta da trinca ou do entalhe, avaliado pelo fator de intensidade de tensão ou pela tenacidade à fratura,  $K_{Ic}$ , ou ainda depende da energia liberada durante o crescimento da trinca, avaliado pela taxa de liberação de energia de deformação,  $G_c$ .  $K_{Ic}$  e  $G_c$  são parâmetros utilizados para avaliar a tenacidade sob fratura em polímeros que apresentam fratura frágil durante o teste mecânico. Este pré-requisito normalmente

engloba polímeros termofixos e alguns termoplásticos e alguns compósitos poliméricos, mas nem sempre é aplicável para a maioria dos polímeros, que apresentam comportamento dúctil [2]. Portanto, a caracterização da tenacidade à fratura de polímeros dúcteis pelos critérios da LEFM não é adequada, uma vez que a grande zona plástica formada na extremidade da trinca invalida os critérios básicos da LEFM [2-6].

Dessa forma, é recomendável que para determinação da tenacidade à fratura de sistemas poliméricos tenazes sejam utilizadas a mecânica da fratura elasto-plástica e a mecânica da fratura pós-escoamento, que têm como principais métodos de ensaio o J-Integral e o Trabalho Essencial da Fratura (EWF), respectivamente. O método J-Integral representa uma integral de deformação independente do caminho ao redor da extremidade da trinca e assim considera também a deformação plástica que ocorre ao redor da mesma. Porém essa abordagem foi desenvolvida inicialmente para aplicação em materiais metálicos que apresentavam fratura dúctil, portanto essa técnica funciona bem para polímeros não muito dúcteis[1,7]. Além disso, o método J-Integral geralmente envolve medidas muito trabalhosas de crescimento de trinca, que nem sempre são precisas em polímeros devido à dificuldade gerada pelo escoamento e esbranquiçamento que ocorre na extremidade do entalhe [2-4]. Por este motivo o método de EWF tem recebido especial atenção na determinação da tenacidade de polímeros altamente dúcteis. O desenvolvimento da técnica de EWF é creditado a Cotterel e Reddel [8] com base nos fundamentos de mecânica da fratura desenvolvidos por Broberg no início da década de 70 [9-11]. A maior vantagem sobre o método J-Integral é a clara distinção entre os trabalhos de superfície, considerada parte essencial da fratura e de volume, parte não essencial, correspondente ao escoamento plástico. Porém a popularidade crescente deste método pode ser atribuída principalmente à simplicidade da realização das medidas experimentais. Entretanto, o fato do método ser considerado relativamente simples muitas vezes leva a uma utilização pouco criteriosa da técnica no que diz respeito aos pré-requisitos teóricos e à preparação adequada dos corpos-de-prova.

Assim, a principal contribuição desta tese de doutorado será testar a aplicação da técnica EWF para a avaliação da tenacidade à fratura para determinados sistemas poliméricos, tais como, blendas, compósitos e nanocompósitos, tentando desenvolver uma metodologia que seja válida para a determinação da tenacidade à fratura destes materiais atendendo a todos os pré-

requisitos teóricos e verificando possíveis desvios. Também será desenvolvido de forma bastante criteriosa o procedimento de preparação de corpos-de-prova que é a etapa chave para a obtenção de resultados precisos.

### **1.1 Objetivo**

O objetivo principal deste projeto de pesquisa reside fundamentalmente no estudo das variáveis do ensaio de EWF, tais como espessura e largura do corpo de prova, velocidade de ensaio, qualidade de fabricação de corpo de prova, buscando aprimoramento da aplicação da técnica no laboratório de polímeros do DEMa e visando demonstrar a viabilidade de sua utilização para diversos sistemas poliméricos, entre eles microcompósitos, nanocompósitos, blendas e nanoblendas. Esse esforço é compartilhado por grande parte da comunidade científica envolvida na área [2-7,16-33] que têm se dedicado a normalizar a aplicação do método. Assim, serão objetivos do trabalho a avaliação e caracterização de diferentes sistemas poliméricos desenvolvidos por pesquisadores da área de polímeros do DEMa-UFSCar [13-15] buscando uma melhor compreensão da relação entre os parâmetros de tenacidade à fratura calculados e as demais propriedades dos sistemas poliméricos estudados.



## 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Histórico da aplicação dos conceitos de Mecânica da Fratura em materiais poliméricos

Para analisar a relação entre tensões, crescimento de trincas e tenacidade à fratura, a Mecânica da Fratura foi concebida por Griffith em 1921, relacionando pela primeira vez o tamanho da trinca às tensões de fratura. Entretanto a aplicação desta teoria era limitada apenas para materiais frágeis, e foi somente na década de 50 que Irwin ampliou esta teoria para materiais com alguma ductilidade através do conceito da taxa de liberação de energia de deformação ( $G$ ). Mais tarde ele também mostrou que as tensões e deformações locais próximas à extremidade da trinca tinham uma solução geral de forma fechada que poderia ser descrita por uma constante. Este parâmetro passou a ser conhecido com fator de intensidade de tensão ( $K$ ), que caracteriza completamente as condições da extremidade da trinca de um material linear elástico, relacionando as tensões aplicadas às tensões locais próximas à extremidade da trinca em crescimento [2,17].

Dessa forma, até hoje a mecânica da fratura linear elástica (LEFM – *Linear Elastic Fracture Mechanics*) é um dos métodos mais utilizados para caracterizar a fratura em polímeros [34]. A tenacidade à fratura no método LEFM pode ser representado em termos de  $K$  ou  $G$ . O fator de intensidade de tensão é baseado nas tensões ao redor da ponta da trinca e, de acordo com a teoria da LEFM, quando  $K$  atinge um valor crítico,  $K_c$ , a propagação da falha ocorre. A taxa de liberação de energia crítica de deformação é a medida da energia disponível para estender a trinca por unidade de área [35].

Porém a caracterização da tenacidade à fratura utilizando a teoria da LEFM é de difícil aplicação para polímeros dúcteis, especialmente para blendas poliméricas com alta tenacidade à fratura e altas taxas de deformação. A formação de grandes zonas de deformação plástica antes da iniciação da trinca viola o limite de pequena escala de deformação, que garante a validade a LEFM. Para superar essa dificuldade, por volta de 1960, os pesquisadores passaram a investigar a plasticidade na extremidade das trincas. Em 1961, Wells apresentou a técnica CTOD (*Crack Tip Opening Displacement*) para modelar o processo de fratura em

casos de grandes deformações plásticas. Em 1968, Rice ampliou o conceito da taxa de liberação de energia para materiais dúcteis, considerando a deformação plástica como elástica não-linear, mostrando que a taxa de liberação de energia pode ser expressa como uma integral independente do caminho, chamada J-Integral. Este conceito permitiu o desenvolvimento da Mecânica da Fratura Elasto-Plástica (EPFM) que engloba casos onde há grande deformação plástica ao redor da extremidade do entalhe. Embora a análise teórica da J-Integral seja bem estabelecida e o procedimento experimental padronizado em 1981 pela norma ASTM E813 [36], somente em 1996 foi publicada a ASTM D6068 [37] específica para materiais poliméricos, mas ainda sem um procedimento para o cálculo do  $J_{IC}$ , importante parâmetro para mensuração da tenacidade à fratura.

Adicionalmente, diversos aspectos relacionados ao método ainda geram dúvidas quanto à viabilidade de sua aplicação, como por exemplo a restrição imposta pelo procedimento experimental normatizado na ASTM D6068 à aplicação da J-Integral somente para cargas estáticas. Outra limitação é que as dimensões dos corpos de prova necessárias para garantir que a análise de J-Integral seja obtida no estado plano de deformação, fazem que a aplicação do método seja impossível para filmes poliméricos finos. Além disso, o método J-Integral é de difícil aplicação e dispendioso para a avaliação da tenacidade de polímeros; [1].

Dessa forma, Broberg desenvolveu a mecânica da Fratura Pós-Escoamento (PYFM), onde a fratura cresce através de um material que já passou pelo escoamento. Porém foi apenas em 1977 que Cotterel e Reddel desenvolveram o método de EWF, permitindo a determinação dos parâmetros relacionados ao processo de tenacidade à fratura dúctil [2,17].

## **2.2 Conceito e Aplicação do Método EWF (Trabalho Essencial de Fratura)**

Utilizando os conceitos desenvolvidos por Broberg, Cotterel e Reddel [8 -11], Wu e Mai [1] apresentaram a teoria do método EWF aplicado para polímeros dúcteis onde é proposto que quando um sólido dúctil sob fratura está sendo solicitado, o processo de fratura e a deformação plástica, como mostra a figura 2.1, ocorrem em duas regiões distintas, denominadas, zona de processo de fratura (FPZ) e zona plástica externa à FPZ. Na zona de processo de fratura é onde acontece o verdadeiro processo de fratura e há a formação de duas novas superfícies. A

energia associada a esse processo é o trabalho essencial de fratura ( $W_e$ ) que é proporcional à secção transversal do ligamento dada pela multiplicação do comprimento do ligamento pela espessura do corpo de prova,  $l \times t$ . Na zona externa à zona de processo de fratura, conhecida como zona plástica, a energia envolvida é o trabalho não-essencial da fratura ou trabalho plástico ( $W_p$ ), que é utilizado basicamente na deformação plástica e outros processos deformacionais dissipativos. O trabalho realizado nesta região é proporcional ao volume da região deformada.

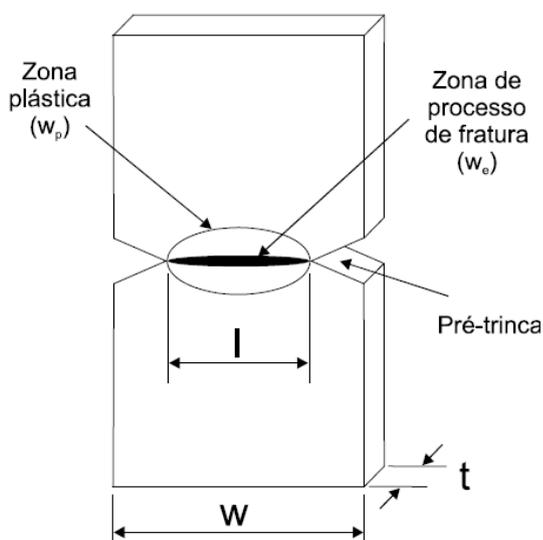


Figura 2.1-Corpo de prova tipo DENT (duplo entalhe para tração), mostrando as zonas de processo de fratura e plástica. [1].

Portanto, o trabalho total de fratura ( $W_f$ ) pode ser separado em duas partes: o trabalho essencial de fratura e o trabalho não essencial de fratura. O trabalho essencial de fratura é a energia dissipada na zona do processo de fratura, enquanto o trabalho não essencial de fratura é a energia dissipada na zona plástica. O trabalho essencial de fratura é dado por [1-12]:

$$W_f = W_e + W_p \quad (2.1)$$

Fisicamente,  $W_e$  é o trabalho requerido para criar duas novas superfícies de fratura e é consumido no processo de fratura envolvido.  $W_e$  é essencialmente a energia superficial, e para uma dada espessura, ela é proporcional ao comprimento

do ligamento,  $l$  ( $l=w-a$ ).  $W_p$  é a energia volumétrica e proporcional a  $l^2$ . O trabalho total de fratura é dado por:

$$W_f = W_e.t.l + \beta.W_p.t.l^2 \quad (2.2)$$

E o trabalho total de fratura específico,  $w_f$  é dado por:

$$w_f = \left( \frac{W_f}{t.l} \right) = w_e + \beta.w_p.l \quad (2.3)$$

$w_e$  = trabalho essencial específico

$w_p$  = trabalho não essencial específico

$\beta$  = fator de forma da zona plástica

$t$  = espessura

$w$  = largura

$a$  = tamanho da pré-trinca

$l$  = comprimento do ligamento

Se assumirmos que  $w_e$  é uma constante do material e que  $w_p$  e  $\beta$  são independentes de  $l$ , então, quando  $w_f$  é posto em um gráfico em função de  $l$  de acordo com a Eq. 2.3, deve existir uma relação linear entre  $w_f$  e  $l$ . Pela extrapolação desta reta para comprimento de ligamento igual a zero,  $w_e$  pode ser determinado da intersecção no eixo Y, e a inclinação desta reta fornece  $\beta.w_p$  (Figura 2.2a).

O  $w_e$  pode ser obtido se a razão  $l/t$  for grande o suficiente para assegurar a condição de estado plano de tensão (plane-stress) na área de ligamento, e isto foi provado ser uma constante do material para uma dada espessura do corpo de prova. Com a redução da razão  $l/t$  a absorção plástica aumenta e a transição entre o estado plano de tensão e o estado plano de deformação (plane-strain) (figura 2.2b) pode ocorrer em uma certa razão  $l/t$ . Previamente, foi proposto que a transição geralmente ocorre em uma razão de  $l/t = 3-5$  para muitos materiais dúcteis [1-12, 16-52]. O método EWF permite o emprego de corpos de prova com entalhe duplo ou simples, para ensaios de tração, impacto, flexão, etc.

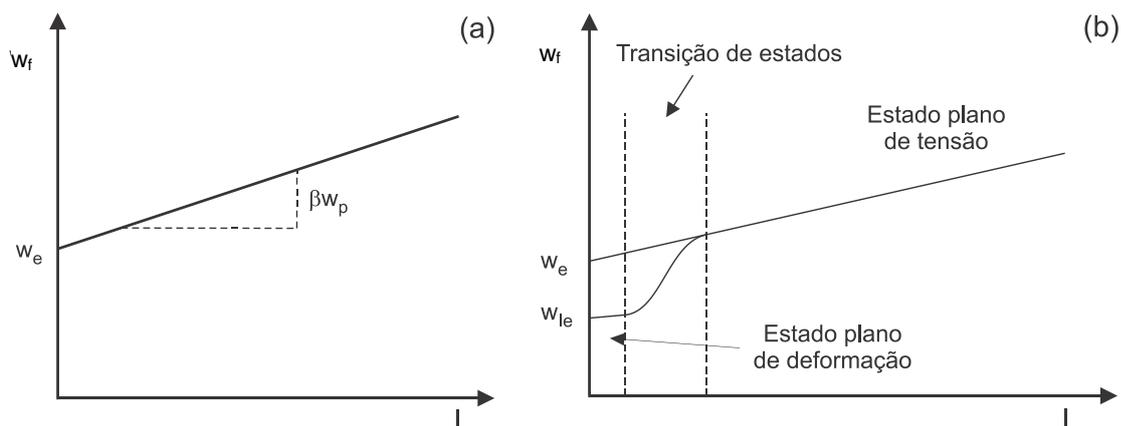


Figura 2.2 - Gráficos esquemáticos da (a) relação entre  $w_f$  e  $l$  e (b) a região de transição do estado plano de tensão e estado plano de deformação. [1-12]

O trabalho essencial de fratura específico,  $w_e$ , é teoricamente uma constante do material dependente apenas da espessura e pode ser considerado equivalente ao termo  $J_{IC}$  obtido pelo método J-Integral [17].

Porém para a aplicação efetiva do método algumas condições experimentais devem ser satisfeitas [1, 2, 6, 7, 12, 16, 17, 38]:

- O ligamento deve apresentar escoamento completo antes do início da propagação da trinca;
- Os corpos de prova devem estar sob estado plano de tensões. O critério de Hill deve ser aplicado para verificar essa condição. Porém, conforme encontrado na literatura, o estado plano de tensões será garantido se  $\frac{l}{t} \gg 1$  [2, 39];
- As curvas carga-deslocamento devem apresentar auto-similaridade, ou seja, as curvas obtidas para os corpos de prova de diferentes comprimentos de ligamento devem ser similares, como mostrado na figura 2.3;
- Os comprimentos de ligamento devem estar na seguinte faixa:

$$\text{Max. } (3t \text{ a } 5t) < l < \text{Min. } (W/3 \text{ ou } 2r_p) \quad (2.4)$$

Sendo  $W$  a largura do corpo de prova DDENT e  $r_p$  o raio plástico definido como:

$$2r_p = (\pi/8)(Ew_e/\sigma_y^2) \quad (2.5)$$

Onde  $E$  e  $\sigma_y$  são, respectivamente, o módulo de elasticidade e a tensão de escoamento, obtidos do mesmo material no ensaio de tração realizado em condições similares aos do teste de EWF. Porém a equação 2.4 serve apenas como orientação, já que os valores aceitáveis de  $l_{\min}$  e de  $l_{\max}$  podem variar bastante dependendo do material [17].

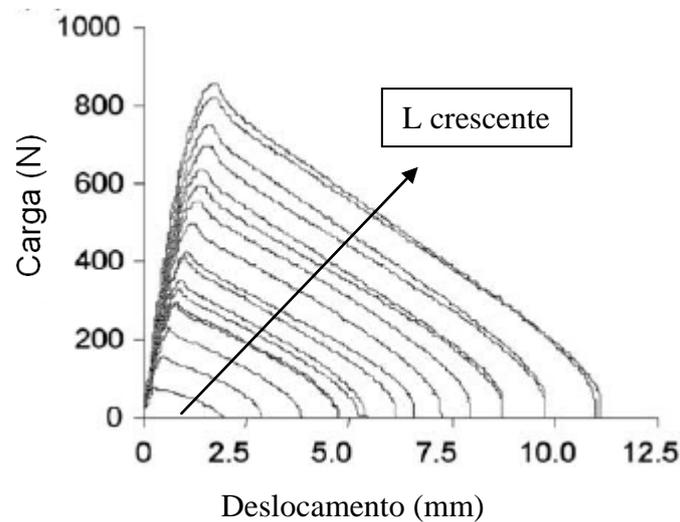


Figura 2.3 - Curvas carga-deslocamento apresentando boa auto-similaridade[17].

É também recomendável medir a altura da zona plástica ( $h$ ) para a determinação do parâmetro  $\beta$ , fator de forma da zona de deformação plástica. Como sugere o primeiro protocolo de EWF [6], o valor de  $\beta$  pode ser determinado pela relação entre  $h$  e  $l$  e aproximando-se a forma da zona plástica para três diferentes geometrias: circular, diamante e elíptica. Entretanto, já foram mostradas pela literatura ocasiões em que a geometria intermediária entre elíptica e diamante [6,17,29,38]. Por isso, foi proposto um novo formato para a zona plástica que representa melhor a geometria da região deformada presente nesses materiais, o formato parabólico [17,40]. A Figura 2.4 mostra os formatos propostos para a zona plástica e como calcular  $\beta$  para cada caso.

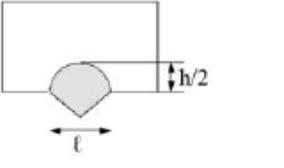
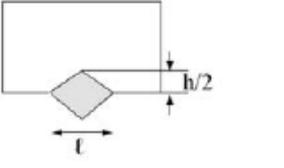
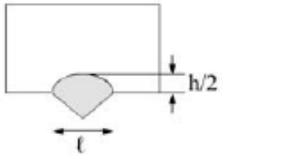
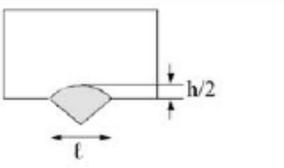
Geometria		Valor de $\beta$
Circular		$\beta = \frac{\pi}{4}$
Diamante		$\beta = \frac{\pi \cdot h}{2 \cdot \ell}$
Elíptica		$\beta = \frac{\pi \cdot h}{4 \cdot \ell}$
Parabólica		$\beta = \frac{h}{k \cdot \ell}$

Figura 2.4 - Geometrias possíveis para zona plástica e sua relação com  $\beta$  [17].

A seguir serão abordadas as publicações mais relevantes sobre caracterização da tenacidade à fratura de materiais poliméricos utilizando o método de trabalho essencial da fratura (EWF).

O pioneirismo na utilização da técnica de EWF em polímeros pode ser atribuído a Wu e Mai [1] que, em 1996, publicaram um artigo com os conceitos da aplicação do método. Nesse trabalho eles explicaram detalhadamente os conceitos teóricos e a metodologia a ser seguida para a utilização do método. Além disso, teceram comentários sobre as diferenças e vantagens sobre o método da J-Integral, até então o mais utilizado para a determinação da tenacidade à fratura de polímeros, porém com uso restrito para polímeros frágeis ou pouco dúcteis. Para fundamentar a teoria eles utilizaram as blendas PBT/PC/modificador de impacto e ABS/PC, e também analisaram filme de Polietileno de baixa densidade linear (LLDPE). Foram preparados corpos-de-prova de três geometrias diferentes para fim de comparação. Independentemente da geometria utilizada, os resultados obtidos apresentaram uma ótima linearidade e apresentaram valores muito próximos de trabalho essencial da fratura específico, levando os autores à conclusão de que o trabalho essencial da

fratura específico é independente da geometria do corpo-de-prova e é uma constante do material.

A partir da publicação do trabalho de Wu e Mai, inúmeros grupos de pesquisa ao redor do mundo passaram a utilizar a técnica de EWF e colaboraram muito para seu aperfeiçoamento. Karger-Kocsis e colaboradores [2,26-28,41-43], por exemplo, passaram a estudar intensivamente a mecânica da fratura utilizando o método de EWF e fizeram colaborações bastante relevantes nessa área. Em 1997 eles pesquisaram a influência da espessura no trabalho essencial da fratura [41]. Na época ainda havia muita desconfiança da comunidade científica sobre o fato do trabalho essencial da fratura específico ( $w_e$ ) realmente ser uma constante do material. Buscando esclarecer essas discrepâncias os pesquisadores sintetizaram um copoliéster amorfo (COP) de alta ductilidade e moldaram em três diferentes espessuras para então realizar análises de EWF. Dessa forma Karger-Kocsis e colaboradores, demonstraram que para o material estudado,  $w_e$  é uma propriedade independente da geometria do corpo-de-prova, pois apresentou valores idênticos para as três espessuras analisadas. Eles atribuíram as discrepâncias anteriores ao não cumprimento de duas das premissas básicas para a utilização da técnica: a auto-similaridade entre as curvas dos diferentes tamanhos de ligamento ( $l$ ), e a ocorrência do escoamento total do ligamento antes do início da propagação da trinca. Em 2010, Karger-Kocsis e colaboradores [2] revisaram a técnica de EWF e sua aplicação em materiais poliméricos, suas blendas e compósitos. A literatura exemplificada por eles contempla os principais e mais importantes aspectos do teste e relaciona métodos estatísticos para o tratamento de dados, listando resultados em diferentes sistemas poliméricos. É importante ressaltar que a grande maioria dos trabalhos apontados por este artigo de revisão e pela maioria da literatura encontrada sobre o tema aborda a medição de tenacidade à fratura por EWF para materiais com elevada ductilidade do tipo blendas poliméricas com elastômeros, compósitos de matrizes de termoplásticos tenacificados e materiais poliméricos amorfos com elevada deformação plástica e escoamento. Os autores concluem que a técnica de EWF parece ser muito bem desenvolvida e conhecida e, mesmo com algumas adversidades e peculiaridades, um padrão de ensaio do tipo ISO será estabelecido em breve. Os usuários dessa técnica devem, no entanto, se manter atentos e entender que esses conceitos não podem ser aplicados universalmente para qualquer sistema em qualquer material utilizando condições de aplicação

aleatórias. O uso da técnica em condições de deformação-plana e a correlação dos parâmetros de ensaio com propriedades moleculares e microestruturais, especialmente em materiais semicristalinos, ainda é ambígua e carece de aprofundamento.

Mais recentemente, em 2013, Karger-Kocsis e colaboradores, através de parcerias com outros grupos de pesquisa especializados na aplicação da técnica de EWF, como por exemplo o grupo da Universidade de Trento, coordenado pelo Professor Pegoretti, têm estudado intensamente as propriedades de fratura de nanocompósitos de diferentes bases poliméricas carregadas com nanopartículas de Boemita Alumina (BA) [54,55]. Nesses estudos, eles demonstram que o método de EWF é eficaz na avaliação da influência das nanopartículas na morfologia dos nanocompósitos, desde que sejam satisfeitos os requisitos básicos para a aplicação da técnica.

Em 2004, Bureau e colaboradores [44] estudaram, utilizando a técnica de EWF, a tenacidade à fratura de nanocompósitos de polipropileno (PP) com argila organo-modificada (montimorilonita) utilizando como agente compatibilizante polipropileno enxertado com anidrido maleico. Eles demonstraram que a distribuição microscópica das partículas de argila afeta significativamente a tenacidade à fratura dos compostos PP/argila. Segundo os mesmos autores as partículas de argila atuam como sítios de nucleação de vazios reduzindo a tenacidade à fratura dos compostos PP/argila em comparação ao PP puro. Concluíram também que a adição do agente compatibilizante aumenta a tenacidade à fratura, e, em algumas condições de processamento específicas, chega a ser maior que a do PP puro.

Já no ano de 2011, Fu e colaboradores [45] investigaram a influência de duas diferentes rotas de processamento na morfologia e na tenacidade à fratura de compósitos ternários de Poliamida 6, terpolímero etileno/propeno/dieno enxertado com anidrido maleico (EPDM-g-MA) e carbonato de cálcio nanoparticulado. Uma das rotas consistiu na simples extrusão dos três componentes, e posterior moldagem por injeção. Já na segunda rota foi realizado o pré-processamento do EPDM-g-MA com o carbonato de cálcio nanoparticulado. Após o pré-processamento foram realizadas a extrusão e moldagem por injeção nas mesmas condições da primeira rota. Conforme relato dos autores, esse pré-processamento proporcionou a formação de estrutura tipo “sandbag” onde as nanopartículas de carbonato de cálcio ficam embutidas nas partículas do elastômero, neste caso o EPDM-g-MA. A presença

deste tipo estrutura melhorou cerca de 71% a tenacidade à fratura da amostra e além disso a rigidez e a resistência mecânica permaneceram inalteradas. Neste trabalho a utilização da técnica de EWF aliada à microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou-se bastante eficiente para a correlação da tenacidade à fratura com a morfologia dos materiais estudados.

Também em 2011, Wang e colaboradores [46] utilizaram a técnica de EWF para estudar o efeito gerado por ciclos de processamento repetitivos em blendas de PP isotático/EPDM vulcanizadas dinamicamente. Eles também avaliaram como a presença de um agente nucleante da fase  $\beta$  ( $\beta$ -NA) do PP influencia na tenacidade à fratura das blendas. Os pesquisadores notaram que após cinco ciclos repetidos de processamento, a tenacidade à fratura das amostras com  $\beta$ -NA não apresentou praticamente nenhuma queda. Já as amostras sem o  $\beta$ -NA apresentaram um queda significativa na tenacidade à fratura a partir do quarto ciclo de processamento. Dessa forma puderam concluir que o agente nucleante manteve sua eficiência mesmo após cinco ciclos de processamento e que a fase  $\beta$  do PP mostra uma maior resistência à propagação de trincas que a fase  $\alpha$ .

Ainda em 2011, Tuba e colaboradores [47] estudaram como a incorporação de carbonato de cálcio de diferentes morfologias (esferas de calcita e whiskers de aragonita) afetam a tenacidade à fratura do polímero biodegradável policaprolactona (PCL). Os pesquisadores conseguiram aplicar o método com sucesso para baixas concentrações de carbonato de cálcio (10%). Em maiores concentrações, uma das premissas básicas para utilização do método não foi atendida, a auto-similaridade das curvas. Portanto para as composições com 30% e 50% de carbonato de cálcio houve a formação de aglomerados que atuaram como pontos de formação de trincas causando a falta de similaridade entre as curvas, após o escoamento. Dessa forma a solução encontrada pelos pesquisadores foi calcular o trabalho de fratura antes e após o escoamento. Assim eles conseguiram associar o trabalho de fratura realizado até o escoamento com a adesão partícula-matriz através da comparação com imagens de MEV.

Em 2010 Gonzalez e colaboradores [48] estudaram as características da transição frágil dúctil em função da composição da blenda de Poli(tereftalato de butileno) (PBT) com o elastômero Poli (etileno-octeno) modificado com anidrido maleico (mPEO). Eles prepararam várias composições variando os teores de mPEO de 0 a 30%. Além de utilizarem a técnica de EWF utilizaram a técnica de impacto

Izod e compararam os resultados. A transição frágil dúctil foi avaliada por duas perspectivas: em função do teor de mPEO e em função da distância entre as partículas de mPEO. Os valores do trabalho essencial específico de fratura  $w_e$  aumentaram proporcionalmente com o aumento dos teores de mPEO, não contribuindo para a determinação da transição frágil dúctil. Porém o termo  $\beta.w_p$  aumentou subitamente à partir do teor de 10 % mPEO alcançando um valor praticamente constante após 20% de mPEO. Dessa forma foi possível identificar claramente a transição frágil dúctil pela análise do termo  $\beta.w_p$ . Além disso, os valores de  $\beta.w_p$  foram muito coerentes com os de impacto Izod. Da mesma maneira, o termo  $\beta.w_p$  detectou de forma eficiente a transição frágil dúctil em função da distância entre as partículas de mPEO. A transição ocorreu na distância de 0,2  $\mu\text{m}$ , resultado este idêntico ao obtido por impacto Izod. Portanto, segundo os pesquisadores, o método de EWF foi aplicado com sucesso no estudo da transição frágil dúctil de blendas PBT/mPEO.

Liao e colaboradores [49] avaliaram, em 2011, a influência da adição de nanofibras de carbono (CNFs) em blendas de PP e copolímero em bloco estireno – etileno/butileno – estireno enxertado com anidrido maleico (SEBS-g-MA). Foram preparadas amostras com diferentes teores de SEBS-g-MA (15% e 30%) e diferentes teores de CNFs (de 0,2% a 2,5%). Os pesquisadores puderam concluir que, ao contrário de outras nanocargas, a adição das CNFs não prejudicou a tenacidade dos nanocompósitos. Na verdade a tenacidade das amostras, tanto medida por EWF quanto por impacto Izod, aumentou com o aumento do teor de CNFs. Segundo os autores isso ocorreu devido à alta razão de aspecto (~250 – 1000) e boa flexibilidade das CNFs. De acordo com eles a alta razão de aspecto colabora positivamente com os mecanismos de tenacificação aumentando a tenacidade à fratura das amostras além de aumentar também a resistência mecânica.

Em 2008, Saminathan e colaboradores [50,51] publicaram um trabalho em duas partes onde estudaram o comportamento de fratura de um nanocompósito PP/MMT. Na primeira parte avaliaram a influência da velocidade de ensaio sobre a tenacidade à fratura do nanocompósito. Como muitos pesquisadores [1,2,17,30], o trabalho de fratura foi separado em duas partes: o trabalho realizado até o escoamento e o trabalho realizado durante o empescoçamento, ou seja, o trabalho de deformação plástica. Foi observado que a tenacidade à fratura do nanocompósito

PP/MMT foi cerca de 25% maior que a do PP puro. Notaram também que, com o aumento da velocidade de ensaio há uma diminuição no trabalho essencial específico de fratura  $w_e$ . Porém suas componentes apresentaram comportamentos distintos. Enquanto o  $w_e$  até o escoamento ( $w_{e,y}$ ) aumenta com o aumento da velocidade, devido ao aumento da tensão de escoamento, o  $w_e$  de empescoçamento ( $w_{e,n}$ ) diminui com o aumento da velocidade de ensaio. Para tentar explicar essa diminuição de  $w_{e,n}$  e também compreender o mecanismo envolvido na propagação de trincas desse material, foi realizada a segunda parte do trabalho. Então através da utilização de MEV, os pesquisadores notaram que a microfibrilação é muito mais extensa no nanocompósito PP/MMT que no PP/puro. Além disso, a presença das camadas de silicato oriundas da esfoliação da MMT confere uma maior resistência às microfibrilas que por sua vez conseguem impedir a propagação da trinca, o que não ocorre no PP puro, pois as microfibrilas estão presentes em menor quantidade e não são tão resistentes. Segundo os mesmos autores, os fenômenos presentes no processo de fratura dos nanocompósitos PP/MMT são a excessiva formação de microfibrilas, o impedimento da propagação das trincas pelas microfibrilas com as camadas de silicato incorporadas e por fim a formação de vazios a partir de partículas de tamanho sub-mícron que apresentam boa adesão com a matriz de PP.

No ano de 2009, Martínez e colaboradores [52] levantaram a necessidade de um estudo mais aprofundado do método de ensaio de EWF devido à enorme disparidade entre resultados de diferentes laboratórios que utilizam a técnica, como comprovado por vários programas interlaboratoriais promovidos pela Sociedade Europeia de Integridade Estrutura (ESIS) [6,53]. Portanto neste trabalho o objetivo dos pesquisadores foi investigar a origem dos desvios no método de ensaio. Para isso, avaliaram diferentes tipos de preparação do entalhe, o uso de vídeo extensômetro para medir a deformação dos corpos de prova e utilizaram dois diferentes métodos para medição do comprimento de ligamento. Dessa forma eles concluíram que a medição do comprimento de ligamento for realizada antes ou após o ensaio não exerce influência nos parâmetros de fratura. Eles demonstraram também que o uso ou não de vídeo extensômetro não altera os valores encontrados para o trabalho essencial da fratura específico ( $w_e$ ). Todavia existem diferenças significativas entre os termos não essenciais ( $\beta w_p$ ). Para os pesquisadores ficou evidente que o uso do vídeo extensômetro impede a consideração integral da energia viscoelástica polimérica armazenada durante o processo de fratura. Assim,

eles puderam afirmar que a energia viscoelástica polimérica afeta apenas o termo  $\beta w_p$ . Porém a maior contribuição deste artigo foi comprovar que a qualidade da preparação do entalhe é o parâmetro que mais gera desvios dos resultados de trabalho essencial específico de fratura  $w_e$ . Para comprovar isto utilizaram a técnica de laser de *femtosegundo* (*femtolaser*) para preparação dos entalhes e compararam com amostras entalhadas com dois tipos distintos de lâminas ou ferramentas de corte. O *femtolaser* é uma técnica de micro-usinagem de extrema precisão que causa pouca ou nenhuma deformação ao redor da região usinada e quase não gera aquecimentos locais. Basicamente a técnica consiste na emissão de pulsos de laser ultracurtos (da ordem de *femtosegundos*, ou seja,  $10^{-15}$  segundos) sobre a superfície a ser usinada. Através de técnicas de microscopia, Martínez e seus colaboradores perceberam que, apesar de possuírem praticamente os mesmos raios de entalhe, a utilização de lâminas gera uma deformação plástica ao redor da ponta do entalhe que não ocorre com o *femtolaser*. Essa deformação plástica inicial faz com que as amostras apresentem valores mais elevados de  $w_e$ . Portanto, segundo os autores, a preparação do entalhe de forma que não haja deformação plástica ao redor da extremidade do entalhe é essencial para que  $w_e$  seja considerada uma propriedade intrínseca do material em estudo.

Portanto, a técnica de EWF vem sendo utilizada de forma crescente nos mais variados tipos de sistemas poliméricos e utilizando diferentes condições de ensaio. Porém não foram encontrados trabalhos na literatura em que os autores estudaram e compararam diferentes classes de materiais. Assim, neste trabalho foram estudados sistemas poliméricos com fases dispersas como cargas reforçativas em escala micrométrica e nanométrica, também como nanopartículas poliméricas, em matrizes poliméricas de origem semi-cristalina e amorfa, com características frágeis e dúcteis visando verificar a existência de possíveis correlações entre diversas características dos materiais com os parâmetros de mecânica da fratura encontrados. Outra contribuição importante foi o desenvolvimento de um equipamento específico para a confecção dos entalhes dos corpos de prova testados.

### 2.3 Nanocompósitos de blendas de Polietileno

Um dos materiais utilizados nesse trabalho foram nanocompósitos de blendas de HDPE/LLDPE e argila montmorilonita (OMMT) obtidos por Passador [13]. A figura 2.5 mostra micrografias obtidas por MET de uma das amostras utilizadas neste trabalho. Dessa forma, torna-se necessária uma breve apresentação dos fundamentos teóricos relacionados à preparação desses nanocompósitos.

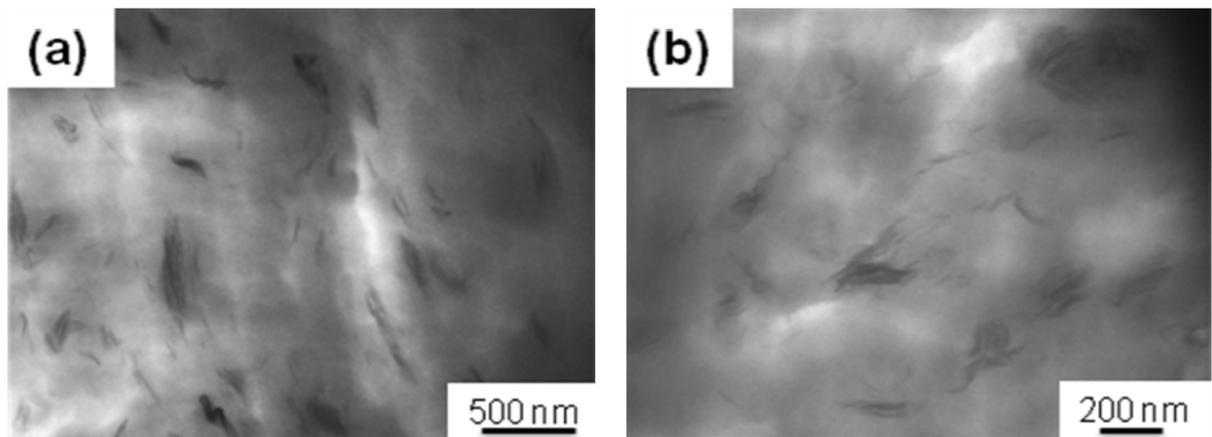


Figura 2.5 - Micrografias obtidas por MET de uma das amostras de nanocompósitos de blendas de HDPE/LLDPE e argila montmorilonita (OMMT) obtidos por Passador.[13]

As blendas poliméricas são misturas de dois ou mais polímeros miscíveis ou imiscíveis entre si, que podem proporcionar uma combinação racional de propriedades intrínsecas de cada um de seus componentes, gerando sistemas poliméricos com propriedades significativamente modificadas em relação aos seus constituintes. A justificativa para o desenvolvimento de blendas poliméricas a partir de polímeros conhecidos reside no fato de se apresentar como uma rota vantajosa para a ampliação das propriedades de materiais poliméricos a um custo viável num prazo menor, em comparação com a obtenção de novos monômeros e/ou novas técnicas de polimerização para produção de materiais com características equivalentes [56-59].

Nanocompósitos poliméricos são materiais compósitos, onde a matriz é um polímero e cuja fase dispersa inorgânica possui pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica e, devido a grande razão de aspecto das camadas inorgânicas, podem-se originar grandes interações superficiais polímero-argila, permitindo a obtenção de materiais com melhores propriedades mecânicas, de barreira e estabilidade térmica.

A obtenção de nanocompósitos esfoliados de polietileno/argila não é uma tarefa simples, pois as poliolefinas são hidrofóbicas e há carências de interações apropriadas com a superfície polar da argila. Surge como alternativa o tratamento superficial das

argilas utilizando sais quaternários de amônio, que visa tornar a superfície hidrofóbica. No caso de polietileno apenas a organofilização da argila não garante a formação de nanocompósitos esfoliados, sendo necessária a utilização de agentes compatibilizantes que são mais comumente adicionados através dos métodos de polimerização *in situ* e intercalação no estado fundido.[13]

Embora a polimerização *in situ* proporcione a obtenção de resina de nanocompósitos poliolefínicos com estrutura esfoliada, estudos [60,61] mostraram que durante o processamento em extrusora e/ou injetoras dessas resinas pode ocorrer a reordenação das camadas da argila e perda da estrutura esfoliada. Dessa forma, para que seja viável a produção de nanocompósitos poliolefínicos com estrutura esfoliada, a utilização da mistura no estado fundido torna-se uma opção vantajosa, desde que seja melhorada a interação das cargas orgânicas com a matriz polimérica.

Para isso, faz-se necessário o uso de diferentes rotas de compatibilização e/ou de compatibilizante que proporcionem a formação de nanocompósitos com estrutura intercalada/esfoliada. Dessa maneira, a utilização de polietilenos enxertados com anidrido maleico promove melhoras significativas de propriedades mecânicas e de barreira, além da possibilidade de ser miscível com a matriz polimérica. Alguns aspectos da utilização de polietilenos enxertados com anidrido maleico foram reportados na literatura. [13]

De maneira geral, as propriedades dos nanocompósitos poliméricos são altamente dependentes da microestrutura formada. A formação de um nanocompósito com estrutura esfoliada e bem dispersa promove modificações importantes nas propriedades mecânicas, físicas e químicas da matriz, devido as maiores interações polímero-argila existentes nestes sistemas [13, 62-64].

Apesar de não existirem trabalhos que estudem especificamente o comportamento de fratura de nanocompósitos de blendas de HDPE/LLDPE e argila montmorilonita (OMMT), podem ser encontrados alguns estudos desses materiais separadamente. Um bom exemplo foi publicado em 2012, Dorigato e Pegoretti [65] avaliaram o comportamento de fratura de compósitos de LLDPE/Sílica. Eles observaram um aumento na tenacidade à fratura das amostras com a adição da sílica em dimensões nanométricas e que esse aumento é pode ser relacionado ao aumento da área superficial das partículas de sílica. Porém o aumento de  $w_e$ , é acompanhado por uma diminuição de  $\beta w_p$ , justificada pela restrição da deformação plástica ocasionada pela constrição física gerada pela interação reforço-matriz. Entretanto, a correlação entre as

propriedades finais de nanocompósitos poliméricos, as morfologias obtidas e as variáveis do processamento é extremamente complexa, não podendo ser generalizada a matrizes poliméricas com diferentes estruturas químicas e moleculares. Dessa forma, buscando alcançar o estado intercalado/esfoliado das lamelas de argila organofílica nos nanocompósitos poliméricos de matriz de HDPE/LLDPE utilizados nesse trabalho, foram utilizados três sistemas compatibilizantes (HDPE-g-MA, LLDPE-g-MA e mistura de HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA), para que seja compatível com a argila e miscível com ambos os constituintes da matriz de HDPE/LLDPE visando compreender a correlação entre a estrutura formada pela adição de diferentes sistemas compatibilizantes e da nanoargila e o desempenho final dos nanocompósitos, principalmente no mérito da tenacidade à fratura.

#### 2.4 Compósitos de Polipropileno/Fibra de Vidro

Outro material utilizado nesse trabalho foram microcompósitos de Polipropileno/Fibra de Vidro compatibilizados com Polipropileno grafitizado com anidrido maleico (PP-g-MA) obtidos por Bollini [14]. Na figura 2.6 estão ilustradas fotomicrografias de MEV de uma das amostras utilizadas neste trabalho. Assim, a seguir serão apresentados brevemente alguns conceitos utilizados pelo pesquisador citado para obtenção dos compósitos.

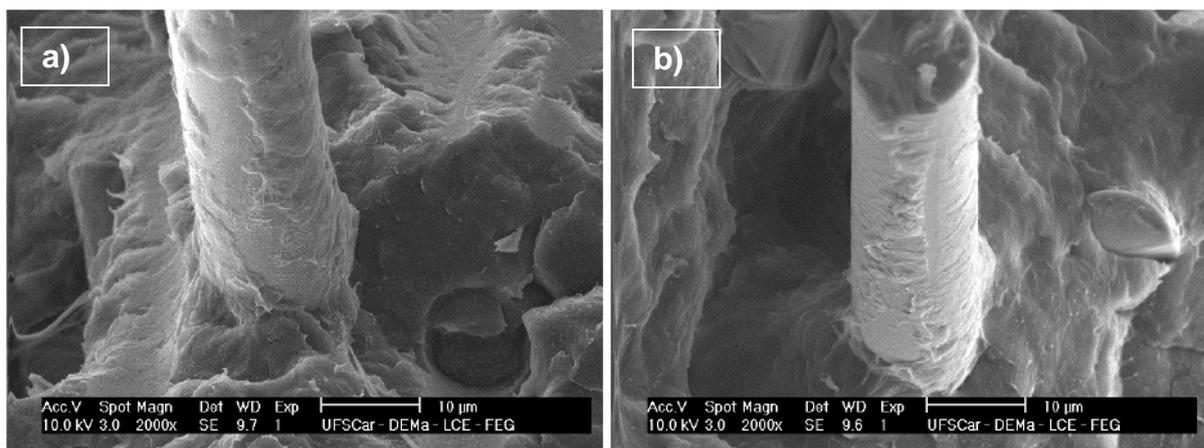


Figura 2.6 - Fotomicrografias de MEV de uma das amostras de microcompósitos de Polipropileno/Fibra de Vidro obtidos por Bollini (Ampliação de 2000X). [14]

Entre os diversos compósitos poliméricos com matrizes termoplásticas que encontram aplicação em engenharia, polipropileno (PP) reforçado com fibras de vidro (FV) curtas é um dos que tem merecido maior destaque, principalmente por possuir uma relação custo/desempenho mecânico vantajosa para aplicações

industriais. A utilização deste compósito em aplicações de engenharia tornou-se possível a partir do aprimoramento da interação interfacial fibra-polímero, antes dificultada pela natureza quimicamente inerte e apolar da matriz polimérica [66, 67]. Este aprimoramento obtido com o uso combinado de agentes de acoplagem e compatibilizantes interfaciais apropriados foi decisivo para tornar seu desempenho mecânico competitivo se comparado com outros termoplásticos de engenharia, especialmente em aplicações na indústria automobilística, de engenharia mecânica leve e de eletrodomésticos [14, 68-70].

Inúmeras publicações sobre compósitos de PP/FV curtas com FV pré-tratada com agente de acoplagem (aminosilano) e compatibilizada com PP funcionalizado com anidrido maleico (PP-g-MA) [67-73], ainda enfatizam a necessidade de um maior entendimento sobre aspectos das interações interfaciais fibra-polímero e microestruturais além de suas correlações com propriedades mecânicas de curta e longa duração nesse compósito.

Diversos estudos [70, 72, 74] indicaram que a máxima eficiência de reforço mecânico do compósito de PP/FV é alcançada em uma concentração ótima de MA, quando toda a superfície da interface fibra-polímero é saturada com o copolímero de PP-co-siloxano, gerando uma interfase estruturada que contribui para maximizar as propriedades mecânicas de resistência à tração, flexão e ao impacto. Ainda hoje, o tema de compatibilização interfacial em compósitos de PP/FV é objeto de muita pesquisa científica e tecnológica. Sabe-se que um melhor desempenho mecânico neste compósito pode ser alcançado através da utilização conjunta de um adequado agente de acoplagem (aminosilano), empregado no pré-tratamento da FV e um compatibilizante interfacial de PP maleado, melhorando assim a adesão interfacial fibra-polímero neste compósito de matriz polimérica apolar e quimicamente inerte [14].

Compósitos poliméricos utilizados em aplicações estruturais de engenharia estão frequentemente sujeitos a altas taxas de deformação e à solicitações de impacto mecânico. O conhecimento do comportamento de fratura e de deformação desses materiais sob condições de impacto é crucial para o entendimento do mecanismo de tenacificação predominante. Segundo a literatura [75, 76] a energia dissipada na fratura sob impacto mecânico de compósitos termoplásticos reforçados com fibras curtas (TPRFc) pode advir das contribuições isoladas ou conjuntas dos diversos mecanismos associados com o desacoplamento interfacial fibra-matriz,

arrancamento das fibras da matriz, da deformação plástica da interface, deformação da matriz e finalmente do rompimento das próprias fibras de reforço.

Mai e colaboradores [77] investigaram o efeito do grupo funcional de anidrido maleico (MA) no desempenho mecânico de compósitos híbridos de PP/FVc. Neste estudo, o MA foi grafitizado ou ao PP, formando PP-g-MA ou ao copolímero SEBS (estireno-etileno-butileno-estireno), formando SEBS-gMA. Eles concluíram que o ensaio de trabalho essencial de fratura não é adequado para determinar a tenacidade à fratura de PP puro, assim como também apontado por outros trabalhos encontrados na literatura [78, 79]. Os CPs DDENT de PP puro utilizados falham de forma frágil nas condições utilizadas. Esse comportamento do PP é conhecido quando da presença de entalhes, especialmente em CPs injetados.

Os autores mostraram através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) que o grupo de MA aumentou a adesão interfacial entre FV e PP e entre FV e SEBS e, através da análise do trabalho essencial de fratura (EWF), concluíram que uma adesão interfacial forte entre FV e PP pode prejudicar a tenacidade à fratura dos compósitos híbridos de PPM/SEBS/FV e PPM/SEBS-gMA/FV. Os autores atribuíram a maior tenacidade à fratura do compósito sem MA, PP/SEBS/FV, aos mecanismos de dissipação de energia por arrancamento e desacoplamento das fibras.

Karger-Kocsis e colaboradores [2] em sua revisão sobre a técnica de EWF mencionam que em compósitos de PP/FV, a forte interação interfacial fibra-polímero, quando do uso de um compatibilizante interfacial do tipo SEBS-g-MA ou do tipo PP-g-MA, existe um efeito prejudicial tanto para o trabalho essencial de fratura específico ( $w_e$ ) quanto para o fator  $\beta w_p$  (trabalho não-essencial específico), se comparado com valores obtidos sem compatibilização interfacial. O valor de  $w_e$  varia em uma faixa de 8 – 32 kJ/m<sup>2</sup>, enquanto que o fator  $\beta w_p$  fica na faixa entre 12 – 48 MJ/m<sup>3</sup>, mas para compósitos com o PP-g-MA como compatibilizante o trabalho não-essencial perde sua influência, devido a mais alta compatibilização interfacial fibra-polímero e baixa deformação plástica e de escoamento da matriz polimérica de PP.

Assim, o objetivo de aplicar a técnica de trabalho essencial da fratura (EWF) foi investigar a resposta do comportamento mecânico de fratura associado com características distintas da interface/interfase a aplicação de diferentes taxas de deformação, já que Bollini [14] já avaliou a influência da variação da espessura, do

teor de compatibilizante e do tipo de tratamento superficial das FV nas propriedades de fratura dos compósitos.

## 2.5 Blendas nanoestruturadas de poli(estireno-co-acrilonitrila)/ poli (tereftalato de butileno) (SAN/PBT)

Neste trabalho também foram submetidos aos testes de EWF, corpos de prova de blendas poliméricas compatibilizadas nanoestruturadas e transparentes, constituídas por uma matriz amorfa transparente (SAN) e por um polímero semi-cristalino e opaco (PBT) como fase dispersa, reduzida a dimensões na escala nanométrica, obtidas por extrusão reativa. Essas blendas foram obtidas por Costa, [15]. Na figura 2.7 é possível observar a estrutura obtida para algumas das amostras utilizadas neste trabalho.

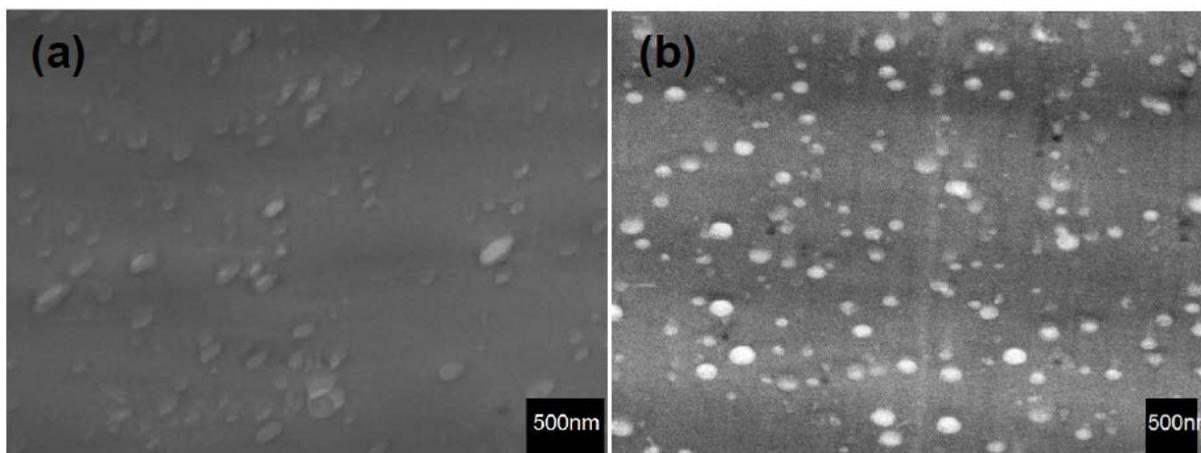


Figura 2.7 - Fotomicrografias de MET de uma das amostras de Blendas nanoestruturadas de poli(estireno-co-acrilonitrila)/ poli (tereftalato de butileno) (SAN/PBT) obtidas por Costa. Tingimento com RuO<sub>4</sub> da fase matriz (SAN). [15]

A obtenção e o desenvolvimento de blendas imiscíveis são fortemente dependentes de dois parâmetros importantes: o controle da interface entre os dois materiais constituintes e o controle da morfologia da fase dispersa. Em blenda polimérica imiscível, a morfologia pode ser definida como o tamanho, forma e distribuição espacial das fases presentes [80]. A morfologia de fases depende de parâmetros intrínsecos dos materiais, como por exemplo: razão de viscosidade, razão de elasticidade, tensão interfacial, e composição da blenda, e das condições de processamento, como por exemplo: temperatura, tempo, intensidade da mistura/taxa de cisalhamento, e a natureza do fluxo.

Propriedades singulares podem ser alcançadas em blendas poliméricas imiscíveis quando as partículas da fase dispersa possuem dimensões em intervalos

nanométricos. Em virtude de suas dimensões diminutas tal composto recebe o nome de nanoblenda. A redução expressiva do tamanho das partículas proporciona um aumento significativo no contato interfacial, o que leva a um aprimoramento de algumas das propriedades da blenda, principalmente módulo de elasticidade, propriedades eletrônicas e ópticas [15].

Para a obtenção de sistemas poliméricos nanoestruturados, os processos como cominuição, dispersão e distribuição da fase dispersa, devem ser controlados através da otimização das etapas de mistura, moldagem, conformação, e/ou da compatibilização entre os polímeros. O compatibilizante deve inibir o fenômeno de coalescência e diminuir a tensão interfacial para que durante o processamento da blenda possa ser atingido o processo de cominuição da fase dispersa de forma máxima, para a obtenção de um produto com fase dispersa finamente distribuída e propriedades finais otimizadas. Sabendo-se que a maioria das propriedades das blendas poliméricas é fortemente influenciada pelo tipo e tamanho (finamente distribuída) da estrutura da fase dispersa, o estudo de controle de morfologia das blendas poliméricas tem sido atraído interesse de estudos nas últimas décadas [15, 80-82].

A literatura reporta vários estudos de blendas poliméricas desenvolvidos com PBT e SAN [83, 84], ou o SAN como matriz em copolímeros tipo ABS [84, 86-91] e AES [84]. Estes estudos mostram claramente que as blendas PBT/SAN são imiscíveis, que suas morfologias são instáveis quando não se utiliza um compatibilizante. Porém a presença de um compatibilizante torna a microestrutura mais refinada com tamanhos de domínios da fase dispersa ABS/AES/SAN menores, melhor dispersos na matriz de PBT, portanto mais estáveis. Estes trabalhos demonstram a eficiência do terpolímero metacrilato de metila-metacrilato de glicidilacrilato de etila (MMA-GMA-EA ou MGE) como agente compatibilizante nas blendas envolvendo os polímeros PBT e a fase SAN. Estes estudos buscaram tenacificação do PBT [84- 87, 91, 92] ou entendimento do comportamento do compatibilizante [84] e reológico [83] das blendas estudadas.

Blendas poliméricas nanoestruturadas, muito frequentemente, exibem propriedades interessantes que são diretamente atribuídas à presença de entidades estruturais que possuem dimensões em intervalos nanométricos. A morfologia diferenciada desses sistemas implica em um aumento significativo da área e da

adesão do contato interfacial entre as fases da blenda, levando a uma melhora significativa das propriedades mecânicas, especialmente do módulo de elasticidade.

Ademais as blendas poliméricas nanoestruturadas constituem uma nova classe de materiais com propriedades eletrônicas e ópticas diferenciadas, que podem ser modificadas através do controle dos métodos de processamento, como extrusão reativa [81, 93].

Além dos três sistemas descritos anteriormente, também foram estudadas nesse trabalho amostras de compósitos de resina epoxídica e fibras de carbono. Porém, a metodologia utilizada neste trabalho se mostrou inadequada para o estudo desse sistema. Dessa forma todas as informações referentes ao estudo desses materiais estão exibidas no anexo E.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Como mencionado anteriormente, os materiais utilizados neste trabalho foram cedidos por outros pesquisadores do grupo de polímeros do DEMa [13-15]. A tabela 3.1 mostra a relação dos materiais utilizados.

Tabela 3.1: Materiais utilizados neste trabalho.

<b>Nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE e OMMT [13]</b>	
Material	Nome Comercial (Fabricante)
HDPE	UNIVAL™ DMDA 6200 NT-7 (Dow Chemical)
LLDPE	IC 32 ( Braskem S.A.)
Agente compatibilizante HDPE-g-MA	Polybond® 3009 (Crompton Corporation)
Agente compatibilizante LLDPE-g-MA	Polybond® 3109 (Crompton Corporation)
Argila Organofílica (OMMT)	Cloisite® 20A (Southern Clay Products Inc.)
<b>Compósitos Polipropileno e Fibras de Vidro curtas [14]</b>	
PP (mistura)	Mistura na proporção 3 HP 648S : 1 HS 501K (Braskem S.A.)
Fibras de Vidro	EC 13 4,5 968 – especial para PP (Vetrotex da Saint-Gobain do Brasil)
	EC 10 4,5 983 – especial para PA (Vetrotex da Saint-Gobain do Brasil)
Agente compatibilizante PP-g-MA	Polybond PB 3200 (Chemtura)
Antioxidante	Irganox 1010 (BASF)
Estabilizante	Irgafos 168 (Ciba)
<b>Blendas nanoestruturadas de SAN/PBT [15]</b>	
PBT	Valox 315 (Sabic)
	Valox 325 (Sabic)
SAN	Luran 358N (BASF)
	Luran 378P (BASF)
Agente Compatibilizante MGE	Sintetizado por Costa [15] nos laboratórios do DEMa-UFSCar

## 3.2 Métodos

### 3.2.1 Nanocompósitos de Blendas HDPE/LLDPE e OMMT

As composições das amostras estudadas foram as seguintes [13]:

Composição 1 - ((**HDPE-g-MA** + **OMMT**) + **HDPE** + **LLDPE**) com HDPE-g-MA como sistema compatibilizante. Portanto a partir deste ponto, para facilitar a compreensão passaremos a nomear essa composição (HMA+O)H+L;

Composição 2 - ((**HDPE-g-MA** + **LLDPE-g-MA** + **OMMT**) + **HDPE** + **LLDPE**) com HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA como sistema compatibilizante. Da mesma forma, a partir deste ponto, essa composição será nomeada (HMA+LMA+O)H+L;

Composição 3 – (**HDPE** + **LLDPE** + **OMMT**) sem adição de agente compatibilizante. Essa composição será denominada H+L+O;

Como foram estudados três teores de nanoargila para as formulações escolhidas: 2,5; 5,0 e 7,5 % em massa, a nomenclatura das novas composições foi seguida pelo teor de nanoargila, como segue: (HMA+O)+H+L(2,5) - composição 1 com 2,5% em massa de nanoargila; (HMA+O)+H+L (5,0) - composição 1 com 5% em massa de nanoargila e (HMA+O)+H+L (7,5) - composição 1 com 7,5% em massa de nanoargila [13].

A blenda HDPE/LLDPE e os nanocompósitos foram preparados por Passador [13] a partir da mistura no estado fundido em uma extrusora dupla-rosca co-rotacional. Para a composição H+L+O, misturou-se o HDPE, o LLDPE e a argila organofílica em uma única etapa diretamente na extrusora, obtendo-se as composições H+L+O(2,5), H+L+O(5,0) e H+L+O(7,5). No caso das composições (HMA+O)H+L(2,5); (HMA+O)H+L(5,0) e (HMA+O)H+L(7,5) os concentrados pulverizados foram processados em extrusora juntamente com o HDPE e LLDPE. Para as composições (HMA+LMA+O)H+L(2,5); (HMA+LMA+O)H+L(5,0) e (HMA+LMA+O)H+L(7,5) os concentrados pulverizados foram processados em extrusora juntamente com o HDPE e LLDPE. Após o processo de extrusão, os nanocompósitos foram peletizados para serem conformados por moldagem por injeção [13].

Após a obtenção dos nanocompósitos, foram moldadas por injeção placas com dimensões 70 mm x 150 mm x 1,3 mm. Essas placas foram cortadas ao meio para obtenção de corpos de prova com dimensões 35 mm x 150 mm x 1,3 mm

utilizados no ensaio de EWF. Para injeção das placas, utilizou-se uma injetora Arburg com capacidade de fechamento de 80 toneladas.

### 3.2.2 Compósitos Polipropileno e Fibras de Vidro curtas

Os compósitos, o PP referência e o concentrado de PP/estabilizantes foram todos preparados por Bollini [14] em uma extrusora de dupla-rosca corrotacional, modelo ZSK-30 da Werner & Pfleiderer, obtendo o material em forma de grânulos (pellets) para posterior moldagem por injeção de corpos-de-prova para caracterização mecânica dos compósitos.

A tabela 3.2 abaixo mostra as formulações utilizadas com as devidas proporções em peso de cada componente[14].

Tabela 3.2: Composição das formulações de compósitos de PP/FV utilizadas[14].

<b>Formulações (% em peso total na matriz referência e no compósito)</b>			
Descrição	PP	FV	PP-g-MA
PP/FV968/PP-g-MA	70	30	0
	68,6	30	1,4
	66,5	30	3,5
	63	30	7
PP/FV983/PP-g-MA	70	30	0
	66,5	30	3,5
	63	30	7
	59,5	30	10,5
PP referência	100	0	0

Após a preparação de todas as misturas, corpos-de-prova retangulares foram moldados pelo processo de injeção para confecção de corpos de prova do tipo DDENT para o ensaio de EWF. A injetora utilizada foi uma Arburg com capacidade de fechamento de 30 toneladas.

### 3.2.3 Blendas nanoestruturadas SAN/PBT

As blendas foram preparadas por Costa [15] que utilizou uma extrusora de dupla rosca co-rotacional. Foram processadas blendas com 3, 5 e 10% em massa de PBT, para os dois tipos de PBT e os dois tipos de SAN. Utilizou-se duas rotações diferentes para as roscas, de 140 rpm e 200 rpm. Para as blendas preparadas a

partir do PBT325 e SAN358, também se estudou as concentrações de 20 e 30% em massa e ainda a blenda não compatibilizada com 10% de PBT, a 200 rpm.

As blendas finais obtidas a partir do processo de extrusão foram designadas de acordo com os componentes da blenda, concentração em massa do PBT na blenda e parâmetro de extrusão. Os componentes da blenda podem variar entre SAN378, SAN358, PBT315 e PBT325, que são representados pelo par de letras e número da seguinte maneira: SAN378 = S7; SAN358 = S5; PBT315 = P1 e PBT325 = P2. As concentrações mássicas do PBT na blenda podem variar entre 3 e 30%. E o parâmetro de extrusão, que representa diferentes taxas de cisalhamento, e a rotação da rosca utilizada, 140 ou 200rpm. Exemplificando: A blenda chamada de S7\_P1\_3\_140 foi obtida a partir da mistura do copolímero SAN378 com o concentrado MGE+PBT315, contendo 3% PBT na blenda e foi processada com a menor taxa de cisalhamento, ou seja, a 140rpm [15].

Após a extrusão e peletização das composições procedeu-se a moldagem por injeção em moldes de corpos de prova em formato de placas para os ensaios de EWF, utilizando-se uma injetora Arburg com capacidade de fechamento de 80 toneladas.

### **3.2.4 Simulação**

Para os nanocompósitos de blendas de HDPE/LLDPE e OMMT, além dos ensaios mecânicos, também foi realizada uma simulação utilizando método dos elementos finitos buscando relacionar os resultados obtidos com os ensaios físicos realizados.

O método dos elementos finitos (MEF) pode ser definido como um método matemático de discretização de um meio contínuo em elementos menores que mantém as propriedades do elemento original [102]. Esses novos elementos são descritos em equações diferenciais que a partir das condições de contorno impostas para o projeto são resolvidos por modelos matemáticos obtendo-se os resultados desejados. Como o MEF é uma solução baseada em métodos numéricos, é necessário estimar um determinado grau de precisão para a solução desejada, caso a precisão não seja atendida é possível refinar a solução numérica até alcançar a precisão desejada.

O método foi utilizado, na engenharia, em 1960 por Clough [103] em um problema envolvendo elasticidade plana. Originalmente o método foi implementado

no estudo de tensões em aeronaves. Após os estudos de Clough no início dos anos 60, o método dos elementos finitos começou a ser bastante utilizado em várias áreas da engenharia para a solução de diversos problemas, pois foi nessa época que o método começou a ser reconhecidamente eficaz.

Com o avanço da tecnologia e o desenvolvimento de novos programas e principalmente de hardwares mais potentes, o método dos elementos finitos teve uma grande evolução permitindo um melhor entendimento do comportamento de plasticidade de chapas metálicas e o surgimento de novos materiais. A partir daí o método tem sido muito utilizado em análise de tensões, deformações, vibração, condução de calor, problemas lineares e não-lineares.

O método dos elementos finitos é uma técnica de análise numérica que obtém soluções aproximadas para vários problemas de engenharia. O MEF considera a região (contínuo) de solução do problema formada por pequenos elementos interligados entre si. Essa região é então modelada por um conjunto de elementos discretos pré-definidos. Como os elementos podem ser colocados juntos em diferentes configurações é possível modelar geometrias bem complexas. Outro ponto importante é a flexibilidade da aplicação das cargas e das condições de contorno, podendo o projetista simular diferentes configurações. Tudo isso faz do método o mais utilizado para análises estruturais[103].

Como o MEF é uma solução baseada em métodos numéricos, é necessário estimar um determinado grau de precisão para a solução desejada, caso a precisão não seja atendida é possível refinar a solução numérica até alcançar a precisão desejada.

O MEF pode ser aplicado numa grande faixa de problemas de engenharia que envolvem valores de contorno, onde uma solução é procurada na região do corpo (domínio), enquanto nos contornos desta região os valores das variáveis dependentes (ou suas derivadas) são conhecidos.

Os problemas resolvidos pelo MEF podem ser classificados em [104]:

Problemas de equilíbrio – análise estática

Problemas de autovalor – análise dinâmica

Problemas de propagação – análise transiente.

O método de elementos finitos pode ser resumido essencialmente em 3 etapas: pré-processamento, solução e pós processamento [102,103].

Pré-processamento

Nesta etapa é construída a geometria que representará o componente a ser analisado. A partir daí determina-se todas as condições iniciais que serão utilizadas, os carregamentos, as hipóteses simplificadoras do modelo, o tipo de elemento utilizado para a análise, a geração da malha formada por esses elementos e a especificação das propriedades dos materiais.

Discretização do modelo: O modelo é subdividido em um número finito de elementos, conforme Figura 3.1, os quais podem ser triângulos, quadriláteros, tetraedros ou hexaedros, dependendo do problema a ser analisado. Cada elemento possui nós, que podem ser internos ou externos, isto é, estão localizados no interior do elemento ou nas arestas do mesmo. Como condição, assume-se que os elementos estão interligados entre si pelos nós localizados no contorno dos mesmos. A discretização do contínuo depende invariavelmente da habilidade e conhecimento do engenheiro.

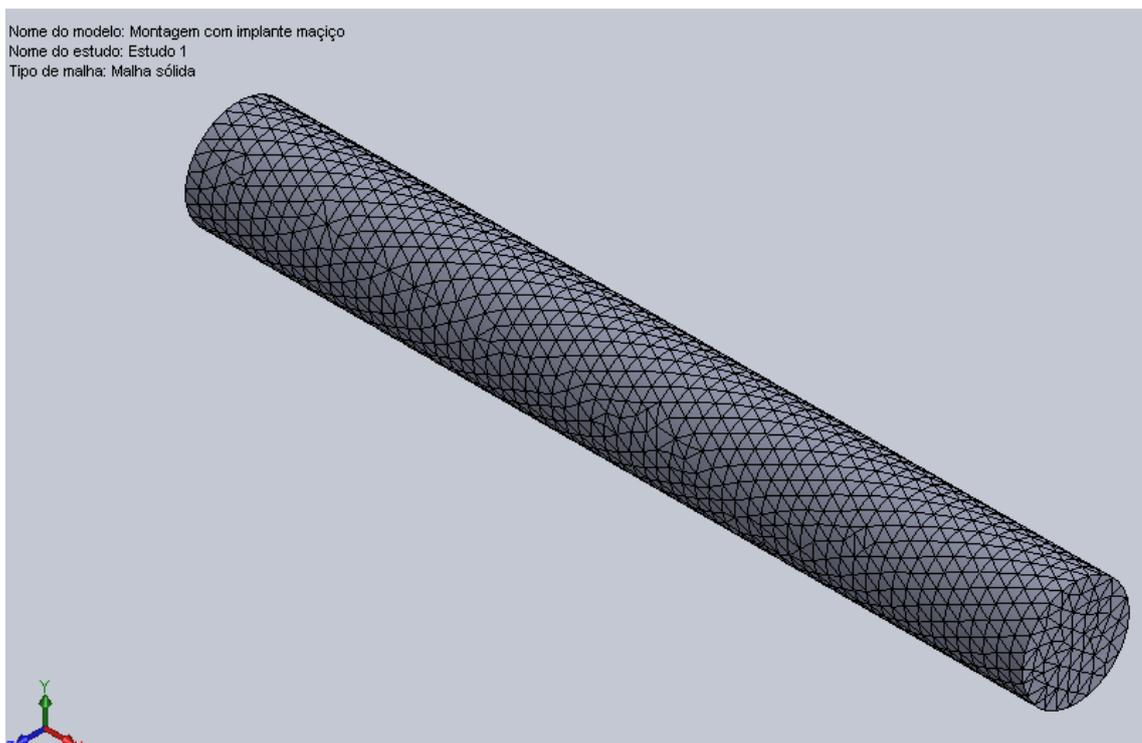


Figura 3.1: Modelo subdividido em elementos menores [Ilustração extraída do software SolidWorks].

Seleção das funções de interpolação: A partir da escolha do tipo de elemento na etapa anterior, existem funções de interpolação ou deslocamento associadas classicamente aceitas. Logo, não é preciso determiná-las para cada problema. As funções representam aproximadamente a distribuição exata ou real dos

deslocamentos. Normalmente, as funções de interpolação são da forma polinomial, unicamente pela conveniente simplicidade de manipulação matemática. Na seleção da função de interpolação, três fatores inter-relacionados são importantes na decisão: escolha do tipo e do grau da função (como dito anteriormente o tipo adotado é o polinomial, restando apenas escolher o grau de aproximação do mesmo), o tipo das variáveis de campo que descrevem o modelo (normalmente, os deslocamentos nos nós ou suas derivadas) e o modelo deve satisfazer os requisitos que garantam a aproximação do resultado numérico ao valor da solução correta.

Solução (Solver):

O modelo configurado no pré-processamento é utilizado para a solução do problema. Portanto, é muito importante a decisão das condições iniciais para o modelo já que a precisão das respostas depende basicamente disso. Quanto mais próximo do real forem as suposições acerca do modelo, mais próxima da realidade será a solução. Esta etapa subdivide-se em:

Obtenção da matriz de rigidez elementar: A partir das propriedades geométricas e do material do elemento pode-se obter a matriz de rigidez que é constituída pelos coeficientes das equações de equilíbrio dependentes das propriedades do material em questão. A rigidez relaciona os deslocamentos nodais às forças aplicadas nos nós. A relação de equilíbrio entre a matriz de rigidez  $[k]$ , o vetor força nodal  $\{F\}$  e o vetor deslocamento nodal  $\{u\}$  é expressa como um conjunto de equações algébricas lineares simultâneas, conforme a equação 3.1:

$$\{F\} = [k]\{u\} \quad (3.1)$$

De acordo com a função de interpolação determinada anteriormente, da geometria do elemento e das propriedades do material em questão é que se forma a matriz de rigidez para um elemento.

Montagem das equações algébricas para todo o domínio: Inclui a montagem da matriz de rigidez global para todo o modelo a partir das matrizes de rigidez locais e do vetor força global a partir dos vetores força locais. As interconexões nodais são a exigência para a análise de uma montagem. Os deslocamentos em um nó devem ser os mesmos para todos os elementos adjacentes que dividam esse nó entre si.

Soluções para os deslocamentos desconhecidos: Após a montagem das equações algébricas elas são resolvidas e determina-se os deslocamentos desconhecidos. Para problemas lineares isso é uma aplicação direta, mas para problemas não-lineares há um iteração nos passos, onde cada passo envolve a modificação da matriz de rigidez e/ou do vetor força.

Cálculo das deformações e tensões elementares a partir dos deslocamentos nodais: Em alguns casos os deslocamentos nodais são as variáveis de interesse do projeto e os resultados já terão sido obtidos. Em outros casos, as variáveis de interesse do projeto podem ser as tensões e deformações. Em geral, tensão e deformação são proporcionais às derivadas dos deslocamentos.

#### Pós-Processamento

É a última etapa do método. Depende somente das necessidades do engenheiro que está modelando o problema. As equações diferenciais resolvidas descrevem o fenômeno em estudo, podendo ser representado pelo deslocamento, deformação, gradiente de tensão de acordo com o critério de resistência adotado, etc. Essas etapas implementadas em softwares específicos permitem estimar a solução do problema proposto em um tempo curto. Atualmente os softwares apresentam também a solução gráfica, que facilita a análise do resultado.

Por apresentar grandes vantagens na aplicação do método, o seu uso tem se difundido cada dia mais. Pode-se citar algumas das principais vantagens, tais como:

- as propriedades do material em elementos adjacentes podem ser diferentes, isso permite a utilização do método em conjuntos de montagens e observar as respostas de diferentes nas regiões de contato;
- o método pode ser utilizado em geometrias complexas, não se limitando apenas a geometrias simples, sendo utilizado em modelos com contornos irregulares;
- os elementos podem possuir diferentes tamanhos em regiões específicas, refinando a análise em locais críticos e minimizando a análise em pontos de baixa sollicitação;
- o método permite utilização em condições de contorno descontínuas sem grandes problemas.

Diante disso, foi feita a simulação do comportamento do corpo de prova quando submetido à um ensaio de tração e comparado com o ensaio físico realizado. O software utilizado para a análise foi o SolidWorks (SolidWorks Corporation, EUA).

### **3.2.5 Caracterização Mecânica**

A caracterização mecânica dos sistemas estudados nesse trabalho foi realizada através de ensaios de tração uniaxial e resistência ao impacto.

#### **- Ensaio de Tração Uniaxial**

Corpos injetados no formato “gravata” das diferentes composições foram submetidas a ensaios de tração uniaxial em uma máquina universal de ensaios Instron modelo 5569, sendo utilizada uma célula de carga de 50kN, velocidade da travessa de 5 mm/min com a utilização de um extensômetro. O ensaio foi realizado de acordo ASTM D 638-10 [102].

#### **- Ensaio de Impacto em Corpos de Prova Entalhados Tipo Izod**

A resistência ao impacto foi medida em corpos de prova com entalhe utilizando um equipamento de impacto tipo pêndulo Ceast, modelo RESIL 25. Foram testados 10 corpos de prova de cada composição. Os corpos de prova foram obtidos por moldagem por injeção e foram entalhados em uma máquina de entalhe da Ceast, com profundidade de  $2,54 \pm 0,1$  mm, com velocidade de entalhe segundo a norma ASTM D 256-10 [103], verificando-se a profundidade do entalhe em um micrômetro apropriado.

### **3.2.6 Ensaio do Trabalho Essencial de Fratura (EWF)**

Para a obtenção das curvas de EWF, foram preparados de 25 a 35 CP's do tipo DDENT (Deeply Double Edge Notched Tensile), para cada formulação estudada.

Cada composição foi entalhada sempre em seis ou sete diferentes comprimentos de ligamento (l) nominais, sendo que a quantidade de CP's por comprimento de ligamento variou de 3 a 5, dependendo da quantidade de material disponível.

Todos os CP's foram fotografados após o entalhe e cada comprimento de ligamento foi medido através do software Image Pro Plus para uma maior precisão na obtenção das medidas e posteriormente nos resultados do ensaio de EWF. A calibração dos padrões de medida do software foi realizada com a utilização de escalas padronizadas.

Para o entalhe das amostras, uma entalhadeira, especialmente fabricada pela Precisa Indústria e Comércio de Peças Automotivas foi utilizada para a realização do entalhe em todos CP's. O equipamento é mostrado na figura 3.7 abaixo:



Figura 3.2 - Entalhadeira para usinagem de CPs de EWF do tipo DDENT.

A faca utilizada para obtenção dos entalhes foi especialmente desenvolvida para apresentar um entalhe mais fino na ponta, garantindo que a trinca se iniciaria nessa região altamente concentradora de tensões. Na figura 3.8 está ilustrado o projeto da lâmina utilizada:

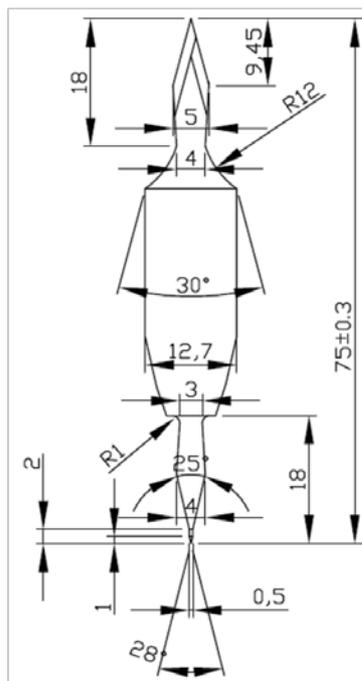


Figura 3.3 - Detalhe da faca utilizada para confecção dos entalhes em CPs de EWF do tipo DDENT. Dimensões em milímetros.

Essa etapa foi uma das grandes contribuições desta tese para o aprimoramento da aplicação da técnica de EWF no laboratório de polímeros do DEMa-UFSCar, já que anteriormente os entalhes eram realizados com a utilização de serras que, além de não garantirem a simetria dos entalhes, geravam uma enorme deformação plástica ao redor da extremidade do entalhe. Com o desenvolvimento da entalhadeira, passou a ser possível a obtenção de corpos de prova DENT com entalhes garantidamente simétricos. Além disso, foi permitido ao operador do equipamento um maior controle sobre a profundidade do entalhe, e as velocidades de corte e de avanço da ferramenta. Os trabalhos realizados anteriormente no laboratório de polímeros do DEMa, utilizaram fresas e serras para a confecção dos entalhes, onde não havia controle sobre variáveis que influenciam fortemente a qualidade do entalhe bem como a precisão obtida na escolha dos comprimentos de ligamento era mínima. Neste sentido, houve grande avanço na padronização da aplicação da técnica de EWF no laboratório de polímeros do DEMa, garantindo para trabalhos futuros o maior controle sobre algumas das variáveis da técnica e qualidade nos entalhes que são o principal fator de desvios encontrados pelos usuários da técnica. É importante ressaltar que para a usinagem dos CPs de EWF do tipo DDENT, um fator que requereu muita atenção foi a manutenção da simetria dos entalhes laterais, pois esse parâmetro tem enorme influência sobre o resultado

dos testes. A velocidade de travessa utilizada para todos os ensaios de EWF foi de 1 mm/min (com exceção das amostras de compósitos PP/FV, que também foram ensaiados a 6 mm/min), de modo a obter uma maior garantia de que taxas de deformação equivalentes estariam sendo usadas. O protocolo ESIS TC4 [105] afirma que, apesar deste parâmetro ser arbitrário, pois é muito dependente do tipo de material a ser ensaiado, recomenda-se uma velocidade de travessa máxima de 0,2 vezes o comprimento útil do CP (distância entre garras). Isso nos forneceria uma velocidade aproximada de 10 mm/min. No entanto como a diversidade de materiais estudados foi muito grande, escolheu-se uma velocidade de travessa de 1mm/min, quase dez vezes menor do que a sugerida pelo protocolo e também muito utilizada em outros estudos [2], de forma que materiais menos dúcteis pudessem sofrer deformação plástica antes do início da propagação da trinca, requisito essencial para uma eficaz aplicação do método de EWF.

Todos os ensaios de EWF foram realizados em uma máquina universal de ensaios Instron modelo 5569, sendo utilizada uma célula de carga de 50 kN. Utilizou-se velocidade de travessa de 1 mm/min para todas as amostras. Para os compósitos de Polipropileno/FV curtas também foi utilizada a velocidade de 6 mm/min.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir da aplicação da técnica de EWF nos quatro diferentes tipos de sistemas poliméricos analisados nesse trabalho, ou seja, os nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE e OMMT, os compósitos de Poliprolileno/Fibras de Vidro, as blendas nanoestruturadas de SAN/PBT e os compósitos de resina epoxídica/ Fibras de Carbono. Dessa forma, em primeiro lugar será realizada uma abordagem geral referente à metodologia utilizada. Posteriormente, será realizada uma avaliação específica para cada um dos materiais estudados.

### 4.1 Aplicação da técnica de Trabalho Essencial de Fratura (EWF)

O trabalho total de fratura,  $W_f$ , foi calculado a partir da integração das curvas força-deslocamento obtidas a partir dos ensaios de tração uniaxial realizados nos corpos de prova com entalhe duplo (DDENT), como mostrado na figura 4.1.

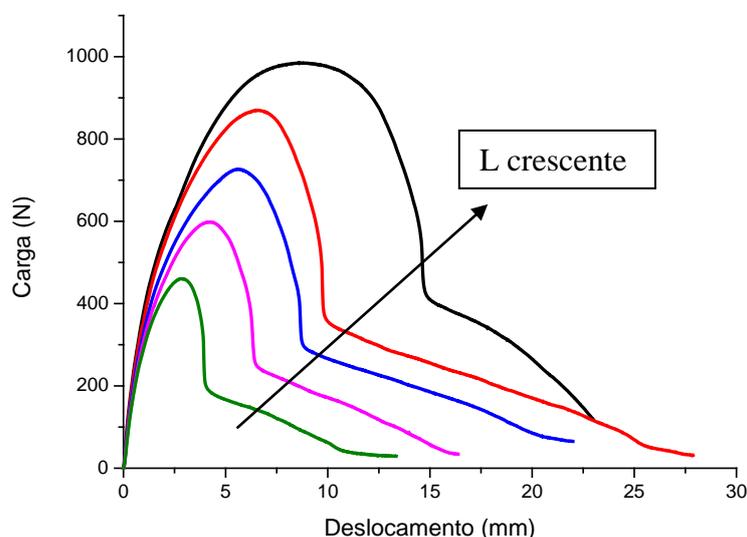


Figura 4.1 Curvas força-deslocamento obtidas a partir dos ensaios de tração uniaxial realizados a 1mm/min nos corpos de prova com entalhe duplo (DDENT) de uma das amostras de HDPE/LLDPE/OMMT

É possível, utilizando a equação 2.3 e a partir dos valores obtidos de  $W_f$  e utilizando as medidas de espessura,  $t$ , e comprimento de ligamento,  $l$ , calcular de  $w_f$  (trabalho total de fratura específico). De acordo com a equação 2.3 e como exibido na figura 4.2, foi realizada, para cada amostra, a regressão linear de  $w_f$  em função

do comprimento de ligamento ( $l$ ) para obtenção do trabalho essencial de fratura específico,  $w_e$ , e o parâmetro  $\beta w_p$ , correspondentes ao coeficiente linear e ao coeficiente angular da equação, respectivamente. Além disso, também foi calculado o coeficiente de determinação,  $R^2$ , que quantifica e qualifica o ajuste da regressão linear aos pontos. A Figura 4.2 demonstra a obtenção da regressão linear, bem ajustada aos pontos ( $R^2=98\%$ ), para a amostra de nanocompósito da blenda HDPE/LLDPE e OMMT, (HMA+O)H+L(2,5), sendo que  $w_e=16,6 \text{ kJ/m}^2$  e o parâmetro  $\beta w_p=13,5 \text{ MJ/m}^3$ .

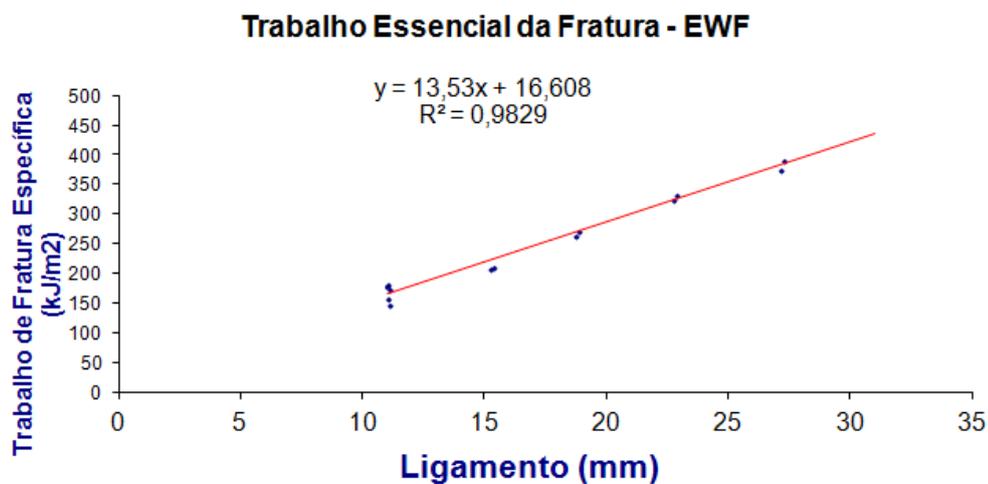


Figura 4.2 Regressão linear de  $w_f$  em função do comprimento de ligamento

Para cada amostra foram ensaiados aproximadamente 30 corpos de prova, buscando um universo amostral representativo para a análise de regressão linear. Para reduzir os desvios inerentes ao procedimento de ensaio de EWF e à própria obtenção das amostras, foram utilizados alguns critérios para a exclusão de resultados incoerentes de  $w_f$ .

Inicialmente foi utilizado o critério das tensões máximas para garantir que os ensaios de EWF ocorressem no estado plano de tensão, mesmo para comprimentos de ligamento menores. Como método prático [2,12] foi calculada a tensão média de todos os corpos de prova,  $\sigma_m$ , e todos aqueles que apresentaram tensão de escoamento (tensão máxima),  $\sigma_e$ , maior que  $1,1 \sigma_m$  ou menor que  $0,9 \sigma_m$  foram desconsiderados na análise de EWF. A seguir na figura 4.3, um exemplo de aplicação do teste de validação por tensão da amostra (HMA+O)H+L(2,5).

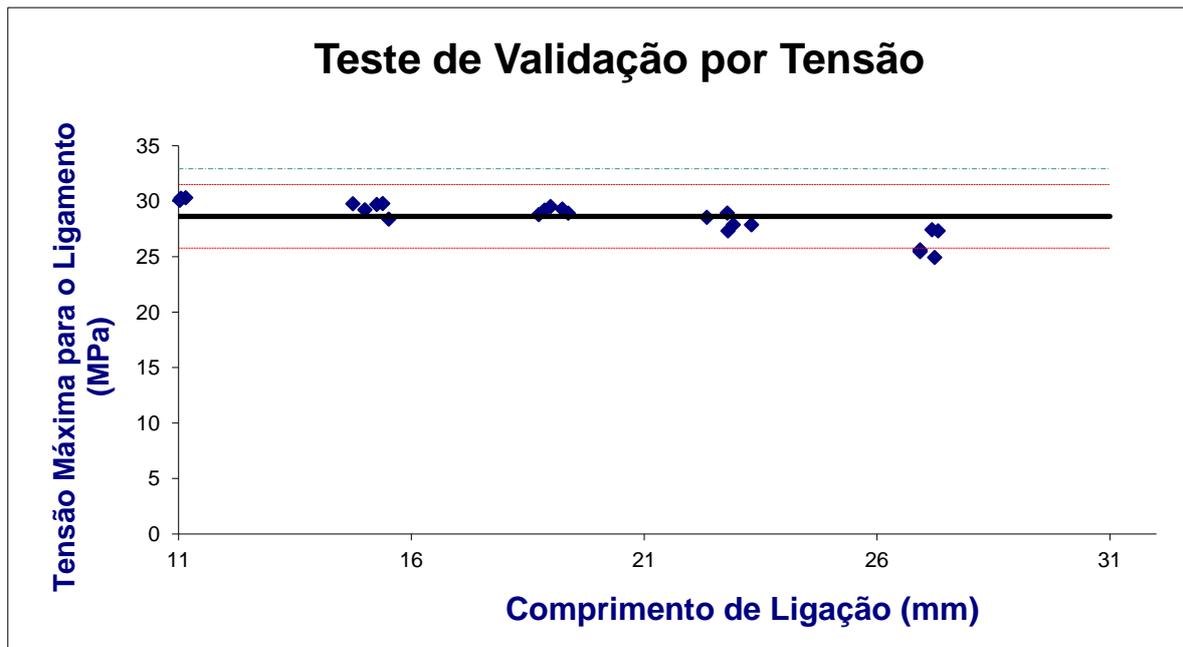


Figura 4.3 Exemplo de aplicação do método das tensões máximas para exclusão de pontos.

O segundo critério foi a análise das curvas de força-deslocamento para a inclusão ou exclusão dos corpos de prova na análise de EWF. Como já mencionado anteriormente [1-12] a auto-similaridade entre as curvas é uma das condições básicas para validade dos resultados de EWF. Assim, as amostras que apresentaram escoamento na região do ligamento antes da propagação da trinca apresentam curvas de força-deslocamento com formato típico esperado para amostras de comportamento dúctil, como mostrado pela amostra (HMA+O)H+L(2,5) na figura 4.4. Todas as curvas carga x deslocamento das amostras de nanocompósitos de blendas HDPE/LLDP e OMMT estão exibidas no apêndice A. Este critério não foi utilizado de forma rigorosa para as amostras de SAN/PBT e os compósitos de fibra de carbono e de fibra de vidro, pois não apresentaram escoamento na região do ligamento já que romperam de forma frágil. Para essas amostras foi avaliada a auto-similaridade entre as curvas, porém não foram excluídas curvas que não apresentaram o formato típico, que só ocorre em amostras que escoam na região do ligamento antes da propagação da trinca. Dessa forma os dados válidos foram avaliados calculando-se o Trabalho Total de Iniciação de Fratura de iniciação ( $W_{ini}$ ), como já realizado em diversos trabalhos anteriormente [2,65]. Para isso, obtêm-se os valores de  $W_{ini}$  através da integração das curvas até o ponto de carga máxima. Como  $W_{ini}$  também deve ser proporcional ao comprimento de ligamento ( $l$ ), é possível calcular, através da regressão linear dos pontos da curva

de trabalho total de iniciação de fratura específico ( $w_{ini}$ ) versus comprimento de ligamento, o valor do Trabalho essencial de iniciação de trinca ( $w_{e ini}$ ).

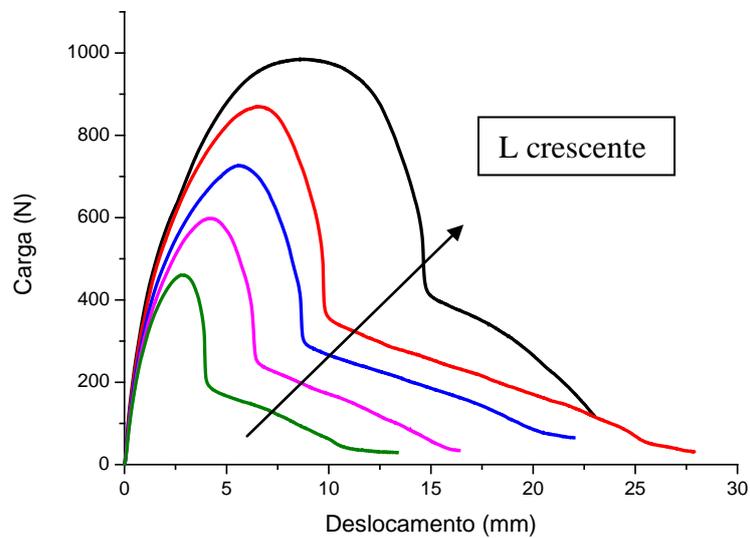


Figura 4.4 - Curvas carga x deslocamento para diferentes comprimentos de ligamento.

O último critério utilizado para a análise de regressão linear foi determinar o intervalo de confiança, com 95% de certeza, para os pontos que passaram nos critérios de tensão máxima e análise de auto-similaridade das curvas força-deslocamento. Para isso, a ferramenta aplicada foi o software estatístico Minitab (Minitab versão 16, Minitab Inc.) [12]. A figura 4.5 exemplifica o tratamento estatístico para a amostra (HMA+O)H+L(2,5).

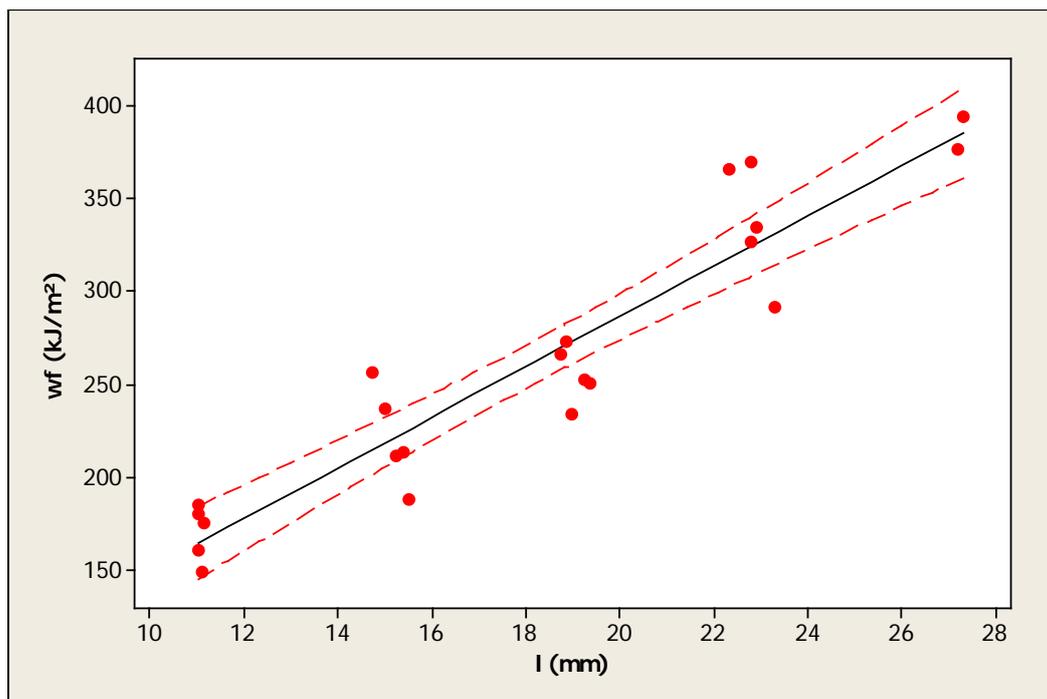


Figura 4.5 – Regressão Linear dos resultados com intervalo de confiança de 95% de certeza.

As duas bandas adjacentes à regressão linear, representada pela linha contínua e delimitadas pelas linhas tracejadas, representam o intervalo de confiança com 95% de certeza. Todos os pontos fora desse intervalo foram desconsiderados em uma segunda análise de regressão linear. As análises de intervalo de confiança e de regressão linear para as demais amostras são apresentadas no apêndice B.

As análises de regressão linear apresentaram ajustes aos pontos, calculados pelo  $R^2$ , melhores para amostras que apresentaram modo de fratura dúctil. Nas amostras em que houve fratura frágil os valores de  $R^2$  foram menores e a variabilidade pode ser inerente ao próprio modo de falha. É esperado que para amostras com modo de fratura puramente frágil,  $w_e$ , seja independente do comprimento do ligamento ( $l$ ). Portanto é razoável sugerir que amostras que apresentem modo de fratura misto, mas essencialmente frágil, reflitam em baixa correlação entre  $w_e$  e o comprimento do ligamento.

Os resultados de trabalho essencial de fratura específico,  $w_e$ , e o parâmetro  $\beta w_p$  para todas as amostras serão mostrados nos tópicos seguintes.

## 4.2 Nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE e OMMT

As amostras de nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE e OMMT atenderam a todos os requisitos necessários para a eficácia da aplicação da técnica de EWF.

Foi possível observar a ocorrência de total deformação plástica da região do ligamento, antes do início da propagação da trinca. Após o ensaio dos corpos de prova, foi realizada a análise visual da geometria da zona de deformação plástica, externa a zona de propagação da trinca. Constatou-se que, em comparação com as geometrias exibidas na figura 2.4, a geometria que mais se assemelha à observada é a circular, e dessa forma o valor de  $\beta$  para essas amostras foi de 0,79.

Na figura 4.6 podemos observar a similaridade entre as curvas das amostras (HMA+O)H+L(2,5) e (HMA+O)H+L(5,0) para diferentes comprimentos de ligamento.

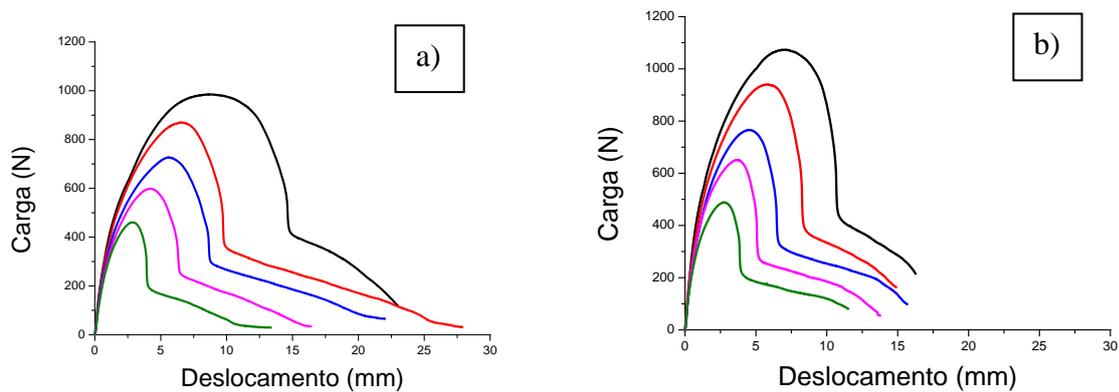


Figura 4.6 Curvas Carga x Deslocamento das amostras a) (HMA+O)H+L(2,5) e, b) (HMA+O)H+L(5,0) para diferentes comprimentos de ligamento.

A figura 4.7 a seguir mostra a regressão linear dos dados após tratamento estatístico das amostras (HMA+O)H+L para os três diferentes teores de nanoargila. As regressões lineares de todas as amostras estão exibidas no Apêndice A.

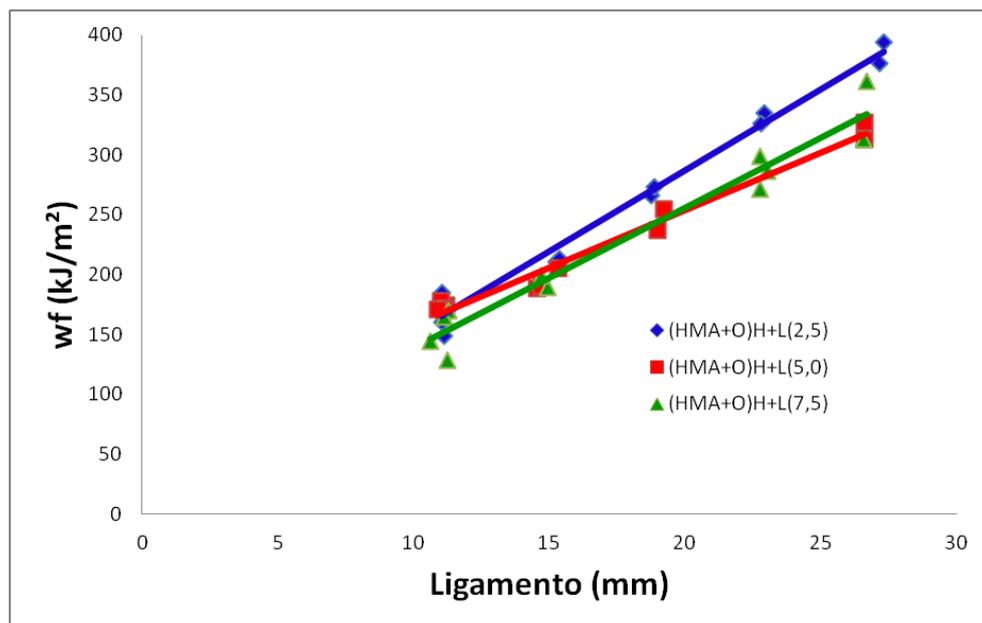


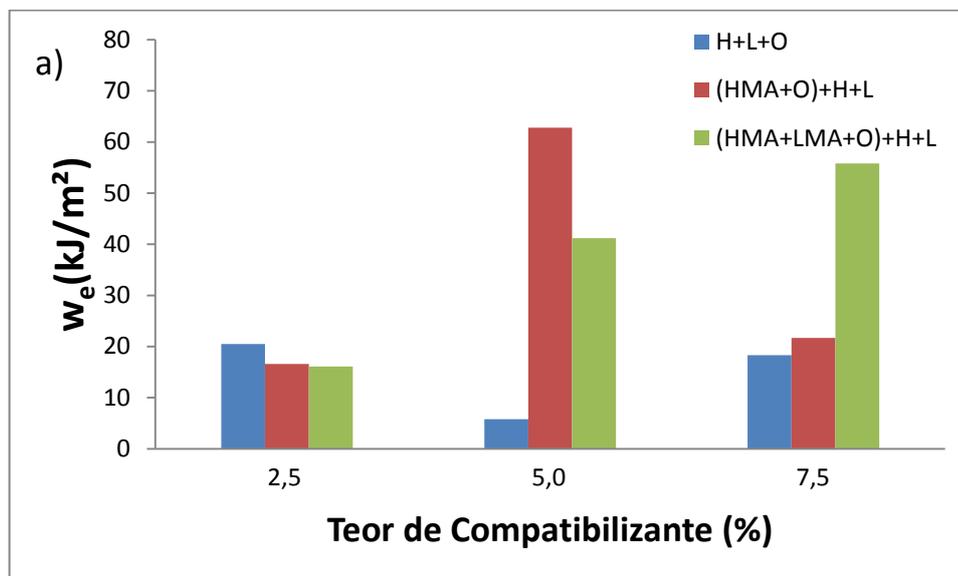
Figura 4.7 – Regressões lineares da composição (HMA+O)H+L para os três teores de nanoargila utilizados.

Na tabela 4.1 é exibido um resumo dos resultados obtidos nos ensaios de EWF das amostras de nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE e OMMT.

Tabela 4.1 resumo dos resultados obtidos nos ensaios de EWF das amostras de nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE e OMMT

Amostras	$w_e$ (kJ/m <sup>2</sup> )	$\beta w_p$ (MJ/m <sup>3</sup> )	R <sup>2</sup>
H+L+O (2,5)	20,5	9,4	96,5
H+L+O (5,0)	5,8	11,8	97,6
H+L+O (7,5)	18,3	8,2	99,1
(HMA+O)H+L(2,5)	16,6	13,5	98,3
(HMA+O)H+L(5,0)	62,8	9,5	97,9
(HMA+O)H+L(7,5)	21,7	11,7	95,8
(HMA+LMA+O)H+L(2,5)	16,1	13,8	97,7
(HMA+LMA+O)H+L(5,0)	41,2	9,9	98,0
(HMA+LMA+O)H+L(7,5)	55,8	5,2	99,0

Para todas as amostras foram obtidos valores de R<sup>2</sup> superiores a 95%. Os valores encontrados para  $w_e$  e  $\beta w_p$ , estão de acordo com os encontrados na literatura para os polímeros puros [2,65], ou seja, LLDPE e HDPE. No entanto, as amostras apresentaram comportamentos distintos ao correlacionar-se os resultados de EWF ( $w_e$  e  $\beta w_p$ ) em função do aumento dos teores de nanoargila, como mostram as figuras a seguir.



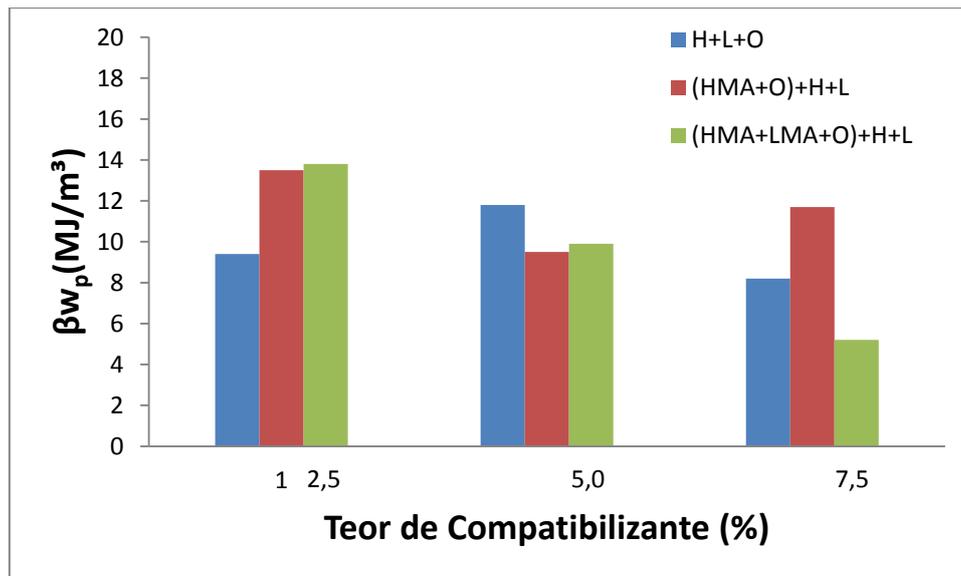


Figura 4.8 - Correlação entre o teor de nanoargila das amostras e a)  $w_e$ , e b)  $\beta w_p$

Pela análise das figuras acima, é possível observar que as amostras com teor de nanoargila de 2,5% apresentaram valores bastante similares de  $w_e$ . Porém com o aumento dos teores (5,0 e 7,5%), as amostras de nanocompósitos que possuíam em sua composição a presença de compatibilizante (seja apenas HMA ou a mistura de HMA+LMA), apresentaram valores maiores de  $w_e$ , possivelmente devido a melhor distribuição da nanocarga na matriz e maior interação carga-matriz que permite uma maior transferência de tensões. Portanto é possível associar o comportamento de fratura à influência simultânea das diversas variáveis estruturais no comportamento de fratura dos nanocompósitos. Conforme já reportado [2,54,55,65], a análise da tenacidade à fratura em função apenas dos teores de nanoargila utilizados é muito superficial, pois fatores como área superficial das partículas, distribuição da nanocarga e interação carga-matriz influenciam enormemente a intensidade de energia absorvida durante a fratura presente nos nanocompósitos.

Já a análise do fator  $\beta w_p$  demonstra que as amostras em estudo são muito similares entre si no que diz respeito à quantidade de energia absorvida através da deformação plástica volumétrica que ocorre ao redor da extremidade do entalhe, já que todas as amostras ensaiadas apresentaram valores muito similares de  $\beta w_p$ .

Uma análise importante ocorre quando compara-se os parâmetros de EWF com outra propriedade muito importante quando se trata do assunto Tenacidade, que é a Resistência ao Impacto. A figura 4.9 mostra a correlação entre a resistência ao Impacto das amostras, obtida por Passador, e o teor de nanoargila.

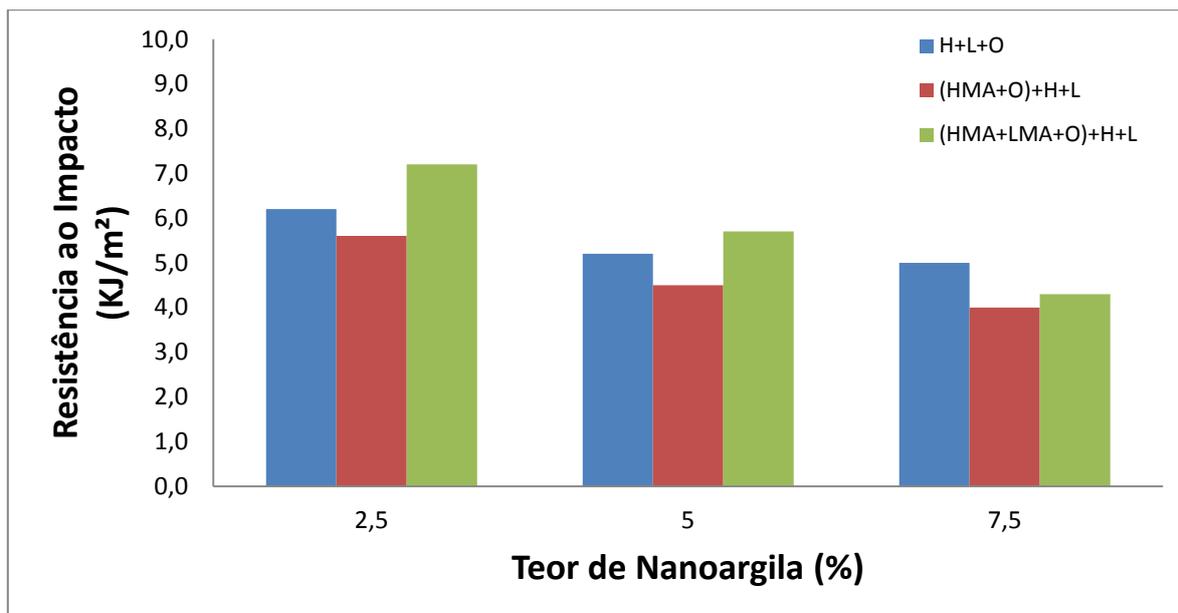


Figura 4.9 - Correlação entre a resistência ao impacto das amostras e os diferentes teores de nanoargila utilizados

Após avaliação das correlações acima, nota-se que independentemente do tipo de compatibilizante utilizado, a resistência ao impacto decresce com o aumento do teor de argila. Esse comportamento é bem diferente do encontrado quando relaciona-se  $w_e$  com o teor de nanoargila (figura 4.8 a), que, em alguns casos mostra um aumento de  $w_e$  com o aumento do teor de argila, principalmente para as amostras compatibilizadas. Esse fato pode ser explicado provavelmente por uma combinação de diversos fatores. O primeiro deles é a grande diferença entre o tipo de solicitação e as taxas de deformação aplicadas, sendo que no ensaio de impacto são aplicadas altas taxas de deformação, através do impacto de um pêndulo num corpo de prova engastado e com entalhe único. No ensaio de EWF foram aplicadas baixas taxas de deformação, visando permitir que as amostras apresentem deformação plástica completa na região do ligamento, antes do início da propagação da trinca, além disso, os corpos de prova possuíam entalhe duplo e foram submetidos à tração uniaxial. Outro fator que possivelmente colaborou para os resultados encontrados foi a morfologia das amostras. Passador [13] observou que a adição de agentes compatibilizantes (HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA), em especial a mistura dos dois (HDPE-g-MA + LLDPE-g-MA), gerou melhor interface entre a fase dispersa e a matriz polimérica contribuindo para o aumento da rigidez, módulo elástico e módulo de flexão dos nanocompósitos. Nesse trabalho verificou-se que a absorção de energia durante a fratura ocorre de diferentes formas e intensidades

nos nanocompósitos estudados. Um exemplo disso, é que amostras compatibilizadas apresentaram maiores valores de  $w_e$ , que pode ser um indicativo de que quanto maior a adesão interfacial, maior é a energia necessária para a propagação de uma trinca a baixas taxas de deformação, fenômenos este que não ocorre para altas taxas de deformação, onde as partículas de nanoargila mais atuam como concentradores de tensão facilitando a propagação das trincas, que como um impedimento à progressão das mesmas.

De certo modo, algumas das considerações realizadas anteriormente demonstram que medidas de RI realizadas por testes convencionais, apesar de serem uma ótima opção quando se necessita de medidas práticas e rápidas, não são as mais adequadas para o estudo do comportamento de fratura de materiais poliméricos pois não são sensíveis o suficiente para separar as energias absorvidas pelos diferentes mecanismos de absorção de energia atuantes em morfologias complexas como as em estudo.

#### **4.2.1 Simulação**

Devido ao fato de que as amostras de nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE e OMMT apresentarem um comportamento ideal para a aplicação do método de EWF, apenas para essas amostras foi aplicado um método de simulação computacional, visando entender e prever o desempenho desses materiais durante o ensaio de EWF. Para a representação do corpo de prova utilizado para a simulação, foi utilizado um modelo com as dimensões 35 x 150 x 1,3 mm, com comprimento de ligamento, de 15 mm, idêntico aos corpos de prova utilizados nos ensaios de EWF, conforme ilustra a figura 4.11.

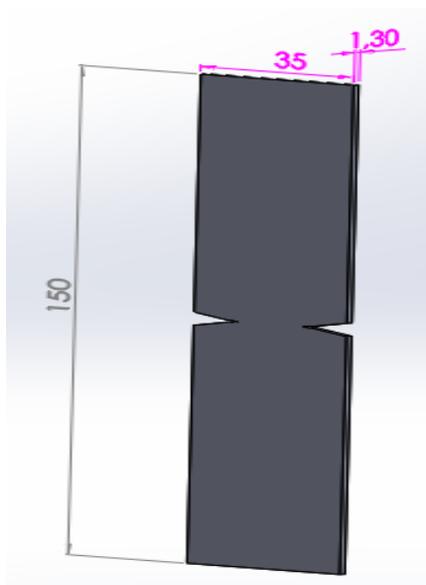


Figura 4.10– Dimensões do corpo de prova (em mm).

É importante determinar o tipo de análise que será realizada antes de definir os demais parâmetros do modelo. Existem inúmeras possibilidades de análises a serem realizadas, entre elas, análise estática, análise térmica, análise dinâmica, análise não linear e etc.

De acordo com ALVES FILHO [108], o fator responsável pela hipótese do comportamento linear da estrutura é a garantia de que a sua rigidez sempre se mantém inalterada durante todo o processo de carregamento dela, independente do deslocamento. Portanto, um problema é não linear quando a rigidez da estrutura depende dos deslocamentos. Para o comportamento das amostras de nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE e OMMT onde a rigidez da estrutura varia com os deslocamentos, deve-se optar pela análise não-linear.

Para a determinação das propriedades mecânicas do material, a blenda foi simplificada como sendo um HDPE, onde foram utilizadas as características para o material conforme a Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Propriedades de um HDPE utilizadas na simulação (extraído do Software Solid Works).

Propriedade	Valor	Unidades
Módulo elástico	1070000000	N/m <sup>2</sup>
Coefficiente de Poisson	0.4101	N/A
Módulo de cisalhamento	377200000	N/m <sup>2</sup>
Densidade	952	kg/m <sup>3</sup>
Resistência à tração	22100000	N/m <sup>2</sup>
Resistência à compressão em X		N/m <sup>2</sup>
Limite de escoamento		N/m <sup>2</sup>
Coefficiente de expansão térmica em X		/K
Condutividade térmica	0.461	W/(m·K)
Calor específico	1796	J/(kg·K)

Para reproduzir o ensaio de tração, o modelo foi considerado fixo em uma extremidade (verde) e a carga aplicada na outra extremidade (roxo), conforme observa-se na figura 4.11.

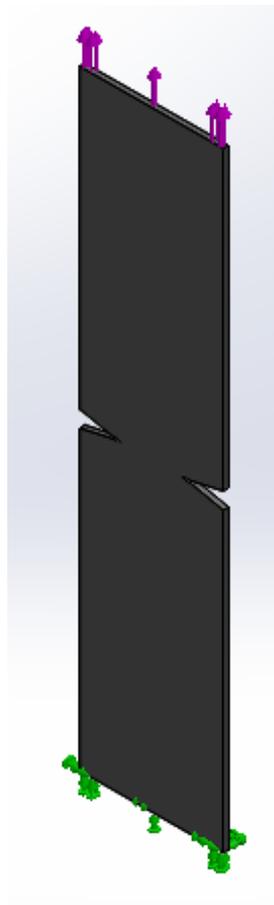


Figura 4.11 - Condições iniciais para o modelo

A carga utilizada para aplicação no modelo foi a carga máxima observada no ensaio de tração, sendo utilizado o valor de 600 N, obtido a partir dos testes físicos realizados nos corpos de prova da amostra (HMA+O)H+L.

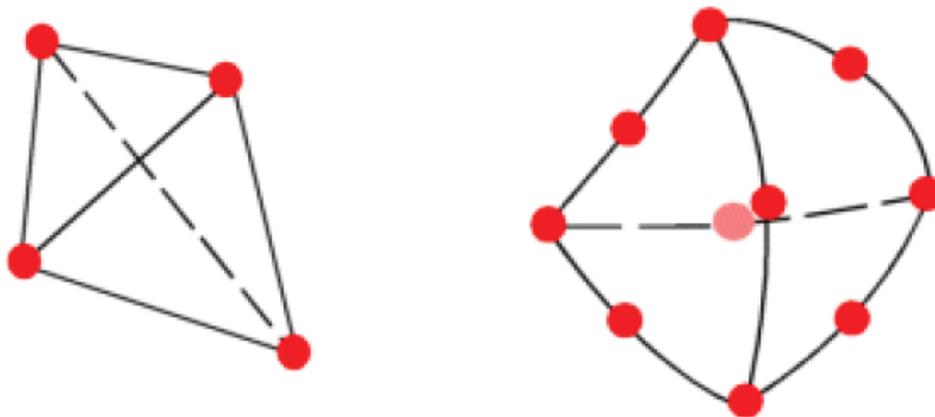
Ainda na etapa de pré-processamento, precisa-se definir o tipo de elemento que será utilizado. Na geração da malha de uma peça ou montagem com elementos sólidos, o software gera um dos tipos de elemento a seguir com base nas opções de malha ativa para o estudo:

- Malha com qualidade de rascunho: O gerador automático de malhas gera elementos tetraédricos sólidos lineares.

- Malha de alta qualidade: O gerador automático de malhas gera elementos tetraédricos sólidos parabólicos.

Elementos lineares também são chamados de elementos de primeira ordem ou ordem inferior. Elementos parabólicos também são chamados de elementos de segunda ordem ou ordem superior.

Um elemento tetraédrico linear é definido por quatro nós de canto conectados por seis arestas retas. Um elemento tetraédrico parabólico é definido por quatro nós de canto, seis nós intermediários e seis arestas. A figura 4.12 a seguir mostra desenhos esquemáticos de elementos tetraédricos sólidos lineares e parabólicos.



Elemento sólido linear

Elemento sólido parabólico

Figura 4.12 – Tipos de elementos disponíveis para o modelo[102]

Em geral, para a mesma densidade de malha (número de elementos), os elementos parabólicos dão melhores resultados do que elementos lineares porque:

- 1) eles representam arestas curvadas mais adequadamente, e
- 2) eles produzem melhores aproximações matemáticas.

No entanto, elementos parabólicos necessitam de mais recursos computacionais do que elementos lineares. Como o modelo e o estudo são relativamente simples, e os computadores atualmente possuem grande

processabilidade, o elemento pouco influencia no tempo de execução do estudo. Portanto, foi utilizado o elemento tetraédrico sólido parabólico, visando obter resultados mais próximos da realidade.

Após as definições acima, foi gerada a malha conforme figura 4.13. Para o modelo obtido, foi feito um controle da malha na região de maior concentração de tensão para obter melhores aproximações naquela região, conforme pode ser observado na figura 4.14.



Figura 4.13 - Malha aplicada ao modelo

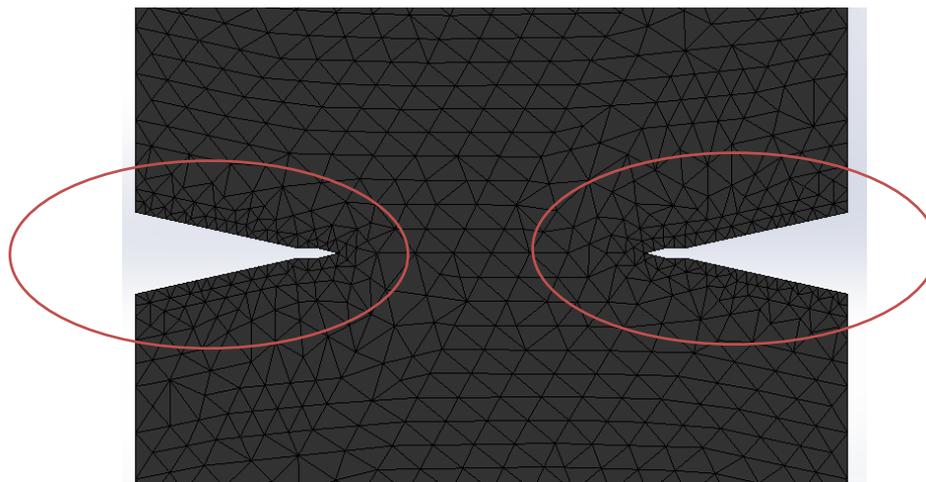


Figura 4.14 Detalhe do controle de malha aplicado

Na tabela 4.3, são apresentados todos detalhes da malha criada como: o número de elementos total do modelo, o número de nós e o tamanho máximo de cada elemento.

Tabela 4.3 Características da malha criada (extraída do software Solid Works)

Nome do estudo	Estudo 1 (-Valor predeterminado-)
Tipo de malha	Malha sólida
Gerador de malhas usado	Malha com base em curvatura
Pontos Jacobianos	4 pontos
Controle de malha	Definido
Tamanho máximo do elemento	1.64796 mm
Tamanho mínimo do elemento	1.64796 mm
Qualidade da malha	Alta
Total de nós	39920
Total de elementos	20510
Proporção máxima	5.9732
Porcentagem de elementos com Proporção < 3	99.1
Porcentagem de elementos com Proporção > 10	0
% de elementos distorcidos (Jacobiana)	0
Tempo para conclusão da malha (hh:mm:ss)	00:00:03
Nome do computador	☐(€)

Após toda a modelagem foi efetuada a solução do modelo.

A seguir são apresentados os resultados obtidos e as considerações realizadas.

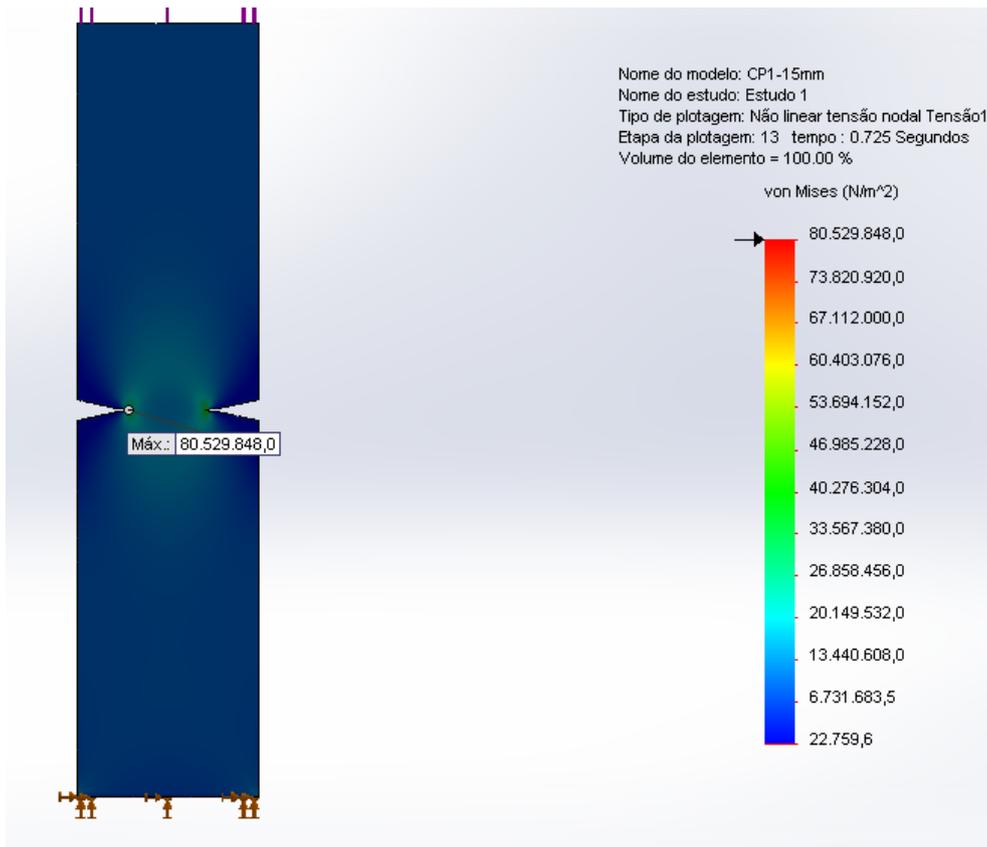


Figura 4.15 - Resultado obtido para tensão

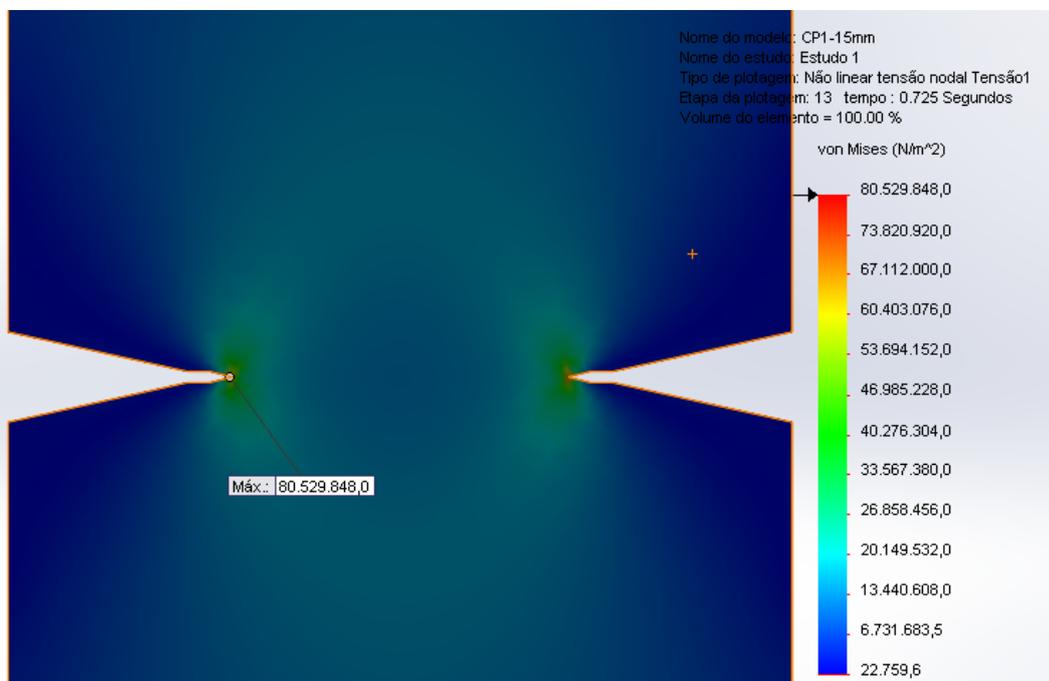


Figura 4.16 - Aproximação da região de concentração de tensão

Na ponta do entalhe, conforme figuras 4.15 e 4.16, fica localizada a região de maior concentração de tensão. Nesse ponto, a tensão que o modelo sofre é da ordem de 80 MPa. Analisando o material proposto no início dessa simulação, que possui tensão de escoamento de 20 MPa, obtido a partir de ensaios de tração

preliminares, pode-se supor que a trinca inicia-se nesse ponto (como a peça é simétrica, toda análise serve para a região oposta). Com isso, é possível comprovar que a geometria de entalhe escolhida é adequada para realização do ensaio de EWF, pois concentra a tensão e atua como uma pré-trinca de tamanho controlável e conhecido.

Quando alterada a forma de visualizar a concentração, conforme figura 4.17, é possível visualizar a geometria da região onde ocorre a deformação plástica (15 MPa até 20 MPa) precedente ao início da trinca.

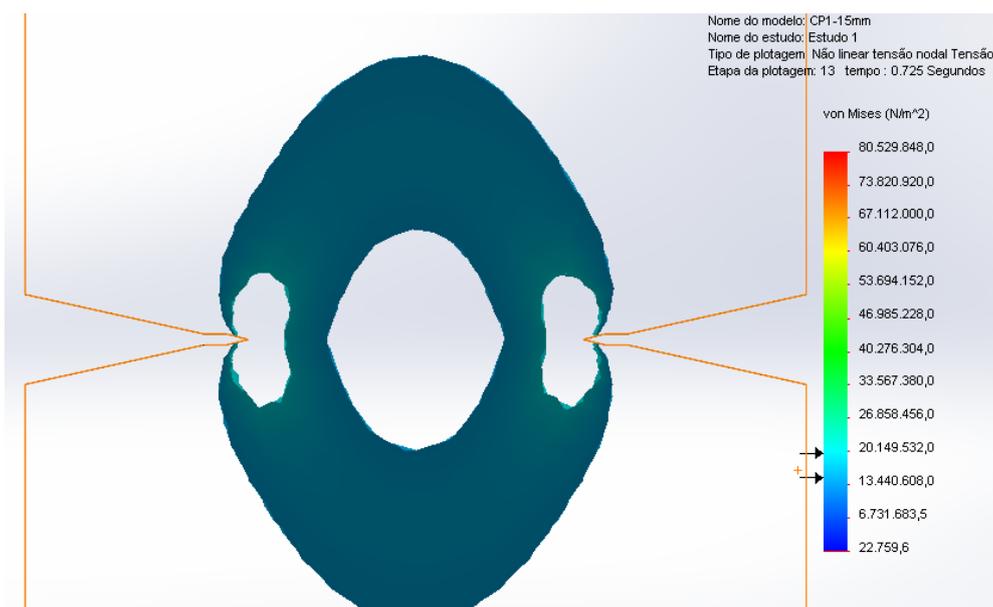


Figura 4.17 – Região de deformação plástica

Os resultados obtidos com a simulação são muito interessantes, pois apontam para um comportamento muito similar ao que ocorre na prática. As extremidades dos entalhes/trincas atuam como pontos concentradores de tensão e indicam onde a fratura deve ocorrer. Da mesma forma, é possível observar que no momento em que as extremidades dos entalhes alcançam uma tensão crítica, a região entre os entalhes se encontra deformada plasticamente e num formato muito similar ao encontrado na prática [2,17]. Inclusive sendo possível o cálculo aproximado, conforme exibido na figura 2.4, do fator  $\beta$ , que seria de 0,79, mesmo valor encontrado após observação da geometria da região de deformação plástica durante o ensaio de EWF.

Apesar de nesse trabalho ainda não ser possível simular a propagação da trinca em si, a previsão do estado de tensão do corpo de prova no instante anterior

ao início da propagação da trinca pode contribuir muito para um melhor entendimento de futuras aplicações do método de EWF.

### 4.3 Compósitos de Polipropileno e Fibras de vidro

Para os compósitos de Polipropileno/Fibras de vidro curtas com e sem compatibilizante, gentilmente cedidos pelos pesquisadores Guilherme Bollini e José Alexandrino Sousa [14], a aplicação da técnica de EWF também foi válida, já que foi possível observar similaridade entre as curvas como mostra a figura 4.18. As formulações ensaiadas também apresentaram um mínimo de escoamento da região do ligamento antes do início da propagação da trinca, pois o restante do escoamento nessa região ocorreu simultaneamente à propagação da trinca, fato este que não inviabiliza a aplicação da técnica de EWF. Entretanto, o PP homopolímero isotático utilizado como matriz apresentou comportamento frágil nos ensaios de Resistência ao impacto Izod e EWF, principalmente devido à sua alta sensibilidade à presença de entalhes e, portanto, não se adequou às premissas básicas de aplicação da técnica de EWF.

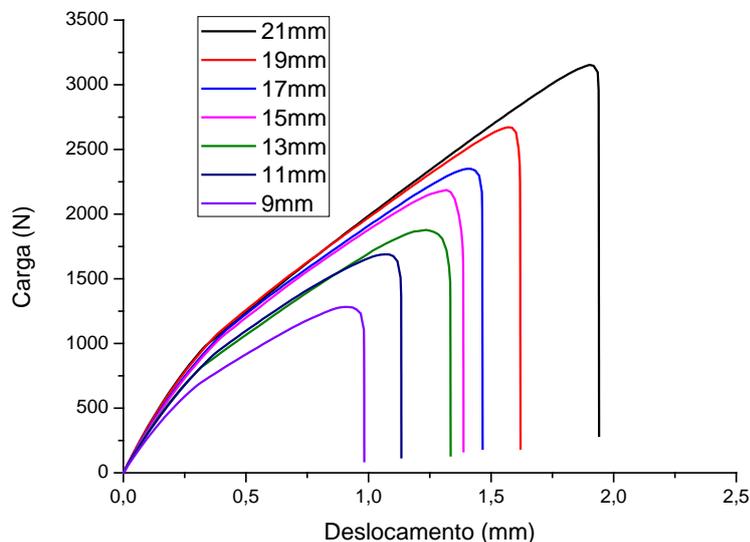


Figura 4.18 - Curvas Carga x deslocamento de uma das amostra PP/FV.

Em sua Dissertação de mestrado, Guilherme Bollini [14], comparou os resultados de EWF de diferentes formulações de compósitos de Polipropileno com Fibra de Vidro. Além disso, contribuiu para o aperfeiçoamento da técnica de EWF ao comparar os resultados obtidos para corpos de prova com duas espessuras

diversas: 3,2 e 1,6 mm. Na tabela a 4.4 está apresentado um resumo dos resultados obtidos por Bollini .

Tabela 4.4 Dados  $w_e$ ,  $\beta \cdot w_p$  e  $R^2$  para os compósitos estudados para as duas espessuras de CPs[14].

FORMULAÇÃO	CP 3,2 mm espessura			CP 1,6 mm espessura		
	$w_e$ (kJ/m <sup>2</sup> )	$\beta \cdot w_p$ (MJ/m <sup>3</sup> )	$R^2$ (%)	$w_e$ (kJ/m <sup>2</sup> )	$\beta \cdot w_p$ (MJ/m <sup>3</sup> )	$R^2$ (%)
PP/30FV968/0PP-g-MA	3,0	1,3	99,0	10,4	1,0	89,4
PP/30FV968/1,4PP-g-MA	12,4	2,0	99,3	7,0	1,9	98,0
PP/30FV968/3,5PP-g-MA	17,0	1,7	98,4	2,4	1,5	98,7
PP/30FV968/7PP-g-MA	13,7	1,8	95,4	2,7	1,5	98,7
PP/30FV983/0PP-g-MA	5,4	1,6	94,8	15,0	1,8	93,5
PP/30FV983/1,4PP-g-MA	6,8	2,1	97,6	1,9	1,1	98,2
PP/30FV983/3,5PP-g-MA	15,5	1,6	96,1	3,9	1,4	99,3
PP/30FV983/7PP-g-MA	7,5	2,4	98,1	6,9	1,5	98,6

Bollini demonstrou também que a maior contribuição ao processo de dissipação de energia deformacional nos compósitos de PP/30FV é atribuída ao trabalho essencial de fratura específico ( $w_e$ ), associado aos mecanismos de desacoplamento e arrancamento das fibras e de deformação da interface/interfase fibra-polímero. O efeito concentrador de tensão das extremidades das fibras de vidro de alto módulo em altas concentrações, que confere uma pequena distância entre as fibras, imobiliza a matriz polimérica e impede a atuação dos tradicionais mecanismos de microdeformação da matriz associados ao trabalho não-essencial de fratura específico ( $w_p$ ).

Pela análise de corpos de prova de diferentes espessuras, percebeu que a microestrutura de “casca-miolo” de orientação das fibras de reforço nos compósitos tem grande influência sobre as propriedades medidas pela técnica de EWF. Esta microestrutura, desenvolvida no corpo de prova mais espesso (3,2 mm de espessura), com a maior parte das fibras orientadas paralelamente ao plano de fratura do corpo de prova, faz com que o principal mecanismo de dissipação de energia deformacional resulte da deformação da camada interfacial de PP-co-

siloxano quando da sua boa adesão na interface com a matriz polimérica. Isto acontece nos teores ótimos de compatibilizante para os dois tipos de compósitos. Portanto, os valores de  $w_e$  apresentam uma máxima nos teores ótimos e posterior adição de compatibilizante contribui para a queda de  $w_e$ , devido à redução na adesão da interfase de PP-co-siloxano com a matriz, causada pela alta segregação de moléculas de PP-g-MA não interagidas com o agente de acoplamento da FV. Para os corpos de prova de menor espessuras (1,64 mm), a maior parte das fibras da região da casca está orientada perpendicularmente ao plano de propagação da trinca e contribuem para a dissipação de energia deformacional através dos mecanismos de arrancamento e desacoplamento de fibras.

De forma complementar ao trabalho de Bollini, neste trabalho foram analisados os resultados dos testes realizados apenas nos corpos de prova de 3,2 mm, porém em duas velocidades de ensaio distintas: 1mm/min e 6mm/min. A tabela exhibe os valores de  $w_e$  e  $\beta w_p$  para as amostras ensaiadas.

Tabela 4.5 - Dados  $w_e$ ,  $\beta w_p$  e  $R^2$  para os compósitos estudados para as duas velocidades.

Formulação	Velocidade de ensaio					
	6 mm/min			1 mm/min		
	$w_e$	$\beta w_p$	$R^2$	$w_e$	$\beta w_p$	$R^2$
PP Referência	4,7	0,9	97,4	4,1	1,3	95,2
PP/30FV968/0PB	3,2	1,4	98,6	2,7	1,3	99,4
PP/30FV968/1,4PB	16,3	1,9	77,0	13,8	1,9	99,7
PP/30FV968/3,5PB	20,5	1,6	98,3	18,7	1,6	98,4
PP/30FV968/7PB	12,9	1,9	99,0	12,5	1,9	98,6
PP/30FV983/0PB	5,4	2,2	97,3	3,4	1,7	96,5
PP 30FV 983 3,5PB	18,6	1,4	94,3	17,4	1,5	99,5
PP/30FV983/7PB	18,2	1,7	96,2	12,4	2,1	97,3
PP/30FV983/10,5PB	19,8	1,4	97,9	14,8	1,5	98,0

O estudo dos resultados da tabela acima permite que sejam elaboradas algumas considerações. Como citado por Karger-Kocsis [2,40] e outros pesquisadores [17, 47,65] quando se aumenta a velocidade de ensaio, a tendência é que haja uma diminuição nos valores de  $\beta w_p$ , já que este parâmetro está associado à energia absorvida principalmente pela deformação plástica volumétrica que ocorre na região do ligamento. Dessa forma, com o aumento da velocidade a deformação plástica ocorrerá em menor quantidade, consequentemente causando uma diminuição nos valores de  $\beta w_p$  quando se comparam os valores para uma mesma

formulação. Nesse trabalho, esse comportamento pôde ser observado, porém com certas restrições. Devido à pouca deformação plástica que ocorre durante o ensaio dos materiais em estudo, os valores de  $\beta w_p$  são muito próximos uns dos outros não permitindo conclusões aprofundadas pois possíveis diferenças podem ser atribuídas a desvios experimentais.

A análise da variação de  $w_e$  em função da velocidade de ensaio também segue a mesma tendência. Como já constatado por Bollini, a maior contribuição ao processo de dissipação de energia deformacional nesses compósitos pode ser atribuída ao trabalho essencial de fratura específico ( $w_e$ ), associado aos mecanismos de desacoplamento e arrancamento das fibras e de deformação da interface/interfase fibra-polímero. Portanto, não é possível inferir que com o aumento da velocidade de ensaio de 1 mm/min para 6 mm/min, exista também um aumento nos valores encontrados para  $w_e$ . Foram encontrados valores bastante similares de  $w_e$ , sendo que os valores encontrados para medidas realizadas a 6 mm/min foram ligeiramente superiores. Possivelmente, o aumento da velocidade de 1 para 6 mm/min não tenha sido suficiente para causar sensíveis alterações nos valores de energia absorvida das amostras.

#### **4.4 Blendas nanoestruturadas de poli(estireno-co-acrilonitrila)/ poli (tereftalato de butileno) (SAN/PBT)**

As blendas nanoestruturadas de SAN/PBT estudadas nesse trabalho foram cordialmente cedidas pelos pesquisadores Lidiane Cristina Costa e Elias Hage Jr [15]. Desde o início do trabalho houve grande preocupação com a aplicação do método de EWF às amostras de blendas nanoestruturadas de SAN/PBT, que conforme constatado por Costa [15], apresentaram comportamento mecânico essencialmente frágil. Dessa forma, a única opção que viabilizaria o estudo de mecânica da fratura pelo método de EWF dessas amostras seria a utilização do método da partição [65], porém durante a tentativa de submeter as formulações dessas blendas ao procedimento de EWF foram encontradas inúmeras dificuldades, a começar pelo entalhe. Por se tratarem, em sua maioria, de formulações de comportamento frágil, durante o método de entalhe utilizado foram inseridas microtrincas ao redor do entalhe, principalmente para corpos de prova com menores comprimentos de ligamento. Essas trincas apresentavam um tamanho razoável e puderam ser detectadas à olho nu, como mostra a figura. Mesmo utilizando-se a

mínima velocidade permitida pelo equipamento e com avanço da ferramenta bastante lento essas trincas apareceram.

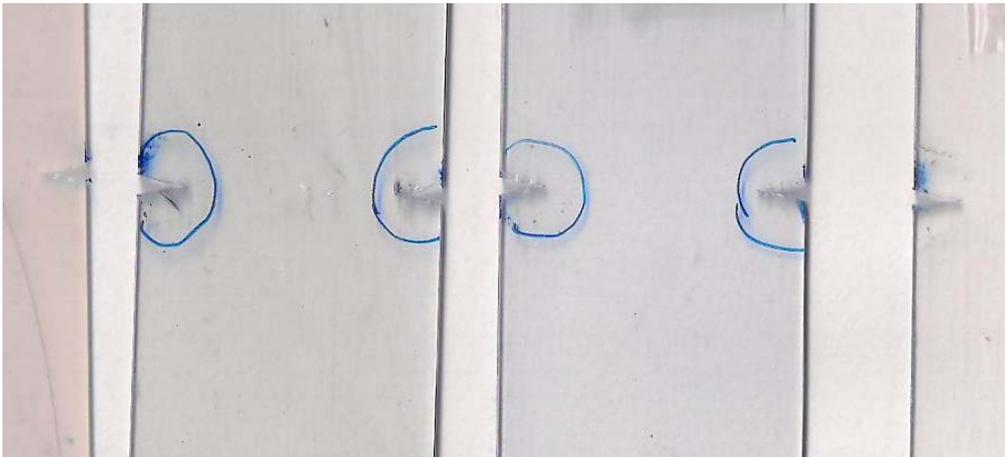


Figura 4.19 - Ampliação da região do entalhe de corpos de prova que apresentaram microtrincas visíveis após o processo de entalhe.

As microtrincas geradas durante o processo de entalhe tornaram extremamente difícil o controle de início e propagação da trinca a partir do entalhe, pois atuaram como pontos de concentração de tensão adicionais impedindo que todo o processo de fratura ocorresse apenas na região do ligamento. Dessa forma, não foi possível a obtenção de curvas carga x deslocamento auto-similares, como ilustrado na figura 4.20, premissa básica para a aplicação da técnica de EWF e que quando não satisfeita, invalida os dados de EWF obtidos. Além disso, a dispersão de resultados foi considerável, gerando valores de  $R^2$  abaixo do aceitável. Mesmo assim o estudo teve prosseguimento visando demonstrar alguns dos motivos que inviabilizam o emprego do teste de EWF.

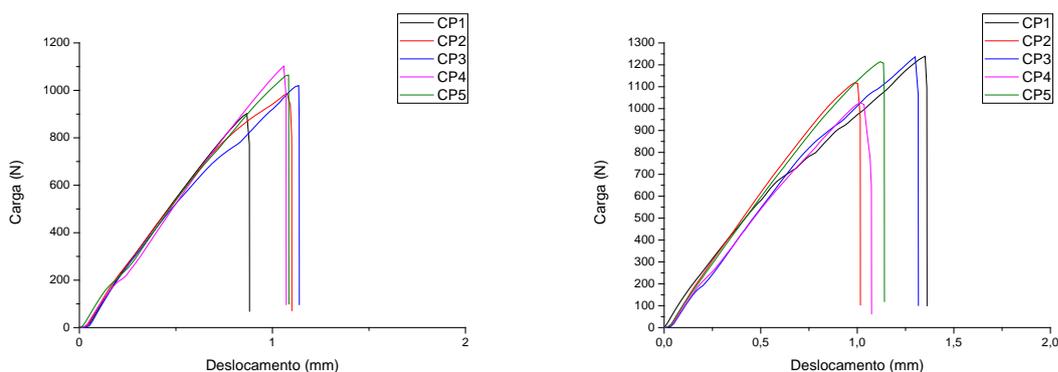


Figura 4.20 - Curvas Carga vs deslocamento de corpos de prova de duas amostras distintas com  $L= 23$  mm.

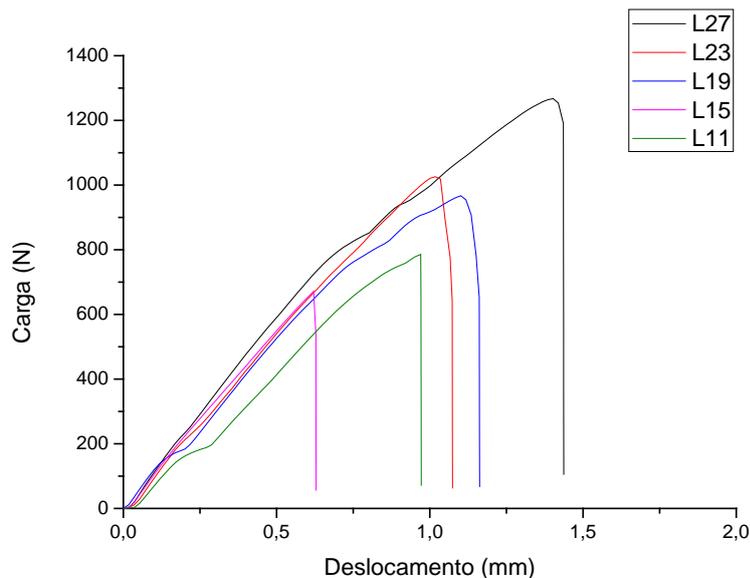


Figura 4.21 - Curvas Carga vs deslocamento da amostra S5\_P2\_10\_140 obtidas para 5 diferentes comprimentos de ligamento.

A falta de similaridade entre as curvas e a dispersão nos resultados de  $W_f$ , obtidos pela integração das curvas, acarretaram em valores de  $R^2$  abaixo dos valores aceitáveis para uma adequada aplicação da técnica de EWF. Na tabela 4.6 estão exibidos os resultados de EWF encontrados para as amostras de blendas nanoestruturadas de SAN/PBT.

Tabela 4.6 Resumo dos resultados obtidos para as blendas nanoestruturadas de SAN/PBT

Formulação	$w_e$	$\beta w_p$	$R^2$
S7_P1_1_200	13,9	0,4	73,3
S7_puro_200	20,3	0,3	24,0
S5_P2_10_200	17,1	0,3	45,2
S7_P2_3_140	11,3	0,5	76,3
S7_P2_10_140	8,2	0,5	86,2
S5_P1_3_200	17,0	0,4	84,1
S5_P1_10_200	9,3	0,7	94,3
S5_P2_10_140	15,0	0,4	66,9
S7_P1_3_200	17,2	0,3	59,3
S5_P2_30_200	22,6	0,2	32,7
S7_P1_3_140	17,3	0,3	73,6
S7_P2_3_200	11,2	0,6	75,0
S5_P2_20_200	10,6	0,5	64,0
S5_P2_3_200	8,7	0,7	90,1

S5_P2_10_sem MGE	9,0	0,8	92,7
S7_sem extrusão	29,8	-0,1	0,0
S5_puro_200	16,4	0,4	67,8

Vale chamar atenção para os baixos valores de  $R^2$  exibidos acima pela maioria das formulações. Sendo que uma delas apresentou  $R^2$  menor que 0,05% e ainda se negativo, fato este impossível fisicamente falando.

Portanto, a partir do exposto acima, não é recomendável a aplicação da metodologia de EWF utilizada neste trabalho em materiais similares às blendas nanoestruturadas de SAN/PBT aqui estudadas, ou seja, materiais extremamente frágeis e que apresentem o aparecimento de microtrincas geradas pelo processo de entalhe, fato esse também atribuído à excessiva fragilidade dos materiais testados.

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho buscou-se aperfeiçoar a aplicação da técnica de EWF nos laboratórios do DEMa/UFSCar, buscando expandir sua aplicação para diferentes sistemas poliméricos. Durante a realização do estudo foi possível melhorar o procedimento operacional para realização dos testes de EWF. Para isso, foi padronizada a etapa chave para a utilização da técnica: a confecção do entalhe.

Foi possível aplicar com sucesso o teste de EWF em amostras de nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE e OMMT. Esses materiais apresentaram uma ótima resposta quando submetidos aos testes de EWF e atenderam à todas as premissas propostas pela comunidade científica para garantir a aplicabilidade do método. Nessas amostras também foi realizada a tentativa inovadora de aplicar métodos de simulação computacional para auxiliar na compreensão dos resultados de EWF. A simulação mostrou que a geometria de entalhe escolhida é muito efetiva e atua como um excelente concentrador de tensões atingindo o objetivo da inserção de uma pré-trinca.

O segundo grupo de materiais que respondeu bem à aplicação dos testes de EWF foram os compósitos de Polipropileno/Fibras de Vidro com e sem a utilização de compatibilizante. Porém a análise da variação de  $w_e$  e  $\beta w_p$  em função da velocidade de ensaio não foi conclusiva, pois não houve variação sensível nos resultados encontrados com o aumento da velocidade de ensaio de 1 mm/min para 6 mm/min.

Porém, o método de EWF aplicado neste trabalho se mostrou inadequado para avaliar a tenacidade à fratura do outro sistema estudado. No caso das blendas nanoestruturadas de poli(estireno-co-acrilonitrila)/ poli (tereftalato de butileno) (SAN/PBT) ocorreram inúmeras dificuldades experimentais, sendo a principal delas o aparecimento de trincas indesejadas durante a confecção do entalhe, o que gerou enorme dispersão dos resultados obtidos e fez com que as amostras não apresentassem curvas auto-similares.

Com os resultados obtidos nesse trabalho, foi dado mais um passo em direção à total compreensão dos limites e peculiaridades da aplicação da técnica de EWF. Técnica esta que vem se tornando cada vez mais útil na caracterização da tenacidade à fratura de materiais poliméricos dúcteis, mas que ainda possui sérias restrições para a análise de materiais de comportamento frágil.



## **6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Estudar as superfícies de fratura dos corpos de prova ensaiados por EWF, principalmente nas regiões onde se iniciam as trincas, visando compreender os mecanismos de fratura atuantes em cada sistema estudado.

Aperfeiçoar a aplicação de modelos de simulação computacional para a previsão e interpretação dos resultados de EWF. A utilização das duas técnicas simultaneamente pode enriquecer as contribuições científicas de trabalhos futuros.

Buscar por técnicas mais avançadas para confecção dos entalhes, principalmente para o caso de sistemas total ou parcialmente frágeis, pois a inserção de entalhes por usinagem tradicional apresenta inúmeras restrições conforme apresentado neste trabalho



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 01 – WU, J.; MAI, Y.W. **The essential fracture work concept for toughness measurement of ductile polymers.** Polymer Engineering and Science, 36, n. vol. 18, p. 2275-2288, 1996.
- 02 – BÁRÁNY, T.; CZIGÁNY, T.; KARGER-KOCSIS, J. **Application of the essential work of fracture (EWF) concept for polymers, related blends and composites: A review.** Progress in Polymer Science, vol. 35, pp. 1257-1287, 2010.
- 03 – YAMAKAWA, R.S. Tese de Doutorado. **Uso do método do Trabalho Essencial da Fratura (EWF) para avaliar a tenacidade de blendas poliméricas.** PPGCEM-UFSCar, São Carlos, 2005.
- 04 – RAZZINO, C.A. Tese de Doutorado. **Estudo da Tenacidade à Fratura por meio do método de Trabalho Essencial de Fratura (EWF) da blenda PBT/ABS, reforçada com fibra de vidro.** PPGCEM-UFSCar, São Carlos, 2008.
- 05 – CORREA, C.A.; YAMAKAWA, R.S.; RAZZINO, C.A.; HAGE JR., E. **Tenacidade à Fratura de Blendas PA 6/ABS Avaliada através do Método EWF (Trabalho Essencial de Fratura) – Parte A: Avaliação do Efeito do Compatibilizante.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 17, nº 1, pp. 36-45, 2007.
- 06 – MOORE, D.R.; PAVAN, A.; WILLIAMS, J.G. **Fracture Mechanics Testing Methods for Polymers, Adhesives and Composites,** Elsevier Science Ltda. and ESIS, 2001.
- 07 – LACH, R.; SCHNEIDER, K.; WEIDISCH, R.; JANKE, A.; KNOLL, K. **Application of the essential work of fracture concept to nanostructured polymer materials.** European Polymer Journal, vol. 41, pp. 383-392, 2005.
- 08 – COTTERELL, B.; REDDEL, J.K. **The essential work of plane stress ductile fracture.** International Journal of Fracture, vol. 13, nº 3, pp. 267-277, 1977.
- 09 – BROBERG, K.B. **Crack-growth criteria and non-linear fracture mechanics.** Journal of the Mechanics and Physics of Solids, vol. 19, nº 6, pp. 407-418, 1971.
- 10 – BROBERG, K.B. **The importance of stable crack extension in linear and non-linear fracture mechanics.** Prospects of Fracture Mechanics, pp. 125-138, 1974.
- 11 – BROBERG, K.B. **On Stable crack growth.** Journal of the Mechanics and Physics of Solids, vol. 23, nº 3, pp. 215-237, 1975.

12 – LAURINI, R.V. Dissertação de Mestrado. **Avaliação da correlação entre o trabalho essencial de fratura (EWF) e o grau de gelificação de compostos de pvc rígido.** PPGCEM-UFSCar, São Carlos, 2011.

13 – PASSADOR, F.R. Tese de Doutorado. **Avaliação de sistemas compatibilizantes nas correlações entre processamento e propriedades térmicas, mecânicas e de transporte em nanocompósitos de blenda hdpe/ldpe e Ommt.** PPGCEM-UFSCar, São Carlos, 2012.

14 – BOLLINI, G.S. Dissertação de Mestrado. **Influência de polipropileno maleado no comportamento de fratura (ewf) de compósitos de polipropileno/fibra de vidro.** PPGCEM-UFSCar, São Carlos, 2012.

15 – COSTA, L.C. Tese de Doutorado. **Desenvolvimento de blendas nanoestruturadas san/pbt modificadas com copolímeros acrílicos reativos.** PPG-CEM-UFSCar, São Carlos, 2012.

16 – PRASATH BALAMURUGAN, G.; MAITI, S.N. **The influence of reactive compatibilization on uniaxial large strain deformation and fracture behavior of polyamide 6 and poly (ethylene-co-butyl acrylate) blends.** Polymer Testing, vol. 27, pp. 752-764, 2008.

17 – MARTINEZ, A.B.; GAMEZ-PEREZ, J.; SANCHEZ-SOTO, M.; VELASCO, J.I.; SANTANA, O.O.; MASPOCH, M. LI. **The Essential Work of Fracture (EWF) method – Analyzing the Post-Yielding Fracture Mechanics of polymers.** Engineering Failure Analysis, vol. 16, pp. 2604-2617, 2009.

18 – JAR, P.Y.B.; ADIANTO, R.; MUHAMMAD, S. **A mechanistic approach for determining plane-stress fracture toughness of polyethylene.** Engineering Fracture Mechanics, vol. 77, pp 2881-2895, 2010.

19 – MARTINEZ, A.B.; SEGOVIA, A.; GAMEZ-PEREZ, J.; MASPOCH, M. LI. **Essential work of fracture analysis of the tearing of a ductile polymer film.** Engineering Fracture Mechanics, vol. 77, pp. 2654-2661, 2010.

20 – SANTANA, O.O.; RODRIGUEZ, C.; BELZUNCE, J.; GAMEZ-PEREZ, J.; CARRASCO, F.; MASPOCH, M. LI. **Fracture behaviour of de-aged poly(lactic acid) assessed by essential work of fracture and J-Integral methods.** Polymer Testing, vol. 29, pp. 984-990, 2010.

21 – ZHAO, H.; LI, R.K.Y. **Fracture behaviour of poly(ether ether ketone) films with different thicknesses.** Mechanics of Materials, vol. 38, pp. 100-110, 2006.

- 22 – TJONG, S.C.; BAO, S.P. **Fracture toughness of high density polyethylene/SEBS-g-MA/montmorillonite nanocomposites.** Composites Science and Technology, vol. 67, pp. 314-323, 2007.
- 23 – BUREAU, M.N.; TON-THAT, M-T.; PERRIN-SARAZIN, F. **Essential work of fracture and failure mechanisms of polypropylene-clay nanocomposites.** Engineering Fracture Mechanics, vol. 73, pp. 2360-2374, 2006.
- 24 – YANG, J-L.; ZHANG, Z.; ZHANG, H. **The essential work of fracture of polyamide 66 filled with TiO<sub>2</sub> nanoparticles.** Composites Science and Technology, vol. 65, pp. 2374-2379, 2005.
- 25 – GAMEZ-PEREZ, J.; SANTANA, O.O.; MARTINEZ, A.B.; MASPOCH, M. LI. **Use of extensometers on essential work of fracture (EWF) tests.** Polymer Testing, vol. 27, pp. 491-497, 2008.
- 26 – KARGER-KOCSIS, J.; CZIGÁNY, T. **Strain rate dependence of the work of fracture response of an amorphous poly(ethylene-naphthalate) (PEN) film.** Polymer Engineering and Science, vol. 40, n<sup>o</sup> 8, pp. 1809-1815, 2000.
- 27 – KARGER-KOCSIS, J.; BÁRÁNY, T. **Plane-stress fracture behavior of syndiotactic polypropylenes of various crystallinity as assessed by the essential work of fracture method.** Polymer Engineering and Science, vol. 42, n<sup>o</sup> 7, pp. 1410-1419, 2002.
- 28 – KARGER-KOCSIS, J.; MOUZAKIS, D.E. **Effects of injection molding-induced morphology on the work of fracture parameters in rubber-toughened polypropylenes.** Polymer Engineering and Science, vol. 39, n<sup>o</sup> 8, pp. 1365-1374, 1999.
- 29 – LIAO, C.Z.; TJONG, S.C. **Mechanical and Fracture Behaviors of Elastomer-Rich Thermoplastic Polyolefin/ SiCp Nanocomposites.** Journal of Nanomaterials, 2010.
- 30 – FU, Z.; DAI, W.; YU, H.; ZOU, X.; CHEN, B. **Effect of composition on fracture behavior of polypropylene-wollastonite-polyolefin elastomer system.** Journal of Materials Science, vol. 46, n<sup>o</sup> 5, pp. 1272-1280, 2011.
- 31 – GONZÁLEZ, I.; EGUIAZÁBAL, J.I.; NAZÁBAL, J. **On the use of the essential work of fracture procedure in the determination of the fracture energy of tough polymeric materials.** Polymer Testing, vol. 28, pp. 760-763, 2009.

- 32 – SUN, X.; SHEN, H.; XIE, B.; YANG, W.; YANG, M. **Fracture behavior of bimodal polyethylene: Effect of molecular weight distribution characteristics.** *Polymer*, vol. 52, pp. 564-570, 2011.
- 33 – SATAPATHY, B.K.; DAS, A.; PATNAIK, A. **Ductile-to-brittle transition in cenosphere-filled polypropylene composites.** *Journal of Materials Science*, vol. 46, n° 6, pp. 1963-1974, 2011.
- 34 – MAI, Y-W.; POWELL, P. **Essential work of fracture and Jintegral measurements for ductile polymers.** *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 29, n° 7, pp. 785-793, 1991.
- 35 – MAI, Y-W. **On the plane-stress essential fracture work in plastic failure of ductile materials.** *International Journal of Mechanical Sciences*, vol. 35, n° 12, pp. 995-1005, 1993.
- 36 - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E 813-81: Standard Test Method for  $J_{IC}$ , a Measure of Fracture Toughness**, Philadelphia, PA, 1981.
- 37 - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 6068-96: Standard Test Method for Determining J-R Curves of Plastics Materials**, Philadelphia, PA, 1996.
- 38 – PAUL, D.R.; BUCKNALL, C.B. **Polymer Blends – Vol 2: Performance**, New York, John Wiley and Sons, 2000.
- 39 – HILL, R.; **On discontinuous plastic states with special reference to localized necking in thin sheets.** *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 1, n° 1, pp. 19 – 30, 1952.
- 40 – FERRER-BALAS, D.; MASPOCH, M. LI.; MARTINEZ, A.B.; SANTANA, O.O. **Influence of annealing on the microstructural, tensile and fracture properties of polypropylene films.** *Polymer*, vol. 42, n° 4, pp. 1697-1705, 2001.
- 41 – KARGER-KOCSIS, J.; CZIGÁNY, T.; MOSKALA, E.J. **Thickness dependence of work of fracture parameters of an amorphous copolyester.** *Polymer*, vol. 38, n° 18, pp. 4587-4593, 1997.
- 42 – KARGER-KOCSIS, J.; MOSKALA, E.J. **Relationships between molecular and plane-stress essential work of fracture parameters in amorphous copolyesters.** *Polymer Bulletin*, vol. 39, pp. 503-510, 1997.

- 43 – GAMEZ-PEREZ, J.; MASPOCH, M. LI.; KARGER-KOCSIS, J. **Effects of Thickness, Deformation Rate and Energy Partitioning on the Work of Fracture Parameters of uPVC Films.** Polymer Bulletin, vol. 50, pp. 279-286, 2003.
- 44 – BUREAU, M.N.; PERRIN-SARAZIN, F.; TON-THAT, M-T. **Polyolefin nanocomposites: essential work of fracture analysis.** Polymer Engineering and Science, vol. 44, n° 6, pp. 1142-1151, 2004.
- 45 – FU, L-D.; SHEN, S.; WANG, Y-J.; WANG, X-D.; WANG, X. **Fracture toughness of polyamide 6/maleated ethylene–propylene–diene terpolymer rubber/nano calcium carbonate ternary composites according to essential work of fracture analysis.** Journal of Applied Polymer Science, vol. 120, 2971-2978, 2011.
- 46 – WANG, W-K.; YANG, W.; BAO, R-Y.; XIE, B-H.; YANG, M-B. **Effect of repetitive processing on the mechanical properties and fracture toughness of dynamically vulcanized IPP/EPDM blends.** Journal of Applied Polymer Science, vol. 120, 86-94, 2011.
- 47 – TUBA, F.; OLÁH, L.; NAGY, P. **Characterization of the fracture properties of aragonite- and calcite-filled poly( $\epsilon$ -caprolactone) by the essential work of fracture method.** Journal of Applied Polymer Science, vol. 120, 2587-2595, 2011.
- 48 – GONZÁLEZ, I.; EGUIAZÁBAL, J.I.; NAZÁBAL, J. **Characteristics of the brittle/tough transition of poly(butylene terephthalate)/maleinized poly(ethylene-octene) blends determined by the essential work of fracture procedure.** Polymer Testing, vol. 29, n° 1, pp. 27-32, 2010.
- 49 – LIAO, C.Z.; TJONG, S.C. **Effects of carbon nanofibers on the fracture, mechanical and thermal properties of PP/SEBS-g-MA blends.** Polymer Engineering and Science, vol. 51, n° 5, pp. 948-958, 2011.
- 50 – SAMINATHAN, K.; SELVAKUMAR, P.; BHATNAGAR, N. **Fracture studies of polypropylene/nanoclay composite. Part I: Effect of loading rates on essential work of fracture.** Polymer Testing, vol. 27, pp. 296-307, 2008.
- 51 – SAMINATHAN, K.; SELVAKUMAR, P.; BHATNAGAR, N. **Fracture studies of polypropylene/nanoclay composite. Part II: Failure mechanism under fracture loads.** Polymer Testing, vol. 27, pp. 453-458, 2008.
- 52 – MARTINEZ, A.B.; SEGOVIA, A.; GAMEZ-PEREZ, J.; MASPOCH, M. LI. **Influence of femtolaser notch sharpening technique in the determination of**

**essential work of fracture (EWF) parameters.** Engineering Fracture Mechanics, vol. 76, pp. 1247-1254, 2009.

53 – WILLIAMS, J.G.; PAVAN, A.; **Fracture of Polymers, Composites and Adhesives**, Elsevier Science Ltda. and ESIS, 2000.

54 – TUBA, F.; KHUMALO, V.M.; KARGER-KOCSIS, J. **Essential work of fracture of poly( $\epsilon$ -caprolactone)/boehmite alumina nanocomposites: Effect of surface coating.** Journal of Applied Polymer Science. 2013, 129: p. 2950-2958.

55 – PEDRAZZOLI, D.; CECCATO, R.; KARGER-KOCSIS, J.; PEGORETTI, A. **Viscoelastic behaviour and fracture toughness of linear-low-density polyethylene reinforced with synthetic boehmite alumina nanoparticles.** eXPRESS Polymer Letters. 2013, 8: p. 652-666.

56 – PEACOCK, A. J. **Handbook of Polyethylene: Structures, Properties and Applications.** New York: Marcel Dekker, Inc., 2000.

57 – COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. **Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 13, p.1-13, 2003.

58 – GABRIEL, C.; LILGE, D. **Comparison of different methods for the investigation of the short-chain branching distribution of LLDPE.** Polymer, v. 42, p. 297-303, 2001.

59 – ISLAM, M. A.; HUSSEIN, I. A.; ATIQUULLAH, M. **Effects of branching characteristics and copolymer composition distribution on nonisothermal crystallization kinetics of metallocene LLDPEs.** European Polymer Journal, v. 43, p.599-610, 2007.

60 – HEINEMANN, J.; REICHERT, P.; THOMANN, R.; MULHAUPT, R. **Polyolefin nanocomposites formed by melt compounding and transition metal catalyzed ethene homo- and copolymerization in the presence of layered silicates.** Macromolecular Rapid Communications, v. 20, p. 423-430, 1999.

61 – JIN, Y. H.; PARK, H. J.; IM, S. S.; KWAK, S. Y.; KWAK S. **Polyethylene/clay nanocomposite by in-situ exfoliation of montmorillonite during ZieglerNatta polymerization of ethylene.** Macromolecular Rapid Communications, v. 23, p. 135-140, 2002.

62 – ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. **Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials.** Materials Science and Engineering, v.28, p.1-63, 2000.

- 63 – LOMAKIN, S. M.; NOVOKSHONOVA, L. A.; BREVNOV, P. N.; SHCHEGOLIKHIN, A. N. **Thermal properties of polyethylene/montmorillonite nanocomposites prepared by intercalative polymerization.** Journal of Materials Science, v. 43, p. 1340-1353, 2008.
- 64 – LUO, J. J.; DANIEL, I. M. **Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites.** Composites Science and Technology, v. 63, p. 1607-1616, 2003.
- 65 – DORIGATO, A.; PEGORETTI, A. **Fracture behaviour of linear low density polyethylene – fumed silica nanocomposites.** Engineering Fracture Mechanics, v. 213, p. 213-224, 2012.
- 66 – KARIAN, H.G., **Chapter: Mega-Coupled Polypropylene Composites of Glass Fibers** in Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, H.G. ed. I. Karian H.G.. Marcel Dekker. 1999, N. Y.
- 67 – WULIN QIU, K.M., HANMIN ZENG. , **Effect of Macromolecular Coupling Agent on the Property of PP/GF Composites.** Journal of Applied Polymer Science, 1999. 71: p. 1537–1542.
- 68 – BUCKNALL, C.B., McCRUM, N. G, BUCKLEY, C. P., **Principles of Polymer Engineering**, ed. O.U. Press. 1988, N.Y.
- 69 – JONES, F.R., **Handbook of Polymer – Fiber Composites**, ed. J.W. Sons. 1994, N. Y.
- 70 – KARIAN, H.G., **Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites**, ed. I. Marcel Dekker. 1999, N. Y.
- 71 – CHU, P. F., **Chapter: Glass Fiber-Reinforced Polypropylene Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites**, ed. I. Karian H. G. Marcel Dekker. 1999, N.Y.
- 72 – LOPES P.E. & SOUSA J. A., **Influence of PP-g-MAH compatibilizer Characteristics on Interphase and Mechanical Properties of Glass Fiber Reinforced Polypropylene Composites**, in Polymer Processing Society Annual Meeting, 18th. 2002, CD#496: Guimarães - Portugal, p.9.
- 73 – CONSTABLE, R.C., **Chapter: Chemical Coupling Agents for Filled and Glass Reinforced Polypropylene Composites** in Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, ed. I. Karian H.G.. Marcel Dekker. 1999, N.Y.
- 74 – S.C. TJONG, S.A. XU, Y.W. MAI, **Impact fracture toughness of short glass fiber-reinforced polyamide 6,6 hybrid composites containing elastomer**

**particles using essential work of fracture concept.** Materials Science and Engineering, 2003. A347: p. 338-345.

75 – AGARWAL B. D. & BROUTMAN L. J., **Analysis and Performance of Fiber Composites**, ed. J.W. Sons. 1990, N.Y..

76 – TADMOR Z., MANAS-ZLOCZOWER I, **Mixing and Compounding of Polymers – Theory and Practice**, ed. H. Publishers. 1994, N. Y..

77 – Y.W. MAI, R.K-Y LI, S-A XU, S.C. TJONG, **Mechanical Behaviour and Fracture Toughness Evaluation of Maleic Anhydride Compatibilized Short Glass Fiber/SEBS/Polypropylene Hybrid Composites**, Composites Science and Technology. 2002, 62: p. 831-840.

78 – TJONG, S.C., XU S-A., LI, R.K.Y., MAI, Y-W, **Fracture characteristics of short glass fiber/maleated SEBS/PP hybrid composite** in Polymers in Third Millenium Conference. 2001, Montpellier, France.

79 – S.P. BAO, S.C. TJONG, **Impact Essential Work of Fracture of Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites Toughened with SEBS-g-MA Elastomer**, Composites part A. 2007, 38: p. 378-387.

80 – FORTELYNY, I., **Theoretical Aspects of Phase Morphology Development.** In: Harrats, C.; Thomas, S. & Groeninckx, G. Micro and nanostructured multiphase polymer blend systems: phase morphology and interfaces: Taylor & Francis Group, 2006. p.43-90.

81 – SUNDARARAJ, U., **Phase Morphology Development in Polymer Blends: Processing and Experimental Aspects.** In: Harrats, C.; Thomas, S. & Groeninckx, G. Micro and nanostructured multiphase polymer blend systems: phase morphology and interfaces. London: Taylor & Francis Group, 2006. p.133-164.

82 – PUYVELDE, P.V., MOLDENAERS, P., **Reology-Morphology Relationships in Immiscible Polymer Blends.** In: Harrats, C.; Thomas, S. & Groeninckx, G. Micro and nanostructured multiphase polymer blend systems: phase morphology and interfaces. London: Taylor & Francis Group, 2006. p.421-440.

83 – ITO, E. N. **Estudos Microrreológicos da Blenda PBT/SAN.** Tese de Doutorado. PPGCEM-UFSCar. São Carlos, 2006.

84 – HALE, W., KESKKULA, H., PAUL, D.R., **Compatibilization of PBT/ABS blends by methyl methacrylate glycidyl methacrylate ethyl acrylate terpolymers.** Polymer, 1999. 40(2): p. 365-377.

- 85 – LAROCCA, N. M. **Tenacificação do Poli(tereftalato de butileno) (PBT) através da incorporação de acrilonitrila-EPDM-estireno(AES) e de compatibilizantes reativos.** Tese de Doutorado. PPGCEM-UFSCar. São Carlos, 2004.
- 86 – HALE, W., et al., **Effect of PBT melt viscosity on the morphology and mechanical properties of compatibilized and uncompatibilized blends with ABS.** *Polymer*, 1999. 40(13): p. 3621-3629.
- 87 – AMBROSIO, J. D. **Análise da influência das condições de processamento sobre as características da blenda PBT/ABS preparadas por extrusão em rosca dupla.** Tese de Doutorado. PPGCEM-UFSCar. São Carlos, 2009.
- 88 – Hale, W.R., et al., **Effect of compatibilization and ABS type on properties of PBT/ABS blends.** *Polymer*, 1999. 40(15): p. 4237-4250.
- 89 – HALE, W., KESKKULA, H., PAUL, D.R. **Effect of crosslinking reactions and order of mixing on properties of compatibilized PBT/ABS blends.** *Polymer*, 1999. 40(13): p. 3665-3676.
- 90 – HALE, W., KESKKULA, H., PAUL, D.R. **Fracture behavior of PBT-ABS blends compatibilized by methyl methacrylate-glycidyl methacrylate-ethyl acrylate terpolymers.** *Polymer*, 1999. 40(12): p. 3353-3365.
- 91 – ITO, E.N., et al., **Análise do desenvolvimento morfológico da blenda polimérica PBT/ABS durante as etapas de mistura por extrusão e moldagem por injeção.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2004. 14(2): p. 83-92.
- 92 – AMBROSIO, J.D., et al. **Influence of the Processing Parameters During Preparation of PBT/ABS Blends.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2010. 20(4): p. 315-321.
- 93 – SUMPTER, B.G., NOID, D.W.& BARNES, M.D., **Recent developments in the formation, characterization, and simulation of micron and nano-scale droplets of amorphous polymer blends and semi-cristalline polymers.** *Polymer*, 2003. 44: p. 4389 - 4403.
- 94 – G. GONG, B.-H. XIE, W. YANG, Z.-M. LI, S.-M. LAI, M.-B. YANG, **Plastic Deformation Behavior of Polypropylene/Calcium Carbonate Composites With and Without Maleic Anhydride Grafted Polypropylene Incorporated Using the Essential Work of Fracture Method,** *Polymer Testing*. 2006, 25: p. 98-106.
- 95 – LOPES P.E., **Influência das Características do Compatibilizante de Polipropileno Maleificado nas Propriedades Mecânicas de Polipropileno**

**Reforço com Fibras de Vidro Curtas**, Dissertação de Mestrado. PPGCEM-UFSCar, São Carlos, 2003.

96 – LOPES P.E., SOUSA J.A. **Modificação nas Características da Interface/Interfase em Compósitos de Polipropileno/Fibras de Vidro com Compatibilizante PP-g-MAH e sua Influência nas Propriedades Mecânicas**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 1999.

97 – CHEMTURA CORPORATION – [www.chemtura.com](http://www.chemtura.com).

98 – CIBA SPECIALTY CHEMICALS – [www.ciba.com](http://www.ciba.com).

99 – BRANDRUP, J., IMMERGUT, E.H., GRULKE, E.A., **Polymer Handbook**. 1999, United States of America: A Wiley-Interscience Publication.

100 – BORMAN, W.F.H., **Molecular weight-viscosity relationships for poly(1,4-butylene terephthalate)**. Journal of Applied Polymer Science, 1978. 22: p. 2119-2126.

101 – POHL, H.A., **Determination of Carboxyl End Groups in a Polyester, Polyethylene Terephthalate**. Analytical Chemistry, 1954. 26(10): p. 1614-1616.

102 – TITA, V. **Análise dinâmica teórica e experimental de vigas fabricadas a partir de materiais compósitos poliméricos reforçados**. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 1999.

103 - HUEBNER, K. H. & THORNTON, E. A. **The Finite Element Method for Engineers**. Wiley, New York, 1982.

104 - RAO, S.S.. **The Finite Element Method in Engineering**. Butterworth-Heinemann, 2010.

105 – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 638-10, Standard test methods for tensile properties of plastics**, 2010.

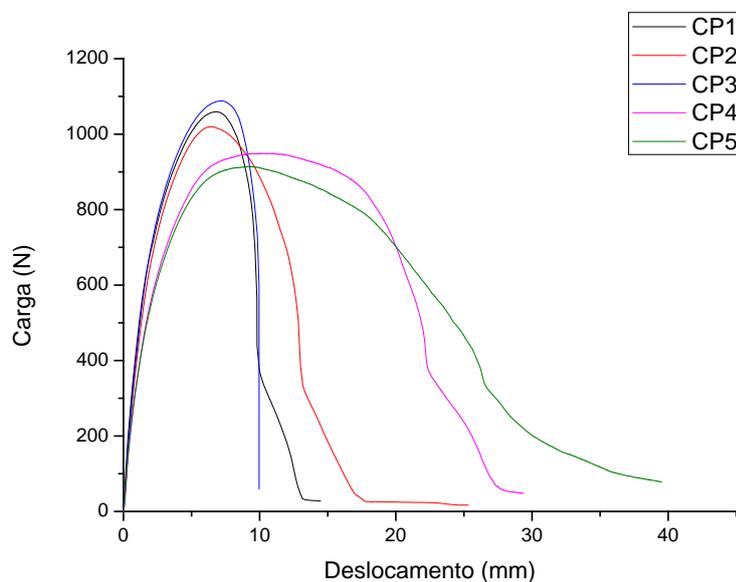
106 – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D256-10, Standard test methods for determining the Izod pendulum impact resistance of plastics**, 2010.

107 – CLUTTON, E., **Essential Work of Fracture in Fracture Mechanics Testing**, em **Methods for Polymers, Adhesives and Composites**, MOORE, D.R., PAVAN, A., WILLIAMS J.G., 2001, Elsevier, ESIS publication 28.

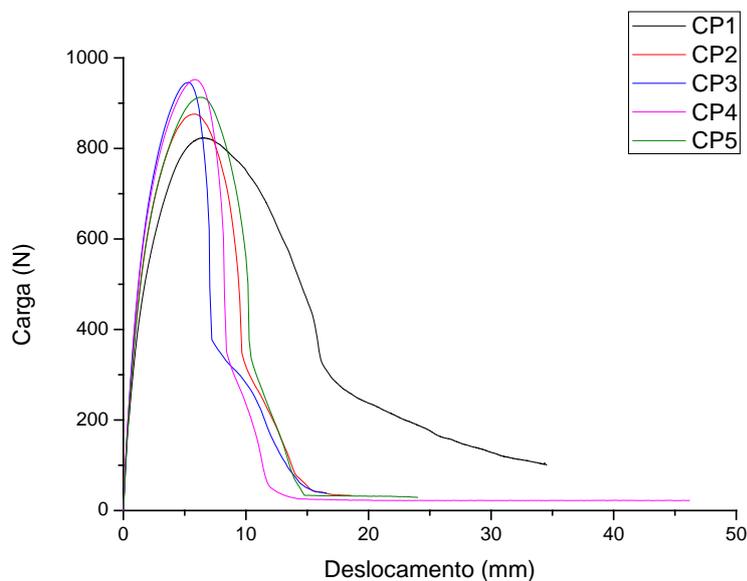
108 – ALVES FILHO, A. **Elementos Finitos: A base da tecnologia CAE / Análise não linear**. São Paulo, 2012, 320p. Editora Érica.

## APÊNDICE A

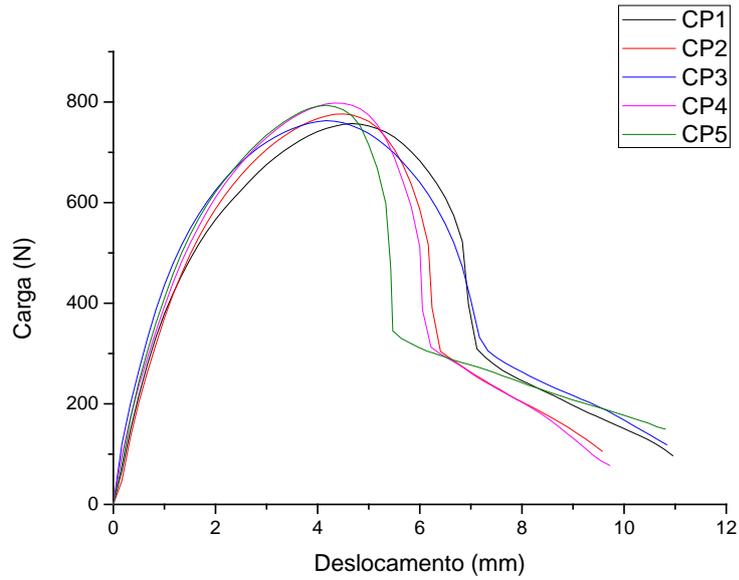
## Gráficos Carga x Deslocamento dos Nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE e OMMT



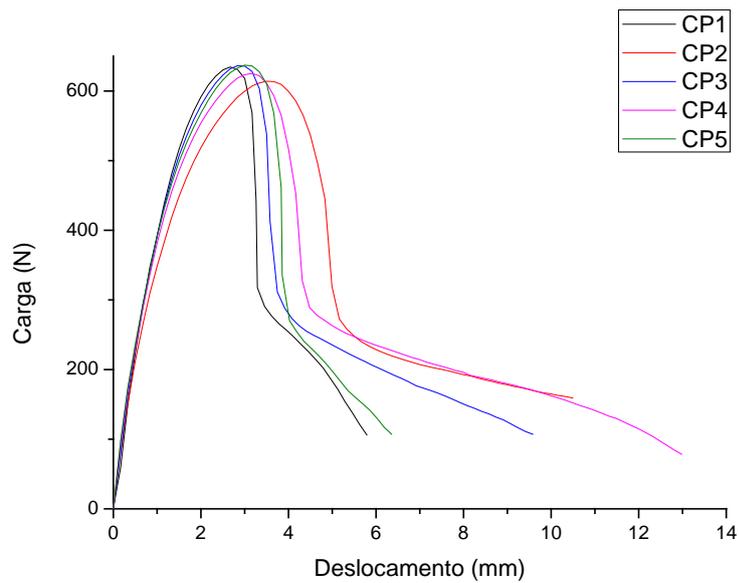
A.1 - Curvas força-deslocamento da amostra **H+L+O (2,5)** obtidas a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova com comprimento de ligamento (l) nominal de 27 mm.



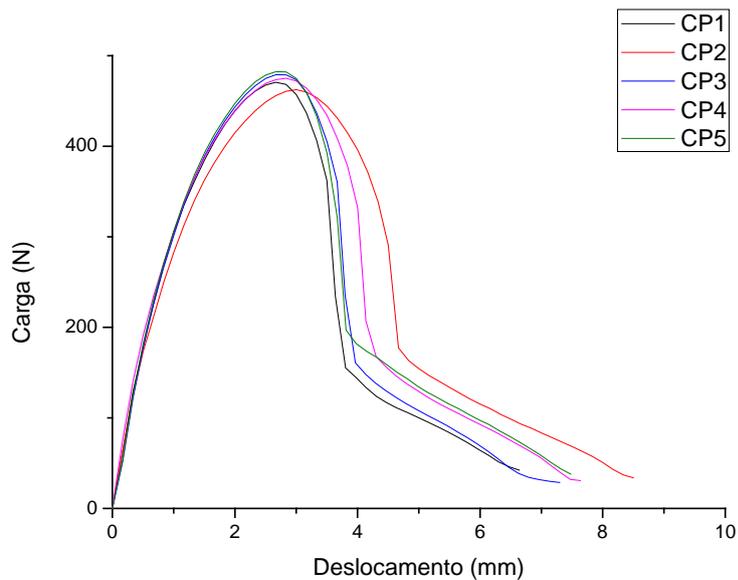
A.2 - Curvas força-deslocamento da amostra **H+L+O (2,5)** obtidas a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova com comprimento de ligamento (l) nominal de 23 mm.



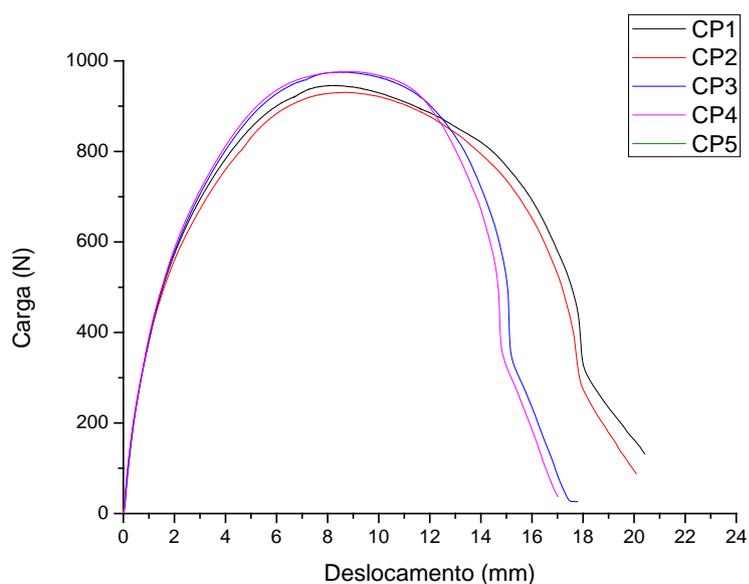
A.3 - Curvas força-deslocamento da amostra **H+L+O (2,5)** obtidas a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova com comprimento de ligamento (l) nominal de 19 mm.



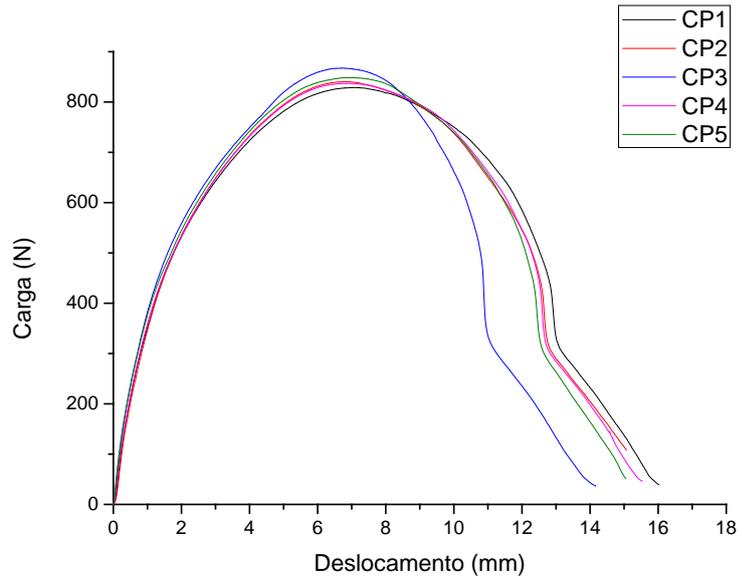
A.4 - Curvas força-deslocamento da amostra **H+L+O (2,5)** obtidas a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova com comprimento de ligamento (l) nominal de 15 mm.



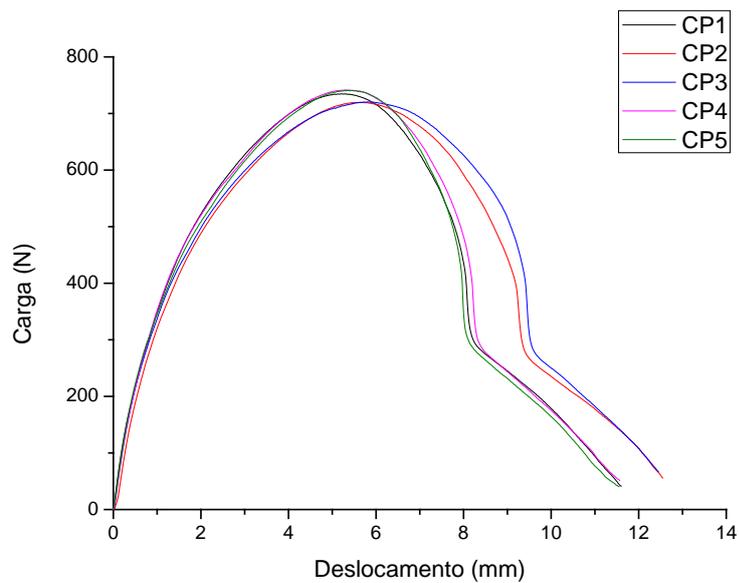
A.5 - Curvas força-deslocamento da amostra **H+L+O (2,5)** obtidas a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova com comprimento de ligamento (l) nominal de 11 mm.



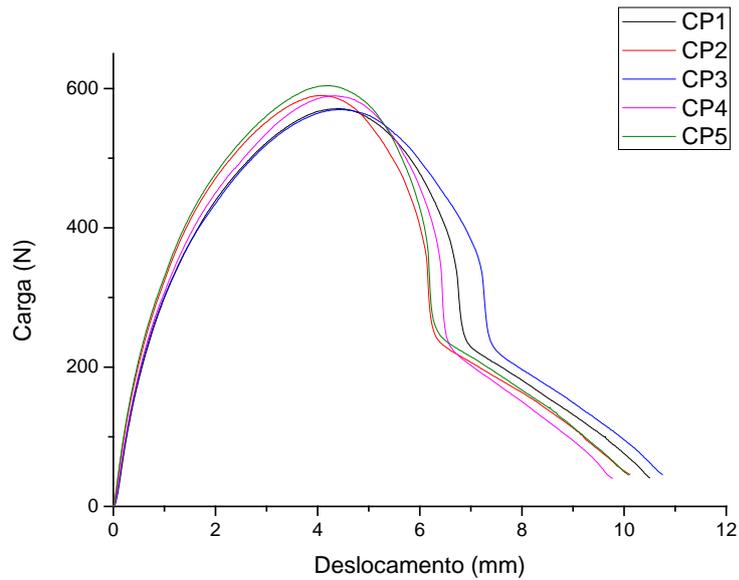
A.6 - Curvas força-deslocamento da amostra **H+L+O (5,0)** obtidas a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova com comprimento de ligamento (l) nominal de 27 mm.



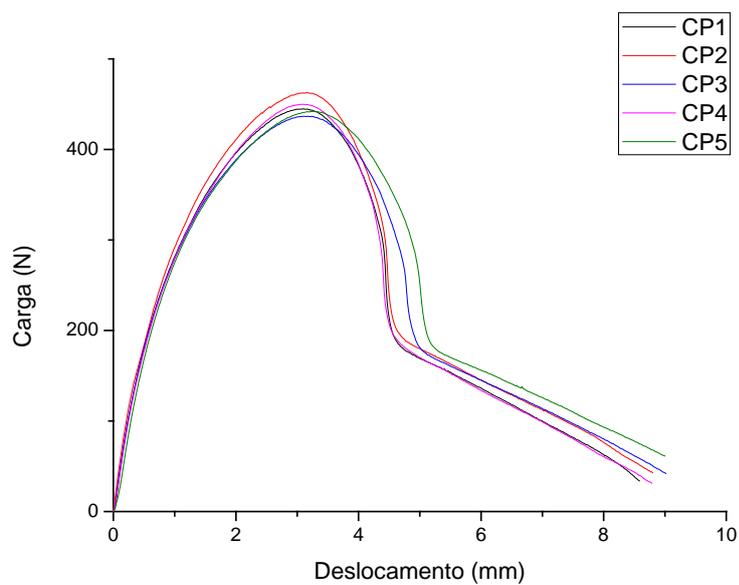
A.7 - Curvas força-deslocamento da amostra **H+L+O (5,0)** obtidas a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova com comprimento de ligamento (l) nominal de 23 mm.



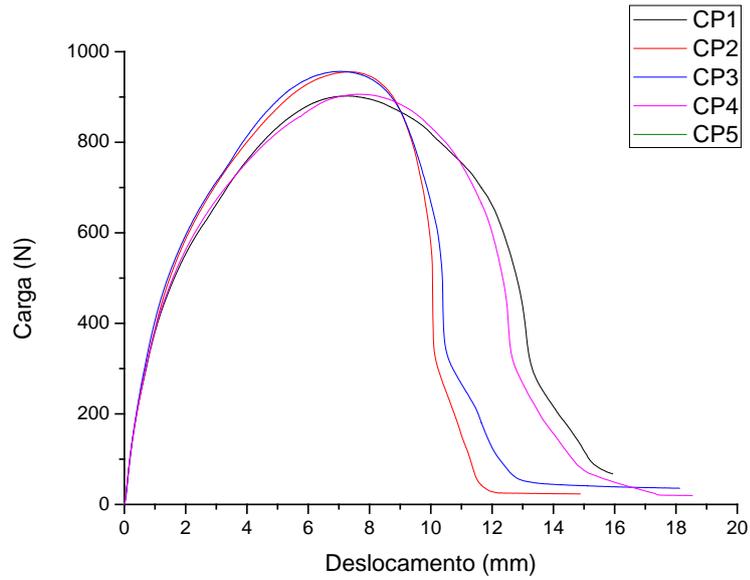
A.8 - Curvas força-deslocamento da amostra **H+L+O (5,0)** obtidas a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova com comprimento de ligamento (l) nominal de 19 mm.



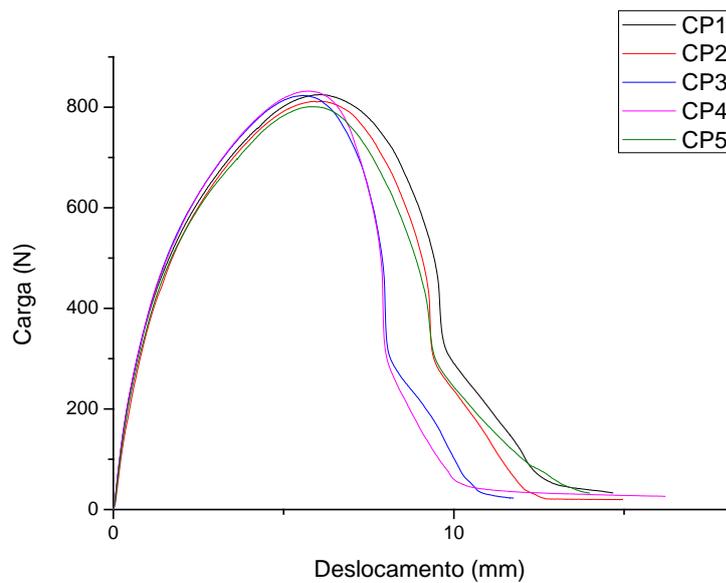
A.9 - Curvas força-deslocamento da amostra **H+L+O (5,0)** obtidas a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova com comprimento de ligamento (l) nominal de 15 mm.



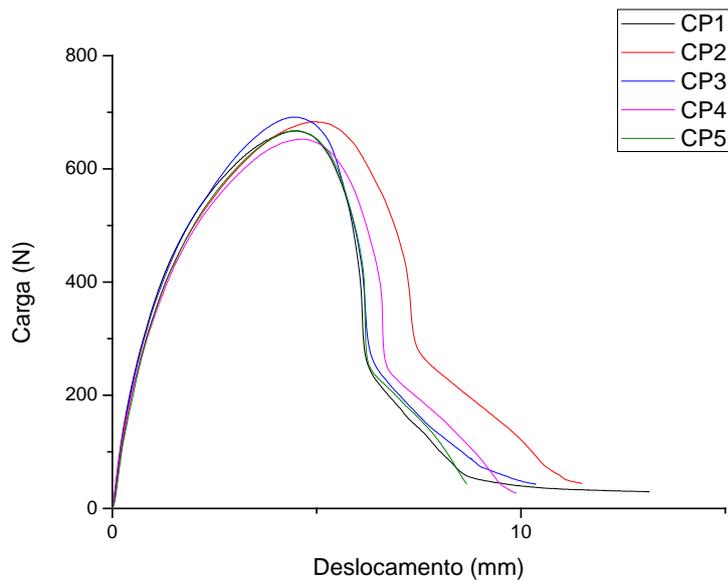
A.10 - Curvas força-deslocamento da amostra **H+L+O (5,0)** obtidas a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova com comprimento de ligamento (l) nominal de 11 mm.



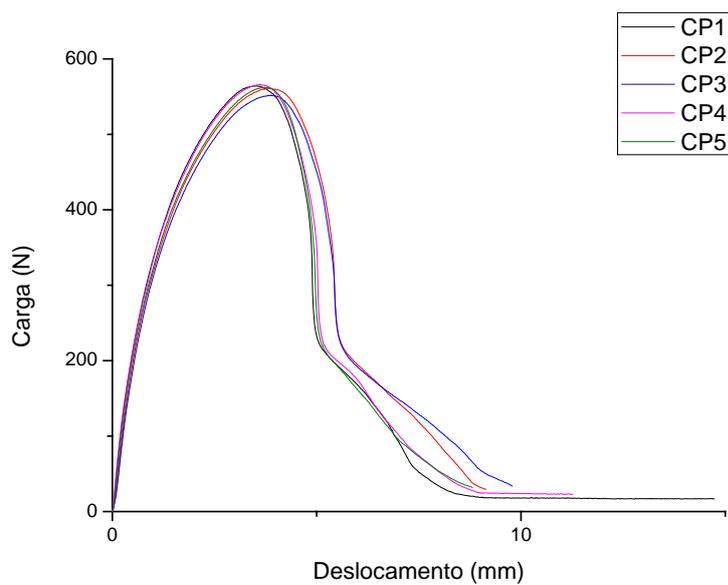
A.11 - Curvas força-deslocamento da amostra **H+L+O (7,5)** obtidas a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova com comprimento de ligamento (l) nominal de 27 mm.



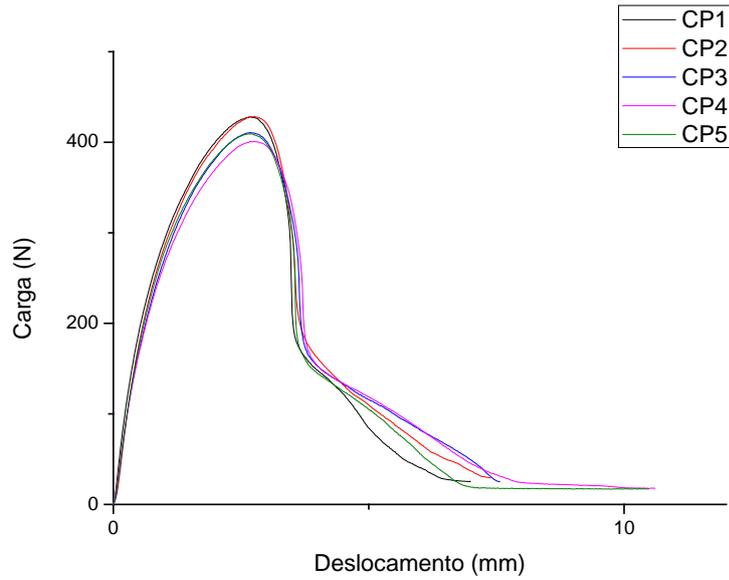
A.12 - Curvas força-deslocamento da amostra **H+L+O (7,5)** obtidas a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova com comprimento de ligamento (l) nominal de 23 mm.



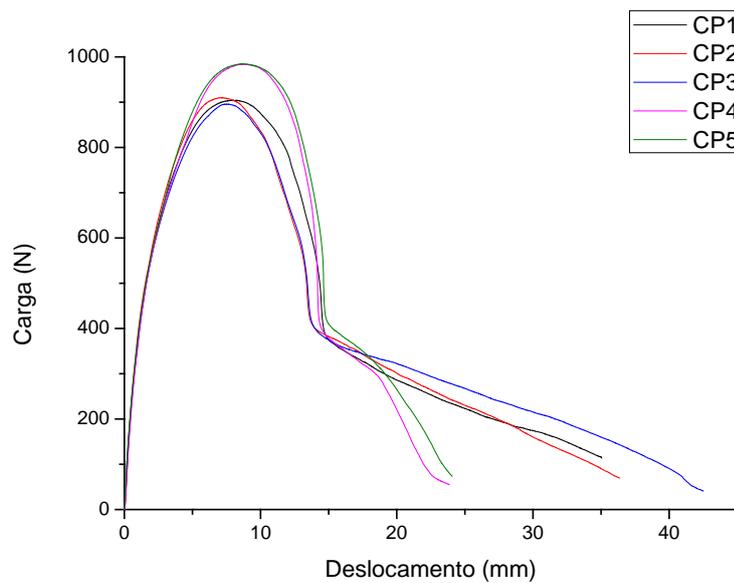
A.13 - Curvas força-deslocamento da amostra **H+L+O (7,5)** obtidas a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova com comprimento de ligamento (l) nominal de 19 mm.



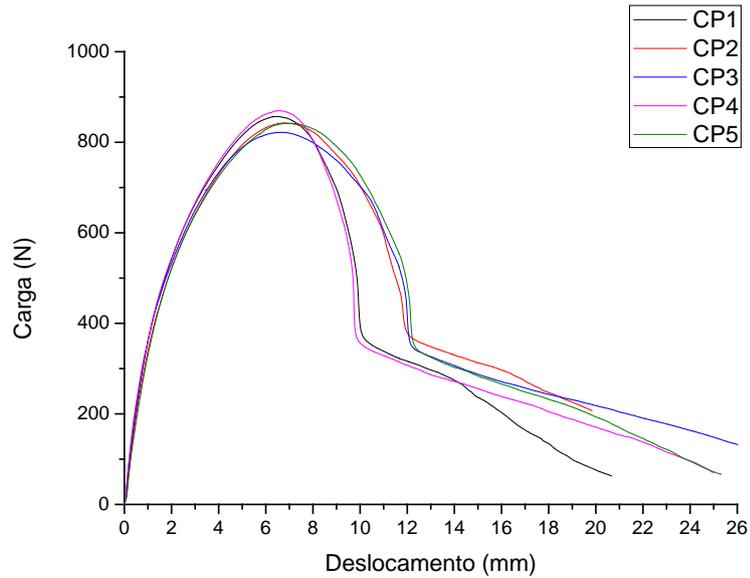
A.14 - Curvas força-deslocamento da amostra **H+L+O (7,5)** obtidas a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova com comprimento de ligamento (l) nominal de 15 mm.



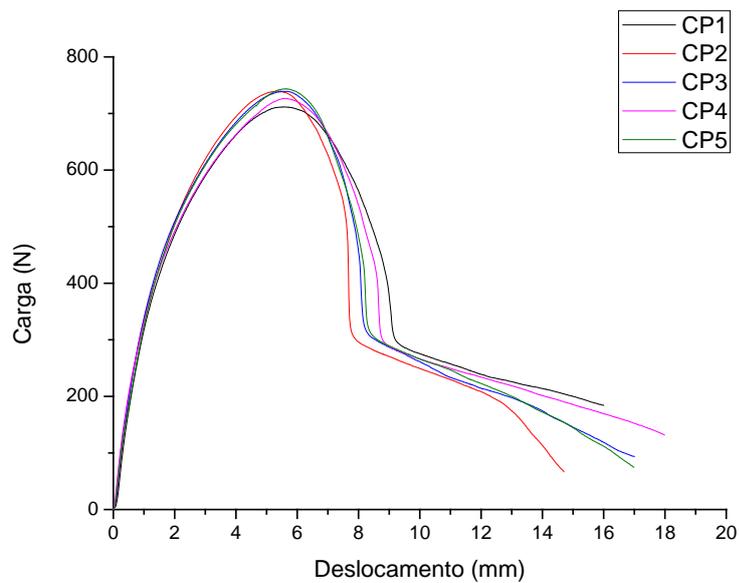
A.15 - Curvas força-deslocamento da amostra **H+L+O (7,5)** obtidas a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova com comprimento de ligamento (l) nominal de 11 mm.



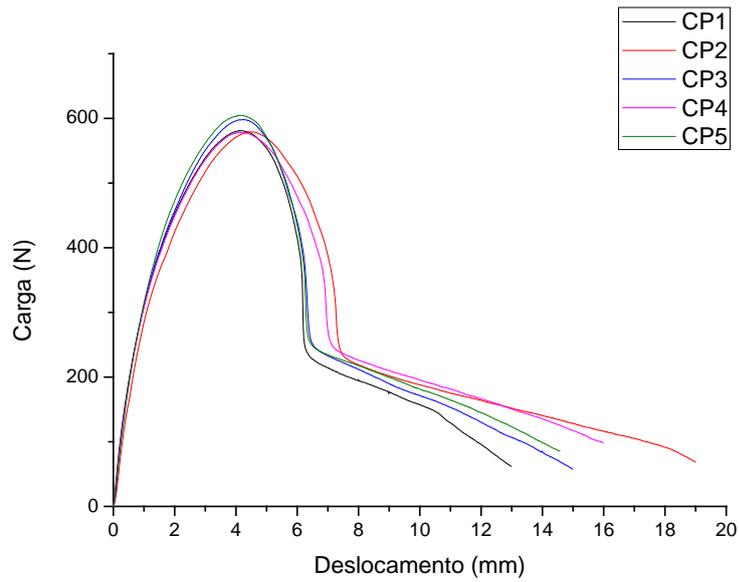
A.16 - Curvas força-deslocamento da amostra **(HMA+O)H+L(2,5)** obtidas a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova com comprimento de ligamento (l) nominal de 27 mm.



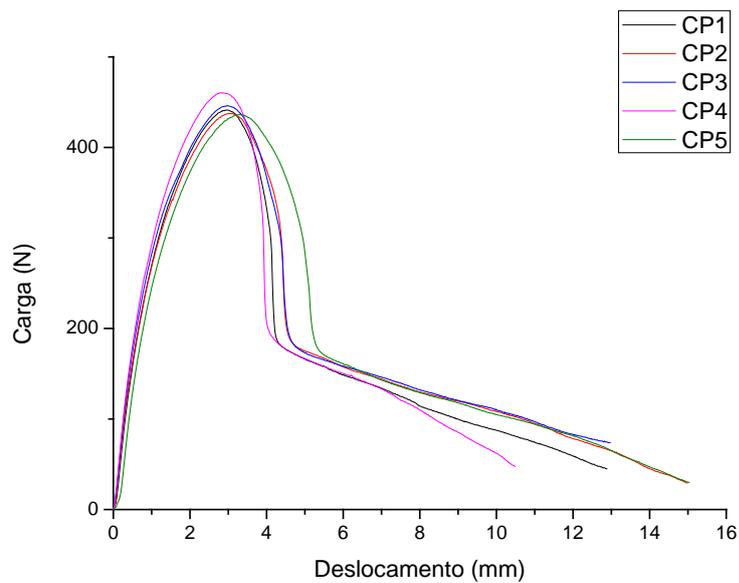
A.17 - Curvas força-deslocamento da amostra **(HMA+O)H+L(2,5)** obtidas a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova com comprimento de ligamento (l) nominal de 23 mm.



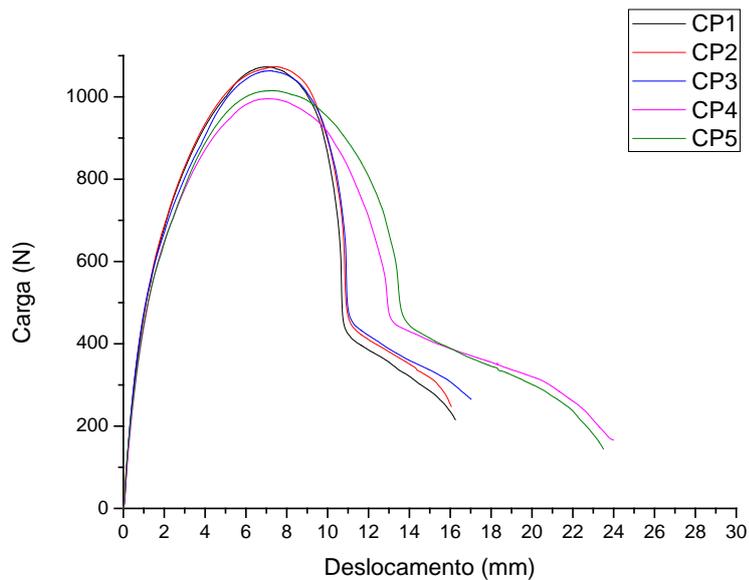
A.18 - Curvas força-deslocamento da amostra **(HMA+O)H+L(2,5)** obtidas a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova com comprimento de ligamento (l) nominal de 19 mm.



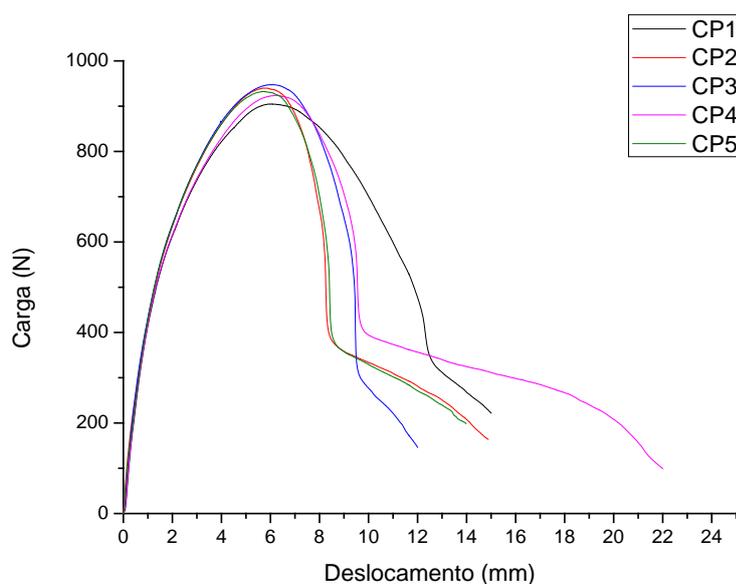
A.19 - Curvas força-deslocamento da amostra **(HMA+O)H+L(2,5)** obtidas a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova com comprimento de ligamento (l) nominal de 15 mm.



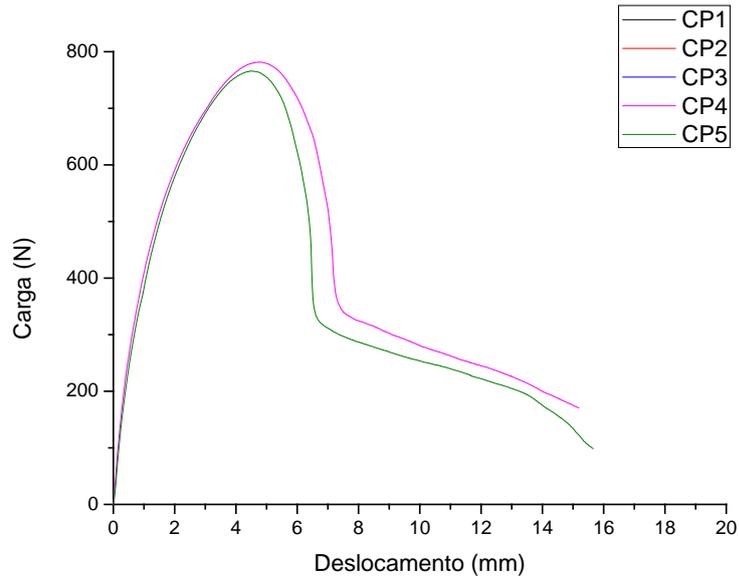
A.20 - Curvas força-deslocamento da amostra **(HMA+O)H+L(2,5)** obtidas a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova com comprimento de ligamento (l) nominal de 11 mm.



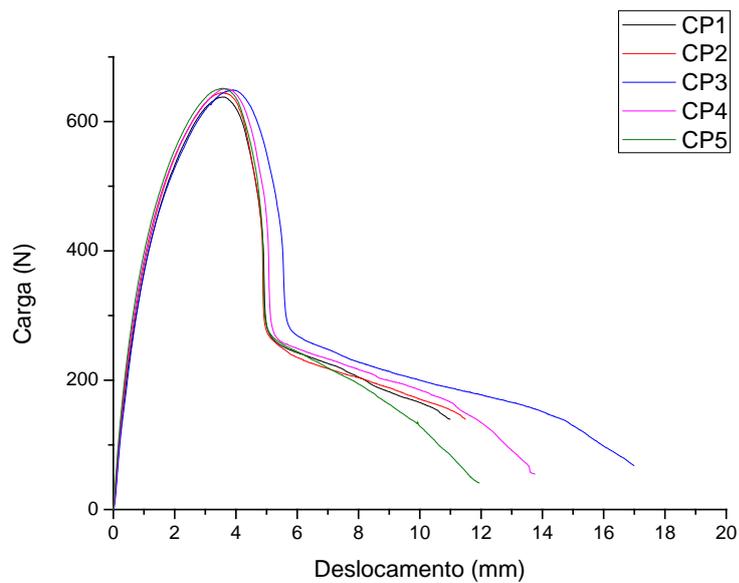
A.21 - Curvas força-deslocamento da amostra **(HMA+O)H+L(5,0)** obtidas a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova com comprimento de ligamento (l) nominal de 27 mm.



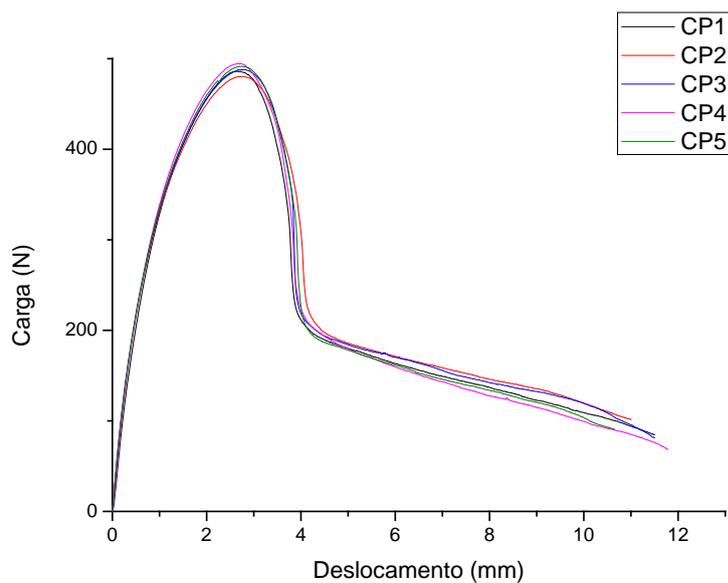
A.22 - Curvas força-deslocamento da amostra **(HMA+O)H+L(5,0)** obtidas a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova com comprimento de ligamento (l) nominal de 23 mm.



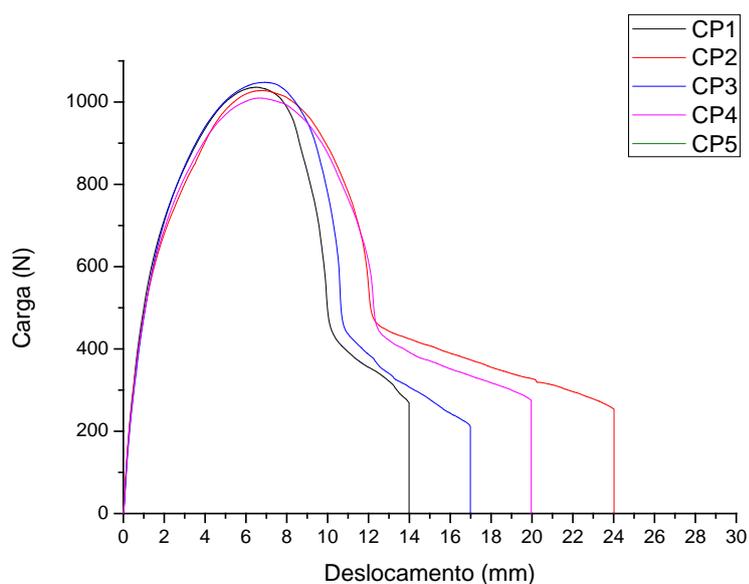
A.23 - Curvas força-deslocamento da amostra **(HMA+O)H+L(5,0)** obtidas a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova com comprimento de ligamento (l) nominal de 19 mm.



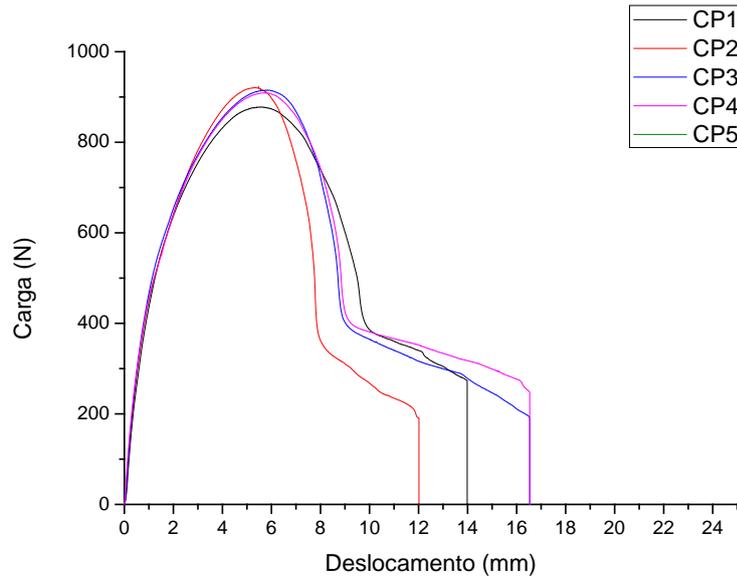
A.24 - Curvas força-deslocamento da amostra **(HMA+O)H+L(5,0)** obtidas a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova com comprimento de ligamento (l) nominal de 15 mm.



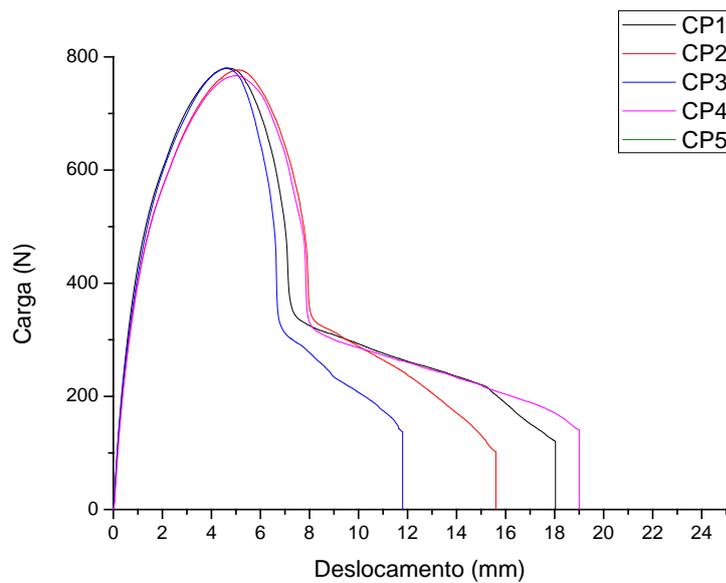
A.25 - Curvas força-deslocamento da amostra **(HMA+O)H+L(5,0)** obtidas a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova com comprimento de ligamento (l) nominal de 11 mm.



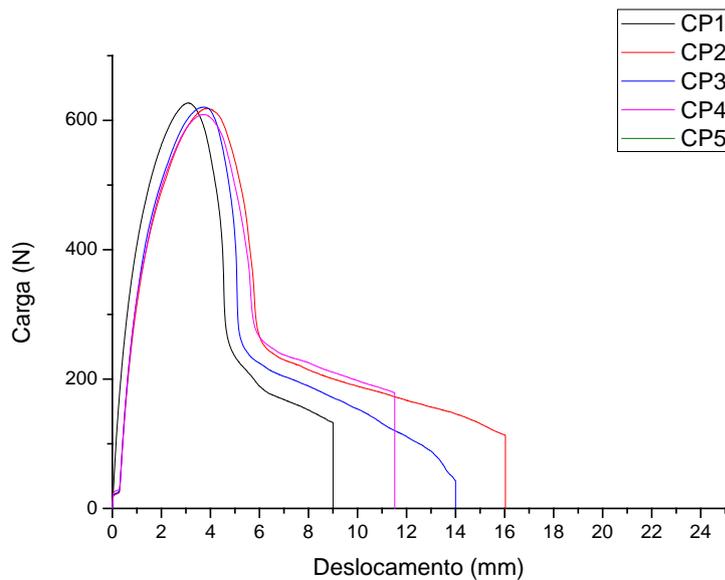
A.26 - Curvas força-deslocamento da amostra **(HMA+O)H+L(7,5)** obtidas a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova com comprimento de ligamento (l) nominal de 27 mm.



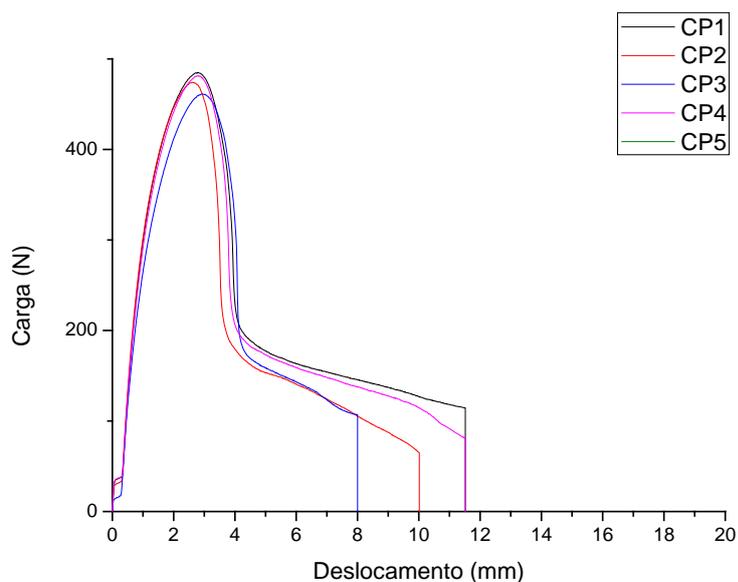
A.27 - Curvas força-deslocamento da amostra **(HMA+O)H+L(7,5)** obtidas a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova com comprimento de ligamento (l) nominal de 23 mm.



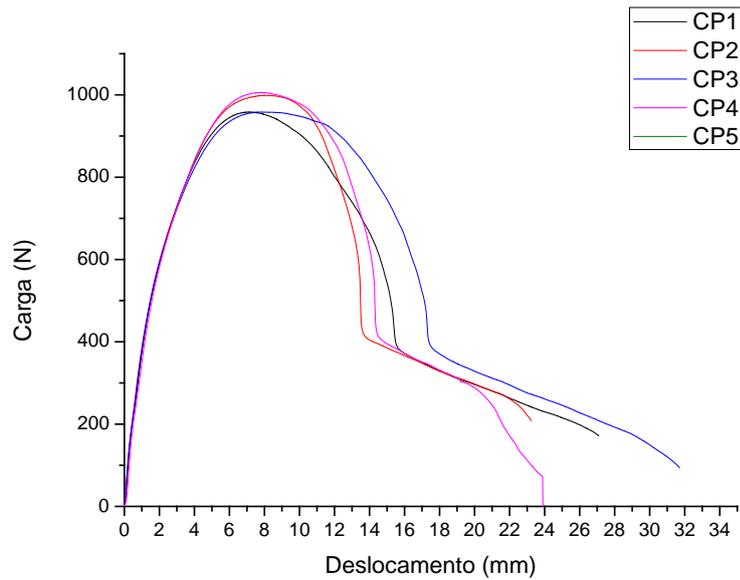
A.28 - Curvas força-deslocamento da amostra **(HMA+O)H+L(7,5)** obtidas a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova com comprimento de ligamento (l) nominal de 19 mm.



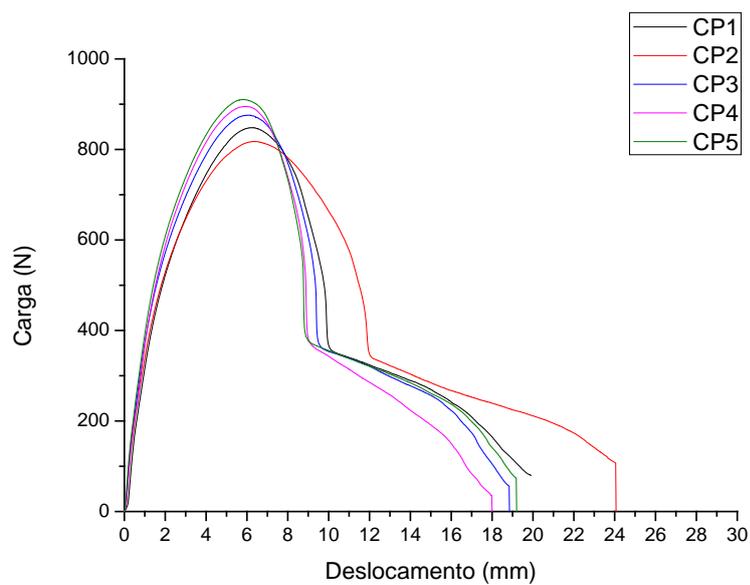
A.29 - Curvas força-deslocamento da amostra **(HMA+O)H+L(7,5)** obtidas a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova com comprimento de ligamento (l) nominal de 15 mm.



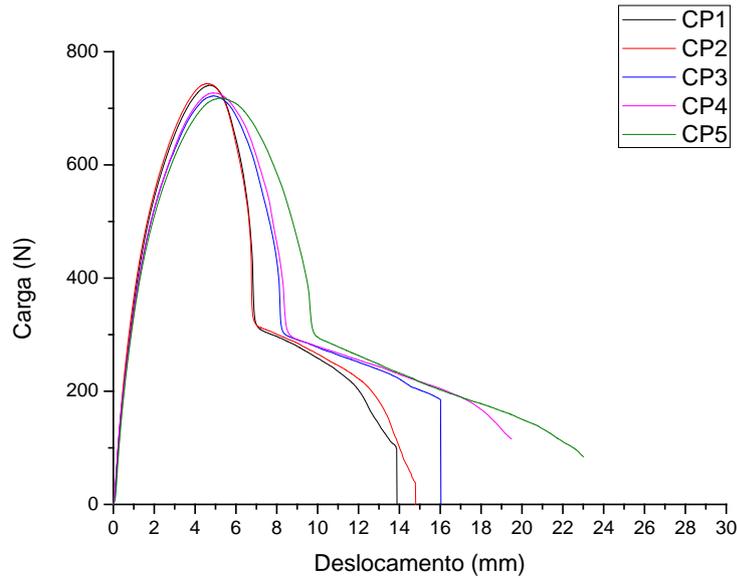
A.30 - Curvas força-deslocamento da amostra **(HMA+O)H+L(7,5)** obtidas a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova com comprimento de ligamento (l) nominal de 11 mm.



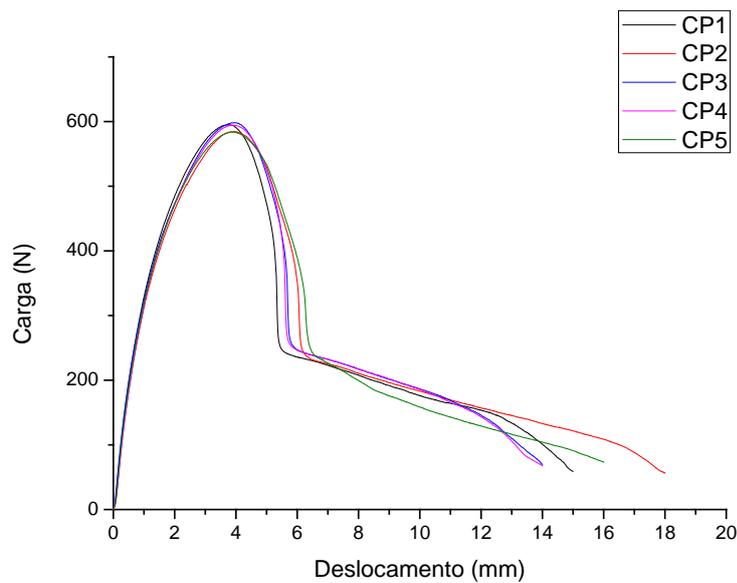
A.31 - Curvas força-deslocamento da amostra **(HMA+LMA+O)H+L(2,5)** obtidas a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova com comprimento de ligamento (l) nominal de 27 mm.



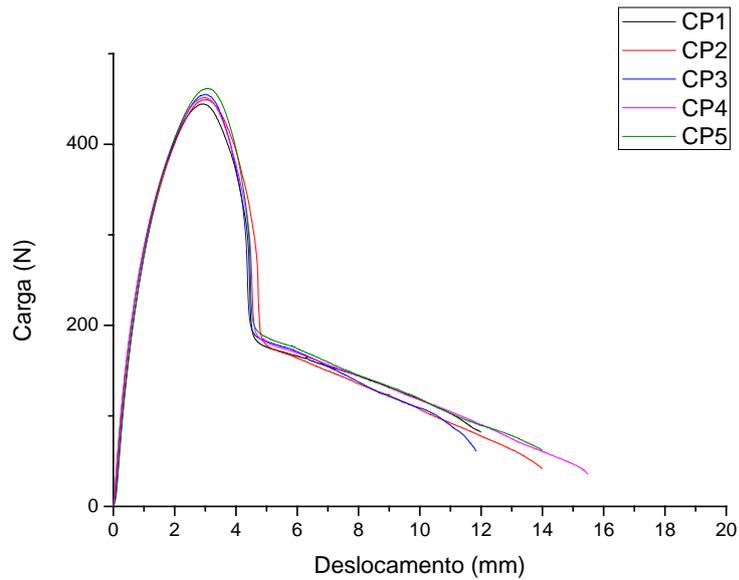
A.32 - Curvas força-deslocamento da amostra **(HMA+LMA+O)H+L(2,5)** obtidas a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova com comprimento de ligamento (l) nominal de 23 mm.



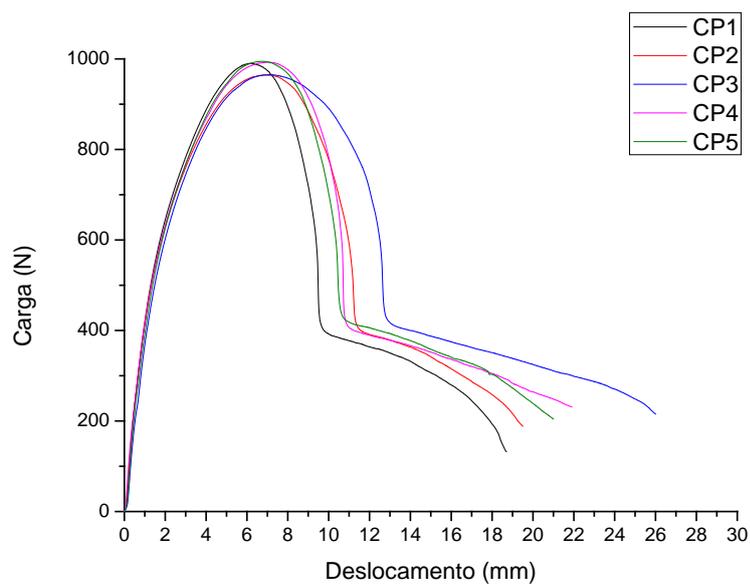
A.33 - Curvas força-deslocamento da amostra **(HMA+LMA+O)H+L(2,5)** obtidas a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova com comprimento de ligamento (l) nominal de 19 mm.



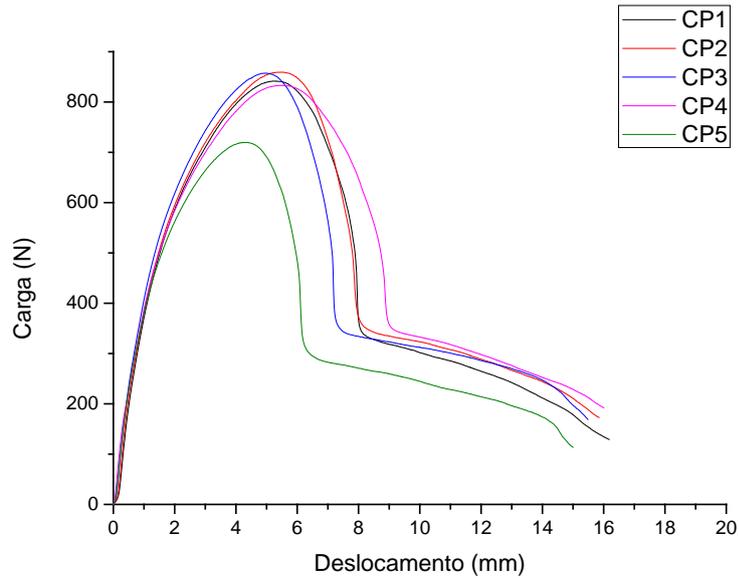
A.34 - Curvas força-deslocamento da amostra **(HMA+LMA+O)H+L(2,5)** obtidas a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova com comprimento de ligamento (l) nominal de 15 mm.



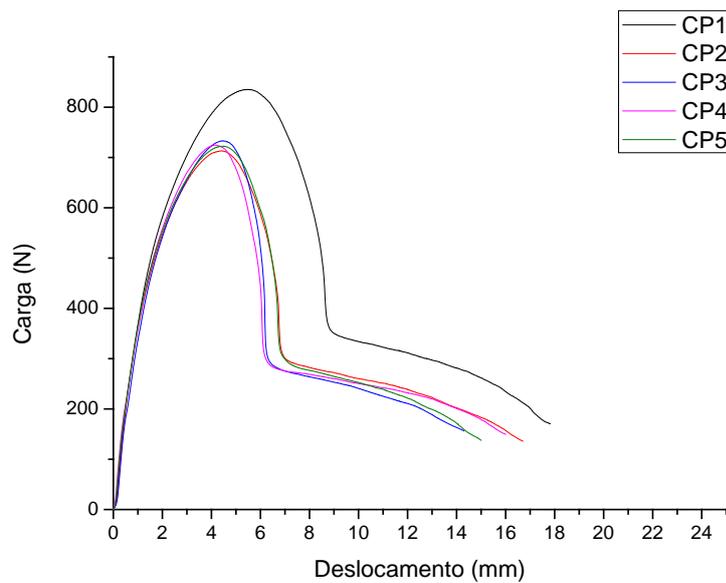
A.35 - Curvas força-deslocamento da amostra **(HMA+LMA+O)H+L(2,5)** obtidas a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova com comprimento de ligamento (l) nominal de 11 mm.



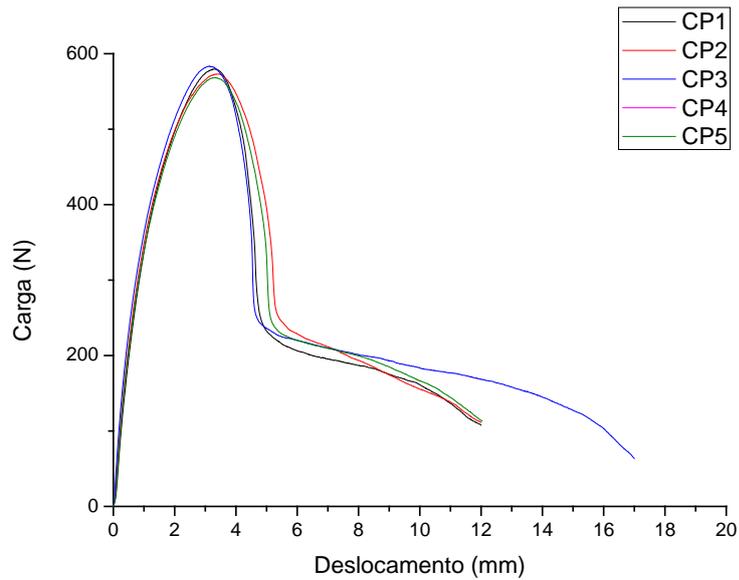
A.36 - Curvas força-deslocamento da amostra **(HMA+LMA+O)H+L(5,0)** obtidas a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova com comprimento de ligamento (l) nominal de 27 mm.



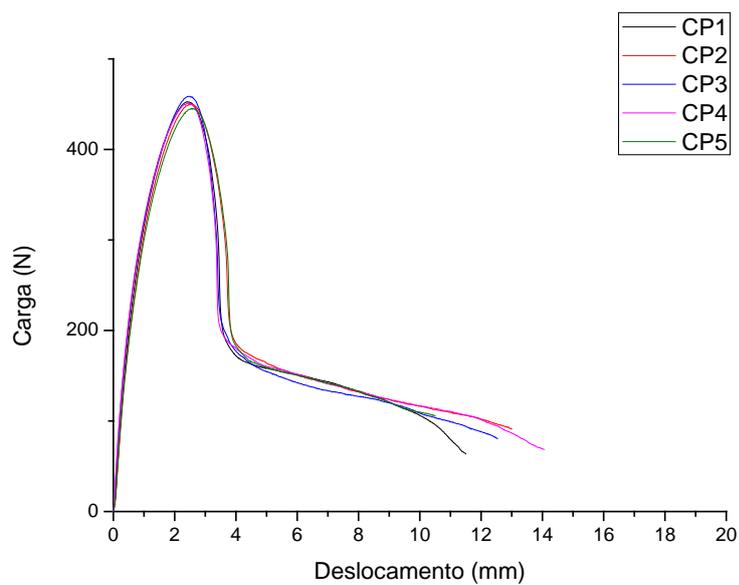
A.37 - Curvas força-deslocamento da amostra **(HMA+LMA+O)H+L(5,0)** obtidas a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova com comprimento de ligamento (l) nominal de 23 mm.



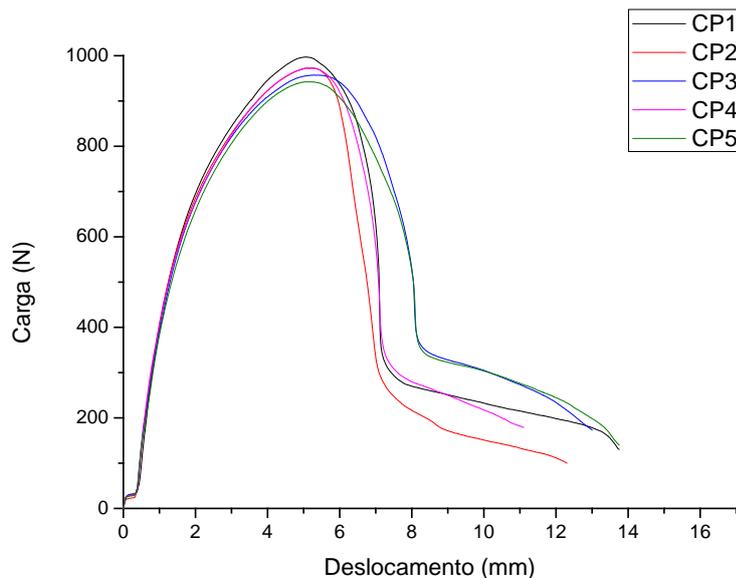
A.38 - Curvas força-deslocamento da amostra **(HMA+LMA+O)H+L(5,0)** obtidas a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova com comprimento de ligamento (l) nominal de 19 mm.



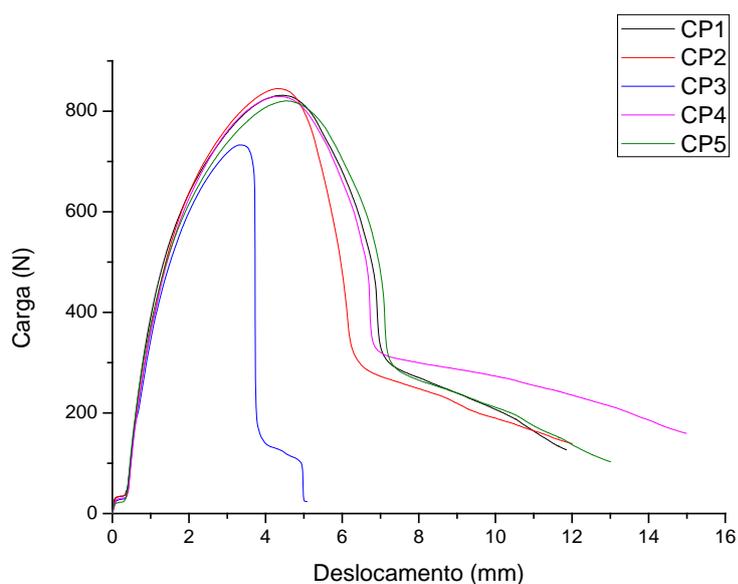
A.39 - Curvas força-deslocamento da amostra **(HMA+LMA+O)H+L(5,0)** obtidas a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova com comprimento de ligamento (l) nominal de 15 mm.



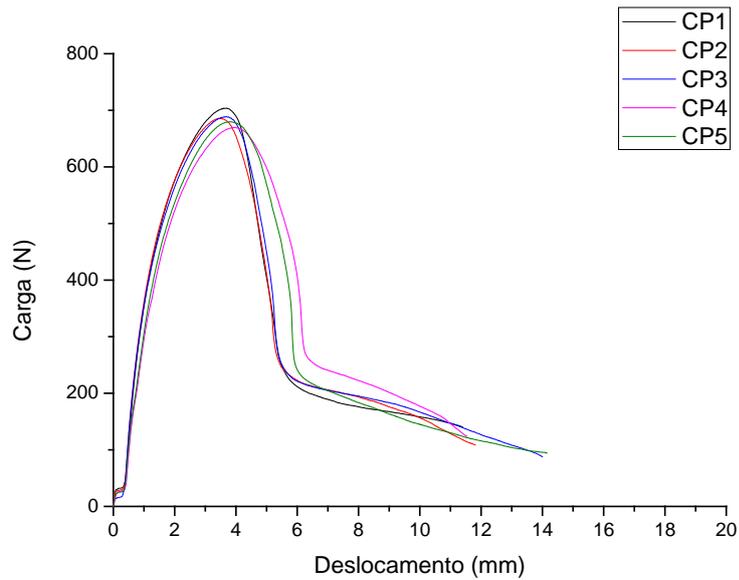
A.40 - Curvas força-deslocamento da amostra **(HMA+LMA+O)H+L(5,0)** obtidas a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova com comprimento de ligamento (l) nominal de 11 mm.



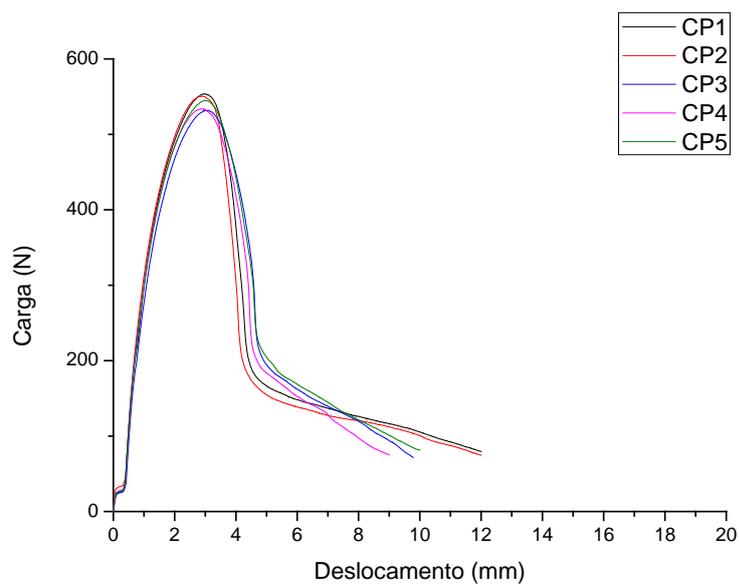
A.41 - Curvas força-deslocamento da amostra **(HMA+LMA+O)H+L(7,5)** obtidas a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova com comprimento de ligamento (l) nominal de 27 mm.



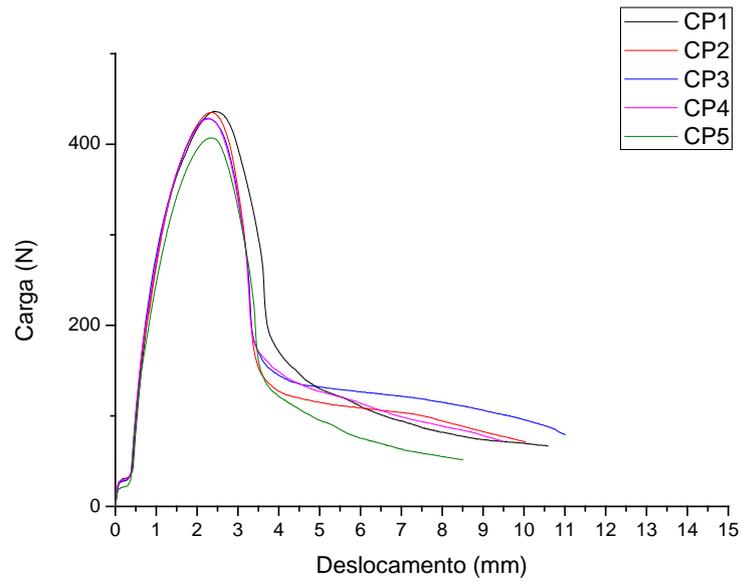
A.42 - Curvas força-deslocamento da amostra **(HMA+LMA+O)H+L(7,5)** obtidas a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova com comprimento de ligamento (l) nominal de 23 mm.



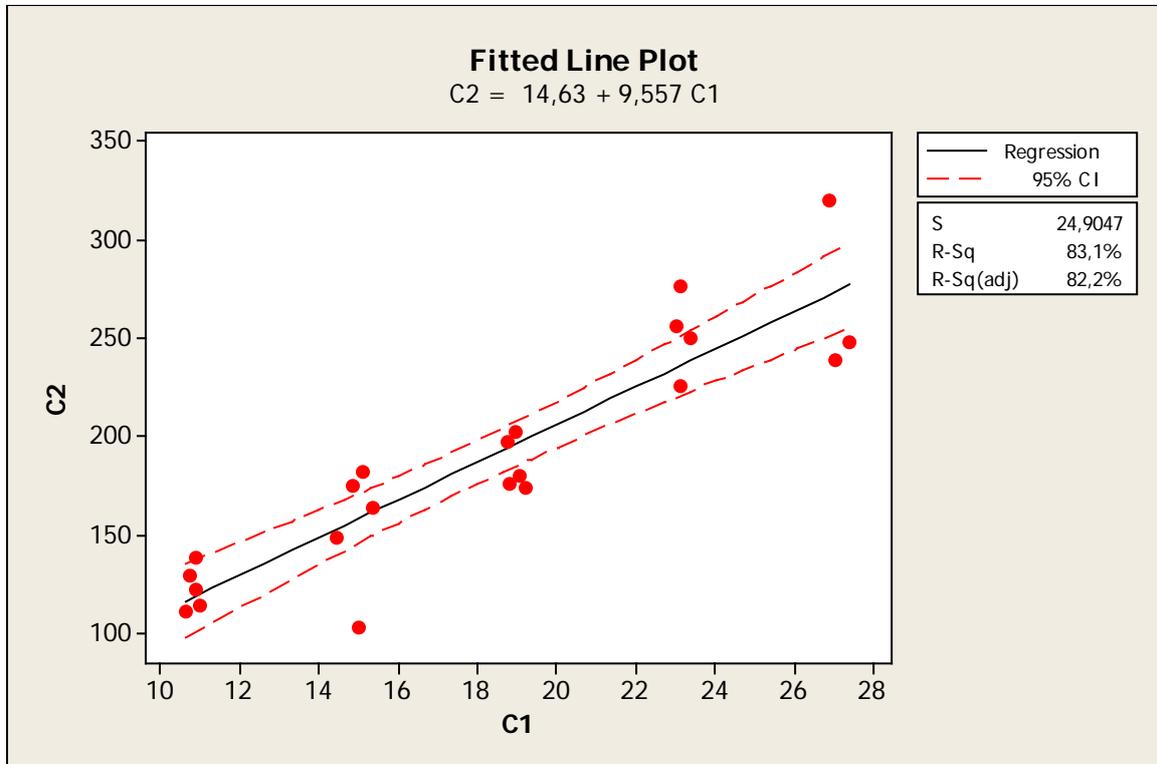
A.43 - Curvas força-deslocamento da amostra **(HMA+LMA+O)H+L(7,5)** obtidas a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova com comprimento de ligamento (l) nominal de 19 mm.



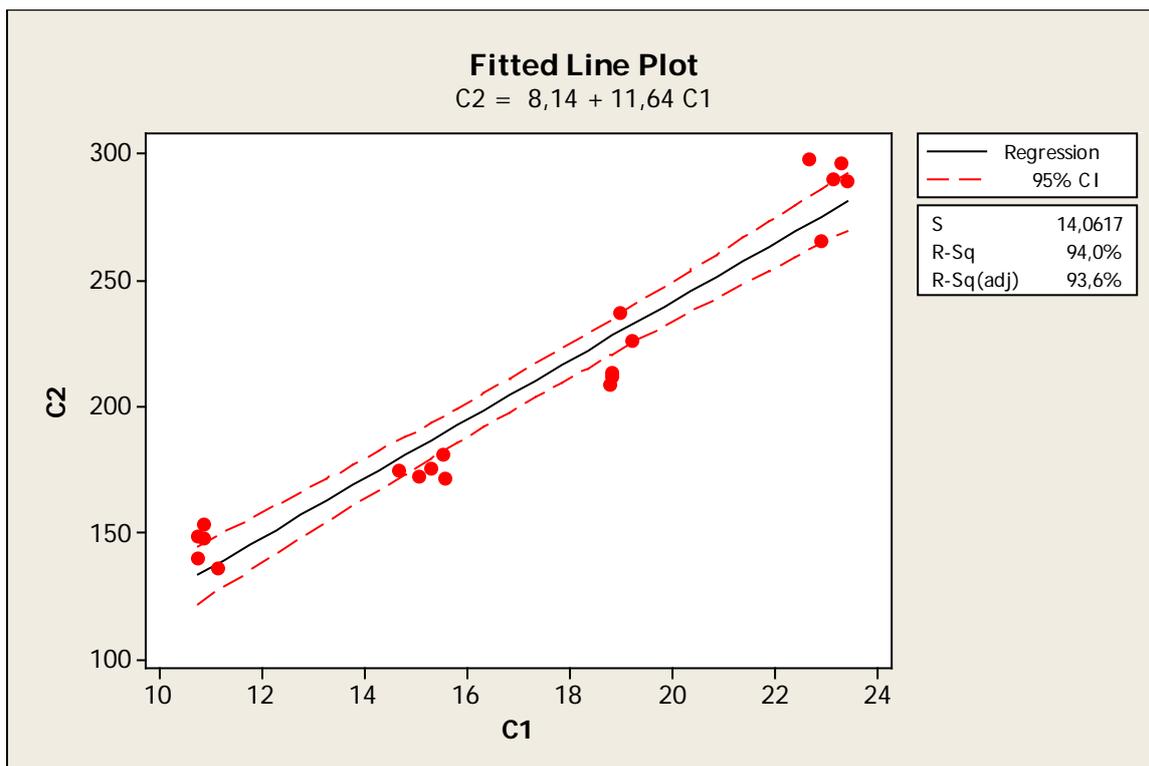
A.44 - Curvas força-deslocamento da amostra **(HMA+LMA+O)H+L(7,5)** obtidas a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova com comprimento de ligamento (l) nominal de 15 mm.



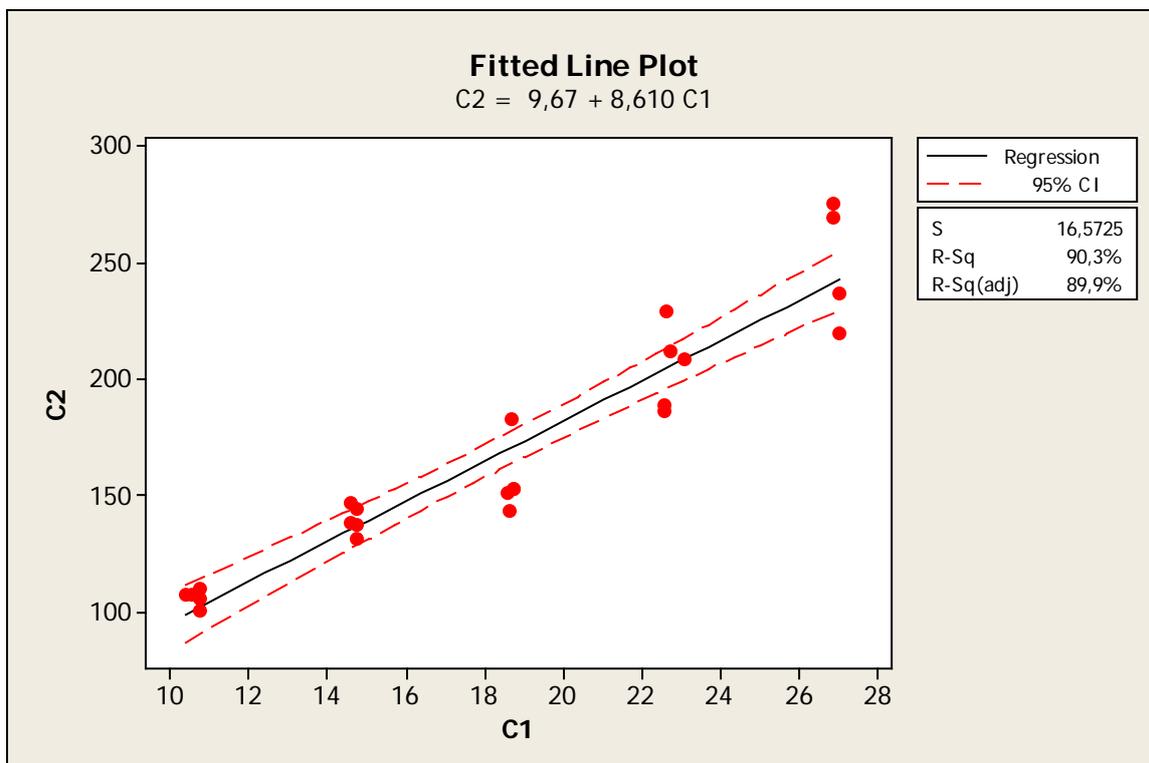
A.45 - Curvas força-deslocamento da amostra **(HMA+LMA+O)H+L(7,5)** obtidas a partir dos ensaios realizados nos corpos de prova com comprimento de ligamento (l) nominal de 11 mm.

**APÊNDICE B****Regressões Lineares****1 - Nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE e OMMT**

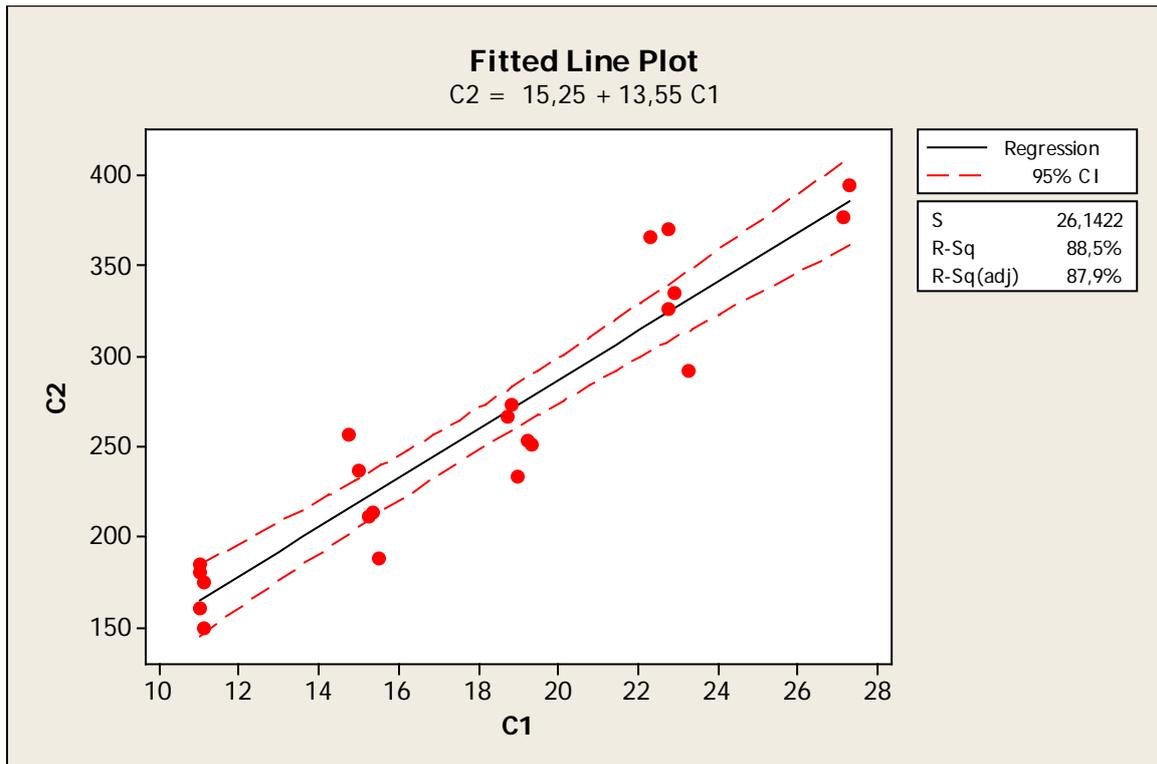
B.1 - Regressão Linear dos resultados com intervalo de confiança de 95% de certeza da amostra H+L+O (2,5).



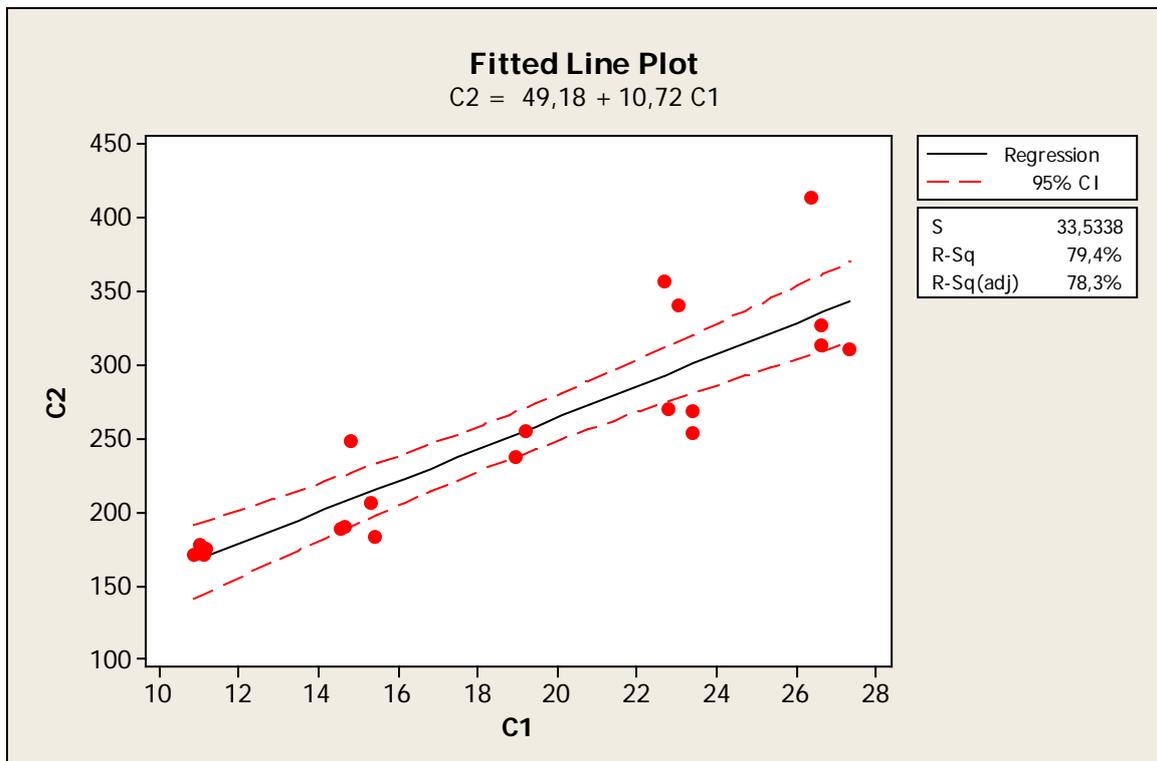
B.2 - Regressão Linear dos resultados com intervalo de confiança de 95% de certeza da amostra H+L+O (5,0).



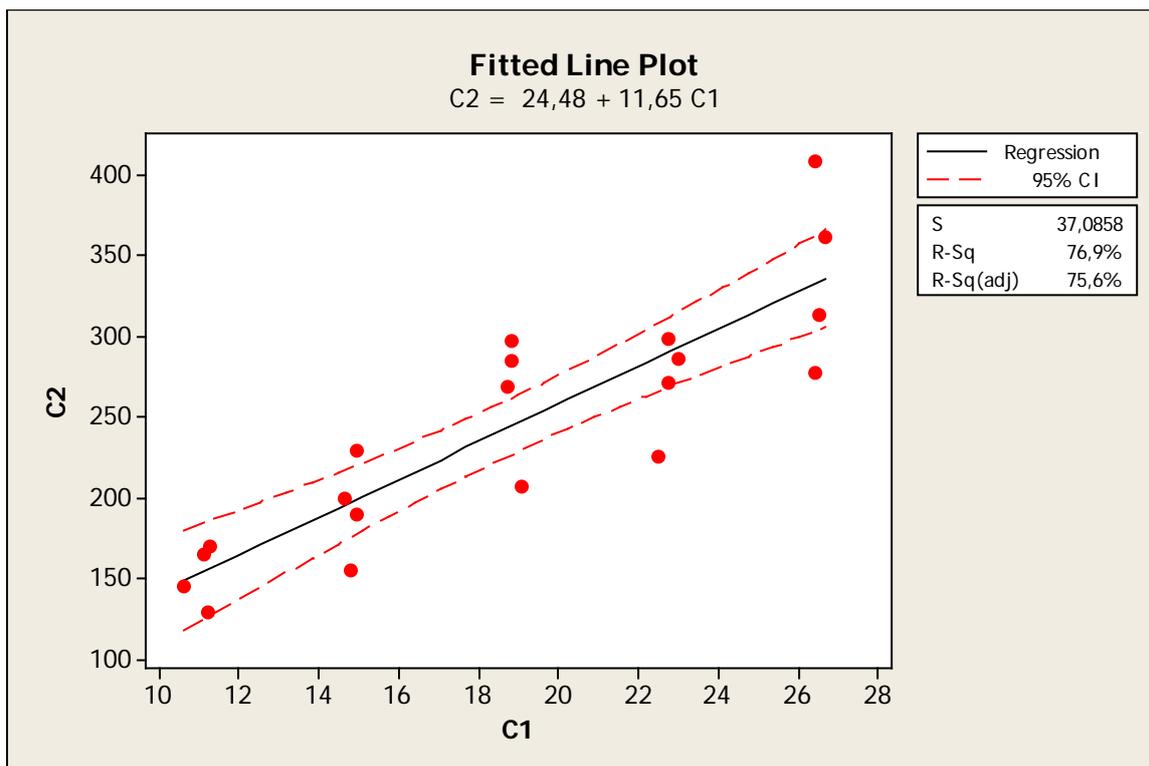
B.3 - Regressão Linear dos resultados com intervalo de confiança de 95% de certeza da amostra H+L+O (7,5).



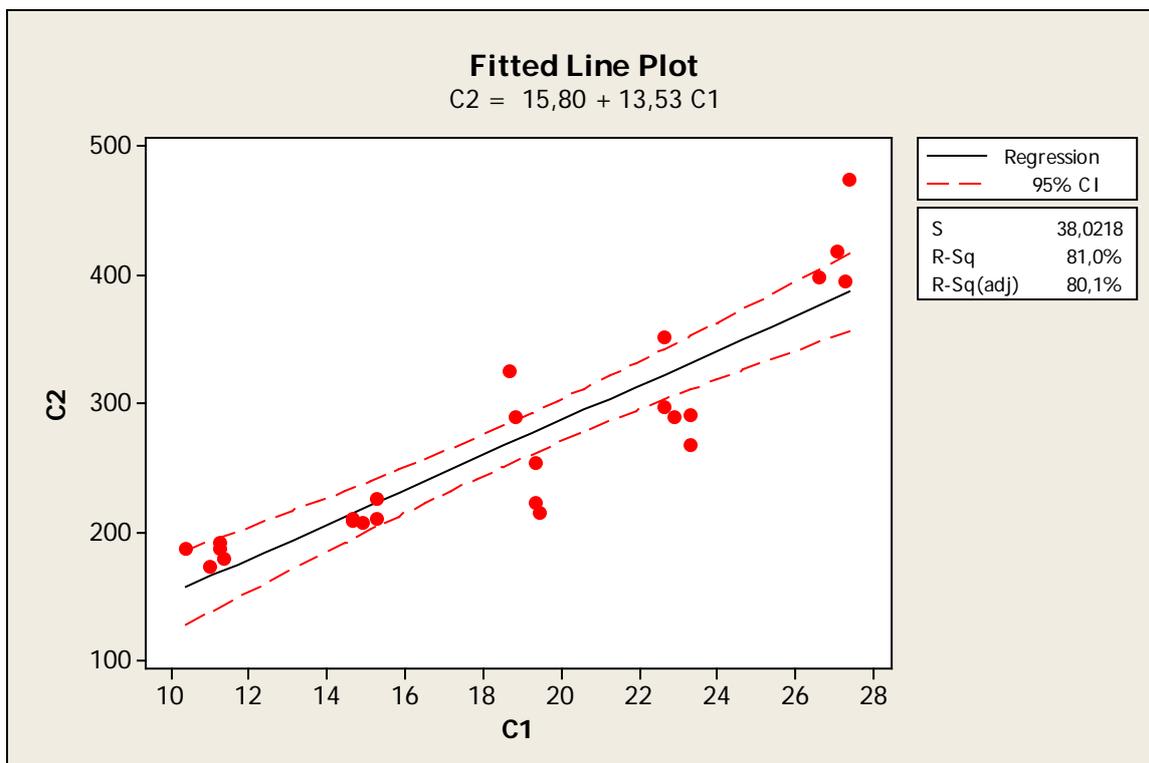
B.4 - Regressão Linear dos resultados com intervalo de confiança de 95% de certeza da amostra (HMA+O)H+L (2,5).



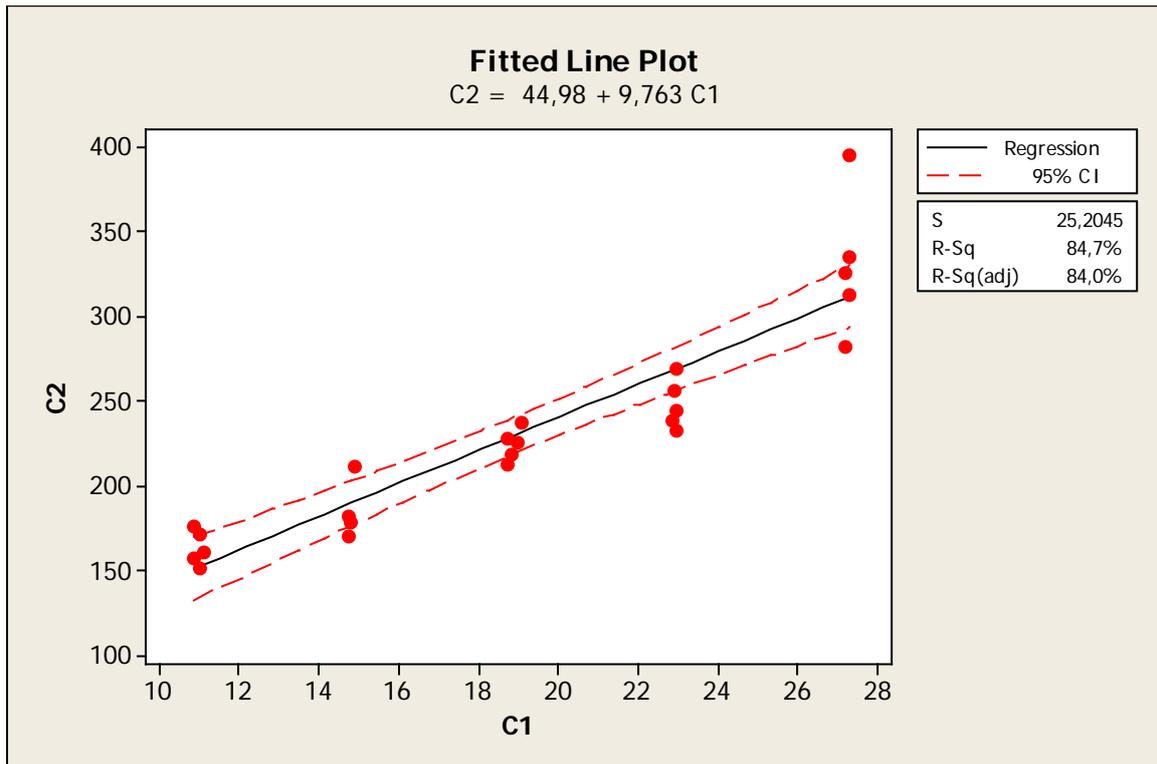
B.5 - Regressão Linear dos resultados com intervalo de confiança de 95% de certeza da amostra (HMA+O)H+L (5,0).



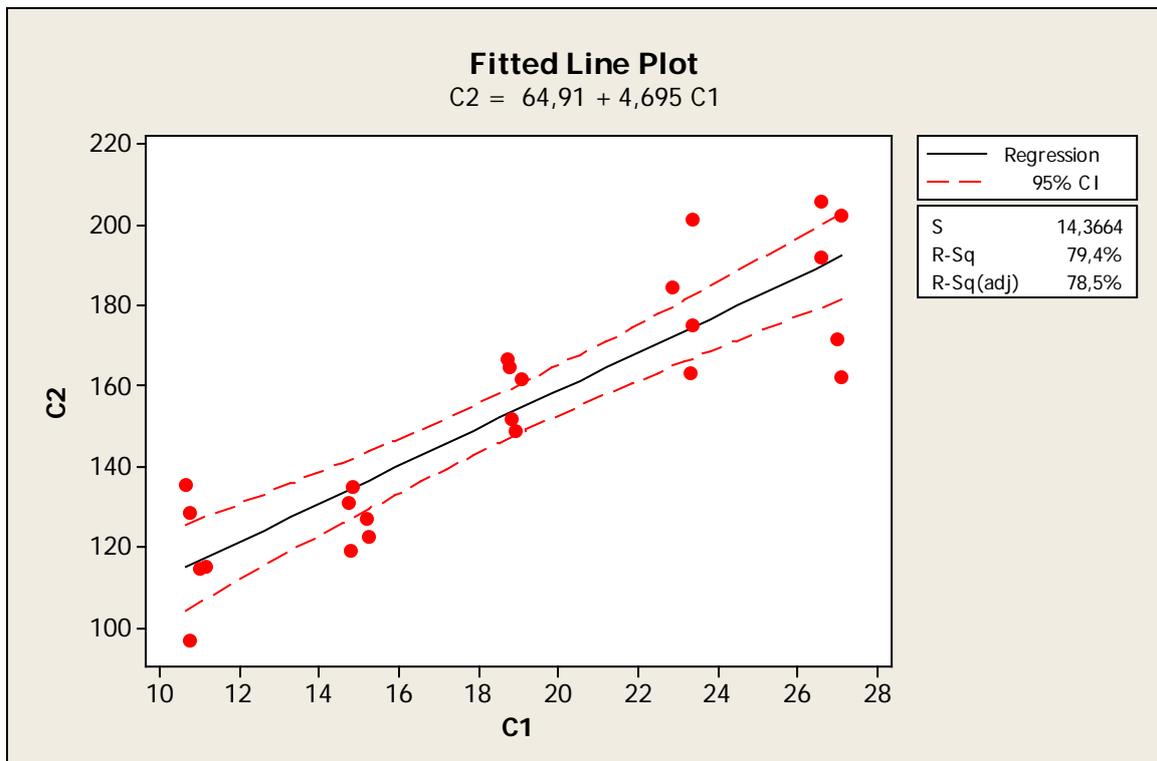
B.6 - Regressão Linear dos resultados com intervalo de confiança de 95% de certeza da amostra (HMA+O)H+L (7,5).



B.7 - Regressão Linear dos resultados com intervalo de confiança de 95% de certeza da amostra (HMA+LMA+O)H+L (2,5).

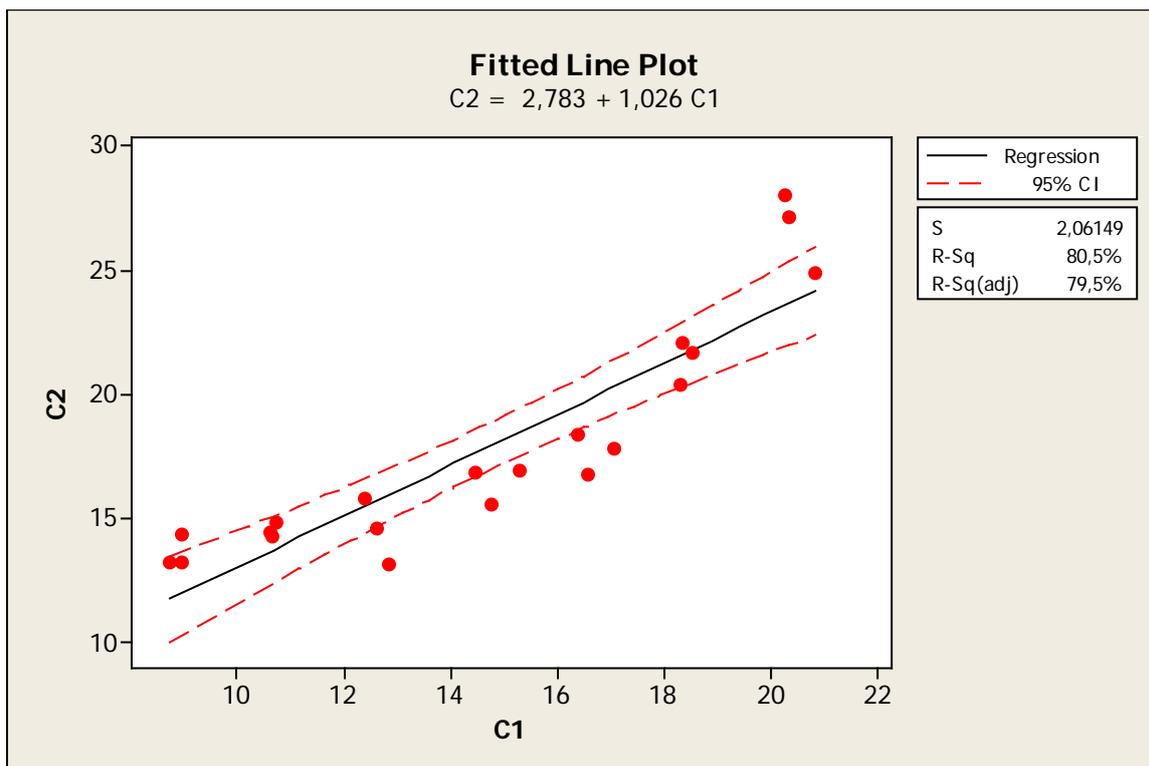


B.8 - Regressão Linear dos resultados com intervalo de confiança de 95% de certeza da amostra (HMA+LMA+O)H+L (5,0).

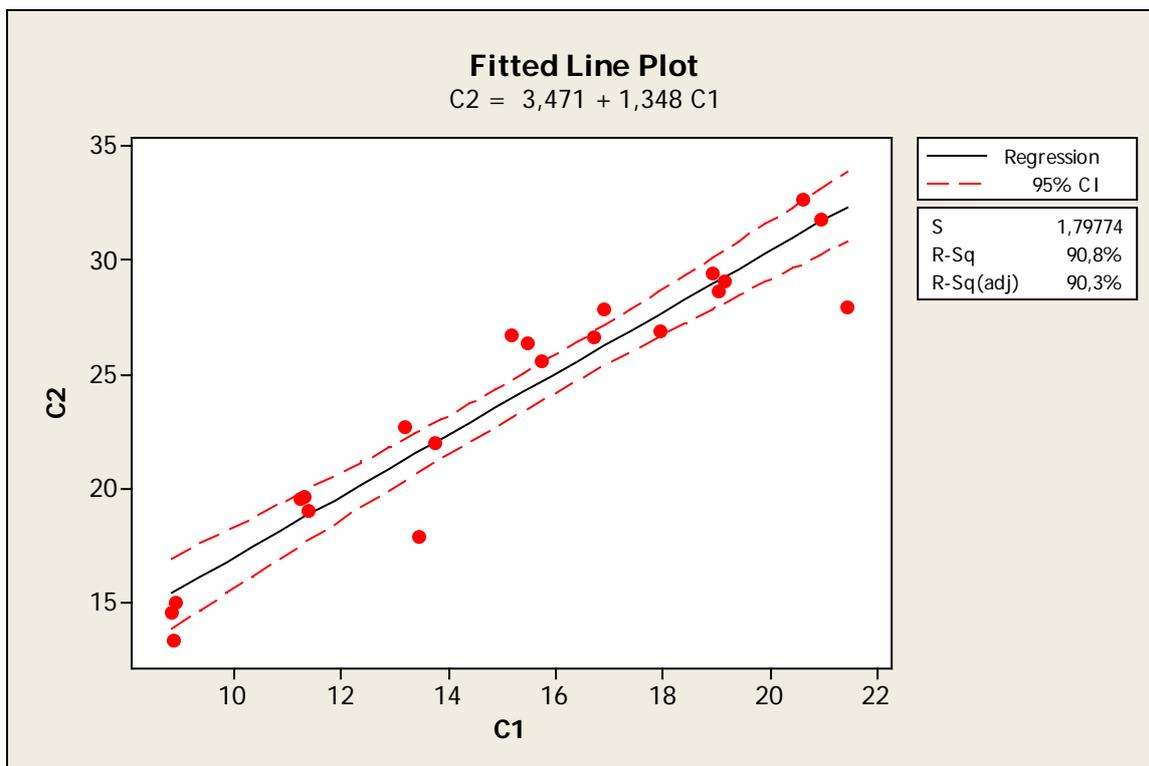


B.9 - Regressão Linear dos resultados com intervalo de confiança de 95% de certeza da amostra (HMA+LMA+O)H+L (7,5).

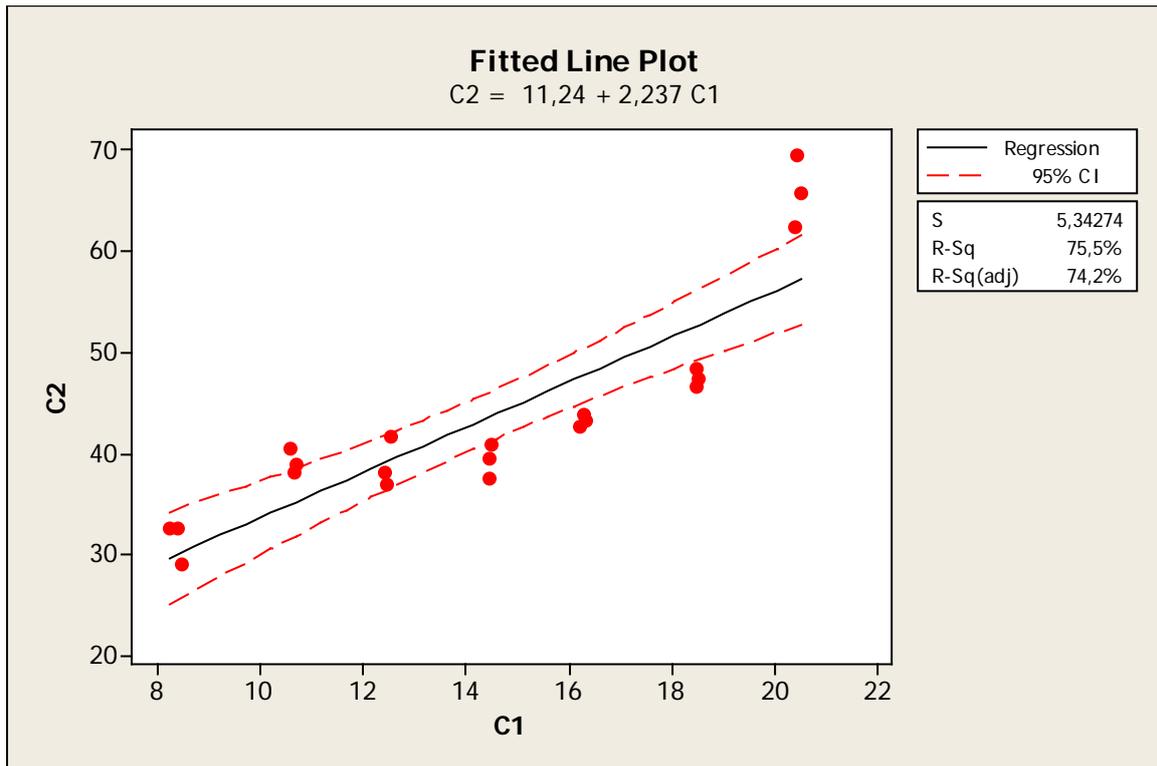
## 2 - Compósitos de Polipropileno e Fibras de vidro



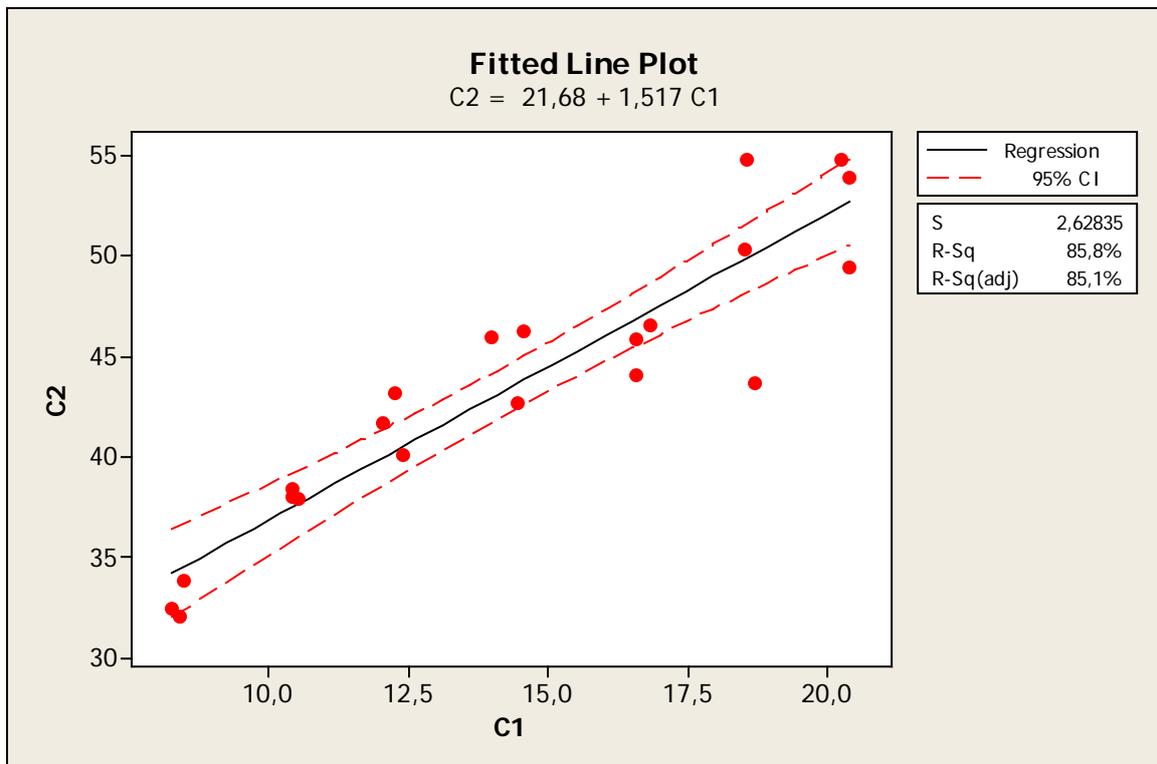
B.10 - Regressão Linear dos resultados com intervalo de confiança de 95% de certeza da amostra PP Referência.



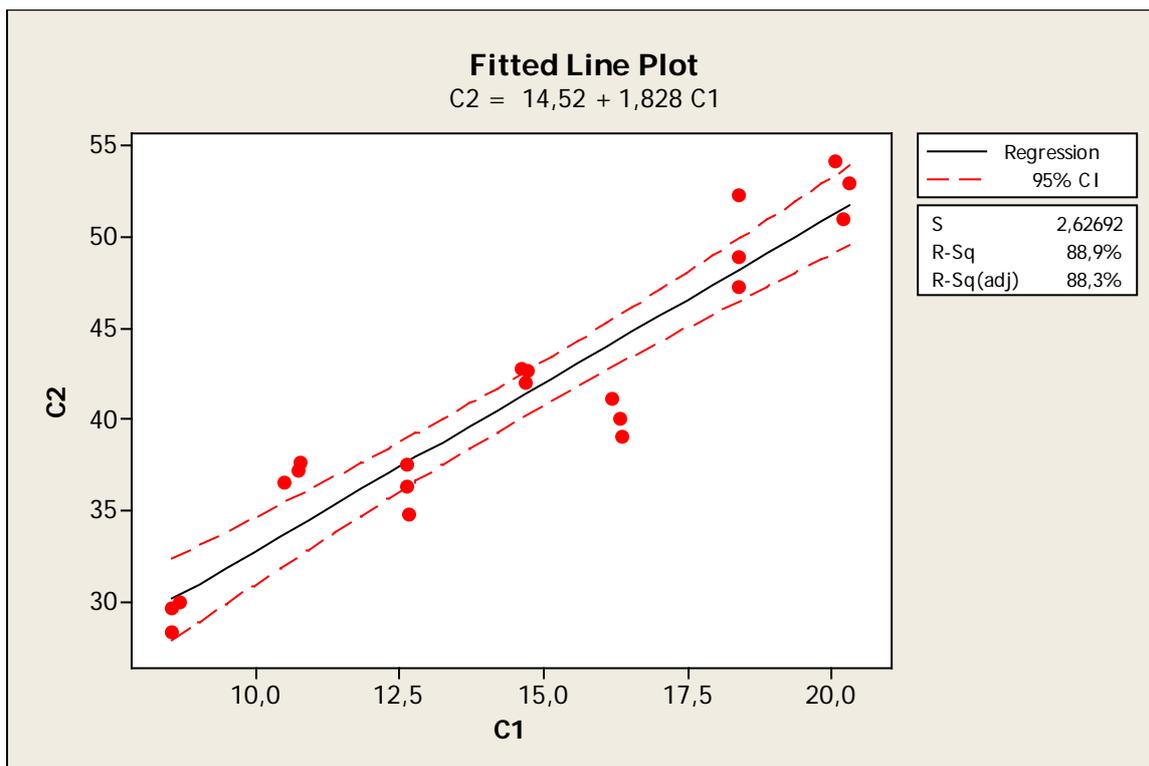
B.11 - Regressão Linear dos resultados com intervalo de confiança de 95% de certeza da amostra PP/30FV968/0PB.



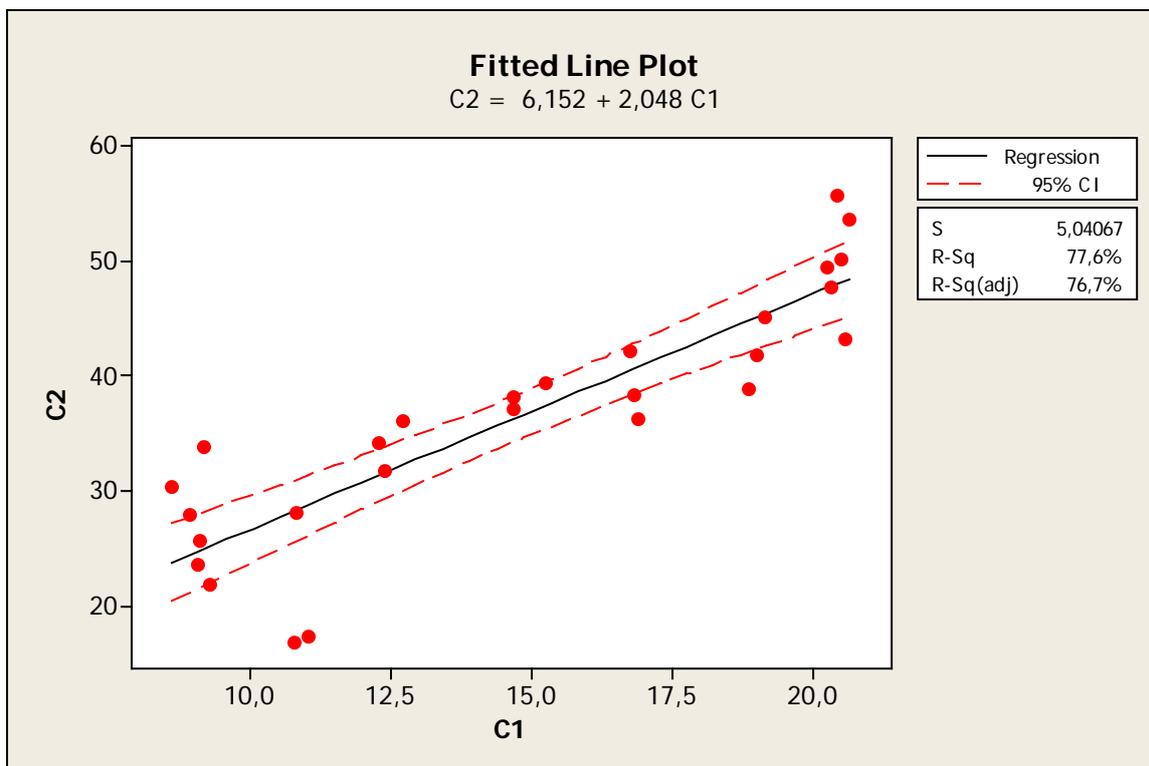
B.12 - Regressão Linear dos resultados com intervalo de confiança de 95% de certeza da amostra PP/30FV968/1,4PB.



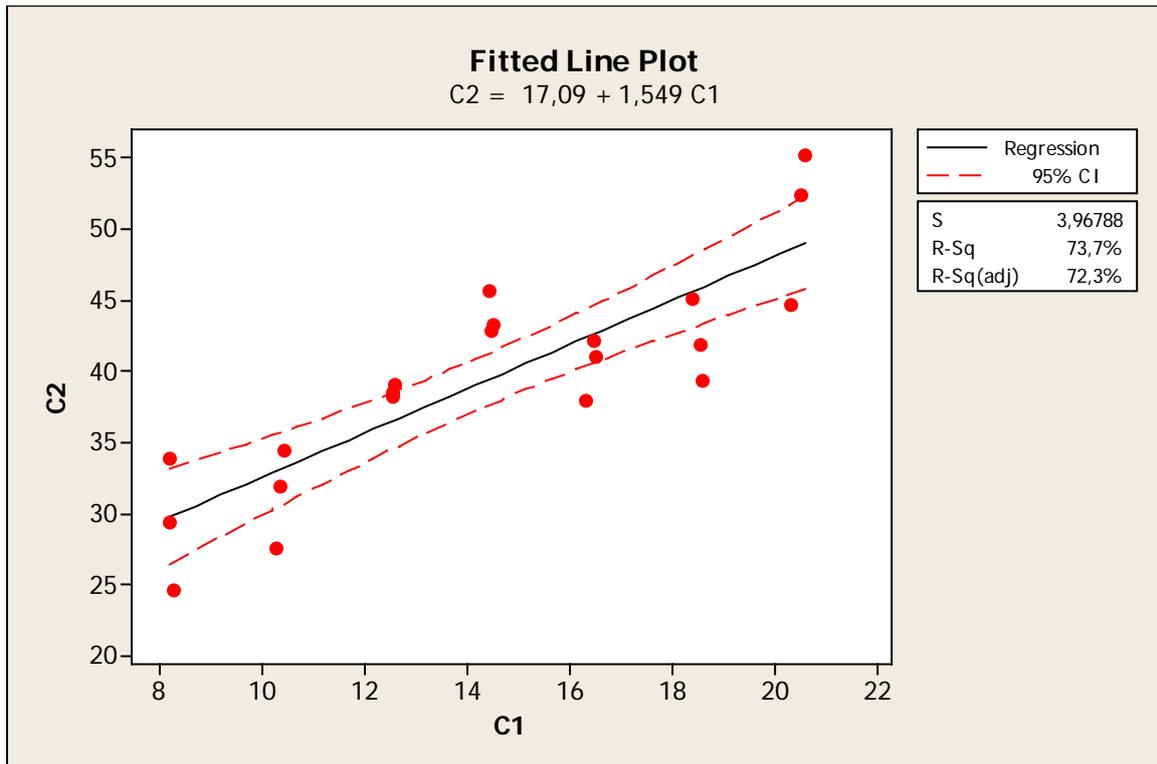
B.13 - Regressão Linear dos resultados com intervalo de confiança de 95% de certeza da amostra PP/30FV968/3,5PB.



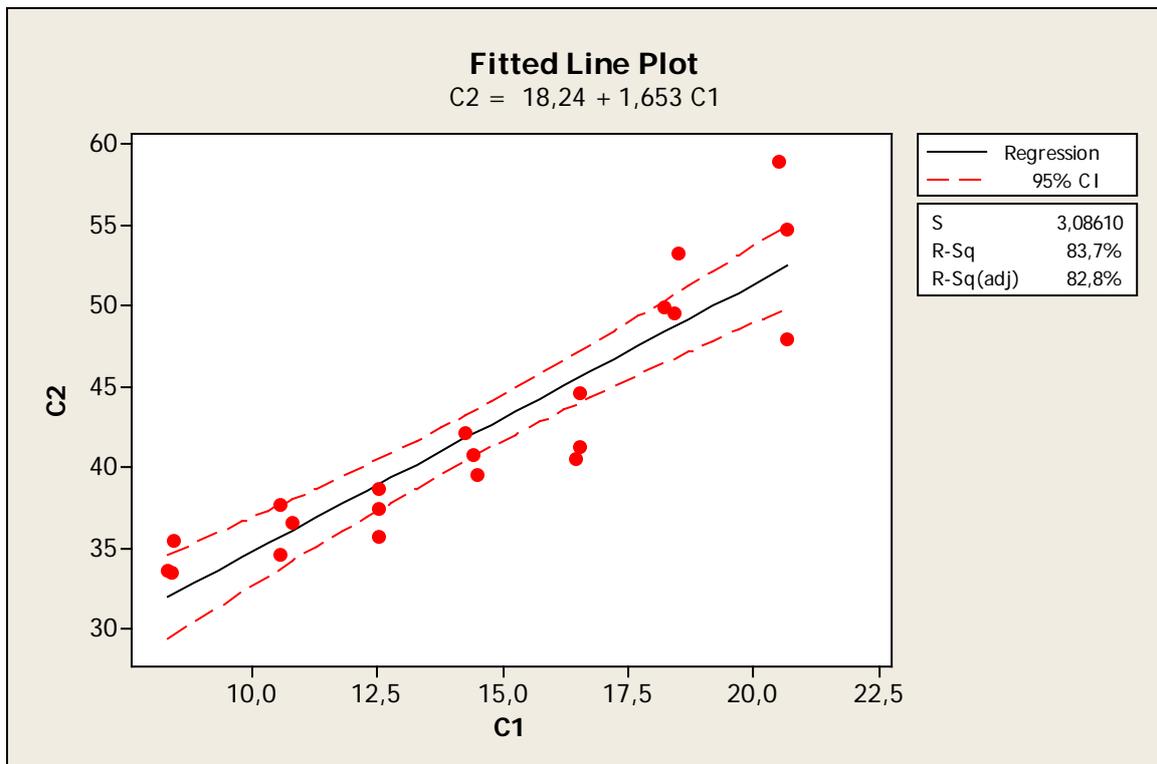
B.14 - Regressão Linear dos resultados com intervalo de confiança de 95% de certeza da amostra PP/30FV968/7PB.



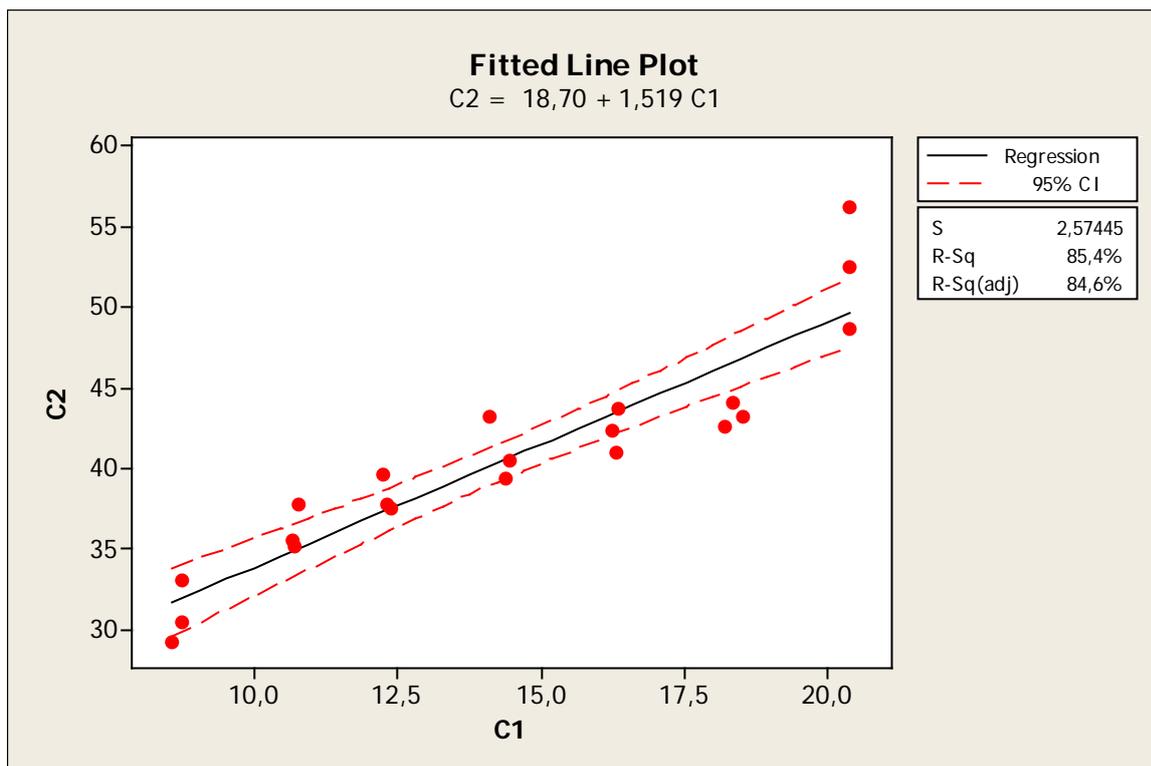
B.15 - Regressão Linear dos resultados com intervalo de confiança de 95% de certeza da amostra PP/30FV983/0PB.



B.16 - Regressão Linear dos resultados com intervalo de confiança de 95% de certeza da amostra PP/30FV983/3,5PB.

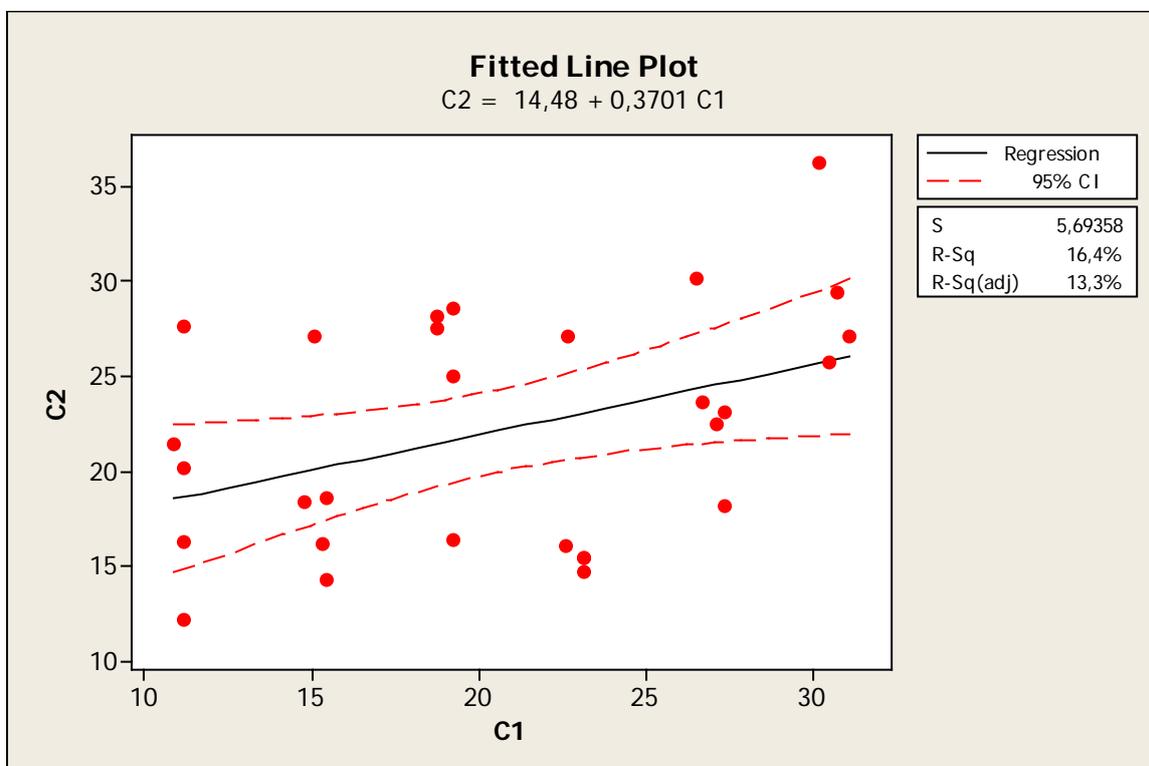


B.17 - Regressão Linear dos resultados com intervalo de confiança de 95% de certeza da amostra PP/30FV983/7PB.

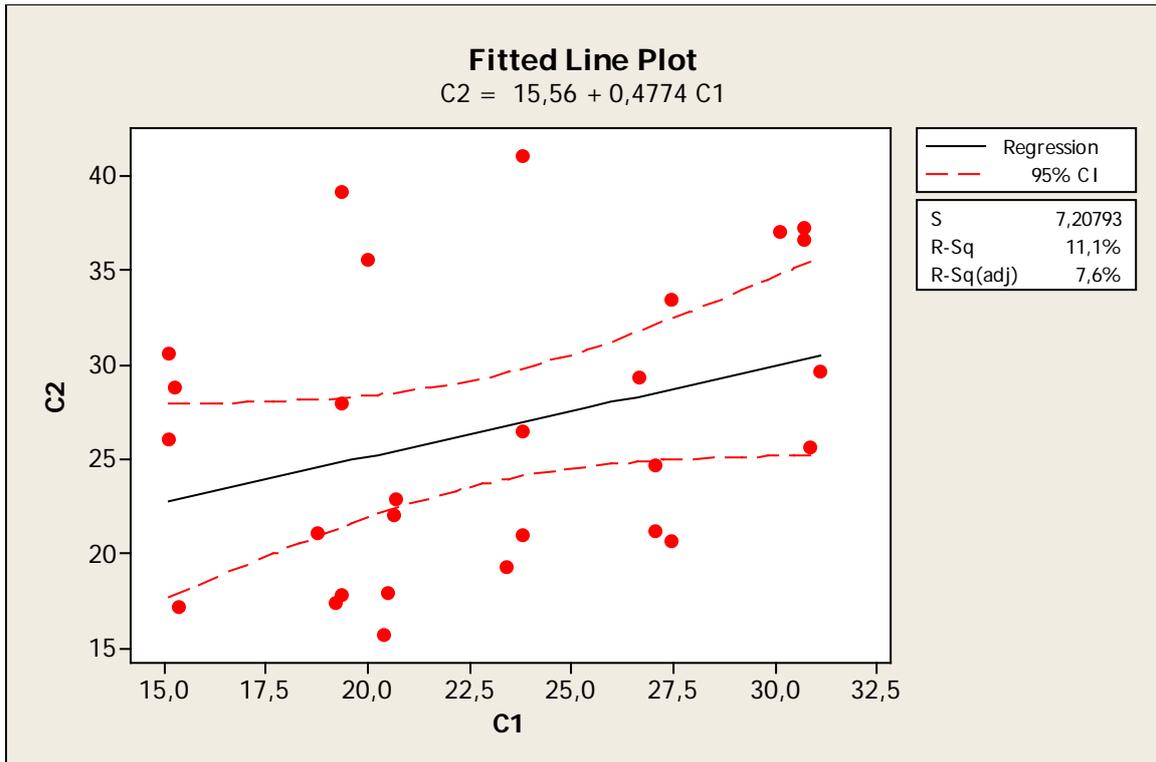


B.18 - Regressão Linear dos resultados com intervalo de confiança de 95% de certeza da amostra PP/30FV983/10,5PB.

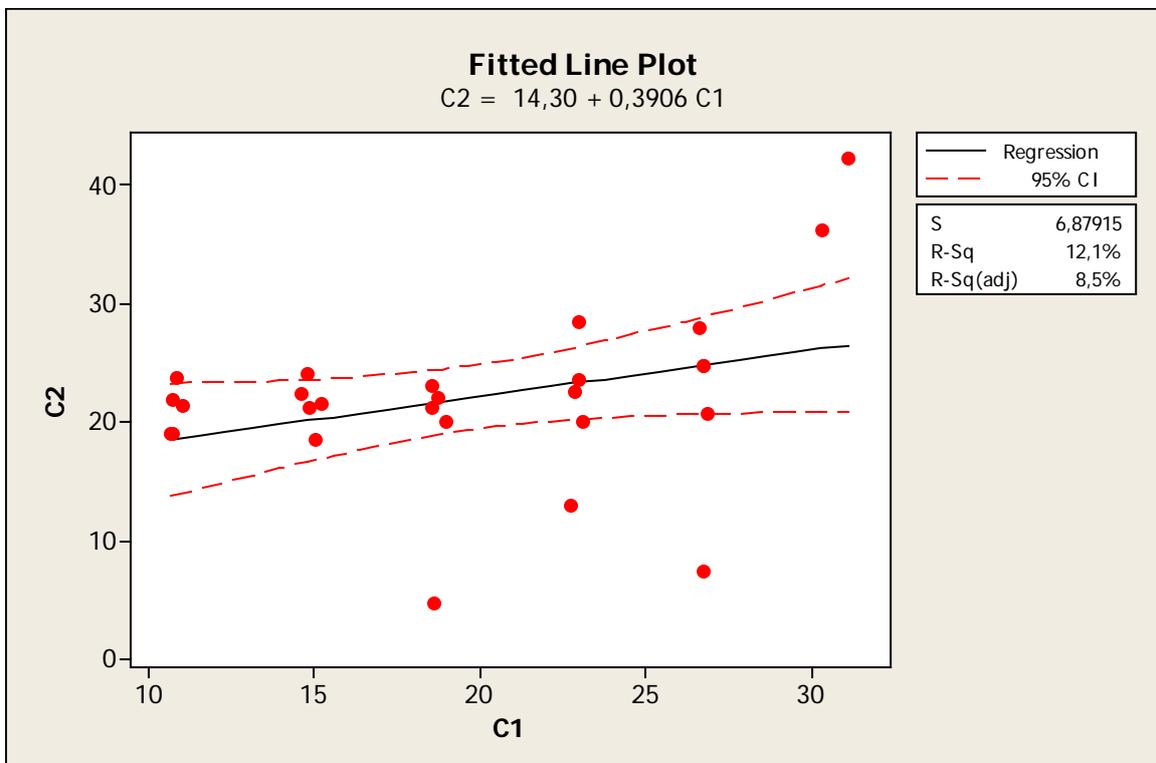
### 3 - Blendas nanoestruturadas de poli(estireno-co-acrilonitrila)/ poli (tereftalato de butileno) (SAN/PBT)



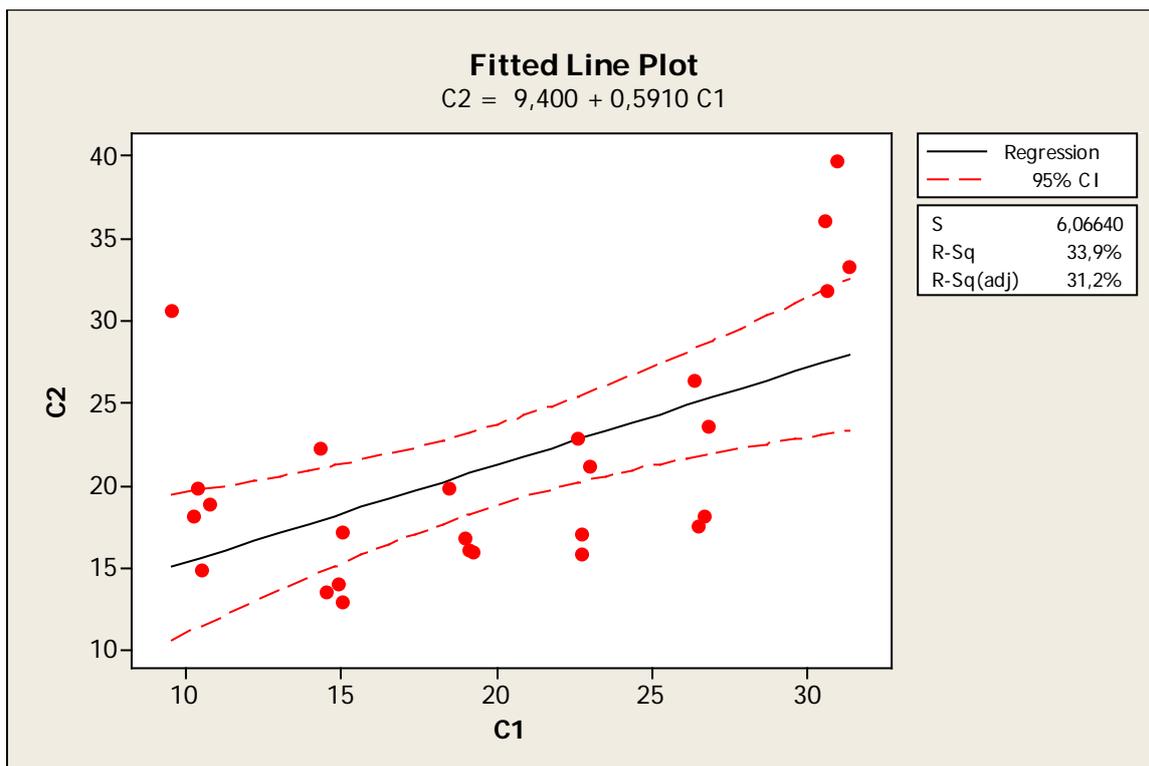
B.19 - Regressão Linear dos resultados com intervalo de confiança de 95% de certeza da amostra S7\_P1\_1\_200.



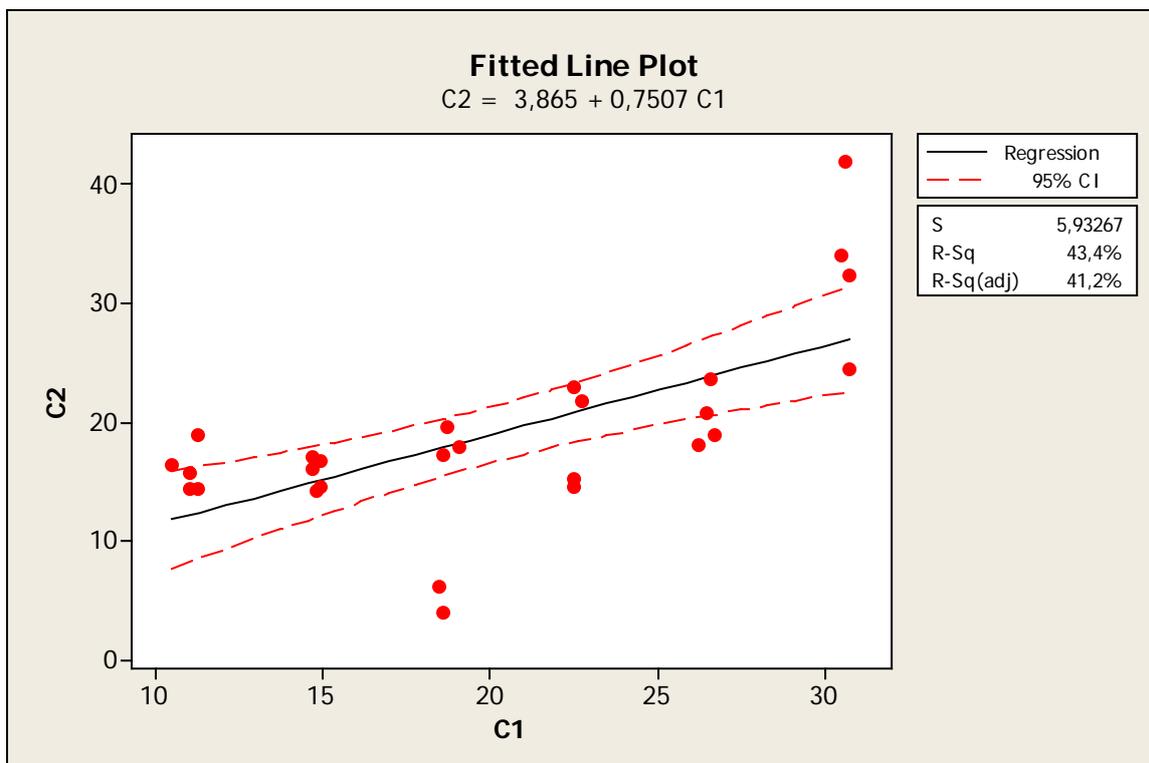
B.20 - Regressão Linear dos resultados com intervalo de confiança de 95% de certeza da amostra S7\_puro\_200.



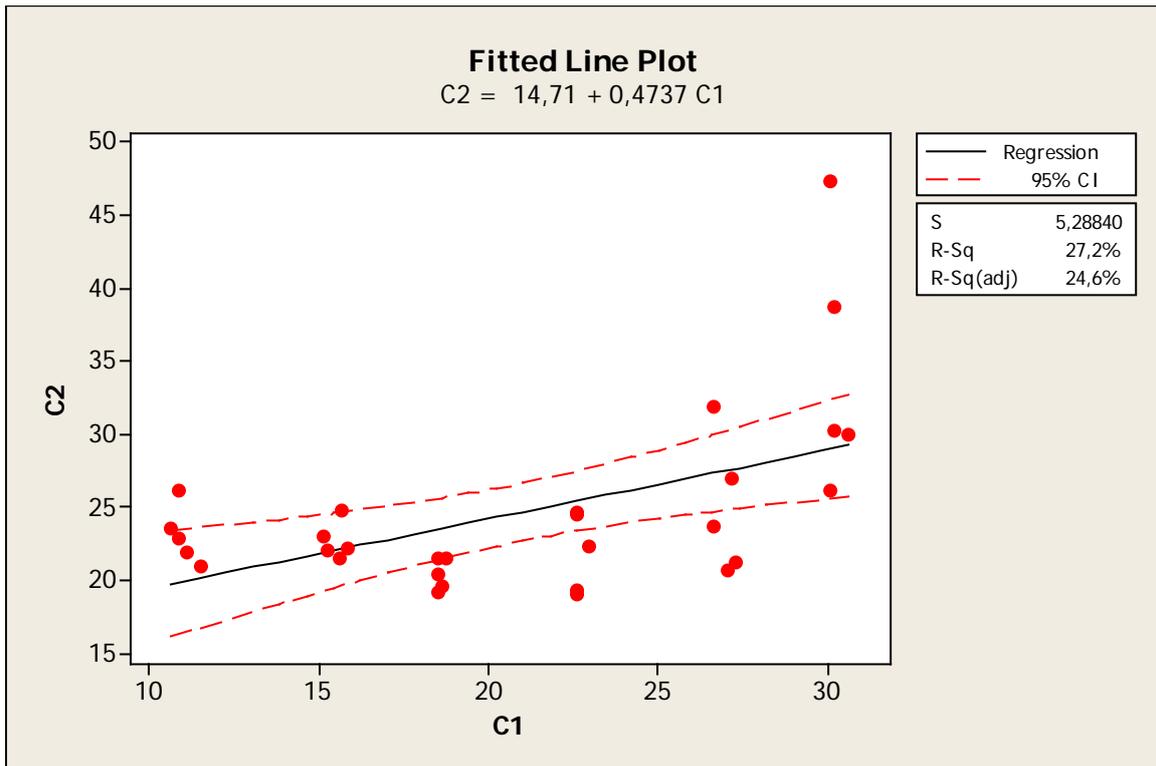
B.21 - Regressão Linear dos resultados com intervalo de confiança de 95% de certeza da amostra S5\_P2\_10\_200.



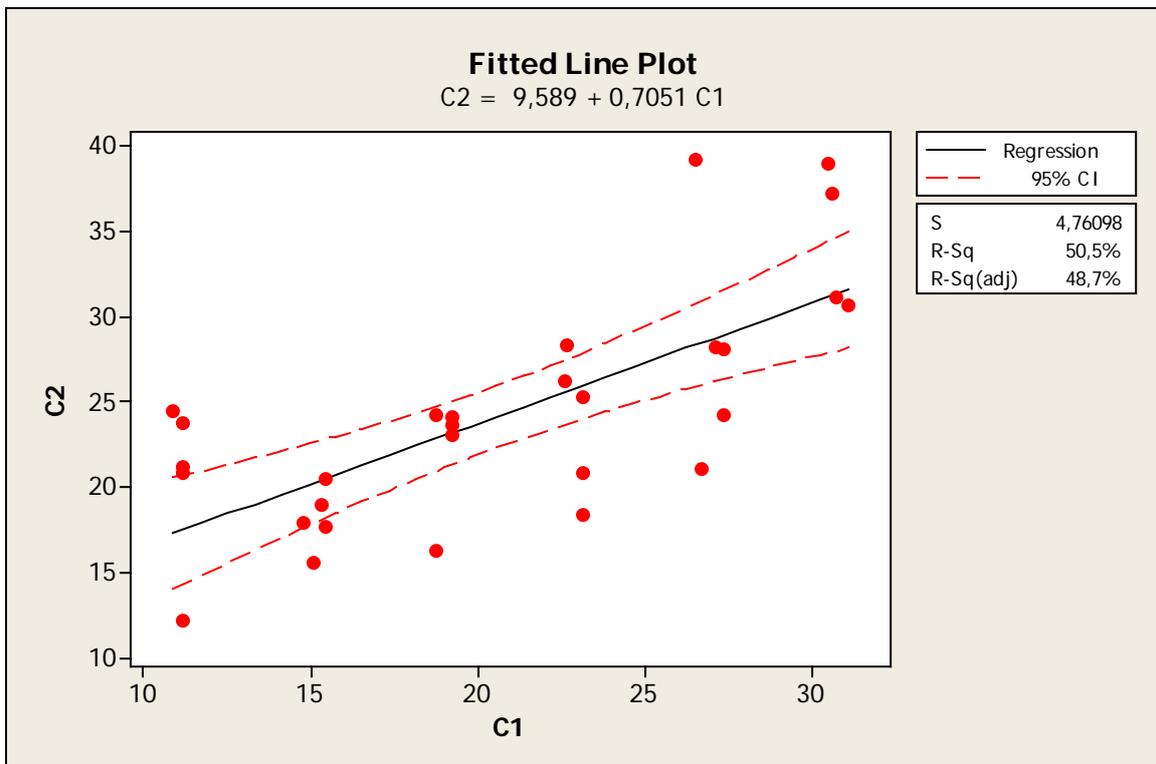
B.22 - Regressão Linear dos resultados com intervalo de confiança de 95% de certeza da amostra S7\_P2\_3\_140.



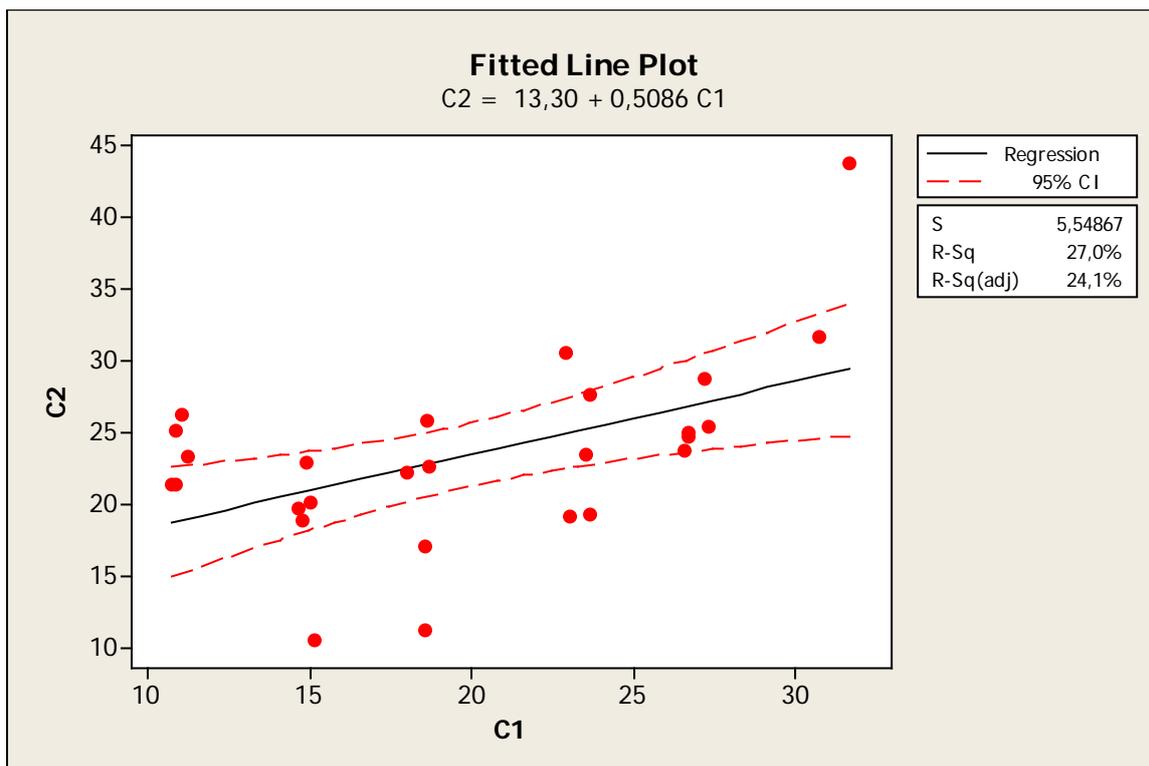
B.23 - Regressão Linear dos resultados com intervalo de confiança de 95% de certeza da amostra S7\_P2\_10\_140.



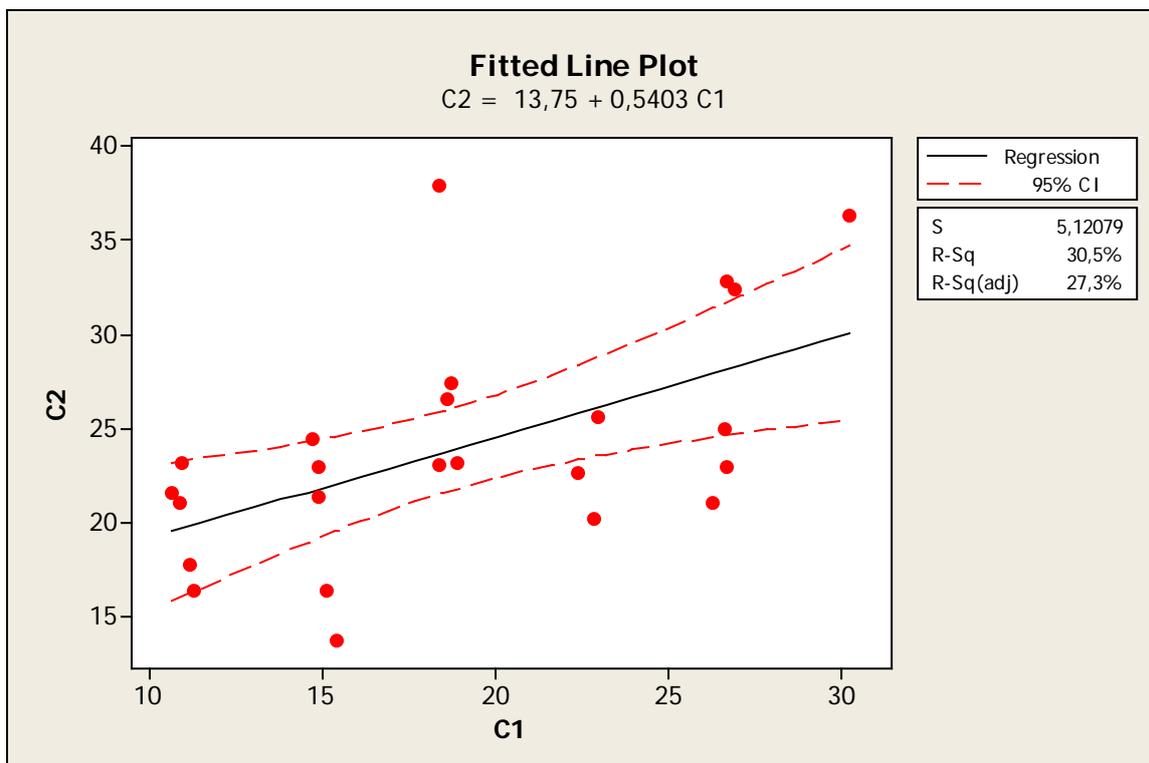
B.24 - Regressão Linear dos resultados com intervalo de confiança de 95% de certeza da amostra S5\_P1\_3\_200.



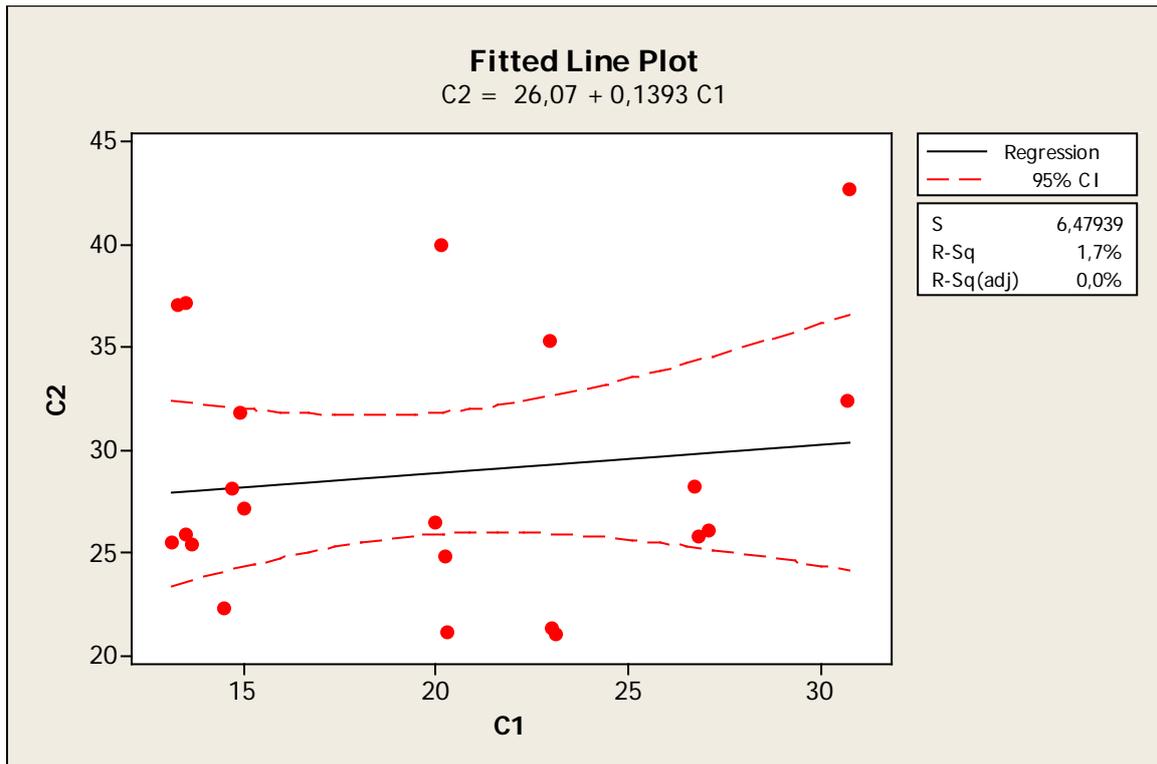
B.25 - Regressão Linear dos resultados com intervalo de confiança de 95% de certeza da amostra S5\_P1\_10\_200.



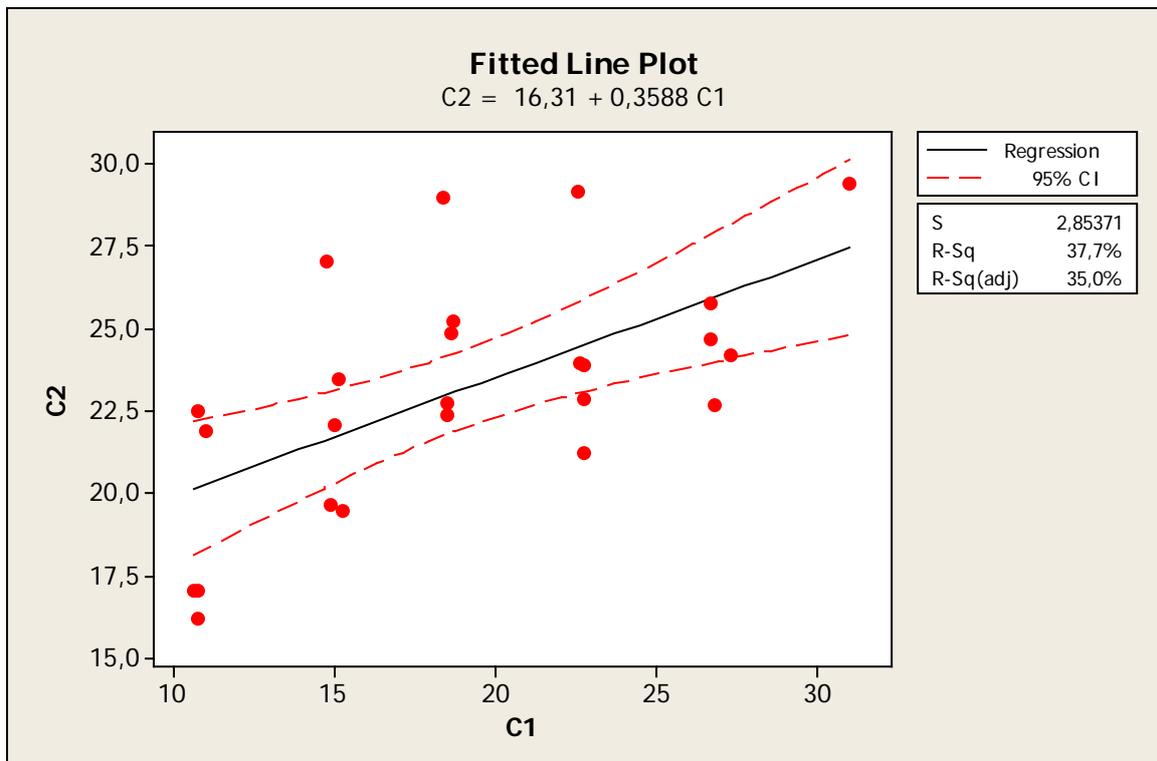
B.26 - Regressão Linear dos resultados com intervalo de confiança de 95% de certeza da amostra S5\_P2\_10\_140.



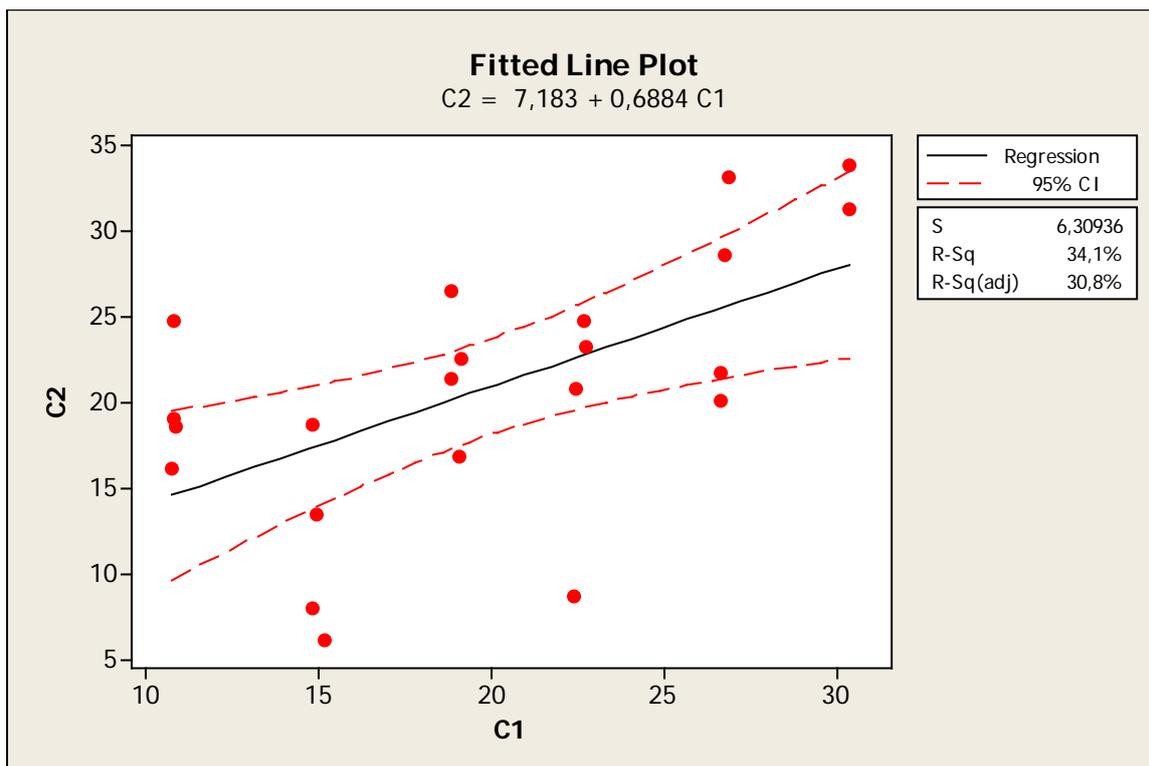
B.27 - Regressão Linear dos resultados com intervalo de confiança de 95% de certeza da amostra S7\_P1\_3\_200.



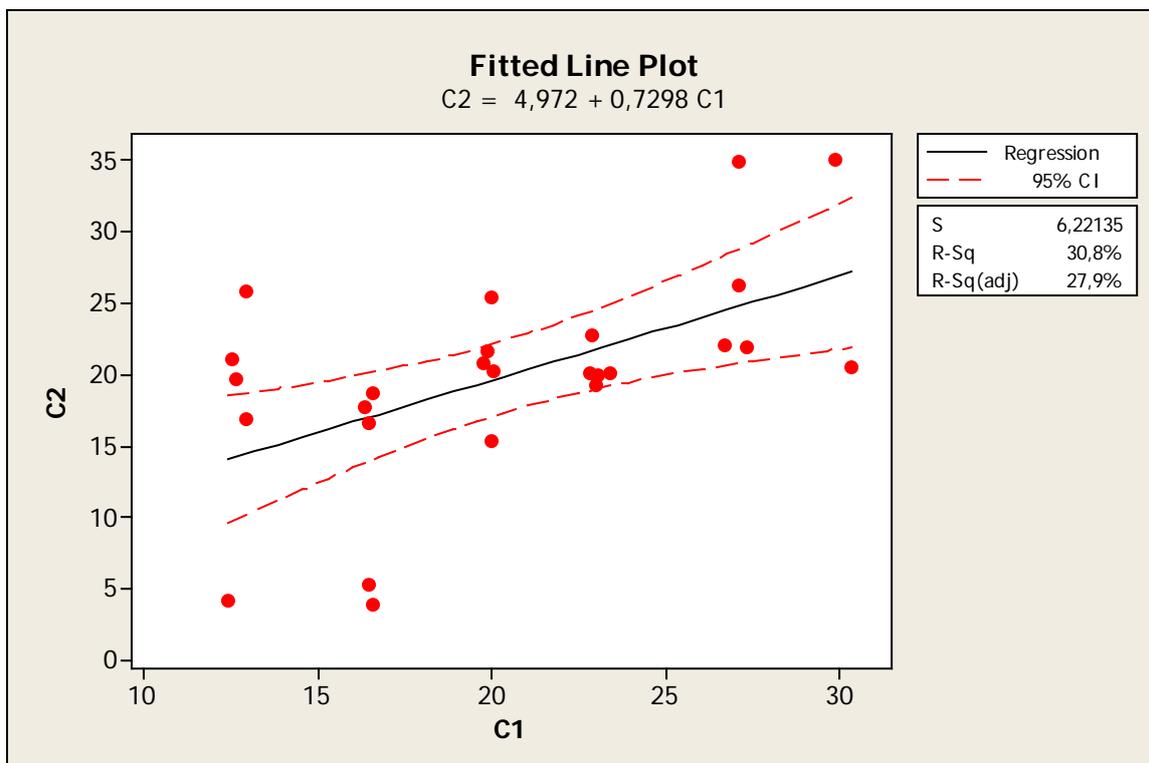
B.28 - Regressão Linear dos resultados com intervalo de confiança de 95% de certeza da amostra S5\_P2\_30\_200.



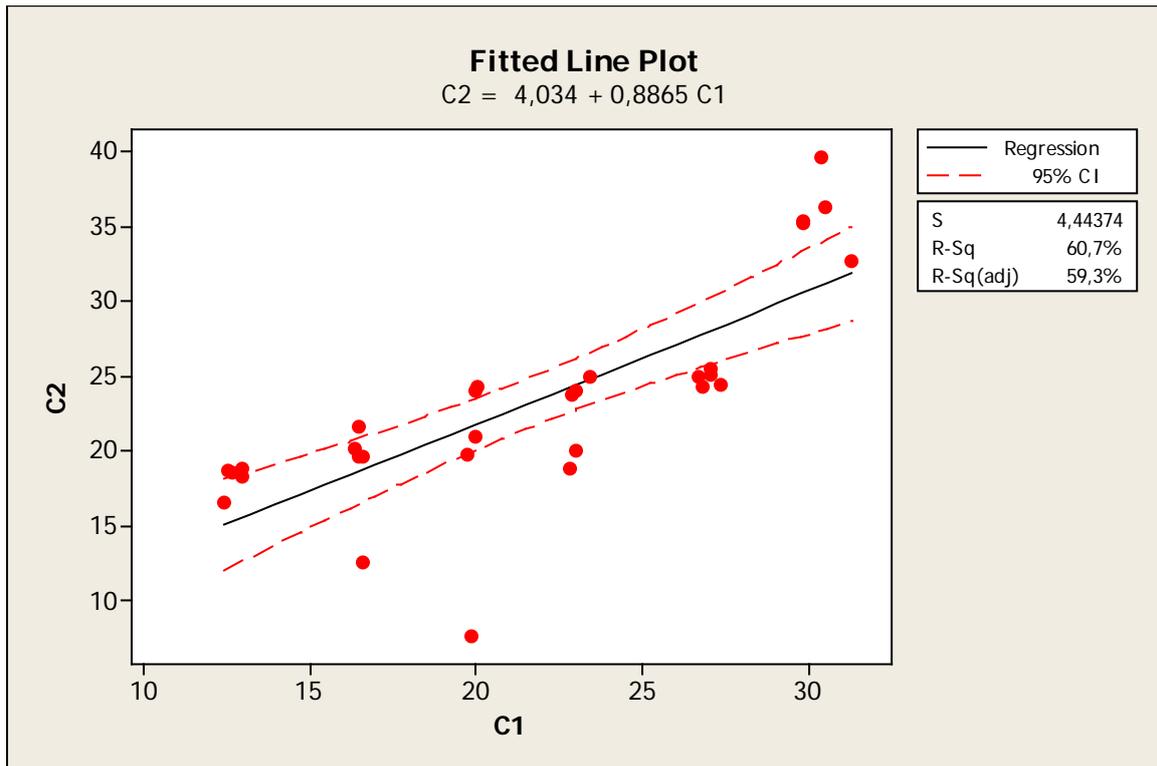
B.29 - Regressão Linear dos resultados com intervalo de confiança de 95% de certeza da amostra S7\_P1\_3\_140.



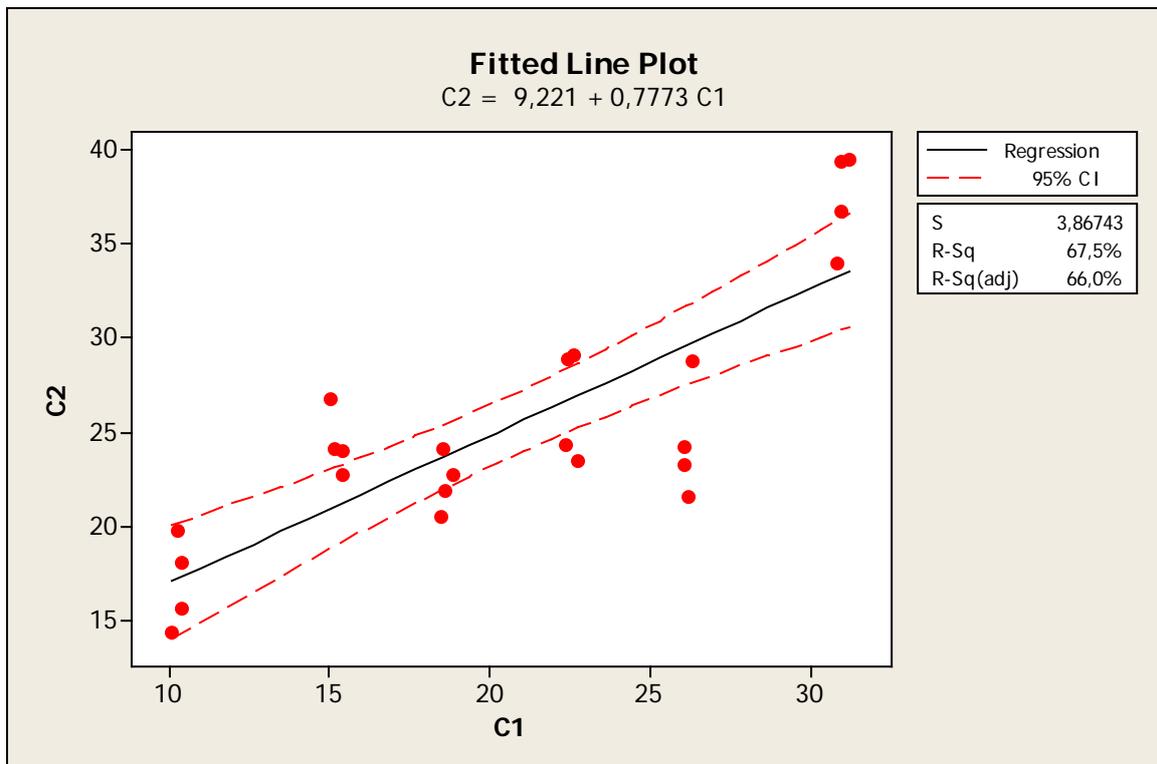
B.30 - Regressão Linear dos resultados com intervalo de confiança de 95% de certeza da amostra S7\_P2\_3\_200.



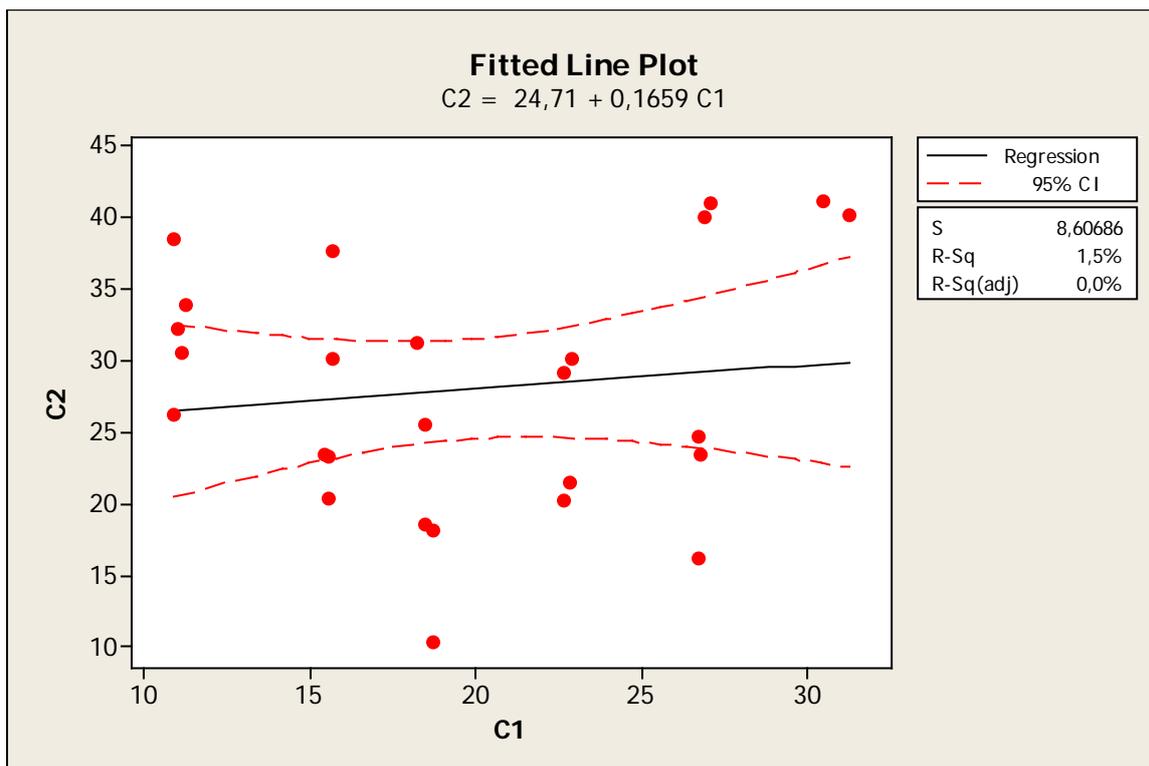
B.31 - Regressão Linear dos resultados com intervalo de confiança de 95% de certeza da amostra S5\_P2\_20\_200.



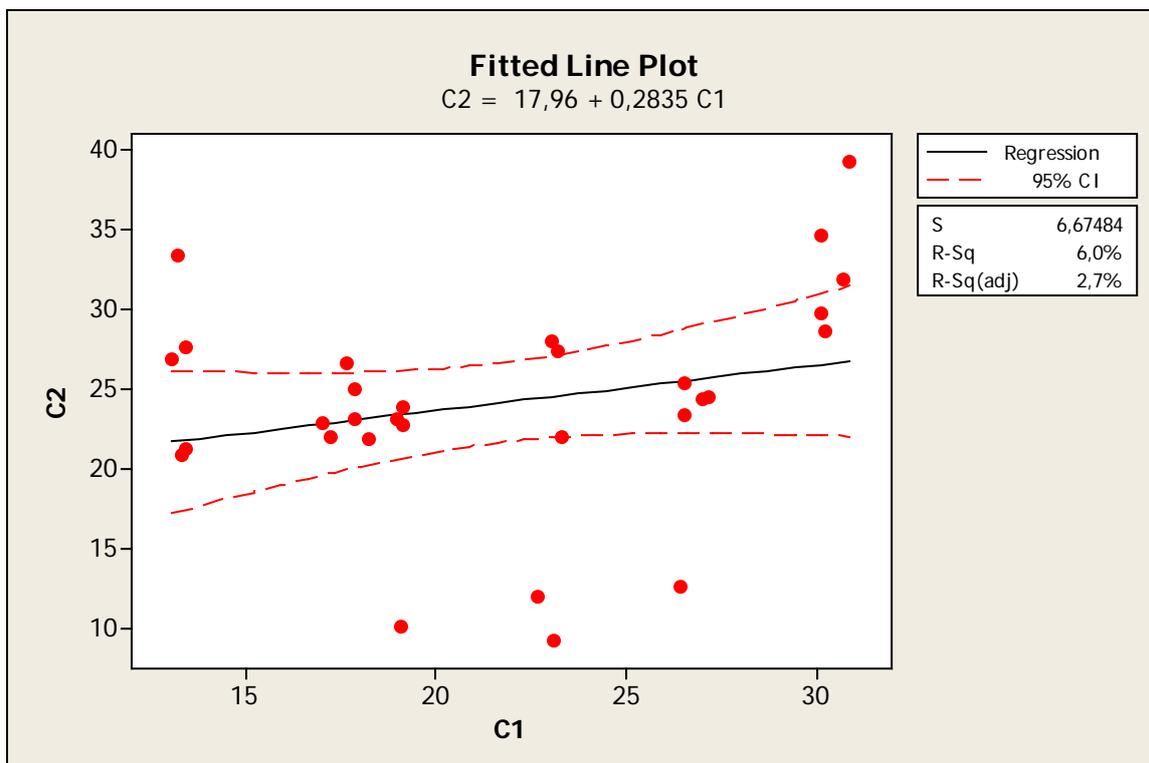
B.32 - Regressão Linear dos resultados com intervalo de confiança de 95% de certeza da amostra S5\_P2\_3\_200.



B.33 - Regressão Linear dos resultados com intervalo de confiança de 95% de certeza da amostra S5\_P2\_10\_sem MGE.



B.34 - Regressão Linear dos resultados com intervalo de confiança de 95% de certeza da amostra S7\_sem extrusão.



B.35 - Regressão Linear dos resultados com intervalo de confiança de 95% de certeza da amostra S5\_puro\_200.

## APÊNDICE C

### Mecânica da Fratura Elástica Linear (LEFM)

Quando uma força é aplicada num material, uma deformação decorrente de um deslocamento entre átomos é observada e isso gera trabalho sobre o corpo. Esse trabalho pode ser convertido em energia elástica (recuperável) absorvida pelo material ou em energia superficial absorvida na criação de novas superfícies, por exemplo, durante o crescimento de trincas<sup>[1,3,4]</sup>.

A hipótese de Griffith, comumente usada como um critério de fratura propõe que para que uma trinca aumente em tamanho, a taxa de queda da energia elástica armazenada deve ser maior ou igual à taxa na qual a energia superficial é criada durante o crescimento da trinca.

O material poderá sofrer o processo de fratura se a diferença de energia entre o trabalho realizado (**W**) e a energia elástica absorvida (**U**) superar a energia absorvida na criação de novas superfícies (**γA**) neste material, como está representado pela expressão (C.1), abaixo:

$$(W - U) = \gamma A \quad (C.1)$$

onde

**γ** = energia superficial do material por unidade de área

**A** = Área da nova superfície criada

Considerando que o processo de fratura do material origina-se durante o crescimento de uma trinca de comprimento **a**, o balanço de energia também variará com o tamanho da trinca e, a expressão considerando essa variação e a existência de um valor limite de taxa de energia necessária para a propagação da trinca é representada a seguir:

$$\frac{\partial(W-U)}{\partial a} \geq \gamma \frac{\partial A}{\partial a} \quad (\text{C.2})$$

Como mostra a Figura C.1, se considerarmos uma placa de material frágil de espessura **B** com uma trinca interna em crescimento de comprimento **a**, a área superficial pode ser escrita como:

$$A = 2Ba \quad (\text{C.3})$$

E assim, a variação da área superficial **A** com o crescimento da trinca de comprimento **a** pode ser representada por:

$$\frac{\partial A}{\partial a} = 2B \quad (\text{C.4})$$

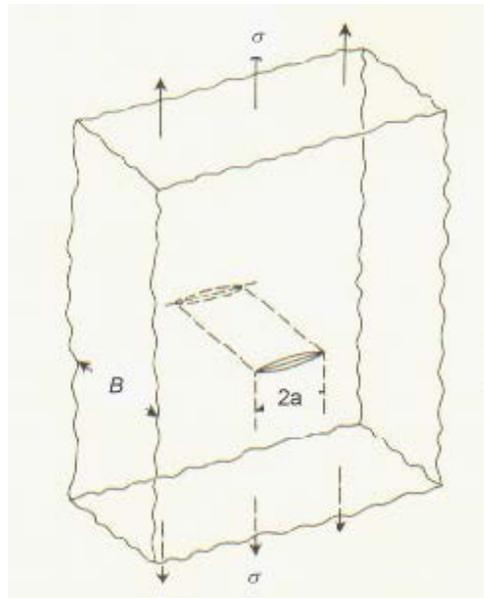


Figura C.1 Trinca planar central em uma placa larga sujeita a uma tensão

Substituindo a equação (C.4) na equação (C.2) e rearranjando a expressão, obtém-se uma correlação que estabelece a ocorrência ou não do crescimento da trinca em relação a um parâmetro material,  $\gamma$ .

$$\left(\frac{1}{B}\right) \frac{\partial(W-U)}{\partial a} \geq 2\gamma \quad (\text{C.5})$$

Para a mecânica de fratura clássica desenvolvida por Griffith, o termo  $2\gamma$  é geralmente substituído por  $G_c$ , que é uma propriedade material conhecida como “taxa de liberação de energia elástica crítica” ou, simplesmente “tenacidade”, e representa a energia necessária para aumentar o comprimento da trinca por uma unidade de comprimento e sua unidade é J/m<sup>2</sup>. E a equação (C.5) fica:

$$\left(\frac{1}{B}\right) \frac{\partial(W-U)}{\partial a} \geq G_c \quad (\text{C.6})$$

Existem outras maneiras para caracterização da tenacidade de um material através de  $G_c$  e uma delas, em um estado de tensões biaxial, é através da expressão:

$$G_c = \frac{\sigma^2 \pi a}{E} \quad (\text{C.7})$$

Através da análise da equação (C.7) percebe-se que o parâmetro  $G_c$  está relacionado com uma propriedade essencial do material que é sua rigidez, aqui no caso representada pelo módulo elástico  $E$ .

Se a espessura do material for suficientemente grande de forma a transformar o estado de tensão em triaxial, a expressão deve considerar mais uma propriedade material, como o coeficiente de poisson  $\nu$ , e se transforma em:

$$G_c = \frac{\sigma^2 \pi a}{E} (1 - \nu^2) \quad (\text{C.8})$$

O estado de tensões na região de extremidade da trinca é responsável pela possibilidade de que a tensão principal atinja um certo valor a partir do qual se inicie o processo de crescimento da trinca. Sendo assim, o “fator de intensidade de tensão”  $K$ , que é um parâmetro que caracteriza essa distribuição de tensões elásticas nas proximidades da extremidade da trinca, foi criado e pode ser obtido através da equação abaixo<sup>[3,4]</sup>:

$$K = \sigma(\pi a)^{1/2} \quad (C.9)$$

Sendo assim, se a tensão exceder um certo valor crítico  $\sigma_c$ , para um comprimento de trinca de valor  $2a$ , o material sofrerá falha catastrófica. Portanto, existe um valor para o fator  $K$  que é crítico, chamado de  $K_c$  e conhecido como “tenacidade à fratura” ou “fator de intensidade de tensão crítico”.

Com as expressões para  $K_c$  e  $G_c$ , podemos encontrar uma expressão geral que os relaciona tanto para o caso biaxial quanto para o estado triaxial de tensões, dadas abaixo:

Estado plano de tensões: 
$$K_c = (EG_c)^{1/2} \quad (C.10)$$

Estado plano de deformações: 
$$K_c = \left[ \frac{(EG_c)}{(1 - \nu^2)} \right]^{1/2} \quad (C.11)$$

Outro parâmetro importante para caracterizar a tenacidade de um material, principalmente polimérico, é a medida da sensibilidade à extremidade da trinca. Nos ensaios de medição dos parâmetros  $G_c$  e  $K_c$ , um entalhe (pré-trinca) de comprimento pré-estabelecido é feito por usinagem de corpos de prova, e a agudez desse entalhe dependerá dos aspectos geométricos da ferramenta de corte utilizada.

Cada material possui uma sensibilidade diferente em relação à agudez da ponta da trinca, pois possuem diferentes sensibilidades à concentração de tensão em torno da ponta do entalhe. Materiais dúcteis possuem uma zona de deformação plástica delimitada por um raio  $r_p$ , e nessa região o material sofre escoamento. O valor de  $r_p$  pode ser calculado através da expressão:

$$r_p = \left(\frac{1}{2\pi}\right) \left(\frac{K}{\sigma_y}\right)^2 \quad (\text{C.12})$$

onde  $\sigma_y$  é a tensão de escoamento do material e  $K$  o fator intensidade de tensão.

Somente se  $K$  atingir seu valor crítico  $K_c$ , o material sofrerá fratura, portanto o parâmetro  $(K_c/\sigma_y)^2$ , chamado de “fator de ductilidade”, pode ser utilizado para representar a tenacidade de polímeros dúcteis. Deve-se ressaltar que os parâmetros descritos acima são obtidos através de ensaios realizados sob baixas taxas de deformação (tração uniaxial e flexão em três pontos)[1,3,4].

## APÊNDICE D

### O método da J-Integral

Materiais altamente dúcteis, entre eles as blendas poliméricas e os plásticos tenacificados, dificilmente satisfazem as condições da LEFM. Assim foi necessário desenvolver uma forma de avaliar a mecânica sob fratura desses materiais que apresentam um comportamento não-linear. A partir dessa necessidade foi desenvolvido o método da J-Integral que é uma integral de contorno independente do caminho, que descreve as tensões, deformações e deslocamentos, de qualquer caminho de uma trinca isolada com deformação elástica linear ou não-linear, precedendo o crescimento da trinca. Para uma trinca bidimensional, a J-Integral é dada por<sup>[3,4,28]</sup>:

$$J = \oint_C \left( W dy - T \frac{\partial u}{\partial x} ds \right) \quad (D.1)$$

onde  $(x, y)$  são as coordenadas retangulares normais a frente da trinca,  $y$  é perpendicular à superfície de fratura,  $ds$  é o incremento do comprimento do arco ao longo de um contorno  $C$  e  $W$  é a densidade de energia deformacional. A Figura D.1 abaixo mostra o descrito na equação (D.1):

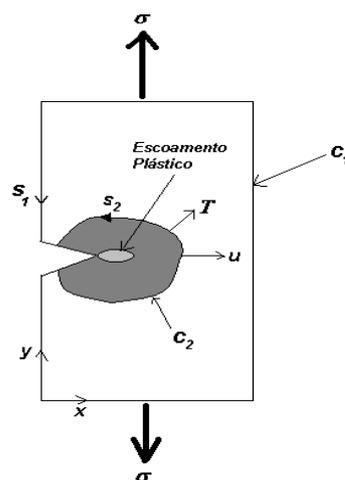


Figura D.1 Transferência de energia deformacional na região em torno da extremidade da trinca[3,4].

A J-Integral é considerada uma taxa de liberação de energia elástica não-linear e pode ser vista como equivalente à  $G$  no caso elástico-linear. Sendo assim,  $J$  é relacionada à taxa de liberação de energia potencial associada com o movimento ou deslocamento da trinca em um material elástico linear e/ou não-linear [3,4,31].

Para o caso da fratura elástica linear,  $J_e = G_e$  e para a fratura elasto-plástica, Sumpter e Turner [ASTM STP 601] propuseram que  $J$  pode ser separado em uma contribuição elástica,  $J_e$  e em uma parte plástica,  $J_p$ , como mostra a equação (D.2) abaixo:

$$J = J_e + J_p = \frac{\eta_e U_e}{(W - a)B} + \frac{\eta_p U_p}{(W - a)B} \quad (D.2)$$

Onde  $B$  e  $W$  são, respectivamente, a espessura e largura do corpo de prova, e  $U_e$  e  $U_p$  são as componentes de energia elástica e plástica da energia total,  $\eta_e$  e  $\eta_p$  são os correspondentes fatores de correção de geometria respectivamente.

Além disso, descobriu-se que  $\eta_e \approx \eta_p \approx 2$  para geometria SENB, (Figura D.2), (corpo de prova para flexão em três pontos com entalhe simples) para pré-trinca profunda ( $a/W \geq 0,5$ ).

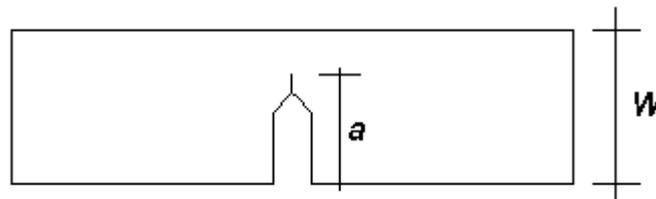


Figura D.2 Esquema de um corpo de prova SENB mostrando as dimensões da relação  $a/W$  [3,4].

Portanto,

$$J = \frac{2U}{Bb} \quad (D.3)$$

onde  $U$  é a área total sob a curva carga-deslocamento e  $b = (W-a)$ . A equação (D.3) simplificou grandemente a análise teórica necessária para determinar o valor crítico de  $J$ ,  $J_{Ic}$ , no início do crescimento da trinca. A importância da equação (D.3) é refletida no seu uso generalizado na caracterização de tenacidade à fratura de muitos materiais dúcteis baseado na norma (ASTM E813). Para uma geometria CT (Tensão compacto), a expressão deve ser multiplicada por um fator de correção geométrica,  $f(a/W)$ , o qual depende da razão trinca/espessura ( $a/W$ ):

$$J = \frac{2U}{Bb} f\left(\frac{a}{W}\right) \quad (D.4)$$

onde  $f$  e  $\alpha$  são definidos por:

$$f\left(\frac{a}{W}\right) = (1 + \alpha) / (1 + \alpha^2) \quad (D.5)$$

$$\alpha = 2\sqrt{(a/b)^2 + a/b + 1/2} - 2(a/b + 1/2) \quad (D.6)$$

O método da J-Integral envolve medidas tediosas do crescimento de trinca e raramente é possível sua aplicação em ensaios de impacto, impossibilitando a caracterização do comportamento sob fratura a altíssimas taxas deformacionais.

Apesar da existência de uma norma ASTM para determinação da "tenacidade à fratura",  $J_{Ic}$ , em 1981 (ASTM E 813), a primeira norma destinada especificamente a materiais plásticos surgiu somente em 1996 (ASTM D 6068). Esta norma, que foi atualizada pela última vez em 2010, apresenta um procedimento para a determinação de curvas J-R, mas não existe ainda um procedimento específico para a determinação da tenacidade à fratura,  $J_{Ic}$ , para materiais plásticos.

As normas ASTM E 813, que foi substituída pela ASTM E 1737, por sua vez substituída pela ASTM E 1820, atualizada pela última vez em 2009, foram desenvolvidas para materiais metálicos, portanto sua aplicação aos materiais plásticos é uma adaptação.

## **APÊNDICE E**

### **E.1- Compósitos de resina epoxídica e fibras de carbono**

Os últimos materiais a serem estudados neste trabalho foram compósitos de matriz epoxídica e fibras de carbono, preparados a partir de tecidos pré-impregnados. Peças desses compósitos são muito utilizadas pela indústria automotiva e aeronáutica, pois possuem ótima relação desempenho/peso. Os materiais estudados nesse trabalho foram cortesmente cedidos pela empresa Riba Composites, situada em Faenza, Itália. O contato com a empresa Riba Composites foi realizado durante o estágio de doutorado no exterior, na Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia (UNIMORE), em Modena, Itália, sob a supervisão da Professora Paola Fabbri. Dessa forma, entre 2011 e 2012, foram realizadas inúmeras visitas às instalações da Riba Composites onde foi possível acompanhar todo o processo de fabricação de peças de compósitos de matriz epoxídica e fibras de carbono para as mais diversas aplicações e diferentes clientes. Um dos maiores clientes é a Ferrari S.p.A. famosa fabricante de carros esportivos. Uma das peças fornecidas pela Riba Composites à Ferrari S.p.A. são os capôs dianteiros de alguns modelos de automóveis. Foi de alguns desses capôs que foram retiradas as amostras utilizadas nesse trabalho. Devido à existência de acordo de confidencialidade entre o pesquisador e as empresas, infelizmente algumas informações sobre os materiais, sua preparação e aplicação, necessariamente deverão ser mantidas em sigilo.

### **E.2 - Métodos**

A empresa Riba Composites forneceu capôs já fabricados para um modelo de automóvel da marca Ferrari, dos quais foram extraídos corpos de prova de EWF de 70 mm x 35 mm e com a espessura da peça, que variou bastante dependendo da região da qual foi extraída. As espessuras variaram de 1,8 a 2,3 mm.

Esses capôs foram fabricados em dois tipos de materiais distintos, chamados aqui, por questão de sigilo, de amostras 1 e 2.

Os ensaios das amostras de Compósitos de matriz epoxídica e fibra de carbono, todos os ensaios de EWF foram realizados em outro equipamento, modelo D10000 da Emic, com célula de carga de 100 kN.

### E.3 - Resultados

Como já mencionado, os compósitos de resina epóxi/fibra de carbono foram fornecidos pela empresa Riba Composites. Na análise desses materiais, mais uma vez, a técnica de EWF se mostrou ineficaz. Também houve grande dispersão entre os valores apresentados por cada corpo de prova testado. Além disso, a qualidade do entalhe e a profundidade dos entalhes não puderam ser garantidas. Devido à elevada resistência e dureza das fibras, somadas à abrasão, foram danificadas três lâminas durante o entalhe das amostras e mesmo assim não foi possível a obtenção de valores de comprimento de ligamento abaixo de 15 mm. Sempre que se tentou diminuir de 15 mm as lâminas quebraram ou o motor da entalhadeira travou por esforço excessivo.

Pelo motivo exposto acima, não foram obtidas curvas auto-similares, como mostra a figura E.1.

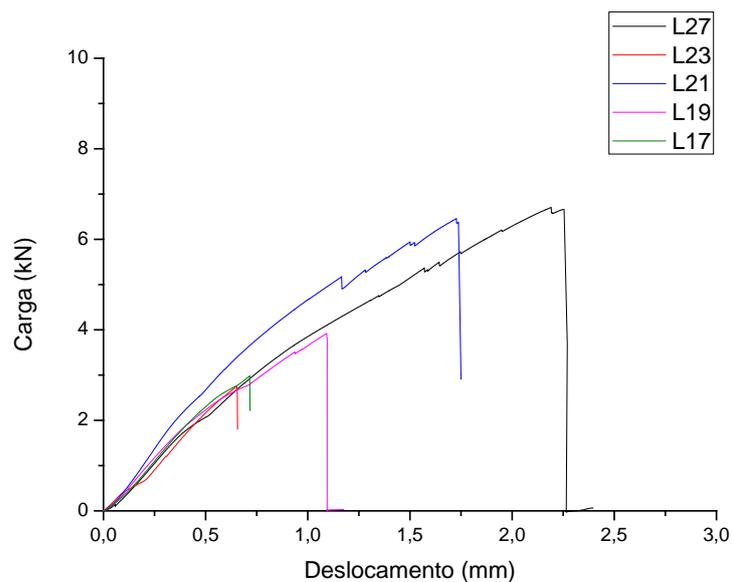


Figura E.1 - Carga vs Deslocamento para diferentes valores de  $l$ .

A dispersão dos resultados foi tamanha que foi quase impossível realizar a regressão linear dos dados, mesmo após a exclusão de inúmeros pontos considerados inválidos pelo tratamento estatístico. A figura E.2 ilustra a regressão linear realizada para a amostra 1, nos dados obtidos após tratamento estatístico.

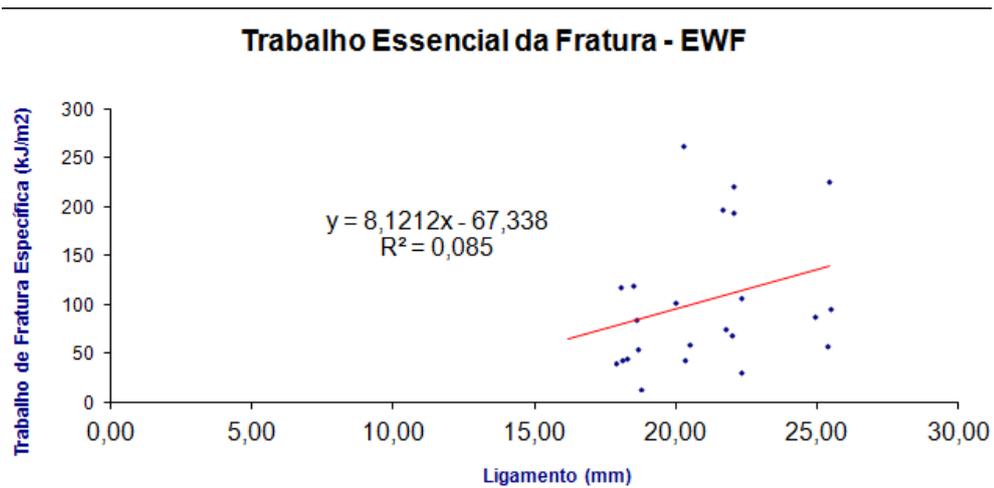


Figura E.2 Regressão Linear da amostra 1.

Na tabela E.1 estão exibidos os resultados de EWF obtidos para as duas amostras de compósitos de resina epoxídica e fibras de carbono

Tabela E.1 Resumo resultados

Amostra	$w_e$	$\beta w_p$	$R^2$ (%)
1	-67,3	8,1	0,1
2	324,2	-0,5	0,0

Os resultados acima demonstram claramente que a técnica de EWF não pôde ser aplicada com sucesso nas amostras compósitos de resina epoxídica e fibras de carbono, pois os testes realizados nas mesmas não atenderam à nenhuma das premissas necessárias para garantir a aplicabilidade do método. Além de valores de  $R^2$  baixíssimos, foram encontrados valores negativos para  $w_e$  e  $\beta w_p$ .