



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS (P²CEM)

P²CEM

DIEGO ADALBERTO TELES CAMPOS

AVALIAÇÃO DO MECANISMO DE FRATURA DOS
COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO/TALCO ATRAVÉS
DO MÉTODO EWF (TRABALHO ESSENCIAL DE
FRATURA)

Orientador: Prof. Dr. Wilton Walter Batista

Co-Orientadora: Profa. Dra. Zora Ionara Gama dos Santos

SÃO CRISTÓVÃO, SE - BRASIL.

FEVEREIRO DE 2016

Avaliação do Mecanismo de Fratura dos Compósitos de Polipropileno/Talco Através do
Método EWF (Trabalho Essencial de Fratura)

Diego Adalberto Teles Campos

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientador: Prof. Dr. Wilton Walter Batista
Co-Orientadora: Profa. Dra. Zora Ionara Gama dos Santos

SÃO CRISTÓVÃO, SE - BRASIL.

FEVEREIRO DE 2016

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

C198a Campos, Diego Adalberto Teles
Avaliação do mecanismo de fratura dos compósitos de polipropileno/talco através do método EWF (trabalho essencial de fratura) / Diego Adalberto Teles Campos ; orientador Wilton Walter Batista. - São Cristóvão, 2016. 92 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Sergipe, 2016.

1. Mecânica da fratura. 2. Polipropileno. 3. Talco. 4. Polímeros. I. Batista, Wilton Walter, orient. II. Título.

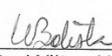
CDU 620.17:678.7

"AVALIAÇÃO DO MECANISMO DE FRATURA DOS COMPÓSITOS DE
POLIPROPILENO/TALCO ATRAVÉS DO MÉTODO EWF (TRABALHO ESSENCIAL
DE FRATURA)"

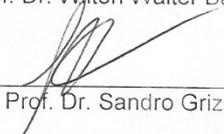
Diego Adalberto Teles Campos

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE, COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS.

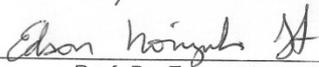
Aprovada por:



Prof. Dr. Wilton Walter Batista



Prof. Dr. Sandro Griza



Prof. Dr. Edson Noriyuki Ito

SÃO CRISTÓVÃO, SE - BRASIL
FEVEREIRO/2016

Dedico este trabalho aos meus pais e irmã
por toda paciência e compreensão.

AGRADECIMENTOS

À Deus por me guiar, iluminar e me amparar nos momentos mais difíceis, me dando forças para seguir em frente e superar todas as dificuldades.

Aos meus pais, Sóstenes e Arai, e a minha irmã, Soraya, por me entenderem e apoiarem a minha escolha de continuar estudando, mostrando a importância disto, mesmo não tendo eles a mesma oportunidade no passado.

Aos Professores Zora Ionara e Wilton Walter pela orientação, ensinamentos, conselhos e paciência. E aos demais professores que sempre me auxiliaram quando eu necessitei me indicando o caminho para minhas dúvidas.

Ao SENAI CIMATEC/BA pela utilização do Laboratório de Transformação de Polímeros pela preparação dos corpos dos compósitos e ao Laboratório de Caracterização Mecânica e Ferramentaria em especial a Pollyana e ao Everton.

À todos os amigos e colegas da pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pelo convívio e aprendizado.

À minha amiga Cris pela hospitalidade e pela ajuda nas minhas idas a Salvador, e às minhas amigas do tempo de escola, Priscila, Tassya, Dayanne, que sempre acompanham minhas jornadas e torcem por minha vitória.

À CAPES e ao CNPq Processo número 134563/2015-8 pela bolsa e auxílio financeiro.

À todos que contribuíram para que este trabalho fosse possível.

RESUMO

Resumo da dissertação apresentada ao P²CEM/UFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais (M.Sc.)

Avaliação do Mecanismo de Fratura dos Compósitos de Polipropileno/talco através do Método EWF (Trabalho Essencial de Fratura)

Diego Adalberto Teles Campos

Orientador: Prof. Dr. Wilton Walter Batista

Co-Orientadora: Profa. Dra. Zora Ionara Gama

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

O uso do talco como fase dispersa em compósitos de matriz polimérica termoplástica tem funções estratégicas e econômicas na indústria de polímeros, propiciando melhoria nas propriedades como: rigidez, estabilidade térmica e dimensional, dentre outras propriedades, visto que este mineral apresenta geometria lamelar. Diante disto o objetivo do presente trabalho foi avaliar o efeito de diferentes teores de talco sobre os mecanismos de fratura dos compósitos de polipropileno/talco aplicando o método Trabalho Essencial de Fratura (EWF). Neste estudo, compósitos contendo 5, 10 e 20 % (em peso) de talco foram preparados através do processo de extrusão, em seguida os compósitos foram submetidos ao processo de injeção para obtenção de placas das quais foram retiradas os corpos de prova do tipo DENT (entalhados duplamente nas faces opostas). O duplo entalhe foi inserido nos corpos de prova com objetivo de produzir diferentes comprimentos de ligamentos, na faixa de 6 a 16 mm. Os dados usados para determinar os parâmetros do método EWF foram obtidos do ensaio de tração unidirecional. Os resultados mostraram que o trabalho essencial específico de fratura, w_e , dos compósitos apresentaram uma redução em relação ao PP puro, indicando que o talco produziu modificações na estrutura do compósito que acarretaram a diminuição da capacidade de absorção de energia. Houve um incremento do trabalho não-essencial específico de fratura, βw_p , com o aumento do teor de talco, devido às alterações estruturais terem induzido ao aumento da energia necessária para a deformar a zona plástica. Os resultados obtidos permitiram concluir que o método EWF se mostrou eficiente para avaliar a tenacidade à fratura destes compósitos.

Palavras Chaves: Polipropileno, Talco, Compósito, Trabalho Essencial de Fratura (EWF).

ABSTRACT

Abstract of Dissertation presented to P²CEM/UFS as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Materials Science and Engineering (D.Sc.)

Fracture mechanism evaluation of Polypropylene/Talco composites by the EWF method
(Essential Work of Fracture)

Diego Adalberto Teles Campos

Advisors: Prof Dr. Wilton Walter Batista/ Profa. Dra. Zora Ionara Gama

Post-graduate program in Material Science & Engineering

The use of talco as a dispersive phase in thermoplastic composites has strategic and economic functions in the polymer industry, propitiating advances in properties such as rigidity, thermal and dimensional stability, amongst others; seeing that this mineral filler presents a lamellar geometry. The objective of the present dissertation was to evaluate the effect of varied amounts of talco on the fracture mechanisms of polypropylene/talco composites applying the EWF method (Essential Work of Fracture). Composites of 5, 10 & 15 wt% of talco were prepared by extrusion then injected into mold plates, subsequently, the specimens were cut in DDENT geometry (deeply double edge-notched type). Six varied ligament lengths of 6 to 16mm were prepared for evaluation. The data used to determine the EWF parameters were obtained by unidirectional tensile tests. The results show that the specific essential work fracture (w_e) of the composites was considerably lower than that of the pure polypropylene specimen, which indicates that talco produced modifications in the composite's structure, reducing the capacity to absorb energy. An increment in the specific non-essential work fracture (βw_p) was observed with increasing amounts of talco, due to structural alterations which raise the amount of energy needed for plastic zone deformation. Based on the results of this study, the EWF method proves efficient in the fracture tenacity evaluation of these composites.

Key words: Polypropylene, Talco, Composite, Essential Work Fracture (EWF).

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 : Representação esquemática para estimar CTOD a partir de COD para corpo de flexão	7
Figura 3.2: Contorno arbitrário em torno da ponta da trinca	8
Figura 3.3: Contorno de integração utilizado na análise do uso de J como critério para propagação de trincas	8
Figura 3.4: Esquema de amostra com fratura dúctil com visualização da zona de processo de fratura (IFPZ) e a zona plástica (OFPZ), exterior à zona de processo	10
Figura 3.5: Representação gráfica do método EWF.....	12
Figura 3.6: Modos de abertura da trinca.....	12
Figura 3.7: Alguns exemplos de formas da zona plástica relativo ao comprimento do ligamento.	13
Figura 3.8: Exemplos de corpos de prova: (a) DENT (tração entalhado duplamente), (b) SEN-3PB (flexão em três pontos com entalhe único) e (c) CT (tração compacto)..	14
Figura 3.9: Esquema de classificação para vários tipos de compósitos.	16
Figura 3.10: Representação da estrutura molecular do PP copolímero heterofásico.	18
Figura 3.11: Estágios da deformação elástica de um polímero semicristalino. Fonte: . .	18
Figura 3.12: Esquema da estrutura de <i>craze</i> composta por uma região fibrilar e de material com microvazios.....	19
Figura 3.13: Ilustração de uma banda de cisalhamento formada na direção do cisalhamento máximo.	20
Figura 3.14: Processo de cavitação das partículas de EPR.	21
Figura 5.1: Corpos de prova de tração obtidos por injeção.	37
Figura 5.2: Injetora da marca Romi, modelo PRIMAX 100R (CIMATEC-BA).....	38
Figura 5.3: Esquema da placa obtida por injeção com indicação dos dois corpos de prova para aplicação do método EWF.....	39
Figura 5.4: Esquema de montagem na fresadora para introdução de entalhe com disco de corte.....	39
Figura 5.5: Esquema de introdução de entalhe com disco de corte na fresadora no grupo de corpos de prova.	40
Figura 5.6: Imagem da pré-trinca obtida em um estereoscópio.	41

Figura 5.7: Esquema do dispositivo para realização da pré-trinca.	41
Figura 5.8: Máquina universal de ensaios Instron 3367.	42
Figura 5.9: Máquina universal de ensaio da marca Emic, modelo DL 2000.	43
Figura 5.10: Representação gráfica do método EWF.	44
Figura 6.1: Curva tensão <i>versus</i> deformação para os compósitos contendo 5%, 10% e 20 % em peso de talco.	46
Figura 6.2: Tensão na força máxima dos compósitos contendo 5%, 10% e 20 % em peso de talco.	47
Figura 6.3: Deformação na Ruptura (cursor) dos compósitos contendo 5%, 10% e 20 % em peso de talco.	48
Figura 6.4: Módulo de elasticidade dos compósitos contendo 5%, 10% e 20 % em peso de talco.	48
Figura 6.5: Curvas de força <i>versus</i> deslocamento para: PP com 20% de talco (a) Corpos de prova próximo da cavidade de injeção (<i>gate</i>), (b) corpos de prova distante da cavidade de injeção (<i>gate</i>).	50
Figura 6.6: Curvas força <i>versus</i> deslocamento: (a) PP puro; (b) PP5T (PP+5% de talco); (c) PP10T (PP+10% de talco) e (d) PP20T (PP+20% de talco).	52
Figura 6.7: Curva força <i>versus</i> deslocamento associado ao processo de deformação dos corpos de prova, para os compósitos: (a) PP5T (PP+5% de talco); (b) PP10T (PP+10% de talco) e (c) PP20T (PP+20% de talco).	55
Figura 6.8: Curva de regressão linear do trabalho específico de fratura <i>versus</i> comprimento de ligamento das amostras: (a) PP puro, (b) PP5T; (c) PP10T e (d) PP20T.	58
Figura 6.9: Micrografias da superfície de fratura do compósito de PP20T submetido ao ensaio de impacto. Ampliações: (a) 500 X, (b) 1.000 X, (c) 3.000 X e (d) 5.000 X.	64
Figura 6.10: Micrografias da superfície de fratura do compósito de PP20T submetido ao ensaio de impacto. Ampliações: (a) 3.000 X e (b) 5.000 X.	65
Figura 6.11: (a) Corpo de prova fraturado e (b) região do ligamento deformada submetida à criogenia.	66
Figura 6.12: Micrografias das superfícies de fratura no ensaio de EWF para o PP puro. Ampliações: (a) 500 X, (b) 3.000 X, (c) 5.000 X e (d) 10.000 X.	67

Figura 6.13: Micrografias das superfícies de fratura no ensaio de EWF para o PP puro e compósitos: (a) PP puro, (b) PP5T, (c) PP10T e (d) PP20T. Aumento de 3.000 X. 68

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1: Propriedades da matriz de polipropileno obtidos da ficha técnica do fabricante Braskem S.A. sob as condições estabelecidas de acordo com a norma ASTM D 4101.	35
Tabela 5.2: Descrição das propriedades do talco moído Talmag PR-2.....	36
Tabela 5.3: Descrição das composições de compósitos produzidos.	37
Tabela 6.1: Trabalhos essenciais específicos de fratura (w_f) para os compósitos PP5T, PP10T e PP20T.....	57
Tabela 6.2: Tensão líquida máxima ($\sigma_{m\acute{a}x}$) para cada comprimento de ligamento, valor médio e máximo desta para amostras de polipropileno puro com espessura de 2 mm..	60
Tabela 6.3: Tensão líquida máxima ($\sigma_{m\acute{a}x}$) para cada comprimento de ligamento e valor médio e máximo desta para os compósitos PP5T, PP10T e PP20T.....	60
Tabela 6.4: Parâmetros de fratura do método EWF obtidos para os compósitos estudados.....	61

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	vi
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xii
SUMÁRIO	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo Geral	3
2.2 Objetivos Específicos	3
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
3.1 Mecânica da Fratura	4
3.1.1 Mecânica da Fratura Linear Elástica	5
3.1.2 Mecânica da Fratura Elasto-Plástica	6
3.1.2.1 CTOD (deslocamento de abertura da ponta da trinca)	6
3.1.2.2 CTOA (ângulo de abertura da ponta da trinca)	7
3.1.2.3 Método integral-J	7
3.1.2.4 Teoria do Trabalho Essencial de Fratura (EWF)	9
3.2 Compósitos poliméricos	15
3.3 Mecanismo de deformação em polímeros semicristalinos	18
4. Revisão Bibliográfica	23
4.1 Compósitos de polipropileno e talco	23
4.2 O método EWF aplicado a polímeros e suas misturas	25
5. MATERIAIS E MÉTODOS	35
5.1 Materiais	35
5.2 Métodos	36
5.2.1 Preparação dos compósitos	36
5.2.2 Preparação dos corpos de prova para ensaio de tração convencional	37
5.2.3 Preparação dos corpos de prova para análise dos parâmetros do método EWF	38
5.2.3.1 Confeção do entalhe e da pré-trinca	39
5.2.4 Ensaio de tração convencional	41
5.2.5 Ensaio de impacto Izod	42
	xiii

5.2.6	Ensaio mecânico utilizado para avaliar o método EWF	43
5.2.6.1	Ensaio de tração para o método EWF	43
5.2.6.2	Cálculo dos parâmetros do método EWF	43
5.2.7	Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura	45
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
6.1	Resultados do ensaio de tração convencional.	46
6.2	Definição do local de retirada dos corpos de prova em relação ao ponto de injeção	49
6.3	Validação do método EWF para os compósitos	51
6.3.1	Curvas força <i>versus</i> deslocamento	51
6.3.2	Deformação dos corpos de prova	54
6.4	Resultados do método EWF para os compósitos	56
6.5	Características morfológicas da superfície de fratura	63
6.5.1	Análise das superfícies de fratura do corpo de prova submetido ao ensaio de impacto Izod	63
6.5.2	Análise da superfície de fratura dos ensaios de EWF	65
6.	CONCLUSÕES	69
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTURO	70
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

1. INTRODUÇÃO

O polipropileno (PP) tornou-se uma das resinas mais importantes da atualidade, e continua ainda como a resina de maior crescimento, este polímero é um material muito utilizado nas indústrias automobilísticas, de eletrodomésticos, de embalagens para alimentos, brinquedos, embalagens de produtos por ser um plástico com diferenciais como: alto desempenho, baixo custo, pouco consumo de energia, além de ser um termoplástico reciclável [1].

O uso de cargas minerais como fase dispersa em compósitos de matriz polimérica termoplástica tem funções estratégicas e econômicas na indústria de polímeros, possibilitando melhoria de propriedades como rigidez, estabilidade térmica e dimensional [2]. Dentre estas fases dispersas tem-se destaque para o talco, visto que este mineral apresenta geometria de partícula diferenciada o que possibilita melhorias em outras propriedades mecânicas dos compósitos através de modificações no mecanismo de fratura destes materiais [3-9].

O grande interesse pelo uso dos materiais compósitos criou novas fronteiras para a pesquisa em técnicas de caracterização de fratura para os materiais multifásicos elásticos e elasto-plásticos. Desta forma torna-se necessário caracterizar a tenacidade destes materiais de forma mais aprofundada indo além dos testes convencionais como, por exemplo, o de impacto, ou seja, utilizando a mecânica de fratura. Para os materiais dúcteis a mecânica emprega os métodos de mecânica tais como o CTOD (deslocamento de abertura da ponta da trinca), o CTOA (ângulo de abertura da ponta da trinca), e integral J, sendo este, restrito ao carregamento quase estático, e apresenta uma metodologia trabalhosa de crescimento de trinca [3].

O método o EWF (trabalho essencial de fratura) foi desenvolvido devido às limitações apresentadas pelos métodos utilizados para os materiais dúcteis, sendo este mais simples do ponto de vista de procedimento experimental e redução de dados coletados em relação ao método de Integral-J, sendo capaz de fornecer parâmetros confiáveis sobre a influência da composição no comportamento de fratura do material [4, 5]. A sua abordagem tem se tornado uma maneira atrativa para determinar o comportamento de fratura de polímeros dúcteis como, por exemplo, os polímeros semicristalinos em específico o polipropileno e seus compósitos [6-8].

O objetivo deste trabalho foi empregar o método do trabalho essencial de fratura (EWF) para avaliar o comportamento dos compósitos de polipropileno com talco, sendo este o método mais indicado para avaliar a tenacidade à fratura desses materiais, principalmente em estados de tensão plana e quando se trata de compósitos de matriz termoplástica o método EWF apresenta muitas questões a serem respondidas.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi aplicar o método Trabalho Essencial de Fratura (EWF) para avaliar o efeito dos diferentes teores de talco sobre os mecanismos de fratura dos compósitos de polipropileno/talco.

2.2 Objetivos Específicos

- Estabelecer os critérios para aplicação do método EWF na avaliação da tenacidade à fratura do polipropileno e seus compósitos.
- Desenvolver as correlações entre morfologia e propriedades mecânicas desses compósitos.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste tópico será apresentado o tema e o seu referencial teórico necessário à análise dos dados alcançados. Primeiramente serão expostos os conceitos sobre a mecânica da fratura, explicitando alguns métodos empregados na caracterização da tenacidade à fratura t de materiais e sua aplicação aos polímeros. Em seguida serão apresentados os conceitos sobre materiais compósitos com matriz termoplástica, comportamento mecânico destes e dos polímeros semicristalinos.

3.1 Mecânica da Fratura

A Mecânica da Fratura é a área que se propõe a estudar a fratura e o comportamento mecânico dos materiais na presença de trincas ou outros defeitos quando um corpo é solicitado mecanicamente. O objetivo consiste em quantificar as condições críticas para o crescimento de uma trinca, através de relações existentes entre as propriedades dos materiais, o nível de tensão aplicada, a presença de defeitos e os mecanismos de propagação da trinca [9, 10]. Essa é uma preciosa ferramenta de engenharia, pois ajuda a antecipar e prevenir falhas estruturais, e tem sido bastante pesquisada na área dos materiais cerâmicos e polímeros, embora ainda seja mais empregada na área dos materiais metálicos.

Em 1920 Griffith propôs um critério energético para o estudo da mecânica da fratura para materiais frágeis no entanto, o maior desenvolvimento nesta área ocorreu com os estudos realizados por Irwin em 1948 e Orowan em 1950, em trabalhos independentes [11, 12]

A Mecânica da Fratura é dividida em duas grandes áreas: a Mecânica da Fratura Linear Elástica (MFLE) que é utilizada em situações em que a fratura ocorre ainda no regime linear-elástico, e a Mecânica da Fratura Elasto-Plástica (MFEP), que se aplica a materiais que apresentam comportamento não-linear, ou seja, a fratura é geralmente acompanhada de significativa deformação plástica. É a espessura que definirá se o regime é o estado plano de deformação (estado triaxial de tensões) em que a mecânica da fratura linear-elástica é aplicável ou o estado plano de tensão (biaxial de tensões) em que a mecânica da fratura elasto-plástica é aplicável [13].

3.1.1 Mecânica da Fratura Linear Elástica

Na Mecânica da Fratura Linear Elástica (MFLE), estabelecida por Griffith, o regime de deformação é caracterizado pela ausência ou pela presença de quantidade desprezível de deformação plástica na região da ponta da trinca. Nesta situação, a força motriz de crescimento da trinca é normalmente o fator de intensidade de tensões, K .

Griffith [14] desenvolveu um critério para propagação de trincas baseado na energia elástica liberada com aumento da trinca e na energia de superfície responsável pela formação das novas faces da trinca (ou superfícies). Griffith escreveu a Eq. (3.1) para o estado plano de tensão na forma de:

$$\sigma = \sqrt{\frac{2E\gamma_s}{\pi a}} \quad (3.1)$$

onde: γ_s é o trabalho elástico por unidade de superfície criada, E , é o módulo de elasticidade e a , é a metade do comprimento da trinca.

Uma vez que a Eq. (3.1) é válida apenas para sólidos frágeis ideais, sendo os seus resultados subestimados se obtidos para materiais dúcteis, então Orowan reconheceu esse fato e sugeriu a modificação da Eq. (3.1) e obteve uma expressão que se adequou aos materiais com falhas plásticas desenvolvidas na ponta da trinca, introduzindo o trabalho plástico γ_p , indicada na Eq. 3.2:

$$\sigma = \sqrt{\frac{2E(\gamma_s + \gamma_p)}{\pi a}} \quad (3.2)$$

onde: γ_p é o trabalho plástico por unidade de superfície criada.

Segundo a teoria da Mecânica da Fratura Linear Elástica a representação do estado de tensão próximo à ponta da trinca é dada pela Eq.(3.3):

$$\sigma_{ij} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}(\theta) \quad (3.3)$$

onde: σ_{ij} é o tensor tensão, e r e θ são coordenadas polares, f_{ij} é uma função do ângulo θ a parti do plano da trinca. A distribuição de tensão no modo de abertura I é caracterizada pelo fator de intensidade de tensão K_I , este representa a tenacidade à fratura do material [5, 14, 15], dado pela Eq.(3.4):

$$K_I = \gamma\sigma\sqrt{\pi a} \quad (3.4)$$

onde a tensão aplicada é o σ_∞ , o comprimento da trinca é a e o fator geométrico é γ que depende da geometria da peça, condições de carregamento, forma, localização e orientação da trinca.

3.1.2 Mecânica da Fratura Elasto-Plástica

A Mecânica da Fratura Elasto-Plástica por sua vez é aplicável para a análise de uma situação na qual a região existente na ponta da trinca apresenta deformação plástica, sendo o estudo dos polímeros desenvolvido neste campo. Os métodos apropriados para avaliar os parâmetros elastoplásticos mais empregados são o CTOD (deslocamento de abertura da ponta da trinca), o CTOA (ângulo de abertura da ponta da trinca), Integral J, e mais recentemente o EWF (trabalho essencial de fratura). Estes métodos descrevem condições da trinca para materiais elasto-plásticos e podem ser usados como critério de falha.

3.1.2.1 CTOD (deslocamento de abertura da ponta da trinca)

O método CTOD foi proposto por Wells em 1963 e pode ser usado de forma equivalente como K ou J, em aplicações práticas. Segundo Wells, este método é utilizado para descrever a resistência de iniciação ao crescimento de trincas em materiais dúcteis a partir de um valor crítico de abertura de trinca (δ_c), podendo este valor ser tratado como uma característica da região à frente da trinca para um dado material estudado sob um dado conjunto de condições [16-18].

No início houve uma série de tentativas de se medir CTOD diretamente, porém não foram bem sucedidas. O procedimento atualmente empregado envolve a medição de outra quantidade: a abertura da “boca” da trinca ou COD (“Crack Opening Displacement”). O valor de CTOD é, então, estimado em função de COD, representado para os corpos de prova solicitados em flexão de três pontos (Figura 3.1), onde δ_c é o valor crítico de abertura de trinca para que ocorra fratura instável.

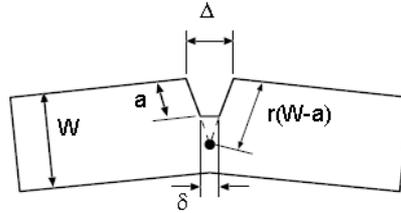


Figura 3.1 : Representação esquemática para estimar CTOD a partir de COD para corpo de flexão . Fonte: [14].

Por semelhança de triângulo:

$$\delta = \frac{r(W-a)\Delta}{r(W-a)+a} \quad (0 \leq r \leq 1) \quad (3.5)$$

O CTOD permite ampliar a finalidade da mecânica de fratura para casos que envolvem formação de plasticidade ilimitada na ponta da trinca, e para projetos dependerão da geometria do sistema. Se a seção remanescente da peça trincada for pequena o suficiente para que a zona plástica a envolva totalmente antes de ser atingido o valor de abertura crítica de trinca (δ_c), a fratura será dúctil. Se, ao contrário, a seção remanescente for de dimensões tais que o valor de δ_c seja alcançado antes, a fratura será predominantemente frágil [17, 18].

3.1.2.2 CTOA (ângulo de abertura da ponta da trinca)

Durante a última década o método de mecânica da fratura CTOA, definido como o ângulo médio das duas superfícies da trinca medidos em um ponto 1 mm atrás da ponta da trinca, tem sido usado principalmente para caracterizar o comportamento de fratura estável para materiais de paredes finas em condições de baixa restrição para análise de fratura dúctil, tornando-se um método de ensaio padrão desenvolvido recentemente pela ASTM [16].

3.1.2.3 Método integral-J

O método Integral-J para caracterizar o estado de tensão e deformação em um corpo com trinca foi introduzido por Rice em 1968. É uma integral de contorno em

torno da ponta da trinca que não cruza a trinca, com início e término nas superfícies opostas da trinca (Figura 3.2), invariante do caminho que descreve as tensões, deformações e deslocamentos, de uma trinca isolada com deformação elástica linear ou não-linear, que precedem o crescimento da trinca [13, 19].

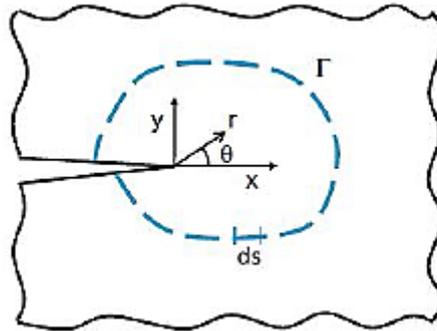


Figura 3.2: Contorno arbitrário em torno da ponta da trinca . Fonte: [11].

Para um corpo com uma trinca em estado de tensão/deformação bidimensional a ideia da Integral-J baseia-se no princípio de conservação da energia, cuja expressão é dada pela Equação 3.6:

$$J = \oint_C \left(w' dy - T \frac{\partial u}{\partial x} ds \right) \quad (3.6)$$

Onde: w' é a função trabalho de carregamento por unidade de volume (ASTM E 1820-08), que para os corpos elásticos corresponde à função densidade de energia de deformação; T e u são vetor tensão e deslocamento, respectivamente atuando na região de contorno C ; (x,y) são as coordenadas cartesianas na frente da trinca e ds é o comprimento do arco ao longo da linha de integração aumento da largura do arco em torno da região C [5, 16]. A aplicação de J às trincas baseia-se no contorno ilustrado na Figura 3.3:

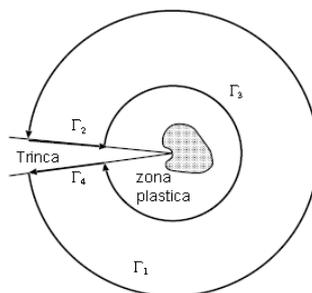


Figura 3.3: Contorno de integração utilizado na análise do uso de J como critério para propagação de trincas (Fonte: Figura modificada [14]).

Por outro lado Rice também mostrou que é possível que J corresponda à diferença em termos da taxa de liberação de energia potencial do sistema com o avanço da trinca para dois corpos sólidos contendo trincas de tamanhos a e $a+da$ conforme Equação 3.7.

$$J \equiv dU/da \quad (3.7)$$

Onde: U é a energia potencial: trabalho realizado sobre a amostra e a é o comprimento da trinca.

A última definição sugere que J é a generalização da força de extensão de trinca G para o caso elasto-plástico e que, portanto, os mesmos métodos experimentais podem ser utilizados na sua determinação. Como discutido anteriormente, os resultados valem para um material elástico não linear, como a energia disponível para abertura da trinca.

Begley e Landes [15] propuseram que existe um valor crítico, J_c , como critério de fratura elasto-plástico, característico do material, que estabelece o valor de J correspondente ao começo de crescimento estável de trinca. Dessa forma, o valor calculado de J para um corpo contendo uma trinca pode ser comparado com J_c , estabelecendo que haverá crescimento da trinca quando $J \geq J_c$, como a base para um critério de falha.

Entretanto o ensaio de integral- J é bastante complexo, pois envolve medidas tediosas do crescimento de trinca. Além disso, como a maioria dos polímeros são dúcteis a temperatura ambiente, devido a esse motivo necessita-se de uma grande energia para que todo o material a frente do entalhe escoe. Diante destas dificuldades exibidas pelo método da integral- J , tem se buscado novos métodos mais simples para caracterizar a tenacidade à fratura de polímeros dúcteis, sendo uma alternativa o método do trabalho essencial de fratura (EWF) [15, 20].

3.1.2.4 Teoria do Trabalho Essencial de Fratura (EWF)

Wu e colaboradores [21] desenvolveram um novo método da mecânica da fratura, tendo como sua origem a teoria de Broberg [4, 12, 22, 23]. A teoria denominada como método EWF (Trabalho Essencial de Fratura) considera um sólido dúctil com uma pré-trinca submetido a uma solicitação mecânica, propondo que o processo de fratura e a deformação plástica ocorrem em distintas regiões: a zona de processo de fratura (IFPZ) e a zona de deformação plástica externa (OFPZ) mostradas na Figura 3.4, onde W

representa a largura da amostra, H a altura da amostra, l é o comprimento de ligamento ($l = W - 2a$, onde a é a profundidade do entalhe), t é a espessura da amostra.

Essa ideia foi desenvolvida por Cottrell e Reddel para metais, e posteriormente o papel pioneiro na extensão do método EWF para polímeros foi atribuído a Mai e seus colaboradores. Atualmente vem aumentando o número de pesquisadores utilizando este método para avaliação de polímeros, incluindo Chen e Williams, Hashemi, Karger-Kocsis e Czigany, e Marchal, Walhin e Delannay, Santos [4, 5, 12, 24].

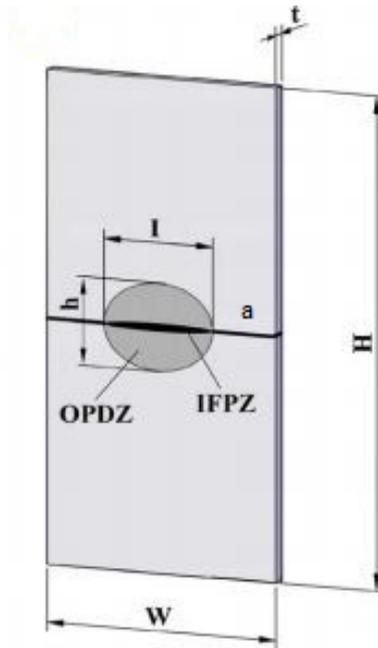


Figura 3.4: Esquema de amostra com fratura dúctil com visualização da zona de processo de fratura (IFPZ) e a zona plástica (OPDZ), exterior à zona de processo. Fonte: [4].

Recentemente, o método EWF foi estabelecido pelo protocolo European Structural Integrity Society (ESIS), formulando e aprovando apenas as recomendações, não existindo ainda uma norma estabelecida. O princípio do método EWF baseia-se na teoria que durante a propagação da trinca em um material dúctil, a energia relacionada ao trabalho total da fratura, W_f pode ser dividida em dois componentes: o trabalho essencial de fratura, W_e , o trabalho não-essencial de fratura, W_p . O trabalho essencial de fratura, W_e , corresponde à energia dissipada na região em torno da ponta da trinca, ou seja, à zona de processo (IFPZ), denominada região final (end-region), e é específica do processo de fratura, admitindo-se que seja uma propriedade do material, para uma dada espessura. O trabalho não-essencial de fratura, W_p , corresponde à energia dissipada na zona plástica (OPDZ), sendo controlado pelo

comprimento do segmento não fraturado (ligamento) do corpo de prova (CP) e da configuração geométrica da amostra, e não está diretamente associado com o processo de fratura, está relacionado a uma deformação plástica e difusa que ocorre numa região externa (outer-region ou end-region) à ponta da trinca. Essa região é imprescindível para acomodar as largas deformações que ocorrem nela [5, 15, 24, 25].

O método consiste em calcular a energia total de fratura w_f , a partir da área sob a curva de força *versus* deslocamento, obtida através dos ensaios de vários corpos de prova com diferentes comprimentos de ligamento, garantindo-se que todo ligamento esteja completamente escoado antes da propagação da trinca. O trabalho de fratura total, portanto, é dado matematicamente pela Equação 3.9:

$$W_f = W_e + W_p \quad (3.8)$$

Assumindo que as duas zonas (OFPZ e IFPZ) estão dentro do ligamento, a Equação 3.7 pode ser reescrita em termos específicos como sendo (Equações 3.9 e 3.10):

$$W_f = W_e l t + \beta W_p \cdot l^2 t \quad (3.9)$$

$$W_f = \frac{W_f}{t l} = w_e + \beta w_p \cdot L \quad (3.10)$$

Onde w_f é o trabalho específico de fratura, w_e e w_p são o trabalho essencial específico de fratura e trabalho não-essencial específico de fratura, respectivamente, relacionados com a superfície e o volume, e β é um fator de forma relacionado com a forma da zona plástica normal em torno da trinca.

Assumindo que o ligamento está sob um estado plano de tensão puro (sujeito apenas a tensões que apresentam componentes paralelas a apenas dois eixos, ou seja, uma das tensões principais deve ser nula), w_e , w_p e β são independentes do comprimento do ligamento. A partir da Eq. (3.11), w_f é plotado em um gráfico *versus* l , tornando-se a equação de uma reta, onde w_e é determinado pela regressão linear, calculando-se pelo ponto de intersecção da função linear de w_f em l ($l=0$) com o eixo Y, e a inclinação desta reta fornece βw_p (Figura 3.5).

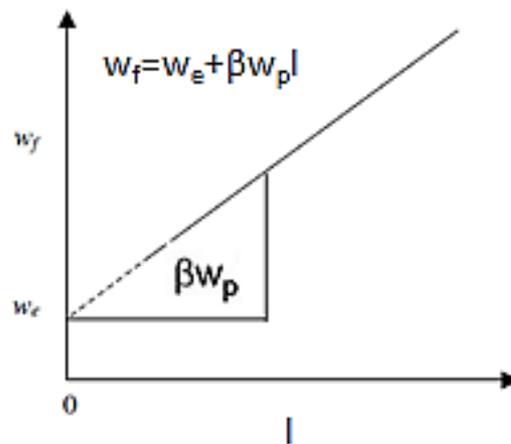


Figura 3.5: Representação gráfica do método EWF. Fonte: [4].

A obtenção dessa relação linear apenas ocorre se a similaridade geométrica for conservada para todos os comprimentos de ligamento, pois o β muda com a geometria do corpo de prova e tamanho inicial da trinca.

Dentre os três modos básicos de carregamento ao qual uma trinca pode ser submetida (Figura 3.6), para provocar seu avanço, no modo I, a carga principal é de tração aplicada normal ao plano da trinca, enquanto nos modos II e III as cargas são de deslizamento sob cisalhamento e rasgamento respectivamente [13].

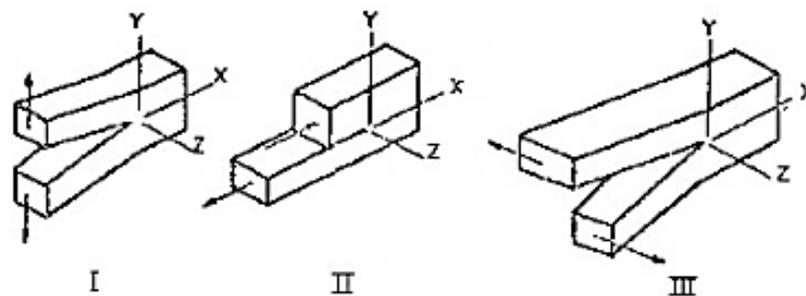


Figura 3.6: Modos de abertura da trinca. Fonte: [7].

O modo I é o modo mais importante já que é o mais comumente usado para originar a falha e também por ser simples do ponto de vista experimental, portanto este é o modo de propagação das fraturas que será levado em consideração na análise deste método.

O w_p pode ser explicitamente deduzido para algumas formas na região de zona plástica conhecidas pelo protocolo da ESIS como: circular, elíptica e em forma de diamante (romboidal), como na Figura 3.7, sendo β dado por $\pi/4$, $\pi h/4l$ e $h/2l$, respectivamente.

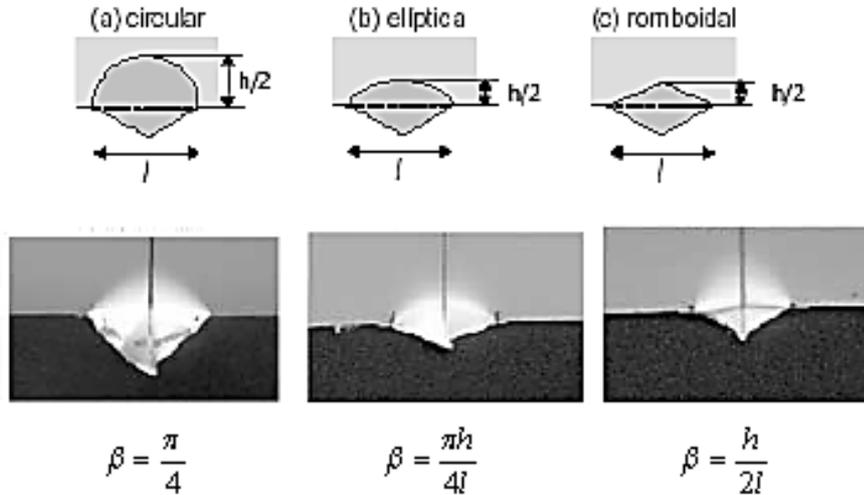


Figura 3. 7: Alguns exemplos de formas da zona plástica relativo ao comprimento do ligamento. (Fonte: [20, 26]).

Portanto, a fim de aplicar o método EWF, é necessário que certas suposições sejam satisfeitas de acordo com o protocolo estabelecido pela ESIS [4, 5, 24]:

- a) Condição de que o estado plano de tensão prevaleça.

Foi proposto um limite restrito para o comprimento de ligamento que deve ser ($l \geq 3 - 5t$) como forma de garantir que o estado de tensão na região do ligamento seja um estado plano de tensão e não um modo misto (nenhuma tensões nula), como consequência disto, tanto w_e quanto w_p ficará dependente do comprimento de ligamento [27]. Para o limite inferior, a relação entre o comprimento do ligamento (l) e a espessura do corpo de prova (t) deve exceder um valor crítico. Inicialmente foi sugerido que $l \geq 5t$ para aços de baixo carbono e $l \geq 3t$ para polímeros dúcteis [24]. Outra condição recomendada, é que a $t \ll 25(w_e / \sigma_y)$. Onde σ_y é a tensão de escoamento do material, e a fratura ocorre no estado plano de tensão, neste caso o trabalho essencial específico de fratura é dependente da espessura [28].

b) O ligamento deve estar totalmente escoado antes da propagação de trincas.

É geralmente defendido que o ligamento máximo deve ser no mínimo ($W/3$ ou $2r_p$). A restrição imposta ($W/3$), em que W é a largura da amostra, garante que a zona plástica esteja livre das interferências dos limites laterais da amostra, ou seja, os efeitos de borda, conseqüentemente a deformação plástica é confinada a área do ligamento. A base para o $2r_p$ é que o ligamento deve ser inteiramente escoado antes da propagação da trinca, mantendo assim a proporcionalidade do w_p e l^2 , onde, r_p é o raio da zona plástica na ponta da trinca que pode ser estimada a partir da seguinte relação: $2r_p = 1/\pi(Ew_e/\sigma_y^2)$, onde E é o módulo de elasticidade (módulo de Young) e σ_y , é a tensão de escoamento do material. O protocolo da ESIS recomenda um máximo arbitrário de 15 mm para corpos de prova de tração entalhados duplamente nas faces opostas (DENT) (Figura 3.8), [4, 12, 27, 29].

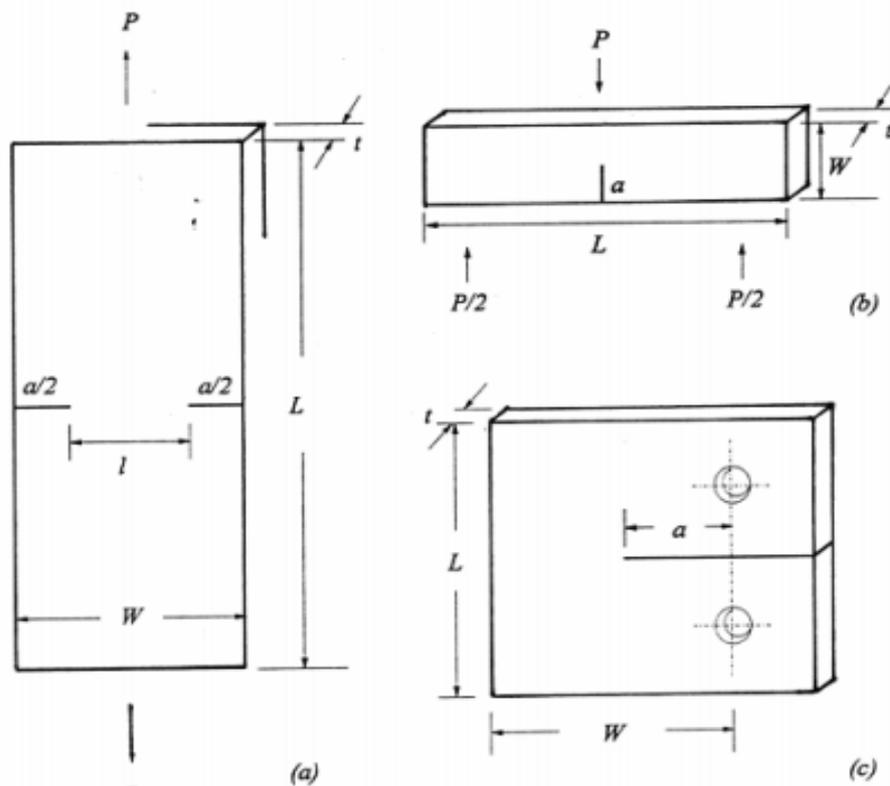


Figura 3.8: Exemplos de corpos de prova: (a) DENT (tração entalhado duplamente), (b) SEN-3PB (flexão em três pontos com entalhe único) e (c) CT (tração compacto). Fonte: [16].

- c) Auto-semelhança das curvas força-deslocamento para diferentes comprimentos de ligamento.

Esse critério de tensão nos resultados do método EWF para comprovar a condição de estado plano de tensão e, para excluir dados referentes a casos em que a fratura tenha ocorrido antes do completo escoamento do ligamento foi baseado no cálculo da média (σ_m) das tensões máximas ($\sigma_{m\acute{a}x}$), calculadas dividindo as forças máximas pelas seções transversais de cada comprimento de ligamento, sendo então dispensados aqueles resultados cuja tensão máxima seja maior que $1,1\sigma_m$ ou menor que $0,90\sigma_m$, devendo os resultados válidos permanecerem dentro de uma faixa em torno de 10% do valor da tensão máxima.

Desta forma as curvas força-deslocamento das amostras com diferentes comprimentos de ligamento podem ser sobrepostas, através de uma regressão linear, onde a auto similaridade pode ser verificada pela seguinte relação ($0,9 \sigma_{max} < \sigma_m < 1,1\sigma_{max}$). [4, 29]

3.2 Compósitos poliméricos

Os compósitos são formados pela combinação de dois ou mais materiais ou fases de naturezas distintas, denominados: matriz e reforço. A matriz (fase contínua) é o material que envolve o reforço (fase descontínua, dispersa ou carga), resultando em um material multifásico que exhibe uma proporção significativa das propriedades de ambos os seus constituintes, a fim de se obter propriedades de desempenho superior àquelas de seus constituintes tomados separadamente [30].

Esses podem ser, de maneira geral, classificados de acordo com a geometria ou forma das fases presentes e baseada no mecanismo do reforço. Quando classificado de acordo com a geometria os compósitos podem ser: particulados, fibrosos e estruturais. Além disso, existem pelo menos duas subdivisões para cada grupo, como mostrado na Figura 3.9 [11].



Figura 3.9: Esquema de classificação para vários tipos de compósitos. Fonte: [11].

Os compósitos podem ser produzidos com matrizes metálicas, poliméricas (termoplásticas ou termorrígidas) ou cerâmicas [11]. As matrizes poliméricas termoplásticas quando aquecidas, podem ser moldadas várias vezes devido às suas características de se tornarem fluídas quando aquecidas a uma determinada temperatura e depois se solidificam quando resfriadas. As matrizes termorrígidas são amplamente aplicadas nos compósitos estruturais. Esses materiais, por sua vez, polimerizam-se pela adição de um catalisador, ocorrendo um processo irreversível devido à formação de ligações entre as cadeias poliméricas promovendo uma geometria tridimensional (estrutura molecular altamente reticulada) e se degradam com aquecimento [31].

Os materiais que compõem a fase descontínua (cargas e reforços), por sua vez, são adicionados aos polímeros com o objetivo de modificar as propriedades, e podem ser de origem vegetal, mineral ou animal. Dentre a classificação dos materiais que constituem a fase descontínua existe uma subdivisão em dois grupos: as reforçantes (ativas) e as inertes (enchimento). As cargas reforçantes são usualmente aquelas que conferem ao material melhores propriedades físico-mecânicas conferindo um melhor desempenho mecânico. As cargas inertes (enchimento), por sua vez, são geralmente empregadas com o objetivo de reduzir custos, e não causam necessariamente uma mudança nas propriedades mecânicas [5, 32].

Os compósitos com partículas grandes e pequenas fazem parte da classe dos compósitos reforçados por partículas sendo que estes diferem apenas no mecanismo de reforço ou aumento de resistência. A fase dispersa deve apresentar razão de aspecto menor que 3. Em geral essa fase é mais dura e mais rígida que a matriz, portanto estas tendem a dificultar a mobilidade da fase matriz na vizinhança de cada partícula. Desta

maneira ocorre a transferência de parte da tensão aplicada às partículas que suportam uma fração da carga acarretando na melhoria no comportamento mecânico. [11]

Para os compósitos reforçados com partículas pequenas essas partículas devem ter diâmetro em torno de 0,01 a 0,1 μm para que as interações entre as partículas e matriz possam induzir o fortalecimento em um nível atômico ou molecular [11].

Dentro da categoria dos compósitos de matriz termoplástica o estudo sobre os compósitos de polipropileno (PP) com fase dispersa talco vêm desenvolvendo-se significativamente, sendo bastante empregado na indústria automotiva por muitos anos, isso pelo fato de possuir diversas vantagens, devido ao talco ser uma carga de baixo custo e promover modificação das propriedades mecânicas como aumento do módulo de elasticidade [33-40].

O polipropileno (PP) é um polímero semicristalino muito versátil, podendo ser misturado como grandes quantidades de cargas, agentes de reforço e outros materiais, além das suas características de processamento, baixa densidade, propriedades mecânicas e boa relação de custo benefício. Entretanto, o seu uso como plástico de engenharia é limitado pela baixa resistência ao impacto. A modificação do PP para obter melhores propriedades tem sido bastante estudada nos últimos anos [41, 42].

A resistência ao impacto do PP pode ser melhorada pela adição de elastômeros dispersos na matriz, copolimerização de propeno com eteno ou outra olefina, ou pela adição de agente nucleante tornando esse polímero mais versátil e com melhores propriedades, que não são encontrada no polipropileno homopolímero. Geralmente a modificação do polímero reduz a rigidez, dureza, módulo de flexão, e resistência à tração na ruptura da matriz de polipropileno homopolímero e aumenta resistência ao impacto [41, 43].

O polipropileno copolímero heterofásico é polimerizado com eteno. Este copolímero é formado por uma matriz de PP homopolímero ou copolímero randômico no qual se encontra disperso borrachas de etileno-propileno, geralmente 7% ou menos, (Figura 3.10) com propriedades elastoméricas, o que diferenciam do copolímero randômico.



Figura 3.10: Representação da estrutura molecular do PP copolímero heterofásico.

Os copolímeros heterofásicos de maior importância industrial contêm entre cerca de 5% e 15% de etileno, com um máximo de 20%, e a partir desse percentual, a cristalinidade do PP começa a diminuir significativamente [44]. A quantidade de etileno incorporada na cadeia é ditada pelo equilíbrio geralmente entre propriedades térmicas, ópticas e mecânicas [45].

3.3 Mecanismo de deformação em polímeros semicristalinos

Os mecanismos de deformação plástica nos polímeros semicristalinos desempenham um papel de extrema importância no seu desempenho mecânico, tendo uma contribuição sobre os valores de tenacidade desses materiais. Esses mecanismos apresentam um processo de fratura consideravelmente complexo, visto que estes são constituídos por fase amorfa interligada às lamelas cristalinas e com a maioria das cadeias envolvidas em ambas as fases (Figura 3.11). Tais segmentos são responsáveis pela resistência mecânica nos polímeros semicristalino [5, 31, 45, 46].

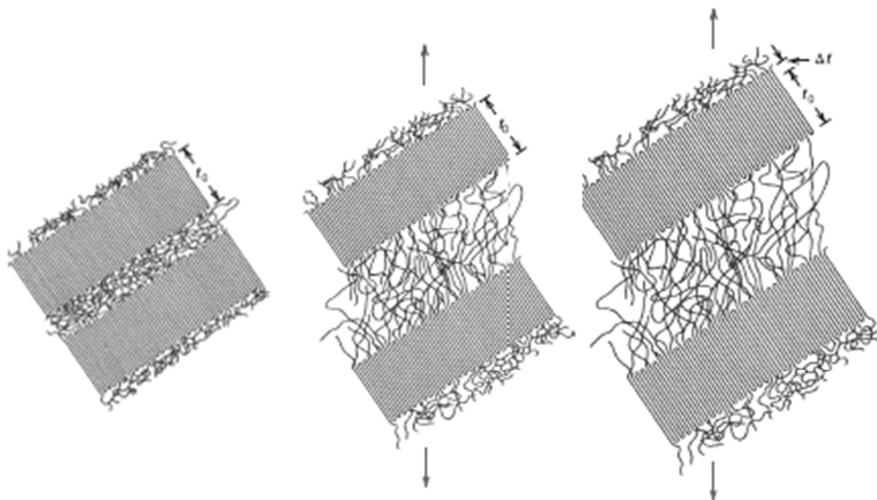


Figura 3.11: Estágios da deformação elástica de um polímero semicristalino. Fonte: [11].

No geral os materiais poliméricos sólidos podem apresentar um comportamento frágil ou dúctil quando submetidos a um carregamento. No modo de fratura frágil verifica-se que o material rompe com baixos valores de deformação. No modo de fratura dúctil o material apresenta uma deformação plástica permanente antes da fratura caracterizado pelo escoamento plástico [31].

Os polímeros termoplásticos, do ponto de vista micromecânico, apresentam três mecanismos básicos de deformação: múltiplas fissuras ou microfibrilamento (*crazing*), escoamento cisalhante (*shear yielding*) e cavitação ou também a depender do sistema estudado pode ocorrer uma combinação dos mecanismos.

A formação de microfissuras está geralmente associada ao comportamento frágil do polímero em níveis menores de tensão, enquanto que o comportamento dúctil, em níveis de tensão maiores, o mecanismo de deformação predominante é o escoamento por cisalhamento [15, 47].

O processo de microfibrilamento ocorre geralmente perpendicularmente à tensão principal de tração, com a geração de microvazios, que são estabilizados pelas microfibrilas do material polimérico que não coalescem, as quais suportam a abertura e impedem o seu crescimento, desta forma dando origem ao aumento na resistência. Em nível macroscópico aparecem como uma região esbranquiçada (*stresswhitened*), devido ao baixo índice de refração localizado, causado pela redução da densidade na região do *craze* no polímero, e geralmente podem ser observados em PP copolímero [13, 20, 48, 49].

O microfibrilamento é ao mesmo tempo um processo de deformação plástica localizada e um mecanismo de propagação de trinca [31]. A Figura 3.12 ilustra a microestrutura formada, conhecida como *craze*, onde ficam localizados os microvazios. Pode-se destacar que o microfibrilamento é um processo com absorção de energia, portando é um fenômeno ligado à tenacidade do material [40].

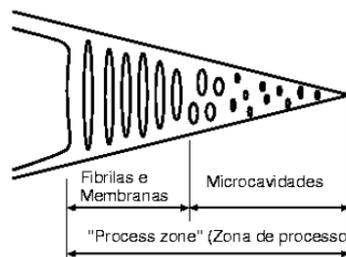


Figura 3.12: Esquema da estrutura de *craze* composta por uma região fibrilar e de material com microvazios. Fonte: [15].

O processo de escoamento cisalhante consiste de uma distorção do formato do material sem mudança significativa de volume e densidade, sendo um processo localizado que ocorre na vizinhança das áreas cristalinas. O aumento da deformação provoca deformação localizada, com a formação de bandas de cisalhamento localizada, levando a destruição dos agregados lamelares e o rearranjo irreversível das cadeias poliméricas, e por fim a zona amorfa e os cristais são orientados na direção de tração que conduz uma estrutura fibrosa, provocando a deformação plástica permanente no material [20, 31, 48]. A Figura 3.13 ilustra o escoamento cisalhante pela formação de bandas de cisalhamento localizadas favorecida por altos níveis de tensão.

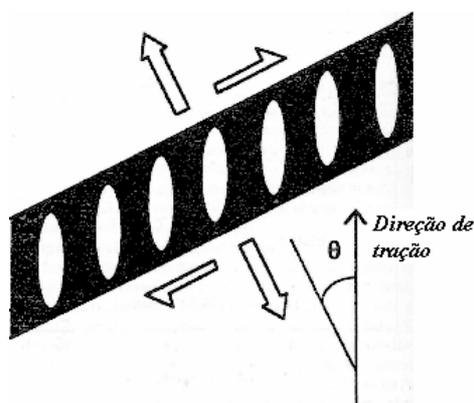


Figura 3.13: Ilustração de uma banda de cisalhamento formada na direção do cisalhamento máximo. Fonte: [50].

O processo de cavitação na deformação plástica nos polímeros semi-cristalinos não está completamente esclarecido. Esse processo inclui o microfibrilamento múltiplo, formação de vazios e fratura, e é geralmente caracterizado pela perda local da coesão intermolecular, sendo classificado como falha coesiva. Em macroescala é visível como esbranquiçamento sob tensão, onde para muitos materiais poliméricos como o polipropileno copolímero os vazios e geração de múltiplas fissuras são geralmente observados.

A cavitação de partículas de borracha nos sistemas de copolímeros provocam vazios internos à partícula, e desta maneira são classificados como falha coesiva, que diferem das falhas adesivas caracterizadas pelos vazios que são originados quando há falha na interface da matriz com a partícula de borracha [20, 46].

O mecanismo de cavitação é ilustrado na Figura 3.14 onde ocorre em três etapas: na primeira etapa a deformação acontece e a concentração de tensão em torno das

partículas de EPR induz a formação de microvazios devido à cavitação das partículas, na segunda etapa entre as partículas cavitadas são gerados vazios e bandas de cisalhamento na matriz PP e finalmente na terceira etapa inicia-se o escoamento por cisalhamento da matriz do material o que leva a uma maior deformação plástica, com elevada dissipação de energia acarretando num incremento da resistência do material. [51, 52]

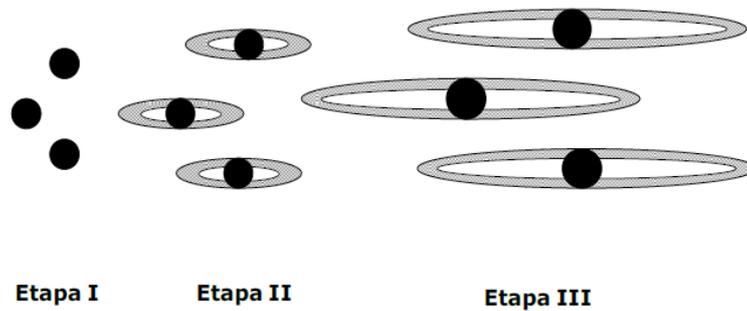


Figura 3.14: Processo de cavitação das partículas de EPR. Fonte: [52].

O mecanismo de deformação em polímeros semi-cristalinos tem sido mencionado em diversos trabalhos (Andrzej Pawlak e Andrzej Galeski [46]; Maspoeh e colaboradores [26]; Ferrer-Balas e colaboradores [44]), onde em todas as amostras foram testadas utilizando o ensaio de tração com corpos de prova do tipo DENT e pode-se observar o comportamento de fratura diferente.

Além dos mecanismos de deformação dos polímeros mencionados anteriormente a introdução de agentes de enchimento ou reforço na matriz de polipropileno resulta num sistema heterogêneo que sob o efeito de uma carga externa essas heterogeneidades induzem concentrações de tensões que influenciam no mecanismo de deformação e comportamento de fratura dos compósitos, assim como no processo de propagação das trincas. Esse processo inicia-se com a deformação plástica da matriz à frente da trinca e são conduzidos pelos seus próprios micromecanismo de deformação como, por exemplo: o descolamento, arrancamento de partículas (criando buracos), escoamento da matriz, e fratura de partícula/fibra, podendo estes processos ocorrerem simultaneamente [5, 48].

Diante disto, vale lembrar que qualquer um dos processos micromecânicos acima citados consomem energia estando relacionado fisicamente com o valor do parâmetro w_e , no método EWF localizado no interior da zona de processo (IFPZ). O processo de descolamento é considerado o mais importante nos compósitos de PP devido à baixa

polaridade e baixa energia livre de superfície do polímero, além da fraca adesão interfacial que acarreta na separação da matriz/partícula [53-55].

Podemos destacar que o processo de deformação micromecânica também é influenciado pelas características como composição, tamanho, forma dos materiais de enchimento, no caso de partículas com anisotropia e forma de placa, como a exemplo do talco, que passam pelo processo de clivagem e delaminação durante seu processamento especialmente na moldagem por injeção, apesar da redução do tamanho de partícula como desvantagem associada a sua agregação. Outro fenômeno induzido pelo processamento é a orientação das partículas em forma de placas observadas tanto na extrusão como na moldagem por injeção, as partículas tendem a se orientar preferencialmente na direção do fluxo próxima a parede enquanto que o núcleo a orientação mais aleatória é observada ocasionando a formação pele-núcleo que acarreta na mudança de morfologia induzindo alterações de propriedades [40, 56, 57].

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica reúne artigos que complementam a fundamentação teórica e apresentam o tema abordado nessa dissertação além dos mais recentes trabalhos que mostram o grande interesse da comunidade científica quanto ao método EWF para avaliação da tenacidade à fratura em materiais poliméricos.

4.1 Compósitos de polipropileno e talco

Shri Kant colaboradores [58] analisaram o desempenho mecânico a parti do ensaio de tração e flexão de compósitos de polipropileno homopolímero e copolímero com diferentes teores de talco (10, 20, 30, 40 e 50% em peso) e diferentes porcentagens de retardador de chamas produzidos pelo processo de moldagem por injeção. Os resultados mostraram uma melhoria nas propriedades mecânicas (rigidez, resistência à flexão, módulo de elasticidade, etc.) e da temperatura de deflexão térmica com a incorporação de talco nos compósitos, assim como também foi notado uma diminuição na resistência a tração e no alongamento à ruptura com o aumento do teor de talco, porém para os copolímeros foi observado um maior alongamento para o ensaio de tração.

Vitezslava Svehlova e Eduard Poloucek [59] estudaram a influência do tamanho das partículas de talco e o teor (até 40% em peso) sobre as propriedades mecânicas do compósito. Para isto eles utilizaram quatro tipos de talco com diferentes áreas superficiais específicas e dois tipos de polipropileno, um homopolímero e um copolímero da Mosten. Foram produzidas amostras pelo processo de moldagem por injeção. Os resultados mostraram que o aumento do teor de talco na matriz do PP acarretou no dobro do valor do módulo de Young nos compósitos, e na redução da resistência a tração e ao impacto. Os autores concluíram que a influência do tamanho das partículas de talco sobre as propriedades como: módulo de Young, limite de elasticidade e alongamento a ruptura para o ensaio de tração, induziram a um leve aumento destas propriedades com a diminuição do tamanho da partícula.

Maiti e Sharma [60] investigaram propriedades mecânicas tais como: módulo de elasticidade, resistência à tração, tensão de ruptura e resistência ao impacto Izod do compósito de polipropileno isotático (i-PP) contendo 0-60% em peso de talco com e

sem um agente de acoplamento titanato (Lica 38). Neste estudo eles utilizaram o i-PP da marca Koylene M0030 e o talco comercial e as amostras foram preparadas pelo processo de moldagem por compressão. Os resultados mostraram que a adição do talco no i-PP modificou as propriedades de forma significativa para a resistência à tração e tensão de ruptura observou-se uma redução enquanto que para o módulo de elasticidade houve um aumento com o aumento do teor de talco. Os autores concluíram que a presença do agente de acoplamento melhorou a interação do talco com a matriz, além de observar que a retenção imposta pelas partículas de talco ocasionou o aumento do módulo enquanto que a redução na resistência a tração foi atribuída pela redução da cristalinidade e a formação de pontos de concentração de tensão ao redor das partículas de talco.

Castilho e colaboradores [61] avaliaram a influência da morfologia do talco nas propriedades mecânicas em compósitos com polipropileno. Para este estudo eles utilizaram duas amostras de talco com diferentes características, especialmente morfológica, sendo um talco com estrutura macrocristalina e outro microcristalino para preparação dos compósitos com concentrações de 1, 3, 5 e 10% em peso, utilizando um PP comercial fornecido pela Petroquímica Cuyo. As amostras foram preparadas em uma máquina de moldagem por injeção. Os resultados revelam que a morfologia do talco teve influência sobre o módulo de elasticidade, resistência à tração e alongamento a ruptura para os compósitos com talco. Foi observado um aumento no módulo de elasticidade para ambos os talcos, entretanto este foi consideravelmente maior para o talco macrocristalino assim como as outras propriedades mecânicas estando associado as características deste talco como lamelaridade, morfologia e grau de cristalinidade. No que se refere ao alongamento à ruptura foi observado um aumento para o talco macrocristalino que mostrou uma melhor interação interfacial com a matriz do PP melhorando a tenacidade do compósito já que não foi notada nenhuma variação significativa na resistência à tração. Eles concluíram então que as propriedades mecânicas foram melhoradas predominantemente com o uso do talco com estrutura macrocristalina.

4.2 O método EWF aplicado a polímeros e suas misturas

O método de EWF é bem conhecido por sua simplicidade de utilização na caracterização do comportamento de fratura, e têm sido aplicado com sucesso a muitos materiais dúcteis como polímeros, incluindo ligas metálicas, chapas e filmes poliméricos, polímeros tenacificados e suas blendas, e mais recentemente polímeros reforçados com fibra de vidro [62-65].

Peres e colaboradores [66] estudaram o efeito do método de inserção da pré-trinca sobre os parâmetros de amostras de polietileno de média densidade (PEMD). Utilizaram amostras do tipo DENT obtidas a partir de placas moldadas por compressão, com 75 mm de comprimento, 38 mm de largura e 1 e 3 mm de espessura, e filmes com 0,02 mm de espessura produzidos por sopro que foram cortados na direção paralela e perpendicular a direção de extrusão. Os entalhes foram realizados utilizando disco dentado de aço e as pré-trincas foram feitas da seguinte forma: corte reto com lâmina de barbear, corte reto com estilete de aço e pungimento com ponta de estilete. Os comprimentos de ligamento variaram entre 6 a 16 mm e os ensaios de tração foram realizados à temperatura ambiente com velocidade constante de 5 mm/min. Os resultados mostraram que as curvas típicas obtidas nos ensaios de EWF apresentaram auto-similaridade e coeficientes lineares $r^2 \geq 0,95$. Eles concluíram que a metodologia EWF é bem aplicável para a caracterização do PEMD e os diferentes métodos de confecção de pré-trinca produzem diferentes estruturas de deformação na ponta da trinca afetando os parâmetros do método EWF, sendo que o βw_p é o parâmetro mais afetado. Concluíram ainda, que o uso do corte reto com lâmina de barbear e com estilete de aço foram os mais adequados, porém ainda se faz necessário um consenso sobre o método de pre-trincamento ideal, além de que, a espessura dos corpos de prova é outro fator que afeta os parâmetros do método EWF.

Wang e colaboradores [62] utilizaram o método EWF para avaliar o comportamento de fratura do compósito de poli (propileno carbonato) /amido, contendo teores de 10, 20 e 30% em peso de amido. O propileno carbonato (PPC) é um material biodegradável derivado do dióxido de carbono e óxido de propileno. Nesse estudo utilizaram corpos de prova do tipo DENT com comprimento, largura e espessura respectivamente igual a 70, 25 e 1 mm. O entalhe foi produzido com auxílio de uma serra fita, e em seguida foi introduzido a pré-trinca por uma lâmina de barbear. As

condições dos ensaios foram: velocidade de 1 mm/min e temperatura de 15 °C. Para o PPC puro (l = 5 e 9,4 mm) as curvas foram similares, e para o compósito (l = 5,5 e 9,3 mm) as curvas também foram similares, que é um dos pré-requisitos básicos para validação dos resultados. Os resultados mostraram que as curvas força *versus* deslocamento obtidas a partir de corpos de prova para o PPC puro e para o compósito, apresentaram formas diferentes. Eles concluíram que o PPC puro fratura de forma dúctil e esse comportamento foi mantido com a incorporação de até 20% em peso de partículas de amido, entretanto, quando o teor de amido passou foi de 30% no PPC a fratura das amostras se comportaram de forma frágil. O trabalho essencial específico de fratura, w_e , dos compósitos diminuiu com aumento do teor de amido, enquanto que o trabalho não-essencial, βw_p , aumentou com o aumento do teor de amido.

Bureau e colaboradores [63] avaliaram o comportamento de fratura de nanocompósitos poliméricos (PNCs), por meio do trabalho essencial de fratura (EWF). Esses nanocompósitos tiveram como base de obtenção um polipropileno contendo dois tipos de montmorilonita no teor de 2% em peso que foram organicamente modificadas. Foi empregado polipropileno contendo três tipos de anidrido maléico enxertados (MAGPP), cada um deles com peso molecular diferentes: baixo, intermediário e alta massa molecular, denominados respectivamente por L-PNC, I-PNC e H-PNC. O objetivo do anidrido maléico-enxertado foi atuar como agente de acoplamento (melhorar adesão partícula-matriz) e melhorar a dispersão das partículas. Foram usadas amostras do tipo DDENT com 80 mm de comprimento, 30 mm de largura e 1 mm de espessura, o comprimento de ligamento variou entre 3 e 21 mm, os entalhes foram cuidadosamente usinados nas amostras e a pré-trinca foi obtida a partir do pressionamento de maneira cuidadosa de uma lâmina de barbear. Os resultados obtidos revelaram que as curvas força *versus* deslocamento das amostras analisadas para o PP puro, PP puro/argila, L-PNC, I-PNC e H-PNC apresentaram a auto-similaridade exigida para validar os testes EWF. As curvas força *versus* deslocamento do PP puro e PPpuro/argila apresentaram as regiões de iniciação e propagação das trincas bem definidas e mostraram um comportamento razoavelmente frágil. As curvas força *versus* deslocamento para os PNCs (L-PNC, I-PNC e H-PNC) mostraram regiões de iniciação e propagação de trinca bem definidas, entretanto não foram distintas como no caso anterior. Os autores concluíram que os PNCs contendo MAGPP com peso molecular intermediário apresentaram melhor dispersão de partículas, mostrando o melhor

resultado de w_e , com aumento de 20% nos resultados para os PNCs que continham partículas em escala micro.

Yang e colaboradores [64] usaram o método EWF para determinar o comportamento de fratura de Poliamida 66, contendo entre 1 e 3 % em volume de frações de nanopartículas de TiO_2 com diâmetro médio de 21 nm. Foram utilizados corpos de prova do tipo DENT com comprimento de 80 mm, largura de 40 mm e espessura de 2 mm, contendo diferentes comprimentos de ligamento: na faixa de 6 a 20 mm. As pré-trincas foram introduzidas com o auxílio de uma lâmina de barbear e o ensaio mecânico foi realizado com velocidade constante de 1 mm/min. Os autores reportaram em seus resultados que as curvas força *versus* deslocamento do PA66, PA66+1% TiO_2 e PA66+3% TiO_2 exibiram auto-similaridade, mostrando que não houve interação da zona plástica ou nenhuma transição dúctil-frágil. Os autores concluíram que o trabalho plástico de compósitos, βw_p , diminuiu 53% e 84% respectivamente para os teores de 1% e 3% de nanopartículas de TiO_2 em relação ao PA66. O aumento em volume de nanopartículas, favoreceu a propagação da trinca, quando comparado aos de matriz pura. O desempenho dos compósitos reforçados com 1% e 3% de nanopartículas de TiO_2 mostraram aumento de 69% e 183% nos valores de w_e respectivamente quando comparados ao PA puro.

Maspoch e colaboradores [26] usaram o método EWF para caracterizar copolímero em bloco etileno-propileno (EPBC). Utilizaram corpos de provas do tipo DDENT obtidos por injeção de placas quadradas de 100 mm x 100 mm com três espessuras: 1, 2 e 3 mm. As placas foram analisadas segundo as duas orientações do fluxo de injeção: longitudinal (MD) e transversal (TD). Os entalhes nas placas foram feitos com auxílio de uma serra circular e em seguida por uma lâmina de barbear, com comprimentos de ligamento que variaram entre 7 e 25 mm afim de evitar os efeitos de borda. Os ensaios de tração foram realizados nas direções de injeção, em temperatura controlada de $23,5 \pm 1$ °C, velocidade de teste de 2 mm/min e distância entre as garras de 70 mm. Os valores de w_e na direção longitudinal (MD) foram muito superiores aos da direção transversal (TD), nas três espessuras estudadas. Foi observado que os valores de w_e na direção longitudinal (MD) apresentaram uma redução com o aumento dos teores de etileno. O mesmo comportamento foi observado para o βw_p , a direção longitudinal (MD) é superior à direção transversal (TD). O efeito da composição foi menor em βw_p nas direções MD e TD.

Arkhireyeva e colaboradores [65] estudaram a tenacidade à fratura de filmes de polietileno naftalato (PEN) com as seguintes espessuras 0,050; 0,075 e 0,125 mm. Utilizou a técnica de trabalho essencial de fratura (EWF) empregando corpos de prova do tipo DENT com comprimento de 105 e largura de 35 mm nas três espessuras. Foram estudados: a) o efeito da taxa de carregamento, na temperatura de 23°C, com velocidades que variaram entre 2 e 50 mm/min; b) o efeito da temperatura, na faixa entre 23 a 140 °C, empregando velocidade de teste de 5 mm/min. Os resultados obtidos pelo EWF indicam que os valores de w_e e βw_p encontrados foram independentes da espessura, com relação à taxa de carregamento, w_e foi independente, entretanto, βw_p aumentou. O efeito da temperatura sobre w_e revelou três regiões com diferentes graus de dependência de temperatura. O w_e foi essencialmente independente da temperatura na região I, entre 23 e 80 °C que está abaixo da Tg. O w_e apresentou um aumento com o aumento da temperatura, na região II, entre 80 e 120 °C (Tg do material), onde atingiu um valor máximo. O w_e apresentou uma redução com o aumento da temperatura, região III situada acima da Tg do material. O trabalho não essencial específico (βw_p) aumentou com a temperatura nas três regiões, sendo que a maior alteração no seu valor foi região II.

Sánchez e colaboradores [67] avaliaram a tenacidade à fratura de compósitos acrílicos por meio do EWF. O material compósito de estudo foi formulado com matriz de polimetilmetacrilato (PMMA) contendo 10 e 20% de partículas modificadas core-shell (CS) e multi-camadas (ML). As partículas de core-shell são formadas por PMMA+PBA, e as partículas multi-camadas são formadas por PBA+PBA-co-PMMA+PMMA, sendo o PBA o core e PMMA o shell. Corpos de prova do tipo DDENT com comprimento de 100 mm, largura de 35 mm e espessura de 3 mm, com comprimentos de ligamentos de 6, 8 e 10 mm foram utilizados nesse estudo. Os entalhes foram feitos utilizando-se o auxílio de uma fresa em direção perpendicular ao fluxo de material e em seguida foram introduzidas as pré-trincas com uma lâmina de barbear, o teste foi executado com velocidade de teste de 2 mm/min. As curvas força *versus* deslocamento para os compósitos de PMMA/CS e PMMA/ML apresentaram similaridade de comportamento, independente dos teores partículas e dos comprimentos de ligamento. Eles concluíram que o método EWF pode ser aplicado para análise da tenacidade com base no comportamento de fratura observado nos compósitos de PMMA/CS e PMMA/ML. Para o compósito PMMA/CS verificou-se que os valores do trabalho essencial específico de fratura, w_e , aumentaram com o acréscimo do teor de

partículas, enquanto no trabalho não-específico de fratura, βw_p , houve diminuição que pode ser atribuído à aglomeração de partículas. Os compósitos de PMMA/ML apresentaram valores inferiores de w_e e houve diminuição desse valor com comprimento de ligamento de 10 mm, comportamento esse relacionado com a transição dúctil-frágil da fase de propagação da trinca, que é um mecanismo instável de propagação da trinca.

Moukheiber e colaboradores [68] utilizaram o método EWF para estudar a resistência à fratura de três membranas de ácido perfluorossulfônico (PFSA) denominadas: SSC (cadeia curta) e LSC (cadeia longa) e o compósito PFSA/PTFE. O compósito é formado pela impregnação de LSC nos microporos do PTFE. Para tais medições foram utilizados corpos de prova do tipo DENT com comprimento útil de 50 mm e 25 mm de largura cortados em duas direções: na direção de orientação das cadeias e na direção transversal das cadeias. Os entalhes iniciais foram feitos com auxílio de uma lâmina de barbear, com comprimento do ligamento variando de 1 a 8 mm, e as amostras foram ensaiadas com velocidade de 5 mm/min. Os corpos de prova com entalhes na direção de orientação das cadeias, foram denominados MD, enquanto os corpos de prova com entalhes na direção transversal das cadeias foram denominados de TD. Os resultados mostraram que as curvas força *versus* deslocamento para os corpos de prova do tipo TD apresentaram alto consumo de energia em comparação aos corpos de prova do tipo MD para um determinado comprimento de ligamento. O compósito PFSA/PTFE apresentou maior valor de w_e e βw_p , em comparação com membranas SSC e LSC, indicando uma maior resistência para a iniciação da trinca, caracterizado por um valor alto de w_e , e uma resistência maior à propagação da trinca, caracterizada pela alta inclinação de βw_p .

Yilmaz e colaboradores [69] usaram o EWF para investigar o comportamento de fratura do compósito de matriz poli (ácido láctico) (PLA) contendo 1, 3, 7 e 10% (em peso) de nanopartículas de POSS (octavinilisobutil silsesquioxanos oligoméricas poliédricas). Neste trabalho foram utilizados corpos de provas do tipo DENT, obtidos por injeção, com comprimento de 80 mm, largura de 40 mm e espessura de 2 mm. Os entalhes foram feitos com auxílio de uma lâmina de barbear e os comprimentos de ligamento variaram de 8 a 20 mm de acordo com a ESIS (Protocolo de Teste para o Trabalho Essencial de Fratura). Os ensaios foram realizados com uma taxa de deformação constante de 2 mm/min em temperatura ambiente. Os resultados das curvas de força *versus* deslocamento apresentaram similaridade para as quatro composições e

comprimento de ligamento. Foi observado que a adição de partículas de POSS no PLA melhorou a tenacidade dos compósitos para todas as composições (1, 3, 7 e 10%) quando comparados ao PLA puro, sendo a composição de 7% a mais eficiente. As partículas de POSS atuaram como um plastificante e aumentaram a energia absorvida depois do carregamento máximo, assim os valores de w_e foram quase 10% maiores em relação ao PLA puro.

May-Pat e colaboradores [70] estudaram o comportamento de fratura de cimentos ósseos, modificados com comonômeros acrílicos contendo grupos amina, utilizando o método trabalho essencial de fratura. Os cimentos foram preparados utilizando MMA como o monômero de base e o 2-(dietilamino) etil-acrilato (DEAEA), ou 2-(dimetilamino) etil-metacrilato (DMAEM) ou 2-(dietilamino) etil-metacrilato (DEAEM) como comonômeros. Estes compostos foram incorporados em 2, 4, 6 e 10% em peso, por substituição parcial de MMA na fase líquida. Foram utilizados corpos de prova do tipo DENT com comprimento de 100 mm, largura de 35 mm e espessura de 2,5 mm, obtidos através de moldagem por compressão, os entalhes foram feitos perpendicularmente utilizando uma fresa. As pré-trincas foram inseridas com auxílio de uma lâmina de barbear, com os seguintes comprimentos de ligamento 5, 9, 11, 13, 17 e 21 mm, de acordo com as recomendações ESIS, os corpos de prova foram ensaiados, sob tração, com velocidade de 5 mm/min. Os resultados mostraram que as curvas força *versus* deslocamento para todas as composições estudadas foram geometricamente semelhantes, o que indica que o mecanismo de fratura foi provavelmente independente do comprimento de ligamento, requisito do protocolo ESIS. Foi observado que o trabalho essencial específico de fratura (w_e) e o valor do trabalho não-essencial específico de fratura (βw_p) dos cimentos ósseos modificados com comonômeros DEAEA e DMAEM, em todos os percentuais de comonômero, foram notavelmente aumentados. Esse comportamento pode ser atribuído ao aumento da energia absorvida na propagação da trinca. A exceção ocorreu para o comonômero DEAEM em comparação com cimento ósseo não modificado, explicado pela presença de uma transição dúctil-frágil que na fase de propagação da trinca e pela presença de regiões amorfas.

Gong e colaboradores [2] empregaram o método EWF para estudar o comportamento de deformação e fratura de compósitos de polipropileno tendo como fase dispersa carbonato de cálcio (CaCO_3). Também foi analisado o efeito da adição de

PP modificado com anidrido maleico (PP-g-MA). Foram usadas amostras do tipo DDENT com comprimento 100 mm e largura de 35 mm. Os compósitos PP/CaCO₃ empregaram teores de 0, 10, 20 e 30% em peso, enquanto os compósitos PP/CaCO₃/PP-g-MA mantiveram os teores de PP e CaCO₃ na relação de 80/20 enquanto os teores de PP-g-MA foram de 0, 3, 5 e 7% em peso. Os resultados obtidos revelaram que o PP puro e os compósitos PP/CaCO₃ (70/30) e PP/CaCO₃/PP-g-MA (80/20/7) exibiram um comportamento de fratura típico dúctil-frágil. As curvas força *versus* deslocamento desses materiais mostraram uma excelente auto-similaridade, o que indica que a variação de comprimento de ligamento não teve nenhum efeito significativo sobre o comportamento de fratura. O trabalho não específico de fratura, βw_p , do PP puro foi superior ao dos compósitos PP/CaCO₃, sendo observado que o aumento do teor de CaCO₃ produziu a redução dos valores de βw_p . Esse resultado é atribuído à redução da zona plástica. Para o compósito PP/CaCO₃/PP-g-MA foi analisado o efeito dos teores do PP-g-MA, sendo observado uma redução nos valores de βw_p com o aumento dos teores de PP-g-MA.

May-Pat e colaboradores [71] utilizaram o método EWF para verificar a tenacidade à fratura no compósito de matriz polietileno de alta densidade (HDPE) com fibra natural (sisal). Foram analisados os efeitos dos tratamentos superficiais, alcalino (NaOH) e com silano, da fibra de sisal nas propriedades de interface do compósito, sob carregamento quase-estático. Nesse estudo utilizaram corpos de prova do tipo DENT com 100 mm de comprimento e 25 mm de largura, com os seguintes comprimentos de ligamento: 5, 10, 15 e 20 mm. A resistência à fratura quase-estática foi realizada com uma velocidade de 1 e 20 mm/min. Os resultados mostraram que o efeito do tratamento alcalino proporcionou interações do tipo de ancoramento mecânico, enquanto o agente de acoplamento à base de silano forneceu interações químicas, através da formação de ligações covalentes. Em relação à fibra sem tratamento, o w_e aumentou 68% quando a fibra foi tratada com NaOH e 78% com a fibra tratada e impregnada. O resultado é devido à melhor interação fibra-matriz. Para os tratamentos com silano, os aumentos foram de 87% e 90%, respectivamente para as fibras tratadas com silano puro e silano com pré-impregnação.

Musto e colaboradores [72] estudaram a aplicação do método EWF para avaliar a tenacidade à fratura de filmes compósitos, produzidos pelo processo sol-gel, constituídos por uma matriz de poliimida reforçada com partículas de sílica dispersas.

Foram utilizados corpos de prova do tipo DENT com 100 mm de comprimento, 20 mm de largura e 0,035 mm de espessura, com comprimento de ligamento, que variou de 3 a 15 mm. Os resultados obtidos mostraram as curvas força x deslocamento da poliimida pura e do compósito com sílica apresentaram similaridade para os quatro comprimentos de ligamento empregados (5,2; 7,3; 9,2 e 12,4 mm). A fratura dessas amostras ocorreu de forma dúctil. A tenacidade à fratura dos filmes aumentou quando as partículas de sílica submicrométricas estavam presentes na matriz de poliimida.

Arencón e colaboradores [73] estudaram o comportamento de fratura, empregando o método EWF, de dois tipos de espumas comerciais de polipropileno de diferentes densidades: Propilen (45 kg/m^3) e TPVF (40, 50 e 65 kg/m^3). O Propilen apresentou as espessuras 1,5 e 2 mm, enquanto o TPVF apresentou espessura de 2 mm. Analisaram a influência da densidade relativa da espuma e estrutura celular nos valores dos parâmetros de fratura. Foram utilizados corpos de prova do tipo DENT com espuma com 90 mm de comprimento, 60 mm de largura. Os corpos de prova foram cortados nas direções paralela (MD) e perpendicular (TD) ao fluxo de extrusão. Para as amostras MD, os entalhes foram perpendiculares à direção do fluxo de extrusão, enquanto que para as amostras TD os entalhes foram alinhados na direção de extrusão, utilizando-se vários comprimentos de ligamento que variaram de 5 a 25 mm. Os ensaios foram realizados com velocidade de 2 mm/min. Os resultados mostraram que todos os corpos de prova exibiram total escoamento do ligamento antes da propagação da trinca, o que demonstra a aplicabilidade de método EWF. Concluíram que w_e de todas as espumas na direção TD foram consideravelmente inferiores aos da direção MD. Para a espessura de 2 mm, no Propilen, o decréscimo foi mais acentuado, devido à maior anisotropia da estrutura celular, ou seja, maior razão de aspecto da célula.

He e colaboradores [3] utilizaram o método EWF para investigar a resistência à fratura de um compósito de multicamadas de CPP e HPP: copolímero de propileno-etileno (CPP) e homopolímero polipropileno (HPP). Os compostos foram preparados pelo processo de co-extrusão de camadas alternadas. Foram analisados os efeitos da orientação e do número de camadas sobre a resistência à fratura. Neste trabalho foram utilizados corpos de prova do tipo DDENT (dimensões $100 \times 35 \times 0,5 \text{ mm}$) na direção do fluxo do fundido (MD) e na direção transversal a este (TD). Os compósitos MD e TD foram submetidos a um tratamento térmico para eliminar o efeito da orientação causada pelo processamento. As pré-trincas foram feitas através de uma lâmina de

barbear e o comprimento de ligamento foi limitado por $3t < l < w/3$. Os ensaios de tração foram realizados à temperatura ambiente 23 °C com velocidade fixa de 3 mm/min. Os resultados mostraram que as curvas força *versus* deslocamento do CPP puro, HPP puro e dos compósitos multicamadas (2, 8, 16, 32, 64 e 12) apresentaram comportamento semelhante. Os valores de w_e do CPP foi muito maior do que o do HPP, enquanto os compósitos multicamadas apresentaram valores intermediário entre CPP e HPP. O número de camadas não apresentou diferenças, ou seja, não produziu alterações no comportamento. Os valores de βw_p do CPP foi um pouco menor do que o do HPP, indicando menor quantidade de energia de deformação plástica durante o processo de fratura. As multicamadas apresentaram valores semelhantes aos do HPP.

Ali e colaboradores [74] avaliaram comportamento mecânico de compósitos biodegradáveis de PMMA e amido. Foram produzidos compósitos carregados com 2, 4, 6, 8% em peso de amido, sendo escolhida a composição contendo 2% de amido para ser analisada pelo método EWF, por ter sido aquela que apresentou maiores valores de resistência à tração após o teste de biodegradabilidade. Foram utilizadas amostras do tipo DENT para o PMMA puro e PMMA com amido. As pré-trincas foram inseridas com lâmina de barbear, os comprimentos de ligamento que variaram entre 9 e 16 mm e os testes de tração foram realizados com uma taxa de deformação de 1 mm/min. Os resultados mostraram que as amostras de PMMA puro apresentaram comportamento de fratura parcialmente dúctil e o valor de w_e do compósito foi 1,78 vezes maior do que o PMMA puro. O valor do βw_p para o PMMA puro apresentou valor um pouco superior ao do compósito. Eles concluíram então que a resistência à tração dos compósitos foi diminuída com o aumento do teor de amido e em termos de EWF esse valor foi aumentado para os compósitos em relação ao do PMMA puro.

Kocsi e Bárány [75] usaram o método EWF para avaliar o comportamento de fratura de polipropileno sindiotático (sPP) com diferentes graus de cristalinidade: sPP-1 (14,3%), sPP-2 (17,7%) e sPP-3 (21,1%). Foram utilizadas amostras do tipo DENT com 100 mm de comprimento, 25 mm de largura e 1 mm de espessura produzidas pelo processo de prensagem a quente. As pré-trincas foram inseridas com auxílio de uma navalha afiada, obtendo corpos de prova com comprimentos de ligamento de 5, 8, 12 e 16 mm. Os ensaios de tração foram realizados com taxas de deformação de 1, 10 e 100 mm/min em temperatura ambiente. Houve similaridade das curvas força *versus* deslocamento para todos os ligamentos. Os resultados obtidos mostraram que o valor de

w_e aumentou ligeiramente com cristalinidade, enquanto que o valor de βw_p foi menos sensível tanto a cristalinidade quanto a taxa de deformação.

Gong e colaboradores [76] utilizaram o método EWF para avaliar as propriedades de fratura de compósitos poliméricos de polipropileno (PP) contendo diferentes teores de carbonato de cálcio (CaCO_3) e PP modificado com anidrido maleico (PP-g-MA). Os autores utilizaram corpos de prova do tipo DENT com comprimento de 100 mm e largura de 35 mm moldados por compressão. Os compósitos PP/ CaCO_3 foram preparados utilizando um co-polipropileno em bloco, e teores de 0, 10, 20 e 30% em peso de CaCO_3 , enquanto os compósitos PP/ CaCO_3 /PP-g-MA mantiveram os teores de PP e CaCO_3 na relação de 80/20 e os teores de PP-g-MA foram de 0, 3, 5 e 7% em peso. As pré-trincas foram feitas com auxílio de uma lamina de barbear. Os ensaios de tração foram realizados com taxas de deformação de 5 mm/min sob temperatura de 23 °C. Os resultados mostraram que o valor de w_e dos compósitos PP/ CaCO_3 sem agente de acoplamento foi sensivelmente menor do que do PP puro, os valores de w_e e βw_p diminuíram acentuadamente com o aumento do teor de CaCO_3 em relação ao PP puro. Por sua vez para os compósitos modificados com MAH-g-PP, o valor de w_e aumentou consideravelmente até 5% e em seguida houve uma queda com o aumento da quantidade de MAH-g-PP para 7%, concluindo que uma quantidade ideal desse modificador pode melhorar a resistência a fratura dos compósitos.

Perante todos os estudos apresentados neste trabalho fica claro que ainda há necessidade de se aprofundar mais detalhadamente no estudo sobre o uso do método EWF para aplicação em compósitos, visto que método ainda não foi normatizado contando apenas com as recomendações do protocolo ESIS.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Materiais

Neste trabalho foi utilizado como matriz termoplástica um polímero (polipropileno copolímero heterofásico) de nome comercial EP440L fornecido pela Braskem S.A, visto que este já foi anteriormente testado em outros trabalhos [5]. A Tabela 5.1 mostra valores das principais propriedades deste polímero obtidas da ficha técnica do fabricante.

Tabela 5.1: Propriedades da matriz de polipropileno obtidos da ficha técnica do fabricante Braskem S.A. sob as condições estabelecidas de acordo com a norma ASTM D 4101.

Propriedades	Valor	Método
Índice de fluidez -230°C/2,16Kg- (g/10min)	6	D-1238
Densidade (g/cm ³)	0,895	D-792
Resistência à tração (MPa)	24	D-638
Alongamento na ruptura (%)	6	D-638
Módulo de flexão (MPa)	1200	D-790
Resistência ao impacto Izod a 23°C (J/m)	NB	D-256
Resistência ao impacto Izod a -20°C	65	D-256
Dureza Rockwell (Escala-R)	62	D-785
HDT- 455 kPa -(°C)	85	D-648

Fonte: Tabela de especificação da Braskem S.A; NB = Non-break.

Como fase dispersa, na produção do compósito, foi utilizado o talco moído de nome comercial Talmag-PR-2 fabricado pela Magnesita S.A. Esse material dedicado ao mercado de plásticos é descrito como um composto mineral natural de alta pureza química, baixo teor de ferro, alta lamelaridade e altíssima brancura na forma de pó, inodoro e insípido, sem produto químico adicionado, insolúvel e quimicamente inerte.

A fórmula estrutural referente ao mineral talco puro, $Mg_3(Si_2O_5)_2(OH)_2$ ou $3MgO.4SiO_2.H_2O$, e a sua composição química teórica é a seguinte: $3MgO = 31,7\%$, $SiO_2 = 63,5\%$, $H_2O = 4,8\%$. Outras características importantes apresentadas pelo talco obtidas da ficha técnica do fabricante estão descritas na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Descrição das propriedades do talco moído Talmag PR-2.

Brancura FMY, elrepho 2000, padrão 100% = MgO P.A.(%)	Mín.90,0
Umidade (%)	Máx. 0,05
Perda ao fogo a 1000°C x1h (%)	4,78/8,0
Resíduo em 200 # (75µm) (%)	Máx. 2,0
Sedigraph D98 (µm)	Máx. 50,0
Sedigraph D75 (µm)	Máx. 25,0
Sedigraph D50 (µm)	Máx. 17,0
Serigraph D10 (µm)	Máx. 6,0
Absorção de óleo (g/100g)	0,90/1,05
Área superficial Bet (m ² /g)	0,35/0,48

Fonte: Tabela de especificação da Magnesita S.A.

5.2 Métodos

5.2.1 Preparação dos compósitos

Os compósitos foram preparados através do processo de extrusão em uma extrusora dupla rosca modular corrotacional fabricada pela Imacom, modelo DRC 30:40 IF com diâmetro de rosca de 30 mm e razão L/D = 40, operando com perfil crescente de temperatura (140/150/160/160/160/170/170/180/180/190°C). A configuração de rosca usada neste trabalho foi a mesma utilizada em um estudo anteriormente realizado por Santos [5]. Este equipamento está localizado no laboratório de processamento de polímeros do SENAI/CIMATEC/DR-BA.

Inicialmente os materiais (PP, talco) foram pré-misturados, extrudados, resfriados em água a temperatura ambiente e granulados com cerca de 3 mm de comprimento. Posteriormente, o granulado, foi seco em um desumidificador a 100 °C durante 4 (quatro) horas e em seguida os corpos de prova foram confeccionados pelo processo de injeção.

As composições a serem estudadas foram produzidas com talco variando a concentração (% em massa) de acordo com a Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Descrição das composições de compósitos produzidos.

Composições	Talco (% em peso)	Polipropileno (% em peso)
PP5T	5	95
PP10T	10	90
PP20T	20	80

5.2.2 Preparação dos corpos de prova para ensaio de tração convencional

Os corpos de prova para o ensaio de tração foram obtidos em uma injetora da marca Romi, modelo PRIMAX 100R localizada no laboratório de processamento de polímeros do SENAI/CIMATEC/DR-BA, conforme norma ISO 527-1. Foi utilizado um perfil crescente de temperatura variando de 160 a 190 °C, pressão de recalque de 500 bar e com força de fechamento de 100 toneladas.

Os corpos de provas foram injetados na forma de alteres (Figura 5.1) com as seguintes dimensões: comprimento de 150 mm, largura de 10 mm e espessura 4,0 mm.



Figura 5.1: Corpos de prova de tração obtidos por injeção.

5.2.3 Preparação dos corpos de prova para análise dos parâmetros do método EWF

Para análise dos parâmetros do EWF os corpos de prova foram produzidos pelo processo de injeção de acordo com a norma ISO 294:1996, em uma injetora da marca Romi, modelo PRIMAX 100R (Figura 5.2) com força de fechamento de 100 toneladas, sob as seguintes condições de injeção: temperatura do molde 50°C, vazão volumétrica de injeção 20 cm³/s; pressão de injeção (pressurização): 700 bar, pressão de recalque: entre 500 bar e 800 bar e perfil de temperatura: 160, 170, 180 e 190°C nas zonas de 1 a 4, respectivamente seguindo o mesmo procedimento de Santos [5]. O processamento foi realizado no laboratório de polímeros do SENAI/CIMATEC/DR-BA.



Figura 5.2: Injetora da marca Romi, modelo PRIMAX 100R (CIMATEC-BA).

Os corpos de provas foram injetados na forma de placas retangulares (Figura 5.3) com as seguintes dimensões: comprimento de 127 mm, largura de 50 mm e espessura 2,0±0,1 mm.

As placas foram divididas ao meio através do uso de uma tesoura de bancada produzindo 2 corpos de prova que foram usados para medidas do parâmetro do método EWF (CP1 e CP2). Cada corpo de prova teve as seguintes dimensões: comprimento de 63,5 mm, largura de 50 mm e espessura de 2,0±0,1 mm.

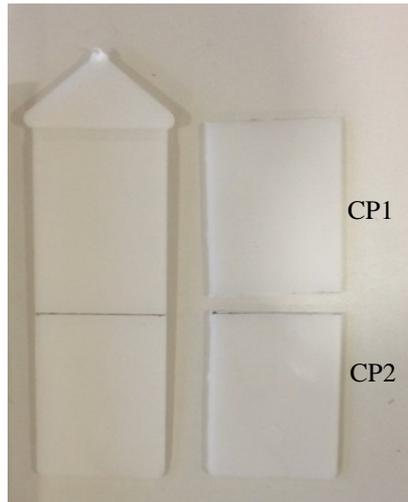


Figura 5.3: Esquema da placa obtida por injeção com indicação dos dois corpos de prova para aplicação do método EWF.

5.2.3.1 Confeção do entalhe e da pré-trinca

Os corpos de prova foram entalhados adquirindo formato tipo DENT (entalhados duplamente nas faces opostas). Os entalhes foram confeccionados na direção perpendicular ao fluxo de injeção. Para confecção dos entalhes foi utilizado um disco de corte diamantado com espessura de 0,28 mm (Figura 5.4). O disco foi fixado em uma fresadora universal, marca DIPLOMAT 3001, modelo FVF2500. Para fixação do disco foi utilizado um aparato que foi desenvolvido no SENAI/CIMATEC/DR-BA. O dispositivo de apoio, em aço inox, teve como objetivo dar firmeza ao disco evitando sua flambagem, assegurando um corte retilíneo ao longo do corpo de prova.

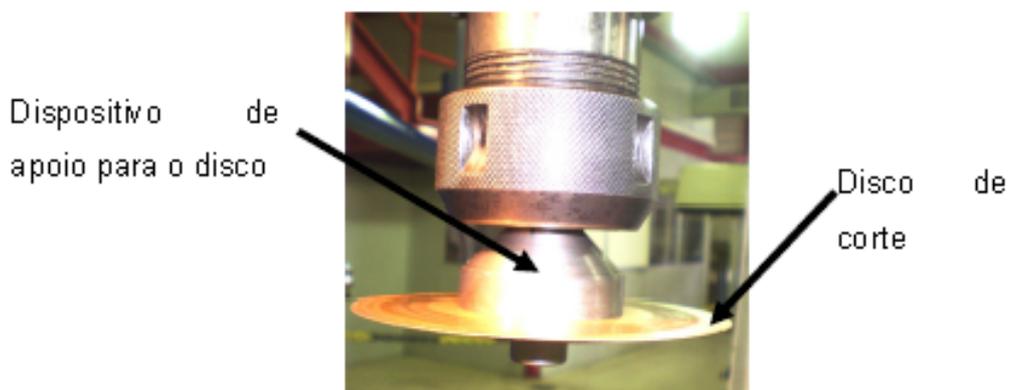


Figura 5.4: Esquema de montagem na fresadora para introdução de entalhe com disco de corte.

Fonte: [5].

A introdução dos entalhes nesse trabalho foi através da operação de corte a seco, onde cada grupo, com 5 corpos de prova, foi individualmente fixado à mesa móvel da máquina, a qual se moveu com baixa velocidade de avanço até chegar ao disco que operava com alta rotação (em torno de 1700 rpm) (Figura 5.5). A metodologia que foi executada neste trabalho foi a mesma adotada em outros trabalhos de Santos [5].

A profundidade do entalhe variou de acordo com o comprimento de ligamento desejado (6, 8, 10, 12, 14 e 16 mm), buscando satisfazer os critérios adotados no protocolo estabelecido pela ESIS, o qual estabelece: (a) para o limite inferior do comprimento de ligamento (l), a relação entre este e a espessura do corpo de prova (t) deve ser: $l \geq 3-5t$ e $t \ll 25(w_e / \sigma_y)$; (b) para o limite superior o ligamento deve ser no mínimo $W/3$ ou $2r_p$, onde W é a largura do corpo de prova e r_p é o raio da zona plástica utilizando corpos de prova do tipo DENT $2r_p = 1/\pi(Ew_e / \sigma_y^2)$.

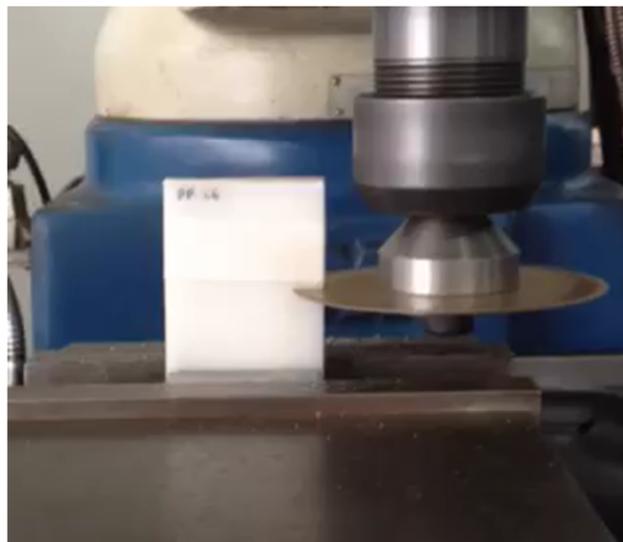


Figura 5.5: Esquema de introdução de entalhe com disco de corte na fresadora no grupo de corpos de prova.

As pré-trincas, com uma profundidade de 1 mm, foram inseridas na raiz dos entalhes, como indicado pelas setas da Figura 5.6. Estas foram inseridas através da aplicação da pressão por meio de uma lâmina de bisturi, a qual foi posicionada em um dispositivo visto na Figura 5.7, montado em uma furadeira de bancada com mesa de coordenadas da marca KONE, modelo ZAY7032G.

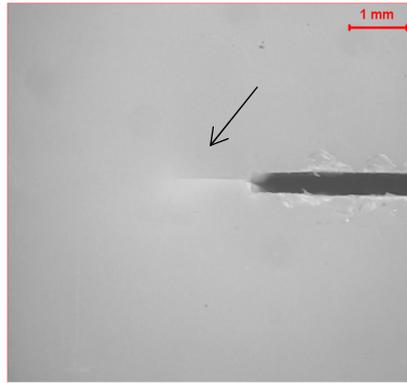


Figura 5.6: Imagem da pré-trinca obtida em um estereoscópio. Fonte: [9].

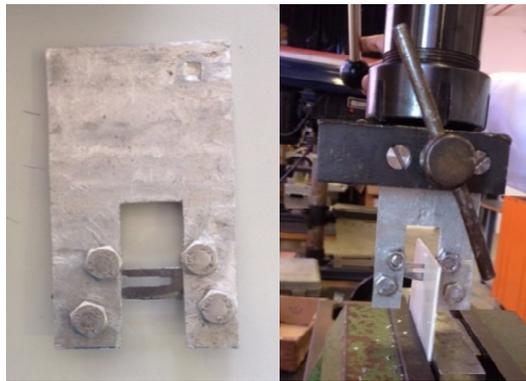


Figura 5.7: Esquema do dispositivo para realização da pré-trinca.

5.2.4 Ensaio de tração convencional

Inicialmente foi realizado o ensaio de tração convencional nos compósitos com o objetivo de investigar o comportamento mecânico do material.

O ensaio de tração foi realizado segundo a ISO 527-1 “Determination of tensile properties”, em uma máquina de ensaio universal Instron, modelo 3367 com capacidade de 30 kN, utilizando célula de carga de 5kN (Figura 5.8) do Laboratório de Ensaios Mecânicos do Departamento de Ciências e Engenharia de Materiais (DCEM).

Para realização do ensaio de tração dos compósitos foram utilizados cinco corpos de prova de cada composição, os quais foram acondicionados em laboratório com temperatura de 25°C e umidade de 55% por 24 horas. O ensaio foi realizado utilizando duas velocidades diferentes para obtenção de propriedade específica: (a) na velocidade de 50 mm/min até a fratura foram determinadas a deformação na ruptura e a resistência à tração na força máxima. (b) na velocidade de 5 mm/min obteve-se o módulo de

elasticidade. A aquisição e o tratamento dos dados foram feitos no software Bluehill próprio do fabricante do equipamento Instron.



Figura 5.8: Máquina universal de ensaios Instron 3367.

5.2.5 Ensaio de impacto Izod

O ensaio de impacto izod foi realizado em uma máquina de ensaio universal Instron, modelo ceast 9050 no Laboratório de Ensaio Mecânicos do Departamento de Ciências e Engenharia de Materiais (DCEM).

Para realização do ensaio de impacto foi utilizada uma amostra do compósito com 20% de talco, com objetivo de visualizar o tamanho e a dispersão das partículas de talco na matriz de polipropileno e auxiliar a explicação do comportamento mecânico. O compósito PP20T foi escolhido em virtude do teor máximo de carga, haja vista que a quantidade maior de carga utilizada, indicaria as maiores diferença de resultados nas propriedades.

5.2.6 Ensaio mecânico utilizado para avaliar o método EWF

5.2.6.1 Ensaio de tração para o método EWF

Os corpos de prova do tipo DENT com entalhe e pré-trinca foram acondicionados em temperatura de 23 °C por um período de 48 horas e, em seguida foram testados através de uma máquina universal de ensaio da marca Emic, modelo DL 2000 (Figura 5.9).

O ensaio de tração foi realizado com velocidade de 1 mm/min, utilizando uma célula de carga de capacidade de 20 KN. A distância inicial entre as garras foi de 40 mm, sendo testados 5 corpos de prova, no mínimo, para cada comprimento de ligamento e composição.



Figura 5.9: Máquina universal de ensaio da marca Emic, modelo DL 2000.

5.2.6.2 Cálculo dos parâmetros do método EWF

A partir dos resultados dos ensaios efetuados em 5 corpos de prova, de cada série, foram selecionadas as tensões máximas, as quais foram submetidas ao critério de Hill. Para atender a este critério foi utilizada a relação $(0,9 \sigma_{max} < \sigma_m < 1,1 \sigma_{max})$, onde ocorreu a eliminação dos corpos de prova que apresentavam tensões máximas situadas fora deste limite, como sugeridos por Clutton. Como forma de garantir que todos os corpos

de prova empregados no desenvolvimento do trabalho atenderam à condição de fratura sob o estado plano de tensão, com completo escoamento do ligamento [4, 15, 24].

O trabalho total de fratura, W_f , foi obtido a partir do cálculo da área sob a curva força *versus* deslocamento para cada corpo de prova. Os valores do trabalho total específico de fratura, w_f , foram calculados a partir da normalização das forças máximas, registrada durante o ensaio de tração, pela área da seção do ligamento (comprimento do ligamento *versus* espessura do corpo de prova).

Com resultados w_f , obtidos das operações descritas anteriormente, foram construídas as curvas w_f *versus* l , que se torna a equação de uma reta ($w_f = w_e + \beta w_p l$), onde, através de uma regressão linear simples o trabalho específico de fratura (w_e) foi obtido em ($l=0$) e a inclinação da reta, por sua vez, forneceu o trabalho não-específico de fratura (βw_p) (Figura 5.10). Estes cálculos e curvas foram gerados com o auxílio do programa OriginPro 8.

Como forma de correlacionar os valores dos parâmetros de EWF foram calculados os valores de R^2 , onde o R é o coeficiente linear entre as variáveis, w_f e l . Os valores de R^2 próximos da unidade indicam que a reta da regressão é bem determinada pela correlação entre os pontos experimentais [15].

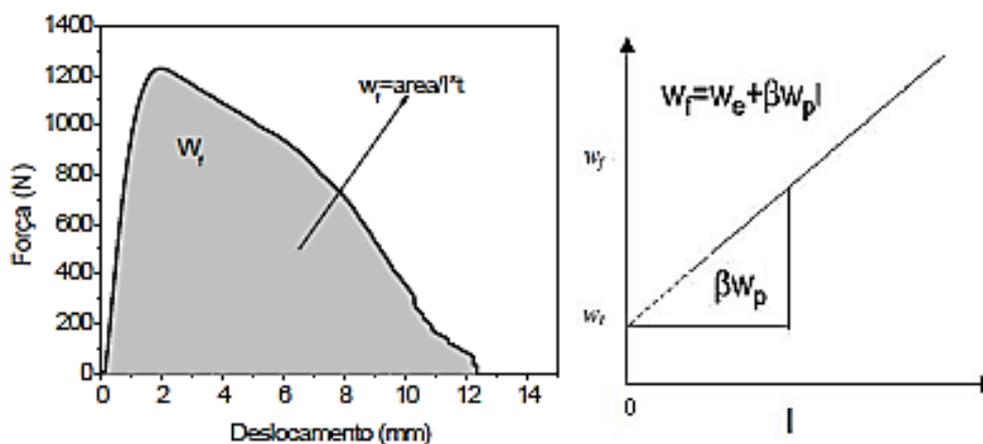


Figura 5.10: Representação gráfica do método EWF. Fonte: [2].

Para garantir que o comprimento do ligamento foi totalmente escoado antes da propagação da trinca calculou-se o raio plástico, r_p , que pode ser estimada a partir da seguinte relação: $2r_p = 1/\pi (E w_e / \sigma_y^2)$, onde E é o módulo de elasticidade e σ_y , é a tensão de escoamento do material.

5.2.7 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para analisar a superfície de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de impacto Izod e tração dos corpos de prova do tipo DENT. A avaliação das amostras obtidas do ensaio de impacto foram utilizadas com objetivo de avaliar dispersão das partículas e interação das fases no compósito. Para os corpos de prova do tipo DENT, foram retiradas amostras, através de uma quebra criogênica, da região deformada do ligamento fraturado.

As superfícies de fratura foram submetidas a uma metalização com ouro, a fim de permitir a passagem de corrente elétrica sobre a superfície não condutora das amostras. A metalização foi efetuada em equipamento do fabricante Denton Vacuum-DESK V. O microscópio eletrônico de varredura (MEV) utilizado foi da marca JEOL JCM, modelo 5700. Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais (DCEM).

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste item serão apresentados os resultados do ensaio preliminar de tração dos compósitos, a seleção dos corpos de prova do tipo DENT em relação ao processo de injeção, os resultados do comportamento de fratura dos compósitos e o efeito do teor de partículas de talco sobre os parâmetros do método EWF.

6.1 Resultados do ensaio de tração convencional.

A Figura 6.1 apresenta as curvas tensão *versus* deformação dos compósitos (PP+talco) nas proporções 5, 10 e 20 (% em peso), denominados de PP5T, PP10T e PP20T respectivamente. Essas curvas representam os resultados dos demais corpos de prova. Foi observado que todos os compósitos apresentaram comportamento mecânico similar, mostrando curvas características de material dúctil com ponto de escoamento definido e deformação plástica significativa. Este comportamento seguiu a mesma tendência dos resultados demonstrados nos trabalhos encontrados na literatura. [58, 61, 77].

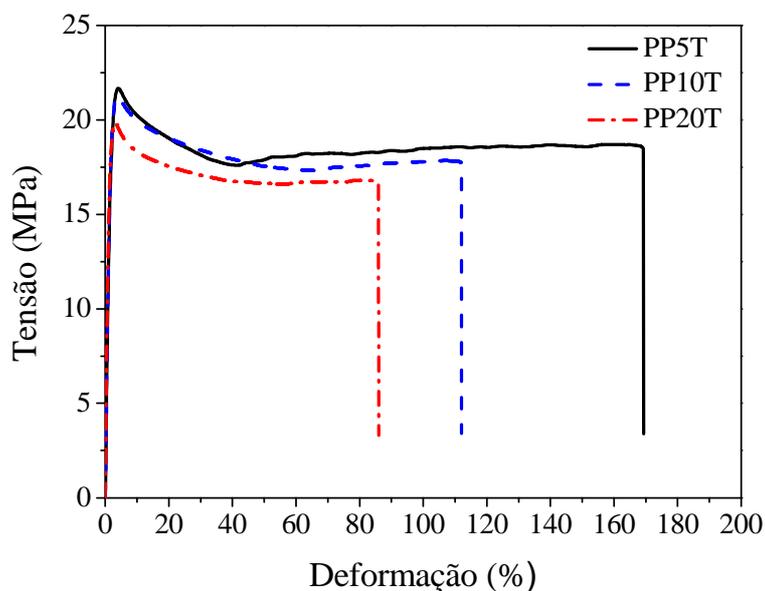


Figura 6.1: Curva tensão *versus* deformação para os compósitos contendo 5%, 10% e 20 % em peso de talco.

Dentre as propriedades analisadas nas curvas tensão *versus* deformação, aquela que apresentou uma mudança significativa foi a deformação na ruptura, evidenciada

pela sua redução com o aumento do teor de talco. Embora o teor de talco tenha influenciado esta propriedade, os compósitos mantiveram um comportamento dúctil, de forma que este material pode ser avaliado pelo método EWF.

As Figuras 6.2 a 6.4 apresentam os gráficos com os valores médios de tensão na força máxima, deformação na ruptura e módulo de elasticidade do ensaio de tração para os compósitos contendo 5, 10 e 20% em peso de talco.

Na Figura 6.2 observou-se que os valores médios de tensão na força máxima apresentaram um valor médio próximo em função do aumento do teor de talco. O mesmo comportamento foi observado no trabalho de Kant e colaboradores [58] para o mesmo compósito nas composições de 10 e 20% de talco. Nas proporções estudadas o talco não acarretou numa degradação da propriedade analisada, sendo este comportamento atribuído devido a sua natureza lamelar principalmente quando existe uma boa interação matriz-partícula [48, 78].

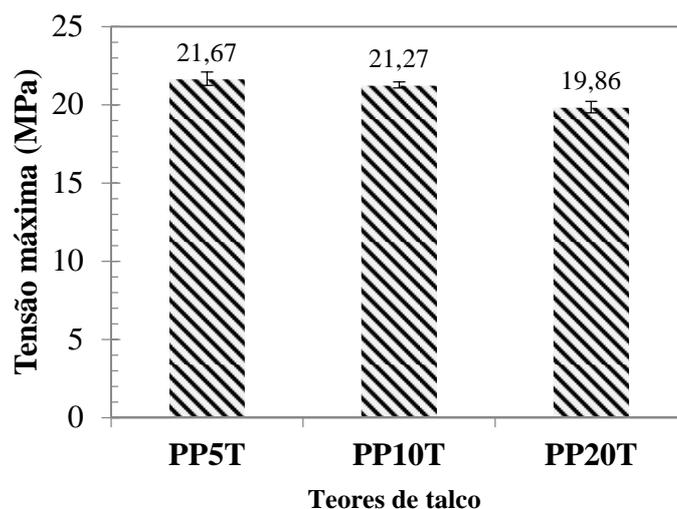


Figura 6.2: Tensão na força máxima dos compósitos contendo 5%, 10% e 20 % em peso de talco

A Figura 6.3, mostra que a deformação na ruptura indicou uma queda nos valores de deformação respectivamente de 66% para o PP10T e de 50% para PP20T em relação ao PP5T, comportamento este atribuído à restrição da mobilidade das cadeias polimérica da matriz conferidas pelo talco.

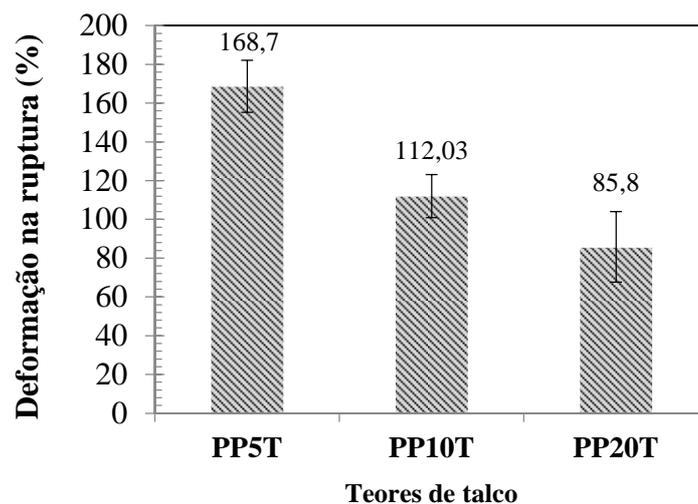


Figura 6.3: Deformação na Ruptura (cursor) dos compósitos contendo 5%, 10% e 20 % em peso de talco.

Os valores de módulo de elasticidade encontrados para os compósitos, apresentados na Figura 6.4, mostram um incremento nessa propriedade com o aumento do teor de talco. Esse comportamento foi observado em diversos trabalhos [48, 78, 79] indicando que a presença de partículas de talco nos compósitos pode atuar restringindo a mobilidade da cadeia polimérica, reduzindo a deformação da matriz e aumentando a rigidez do compósito. Esses comportamento também foi reportado em outros trabalhos que empregaram outros tipo de carga, como por exemplo, o carbonato de cálcio e caulim [80-82].

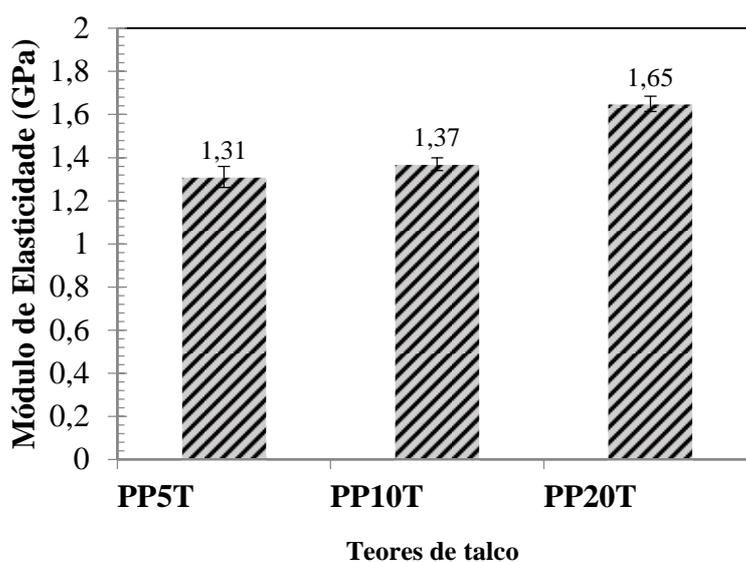


Figura 6.4: Módulo de elasticidade dos compósitos contendo 5%, 10% e 20 % em peso de talco.

Outra justificativa para o aumento do módulo de elasticidade é que o talco pode atuar como agente nucleante, que irão diminuir a energia livre de barreira da superfície para a nucleação, permitindo que a cristalização ocorra em altas temperaturas mediante resfriamento formando cristais mais uniformes [20], afetando desta forma a estrutura cristalina do PP, induzindo uma orientação preferencial das cadeias macromoleculares. [36].

Castilho e colaboradores [61] e Karian [45] analisaram o aumento do módulo de elasticidade em função da forma lamelar da partícula de talco estar intimamente relacionada com a morfologia, e no geral este material de enchimento com elevada razão de aspecto mostra um melhor efeito no módulo de elasticidade, do que partículas com alta simetria, portanto dará uma maior rigidez ao material.

O comportamento frágil dos polímeros é analisado de acordo com a mecânica da fratura linear elástica (MFLE), sendo a tenacidade à fratura definida através do K_{IC} ou G_{IC} . Diante dos resultados preliminares levando em consideração o comportamento do material estudado e a revisão da literatura, foi observado que esse se enquadra no caso onde existe ductilidade sendo analisado pela Mecânica da Fratura Elasto- Plástica (MFEP).

O método de integral-J e EWF podem fornecer os valores de tenacidade relacionados a iniciação da trinca e aos mecanismos associados a etapa de propagação desta, sob estado de tensão, havendo uma correlação entre eles. Porém, em virtude do método integral-J ser restrito somente ao carregamento quasi-estático, buscou-se o método EWF como uma boa alternativa para verificação da tenacidade dos compósitos produzidos neste trabalho, devido ao escoamento decorrente da dissipação plástica na extremidade do entalhe para os polímeros e compósitos [13, 15, 20, 66, 83].

6.2 Definição do local de retirada dos corpos de prova em relação ao ponto de injeção

Aplicações do método EWF indicam que os parâmetros de tenacidade à fratura podem ser influenciados pelas condições de moldagem dos corpos de prova e pelas condições de ensaio para os polímeros semicristalinos [20]. O processo de injeção produz mudança na morfologia dos compósitos poliméricos, devido à tendência das moléculas poliméricas e das partículas serem orientadas segundo o fluxo de escoamento

do material fundido. Em virtude desse comportamento foi necessário avaliar as regiões do compósito injetado para selecionar a posição de retirada dos corpos de prova.

Na seleção dos corpos de prova para aplicação do método EWF foi analisada a retirada dos corpos de prova em relação à distância do ponto de injeção (*gate*) dos compósitos. Foram analisadas duas regiões: (PG) região próxima ao ponto de injeção e (DG) região mais afastada do ponto de injeção. Para cada região selecionada foram produzidos 5 corpos de prova do tipo DENT, submetidos ao ensaio de tração.

Dentre os três compósitos produzidos, foi selecionado o compósito contendo 20% de talco (% em peso), haja vista que este alto teor de carga tem a capacidade de produzir as maiores modificações de propriedades como visto nas análises preliminares. Foram utilizados corpos de prova com todos os comprimentos de ligamento propostos neste trabalho.

As Figuras 6.5 (a) e (b) mostram as curvas de força *versus* deslocamento, para as duas regiões PG e DG, obtidas do ensaio de tração unidirecional correspondente aos compósitos de polipropileno com 20% de talco para os seis níveis diferentes de comprimento de ligamento (6, 8, 10, 12, 14, 16 mm).

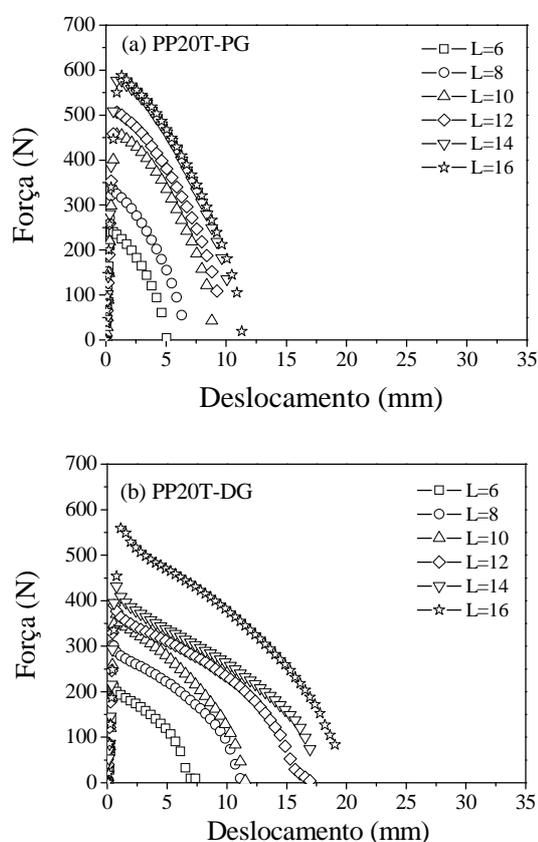


Figura 6.5: Curvas de força *versus* deslocamento para: PP com 20% de talco (a) Corpos de prova próximo da cavidade de injeção (*gate*), (b) corpos de prova distante da cavidade de injeção (*gate*).

As curvas força *versus* deslocamento para as amostras nas regiões PG e DG apresentaram um comportamento auto-similar para cada grupo de curvas. As curvas apresentaram-se de forma praticamente idêntica entre si para os diferentes comprimentos de ligamento estudados, confirmando um dos requisitos para a aplicação do método EWF [4, 26]. Foi observado que houve uma diferença no deslocamento dos compósitos, caracterizados por um maior deslocamento na região DG em relação ao PG, para os comprimentos de ligamento de 8-16 mm. Os corpos de prova da região DG por terem apresentado maior ductilidade foram selecionados para aplicação do método EWF, pois esta ductilidade demonstrada por essas curvas auxiliarão na validação de aplicação do método EWF.

6.3 Validação do método EWF para os compósitos

Nesse tópico e no seguinte serão apresentadas as análises dos resultados experimentais com objetivo de validar o método EWF. Para aplicação deste método, o protocolo ESIS estabelece que as seguintes recomendações sejam atendidas para os polímeros [84, 85]:

- 1° - As amostras usadas no ensaio de tração para os diferentes níveis de comprimento de ligamento devem apresentar auto-similaridade.
- 2° - Deve-se observar o completo escoamento do ligamento antes da propagação da trinca;
- 3° - Os comprimentos de ligamento utilizados devem estar em um estado plano de tensão.

6.3.1 Curvas força *versus* deslocamento

A validação do método será iniciada com análise das curvas força *versus* deslocamento para o polipropileno e seus compósitos. Nesse tópico será analisado o primeiro critério de validade do método EWF.

As Figuras 6.6 (a) a (d) mostram a análise comparativa das curvas de força *versus* deslocamento obtidas do ensaio de tração unidirecional para o polipropileno puro para

os compósitos de matriz polipropileno contendo 5% de talco (PP5T), 10% de talco (PP10T) e 20% de talco (PP20T).

A Figura 6.6 (a) mostra a curvas força *versus* deslocamento da matriz polipropileno puro. Esses resultados foram obtidos a partir do trabalho de Santos [5], que analisou a matriz polipropileno pura empregando comprimento de ligamento com tamanhos superiores aos do presente trabalho. As curvas apresentaram uma auto-similaridade para todos os comprimentos de ligamento usados, indicando que o tamanho de ligamento não interferiu no comportamento do material, de modo que este pode ser empregado como referência para os compósitos estudados no presente trabalho.

As Figuras 6.6 (b) à (d) mostram as curvas força *versus* deslocamento para os compósitos PP5T, PP10T e PP20T. O talco, empregado como carga para a produção dos compósitos modificou o comportamento da matriz e forneceu compósitos que apresentaram redução da força máxima e do deslocamento em relação à matriz pura. Esse comportamento ocorreu em todos os comprimentos de ligamento.

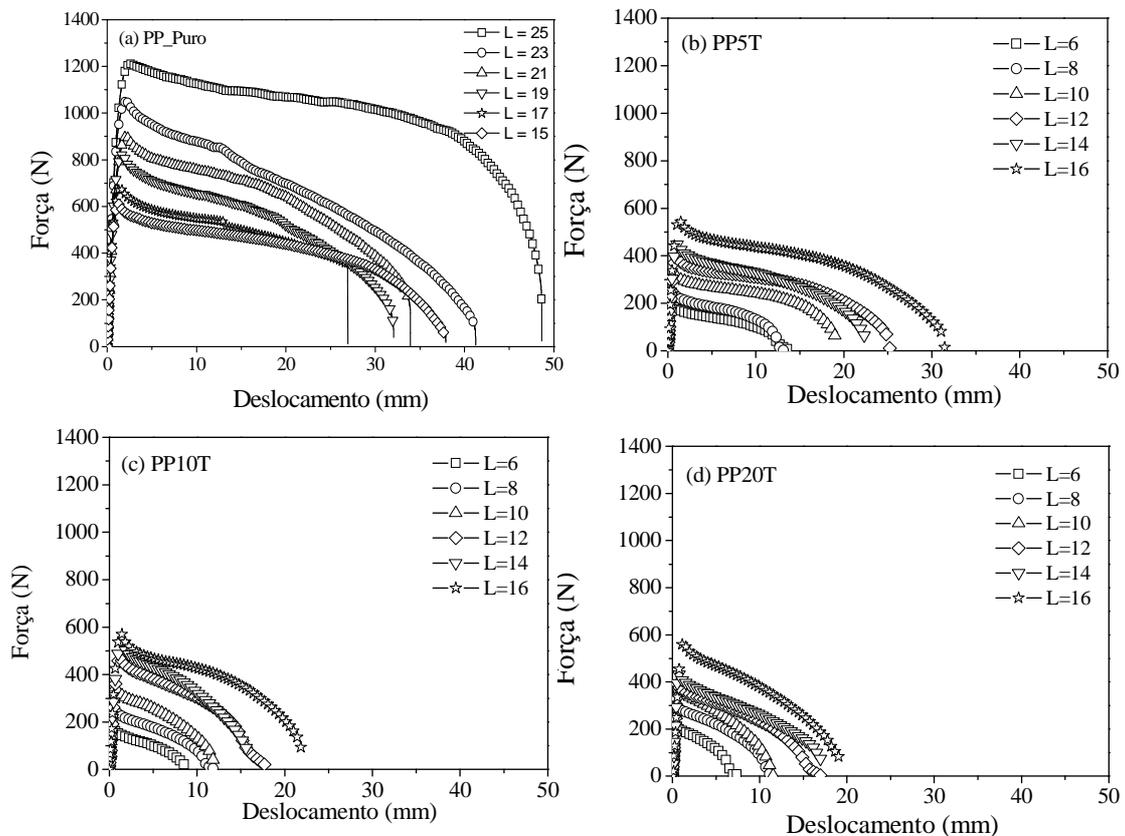


Figura 6.6: Curvas força *versus* deslocamento: (a) PP puro, Fonte [5]; (b) PP5T (PP+5% de talco); (c) PP10T (PP+10% de talco) e (d) PP20T (PP+20% de talco).

As Figuras 6.6 (b) a (d) mostram que o comportamento dos compósitos é caracterizado pela ocorrência de um ponto de tensão máxima, onde se iniciou escoamento seguido pelo elevado nível de deslocamento que caracteriza o comportamento dúctil do material. Após esse pico observou-se uma queda da força com o aumento do deslocamento até ocorrência da fratura das amostras. Foi observado um comportamento semelhante em trabalhos da literatura, Santos [5] e Gong [76], onde foi observado que a força cresceu rapidamente com um leve deslocamento antes de chegar ao ponto de força máxima durante o ensaio.

A redução da força máxima, em torno de 50% para todos os compósitos, em comparação ao polímero puro, indicando uma redução na resistência à tração para esses materiais, pode ser atribuída à presença das grandes partículas de talco, além de outros diversos defeitos, como vazios e descolamento de partículas [76].

Os compósitos apresentaram uma redução do deslocamento total com o aumento do teor de carga, quando comparado ao polipropileno puro. Para o compósito PP5T houve uma redução aproximadamente de 15% no deslocamento, Figura 6.6 (b), enquanto os compósitos PP10T e PP20T apresentaram comportamento semelhante, com redução em torno de 55%, Figura 6.6 (c) e (d). Para os compósitos PP10T e PP20T, foi observada uma redução no deslocamento em relação ao PP puro, levando em consideração o maior comprimento de ligamento de 16 mm.

A redução do deslocamento com o aumento da carga pode ser explicada pela restrição à deformação dos compósitos produzida pelo talco, especialmente após o escoamento, provocando a redução da ductilidade desses materiais. Ao mesmo tempo foi observado que as inclinações das curvas na região elástica para os compósitos foram maiores do que para o polímero puro, indicando que módulo de elasticidade para esses materiais apresentaram um aumento. O comportamento de fratura mostrado por esses compósitos foi similar ao relatado nos trabalhos [2, 86] na presença do carbonato de cálcio e argila.

As curvas força *versus* deslocamento dos compósitos PP5T, PP10T e PP20T apresentaram formato auto-similar para os três teores de talco e todos os comprimentos de ligamento, Figura 6.6 (b) a (d). A auto-similaridade é corroborada com os resultados das Tabelas 6.2 e 6.3, as quais serão analisadas com os resultados dos parâmetros de método EWF. Esses dados das tabelas mostram que os valores das tensões médias máximas ($\sigma_{m\acute{a}x}$) permaneceram numa faixa em torno de 10% do valor da tensão média,

indicando que o comprimento de ligamento não teve efeito significativo sobre o comportamento de fratura.

Neste caso foi atendido ao 1º critério de validação do método EWF que está associado com o critério de auto-similaridade das curvas força versus deslocamento.

6.3.2 Deformação dos corpos de prova

O processo de deformação dos corpos de prova observado nas curvas força *versus* deslocamento permitirá a análise do segundo e terceiro critérios de validade do método EWF.

As Figuras 6.7 (a) a (c) mostram as curvas força *versus* deslocamento associadas com fotografias da sequência de deformações das amostras do tipo DENT em diferentes momentos do ensaio. Os ensaios empregaram compósitos com comprimento de ligamento único de 8 mm, visto que o comportamento típico das curvas para os outros comprimentos de ligamento estudados foram semelhantes. Para cada curva força *versus* deslocamento foram destacados os principais pontos da curva, que foram associados com sua respectiva foto, indicando a forma de deformação.

A relação entre fotografias (Figura 6.7) do processo de fratura e suas respectivas curvas confirmam que a redução do deslocamento das amostras é promovida ao aumento do teor de talco, fato que foi discutido anteriormente.

Nas curvas força *versus* deslocamento, Figura 6.7(a) a (c), o ponto (a) é o início do carregamento dentro da região elástica. No ponto (b) ocorre um aumento da carga com aumento do deslocamento, onde ocorreu a abertura do ligamento seguida pelo escoamento, caracterizada pela formação de uma zona plástica esbranquiçada onde sua forma não pode ser notada visualmente. No ponto (c) foi atingido valor da força máxima onde ocorreu o total escoamento do ligamento. No ponto (d) ocorreu redução da força, devido ao processo de estricção e rasgamento, relacionados ao processo de propagação da trinca e no ponto (e) foi verificada a ruptura da amostra.

No processo de deformação até a fratura das amostras, observa-se nas fotografias a geração de uma zona esbranquiçada, provocada pelo processo de microfibrilamento ou múltiplas fibrilas e vazios, evidenciando que o ligamento escoou e deformou plasticamente, como foi relatado em alguns trabalhos da literatura para esse tipo de material [2, 6, 87, 88]. Outro fenômeno que explica o efeito do esbranquiçamento sob

tensão esta associado ao mecanismo de cavitação, relatado no trabalho de Ferrer-Balas e colaboradores [49], que estudou o efeito do etileno no copolímero em bloco de polipropileno e etileno, mesma matriz polimérica empregada no presente trabalho.

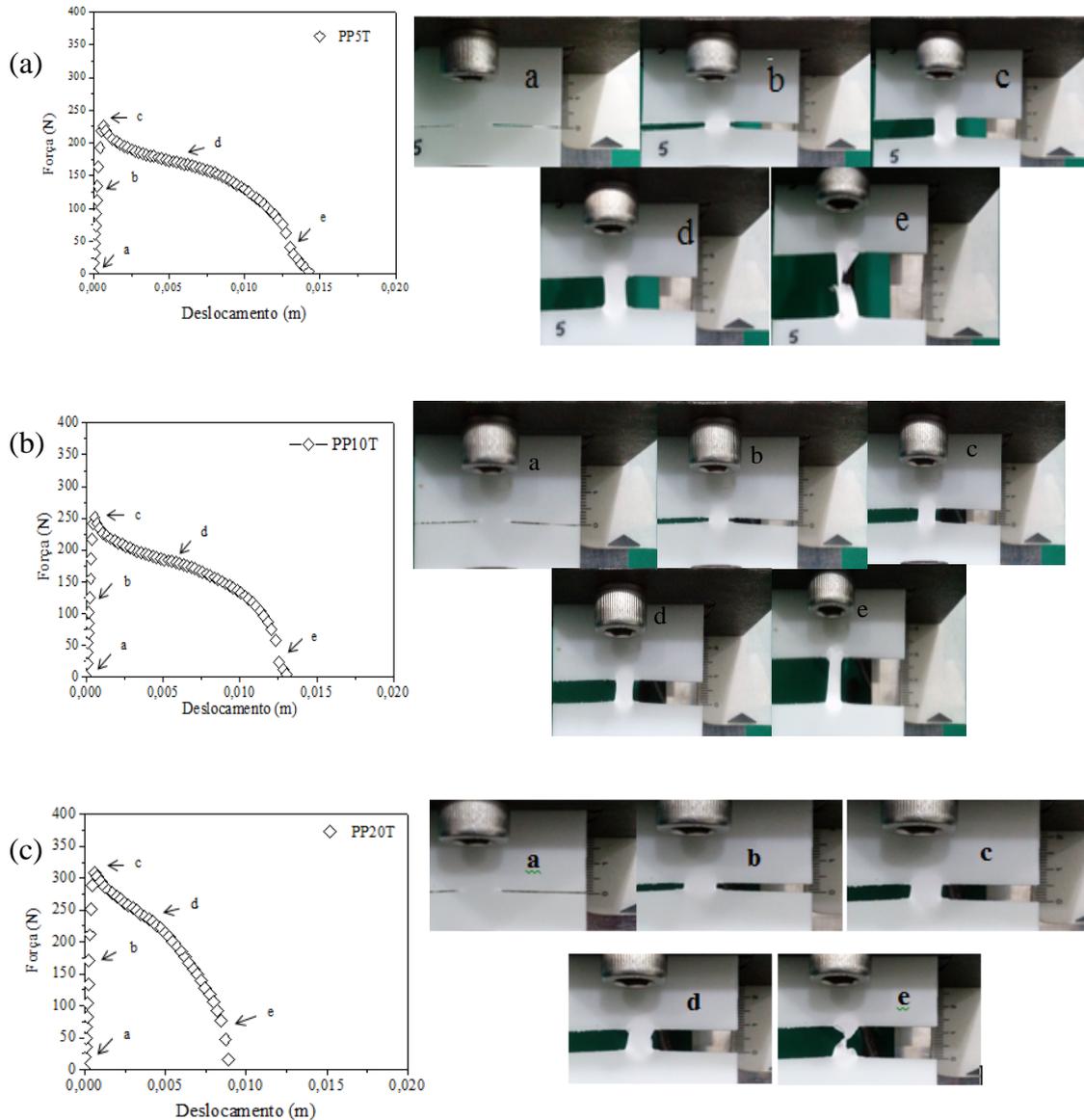


Figura 6.7: Curva força *versus* deslocamento associado ao processo de deformação dos corpos de prova, para os compósitos: (a) PP5T (PP+5% de talco); (b) PP10T (PP+10% de talco) e (c) PP20T (PP+20% de talco).

Os ligamentos apresentaram-se totalmente escoados antes da propagação da trinca, comportamento observado em todos os compósitos, mostrados nas Figuras 6.7 (a) a (c), indicando que fraturaram de maneira estável. Além disso, os valores dos dados de raio plástico ($L \leq 2r_p$) mostrados nas Tabelas 6.2 e 6.3 corroboram que a fratura

ocorreu com total escoamento do ligamento para todos os grupos de curvas, semelhante aos resultados obtidos por Gong [2], Wang [5], Correia [83], Santos e colaboradores [5].

Neste caso os resultados dos dados analisados atenderam ao 2º critério para validação do método EWF, cujo pré-requisito é que os ligamentos estejam totalmente escoados antes da propagação da trinca.

Os comprimentos de ligamento adotados neste trabalho consideraram a seguinte relação $W/3$ para o comprimento de ligamento máximo, e $l \geq 3t$ para o mínimo. Aplicando o critério de Hill foram calculadas as tensões médias (mostradas nas Tabelas 6.2 e 6.3), denominada, σ_m , onde os valores de tensões máximas situadas fora do limite de validade (ou seja, acima de $1,1 \sigma_m$ ou abaixo de $0,9 \sigma_m$) foram previamente eliminadas, garantindo dessa forma que a fratura tenha ocorrido sob estado plano de tensão.

Neste caso foi atendido ao 3º critério de validação do método EWF que está associado à condição da existência do estado plano de tensão.

6.4 Resultados do método EWF para os compósitos

Atendido aos critérios estabelecidos pelo método EWF, os dados experimentais obtidos para os compósitos contendo 5, 10 e 20% de talco, foram empregados em um conjunto de análises:

- A. Cálculo do (W_f) a partir da integração das curvas F x D.
- B. Divisão de (W_f) por lt .
- C. Montagem da tabela 6.1.
- D. Plotagem das curvas $w_f \times l$.
- E. As curvas $w_f \times l$, forneceram: $w_e, \beta wp$.

Os dados referentes aos trabalhos essenciais específicos (w_f) obtidos pela razão de W_f por lt , para os compósitos PP5T (PP+5% de talco), PP10T (PP+10% de talco) e PP20T (PP+20% de talco) e seus respectivos desvios padrões serão apresentados na Tabela 6.1.

A partir dos dados da tabela (Tabela 6.1) foi possível determinar o trabalho total de fratura do material (W_f), trabalho este dividido em essencial de fratura, W_e , e não essencial de fratura, W_p . O trabalho essencial de fratura, W_e , corresponde à energia dissipada na região em torno da ponta da trinca, o trabalho não-essencial de fratura, W_p , corresponde à energia dissipada para deformar plasticamente a região externa à ponta da trinca.

Tabela 6.1: Trabalhos essenciais específicos de fratura (w_f) para os compósitos PP5T, PP10T e PP20T.

Ligamento (mm)	Composições					
	PP5T		PP10T		PP20T	
	w_f (KJ/m ²)	Desvio padrão	w_f (KJ/m ²)	Desvio padrão	w_f (KJ/m ²)	Desvio padrão
6	126,66	38,35	161,58	40,04	92,02	24,87
8	145,57	27,99	182,13	7,69	125,46	18,91
10	229,27	11,12	132,77	0,10	132,57	24,19
12	327,49	49,61	259,41	52,68	170,90	17,27
14	177,00	20,17	272,20	85,00	162,35	26,07
16	280,36	52,38	282,19	21,02	215,99	7,14

O trabalho total específico de fratura, w_f , foi plotado contra o comprimento de ligamento, l , como mostrado nas Figuras 6.8 (a) a (d). A partir dos dados dos gráficos foi realizada uma regressão linear que forneceu o valor de correlação linear (R^2), a extrapolação da reta até o eixo coordenado, em $l = 0$, forneceu o trabalho essencial específico de fratura, w_e , e a inclinação dessa reta forneceu o trabalho não-essencial específico de fratura, βw_p [4].

A Figura 6.8 (a) mostra a curva de regressão linear do trabalho específico de fratura (w_f) versus (l) do PP puro, obtida do trabalho de Santos [5]. As Figuras 6.8 (b) a (d) mostram os resultados dos cálculos da regressão linear para os compósitos PP5T PP10T e PP20T. Os dados do trabalho essencial específico de fratura e o trabalho não-essencial específico de fratura da matriz PP puro serão utilizados como referência para dados dos compósitos.

Nas Figuras 6.8 (a) a (d) empregadas para determinar os parâmetros (w_e) e (βw_p), foi observado que a adição de talco nos compósitos resultou numa variação significativa nos parâmetros do método EWF. Entretanto, este método ainda mostra-se aplicável para avaliar o comportamento do polipropileno e seus compósitos como relatado na literatura [4]. Os parâmetros (w_e) e (βw_p) poderiam invalidar a aplicação do método EWF, por exemplo, se fossem negativos, indicariam uma mudança no estado plano de tensão para o estado plano de deformação, fato que não ocorreu para o conjunto de dados apresentados neste trabalho.

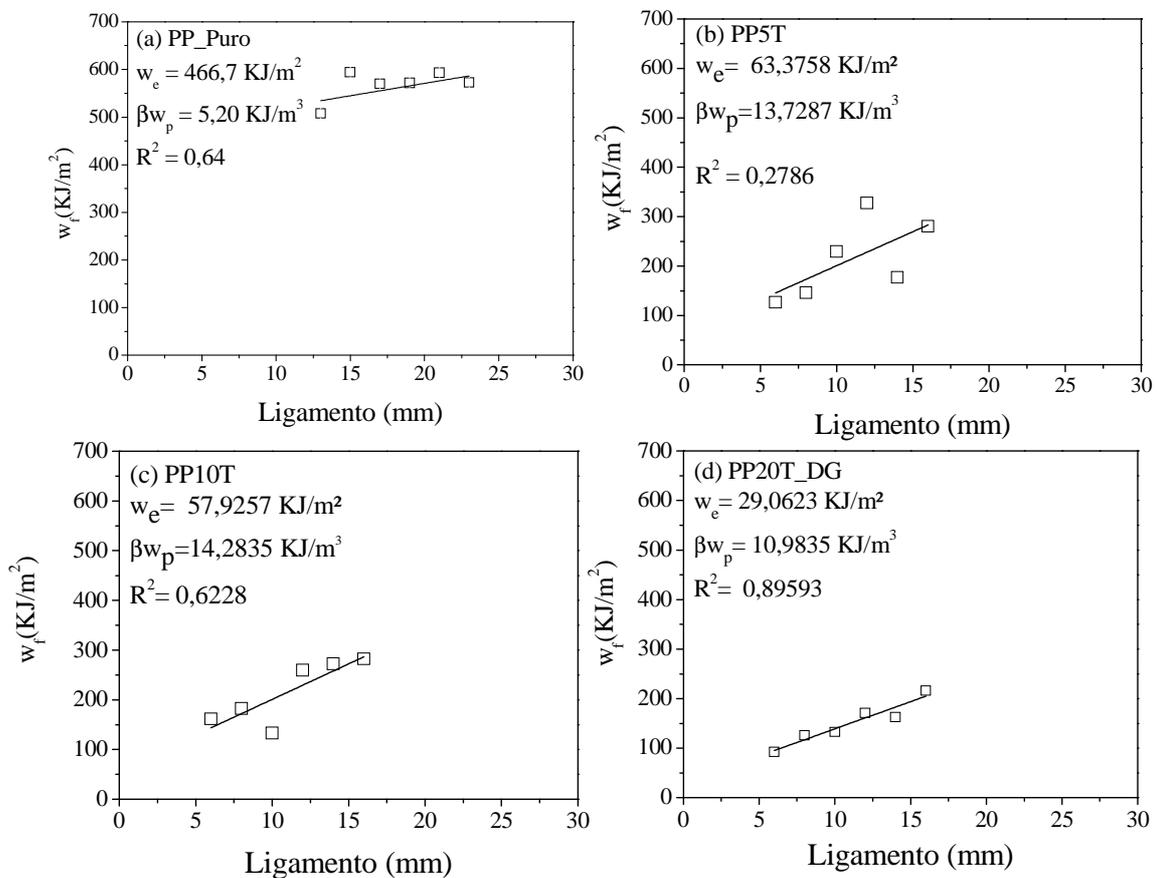


Figura 6.8: Curva de regressão linear do trabalho específico de fratura *versus* comprimento de ligamento das amostras: (a) PP puro, fonte [5], (b) PP5T; (c) PP10T e (d) PP20T.

Os parâmetros (w_e) e (βw_p) mostrado nas figuras 6.8 (a) a (d) mostram que os valores de (w_e) para os compósitos foram inferiores ao da matriz pura, confirmado o efeito de redução de mobilidade das cadeias poliméricas com a introdução do talco. O aumento dos valores de (βw_p) dos compósitos em relação à matriz pura está associado

com o aumento de energia necessária para deformar plasticamente o material, devido à restrição à deformação provocada pelas partículas de talco. Os dados das figuras 6.8 (a) a (d) foram empregados para compor a elaboração das tabelas 6.2 e 6.3.

As Tabelas 6.2 e 6.3 mostram as tensões, obtidas pela divisão das forças máximas pela área (largura *versus* espessura) dos corpos de prova, associadas com seus respectivos comprimentos de ligamentos. Posteriormente foram calculados os valores médios dessas tensões e seus valores máximo e mínimo. Os valores de módulo de elasticidade e tensão de escoamento, obtidos do ensaio de tração convencional, junto com o trabalho essencial específico de fratura, fornecido pela regressão linear, foram utilizados para o cálculo dos valores de raio plástico (r_p) e valores mínimos de t ($t \ll 25(w_e / \sigma_y)$).

Os dados referentes às tensões máximas ($\sigma_{\text{máx}}$), raios plásticos (r_p) e valores mínimos de t (Tabelas 6.2 e 6.3) confirmam, com maior número de informações, o efeito da mudança de comportamento mecânico da matriz de polipropileno puro com a introdução do talco.

Os três critérios de validação do método EWF de acordo com protocolo ESIS foram atendidos. A análise da correlação linear (R^2) mostrou que os valores obtidos não foram os ideais ou próximos à unidade, condição que poderia invalidar aplicação do método. Entretanto, isso não ocorreu em virtude dos valores dos raios plásticos e valores mínimos de t apresentados nas Tabelas 6.2 e 6.3. Esses dados confirmam que os resultados apresentados relacionaram-se bem o com o método EWF, e os ligamentos estudados atenderam aos critérios. Estes resultados estão de acordo com a literatura [24].

Pode-se verificar também que a partir dos dados encontrados Tabela 6.2 e 6.3 que variação de tensão líquida máxima não excedeu em 10%, confirmado que a variação do comprimento de ligamento não teve um efeito significativo sobre o comportamento de fratura dos compósitos, confirmando que os princípios gerais do método EWF se aplicam bem para estes compósitos. Além disso, foi observada a pequena tendência de diminuição das tensões com o aumento do comprimento de ligamento, estando de acordo com a literatura [4, 5, 20, 26, 75].

Tabela 6.2: Tensão líquida máxima ($\sigma_{\text{máx}}$) para cada comprimento de ligamento, valor médio e máximo desta para amostras de polipropileno puro com espessura de 2 mm. Fonte [5].

Ligamento l (mm)	Tensão Máx. $\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)
13	25,07
15	26,57
17	22,52
19	21,79
21	24,71
23	21,01
25	21,01
E (MPa)	823,00
σ_y (MPa)	14,34
σ_m	23,58
σ_{min}	27,12
$\sigma_{\text{máx}}$	21,23
w_e (KJ/m ²)	466,70
$2r_p = 1/\pi(Ew_e/\sigma_y^2)$ (mm)	594,85
$t=2 \ll 25(w_e/\sigma_y)$	813,63

Tabela 6.3: Tensão líquida máxima ($\sigma_{\text{máx}}$) para cada comprimento de ligamento e valor médio e máximo desta para os compósitos PP5T, PP10T e PP20T.

Propriedades	Compósitos		
	PP5T	PP10T	PP20T
Ligamento l (mm)	Tensão Máx. $\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	Tensão Máx. $\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	Tensão Máx. $\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)
6	16,59	23,18	18,77
8	14,99	16,53	17,88
10	18,34	17,52	17,95
12	17,96	18,57	16,04
14	16,19	19,08	15,26
16	16,92	17,68	17,78
E (MPa)	1313,66	1371,99	1653,97
σ_y (MPa)	21,67	21,27	19,86
σ_m	16,83	18,76	17,28
σ_{min}	15,15	16,88	15,55
$\sigma_{\text{máx}}$	17,42	19,42	17,88
w_e (KJ/m ²)	63,3758	57,9257	29,0623
$2r_p = 1/\pi(Ew_e/\sigma_y^2)$ (mm)	56,43	55,92	38,79
$t=2 \ll 25(w_e/\sigma_y)$	73,11	68,08	36,58

A invalidação do método EWF quando não são atendidos alguns dos critérios do protocolo ESIS é prevista em alguns trabalhos [26, 89]. Porém, em contraste a esses argumentos, Bárány e colaboradores [4] reuniram diversos trabalhos mostrando que estes vêm dando atenção especial ao critério de auto-similaridade da curva força *versus* deslocamento para diferentes comprimentos de ligamentos como o principal critério e pré-requisito único para aplicação do método EWF. O presente trabalho está inserido no contexto da auto-similaridade e os dados analisados estão em consonância com os resultados apresentados no trabalho de Santos [5].

Com objetivo de facilitar a análise dos resultados, os principais parâmetros (w_e), (βw_p) e (R^2) do método EWF, para o polímero puro e os compósitos PP5T, PP10T e PP20, foram apresentados na Tabela 6.4. Esses dados corroboram os resultados das figuras 6.8 (a) a (d) e das tabelas 6.2 e 6.3.

Tabela 6.4: Parâmetros de fratura do método EWF obtidos para os compósitos estudados.

Materiais	w_e (KJ/m ²)	βw_p (KJ/m ³)	R^2
PP puro [5]	466,70	5,20	0,64
PP5T	63,37	13,73	0,28
PP10T	57,92	14,28	0,62
PP20T	29,06	10,98	0,89

O trabalho essencial específico de fratura (w_e), que representa a resistência à fratura dos materiais, foi consideravelmente menor para os compósitos quando comparados ao polímero puro. Os compósitos PP5T e PP10T apresentaram valores de w_e próximos entre si, entretanto, mostraram uma redução de aproximadamente 86% e 87% respectivamente em relação ao PP puro. O compósito PP20T apresentou uma queda de aproximadamente 94% em relação ao PP puro e de 50% em relação aos compósitos PP5T e PP10T. O teor de 20% de talco produziu uma acentuada queda na capacidade do material em resistir ao crescimento da trinca. Isto pode ser atribuído pelos defeitos ou concentradores de tensão formados na matriz pela adição do talco ou ainda pela má dispersão do talco na matriz [90]. Outra possível explicação para queda do valor deste parâmetro está associada a uma fraca adesão do talco com a matriz, que poderia ser modificada com o uso de um agente de acoplamento que produziria a melhor interação do talco com o PP [2, 5, 55, 91].

O trabalho não-essencial específico de fratura, βw_p , relacionado com trabalho plástico durante o processo de deformação na região externa à ponta da trinca, apresentou aumento nos três compósitos quando comparados com a matriz PP pura. Os resultados indicam que foi necessário um maior gasto de energia para deformar plasticamente a região em torno da ponta da trinca. Os maiores aumentos para, βw_p , foram observados para os compósitos PP5T e PP10T, respectivamente de 164% e 175%, entretanto, o mesmo nível de aumento não foi observado para o compósito PP20T, cujo aumento foi de 111%.

Os resultados deste trabalho relacionam-se relativamente bem com o método EWF e estão de acordo com os trabalhos de Wang e colaboradores [62, 92], que também apresentaram uma redução nos valores do trabalho essencial específico de fratura (w_e), enquanto que o trabalho não-essencial específico de fratura (βw_p) aumentou, ambos com o aumento do teor de carga empregado.

Os compósitos, por serem materiais heterofásicos, possuem diversos mecanismos de deformação associados às características da matriz e carga, e da interação entre elas.

A matriz em estudo apresenta na sua estrutura blocos borrachosos que promovem o mecanismo de deformação por cavitação, outro mecanismo relatado para este material é microescoamento sob cisalhamento e microfibrilamento múltiplo [20, 89, 93].

Nos compósitos os mecanismos de deformação da matriz são modificados pelas cargas e neste caso ocorrem fenômenos tais como: deformação da partícula quando existe uma boa adesão entre a carga e matriz, descolamento, arrancamento de partículas, e fratura matriz/carga.

Diante do exposto acima, o processo de fratura dos compósitos é decorrente da união dos mecanismos de deformação individual da matriz em conjunto com mecanismos de deformação individual das cargas e da interação entre estas. Assim, todos os mecanismos citados são considerados nos parâmetros do método EWF [94].

O efeito do teor do talco para os compósitos PP5T e PP10T mostraram um comportamento semelhante sobre os parâmetros do método EWF, indicado pelos valores próximos para as energias relacionadas ao processo de fratura, acima discutidas. Do ponto de vista de seleção do teor de talco ideal para os compósitos estudados no presente trabalho, o teor de 10% é o melhor: pois o maior teor de carga reduz custo e não trouxe maiores danos às propriedades mecânicas quando comparados aos compósitos PP5T.

6.5 Características morfológicas da superfície de fratura

Nesse tópico serão apresentadas e analisadas as superfícies de fratura após o ensaio de impacto do compósito contendo 20% de talco, PP20T. Serão analisadas também as superfícies de fratura do PP puro e seus compósitos após o ensaio das amostras de tração para o EWF. Todas as amostras foram analisadas através da microscopia eletrônica de varredura. Os corpos de prova do tipo DENT foram submetidos uma quebra criogênica da região deformada. O objetivo desta análise foi identificar e caracterizar os micromecanismos envolvidos no processo de deformação plástica e fratura, responsáveis por modificar os parâmetros e complementar dos resultados numéricos obtidos pelo método EWF.

6.5.1 Análise das superfícies de fratura do corpo de prova submetido ao ensaio de impacto Izod

O ensaio de impacto Izod foi utilizado para análise dos compósitos PP20T. Por ser um ensaio dinâmico, a resposta do material é rápida e os efeitos microestruturais apresentam diferenças em relação ao ensaio de tração para os corpos de prova do tipo DENT, que é um ensaio estático. O compósito PP20T foi escolhido em virtude do teor máximo de carga, haja vista que a quantidade maior de carga utilizada, indicaria as maiores diferença de resultados nas propriedades, como acima discutidos.

A análise de fratura foi realizada ao longo de toda a superfície e a varredura ocorreu no sentido do entalhe para a parte da borda do corpo de prova. As Figuras 6.9 (a) a (d) mostram as micrografias das superfícies de fratura do compósito PP20T com diferentes ampliações, na região central do corpo de prova.

Na análise global da superfície de fratura das amostras foi observado que o compósito PP20T apresentou um comportamento de fratura dúctil corroborando com os resultados do ensaio de tração. As partículas de talco apresentaram-se de forma bem dispersas na matriz do polipropileno (Figura 6.9 (a) e (b)).

Na análise pontual visto na micrografia (Figura 6.9 (b) e (d)) foi revelado a presença de partículas de talco com tamanho e forma irregulares.

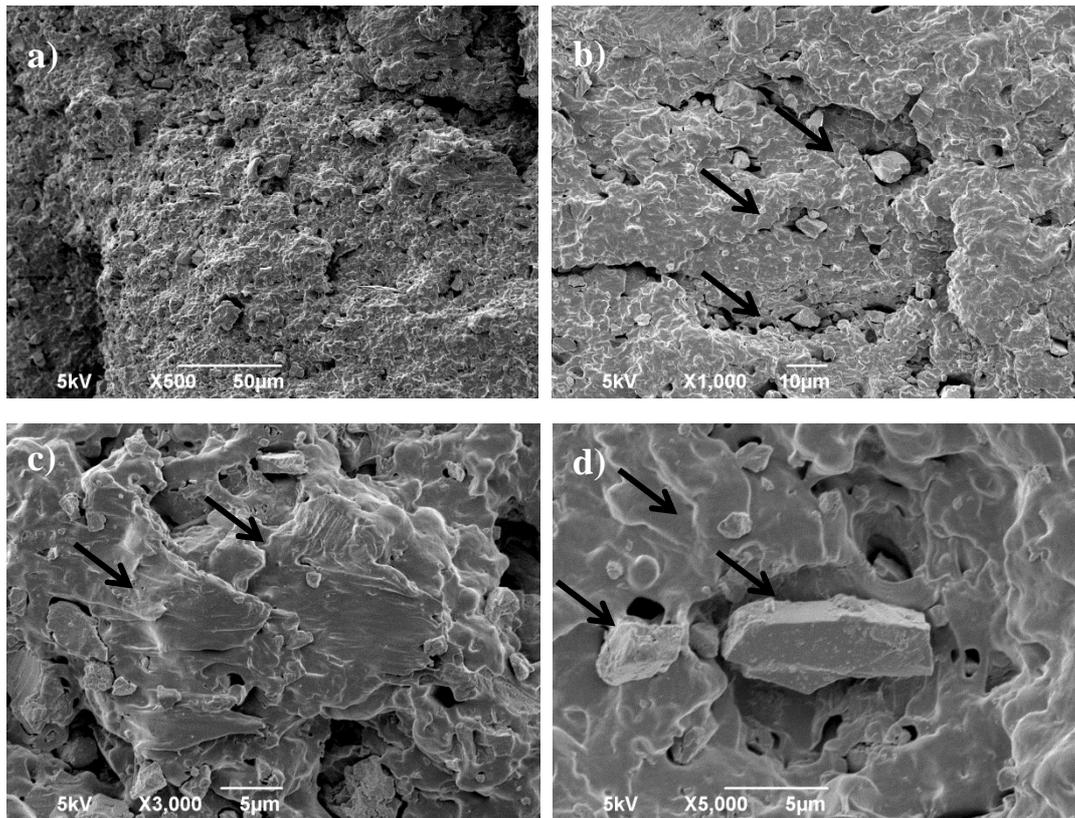


Figura 6.9: Micrografias da superfície de fratura do compósito de PP20T submetido ao ensaio de impacto. Ampliações: (a) 500 X, (b) 1.000 X, (c) 3.000 X e (d) 5.000 X.

Não foi observado nas micrografias analisadas, o alinhamento longitudinal das partículas de talco na direção do fluxo de injeção como esperado, tampouco, a formação da estrutura pele-núcleo, geralmente vista em outros trabalhos na literatura [7, 81, 95].

A superfície de fratura mostrando a deformação plástica da matriz pode ser vista de forma mais clara na Figura 6.9 (c), que indica plasticidade e caracteriza uma superfície com comportamento de fratura do tipo dúctil em algumas regiões, características também observadas por outros pesquisadores [60, 79-81]. A Figura 6.9 (d) evidencia a presença da partícula de talco com grande tamanho que pode estar agindo como concentradores de tensão e contribuindo para formação de cavidades e vazios, além da redução das propriedades mecânicas vistas nos ensaios de EWF com a redução do deslocamento.

As micrografias da superfície de fratura do compósito PP20T em uma região mais próxima a borda da amostra analisada, são apresentadas nas Figuras 6.10 (a) e (b). O talco apresenta boa compatibilidade com o polipropileno tendo em vista uma análise da superfície de fratura de forma geral da amostra.

Pode-se notar que os compósitos apresentaram microvazios em algumas regiões da superfície de fratura. Esses vazios podem corresponder ao desacoplamento de partículas de talco no momento da fratura, formando cavidades que são evidentes em alguns pontos indicados nas Figuras 6.10 (a) e (b). Podem-se visualizar também regiões de falha dúctil representadas pela deformação plástica da matriz de PP, sendo algumas destas observações relatadas também no trabalho de Maiti e colaboradores [60].

Verificou-se na Figura 6.10 (b) a presença de partículas de talco quebradas, indicada pelas setas, mostrando que a adesão do talco na matriz de polipropileno foi forte, bem como regiões onde houve descolamento de partícula relacionada com a fraca adesão, havendo, portanto um balanço de características de fratura que refletem nas propriedades dos compósitos corroborando com os resultados dos ensaios mecânicos.

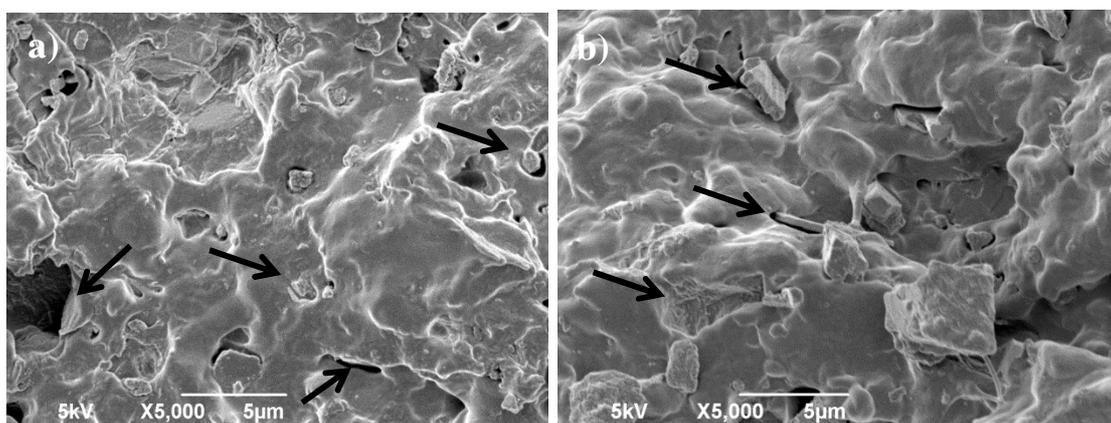


Figura 6.10: Micrografias da superfície de fratura do compósito de PP20T submetido ao ensaio de impacto. Ampliações: (a) 3.000 X e (b) 5.000 X.

6.5.2 Análise da superfície de fratura dos ensaios de EWF

Na análise da superfície de fratura PP puro e dos compósitos PP5T, PP10T e PP20T foram utilizadas corpos de prova do tipo DENT com 2 mm de espessura e comprimento de ligamento de 16 mm. Vale lembrar que a amostra aqui analisada representa os demais comprimentos de ligamento estudados neste trabalho, uma vez que estes apresentaram um comportamento de fratura bastante semelhante independentemente do comprimento de ligamento. A superfície de fratura do ligamento deformado a ser analisada, foi resfriada em nitrogênio líquido e quebrada, procedimento realizado com o

objetivo de não modificar a região deformada. A região selecionada para análise no MEV é mostrada na Figura 6.11.

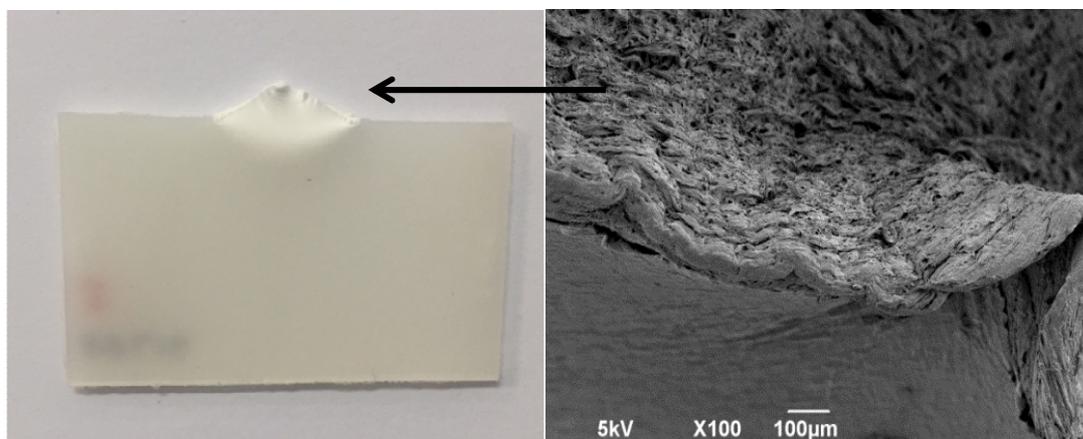


Figura 6.11: (a) Corpo de prova fraturado e (b) região do ligamento deformada submetida à criogenia.

A superfície de fratura do polipropileno puro, localizada na região deformada do ligamento (zona esbranquiçada), está representada nas Figuras 6.12 (a) a (d). O esbranquiçamento sob tensão pode ser associado aos processos de deformação que ocorreram no material, devido a formação de defeitos como por exemplo, os vazios no interior do material, e ao fenômeno de *crazing*, que contribuíram com a dissipação de energia.

As Figuras 6.12 (a) a (d) mostram o comportamento de fratura do polipropileno de forma dúctil. Nas figuras 6.12 (a) e (b) com diferentes ampliações foram observados pequenos vazios entre os filamentos da matriz que foram rasgados plasticamente. Pode-se observar também que houve uma acentuada deformação plástica na região do ligamento para este material, além da presença de uma região rugosa com grande volume de microfibrilas, que estão bem evidentes nas maiores ampliações, observadas nas figuras 6.12 (c) e (d), indicadas pelas setas. Estas estruturas mostradas nas figuras podem induzir ao aumento da resistência do material ao crescimento da trinca, estando algumas destas características relatadas acima em alguns trabalhos na literatura [5, 7, 49, 96, 97].

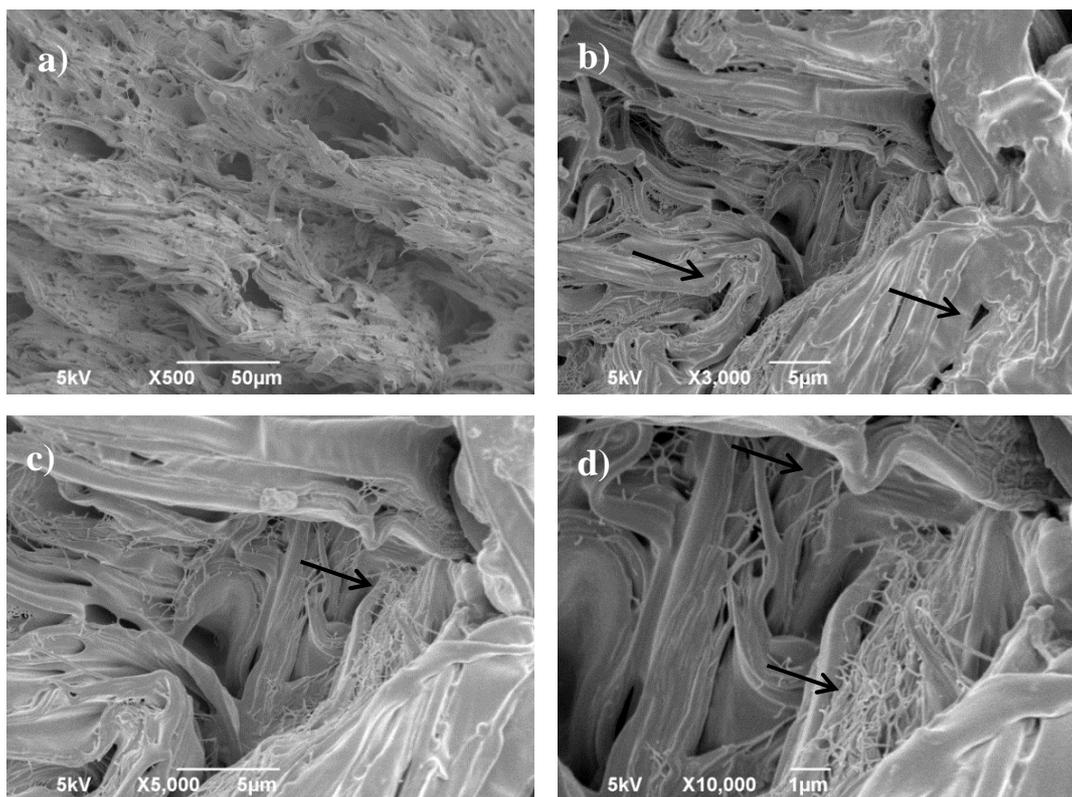


Figura 6.12: Micrografias das superfícies de fratura no ensaio de EWF para o PP puro. Ampliações: (a) 500 X, (b) 3.000 X, (c) 5.000 X e (d) 10.000 X.

As Figuras 6.13 (a) a (d) mostram a superfície de fratura da zona deformada do PP puro e dos compósitos PP5T, PP10T e PP20T. Os corpos de prova do tipo DENT, com 2 mm de espessura e comprimento de ligamento igual a 6 mm. A superfície de fratura dos compósitos não apresentou grandes modificações com o aumento do teor de talco, pois o mecanismo de deformação foram os mesmos. As partículas do talco só ficaram evidentes para os compósitos com teor de 20% mostrado mais claramente na Figura 6.13 (d), enquanto para os menores teores de talco não foi possível à visualização destas partículas evidenciando uma boa dispersão a matriz de polipropileno.

As características morfológicas da superfície de fratura aparecem de forma rugosa com a presença de microfibrilas e estrutura cavitada como relato no trabalho de Ferrer-Balas e colaboradores [89].

A microestrutura mostrada abaixo, além de indícios de deformação plástica provavelmente associada à formação do microfibrilamento e presença de vazios caracterizando a ocorrência de uma fratura dúctil, estando presente tanto para o polímero puro como nos compósitos, e apresentaram-se de forma predominante durante

o processo de dissipação de energia responsável pela elevada tenacidade dos compósitos, e também foi relatada no trabalho de Wang e colaboradores [9292].

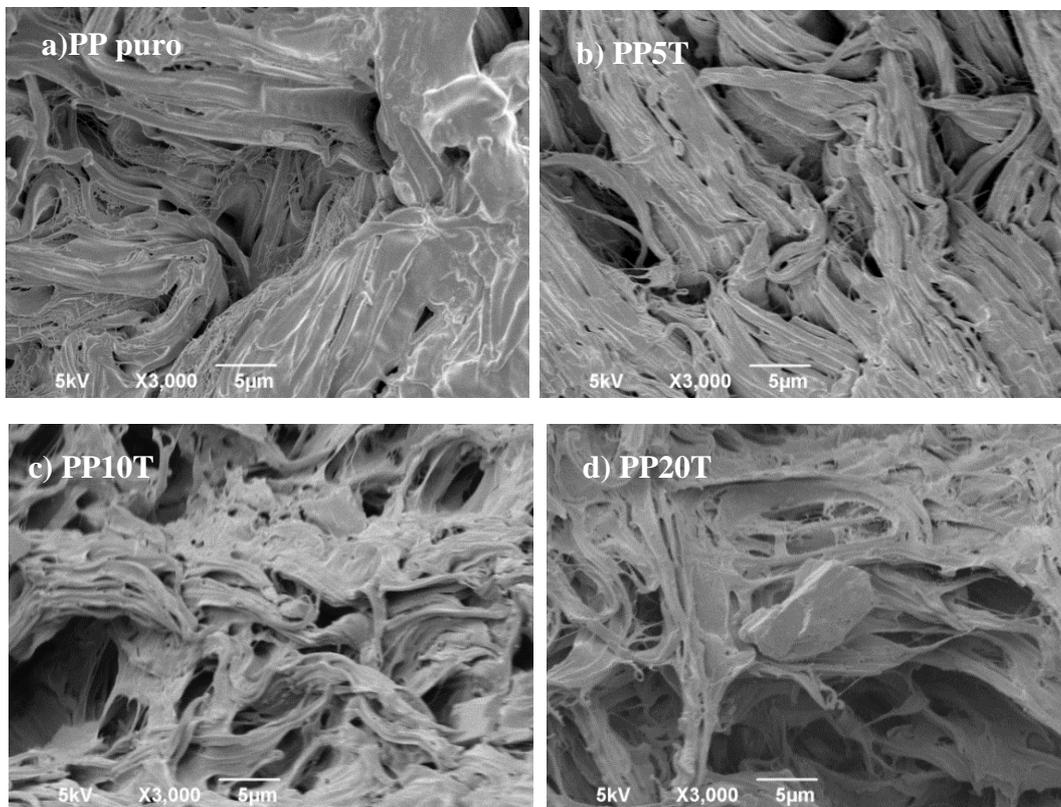


Figura 6.13: Micrografias das superfícies de fratura no ensaio de EWF para o PP puro e compósitos: (a) PP puro, (b) PP5T, (c) PP10T e (d) PP20T. Aumento de 3.000 X.

6. CONCLUSÕES

As principais conclusões a partir deste trabalho são:

- Mesmo nos maiores teores (20%) de talco os compósitos apresentaram características de um material dúctil, podendo ser avaliado pelo método EWF.
- A distância do ponto de injeção influenciou no deslocamento do compósito, mostrando que o processamento afeta os resultados do método EWF.
- Foi possível atender aos critérios estabelecidos pelo protocolo ESIS para os comprimentos de ligamento empregado (6-16 mm).
- Os valores dos parâmetros do método EWF para os compósitos, obtidos de acordo com protocolo de ensaio do ESIS, mostraram:

(i) uma queda nos valores para trabalho essencial específico de fratura (w_e). A presença de 20% de talco provocou uma redução de 94% para o w_e , em relação ao polímero puro, indicando que a redução na energia de fratura pode ser atribuída aos defeitos provocados pelo talco, facilitando a geração e propagação de novas trincas para ruptura das amostras.

(ii) um incremento para o trabalho não-essencial específico de fratura (βw_p) dos compósitos. A presença de 20% de talco provocou um aumento de 111% para βw_p , em relação ao polipropileno puro, indicando que foi necessário um maior gasto de energia para deformar plasticamente a região em torno da ponta da trinca.

- O método EWF mostrou-se eficiente para avaliação do comportamento de fratura dos compósitos com diferentes teores de talco.
- As análises de MEV mostraram que as partículas de talco apresentaram-se dispersas na matriz do polipropileno e com um pouco de aglomeração foi encontrado em algumas regiões analisadas.
- As análises de MEV confirmaram o comportamento dúctil do material com a presença dos mecanismos de microfibrilamento e presença de vazios.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTURO

- Tratar os dados utilizando uma comparação estatística one way Anova.
- Aplicar o método de partição de energia.
- Determinar a composição que define a mudança de comportamento dúctil para frágil.
- Testar teores de 25% e 30% de talco.
- Verificar uma faixa de composição ideal para os compósitos.
- Testar o teor de 15% de talco para verificar propriedades intermediárias.
- Testar agentes de acoplamento na composição que apresentar o melhor resultado.
- Testar agentes de acoplamento na composição que apresentar a mudança dúctil-frágil, buscando mudar o seu comportamento.
- Estudar a influência de talcos com diferentes tamanhos de partícula nos parâmetros do método EWF.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KARIAN, H. G., *HANDBOOK OF POLYPROPYLENE AND POLYPROPYLENE COMPOSITES*, Second Edition, Revised and Expanded ed., RheTech, Inc. Whitmore Lake, Michigan, U.S.A., 2003.
- [2] GONG, G., XIE, B.-H., YANG, W., LI, Z.-M., LAI, S.-M., YANG, M.-B. "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*, vol. 25, n. 1, pp. 98-106, 2006.
- [3] HE, G., ZHANG, F., HUANG, L., LI, J., GUO, S. "Evaluation of the fracture behaviors of multilayered propylene-ethylene copolymer/polypropylene homopolymer composites with the essential work of fracture", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 131, n. 15, 2014.
- [4] 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, n. 10, pp. 1257-1287, 2010.
- [5] SANTOS, Z. I. G. D., *Estudo Do Comportamento De Fratura Em Compósitos Polímero/Madeira (WPC'S) Através Do Método EWF*. Tese de D.Sc. Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Brasil, 2012.
- [6] MOUZAKIS, D. E., STRICKER, F., MULHAUPT, R., KARGER-KOCSIS, J. "Fracture behaviour of polypropylene/glass bead elastomer composites by using the essential work-of-fracture method", *Journal of Materials Science*, vol. 33, n. 10, pp. 2551-2562, 1998.
- [7] KARGER-KOCSIS, J., MOUZAKIS, D. E. "Effects of injection molding-induced morphology on the work of fracture parameters in rubber-toughened polypropylenes", *Polymer Engineering & Science*, vol. 39, n. 8, pp. 1365-1374, 1999.
- [8] HASHEMI, S. "Fracture toughness evaluation of ductile polymeric films", *Journal of Materials Science*, vol. 32, n. 6, pp. 1563-1573, 1997.
- [9] GODEFROID, L. B., "Apostila: Ensaio mecânicos de fratura de materiais," ed. Ouro Preto, Minas Gerais :Associação Brasileira de Metalurgia e de Materiais, 1995

- [10] HUANG, Y.-L. ,BROWN, N. "The effect of molecular weight on slow crack growth in linear polyethylene homopolymers", *Journal of Materials Science*, vol. 23, n. 10, pp. 3648-3655, 1988.
- [11] CALLISTER, W. D., *Ciências e Engenharia de Materiais: Uma introdução.*, Rio de Janeiro, Brasil, 2008.
- [12] MOORE, D. R., PAVAN, A., WILLIAMS, J. G., *FRACTURE MECHANICS TESTING METHODS FOR POLYMERS, ADHESIVES AND COMPOSITES* vol. 28, The Boulevard, Langford Lane Kidlington, Oxford, 2001.
- [13] ANDERSON, T. L., "Fracture Mechanics Fundamentals and applications," 2^o ed, 1995.
- [14] HERTZBERG, R. W., *Deformation and fracture mechanics of engineering materials*, New York Wiley, 1996.
- [15] PERES, F. M., *Métodos De Mecânica Da Fratura Aplicados a Polietileno De Média Densidades Destinado à Extrusão De Tubos*. Tese de D.Sc., PMT/EPUSP, São Paulo, SP, BRASIL, 2009.
- [16] ZHU, X.-K. ,JOYCE, J. A. "Review of fracture toughness (G, K, J, CTOD, CTOA) testing and standardization", *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 85, pp. 1-46, 2012.
- [17] STROHAECKER, T. R., "Apostila: Mecânica da fratura," PPGEM-UFRGS, Porto Alegre, 1999.
- [18] BARNBY, J. T. "An introduction to fracture mechanics", *Non-Destructive Testing*, vol. 4, n. 6, pp. 385-390, 1971.
- [19] VOORWALD, V. A. P. H. J. C., *Introducao à Mecânica da Integridade Estrutural*, 1995.
- [20] YAMAKAWA, R. S., *Uso do Método do Trabalho Essencial de Fratura (EWF) Para Avaliar a Tenacidade de Blendas Poliméricas*. Tese de Dsc., Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2005.
- [21] WU, J. ,MAI, Y.-W. "The essential fracture work concept for toughness measurement of ductile polymers", *Polymer Engineering & Science*, vol. 36, n. 18, pp. 2275-2288, 1996.
- [22] BROBERG, K. B. "Crack-growth criteria and non-linear fracture mechanics", *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 19, n. 6, pp. 407-418, 1971.

- [23] BROBERG, K. B. "On stable crack growth", *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 23, n. 3, pp. 215-237, 1975.
- [24] CLUTTON, E. Q., "ESIS TC4 experience with the essential work of fracture method," in *European Structural Integrity Society*. vol. 27, pp. 187-199, 2000.
- [25] COTTERELL, B., CHIA, J. Y. H.,HBAIEB, K. "Fracture mechanisms and fracture toughness in semicrystalline polymer nanocomposites", *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 74, n. 7, pp. 1054-1078, 2007.
- [26] MASPOCH, M. L., GÁMEZ-PÉREZ, J., GORDILLO, A., SÁNCHEZ-SOTO, M.,VELASCO, J. I. "Characterisation of injected EPBC plaques using the essential work of fracture (EWF) method", *Polymer*, vol. 43, n. 15, pp. 4177-4183, 2002.
- [27] 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, n. 3, pp. 296-307, 2008.
- [28] LUNA, P., BERNAL, C., CISILINO, A., FRONTINI, P., COTTERELL, B.,MAI, Y. W. "The application of the essential work of fracture methodology to the plane strain fracture of ABS 3-point bend specimens", *Polymer*, vol. 44, n. 4, pp. 1145-1150, 2003.
- [29] YAMAKAWA, R. S., *Uso Do Método Do Trabalho Essencial De Fratura (EWF) Para Avaliar a Tenacidade De Blendas Poliméricas*. Tese de D.Sc., UFSCar, São Carlos,SP, Brasil, 2005.
- [30] RABELLO, M. S., *Aditivacão de polímeros*, São Carlos-SP, 2007.
- [31] JR, S. V. C., *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiro*, São Paulo, 2002.
- [32] LAPCIK, L., JINDROVA, P., LAPCIKOVA, B., TAMBLYN, R., GREENWOOD, R.,ROWSON, N. "Effect of the talc filler content on the mechanical properties of polypropylene composites", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 110, n. 5, pp. 2742-2747, 2008.
- [33] CASTILLO, L., LÓPEZ, O., LÓPEZ, C., ZARITZKY, N., GARCÍA, M. A., BARBOSA, S.,VILLAR, M. "Thermoplastic starch films reinforced with talc nanoparticles", *Carbohydrate Polymers*, vol. 95, n. 2, pp. 664-674, 2013.
- [34] MEHRJERDI, A. K., MENGISTU, B. A., ÅKESSON, D.,SKRIFVAR, M. "Effects of a titanate coupling agent on the mechanical and thermo-physical

- properties of talc-reinforced polyethylene compounds", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 131, 2014.
- [35] QIU, F., WANG, M., HAO, Y., GUO, S. "The effect of talc orientation and transcrystallization on mechanical properties and thermal stability of the polypropylene/talc composites", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 58, pp. 7-15, 2014.
- [36] BAKAR, M. B. A., LEONG, Y. W., ARIFFIN, A., ISHAK, Z. A. M. "Mechanical, flow, and morphological properties of talc- and kaolin-filled polypropylene hybrid composites", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 104, n. 1, pp. 434-441, 2007.
- [37] MEHRJERDI, A. K., ADL-ZARRABI, B., CHO, S.-W., SKRIFVARS, M. "Mechanical and thermo-physical properties of high-density polyethylene modified with talc", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 129, n. 4, pp. 2128-2138, 2013.
- [38] DíEZ-GUTIÉRREZ, S., RODRÍGUEZ-PÉREZ, M. A., DE SAJA, J. A., VELASCO, J. I. "Dynamic mechanical analysis of injection-moulded discs of polypropylene and untreated and silane-treated talc-filled polypropylene composites", *Polymer*, vol. 40, n. 19, pp. 5345-5353, 1999.
- [39] WANG, T., LIU, D., KEDDIE, J. L. "An alternative approach to the modification of talc for the fabrication of polypropylene/talc composites", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 106, n. 1, pp. 386-393, 2007.
- [40] PUKÁNSZKY, B., *Polypropylene Structure, blends and Composites* vol. 3 Composites, Springer Netherlands, 1995.
- [41] TEDESCO, A., *Propriedades de Blendas Ternárias de Polipropileno*. Tese de D.Sc. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, UFRGS, 2007.
- [42] SHUBHRA, Q. T. H., ALAM, A. K. M. M., QUAIYYUM, M. A. "Mechanical properties of polypropylene composites: A review", *Journal of Thermoplastic Composite Material*, pp. 1-30, 2011.
- [43] EDWARD, P., MOORE, J., *Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications*, 1 ed., Hanser Gardner Publications, 1996.

- [44] FERRER-BALAS, D., MASPOCH, M. L., 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.
- [45] KARIAN, H., *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, Revised and Expanded (Plastics Engineering)*, 2 ed., CRC Press, 2003.
- [46] PAWLAK, A., GALESKI, A. "Plastic Deformation of Crystalline Polymers: The Role of Cavitation and Crystal Plasticity", *Macromolecules*, vol. 38, pp. 9688-9697, 2005.
- [47] MEYERS, M. A., CHAWLA, K. K., *Mechanical behavior of materials*, John Wiley & Sons, 1999.
- [48] ARENCÓN, D., VELASCO, J. I. "Fracture Toughness of Polypropylene-Based Particulate Composites", *Materials*, vol. 2, n. 4, p. 2046, 2009.
- [49] FERRER-BALAS, D., MASPOCH, M. L. S., MAI, Y.-W. "Fracture behaviour of polypropylene films at different temperatures: fractography and deformation mechanisms studied by SEM", *Polymer*, vol. 43, n. 10, pp. 3083-3091, 2002.
- [50] BUCKNALL, C. B., PAUL, D. R., *Polymer Blends vol. 2: Performance*, John Wiley & Sons, 2000.
- [51] BALAS, D. F., *Aplicación Del Método Del Trabajo Esencial de Fractura al Estudio de Films de Polipropileno Y de Copolímeros Propileno-Etileno en Bloques*. Tese de D.Sc. Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metallúrgica, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, 2001.
- [52] FERNÁNDEZ, A. F., *Análisis de la estructura, movilidad molecular y propiedades de copolímeros de impacto de polipropileno. modelo de estructura de fases*. Tese de D.Sc. Departamento de Tecnología Química y Energética Universidad Rey Juan Carlos, Madrid, Espanha, 2014.
- [53] VELASCO, J. I., DE SAJA, J. A., MARTÍNEZ, A. B. "FRACTURE BEHAVIOUR OF UNTREATED AND SILANE-TREATED TALC-FILLED POLYPROPYLENE COMPOSITES", *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, vol. 20, n. 5, pp. 659-670, 1997.
- [54] ZHUK, A. V., KNUNYANTS, N. N., OSHMYAN, V. G., TOPOLKARAEV, V. A., BERLIN, A. A. "Debonding microprocesses and interfacial strength in particle-filled polymer materials", *Journal of Materials Science*, vol. 28, n. 17, pp. 4595-4606.

- [55] PUKÁNSZKY, B., ES, M., MAURER, F. H. J.,VÖRÖS, G. "Micromechanical deformations in particulate filled thermoplastics: volume strain measurements", *Journal of Materials Science*, vol. 29, n. 9, pp. 2350-2358, 1994.
- [56] P. GALLI, J. C. H., T. SIMONAZZI *Polypropylene Structure, blends and composites*, 1 ed. vol. 2 Copolymers and Blends, Springer Netherlands, 1995.
- [57] CLIVE MAIER, T. C., *Polypropylene: The Definitive Users Guide (Plastics Design Library)* 1 edition., CRC Press;, 1998.
- [58] KANT, S., URMILAM, KUMAR, J.,PUNDIR, G. "Study of talc filled polypropylene- a concept for improving mechanical properties of polypropylene", *International Journal of Research in Engineering and Technology* vol. 2, n. 4, pp. 411-415, 2013.
- [59] ŠVEHLOVÁ, V. ,POLOUČEK, E. "Mechanical properties of talc-filled polypropylene. Influence of filler content, filler particle size and quality of dispersion", *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, vol. 214, n. 1, pp. 91-99, 1994.
- [60] MAITI, S. N. ,SHARMA, K. K. "Studies on polypropylene composites filled with talc particles : Part I Mechanical properties ", *Journal of materials science*, vol. 27, pp. 4605-4613, 1992.
- [61] CASTILLO, L. A., BARBOSA, S. E.,CAPIATI, N. J. "Influence of talc morphology on the mechanical properties of talc filled polypropylene", *J Polym Res*, vol. 20, n. 152, pp. 1-9, 2013.
- [62] WANG, X. L., LI, R. K. Y., CAO, Y. X.,MENG, Y. Z. "Essential work of fracture analysis for starch filled poly(propylene carbonate) composites", *Materials & Design*, vol. 28, n. 6, pp. 1934-1939, 2007.
- [63] 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, n. 16, pp. 2360-2374, 2006.
- [64] YANG, J.-L., ZHANG, Z.,ZHANG, H. "The essential work of fracture of polyamide 66 filled with TiO₂ nanoparticles", *Composites Science and Technology*, vol. 65, n. 15–16, pp. 2374-2379, 2005.
- [65] ARKHIYEVA, A. ,HASHEMI, S. "Fracture behaviour of polyethylene naphthalate (PEN)", *Polymer*, vol. 43, n. 2, pp. 289-300, 2002.

- [66] PERES, F. M., TARPANI, J. R., SCHÖN, C. G. "Essential Work of Fracture Testing Method Applied to Medium Density Polyethylene", *Procedia Materials Science*, vol. 3, pp. 756-763, 2014.
- [67] CARRILLO-SÁNCHEZ, F., CANCHE-ESCAMILLA, G., HERRERA-FRANCO, P. J. "A study of the fracture toughness of acrylic composites using the essential work of fracture method", *Polymer Testing*, vol. 29, n. 5, pp. 565-571, 2010.
- [68] MOUKHEIBER, E., BAS, C., FLANDIN, L. "Understanding the formation of pinholes in PFSA membranes with the essential work of fracture (EWF)", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, n. 6, pp. 2717-2723, 2014.
- [69] YILMAZ, S., KODAL, M., YILMAZ, T., OZKOC, G. "Fracture toughness analysis of O-POSS/PLA composites assessed by essential work of fracture method", *Composites Part B: Engineering*, vol. 56, pp. 527-535, 2014.
- [70] MAY-PAT, A., CERVANTES-UC, J. M., FLORES-GALLARDO, S. G. "Essential work of fracture: An approach to study the fracture behavior of acrylic bone cements modified with comonomers containing amine groups", *Polymer Testing*, vol. 32, n. 2, pp. 291-298, 2013.
- [71] MAY-PAT, A., VALADEZ-GONZÁLEZ, A., HERRERA-FRANCO, P. J. "Effect of fiber surface treatments on the essential work of fracture of HDPE-continuous henequen fiber-reinforced composites", *Polymer Testing*, vol. 32, n. 6, pp. 1114-1122, 2013.
- [72] MUSTO, P., RAGOSTA, G., SCARINZI, G., MASCIA, L. "Toughness enhancement of polyimides by in situ generation of silica particles", *Polymer*, vol. 45, n. 12, pp. 4265-4274, 2004.
- [73] ARENCÓN, D., ANTUNES, M., MARTÍNEZ, A. B., VELASCO, J. I. "Study of the fracture behavior of flexible polypropylene foams using the Essential Work of Fracture (EWF)", *Polymer Testing*, vol. 31, n. 2, pp. 217-225, 2012.
- [74] ALI, S. M., UNNIKRISHNAN, G., JOSEPH, M. A. "Essential work of fracture of low-filled poly(methyl methacrylate)/starch composites", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 128, n. 3, pp. 1409-1416, 2013.
- [75] 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 & Science*, vol. 42, n. 7, pp. 1410-1419, 2002.

- [76] GONG, G., XIE, B.-H., YANG, W., LI, Z.-M., ZHANG, W.-Q., YANG, M.-B. "Essential work of fracture (EWF) analysis for polypropylene grafted with maleic anhydride modified polypropylene/calcium carbonate composites", *Polymer Testing*, vol. 24, n. 4, pp. 410-417, 2005.
- [77] MGBEMENA, C. O. ,OKOYE, O. A. "Computational Approach to Modelling Fracture Behaviour of Polypropylene/Talc Composites ", *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, vol. 11, pp. 841-847, 2012.
- [78] ZIHLIF, A. M. ,RAGOSTA, G. "Mechanical properties of talc-polypropylene composites", *Materials Letters*, vol. 11, n. 10–12, pp. 368-372, 1991.
- [79] VELASCO, D. A. A. J. I. "Fracture Toughness of Polypropylene-Based Particulate Composites", *materials & Design*, vol. 2, pp. 2046-2094, 2009.
- [80] LEONG, Y. W., ISHAK, Z. A. M.,ARIFFIN, A. "Mechanical and thermal properties of talc and calcium carbonate filled polypropylene hybrid composites", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 91, n. 5, pp. 3327-3336, 2004.
- [81] LEONG, Y. W., BAKAR, M. B. A., ISHAK, Z. A. M., ARIFFIN, A.,PUKANSZKY, B. "Comparison of the Mechanical Properties and Interfacial Interactions Between Talc, Kaolin, and Calcium Carbonate Filled Polypropylene Composites", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 91, pp. 3315-3326, 2004.
- [82] SINGH, N. ,DUTTA, S. "Reinforcement of Polypropylene Composite System via Fillers and Compatibilizers ", *Open Journal of Organic Polymer Materials*, vol. 3, pp. 6-11, 2013.
- [83] CORREA, C. A., YAMAKAWA, R. S., RAZZINO, C. A.,HAGE JUNIOR, 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*, vol. 17, pp. 36-45, 2007.
- [84] KARGER-KOCSIS, J., "Microstructural and molecular dependence of the work of fracture parameters in semicrystalline and amorphous polymer systems," in *European Structural Integrity Society*. vol.27, pp. 213-230, 2000.
- [85] 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.

- [86] NEKHLAOU, S., ESSABIR, H., BENSALAH, M. O., FASSI-FEHRI, O., QAISS, A.,BOUHIFID, R. "Fracture study of the composite using essential work of fracture method: PP–SEBS–g–MA/E1 clay", *Materials & Design*, vol. 53, pp. 741-748, 2014.
- [87] MOHANRAJ, J., CHAPLEAU, N., AJJI, A., DUCKETT, R. A.,WARD, I. M. "Fracture behavior of die-drawn toughened polypropylenes", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 88, n. 5, pp. 1336-1345, 2003.
- [88] NA, B. ,LV, R. "Effect of cavitation on the plastic deformation and failure of isotactic polypropylene", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 105, n. 6, pp. 3274-3279, 2007.
- [89] FERRER-BALAS, D., MASPOCH, M. L., MARTINEZ, A. B., CHING, E., LI, R. K. Y.,MAI, Y. W. "Fracture behaviour of polypropylene films at different temperatures: assessment of the EWF parameters", *Polymer*, vol. 42, n. 6, pp. 2665-2674, 2001.
- [90] ZHOU, Y. X. ,MALLICK, P. K. "Effects of melt temperature and hold pressure on the tensile and fatigue properties of an injection molded talc-filled polypropylene", *Polymer Engineering and Science*, vol. 45, n. 6, pp. 755-763, 2005.
- [91] ZHUK, A. V., KNUNYANTS, N. N., OSHMYAN, V. G., TOPOLKARAEV, V. A.,BERLIN, A. A. "Debonding microprocesses and interfacial strength in particle-filled polymer materials", *Journal of Materials Science*, vol. 28, n. 17, pp. 4595-4606, 1993.
- [92] WANG, K., WU, J.,ZENG, H. "Microstructure and fracture behavior of polypropylene/barium sulfate composites", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 99, n. 3, pp. 1207-1213, 2006.
- [93] KUDVA, R. A., KESKKULA, H.,PAUL, D. R. "Fracture behavior of nylon 6/ABS blends compatibilized with an imidized acrylic polymer", *Polymer*, vol. 41, n. 1, pp. 335-349, 2000.
- [94] PUKÁNSZKY, B., BELINA, K., ROCKENBAUER, A.,MAURER, F. H. J. "Effect of nucleation, filler anisotropy and orientation on the properties of PP composites", *Composites*, vol. 25, n. 3, pp. 205-214, 1994.
- [95] MORELLI, C. L., *Resistência de linhas de solda em moldados por injeção de compósitos de polipropileno com reforço de fibra de vidro, talco e reforço*

híbrido de fibra de vidro/talco. Dissertação de Msc. PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar São Carlos, 2006.

- [96] PERES, F. M., *Desenvolvimento de Método Alternativos para a Avaliação da Resistência à Fratura por Fluência de Resinas de Polietileno Utilizadas para a Extrusão de Tubos de Água*. Título de Msc. Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- [97] TURCSÁN, T., MÉSZÁROS, L., KHUMALO, V. M., THOMANN, R., KARGER-KOCSIS, J. "Fracture behavior of boehmite-filled polypropylene block copolymer nanocomposites as assessed by the essential work of fracture concept", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 131, n. 13, 2014.