

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTIMATIVA DA VIDA ÚTIL DA FADIGA E FLUÊNCIA DE UM  
COMPÓSITO DE POLIPROPILENO REFORÇADO COM FIBRA  
DE VIDRO (PP/FV)**

MARCO ANTONIO FURLANETTO GOBBI

Prof. Dr. Maximiliano Segala  
Orientador

Prof. Dr. Tales da Silva Daitx  
Coorientador

Porto Alegre  
Novembro de 2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MARCO ANTONIO FURLANETTO GOBBI

**ESTIMATIVA DA VIDA ÚTIL DA FADIGA E FLUÊNCIA DE UM  
COMPÓSITO DE POLIPROPILENO REFORÇADO COM FIBRA  
DE VIDRO (PP/FV)**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dr. Maximiliano Segala  
Orientador

Prof. Dr. Tales da Silva Daitx  
Coorientador

Porto Alegre, novembro de 2023

## CIP - Catalogação na Publicação

Gobbi, Marco Antonio Furlanetto  
Estimativa da vida útil da fadiga e fluência de um  
compósito de polipropileno reforçado com fibra de  
vidro (PP/FV) / Marco Antonio Furlanetto Gobbi. --  
2023.

79 f.

Orientador: Maximiliano Segala.

Coorientador: Tales da Silva Daitx.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do  
Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de  
Pós-Graduação em Química, Porto Alegre, BR-RS, 2023.

1. Caracterização viscoelástica. 2. Análise  
dinâmico-mecânica. 3. Varredura de frequência. 4.  
Compósito reforçado com fibra de vidro. 5. Vida útil  
de compósitos poliméricos. I. Segala, Maximiliano,  
orient. II. Daitx, Tales da Silva, coorient. III.  
Título.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto colaborações devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre julho de 2021 e novembro de 2023 no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Maximiliano Segala e Coorientação do Prof. Dr. Tales da Silva Daitx. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

---

Prof. Dr. César Liberato Petzhold

Membro da banca examinadora  
UFRGS - PPGQ

---

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch  
Dos Santos

Membro da banca examinadora  
UFRGS - PPGQ

---

Dr. Renato Teixeira de Vargas  
Membro da banca examinadora  
NEP

---

Prof. Dr. Maximiliano Segala  
Orientador  
UFRGS - PPGQ

---

Prof. Dr. Tales da Silva Daitx  
Coorientador  
UFRGS - PPGQ

---

Marco Antonio Furlanetto Gobbi  
Aluno  
UFRGS - PPGQ

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha mãe, Ana, meu pai, Gilberto e meu irmão, Marcelo, por nunca terem deixado de me incentivar, em absolutamente todos os caminhos pelos quais trilhei. Sei que sempre poderei contar com o apoio de vocês. A pessoa que hoje escreve estes agradecimentos é resultado direto dos seus ensinamentos. Agradeço também, o fato de nunca terem medido esforços para que eu alcançasse meus sonhos.

À Laís, minha companheira, que esteve comigo durante todas as fases deste trabalho e viveu junto comigo todo o processo desde a candidatura até a entrega final do mesmo. Agradeço à paciência, compreensão e apoio que fizeram chegar até aqui.

Agradeço à Braskem S.A., especialmente nas figuras de Renato Teixeira de Vargas, Ana Paula de Azeredo e Nei Sebastião Domingues Júnior, pelo apoio, disponibilidade de material, apoio financeiro e orientações em todos os estágios deste trabalho.

Agradeço aos meus orientadores, Professores Max e Tales. Muito obrigado pelas palavras de incentivo e de sabedoria. Obrigado por terem me guiado ao longo destes quase 3 anos para que eu pudesse chegar, enfim, à defesa deste mestrado. Agradeço, e muito, a paciência com minhas dúvidas e questionamentos.

Também agradeço ao Cristiano Richter, suas contribuições foram de grande valia para o trabalho, sem as quais o mesmo não teria sido possível.

Não poderia deixar de agradecer, de forma muito especial, ao Professor Cristiano Krug, que não mediu esforços para que o trabalho se concretizasse, que sempre buscou soluções para todos os desafios que se apresentaram durante o trabalho e que, sem dúvida, caso não tivesse participado como participou, não haveria uma dissertação para apresentar.

Por fim, agradeço aos Professores e Funcionários do Instituto de Química e do Programa de Pós-Graduação em Química da UFRGS, primeiramente pela disponibilização da estrutura física e por proporcionarem uma educação de excelência, incentivando a busca pelo aperfeiçoamento contínuo e a transformação do mundo em um lugar melhor através do Conhecimento.

*πάντα ῥεῖ - pánta rhei*  
*“Tudo flui”*

Heráclito de Éfeso

## **PRODUÇÃO CIENTÍFICA RELACIONADA AO MESTRADO**

### **RESUMOS E APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS EM CONGRESSOS**

Gobbi, M. A. F.; Schröpfer, C. R.; de Vargas, R. T.; Krug, C; Daitx, T. S. e Segala, M. Estimation of Creep and Fatigue Long Term Behavior of a Glass-Fiber/Polypropylene Composite Using Short Term Data, Apresentação Oral, 17<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol), 2023, Joinville, SC, Brasil.

## RESUMO

O mercado ferroviário atualmente utiliza a madeira e o concreto como materiais para fabricação de dormentes devido a seu custo atrativo e elevada resistência mecânica. Embora ambos sejam consolidados para a dada aplicação, mecanismos de degradação por ataques biológicos, para o caso da madeira, e rompimento precoce por excesso fricção em virtude da alta rigidez do concreto com o substrato de brita do lastro suscitam a necessidade de que alternativas sejam estudadas. A utilização de um compósito de polipropileno reforçado com fibra de vidro (PP/FV) como substituto à madeira e concreto é uma aplicação emergente que visa endereçar os problemas de degradação biológica e também da alta rigidez, uma vez que o PP/FV é uma solução já consolidada em peças estruturais no mercado automobilístico em virtude de sua atrativa relação peso-resistência. Um dos grandes desafios para uma utilização do PP/FV em aplicações estruturais é a determinação de sua vida útil uma vez que o parâmetro é fator decisivo na escolha de um material, determinando a viabilidade técnico-financeira do material em questão. Assim, o objetivo do presente trabalho é a avaliação do comportamento viscoelástico de um compósito PP/FV na aplicação de dormentes ferroviários e estimar a vida útil de fluência e fadiga. Os experimentos de fluência e fadiga foram realizados em um equipamento de análise dinâmico-mecânica (DMA) no modo dual cantilever. A vida útil de fluência foi avaliada através da metodologia proposta por Tajvidi *et al.*, baseada na aplicação do princípio de superposição tempo-temperatura e obtenção de curva-mestra para extrapolação de dados de fluência de curto para longo prazo. A curva-mestra obtida extrapolou dados obtidos de 12 min para uma estimativa de 55 h. Os dados obtidos pela extrapolação foram validados através de um experimento de 24 h. Adicionalmente, foram utilizados dois modelos para descrever a deformação de fluência com o tempo: o primeiro uma lei de potência e o segundo o modelo proposto por Findley. A vida útil de fadiga foi estimada através do conceito de Módulo de Fadiga, proposto por Hwang e Han, o qual foi estimado em mais de  $10^9$  ciclos. As estimativas da vida útil de fluência e fadiga geraram resultados confiáveis dentro da janela experimental proposta, sendo ferramentas úteis para a avaliação, seleção e comparação entre diferentes materiais.

**Palavras-chave:** Caracterização viscoelástica, Análise dinâmico-mecânica, Varredura de frequência, Compósito reforçado com fibra de vidro, Vida útil de compósitos poliméricos

## ABSTRACT

Timber and concrete are currently the two most used materials in the production of railway sleepers given its attractive costs and elevated mechanical strength. Despite being dominant, both materials are prone to degradation mechanisms, such as biological attacks for timber and early failure due to attrition between the concrete sleeper and ballast, raising the need for alternative materials. The use of a glass fiber reinforced polypropylene composite (GFPP) as a substitute for timber and concrete is an emergent application which aims to tackle both biological and mechanical degradation since GFPP is used in structural part in the automotive industry due to its attractive strength-to-weight ratio. A major challenge to the widespread use of GFPP as a structural material is lifetime determination, being a key point when defining which material will be used since it is a decision-making factor determining the technical and economic feasibility of the composite for a given application. The objective of the present work is to evaluate the viscoelastic behavior of a GFPP composite and to estimate its creep and fatigue life in a railway sleeper application. Both creep and fatigue experiments were conducted in a dynamical-mechanical analyzer using a dual cantilever clamp. The creep life was evaluated according to the proposed by Tajvidi *et al.*, using the time-temperature superposition principle to extrapolate short-term data into longer-term behavior. The obtained master curve extrapolated 12 minutes data into a 55 hours estimation and were validated through comparison with a 24 hours creep experiment. Additionally, two models were used to describe the creep strain with time: a power law and a modified power law proposed by Findley. The fatigue life was estimated using the Fatigue Modulus concept, proposed by Hwang and Han, and was calculated as being  $10^9$  cycles. Both creep and fatigue life estimates produced reliable results within the proposed experimental conditions, being useful tools to the evaluation, selection and comparison between different materials.

**Keywords:** Viscoelastic characterization, dynamical-mechanical analysis, frequency scan, glass-fiber reinforced composites, polymer matrix composite life

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Componentes típicos de um sistema ferroviário.....	18
<b>Figura 2.</b> Dormentes e seus mecanismos de degradação. Dormente de madeira e apodrecimento <b>(a)</b> , dormentes de aço sujeitos a corrosão <b>(b)</b> e dormentes de concreto fraturados <b>(c)</b> e <b>(d)</b> . (Adaptado de Manalo e Ferdous) <sup>16</sup> .....	19
<b>Figura 3. (a)</b> Gráfico de carga em função do tempo no qual a carga é aplicada instantaneamente em $t_a$ e retirada em $t_r$ . Gráficos da resposta de deformação totalmente elástica <b>(b)</b> , viscoelástica <b>(c)</b> e totalmente viscosa <b>(d)</b> . .....	22
<b>Figura 4.</b> Os três estágios da fluência ao longo do tempo para uma tensão e temperatura constantes. (Adaptado de Betten) <sup>9</sup> .....	25
<b>Figura 5.</b> Variação da tensão ao longo do tempo. O ciclo apresentado é do tipo totalmente revertido, no qual a tensão varia entre dois níveis de igual magnitude para tração e compressão ( $R = -1$ ). (Adaptado de Callister e Rethwisch) <sup>1</sup> .....	26
<b>Figura 6.</b> Amplitude de tensão (S) <i>versus</i> número de ciclos até a falha (Curva SN) para um dado material (Adaptado de Callister e Rethwisch) <sup>1</sup> .....	26
<b>Figura 7.</b> Exemplo de construção de curva-mestra. No exemplo é ilustrada a Flexibilidade a fluência ( <i>creep compliance</i> ) junto de sua curva-mestra tomando como temperatura de referência $T_1$ <b>(a)</b> e os fatores de deslocamento utilizados <b>(b)</b> . (Adaptado de Miyano e Nakada) <sup>44</sup> .....	28
<b>Figura 8. (a)</b> Diagrama de Cole-Cole e <b>(b)</b> Diagrama de van Gorp-Palmen para uma mesma amostra de 2 mm de espessura. (Adaptado de Rouleau <i>et al.</i> ) <sup>45</sup>	29
<b>Figura 9. (a)</b> Diagrama Cole-Cole e <b>(b)</b> Diagrama de van Gorp-Palmen para uma mesma amostra de polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM). (Adaptado de Guedes) <sup>48</sup> .....	29
<b>Figura 10.</b> Conceito do Módulo de Fadiga ( $F$ ). (Adaptado de Hwang e Han) <sup>12</sup>	32
<b>Figura 11.</b> Corpo de prova de PP puro fornecido no formato <i>dogbone</i> . .....	33
<b>Figura 12.</b> Corpos de prova utilizados nos experimentos (esquerda) e placa extraída do dormente (direita). .....	33
<b>Figura 13.</b> Dimensões do corpo de Prova Tipo I da ASTM D638. ....	35
<b>Figura 14.</b> Termogramas de DSC do segundo ciclo de aquecimento <b>(a)</b> e primeiro ciclo de resfriamento <b>(b)</b> das amostras de PP e PP/FV. ....	38
<b>Figura 15.</b> Termograma de DSC do primeiro ciclo de aquecimento das amostras de PP e PP/FV. ....	39

<b>Figura 16.</b> Termograma de TGA da perda de massa (●; ●) e derivada (○; ○) da perda de massa em função da temperatura para as amostras de PP (linhas azuis) e PP/FV (linhas pretas).....	40
<b>Figura 17.</b> Micrografia ótica das fibras de vidro após queima de corpo de prova do compósito PP/FV.....	41
<b>Figura 18.</b> Histograma da distribuição de tamanhos de fibra de vidro obtidas após a contagem.....	42
<b>Figura 19.</b> Imagem das fibras na superfície de rompimento do compósito. ....	42
<b>Figura 20.</b> Histograma da distribuição de diâmetros de fibra de vidro obtidos após a contagem.....	43
<b>Figura 21.</b> Histograma da distribuição do comprimento crítico ( $L_c$ ) calculado a partir da distribuição de diâmetro das fibras e com base na Equação (1).....	44
<b>Figura 22.</b> Curva de Tensão <i>versus</i> Deformação para o PP/FV no modo tração. ....	45
<b>Figura 23.</b> Módulo de armazenamento ( $E'$ ) <i>versus</i> frequência em escala logarítmica para a resina (PP) em diferentes temperaturas. ....	46
<b>Figura 24.</b> Módulo de perda ( $E''$ ) <i>versus</i> frequência em escala logarítmica para a resina (PP) em diferentes temperaturas.....	46
<b>Figura 25.</b> $Tan \delta$ <i>versus</i> frequência em escala logarítmica para a resina (PP) em diferentes temperaturas. ....	48
<b>Figura 26.</b> Curva-mestra para $E'$ obtida utilizando deslocamento horizontal e vertical com temperatura de referência em 25 °C, conforme automatizado no software TRIOS®. ....	48
<b>Figura 27.</b> Diagrama Cole-Cole modificado, com os módulos $E''$ e $E'$ em escala logarítmica.....	49
<b>Figura 28.</b> Diagrama van Gorp-Palmen, com os ângulos de fase ( $\delta$ ) e módulo $E'$ em escala logarítmica. ....	49
<b>Figura 29.</b> Módulo de Armazenamento ( $E'$ ) <i>versus</i> frequência em escala logarítmica para o compósito PP/FV em diferentes temperaturas. ....	51
<b>Figura 30.</b> Módulo de Perda ( $E''$ ) <i>versus</i> frequência em escala logarítmica para o compósito PP/FV em diferentes temperaturas. ....	51
<b>Figura 31.</b> $Tan \delta$ <i>versus</i> frequência em escala logarítmica para o compósito PP/FV em diferentes temperaturas. ....	52

<b>Figura 32.</b> Curvas-mestras obtidas para $E'$ , $E''$ e $\tan \delta$ a 23 °C com deslocamentos horizontal e vertical dos dados obtidos nas outras temperaturas. O procedimento prioriza a continuidade/ajuste em $E'$ .	54
<b>Figura 33.</b> Deformação medida ao longo do tempo no ensaio de fluência à flexão para diferentes temperaturas.	55
<b>Figura 34.</b> Percentual da deformação total causada pela deformação inicial em cada temperatura de ensaio.	55
<b>Figura 35. (a)</b> Curva-mestra obtida para a fluência a 23 °C aplicando os fatores de deslocamento usados na Figura 32 aos dados da Figura 33 e <b>(b)</b> Sobreposição dos dados de fluência de 15 e 24 horas à curva-mestra obtida com dados de 12 min.	56
<b>Figura 36.</b> Dados de fluência obtidos a 23 °C por 24 h e pela curva-mestra e ajuste da Equação (8)/(15) e Equação (9) aos dados de 24 h.	59
<b>Figura 37.</b> Tensão aplicada para causar a deformação nominal <i>versus</i> número de ciclos em escala logarítmica para o compósito.	62
<b>Figura 38.</b> Módulo de armazenamento ( $E'$ ) <i>versus</i> número de ciclos em escala logarítmica para o compósito em diferentes níveis de deformação.	63
<b>Figura 39.</b> Módulo de perda ( $E''$ ) <i>versus</i> número de ciclos em escala logarítmica para o compósito em diferentes níveis de deformação.	63
<b>Figura 40.</b> $\tan \delta$ <i>versus</i> número de ciclos em escala logarítmica para o compósito em diferentes níveis de deformação.	64
<b>Figura 41.</b> Módulo de fadiga ( $F$ ) e o ajuste obtido pela Equação (12) <i>versus</i> número de ciclos para dados de fadiga com deslocamento de 250 $\mu\text{m}$ .	65

## LISTA DE EQUAÇÕES

<b>Equação 1:</b> Comprimento crítico de fibra em um compósito .....	22
<b>Equação 2:</b> Módulo Complexo ( $E^*$ ) expresso nas componentes Elástica ( $E'$ ) e Viscosa ( $E''$ ) .....	23
<b>Equação 3:</b> Expressão para o Módulo de Armazenamento ( $E'$ ).....	23
<b>Equação 4:</b> Expressão para o Módulo de Perda ( $E''$ ).....	23
<b>Equação 5:</b> Expressão para o fator de amortecimento ( $\tan \delta$ ) .....	24
<b>Equação 6:</b> Tensão média de um ciclo de oscilação de tensão .....	25
<b>Equação 7:</b> Razão de tensão ( $R$ ) .....	25
<b>Equação 8:</b> Lei de potência para deformação em função do tempo para o estágio primário de fluência .....	30
<b>Equação 9:</b> Modelo para deformação em função do tempo para o estágio primário de fluência proposto por Findley .....	30
<b>Equação 10:</b> Definição do Módulo de Fadiga ( $F$ ) com o número de ciclos .....	31
<b>Equação 11:</b> Derivada do Módulo de Fadiga com o número de ciclos.....	31
<b>Equação 12:</b> Módulo de Fadiga obtido após integração da Equação 11 .....	32
<b>Equação 13:</b> Número de ciclos até a falha do compósito.....	32
<b>Equação 14:</b> Determinação do teor cristalino através de DSC.....	34
<b>Equação 15:</b> Linearização da Equação 8.....	58

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Parâmetros obtidos a partir do ajuste da Equação (15) aos dados de fluência de 24 horas. ....	58
<b>Tabela 2.</b> Parâmetros obtidos através do ajuste da Equação (12) aos dados de fadiga das amostras de 250 $\mu\text{m}$ . ....	65

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- ASTM – *American Society for Testing and Materials*
- ATM – *Accelerated Testing Method*, Metodologia Acelerada de Teste
- CSR – *Constant Strain Rate*, Ensaio sob velocidade de deformação constante.
- DMA – *Dynamical-mechanical analysis*, análise dinâmico-mecânica
- DSC – *Differential Scanning Calorimetry*, Calorimetria de Varredura Diferencial
- $E^*$  – Módulo Complexo, *Complex Modulus*
- $E'$  – Módulo de Armazenamento, *Storage Modulus*
- $E''$  – Módulo de Perda, *Loss Modulus*
- $F$  – Módulo de Fadiga
- FV – Fibra de Vidro
- $i$  – Unidade imaginária
- IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*
- PEAD – Polietileno de alta densidade
- PEUAPM – Polietileno de ultra alto peso molecular
- PP – Polipropileno
- PP/FV – Polipropileno reforçado com fibra de vidro
- PVC – Policloreto de vinila
- $R$  – Razão de tensão: dada pela razão entre a máxima e a mínima tensão aplicadas ao material
- $\tan \delta$  – Fator de Amortecimento, *damping factor*,  $\tan(\delta)$
- $T_g$  – Temperatura de Transição Vítreá do material
- TGA – *Thermogravimetric Analysis*, Análise Termogravimétrica
- $T_m$  – Temperatura de Fusão do material
- TTSP – *Time-temperature superposition principle*, Princípio de superposição tempo-temperatura
- $X_c$  – Teor de cristalino
- $\sigma_{máx}$  – Máxima tensão (*stress*) aplicada ao material durante um ciclo
- $\sigma_{mín}$  – Mínima tensão (*stress*) aplicada ao material durante um ciclo
- $\sigma_m$  – Tensão (*stress*) média aplicada ao material durante um ciclo
- $\Delta H_f$  – Entalpia de fusão
- $\Delta H_f^0$  – Entalpia de fusão a 100% de cristalinidade

## SUMÁRIO

<b>1. Introdução.....</b>	<b>15</b>
<b>2. Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>18</b>
<b>2.1. Dormentes ferroviários .....</b>	<b>18</b>
<b>2.2. Compósitos de PP reforçados com FV (PP/FV).....</b>	<b>20</b>
<b>2.3. Propriedades mecânicas do PP reforçado com fibras curtas .....</b>	<b>21</b>
2.3.1. <i>Viscoelasticidade .....</i>	<i>22</i>
2.3.2. <i>Fluência .....</i>	<i>24</i>
2.3.3. <i>Fadiga.....</i>	<i>25</i>
<b>2.4. Metodologias aceleradas de teste .....</b>	<b>27</b>
2.4.1. <i>Princípio de superposição Tempo-Temperatura (TTSP) .....</i>	<i>27</i>
2.4.2. <i>Aplicabilidade do TTSP: Diagramas Cole-Cole e Van Gorp-Palmen.....</i>	<i>28</i>
2.4.3. <i>Vida útil da fluência .....</i>	<i>30</i>
2.4.4. <i>Vida útil da fadiga .....</i>	<i>31</i>
<b>3. Parte Experimental.....</b>	<b>33</b>
<b>3.1. Materiais.....</b>	<b>33</b>
<b>3.2. Caracterizações preliminares .....</b>	<b>34</b>
3.2.1. <i>Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....</i>	<i>34</i>
3.2.2. <i>Análise termogravimétrica (TGA) .....</i>	<i>34</i>
3.2.3. <i>Microscopia ótica .....</i>	<i>34</i>
3.2.4. <i>Experimento de tração .....</i>	<i>35</i>
<b>3.3. Experimentos de varredura de frequência.....</b>	<b>35</b>
3.3.1. <i>Varredura de frequências da matriz PP pura .....</i>	<i>36</i>
3.3.2. <i>Varredura de frequências do compósito PP/FV .....</i>	<i>36</i>
<b>3.4. Experimentos de fluência .....</b>	<b>36</b>
3.4.1. <i>Fluência de curto prazo .....</i>	<i>37</i>
3.4.2. <i>Fluência de longo prazo .....</i>	<i>37</i>
<b>3.5. Experimentos de Fadiga .....</b>	<b>37</b>
<b>4. Resultados e Discussão .....</b>	<b>38</b>
<b>4.1. Caracterizações preliminares .....</b>	<b>38</b>
4.1.1. <i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....</i>	<i>38</i>
4.1.2. <i>Análise Termogravimétrica (TGA) .....</i>	<i>39</i>
4.1.3. <i>Microscopia Ótica do compósito PP/FV .....</i>	<i>41</i>
4.1.4. <i>Experimento de tração .....</i>	<i>45</i>
4.1.5. <i>Caracterização viscoelástica da matriz de PP puro.....</i>	<i>45</i>
4.1.6. <i>Análise da aplicabilidade do TTSP para a matriz de PP.....</i>	<i>49</i>
<b>4.2. Comportamento do PP/FV relativo à fluência.....</b>	<b>50</b>
4.2.1. <i>Varredura de frequência do PP/FV .....</i>	<i>50</i>
4.2.2. <i>Experimentos de fluência de curto prazo .....</i>	<i>54</i>

4.3. Fadiga à flexão .....	60
4.4. Proposta para estimativa da vida útil do compósito PP/FV .....	66
<b>5. Conclusões e considerações finais .....</b>	<b>68</b>
<b>Referências.....</b>	<b>70</b>
<b>Apêndice.....</b>	<b>76</b>

## 1. Introdução

Callister e Rethwisch definem materiais compósitos como sendo aqueles formados pela combinação de um ou mais materiais quimicamente dissimilares, atingindo propriedades que os componentes, de maneira individual, não seriam capazes de atingir.<sup>1</sup> A IUPAC define um compósito como sendo um material multicomponente composto por diferentes fases não gasosas na qual pelo menos uma é uma fase contínua.<sup>2</sup>

Embora vários materiais multifásicos, tais como madeira, ligas metálicas básicas, argila, dentre outros sejam conhecidos e fabricados há séculos, foi só recentemente que se iniciou a procura e o design de diferentes combinações de materiais. O contexto no qual os compósitos são tratados na presente dissertação é o de um material multifásico produzido artificialmente e cujos componentes estejam delimitados por uma interface.

De maneira geral, um material compósito é formado por uma fase contínua, comumente chamada de matriz e por uma fase dispersa, podendo ser denominada de reforço ou carga. Diferentes materiais podem ser empregados em cada uma das fases e, para o caso da fase dispersa, a geometria, orientação e concentração do componente usado também são levadas em conta.

Uma forma usual de classificar os diferentes tipos de compósitos é através da geometria da fase dispersa, sendo uma das principais a dos reforçados por fibras. Dentro desta categoria, destacam-se os compósitos reforçados com fibra de vidro (FV), que são objeto de estudo da presente dissertação.

Como matriz, o emprego de polímeros é bastante difundido devido a seu peso reduzido, custo atrativo e resistência mecânica relativamente boas. Desta forma, os compósitos de matriz polimérica reforçados com fibra de vidro vêm sendo utilizados em aplicações onde redução de peso e custo são desejáveis. Dentre essas matrizes, o polipropileno (PP), um dos polímeros termoplásticos mais produzidos e importantes no mundo, é amplamente utilizado como matriz em compósitos devido a sua boa resistência ao impacto, rigidez, flexibilidade, leveza e custo relativamente baixo.<sup>3</sup>

A combinação do polipropileno com a fibra de vidro agrega propriedades mecânicas à matriz, tornando o material um candidato para utilização em aplicações onde resistência mecânica e baixo peso são necessários, podendo

substituir metais, por exemplo. Assim, pelas suas características, os compósitos de polipropileno reforçado com fibra de vidro (PP/FV) são extensivamente utilizados no mercado automotivo com o objetivo de redução de peso sem perda significativa de propriedades mecânicas. Além disso, sua utilização em peças estruturais é estudada na substituição de peças metálicas e/ou de concreto, em busca de redução de peso, redução de corrosão e resistência ao impacto.

Uma das aplicações emergentes de compósito de matriz polimérica é no mercado ferroviário, como substituto da madeira e concreto na fabricação de dormentes. Como vantagens dos compósitos, são citadas a relação peso-resistência, isolamentos térmico e elétrico bem como a boa resistência à corrosão, ataque de insetos e umidade.<sup>4</sup>

Atualmente já existem soluções de dormentes de compósitos de matriz polimérica reciclada.<sup>5,6</sup> Porém, a utilização de tal material introduz uma variabilidade relevante em suas propriedades em virtude da presença de contaminantes e consequente dificuldade de uniformização das matérias primas.<sup>7</sup> Uma forma de se contornar este problema é a utilização de resinas virgens, que entregarão a qualidade e reprodutibilidade das propriedades mecânicas junto com a possibilidade de reciclagem, caso do compósito estudado pela presente dissertação.

Entretanto, um dos grandes desafios para uma utilização mais ampla do PP/FV em aplicações estruturais é a determinação de sua vida útil. Este parâmetro é de fundamental importância uma vez que é fator decisivo na escolha de um material e determina a viabilidade técnica e comercial de um projeto que pretende usar o compósito em questão.

Define-se como vida útil de um material o período no qual ele irá atender de forma satisfatória a uma determinada aplicação. Para isto, diferentes critérios podem ser utilizados, sendo um deles a falha catastrófica do material quando exigido mecanicamente. Logo, entender os mecanismos de degradação das propriedades de interesse do material ao longo do tempo permite a correta estimativa do tempo de vida útil dele.

A degradação das propriedades mecânicas de um material pode ocorrer através de dois mecanismos diferentes, sendo um deles químico e o outro mecânico. O mecanismo químico de degradação atua principalmente na matriz, uma vez que a mesma está exposta às intempéries. No caso do PP/FV, ele

ocorre através da quebra das cadeias poliméricas por ação combinada da umidade, raios ultravioleta, temperatura e contato com oxigênio.<sup>8</sup> Os mecanismos de degradação química, ou envelhecimento, não foram abordados na presente dissertação.

Já a degradação por ação mecânica, objeto de estudo do presente trabalho, ocorre quando o material passa por algum tipo de impacto e, por consequência, pode causar dano à matriz e à fibra.

Dentro da degradação mecânica, os dois mecanismos de dano que participam de forma relevante durante a vida de um dormente são o de fluência e o de fadiga. Em função de seu comportamento viscoelástico, o fenômeno de fluência é um mecanismo de dano importante para polímeros e seus compósitos e, ao se somar com o de fadiga, reduzem a vida útil do material sujeito a tais condições de carregamento.

Considerando o exposto, o presente trabalho tem como objetivo estabelecer uma metodologia para a determinação da vida útil de um compósito de PP/FV sujeito a tensões cíclicas (fadiga) e constantes (fluência) através de ensaios de curto prazo. O dormente objeto da dissertação possui 35% de fibra de vidro e é produzido pelo processo de extrusão.

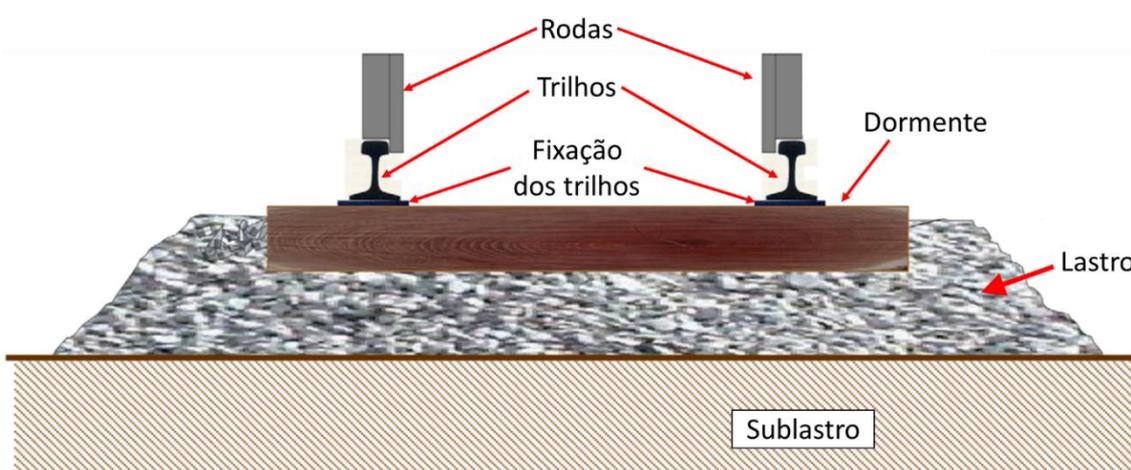
Para isso, diferentes modelos foram utilizados para descrever o comportamento de longo prazo de fluência para um compósito de matriz polimérica através da variação de seu comportamento viscoelástico, visualizado nas variáveis de módulo de armazenamento e perda ( $E'$  e  $E''$ , respectivamente) bem como e fator de amortecimento ( $\tan \delta$ ), utilizando ensaios de curto prazo. Para o caso da Fadiga, foi avaliado o Módulo de Fadiga ( $F$ ) obtido de ensaios de curto prazo para estimativa da vida útil do material.<sup>9-12</sup>

Como conclusão, o trabalho apresenta uma proposta de metodologia para a estimativa da vida útil do material tendo como base diferentes mecanismos de dano (fadiga e fluência) e que podem tanto ser implementados em *softwares* de análise por elementos finitos como servir de base comparativa entre diferentes compósitos.

## 2. Revisão Bibliográfica

### 2.1. Dormentes ferroviários

A função do dormente em uma ferrovia é a de manter constante a distância entre os trilhos, chamada de bitola, e também de fixar e servir de suporte para eles. É o dormente que absorve a carga da passagem de um trem e realiza a distribuição dos esforços mecânicos horizontais e verticais para o lastro, mantendo assim o alinhamento e a estabilidade dimensional dos trilhos ao longo de sua extensão.<sup>13</sup> A Figura 1 ilustra de forma simplificada o posicionamento dos trilhos, dormentes, lastro e sublastro.



**Figura 1.** Componentes típicos de um sistema ferroviário.

(Adaptado de Manalo *et al.*)<sup>14</sup>

Zhang *et al.* propuseram um modelo conceitual para estabelecer a vida útil de uma ferrovia, envolvendo seus componentes individuais, bem como a interação entre eles. Uma das componentes fundamentais para a correta estimativa é a durabilidade dos dormentes frente aos carregamentos pelos quais eles são expostos durante sua vida. Para tal, é de grande importância compreender o comportamento dos materiais sob as condições de uso em ferrovias.<sup>15</sup>

Diferentes materiais são utilizados para a fabricação de dormentes, sendo os mais utilizados os de madeira, concreto e aço. Atualmente o tipo de dormente mais utilizado no mundo é o de madeira, entretanto, estes materiais estão sujeitos aos mais diversos tipos de ataques, sendo o apodrecimento e ação de insetos os mais predominantes. Para os dormentes de concreto, abrasão com o lastro e fratura devido às altas tensões causadas pela passagem das rodas dos

trens são os processos degradantes mais comuns, enquanto dormentes de aço sofrem principalmente danos devido a corrosão e a falha causada por fadiga.<sup>16</sup>



**Figura 2.** Dormentes e seus mecanismos de degradação. Dormente de madeira e apodrecimento **(a)**, dormentes de aço sujeitos a corrosão **(b)** e dormentes de concreto fraturados **(c)** e **(d)**. (Adaptado de Manalo e Ferdous)<sup>16</sup>

Os dormentes fabricados com materiais compósitos foram desenvolvidos visando eliminar os problemas relacionados ao apodrecimento e fragilidade, observados nos dormentes de madeira e concreto, respectivamente. Além disso, por serem maus condutores elétricos, os dormentes de poliméricos não estão sujeitos aos mesmos mecanismos de corrosão que os dormentes de aço. Desta forma, os polímeros e seus compósitos vêm sendo estudados como alternativas viáveis, inclusive com alguns produtos já comercializados ao redor do mundo.<sup>5,6</sup>

Um dos grandes pontos de desafio é a correta estimativa da vida útil dos dormentes, uma vez que tanto a fluência como a fadiga estão presentes e desempenham papel relevante na vida útil do dormente, especialmente para os compósitos de matriz polimérica devido a sua natureza viscoelástica.<sup>14</sup>

## 2.2. Compósitos de PP reforçados com FV (PP/FV)

Nas últimas décadas, houve mudança substancial no foco de pesquisa de materiais monolíticos para materiais compósitos, especialmente os de matriz polimérica reforçados com fibras. Hoje, estes materiais dominam setores tais como aeroespacial, automotivo, construção civil e naval.<sup>17</sup>

As matrizes constituídas de polímeros termofixos são as mais utilizadas e estudadas, entretanto, a exploração de matrizes termoplásticas vem ganhando força uma vez que as mesmas podem ser recicladas, têm alta processabilidade e são mais maleáveis quando comparado às termofixas.<sup>18</sup> Dentro da categoria dos polímeros termoplásticos, os compósitos com matriz de PP, que já são utilizados no mercado automotivo, vêm sendo objeto de estudos como material para peças estruturais e semiestruturais em diferentes segmentos.<sup>19</sup>

Dentro dos compósitos PP/FV, existem diferentes possibilidades no que tange o comprimento, continuidade e a disposição das fibras na matriz. São denominados de compósito de fibra contínua aqueles nos quais o comprimento das fibras se estende por todo o comprimento da peça/estrutura, conferindo propriedades mecânicas diferenciadas ao componente fabricado. Dentro desta categoria, destacam-se os laminados, que atingem grandes resistências mecânicas, mas possuem baixa velocidade de produção tornando seu uso restrito a aplicações de alta criticidade, apenas. A produção dos mesmos se dá através do empilhamento de sucessivas camadas dos tapetes de fibra em diferentes orientações seguida de moldagem por compressão.<sup>20,21</sup>

Já os compósitos de PP/FV reforçados com fibras descontínuas, são os mais utilizados uma vez que sua velocidade de produção é maior, possibilitando usos em aplicações que requeiram alta velocidade de produção. Entretanto, as propriedades mecânicas destes são inferiores quando comparados aos de fibra contínua uma vez que o menor comprimento das fibras limita o efeito de reforço. Adicionalmente, dentro dos compósitos de fibras descontínuas há uma divisão entre os de fibra longa, cujo comprimento da fibra varia entre 1 e 25 mm, e os de fibra curta, que apresentam comprimento de fibra menor que 1,0 mm.<sup>22</sup>

Entre os compósitos de fibra descontínua, a maior prevalência é dos compósitos de fibra curta mesmo que suas propriedades não atinjam os mesmos patamares dos de fibra longa. Isto pode ser explicado principalmente por sua

versatilidade na agregação da fibra junto ao polímero e na facilidade da produção da peça para aplicação final.<sup>23,24</sup>

### 2.3. Propriedades mecânicas do PP reforçado com fibras curtas

É reportado um aumento na resistência mecânica tanto em tensão como flexão do compósito de PP/FV com fibra curta frente a resina pura. Maiores temperaturas de deflexão térmica e propriedades de impacto também são ganhos advindos da presença da FV.<sup>25</sup> Entretanto, a flexibilidade do material é reduzida, em virtude da maior fragilidade das fibras de vidro.<sup>26</sup>

As propriedades mecânicas dos compósitos reforçados são função tanto da matriz como da fibra.<sup>27</sup> Entretanto, para o caso dos compósitos de matriz de PP, os efeitos viscoelásticos da mesma desempenham um papel fundamental nessas, uma vez que a temperatura de aplicação fica acima da  $T_g$ , o que deixa as cadeias poliméricas com maior mobilidade.<sup>1,28,29</sup>

Desta forma, diz-se que as propriedades do material não são apenas função da temperatura e da força aplicada, mas também do tempo.<sup>28,29</sup> Assim, se faz necessária uma caracterização viscoelástica do material para a devida compreensão dos mecanismos atuantes no compósito e que afetarão a sua vida útil.

Embora os efeitos viscoelásticos da matriz sejam relevantes para as propriedades dos compósitos, as propriedades das fibras, em especial o comprimento, também contribuem para o desempenho do compósito. Thomason *et al.* investigaram os efeitos de diferentes configurações da fibra de vidro em compósitos tanto de fibra curta quanto de fibra longa.<sup>30,31,32</sup> Dentre os temas investigados, destacam-se os efeitos de como a concentração de fibras, comprimento e diâmetro dessas, bem como a interação entre matriz e carga e as condições de processamento afetam as propriedades mecânicas de um compósito.

O conceito de comprimento crítico de fibra ( $L_c$ ), proposto por Kelly foi utilizado para avaliação dos compósitos.<sup>33</sup> O  $L_c$  de uma fibra em um compósito é mínimo comprimento necessário para que as tensões sofridas pela matriz sejam transmitidas para todo o comprimento da fibra, atingindo o pico no trabalho necessário para fratura do compósito.

Conforme descrito por Thomason e Vlugg, quando o comprimento da fibra é menor que o crítico ( $L < L_c$ ), a tensão de ruptura da fibra nunca é atingida, sendo observado primeiro a ruptura da matriz ou o arrancamento das fibras (*fiber*

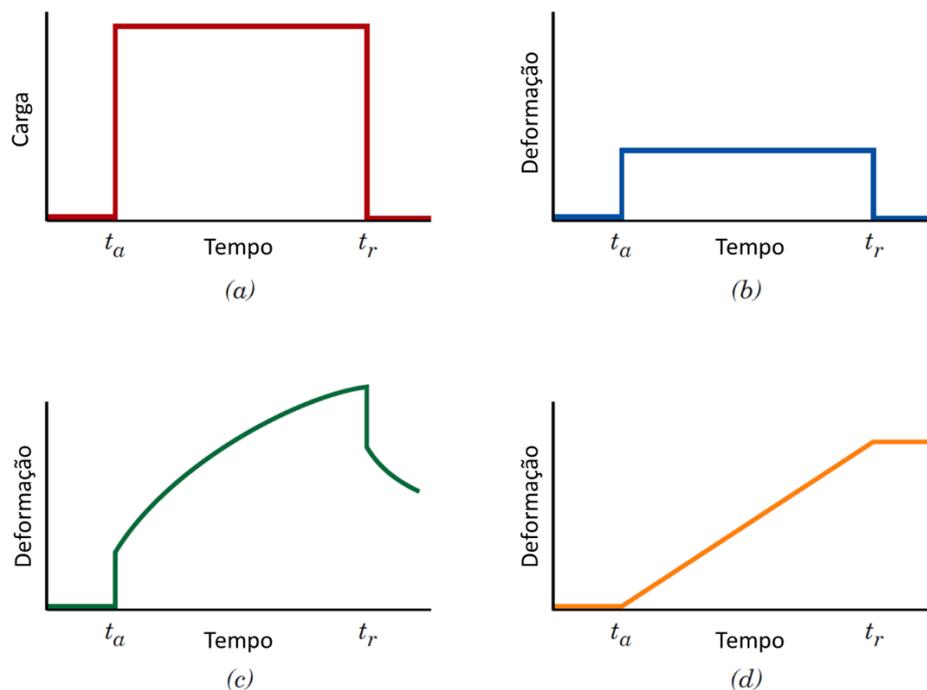
*pull-out*).<sup>30</sup> Para as fibras com comprimentos maiores ou iguais ao crítico ( $L \geq L_c$ ), o pico de tensão no material atinge a tensão de fratura da fibra, levando à quebra dela, e assim, conseqüentemente, atingido o pico de resistência do compósito. O comprimento crítico ( $L_c$ ), é expresso matematicamente por:

$$L_c = \frac{\sigma_{uf} D}{2 \tau} \quad (1)$$

Onde  $\sigma_{uf}$  é a resistência da fibra,  $D$  é o diâmetro da fibra e  $\tau$  é a resistência interfacial entre a fibra e a matriz.

### 2.3.1. Viscoelasticidade

Um material é dito viscoelástico quando apresenta comportamento tanto de um líquido quanto de um sólido. A Figura 3, ilustra as diferentes respostas de acordo com a natureza de cada material, podendo elas serem totalmente elásticas, totalmente viscosas ou viscoelásticas.



**Figura 3.** (a) Gráfico de carga em função do tempo no qual a carga é aplicada instantaneamente em  $t_a$  e retirada em  $t_r$ . Gráficos da resposta de deformação totalmente elástica (b), viscoelástica (c) e totalmente viscosa (d).

(Adaptado de Callister e Rethwisch)<sup>1</sup>

Na Figura 3 (b) é exibida a resposta totalmente elástica. Verifica-se que a deformação responde de forma instantânea na aplicação ou retirada da tensão. Assim, quando a tensão é retirada em  $t_r$  a deformação retorna a zero.

No extremo oposto, a Figura 3 (d) ilustra a resposta totalmente viscosa, que ocorre de forma defasada da aplicação da tensão, isto é, é dependente do tempo. O comportamento totalmente viscoso é o de um fluido, ou seja, uma vez que a deformação ocorreu, ela não retorna.

Por fim, na Figura 3 (c) temos a resposta viscoelástica, que é uma mistura dos dois comportamentos anteriores: uma resposta instantânea seguida de uma resposta defasada e dependente do tempo. Quando a tensão é retirada em  $t_r$ , novamente há uma parcela da resposta que é instantânea, mas há outra parcela dependente do tempo.

A caracterização viscoelástica de um material é comumente realizada através da utilização de ensaios nos quais a temperatura e a frequência são variadas. No contexto da presente dissertação, a análise que se destaca é a análise dinâmico-mecânica (DMA, do inglês *Dynamic Mechanical Analysis*). Através desta técnica, é possível verificar as seguintes variáveis:

- **Módulo Complexo ( $E^*$ ):** é definido como sendo a tensão dividida pela deformação medida. Para o caso de materiais viscoelásticos,  $E^*$  é o módulo *instantâneo* e é expresso em duas componentes, uma em fase com a tensão aplicada, chamada de módulo de armazenamento ( $E'$ ) e outra defasada, chamada de módulo de perda ( $E''$ ).<sup>34,35</sup> Matematicamente pode ser expressa na componente real ( $E'$ ) e imaginária ( $E''$ ) da seguinte forma:

$$E^* = E' + iE'' \quad (2)$$

- **Módulo de Armazenamento ( $E'$ ):** Componente em fase do módulo complexo, mede a resposta elástica do material. Matematicamente é expresso da seguinte forma:

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos(\delta) \quad (3)$$

- **Módulo de Perda ( $E''$ ):** mede a resposta viscosa do material, isto é, o quanto de energia mecânica que material dissipa através de mecanismos como aquecimento, vibração molecular, entre outros. Matematicamente é expresso:

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin(\delta) \quad (4)$$

Onde  $\delta$  nas Equações (3) e (4), é o ângulo de fase da resposta da deformação frente à tensão, sendo  $\delta = 0$  para o caso totalmente elástico e  $\delta = \frac{\pi}{2}$  para

o caso totalmente viscoso. Os termos  $\sigma_0$  e  $\epsilon_0$  são, respectivamente, as amplitudes de oscilação de tensão e a deformação ao qual o material está submetido.

- **Fator de amortecimento ( $\tan \delta$ ):** razão entre o módulo de perda ( $E''$ ) e armazenamento ( $E'$ ). Matematicamente é expresso como

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (5)$$

### 2.3.2. Fluência

O fenômeno de fluência é definido como sendo a deformação de um material ao longo do tempo através da aplicação de uma carga ou tensão constante.<sup>1</sup> Todos os materiais estão sujeitos aos efeitos da fluência, entretanto, para materiais metálicos e cerâmicos, ela começa a ser importante apenas em temperaturas acima de 40% da temperatura absoluta de fusão do material ( $T_m$ ).<sup>1,36</sup>

Para os materiais poliméricos, a fluência é um fenômeno relevante mesmo em temperatura ambiente, sendo modo de falha mesmo em materiais sujeitos a tensões constantes muito abaixo da tensão de ruptura.<sup>37</sup> Para uma dada temperatura, os polímeros termoplásticos sofrem mais com a fluência quando comparados aos termofixos, uma vez que suas cadeias não são reticuladas como os últimos, permitindo uma maior mobilidade molecular.<sup>38</sup>

A fluência em polímeros e seus compósitos, é diretamente proporcional a temperatura e não foi verificada diferença relevante no comportamento da mesma quando se comparava o polímero puro e seu compósito.<sup>37,39</sup>

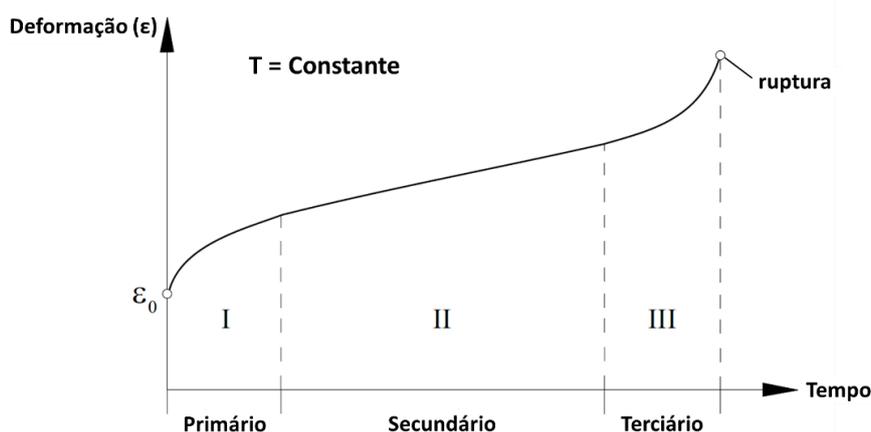
O comportamento da fluência costuma ser dividido em 3 estágios distintos, sendo eles:

- Estágio Primário: no qual a taxa de deformação decresce com o tempo. Também é chamado de *Fluência Transiente*.

- Estágio Secundário: no qual a taxa da deformação é constante. Também chamado de *Fluência Estável*.

- Estágio Terciário: no qual a taxa de deformação aumenta exponencialmente até a ruptura do material. Também chamado de *Fluência Acelerada*.

A Figura 4 exemplifica a evolução da deformação com o tempo para o a fluência e cada um dos estágios mencionados.



**Figura 4.** Os três estágios da fluência ao longo do tempo para uma tensão e temperatura constantes. (Adaptado de Betten)<sup>9</sup>

### 2.3.3. Fadiga

A fadiga é uma forma de falha dos materiais causada por esforços cíclicos aplicados por longos períodos. Este modo de falha tem como característica a ocorrência mesmo em materiais sujeitos a carregamentos muito menores que o seu limite de resistência.<sup>1</sup>

Existem diferentes parâmetros para caracterizar a oscilação da tensão ao longo do tempo. A primeira é a tensão média ( $\sigma_m$ ), definida como sendo a média entre as tensões mínima ( $\sigma_{mín}$ ) e máxima ( $\sigma_{máx}$ ) e escrita como:

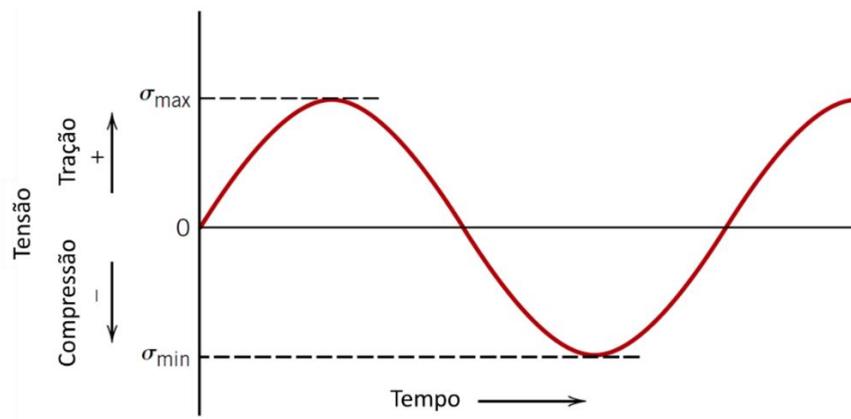
$$\sigma_m = \frac{\sigma_{máx} + \sigma_{mín}}{2} \quad (6)$$

Outro parâmetro comum para caracterizar o ciclo de tensão é a razão de tensão ( $R$ ), definida como sendo a razão entre a máxima ( $\sigma_{máx}$ ) e a mínima ( $\sigma_{mín}$ ) tensões e dada por:

$$R = \frac{\sigma_{máx}}{\sigma_{mín}} \quad (7)$$

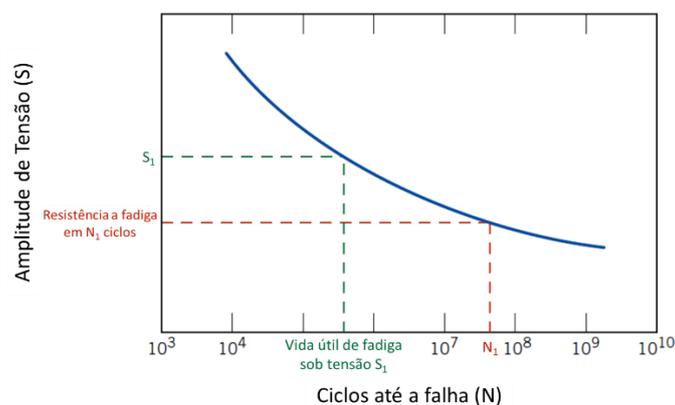
A variação da tensão pode ser visualizada na Figura 5. Por convenção, utiliza-se o sinal positivo para esforços de tração e negativo para esforços de compressão. No exemplo da Figura 5, a tensão oscila entre dois níveis de igual magnitude para tração e compressão, ou seja,  $\sigma_{máx} = -\sigma_{mín}$ . Este tipo de ciclo é

denominado de um ciclo totalmente revertido e caracterizado por ter uma razão de tensão  $R = -1$ .



**Figura 5.** Variação da tensão ao longo do tempo. O ciclo apresentado é do tipo totalmente revertido, no qual a tensão varia entre dois níveis de igual magnitude para tração e compressão ( $R = -1$ ). (Adaptado de Callister e Rethwisch)<sup>1</sup>

A avaliação da resistência de um dado material à fadiga é usualmente feita através de experimentos com diferentes amplitudes de tensão, sendo a inicial da ordem de dois terços da tensão de ruptura do material e grava-se o número de ciclos até a falha do material. O procedimento é repetido empregando-se tensões cada vez menores. Assim, ao se plotar a tensão ( $S$ ) pelo logaritmo do número de ciclos ( $N$ ), são construídas as curvas S-N. Estas curvas são muito utilizadas para materiais metálicos, entretanto certa dispersão entre os resultados é amplamente reportada. A Figura 6 ilustra uma curva SN para um dado material.



**Figura 6.** Amplitude de tensão ( $S$ ) versus número de ciclos até a falha (Curva SN) para um dado material (Adaptado de Callister e Rethwisch)<sup>1</sup>

## 2.4. Metodologias aceleradas de teste

Com vidas úteis típicas na casa dos anos e décadas, peças para aplicações estruturais precisam ter sua confiabilidade avaliada e documentada de forma segura. Para a exata e acurada avaliação da vida útil, experimentos precisam ser realizados de modo a determinar o comportamento real de um material. Entretanto, é necessário que experimentos em escalas de tempo menores, como dias ou meses, sejam suficientes para colher conclusões, uma vez que a execução de experimentos em tempo real e na variedade necessária de condições é inviável.<sup>40</sup>

Neste contexto, o campo das metodologias aceleradas de teste se desenvolveu, buscando modelos que estimassem a evolução das propriedades de um material ao longo do tempo para assim, determinarem sua vida útil, dado o critério escolhido. Diferentes ferramentas foram desenvolvidas a fim de auxiliar nesta tarefa, de forma mais ampla para fadiga do que para a fluência. No caso dos materiais poliméricos e seus compósitos, destaca-se o uso do Princípio de Superposição Tempo-Temperatura (TTSP).

### 2.4.1. Princípio de superposição Tempo-Temperatura (TTSP)

O Princípio de Superposição Tempo-Temperatura (TTSP, do inglês *Time-Temperature Superposition Principle*) foi desenvolvido pelos pesquisadores Williams, Landel e Ferry em meados da década de 1950.<sup>41</sup> O princípio é baseado na observação de que o comportamento de materiais viscoelásticos em altas temperaturas é similar ao comportamento de longo prazo em baixas temperaturas.<sup>42</sup>

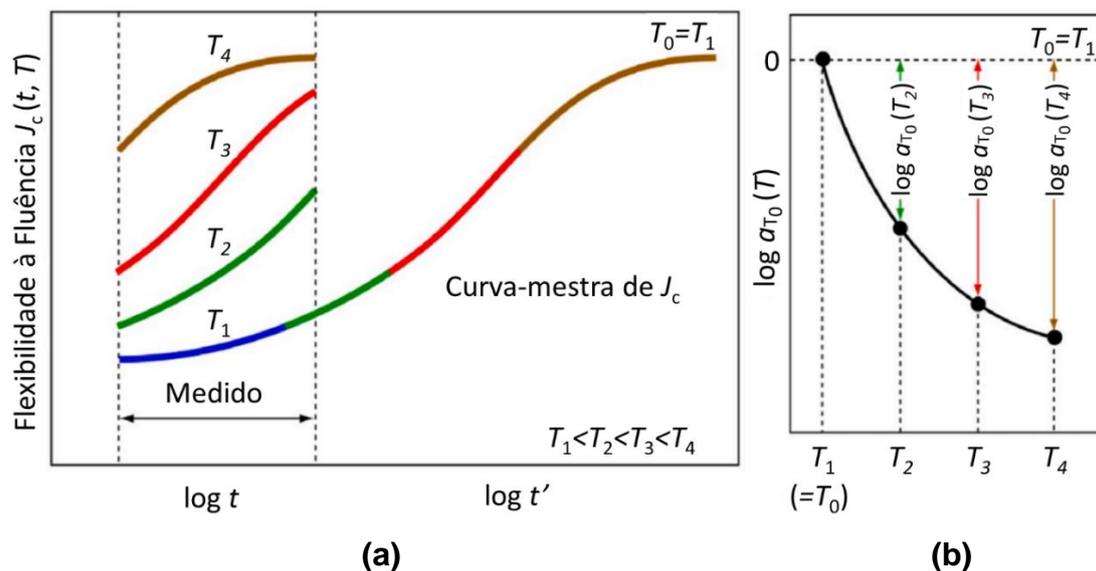
Desta forma, o procedimento pode ser utilizado para prever o comportamento de um material no futuro, realizando experimentos em temperaturas maiores seguida de um deslocamento dos dados, construindo assim a chamada curva-mestra (*master curve* em inglês) que descreve o comportamento do material em tempos mais longos do que os ensaios realizados.

A curva-mestra é gerada pelo deslocamento dos dados obtidos nos experimentos realizados em temperaturas maiores. Para cada temperatura é determinado um fator de deslocamento horizontal,  $a_{T0}$ , e os dados na respectiva temperatura são deslocados através do somatório do logaritmo de  $a_{T0}$  até que as curvas sejam formadas. Assim, através da curva-mestra é possível estimar o

valor de uma dada propriedade em tempos mais longos do que os experimentos originais alcançaram. Um exemplo ilustrativo de como é realizada a construção de uma curva-mestra é exibido na Figura 7.

Originalmente desenhada para a predição do comportamento de polímeros amorfos, o TTSP também vêm sendo aplicado a polímeros semicristalinos com exemplo de um compósito de PP reforçado com fibra de carbono reportado por Nakada *et al.*<sup>43</sup>

Entretanto, uma vez que para a correta aplicação do TTSP é necessário que o tempo de relaxação das cadeias poliméricas seja igual entre si, foram desenvolvidos também mecanismos para a avaliação da aplicabilidade do princípio a um determinado material.



**Figura 7.** Exemplo de construção de curva-mestra. No exemplo é ilustrada a Flexibilidade a fluência (*creep compliance*) junto de sua curva-mestra tomando como temperatura de referência  $T_1$  **(a)** e os fatores de deslocamento utilizados **(b)**. (Adaptado de Miyano e Nakada)<sup>44</sup>

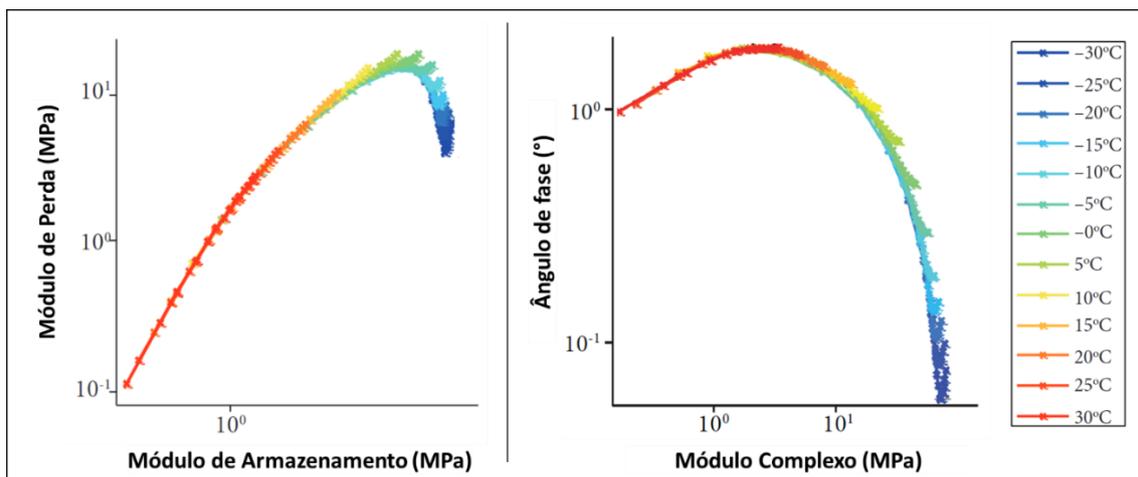
#### 2.4.2. Aplicabilidade do TTSP: Diagramas Cole-Cole e Van Gulp-Palmen

A verificação da aplicabilidade do TTSP pode ser feita através da construção de diagramas Cole-Cole Modificado e van Gulp-Palmen, indicando se o comportamento termo-reológico do material é simples, caso em que o TTSP pode ser aplicado com deslocamento horizontal, ou complexo, onde o TTSP pode ser aplicado com deslocamento horizontal e vertical.<sup>45-47</sup>

O diagrama Cole-Cole é construído através da plotagem do módulo de perda ( $E''$ ) versus o módulo de armazenamento ( $E'$ ) enquanto que o diagrama

de van Gorp-Palmen consiste na plotagem do ângulo de fase ( $\delta$ ) versus o módulo complexo ( $E^*$ ). Em ambos os casos, a formação de uma curva suave para todas as isotermas indica um comportamento termo-reológico simples, enquanto curvas distantes entre si indicam um comportamento complexo.

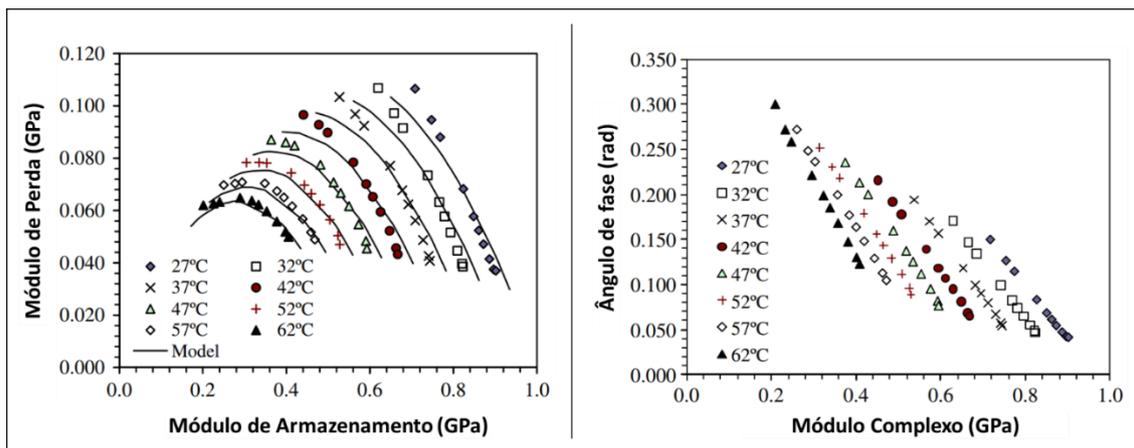
Na Figura 8, é ilustrado um exemplo no qual tanto o diagrama Cole-Cole e quanto o van Gorp-Palmen indicam um comportamento simples.<sup>45</sup> Já para a Figura 9, temos o oposto, com os gráficos indicando um comportamento complexo.<sup>48</sup>



(a)

(b)

**Figura 8.** (a) Diagrama de Cole-Cole e (b) Diagrama de van Gorp-Palmen para uma mesma amostra de 2 mm de espessura. (Adaptado de Rouleau *et al.*)<sup>45</sup>



(a)

(b)

**Figura 9.** (a) Diagrama Cole-Cole e (b) Diagrama de van Gorp-Palmen para uma mesma amostra de polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM).

(Adaptado de Guedes)<sup>48</sup>

### 2.4.3. Vida útil da fluência

A evolução da deformação no tempo de um material sujeito a fluência é objeto de estudo, com alguns modelos propostos. Os mais comuns incluem equações de lei de potência para relacionar a deformação com o tempo de aplicação da tensão, o nível de tensão, tipo de material e temperatura.<sup>9,10</sup>

A Equação (8) é um modelo simples de lei de potência, utilizada para o estágio primário de fluência.<sup>9</sup>

$$\varepsilon_c(t) = a \sigma^n t^m \quad (8)$$

Onde  $\varepsilon_c(t)$  é a deformação da fluência em função do tempo,  $\sigma$  é a tensão aplicada,  $t$  é o tempo e  $a$ ,  $n$  e  $m$  são parâmetros dependentes da temperatura obtidos através do ajuste do modelo aos dados experimentais.

Tajvidi *et al.* propuseram a obtenção de dados de fluência através de ensaios de curto prazo seguido da utilização do TTSP para estimar o comportamento de fluência de longo prazo.<sup>11</sup> Os autores também fazem uso do modelo proposto através da Equação (8) para extrapolar os dados de curto prazo e a validade das estimativas é feita através da verificação com dados obtidos em um experimento de 24 horas. Segundo os autores, ambas as abordagens foram satisfatórias para descrever os dados observados, embora tenha sido observada discrepância entre os dados e as previsões para tempos mais longos. Os modelos estimaram deformações maiores do que as observadas, sendo assim uma ferramenta conservativa para estimativa da deformação de um material sob fluência.

Uma variante do modelo de lei de potência, é o modelo proposto por Findley após a condução de experimentos de fluência por mais de 20 anos com o polietileno de alta densidade, PEAD, e o poli(cloreto de vinila), PVC, polímeros termoplásticos.<sup>10</sup> O autor verificou que a Equação (9), obtida pelo ajuste de uma pequena parcela dos dados de deformação registrados, descreveu de forma satisfatória a deformação durante todo o intervalo do experimento:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 + \varepsilon^+ t^n \quad (9)$$

Onde  $\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon^+$  e  $n$  são constantes dependentes do material, nível de tensão e temperatura,  $\varepsilon(t)$  é a deformação de fluência em função do tempo e  $t$  é o tempo durante o qual é aplicada a tensão.

#### 2.4.4. Vida útil da fadiga

Uma vez que um critério de aceitabilidade de um material para uma dada aplicação é seu comportamento em relação à fadiga, o entendimento e correta estimativa desta é de vital importância. Uma das principais ferramentas utilizadas para avaliação da vida útil em relação à fadiga são as curvas S-N.

As curvas S-N são muito conhecidas e aplicadas para os metais, sendo uma útil ferramenta para determinação do número de ciclos até a falha quando o material está exposto a uma tensão oscilatória. Os dados representados pelas curvas S-N são independentes do tempo, uma vez que a frequência em que a tensão é oscilada não é levada em conta. Embora seja útil para os materiais metálicos, esta ferramenta não é aplicável para os polímeros dada a natureza viscoelástica dos mesmos, o que torna seu comportamento dependente não somente da temperatura e da tensão, mas também do tempo em que ela é aplicada, isto é, da frequência de oscilação.<sup>38</sup>

Desta maneira, formas alternativas são necessárias para estimativa da vida útil de um material viscoelástico sujeito a esforços cíclicos. Os pesquisadores Hwang e Han introduziram o conceito do Módulo de Fadiga ( $F$ ), que é definido como sendo a razão entre a tensão aplicada e a deformação resultante para um dado ciclo.<sup>12</sup>

Na Figura 10, o conceito é demonstrado de forma esquemática, onde são representados os ciclos tensão-deformação de forma individual. Por exemplo, o primeiro ciclo (ciclo 0) é representado pela curva  $0-0'-1$ , o segundo ciclo (ciclo 1), sendo a curva  $1-1'-2$  e assim sucessivamente. O módulo de fadiga no  $n$ -ésimo ciclo,  $F(n)$ , é dado pela inclinação da reta  $0-n'$ . Para comparação, o módulo de elasticidade no  $n$ -ésimo ciclo,  $E(n)$ , é dado pela inclinação da reta  $n-m$ .

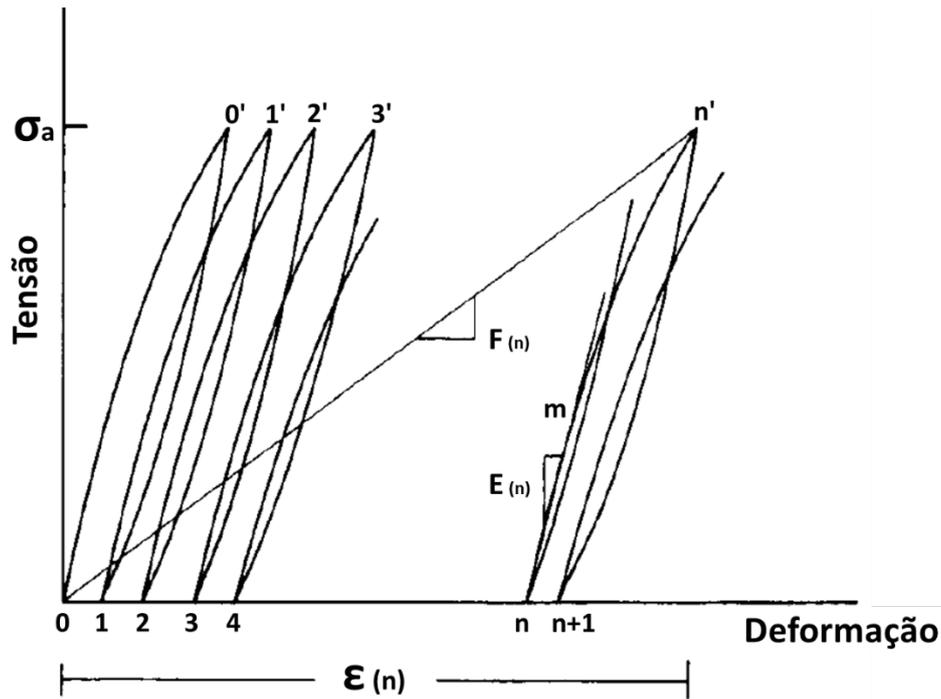
Matematicamente, o Módulo de Fadiga,  $F(n)$ , é expresso como:

$$F(n) = \frac{\sigma_a}{\varepsilon(n)} \quad (10)$$

Onde  $F(n)$  é o módulo de fadiga no  $n$ -ésimo ciclo,  $\sigma_a$  é a tensão aplicada e  $\varepsilon(n)$  é a deformação observada no referido ciclo.

De acordo com Hwang e Han, a taxa de variação de  $F$  ao longo do ensaio ( $dF/dn$ ) segue uma lei de potência, do tipo:<sup>12</sup>

$$\frac{dF(n)}{dn} = -Acn^{(c-1)} \quad (11)$$



**Figura 10.** Conceito do Módulo de Fadiga ( $F$ ). (Adaptado de Hwang e Han)<sup>12</sup>

Desta forma, após integração da Equação (11), pode-se afirmar que o Módulo de Fadiga ( $F$ ) em função do número de ciclos é dada por:

$$F(n) = -A n^c + B \quad (12)$$

Onde  $A$  e  $c$  são constantes que dependem do material e  $B$  é uma constante de integração. Segundo Hwang e Han a vida útil do compósito pode ser estimada como  $N$  ciclos de fadiga:<sup>12</sup>

$$N = \left[ \frac{F_0}{A} \left( 1 - \frac{\sigma_a}{\sigma_u} \right) \right]^{\frac{1}{c}} \quad (13)$$

Onde  $F_0$  é o módulo de fadiga no início do ensaio e  $\sigma_u$  é a resistência máxima do material na temperatura proposta e  $c$  é a constante obtida na Equação (12).

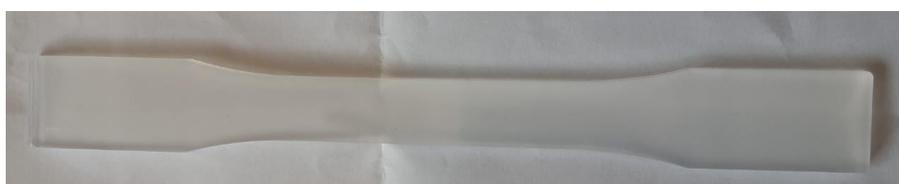
Diante do exposto nas seções acima, serão apresentados os experimentos e resultados obtidos empregando os conceitos apresentados. Com o objetivo de propor uma metodologia para a estimativa da vida útil do material tendo como base os mecanismos de dano relacionados com a fluência e a fadiga, foram exploradas os conceitos propostos por Tajvidi *et al.* e Hwang e Han, respectivamente.<sup>11,12</sup>

### 3. Parte Experimental

#### 3.1. Materiais

A resina do homopolímero de PP usada como matriz do compósito e o compósito PP/FV foram fornecidos pela empresa Braskem S.A. e foram utilizados para a realização dos diferentes ensaios.

As propriedades do *grade* de PP utilizado são as seguintes: índice de fluidez (230 °C/2,16 kg) de 0,7 g/10 min; densidade de 0,905 g·cm<sup>-3</sup> e módulo de flexão secante a 1% de 1300 MPa. A Figura 11 ilustra os corpos de prova de PP puro fornecidos pela Braskem.



**Figura 11.** Corpo de prova de PP puro fornecido no formato *dogbone*.

Para o compósito, placas extraídas diretamente do dormente foram fornecidas pela empresa, sendo estas posteriormente usinadas para a extração de corpos de prova com as especificações necessárias para cada experimento.

Os corpos de prova do compósito foram usinados tanto no laboratório físico da Braskem como na UFRGS utilizando o processo de fresagem conforme as necessidades de cada experimento. A Figura 12 ilustra os corpos de prova usinados e uma das placas extraídas do dormente fornecida pela Braskem.



**Figura 12.** Corpos de prova utilizados nos experimentos (esquerda) e placa extraída do dormente (direita).

### 3.2. Caracterizações preliminares

Os ensaios descritos a seguir foram realizados de modo a caracterizar, de forma qualitativa, tanto a matriz de PP puro, como o compósito PP/FV. Estes resultados tem por objetivo ajudar a elucidar e justificar o comportamento observado nos ensaios de fluência e fadiga.

#### 3.2.1. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Para a realização dos experimentos de DSC, foi utilizado o equipamento DSC Q2000, calibrado com índio, fornecido pela *TA Instruments*. As amostras de PP puro e PP/FV foram analisadas em atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL·min<sup>-1</sup>. No primeiro ciclo, as amostras foram aquecidas de 40 a 250 °C a uma taxa de 10 °C·min<sup>-1</sup>, sendo posteriormente resfriadas até 40 °C e novamente aquecidas até 250 °C empregando a mesma taxa.

O grau de cristalinidade,  $X_c$ , foi determinado através da Equação (14):

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{w \Delta H_f^0} \times 100 \quad (14)$$

Onde  $\Delta H_f$  é a entalpia de fusão do material, em J·g<sup>-1</sup>,  $w$  é a fração em peso do PP encontrada no PP/FV e  $\Delta H_f^0$  é a entalpia de fusão do PP puro com 100% de cristalinidade. O valor de  $\Delta H_f^0$  para um homopolímero de PP com 100% de cristalinidade é de 190 J·g<sup>-1</sup>.<sup>49</sup>

#### 3.2.2. Análise termogravimétrica (TGA)

Para a realização dos experimentos de TGA, foi utilizado o equipamento SDT Q600 fornecido pela *TA Instruments*. As amostras de PP puro e PP/FV foram analisadas entre 25 e 700 °C com uma taxa de aquecimento de 20 °C·min<sup>-1</sup> em atmosfera de nitrogênio com uma vazão de 60 mL·min<sup>-1</sup>.

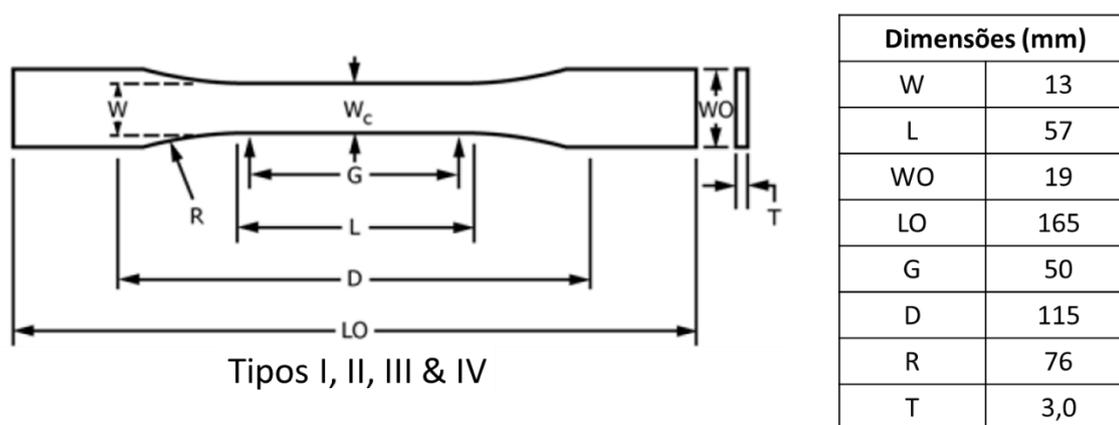
#### 3.2.3. Microscopia ótica

Para a realização dos experimentos de microscopia ótica, foi utilizado o microscópio ótico modelo *Axio Scope A1* fornecido pela *Zeiss*. A amostra de PP/FV foi queimada em uma mufla modelo *MFL100*, da empresa *Provecto Analítica*, a 500 °C por 6 horas e as fibras de vidro remanescentes foram analisadas sem nenhum tratamento adicional. As fibras tiveram seu comprimento e diâmetro medidos utilizando o *software ImageJ*.<sup>50</sup>

### 3.2.4. Experimento de tração

Para a realização dos experimentos de tração, foi utilizada a máquina universal de ensaios modelo 5900R fornecida pela *Instron*®, localizada no Laboratório Físico do Centro de Tecnologia e Inovação da Braskem em Triunfo, RS. Os parâmetros de velocidade, temperatura e dimensões das amostras foram baseados na norma ASTM D638.<sup>51</sup>

Cinco corpos de provas do Tipo I proposto pela norma foram ensaiados na temperatura ambiente de 23 °C com uma velocidade de 5 mm·min<sup>-1</sup>. As dimensões dos corpos de prova estão de acordo com o Tipo I, proposto pela norma e representado abaixo.



**Figura 13.** Dimensões do corpo de Prova Tipo I da ASTM D638.

(Adaptado de ASTM D638-22)<sup>51</sup>

### 3.3. Experimentos de varredura de frequência

Para a realização dos experimentos de varredura de frequência foi utilizado o equipamento de DMA modelo *Discovery 850*, fornecido pela *TA Instruments* operando no modo *dual cantilever* sob diferentes intervalos de temperatura. A avaliação dos resultados foi realizada utilizando-se o *software TRIOS*® versão 5.2.2.47561.

Uma vez que foi realizada somente uma varredura de frequência para cada temperatura, a estimativa de incertezas foi feita considerando a resolução do equipamento utilizado, sendo de 1% para a medição do módulo e, para  $\tan \delta$ , de  $\pm 0,00001$ .

### 3.3.1. Varredura de frequências da matriz PP pura

Corpos de prova de 3 mm de espessura e 12,5 mm de largura foram ensaiados empregando um dispositivo para ensaios no modo *dual cantilever* cuja distância entre apoios era de 35 mm. Os corpos de prova para estas análises foram extraídos da parte central dos corpos de prova do tipo *dogbone* fornecido pela Braskem utilizando uma microrretífica.

Foi realizada uma varredura de frequências para cada temperatura e, para isso, foram utilizados intervalos entre 0,005 e 10 Hz, com 15 medições a cada década de frequência e uma deformação de 0,05%. O intervalo de temperaturas utilizadas foi de 25 até 145 °C, em degraus de 15 °C, totalizando 9 temperaturas de varreduras, sendo o limite superior escolhido de modo a não ultrapassar a temperatura de fusão do material.

### 3.3.2. Varredura de frequências do compósito PP/FV

Corpos de prova de 3 mm de espessura e 12,5 mm de largura foram ensaiados empregando um dispositivo cuja distância entre apoios era de 35 mm. Foi realizada uma varredura de frequências para cada intervalo e, para isso, foram utilizados intervalos entre 0,1 e 10 Hz com 10 medições a cada década de frequência e uma deformação de 0,1%. O intervalo de temperaturas utilizado foi de 23 até 63 °C, em degraus de 10 °C, totalizando 5 temperaturas de varredura, buscando a replicação da metodologia de Tajvidi *et al.*<sup>11</sup>

## 3.4. Experimentos de fluência

Para a realização dos experimentos de fluência, foi utilizado o equipamento de DMA modelo *Discovery 850*, fornecido pela *TA Instruments* no modo *dual cantilever*. A avaliação dos resultados foi realizada utilizando o *software TRIOS®* versão 5.2.2.47561. Os ensaios de fluência foram realizados apenas para o compósito de PP/FV.

As incertezas envolvidas nos resultados levaram em conta a resolução dos equipamentos utilizados, sendo a incerteza do paquímetro utilizado para as medidas dos corpos de prova era de  $\pm 0,05$  mm, medição da força utilizada era de  $\pm 0,0001$  N, 1% para a medição do módulo e de  $\pm 0,00001$  para  $\tan \delta$ .

#### 3.4.1. Fluência de curto prazo

Corpos de prova de 3 mm de espessura e 12,5 mm de largura foram ensaiados empregando um dispositivo cuja distância entre apoios era de 35 mm. O experimento empregou uma tensão de 2 MPa durante 12 minutos, enquanto a deformação sofrida pelo corpo de prova foi registrada. Os experimentos foram realizados em duplicata entre 23 e 63 °C em degraus de 10 °C, totalizando 5 temperaturas.

#### 3.4.2. Fluência de longo prazo

Corpos de prova de 3 mm de espessura e 12,5 mm de largura foram ensaiados empregando um dispositivo cuja distância entre apoios era de 35 mm. O experimento empregou uma tensão de 2 MPa durante 24 horas, enquanto a deformação sofrida pelo corpo de prova foi registrada.

### 3.5. Experimentos de Fadiga

Para a realização dos experimentos de fadiga foi utilizado o equipamento de DMA modelo *Discovery 850*, fornecido pela *TA Instruments* operando no modo *dual cantilever*. A avaliação dos dados foi realizada utilizando-se o software *TRIOS®* versão 5.2.2.47561.

Corpos de prova de 2 mm de espessura e 6 mm de largura foram ensaiados empregando um dispositivo cuja distância entre apoios era de 35 mm. O experimento empregou diferentes amplitudes de oscilação e, para cada uma, a tensão na amostra foi registrada. Foram realizados 1.000.000 de ciclos a uma frequência de 4 Hz e sob temperatura de 23 °C em cada corpo de prova. A oscilação foi totalmente revertida ( $R = -1$ ) e foram empregados 4 níveis de amplitude de oscilação (250, 225, 200 e 175  $\mu\text{m}$ ). As tensões iniciais de oscilação se situam no intervalo entre 14,6 e 8,5  $\mu\text{m}$ .

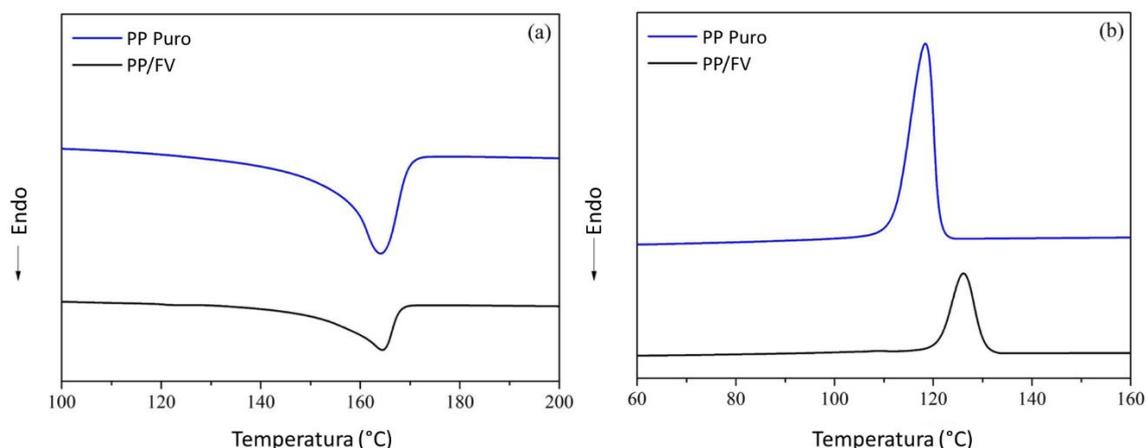
As incertezas envolvidas nos resultados levaram em conta a resolução dos equipamentos utilizados, sendo a incerteza do paquímetro utilizado para as medidas dos corpos de prova era de  $\pm 0,05$  mm, medição da força utilizada era de  $\pm 0,0001$  N, 1% para a medição do módulo e de  $\pm 0,00001$  para  $\tan \delta$ .

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Caracterizações preliminares

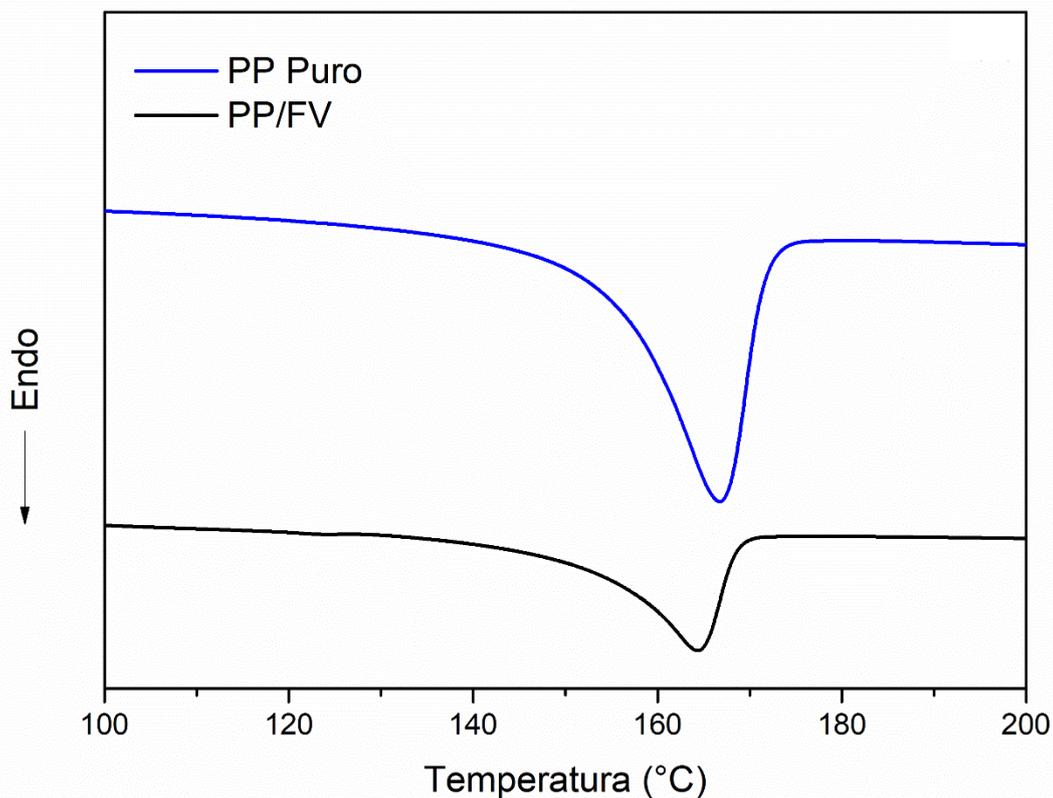
#### 4.1.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As Figura 14 (a) e (b) apresentam os termogramas de DSC do segundo aquecimento e primeiro resfriamento, respectivamente, para a matriz de PP puro e para o compósito PP/FV. Ao se analisar ambos os materiais, é possível observar que a presença da fibra de vidro não afeta significativamente a temperatura de fusão do material ( $T_m$ ), podendo ser visualizado na Figura 14 (a), onde o polímero puro apresenta o evento de fusão em 156 °C enquanto o compósito PP/FV possui fusão em 153 °C. Entretanto, as características de cristalização são mais afetadas pela presença das fibras, onde de um modo geral, as mesmas atuam como nucleantes do PP, ilustrado na Figura 14 (b), na qual é possível verificar que a cristalização do compósito ocorre cerca de 8 °C mais cedo que a do polímero puro. Além do efeito nucleante, o teor de cristalinidade dos dois materiais se diferencia, sendo que o compósito apresenta 44% de teor cristalino ( $X_c$ ), enquanto a matriz pura possui 54%.



**Figura 14.** Termogramas de DSC do segundo ciclo de aquecimento **(a)** e primeiro ciclo de resfriamento **(b)** das amostras de PP e PP/FV.

Para fins de comparação, abaixo é apresentada a Figura 15, na qual é exibido o primeiro ciclo de aquecimento do PP Puro e do compósito PP/FV.



**Figura 15.** Termograma de DSC do primeiro ciclo de aquecimento das amostras de PP e PP/FV.

Comparando-se as Figura 14 (a) e Figura 15, pode-se perceber que para o compósito poucas alterações foram percebidas tanto nas temperaturas de transição como no teor cristalino observado, que foi de 43,8% para o primeiro e de 44% para o segundo ciclo. Ao se fazer a mesma comparação para o PP puro, nota-se que o teor cristalino aumentou de 50,4% no primeiro ciclo de aquecimento para 54% no segundo.

O menor teor cristalino observado no compósito frente a matriz em ambos os ciclos de aquecimento, pode indicar um comportamento termo-reológico menos complexo do que o observado na matriz pura, tornando a aplicação do TTSP mais representativa para o material.

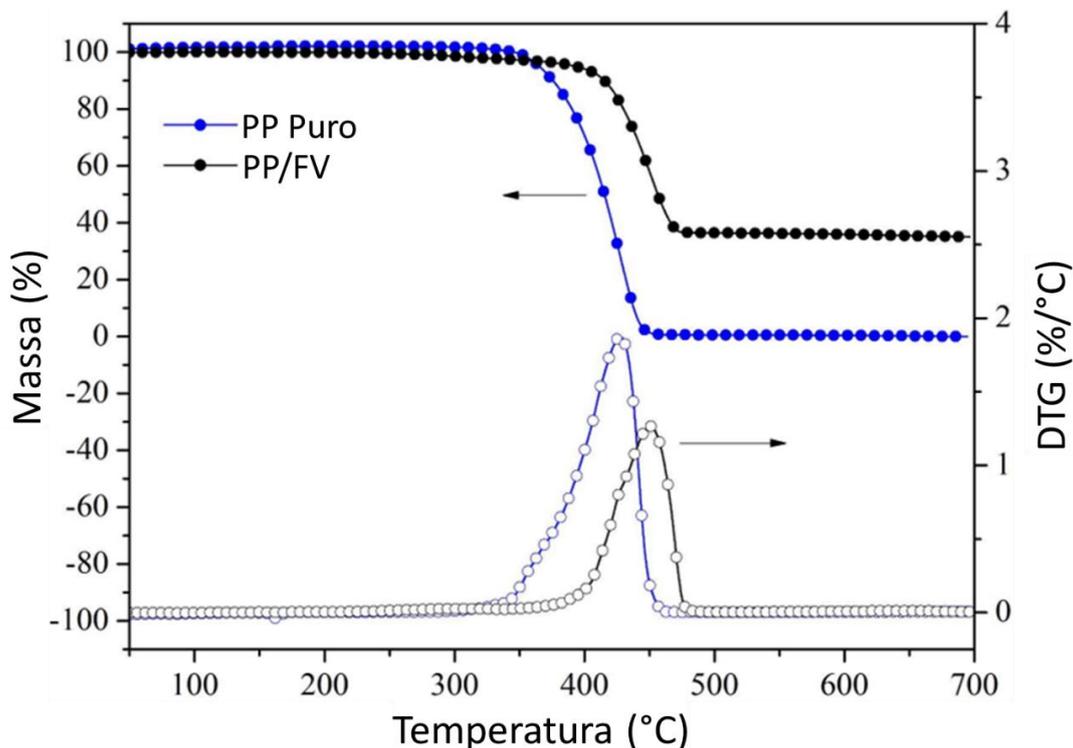
#### 4.1.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

Para caracterização adicional e para fins de comparação entre o compósito PP/FV e a resina pura, os dois materiais foram avaliados em relação às suas resistências térmicas. A Figura 16 indica que a amostra de PP apresenta perda total de massa com um evento único de decomposição que se inicia em

aproximadamente 365 °C, sendo que a taxa máxima de decomposição ocorre em 427 °C. Já o compósito PP/FV apresenta uma perda de massa total de 65%, apresentando um resíduo de 35%, referente a quantidade de teor de fibra de vidro adicionada à matriz na fabricação do compósito.

Em relação às temperaturas características de degradação, a presença da fibra de vidro atua aumentando a estabilidade térmica do material como um todo. A temperatura inicial de degradação ( $T_{5\%}$ ) apresenta 28 °C de acréscimo em relação à matriz pura, enquanto a temperatura máxima de degradação ( $T_p$ ) apresenta um acréscimo de 23 °C.

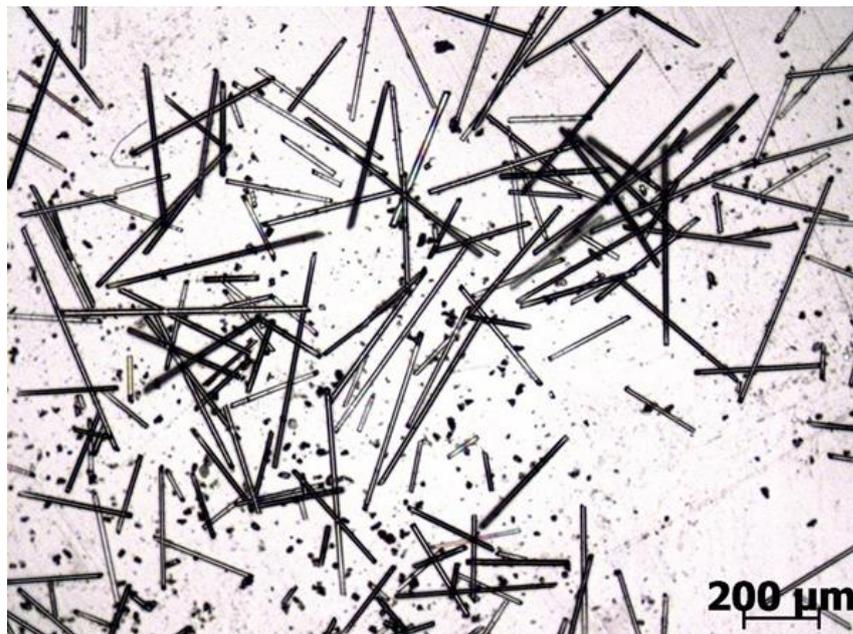
Logo, é correto indicar que tanto a matriz como o compósito PP/FV são termicamente estáveis nas faixas propostas de ensaios. Adicionalmente, pode-se afirmar que a fibra de vidro não afeta negativamente as propriedades térmicas do compósito, ou seja, ela não catalisa nenhum processo de degradação da matriz polimérica a mais baixas temperaturas, o que poderia reduzir a vida útil do material e interferir na realização dos experimentos de fluência e fadiga.



**Figura 16.** Termograma de TGA da perda de massa (●; ●) e derivada (○; ○) da perda de massa em função da temperatura para as amostras de PP (linhas azuis) e PP/FV (linhas pretas).

#### 4.1.3. Microscopia Ótica do compósito PP/FV

A análise de Microscopia ótica foi realizada de modo a quantificar a distribuição dos comprimentos das fibras de vidro presentes no compósito. As fibras de vidro encontradas na amostra do compósito após a queima são ilustradas na Figura 17, sendo possível verificar fibras de diferentes tamanhos, inclusive com indicativo de fratura. Entretanto, uma vez que o corpo de prova foi usinado a partir de uma amostra maior, certa quantidade de fibras quebradas era esperada podendo ser atribuídas a este processo.

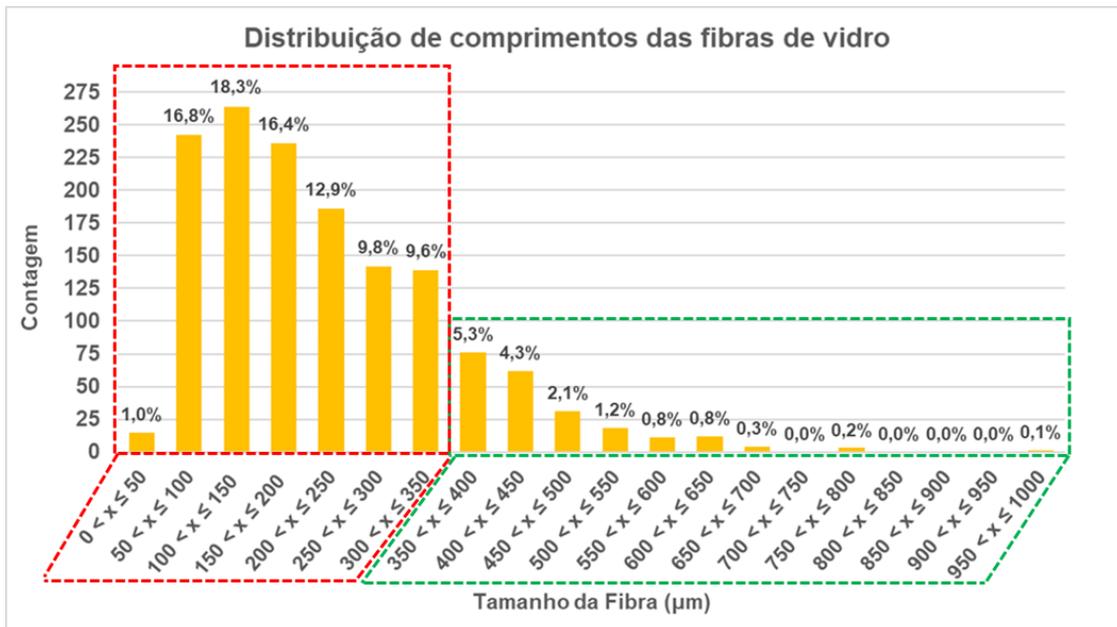


**Figura 17.** Micrografia ótica das fibras de vidro após queima de corpo de prova do compósito PP/FV.

A determinação da distribuição do comprimento das fibras é mostrada no histograma da Figura 18 e indica que a maior parte das delas, indicadas pela marcação em vermelho e cerca de 84% do total analisado, têm comprimento variando entre 50 e 350  $\mu\text{m}$ . Fibras maiores que 350  $\mu\text{m}$ , indicadas pela marcação em verde, correspondem a 15% do total, tendo sido encontrado um caso com tamanho de até 1000  $\mu\text{m}$ . Assim, o compósito objeto de estudo da dissertação é classificado como um compósito reforçado com fibras de vidro curtas com um comprimento médio ponderado de 220  $\mu\text{m}$  e desvio padrão de 129,5  $\mu\text{m}$ .

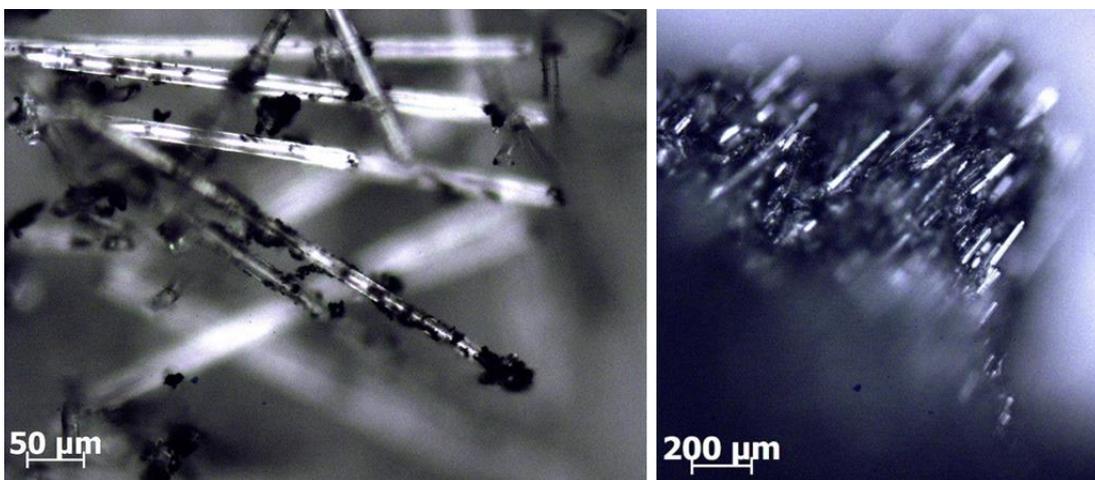
A presença de fibras muito maiores do que a média, mesmo que em baixas quantidades, pode indicar que houve uma degradação das mesmas durante o processamento do compósito, causando a grande concentração de fibras com

comprimentos pequenos. Este efeito é plausível, uma vez que o dormente é fabricado através do processo de extrusão na qual as fibras e a massa polimérica fundida fluem através de uma matriz, o que pode degradar as fibras presentes.



**Figura 18.** Histograma da distribuição de tamanhos de fibra de vidro obtidas após a contagem.

Na Figura 19 observam-se fibras quebradas em seções do compósito na qual houve ruptura. Na Figura 19 (a) observa-se resquícios de resina aderidos as fibras de vidro, indicando boa adesão das mesmas à matriz de PP. Já na Figura 19 (b), é possível verificar um aparente alinhamento das fibras na superfície originada pelo rompimento da amostra, mostrando que possivelmente estas fibras se encontram alinhadas no compósito.



(a)

(b)

**Figura 19.** Imagem das fibras na superfície de rompimento do compósito.

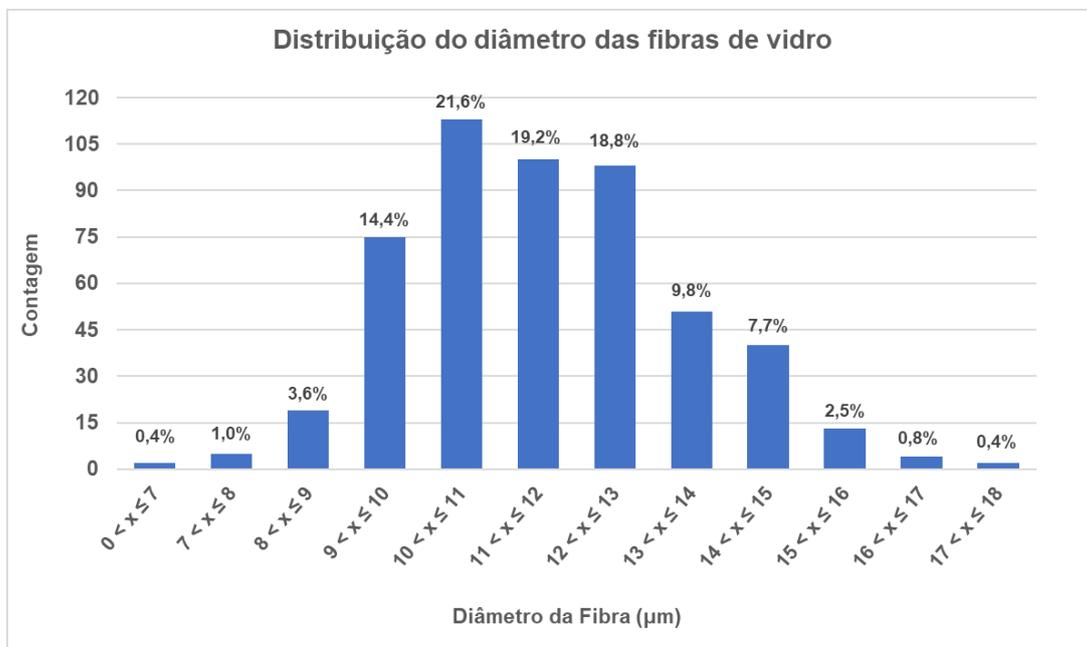
Uma explicação para a origem tanto da dispersão dos comprimentos das fibras, bem como sua aparente orientação é o fato de que as peças do compósito em questão são fabricadas pelo processo de extrusão, no qual o material e a fibra são processados, ocasionando a quebra das fibras.<sup>52</sup> Ao final, a massa polimérica já misturada à fibra flui através de uma matriz, forçando uma orientação parcial das fibras presentes, conforme sugerido por Altan e Demirci.<sup>53</sup>

Uma avaliação do comprimento crítico das fibras do presente compósito foi realizada utilizando a Equação (1), replicada abaixo:

$$L_c = \frac{\sigma_{uf} D}{2 \tau}$$

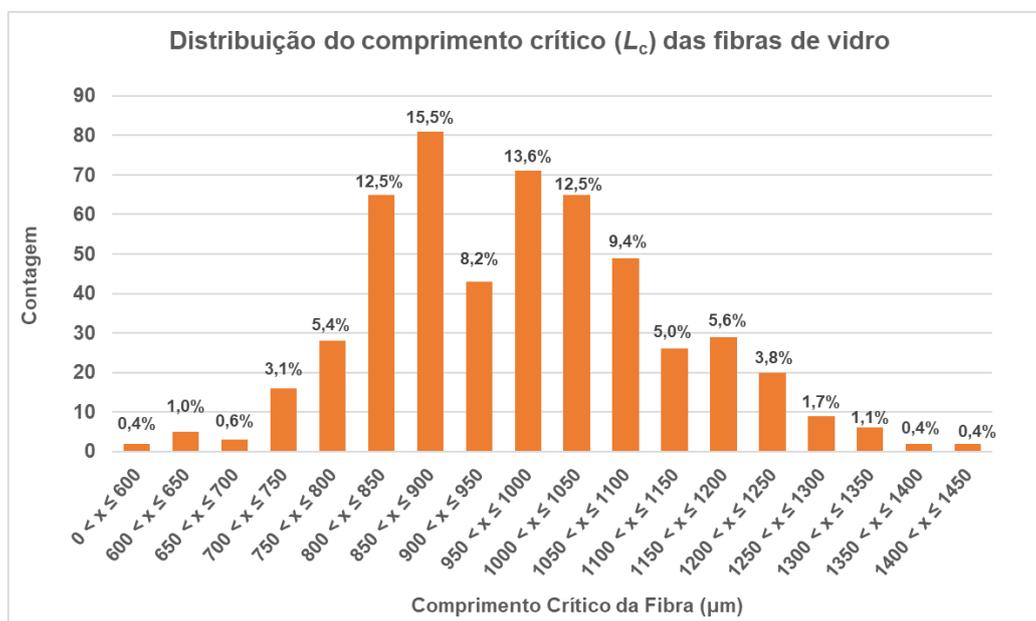
De modo a estimar o valor do comprimento crítico das fibras no compósito estudado, foi utilizado  $\tau = 12$  MPa como valor da resistência interfacial entre fibra e matriz. Este valor foi reportado para compósito de PP reforçado com 35% de fibra de vidro por Thomason.<sup>32</sup> Já a resistência da fibra de vidro, determinada por Thomason e Kalinka, foi considerada como sendo  $\sigma_{uf} = 2$  GPa.<sup>54</sup>

Também foi realizada a quantificação da distribuição dos diâmetros de fibra, exibida na Figura 20, encontrando-se um diâmetro médio ponderado de 11,6  $\mu\text{m}$  e desvio padrão de 1,8  $\mu\text{m}$ .



**Figura 20.** Histograma da distribuição de diâmetros de fibra de vidro obtidos após a contagem.

Aplicando a Equação (1) para os valores individuais dos diâmetros das fibras, encontra-se a distribuição dos comprimentos críticos de fibra presentes no compósito, exibida abaixo na Figura 21.



**Figura 21.** Histograma da distribuição do comprimento crítico ( $L_c$ ) calculado a partir da distribuição de diâmetro das fibras e com base na Equação (1).

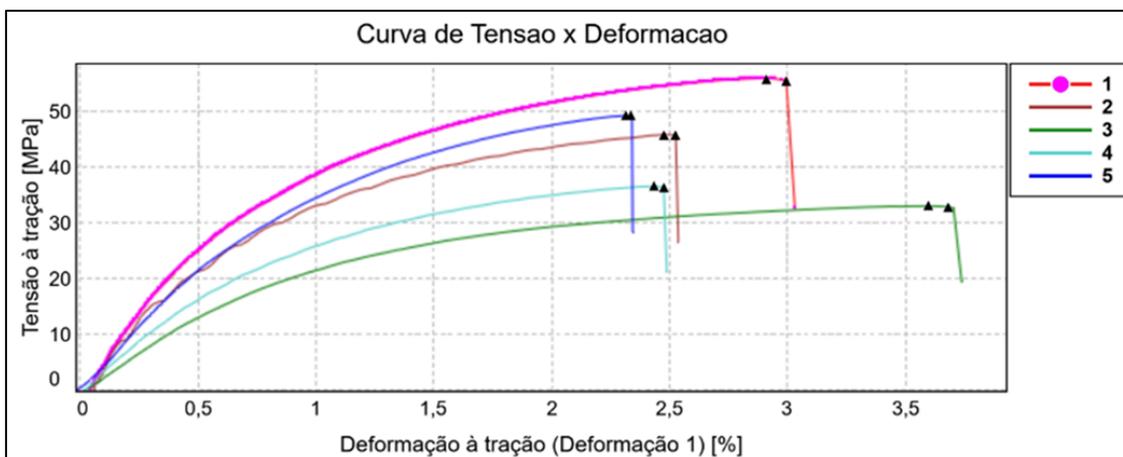
O menor comprimento crítico calculado foi de 550  $\mu\text{m}$ , sendo que somente 3,4% das fibras têm comprimento maior ou igual a este valor. Adicionalmente, ao se cruzar o comprimento médio das fibras, de 220  $\mu\text{m}$ , com o resultado da distribuição do comprimento crítico da fibra ( $L_c$ ), pode-se afirmar que a tensão é majoritariamente implicada na matriz, que não consegue transmitir toda a carga para as fibras devido a seu comprimento reduzido.

Uma correlação qualitativa entre resistência à fluência e comprimento de fibra foi reportada por Silverman, assim é possível concluir que o compósito tem espaço para melhoria de suas propriedades mecânicas. Para tal, é possível atingir através de um processamento que preserve o comprimento das fibras ou, do aumento do diâmetro médio das fibras.<sup>55</sup>

Embora o efeito das condições de processamento nas propriedades mecânicas de compósitos de matriz polimérica reforçados com fibra de vidro é pouco explorado na literatura, Chevali e Janowski reportaram melhora na resistência à fluência em compósitos de PP/FV ao utilizar métodos de processamento que preservavam o comprimento das fibras e possibilitavam o alinhamento das mesmas.<sup>56</sup>

#### 4.1.4. Experimento de tração

Os ensaios para determinação da resistência a tração foram realizados de forma a obter a resistência do material para emprego do valor obtido para a estimativa da vida útil frente à fadiga, discutida na Seção 4.3. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 22, abaixo.



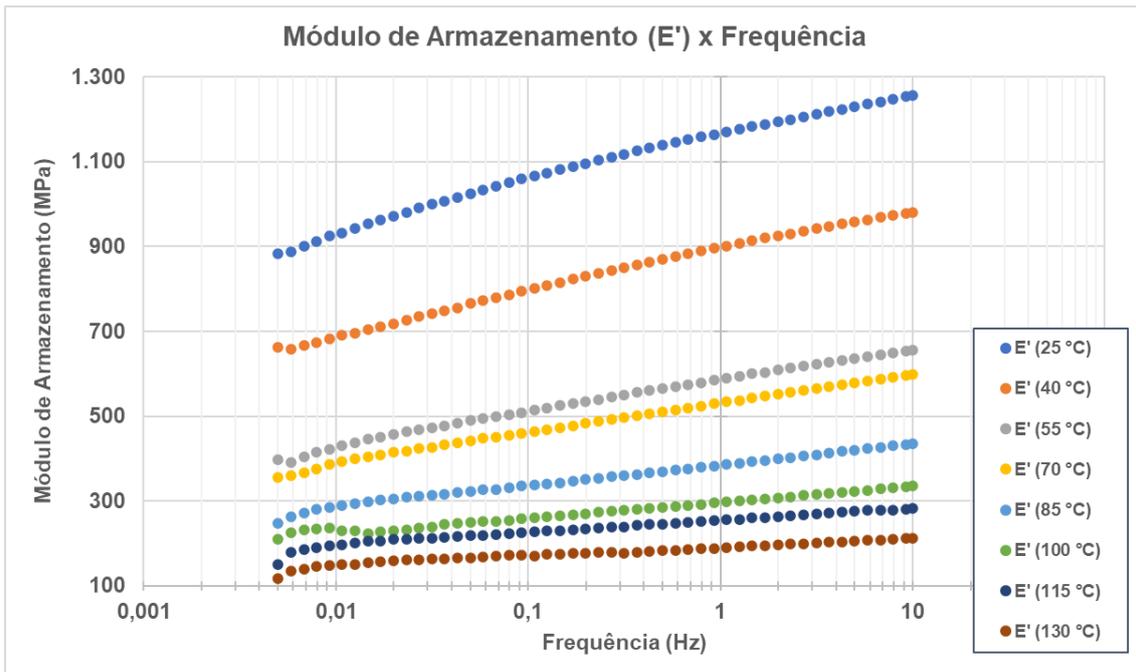
**Figura 22.** Curva de Tensão *versus* Deformação para o PP/FV no modo tração.

O máximo módulo de elasticidade observado é da ordem de 5 GPa (compatível com valores reportados, por exemplo, em CAMPUSplastics para compósitos PP com 30 a 40% de FV).<sup>57</sup> Os valores de tensão de ruptura, marcados pelos triângulos pretos, apresentaram significativa dispersão, obtendo-se o valor médio de 44 MPa com desvio padrão de 9 MPa. A origem dessa variabilidade não está clara, mas acredita-se que estão envolvidas com a produção dos corpos de prova e o ponto de onde foram retirados na amostra original.

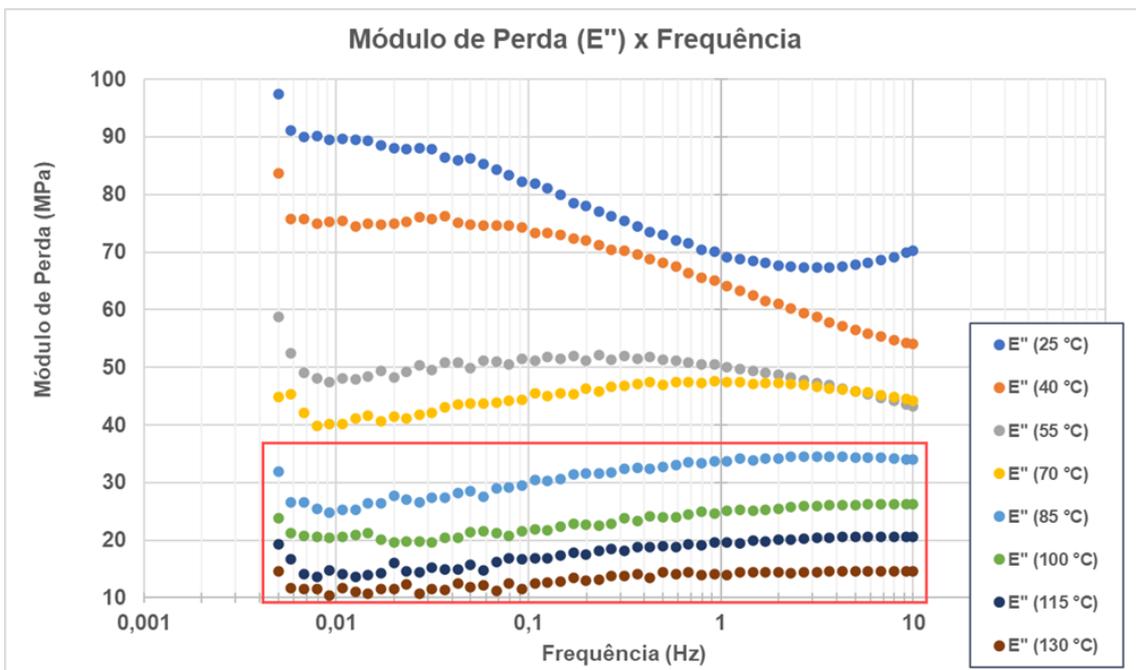
#### 4.1.5. Caracterização viscoelástica da matriz de PP puro

Foram realizadas varreduras de frequência em diferentes temperaturas para a matriz de PP puro utilizada na produção do compósito. Nas Figuras 23, 24 e 25 são apresentadas as evoluções das propriedades viscoelásticas do material em função da frequência.

A primeira tendência que se verifica é uma redução de  $E'$  e de  $E''$  conforme a temperatura do ensaio é elevada, indicando um decréscimo na resistência mecânica da resina, tipicamente esperado para o PP. A mesma tendência geral foi observada para o compósito, conforme será exposto na Seção 4.2.1.



**Figura 23.** Módulo de armazenamento ( $E'$ ) versus frequência em escala logarítmica para a resina (PP) em diferentes temperaturas.



**Figura 24.** Módulo de perda ( $E''$ ) versus frequência em escala logarítmica para a resina (PP) em diferentes temperaturas.

Além disso, é observado um aumento de  $E'$  com um aumento da frequência em todas as temperaturas testadas. Já para  $E''$ , a tendência geral de queda com o aumento da frequência somente foi observada em temperaturas abaixo

de 70 °C. Acima desta temperatura, possivelmente o material passa por alguma transição e estes segmentos moleculares são desfeitos, assim, observa-se um aumento de  $E''$  com o aumento de frequência, porém com um platô aparente entre 1 e 10 Hz.

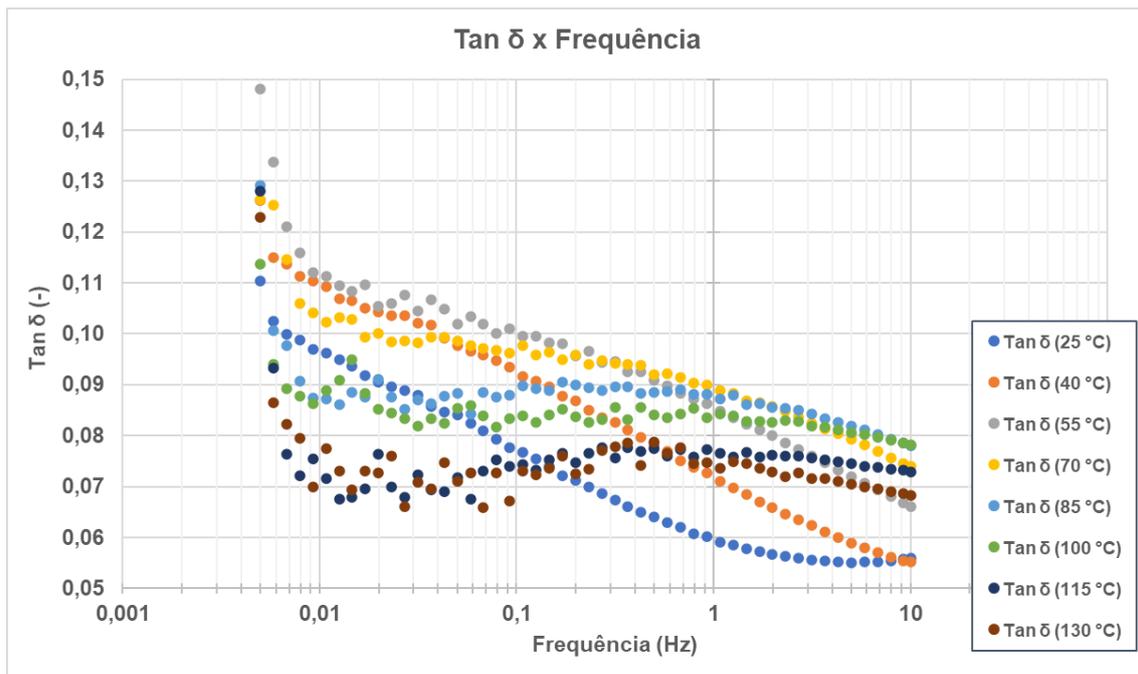
De maneira a comprovar a existência de uma transição nesta faixa de temperatura, experimentos adicionais de DMA com varredura de temperatura a uma frequência fixa precisam ser realizados.

Em relação a  $\tan \delta$ , percebe-se uma redução com o aumento da frequência, demonstrando que a componente elástica do módulo ( $E'$ ) aumenta quando comparada à componente viscosa ( $E''$ ). Assim, pode-se inferir que a resina se comporta de forma mais elástica com o aumento da frequência, significando que há uma perda na capacidade de dissipação da energia mecânica aplicada ao material.

Diferente do observado para  $E''$ , a tendência de redução de  $\tan \delta$  é vista para praticamente todas as temperaturas. Entretanto, para as temperaturas de 115 e 130 °C, valores mais próximos da fusão,  $\tan \delta$  parece oscilar em torno de um patamar, sem apresentar uma tendência definida.

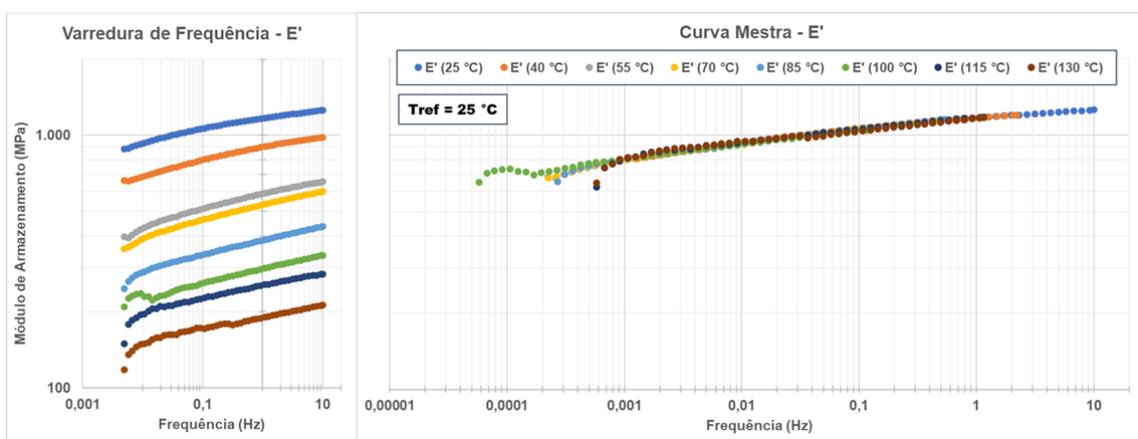
Ao se comparar os gráficos de evolução de  $E''$  com a frequência do compósito PP/FV (Figura 30) e do PP puro (Figura 24), percebe-se, para as temperaturas de 25 e 40 °C, a mesma inversão da tendência para frequências acima de 2 Hz. Da mesma forma que para o compósito, acima dos 50 °C essa inversão na tendência apresentada não foi observado para o intervalo de frequência testado. Quando se analisa a evolução de  $\tan \delta$  para o PP nas temperaturas de 25 e 40 °C (pontos azuis e laranja da Figura 25) percebe-se apenas que a tendência da evolução é alterada, não ocorrendo o aumento em  $\tan \delta$  como observado para o compósito (Figura 31).

A partir dos resultados, foi realizado o procedimento de aplicação do princípio de superposição tempo-temperatura (TTSP) e as curvas deslocadas de  $E'$  exibidas na Figura 26. A temperatura de referência escolhida foi a de 25 °C e os fatores de deslocamento empregados são mostrados na Figura A1, no apêndice. Uma vez que foram necessários deslocamentos horizontais e verticais para que houvesse uma sobreposição razoável, foi realizada uma verificação da aplicabilidade do TTSP para a matriz de PP.



**Figura 25.**  $Tan \delta$  versus frequência em escala logarítmica para a resina (PP) em diferentes temperaturas.

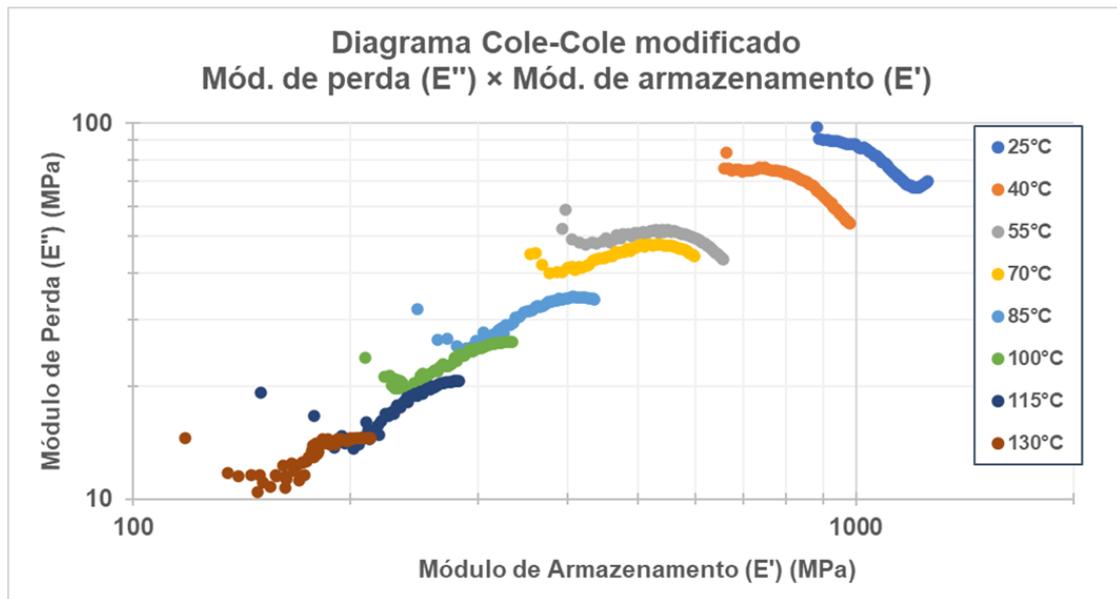
A necessidade da utilização de ajustes bidimensionais indica que o comportamento termo-reológico da matriz de PP é complexo, no qual os tempos de relaxação das diferentes cadeias poliméricas que compõem o material é diferente entre si. Este tipo de comportamento, geralmente associado a polímeros cristalinos e semicristalinos, já era indicado pelo teor de cristalinidade da matriz, medido através de TGA, conforme discutindo na Seção 3.2.2.



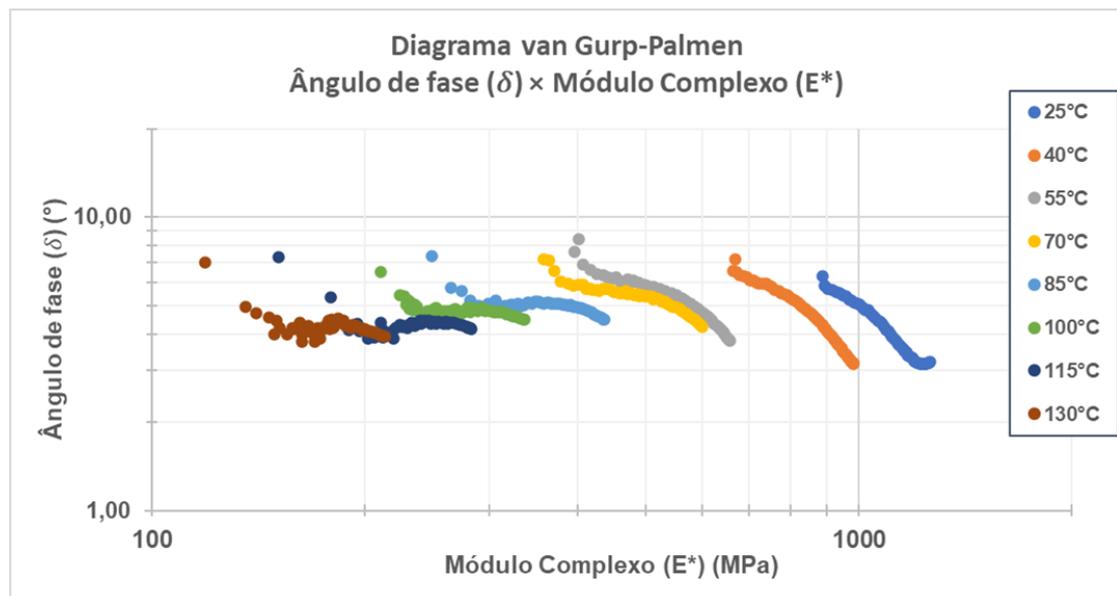
**Figura 26.** Curva-mestra para  $E'$  obtida utilizando deslocamento horizontal e vertical com temperatura de referência em 25 °C, conforme automatizado no software TRIOS®.

#### 4.1.6. Análise da aplicabilidade do TTSP para a matriz de PP

Uma vez que foram necessários ajustes verticais e horizontais para a formação da curva-mestra do PP puro, foi realizada a verificação da aplicabilidade do TTSP utilizando os diagramas Cole-Cole modificado e o de Van Gulp-Palmen. Os dados utilizados para a verificação foram os mesmos que foram usados para a construção das Figuras 23, 24 e 25.



**Figura 27.** Diagrama Cole-Cole modificado, com os módulos  $E''$  e  $E'$  em escala logarítmica.



**Figura 28.** Diagrama van Gulp-Palmen, com os ângulos de fase ( $\delta$ ) e módulo  $E'$  em escala logarítmica.

É possível perceber nas Figuras 27 e 28, Cole-Cole e Van Gurp-Palmen, respectivamente, que as curvas formadas não se sobrepõem de maneira suave, indicando que, em uma eventual aplicação do TTSP, somente o deslocamento horizontal não seria suficiente, sendo necessário um deslocamento vertical, corroborando o comportamento observado na curva-mestra gerada na Figura 26.

Desta forma, a aplicação do TTSP para o PP é indicada com a ressalva de que o material é termo-reologicamente complexo e os efeitos da temperatura devem ser levados em conta.

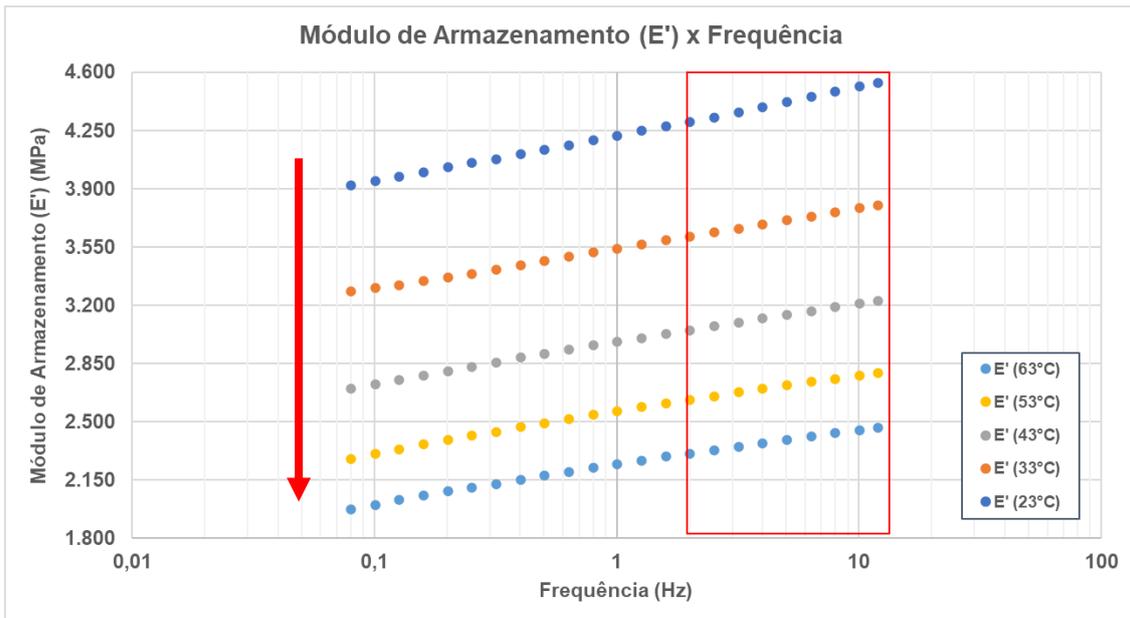
Diante do exposto nas seções que compõem o conjunto de análises preliminares, foi possível determinar a janela de operação das análises posteriores bem como alguns parâmetros experimentais usados para os ensaios de fluência e fadiga que servirão de base para a determinação da vida útil do PP/FV.

## **4.2. Comportamento do PP/FV relativo à fluência**

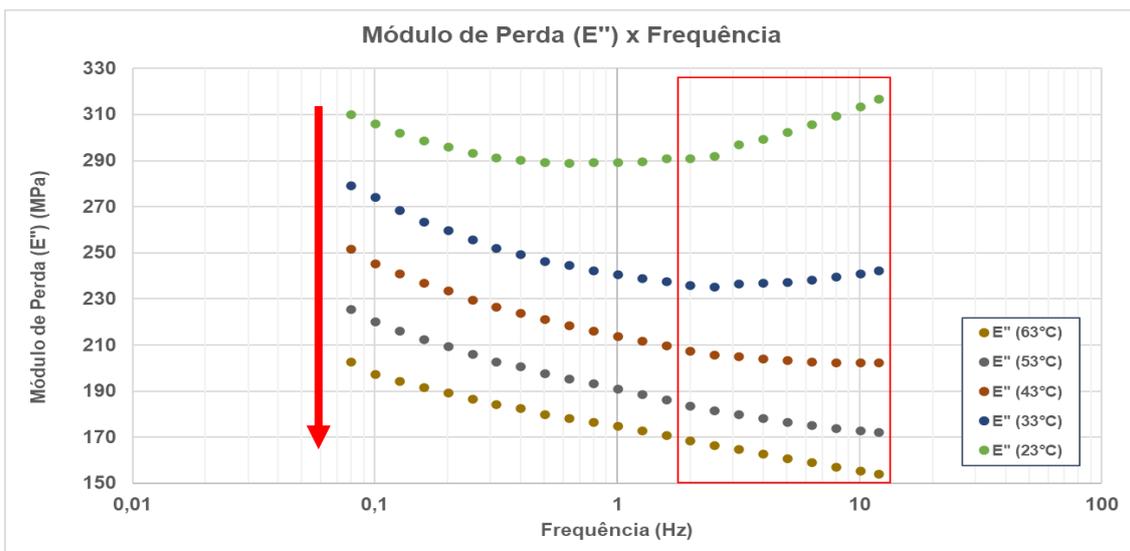
Seguindo a metodologia utilizada por Tajvidi *et al.*, que realizaram a estimativa do comportamento da fluência para longos prazos através de ensaios de curto prazo em compósitos com matriz semicristalina de PEAD reforçado com fibra natural de kenaf, foram realizados ensaios de caracterização viscoelástica e de fluência.<sup>11</sup>

### *4.2.1. Varredura de frequência do PP/FV*

As propriedades viscoelásticas medidas,  $E'$ ,  $E''$  e  $\tan \delta$ , são apresentadas, respectivamente, nas Figuras 29, 30 e 31. Analisando os gráficos, é observada uma redução nos módulos de armazenamento ( $E'$ ) e perda ( $E''$ ) conforme a temperatura do ensaio aumenta, indicado por uma seta vermelha nas Figuras 29 e 30. Este comportamento demonstra que a resistência mecânica do material diminui com o aumento da temperatura dentro do intervalo testado, condizente com o comportamento esperado para a matriz de PP e verificado em diferentes trabalhos.<sup>8,19,30</sup>



**Figura 29.** Módulo de Armazenamento ( $E'$ ) versus frequência em escala logarítmica para o compósito PP/FV em diferentes temperaturas.

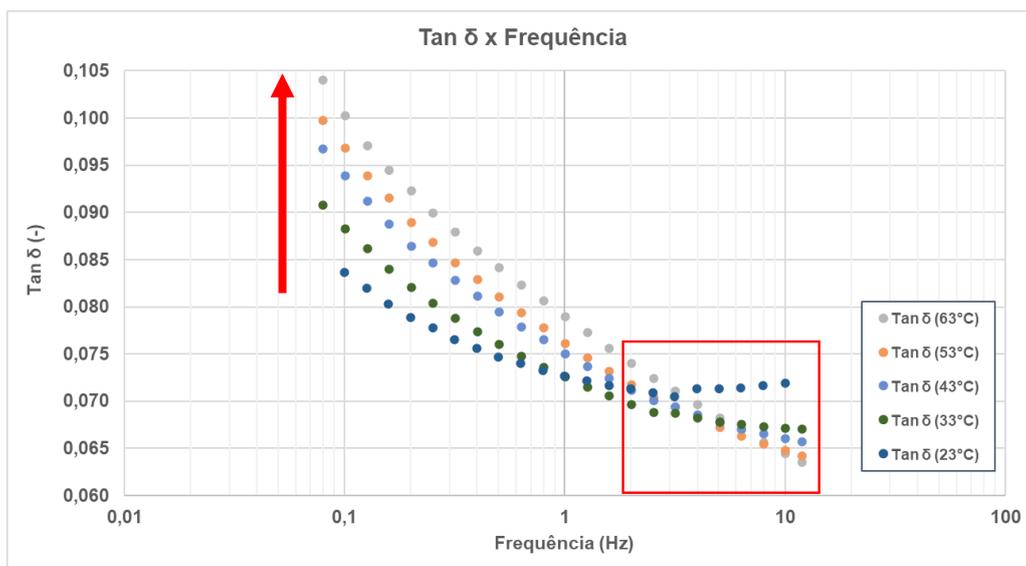


**Figura 30.** Módulo de Perda ( $E''$ ) versus frequência em escala logarítmica para o compósito PP/FV em diferentes temperaturas.

De forma geral, outra tendência observada é a de que  $E'$  aumenta com o aumento da frequência, enquanto a tendência oposta é observada para  $E''$ . Este comportamento também pode ser observado através da redução em  $\tan \delta$  com o aumento da frequência, indicando que há um aumento no caráter elástico do módulo com o aumento da frequência. Ou seja, o compósito tem maior capacidade de retornar a energia mecânica aplicada de forma elástica conforme a frequência de aplicação da tensão aumenta.

Na Figura 30, observa-se inicialmente uma tendência geral de redução no  $E''$  conforme a frequência aumenta. Entretanto, verifica-se uma inversão nesta tendência, sendo esta tanto mais acentuada e antecipada quanto menor é a temperatura de ensaio, conforme pode ser observado nas curvas relativas às temperaturas de 23, 33 e 43 °C. Para as temperaturas de 53 e 63 °C a citada inversão não pôde ser identificada de maneira clara no intervalo de frequências utilizado. Este aumento do módulo de perda precedido por uma redução no mesmo também é reportado por diferentes trabalhos para compósitos de PP reforçado com fibra de vidro e também com diferentes cargas, tais como, grafite e fibras naturais.<sup>58-60</sup>

Já para o fator de dissipação mecânica,  $\tan \delta$ , é observado aumento com a temperatura, indicando uma redução maior em  $E'$  quando comparada à redução observada em  $E''$ , uma vez que  $\tan \delta$  é dada pela razão  $E''/E'$ . Esta tendência é indicada através de uma flecha vermelha na Figura 31.



**Figura 31.**  $\tan \delta$  versus frequência em escala logarítmica para o compósito PP/FV em diferentes temperaturas.

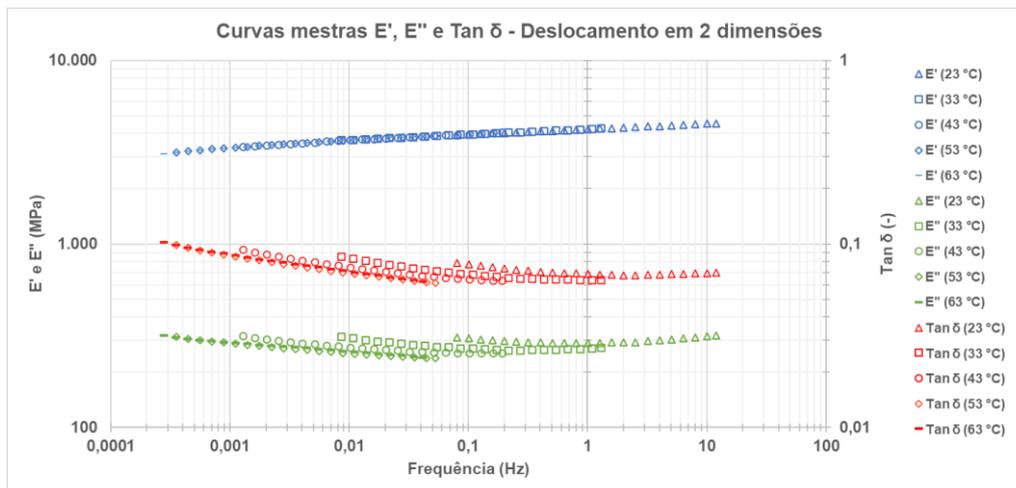
Analisando o gráfico de  $\tan \delta$ , observa-se de uma forma geral uma diminuição da variável com o aumento da frequência. Este comportamento indica que quanto maior a frequência, maior o caráter elástico do módulo complexo ( $E^*$ ). A inversão na tendência de redução de  $E''$  com o aumento de frequência é refletida na variação de  $\tan \delta$ , conforme realçado no retângulo vermelho na Figura 31.

Em resumo, a análise das figuras acima permite concluir que existem duas regiões de frequência no qual o PP/FV se comporta de maneira diferente em relação à temperatura. Uma delas é a de baixa frequência, até 2 Hz, na qual quanto menor for a temperatura, menor será o valor de  $\tan \delta$  e, conseqüentemente, maior será o caráter elástico do módulo. Já a segunda, que ocorre em frequências acima de 2 Hz, na qual quanto menor a temperatura, maior é o valor de  $\tan \delta$  e, conseqüentemente, menor será o caráter elástico do módulo.

A redução de  $\tan \delta$  com o aumento da frequência, apresentada de forma geral, demonstra que, da mesma forma que o observado para a matriz de PP, a componente elástica do módulo ( $E'$ ) aumenta quando comparada à componente viscosa ( $E''$ ). Desta forma, pode-se concluir que a resina se comporta de forma mais elástica com o aumento da frequência, significando que há uma perda na capacidade de dissipação da energia mecânica aplicada ao material conforme a frequência de oscilação da tensão aumenta.

Após a realização dos ensaios, gerou-se uma curva-mestra a partir dos dados obtidos nas diferentes temperaturas para cada variável,  $E'$ ,  $E''$  e  $\tan \delta$ , na Figura 32. A temperatura de referência utilizada para o ajuste de  $E'$  foi de 23 °C, sendo empregados deslocamentos verticais e horizontais dos dados obtidos para as demais temperaturas. Os fatores de deslocamento obtidos para  $E'$  foram aplicados para as demais variáveis,  $E''$  e  $\tan \delta$ , respectivamente, sendo exibidos na Figura A2, no apêndice.

Analisando a curva mestra gerada na Figura 32, pode-se verificar que os mesmos fatores de deslocamento utilizados para  $E'$ , curva em azul, produziram sobreposições razoáveis para  $E''$ , em verde, e para  $\tan \delta$ , em vermelho. Uma vez que foi necessário um ajuste bidimensional, pode-se inferir que o compósito tem um comportamento termo-reológico complexo, ou seja, que os tempos de relaxação das cadeias que compõem a matriz não são iguais entre si. Assim, a utilização dos fatores de deslocamento obtidos nesta etapa para extrapolação dos dados a fim de estimar o comportamento do material a longo prazo inspira cautela, requerendo verificações adicionais.

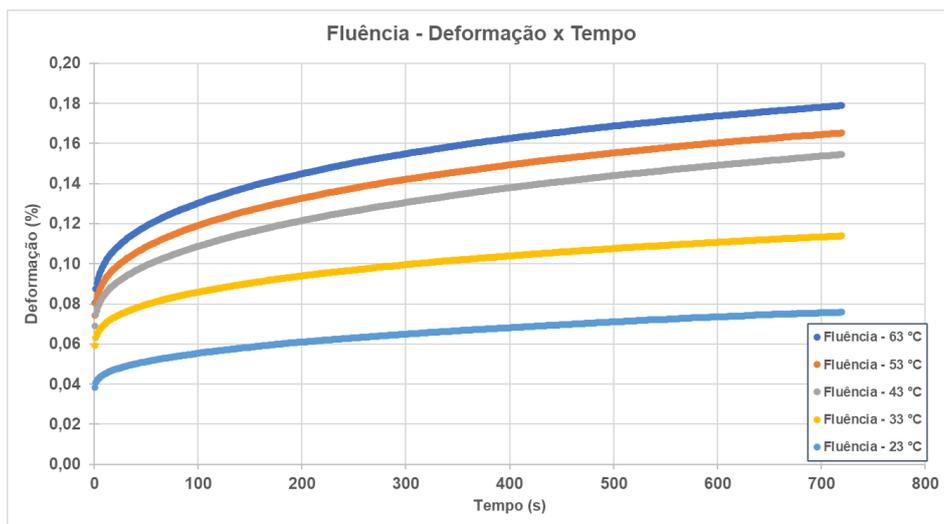


**Figura 32.** Curvas-mestras obtidas para  $E'$ ,  $E''$  e  $\tan \delta$  a 23 °C com deslocamentos horizontal e vertical dos dados obtidos nas outras temperaturas. O procedimento prioriza a continuidade/ajuste em  $E'$ .

Entretanto, uma vez que as três variáveis se sobrepuseram de forma razoável com a aplicação dos mesmos fatores de deslocamento, entende-se que a aplicação do TTSP para estimar o comportamento de outras propriedades do material, tal como dados de fluência, é aceitável na janela de operação proposta. A verificação da possibilidade da utilização do TTSP para um compósito de polímero semicristalino é condizente com o obtido por Tajvidi *et al.*, que fizeram a utilização para um compósito com matriz de PEAD e também de Chandekar *et al.*, que estudaram diferentes compósitos de matriz de PP reforçados com fibras naturais. <sup>11,61</sup>

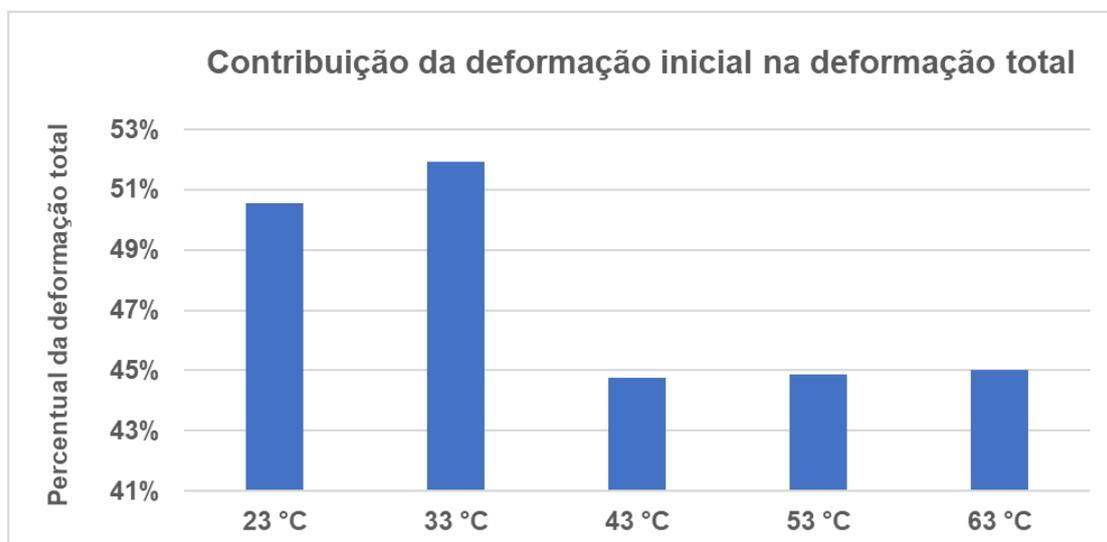
#### 4.2.2. Experimentos de fluência de curto prazo

Na Figura 33 são exibidos os resultados de deformação *versus* o tempo do experimento de fluência de curto prazo, realizado durante 12 minutos. Pode-se perceber que as curvas partem de um patamar de deformação inicial, definida como sendo o primeiro ponto de deformação medido após a aplicação da tensão de flexão de 2 MPa. Percebe-se que, quanto maior a temperatura, maior a deformação inicial medida, indicando que a resistência à deformação inicial é inversamente proporcional à temperatura, corroborando resultados identificados nos ensaios de varredura de frequência discutidos anteriormente.



**Figura 33.** Deformação medida ao longo do tempo no ensaio de fluência à flexão para diferentes temperaturas.

A evolução da deformação em função do tempo é o efeito de fluência propriamente dito e, ao somar-se à deformação inicial, compõe a deformação total medida. Uma tendência geral, que pode ser visualizada na Figura 34, é a de que quanto maior a temperatura, menor foi a contribuição da deformação inicial na deformação total para o mesmo tempo, implicando uma maior relevância do efeito de fluência com o aumento da temperatura.

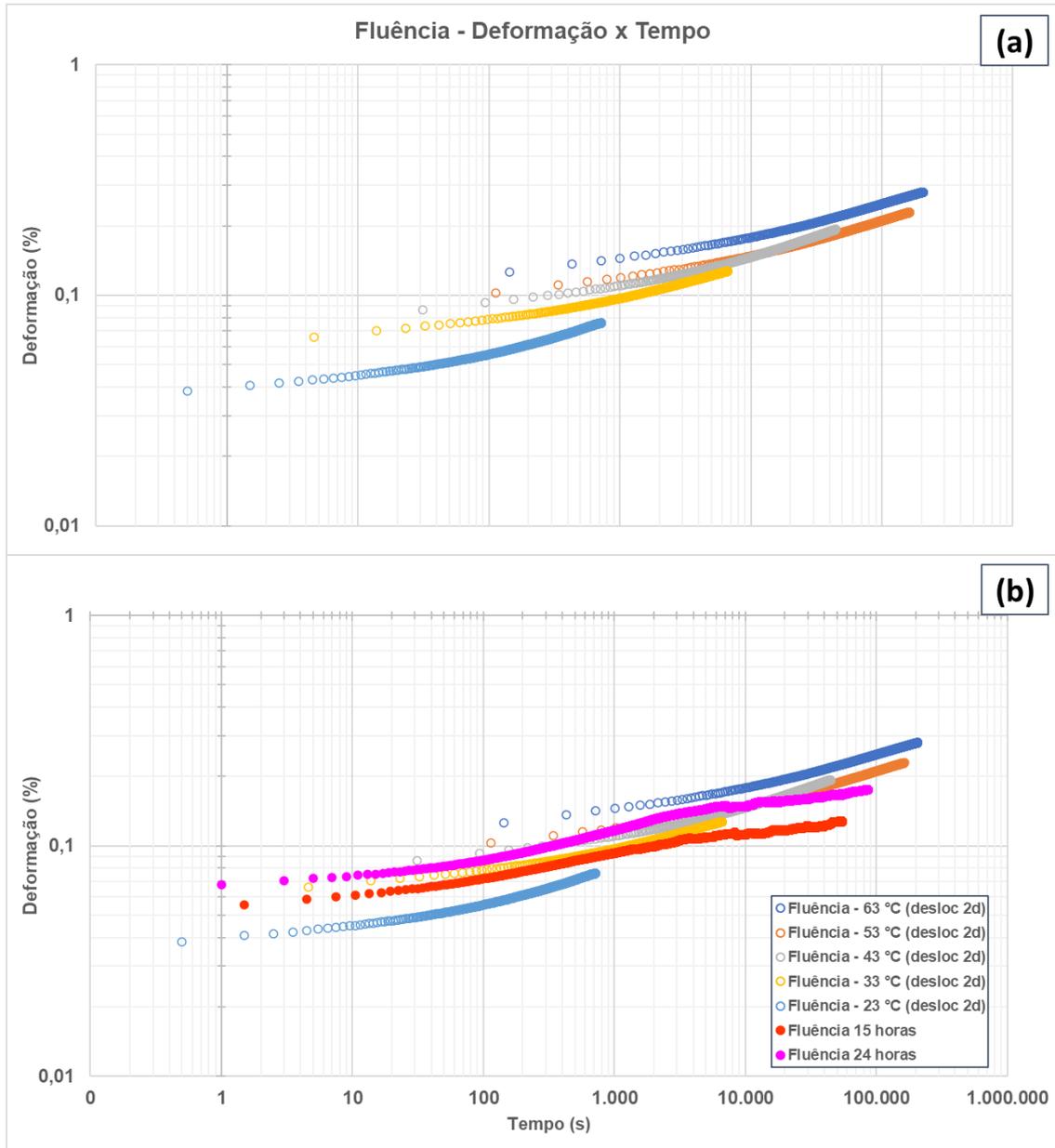


**Figura 34.** Percentual da deformação total causada pela deformação inicial em cada temperatura de ensaio.

Os dados correspondentes aos da Figura 33 em escala logarítmica podem ser consultados na Figura A3, no apêndice. O resultado da aplicação dos fatores

de deslocamento que produziram as curvas-mestras da Figura 32 aos dados de fluência de curto prazo é apresentado na Figura 35 (a).

Para verificar a aplicabilidade da curva-mestra de fluência, duas medições adicionais foram realizadas, por 15 e 24 horas, na temperatura de 23 °C. Os resultados estão superpostos à curva-mestra na Figura 35 (b).



**Figura 35. (a)** Curva-mestra obtida para a fluência a 23 °C aplicando os fatores de deslocamento usados na Figura 32 aos dados da Figura 33 e **(b)** Sobreposição dos dados de fluência de 15 e 24 horas à curva-mestra obtida com dados de 12 min.

Ao se analisar a Figura 35 (b) percebe-se uma dispersão significativa entre as três curvas a 23 °C (curva-mestra, 15 h e 24 h, respectivamente) e, com este conjunto de dados disponíveis, não foi possível atribuir a causa dessa dispersão, embora devam ser levados em conta fatores relacionados à extração dos corpos de prova da amostra e também a anisotropia do material.

De forma geral, a curva-mestra obtida a partir dos dados de 12 min reproduz a tendência observada nos ensaios de 15 e 24 horas. Assim, entende-se que a aplicação do TTSP foi válida, uma vez que os dados extrapolados corresponderam aos dados medidos. Porém, a partir de 3.000 s (50 min), a taxa de aumento da deformação é menor para as medições de 15 e 24 h do que o verificado na curva-mestra.

Nesse sentido, a curva-mestra obtida a partir dos ensaios rápidos pode ser uma maneira de estimar um valor conservador ou superior para a deformação de fluência. Isto é, sabendo-se que em realidade a fluência real será menor que o valor indicado pela curva-mestra. Tajvidi *et al.* chegaram à conclusão similar para o compósito de PEAD reforçado com fibras de *kenaf*, onde observaram que os valores obtidos pela extrapolação dos dados de curto prazo superestimavam os valores medidos em experimentos em prazos maiores.<sup>11</sup>

Desta forma, através de experimentos de DMA com varredura de frequências em cinco diferentes temperaturas juntamente com os ensaios de fluência de 12 min, foi possível estimar a fluência até 55 horas, cerca de 200.000 segundos, a 23 °C via aplicação do princípio de superposição tempo-temperatura (TTSP).

Para a estimativa do comportamento de fluência em tempos mais longos, os ensaios de curto prazo poderiam ser estendidos para tempos maiores do que 12 min, ao mesmo tempo que temperaturas mais altas também poderiam ser aplicadas. Ambas as estratégias poderiam ser combinadas ou utilizadas individualmente, porém, a estratégia do aumento de temperatura é limitada a valores suficientemente abaixo da temperatura de 153 °C, a temperatura de fusão do compósito, indicada pela análise de DSC na Seção 4.1.1.

Ainda seguindo a metodologia de Tajvidi *et al.*, o modelo de lei de potência, descrito através da Equação (8), replicada abaixo, é utilizado para a obtenção dos parâmetros.

$$\varepsilon_c(t) = a \sigma^n t^m$$

Entretanto, como a utilização direta da Equação (8) resultaria em um ajuste não linear, primeiramente buscou-se a linearização empregando logaritmos de base 10 de modo a obter uma equação no formato  $Y = A + B \cdot X$ . Desta forma, obteve-se:

$$\log \varepsilon_c(t) = \log a + n \log \sigma + m \log t \quad (15)$$

Onde:

$$\begin{aligned} Y &= \log \varepsilon_c(t) \\ X &= \log t \\ A &= \log a + n \log \sigma \\ B &= m \end{aligned}$$

A tensão aplicada foi de 2 MPa, logo  $\sigma = 2 \text{ MPa}$  e os demais termos foram obtidos utilizando o método dos mínimos quadrados. Os valores dos parâmetros foram obtidos através do ajuste através do *software LabPlot*<sup>62</sup> e são exibidos na Tabela 1.

**Tabela 1.** Parâmetros obtidos a partir do ajuste da Equação (15) aos dados de fluência de 24 horas.

Termo	Valor
$A = \log a + n \log \sigma$	$- 1,1502 \pm 3,6 \times 10^{-4}$
$B = m$	$0,0795 \pm 7,9 \times 10^{-5}$

Por fim, também foi utilizado também o modelo proposto por Findley,<sup>10</sup> tal como descrito na Equação (9), replicada abaixo, para a estimativa de parâmetros:

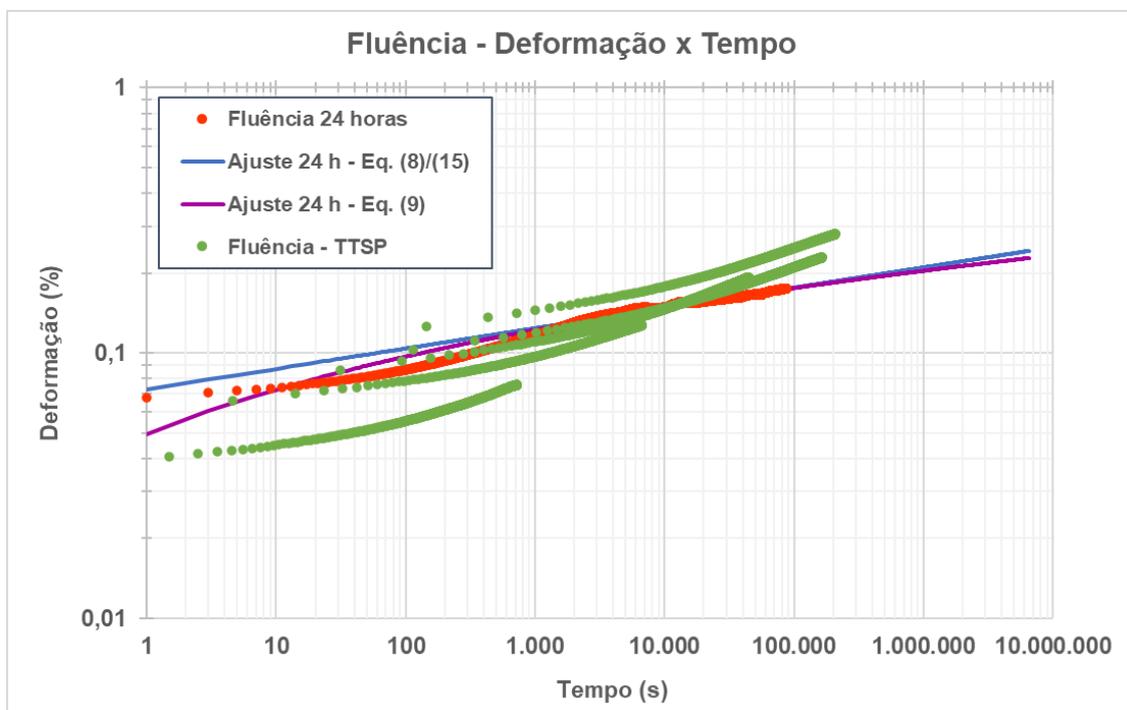
$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 + \varepsilon^+ t^n$$

No caso da Equação (9), a linearização não é possível e, ao se utilizar métodos não lineares para o ajuste dos termos, não foi obtida robustez suficiente, isto é, os valores apresentaram incerteza da mesma ordem de grandeza dos parâmetros estimados. Da mesma maneira que para o ajuste dos parâmetros da Equação (15), foi utilizado o *software Labplot*.<sup>62</sup>

Desta forma, a curva obtida com os parâmetros da Equação (9) ajustados aos dados de 24 horas é exibida apenas para fins de comparação ilustrativa e não deve ser levada em conta para conclusões quantitativas.

Cabe mencionar que não foi realizado ajuste de parâmetros com os dados gerados pela curva-mestra uma vez que não houve uma perfeita sobreposição entre as mesmas, inviabilizando o uso para que fosse feito o ajuste de parâmetros das Equações (8) e (9). Entretanto, a mesma também será apresentada para fins de comparação entre os métodos de TTSP e modelagem com as Equações (8) e (9). Como melhoria da qualidade dos dados da curva-mestra, sugere-se um estudo mais aprofundado das varreduras de frequência utilizados para a obtenção dos fatores de deslocamento.

A Figura 36 mostra os dados da curva-mestra, os dados experimentais de 24 horas bem como as extrapolações obtidas pelas Equações (8)/(15) e (9).



**Figura 36.** Dados de fluência obtidos a 23 °C por 24 h e pela curva-mestra e ajuste da Equação (8)/(15) e Equação (9) aos dados de 24 h.

De uma forma geral, os modelos propostos pelas Equações (8)/(15) e (9) capturam a tendência da deformação ao longo do tempo tanto para os dados de 24 horas quanto para os dados da curva-mestra, expostos na Figura 36. Contudo, ambos os modelos apresentam dificuldade em replicar os dados dos instantes iniciais do experimento de fluência, especificamente nos períodos menores que 1.000 segundos (16 minutos, aproximadamente). Pode-se perceber que na região de tempo supracitada o modelo proposto pela Equação (9) descreveria

melhor o comportamento observado do que o da Equação (8)/(15). Entretanto, deve ser levado em consideração que há grande incerteza no ajuste obtido pela Equação (9).

Na Figura 36, é feita uma comparação qualitativa dos ajustes oriundos de cada conjunto de dados. Assim como observado na Figura 35, para longos períodos, a deformação de fluência estimada utilizando o TTSP, através de uma construção a partir de vários ensaios curtos, é maior que a deformação observada em um único ensaio mais longo. Nesse sentido, pode-se afirmar que a aplicação do TTSP produz uma estimativa superior da deformação, isto é, mais conservadora no estágio primário quando comparada aos modelos das Equações (8)/(15) e (9).

Para julgar a capacidade dos modelos de indicar quantitativamente a deformação extrapolada no tempo, caberia quantificar a dispersão estatística no comportamento de fluência e considerar essa dispersão no ajuste matemático. Isto pode ser atingido através da realização de experimentos dedicados para este fim, ou através da realização de em duplicatas ou triplicatas.

Os parâmetros apresentados na Tabela 1 foram obtidos para o conjunto de condições de tensão de 2 MPa e temperatura de 23 °C. Embora o presente trabalho limitou-se a avaliar um determinado conjunto de condições, se faz necessária a obtenção de parâmetros para um maior conjunto de condições para uma aplicação mais ampla do modelo. Uma vez que o ajuste dos parâmetros é computacionalmente simples para o caso da Equação (8)/(15), mais experimentos são necessários

### **4.3. Fadiga à flexão**

Ensaio de fadiga foram realizados empregando um controle de deslocamento aplicado entre 175 e 250  $\mu\text{m}$ , resultando em tensões iniciais na ordem de 8,5 a 14,6 MPa. Para cada ensaio, foram realizados 1.000.000 de ciclos a uma frequência de 4 Hz na temperatura de 23 °C.

Xiao descreve o aquecimento observado durante ensaios de fadiga em compósitos de matrizes termoplásticas e sua correlação com uma redução na resistência do material e na vida útil de fadiga.<sup>63</sup> Nos experimentos reportados, a temperatura do ambiente no qual o corpo de prova era ensaiado não era controlada e foi verificado que mesmo em baixas frequências, da ordem de 1 Hz, já

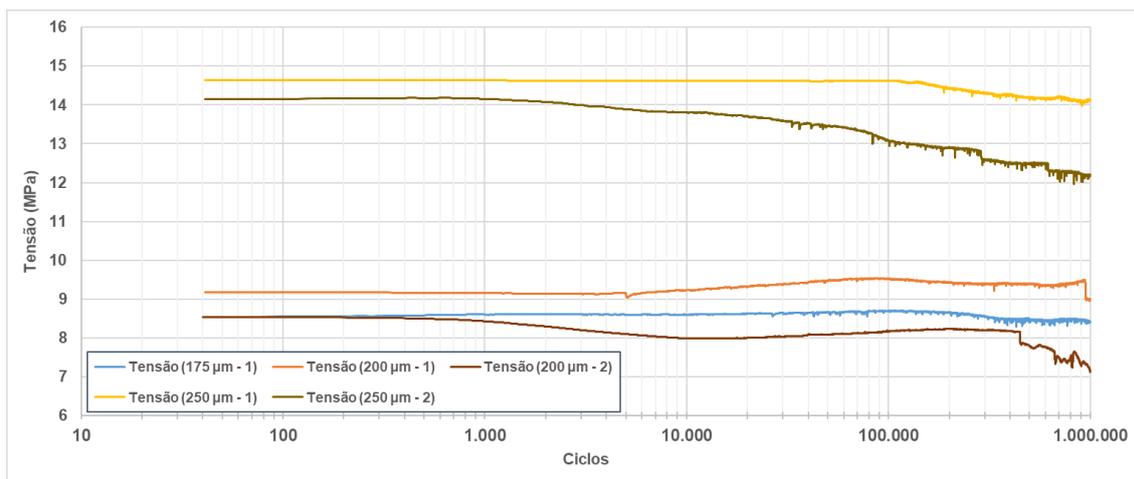
era observado aumento de temperatura. Portanto, no presente trabalho, foi utilizada a frequência de 4 Hz associada à climatização da câmara do DMA para eliminar este efeito.

Além disso, o fornecedor do compósito indica que o mesmo apresenta resistência a um número elevado de ciclos, na casa das dezenas de milhões, até que ocorra uma falha terminal. Desta forma, a realização de experimentos até a ruptura do material se torna inviável, uma vez que a frequência de trabalho é limitada a 4 Hz. Assim, o objetivo foi realizar ensaios abreviados, buscando detectar o acúmulo de dano através do seu reflexo nas propriedades viscoelásticas do material.

Deste modo, a utilização do DMA possibilitou o acompanhamento da evolução não somente da força aplicada e, por consequência, tensão necessária para aplicar a deformação nominal a cada ciclo, mas também das propriedades viscoelásticas tais como os módulos de armazenamento e de perda,  $E'$  e  $E''$ , e do fator de dissipação de energia,  $\tan \delta$ .

Na Figura 37 é apresentada a evolução da tensão requerida para cada deformação. Nota-se, especialmente para os ensaios cujo deslocamento foi de 250  $\mu\text{m}$ , que houve redução da tensão ao longo dos testes, o que é compatível com o acúmulo de danos nos corpos de prova. Tal comportamento também pôde ser visualizado nas Figuras 38 e 39 através da diminuição tanto em  $E'$  como em  $E''$ . Contudo, os dados não sugerem um “comportamento universal” aplicável a todos os deslocamentos uma vez que para o ensaio de 175  $\mu\text{m}$  praticamente não foi observada mudança na tensão requerida ao longo do experimento, indicando que cada ciclo “danificava” o material em menor proporção.

De forma geral, nota-se que há dois níveis requeridos de tensão inicial na Figura 37. O patamar em torno de 14 MPa, que foi requerido para realizar uma deformação de 250  $\mu\text{m}$ , e o patamar entre 8,5 e 9,0 MPa, requerido para as deformações de 175 e 200  $\mu\text{m}$ . Pode-se dizer que este é o comportamento esperado do material, uma vez que mesmo dentro do patamar mais baixo de tensão é possível visualizar uma correlação entre tensão inicial requerida e a deformação alcançada.



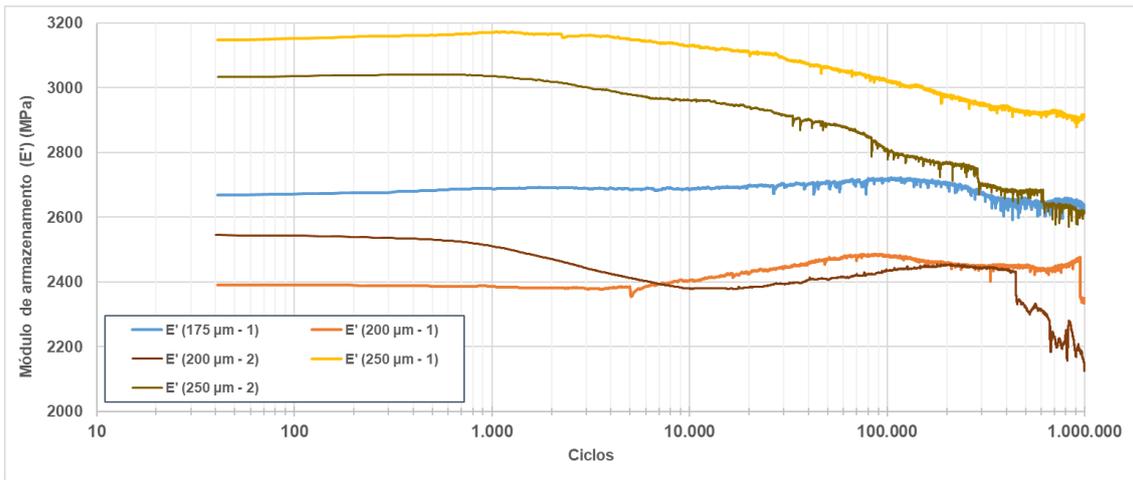
**Figura 37.** Tensão aplicada para causar a deformação nominal *versus* número de ciclos em escala logarítmica para o compósito.

Já as variações bruscas na tensão, observadas na faixa de 300.000 ciclos principalmente para a segunda amostra de 200  $\mu\text{m}$ , por exemplo, ocorreram por ocasião da sucessão de dois programas de ensaio. Devido ao grande número de dados adquiridos nos experimentos de 1.000.000 ciclos, a varredura foi dividida em programas menores, de modo a não sobrecarregar o sistema de aquisição de dados. Entretanto, essas discontinuidades não foram observadas em todos os experimentos e, mesmo com os degraus observados, as tendências do comportamento ao longo do ensaio se mantiveram.

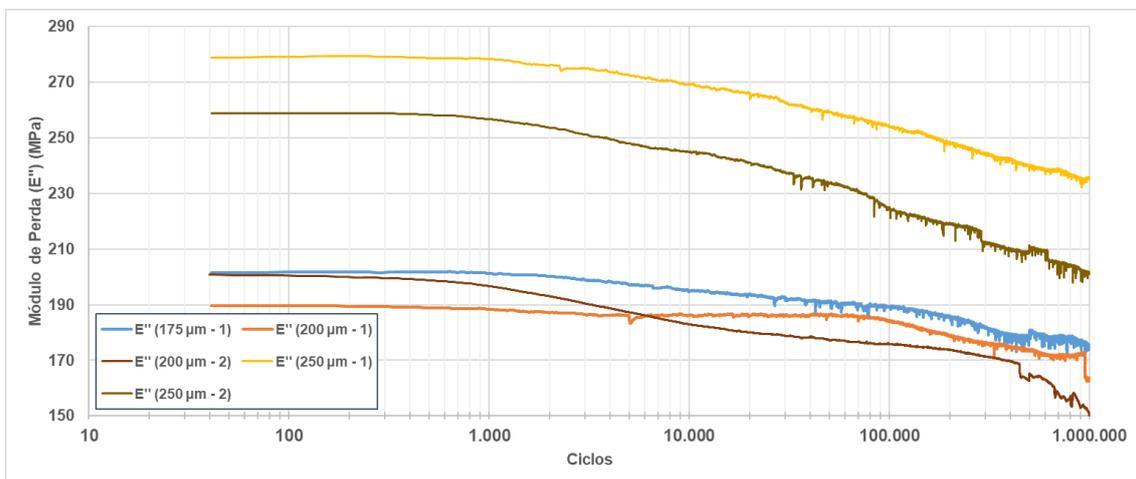
Por exemplo, as amostras com deslocamento de 225  $\mu\text{m}$  apresentaram grandes variações na tensão requerida, inviabilizando a utilização dos dados para verificação das tendências. Sobretudo, sabe-se que ensaios adicionais para confirmação do comportamento observado pelas outras amostras podem ser realizados.

As Figuras 38, 39 e 40 apresentam os dados obtidos para  $E'$ ,  $E''$  e  $\tan \delta$  ao longo dos ensaios de fadiga. As discontinuidades observadas na Figura 37 também se refletem nas variáveis viscoelásticas, uma vez que elas são dependentes da tensão aplicada ao material.

Para as amostras com deslocamento de 250  $\mu\text{m}$ , é verificada redução progressiva nas três variáveis. A redução que ocorre simultaneamente em  $E'$  e  $E''$  se deve ao fato de que é necessária uma menor força para provocar a deformação estipulada, sendo tal comportamento um reflexo da redução da tensão observada na Figura 37.



**Figura 38.** Módulo de armazenamento ( $E'$ ) versus número de ciclos em escala logarítmica para o compósito em diferentes níveis de deformação.



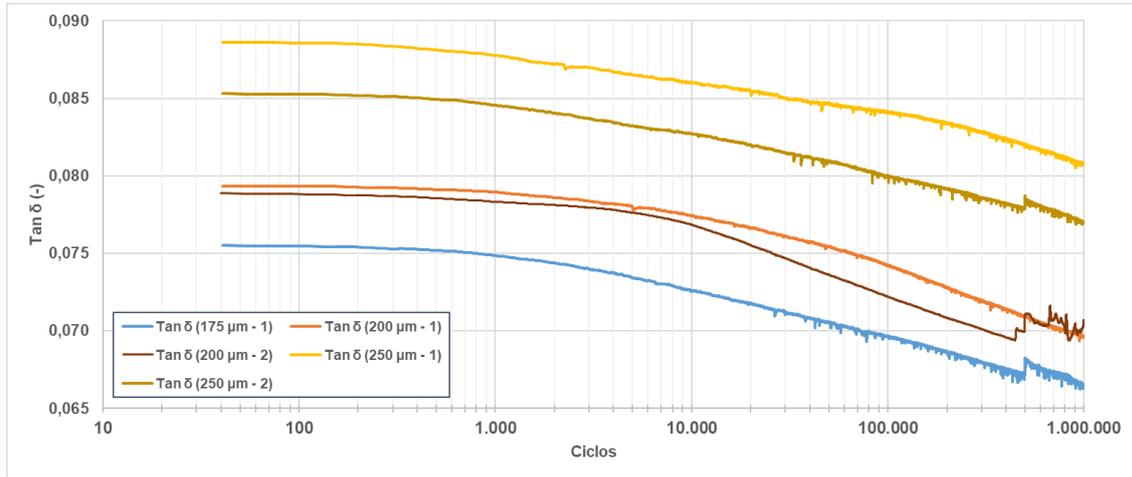
**Figura 39.** Módulo de perda ( $E''$ ) versus número de ciclos em escala logarítmica para o compósito em diferentes níveis de deformação.

Já na Figura 40, é possível visualizar uma redução em  $\tan \delta$ , demonstrando que o módulo de perda ( $E''$ ) decresce de forma proporcionalmente mais rápida que o módulo de armazenamento ( $E'$ ), indicando um aumento no caráter elástico do módulo complexo ( $E^*$ ).

Na Figura 40 é possível observar que, para todos os casos, a maior parte da redução em  $\tan \delta$  ocorreu antes dos 100.000 ciclos. Após esse período até foi observada queda em  $\tan \delta$ , mas ela ocorreu a taxas decrescentes.

A amostra com 175  $\mu\text{m}$  de deslocamento praticamente não teve alteração na tensão aplicada ao longo do experimento. Entretanto, tanto  $E'$  como  $E''$  apresentaram redução significativa ao longo do experimento, o que indica que

mesmo que a tensão tenha se mantido constante, o material estava, de certa forma, sendo danificado. Adicionalmente, da mesma forma que para os demais experimentos,  $\tan \delta$  apresentou tendência de redução ao longo do experimento, indicando que o material perde seu caráter viscoso em detrimento do elástico.



**Figura 40.**  $\tan \delta$  versus número de ciclos em escala logarítmica para o compósito em diferentes níveis de deformação.

Para a estimativa da vida útil do compósito, foi utilizado o conceito do Módulo de Fadiga ( $F$ ) proposto por Hwang e Han.<sup>12</sup> Em especial, o emprego da Equação (13), replicada abaixo, que fornece o número de ciclos até a falha:

$$N = \left[ \frac{F_0}{A} \left( 1 - \frac{\sigma_a}{\sigma_u} \right) \right]^{\frac{1}{c}}$$

O valor da resistência máxima,  $\sigma_u$ , foi obtido através do experimento de tração apresentado na Seção 4.1.4, apresentando o valor de 44 MPa e desvio padrão de 9 MPa. Uma vez que o PP e seus compósitos dificilmente falham de forma catastrófica durante ensaios de flexão, o modo de tração foi utilizado para que fosse possível a determinação da tensão de flexão necessária para o rompimento do compósito.<sup>64</sup>

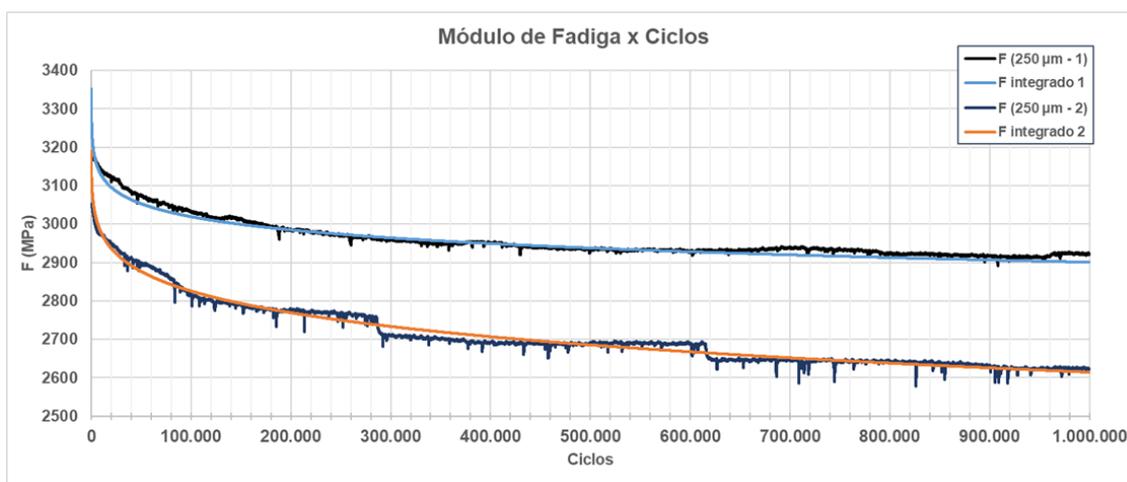
Uma vez que os dados obtidos nos ensaios de fadiga com deslocamento de 250  $\mu\text{m}$  com ambas as amostras mostraram reprodutibilidade, optou-se por utilizá-los, de forma individual, como base para a determinação do módulo de fadiga e estimar o número de ciclos até a falha. Para tal, o valor da tensão média registrada ao longo de cada experimento foi utilizado como valor de  $\sigma_a$  na Equação (13).

A Figura 41 mostra a evolução do módulo de fadiga,  $F$ , calculado para cada ciclo obtidas nos ensaios de fadiga com deslocamento de 250  $\mu\text{m}$  e os respectivos ajustes da Equação (12), replicada abaixo. Os parâmetros numéricos foram obtidos através de um ajuste não-linear conduzido no *software Lab-Plot*<sup>62</sup> e encontram-se na Tabela 2.

$$F(n) = -A n^c + B$$

**Tabela 2.** Parâmetros obtidos através do ajuste da Equação (12) aos dados de fadiga das amostras de 250  $\mu\text{m}$ .

Termo ( <i>unidade</i> )	Valor
$A$ (MPa ciclo <sup>-c</sup> )	101,2 $\pm$ 1,78
$c$ ( <i>adimensional</i> )	0,1447 $\pm$ 0,0009
$B$ (MPa)	3.361,3 $\pm$ 3,73



**Figura 41.** Módulo de fadiga ( $F$ ) e o ajuste obtido pela Equação (12) *versus* número de ciclos para dados de fadiga com deslocamento de 250  $\mu\text{m}$ .

Ao utilizar a Equação (13) empregando os parâmetros da Tabela 2, chega-se em uma vida útil que supera os  $10^9$  ciclos para ambos os casos, o que, considerando uma frequência de 4 Hz, se traduz em um período de aproximadamente 8 anos.

A obtenção de resultados que são medidos em períodos de anos utilizando dados coletados em poucos dias de experimentos é uma vantagem significativa e que pode acelerar a pesquisa e o desenvolvimento de novos materiais. Embora a plena utilização do modelo proposto por Hwang e Han exige dados

preliminares, os mesmos podem ser obtidos em equipamentos comumente encontrados em laboratórios e, em muitos casos, também disponíveis na literatura.

Desta forma, abre-se a possibilidade de implementação do modelo em *softwares* e também para a comparação entre diferentes compósitos. Adicionalmente também abre-se a possibilidade do estudo dos efeitos que diferentes temperaturas podem causar na vida útil do material, sendo esta uma informação relevante dado que boa parte das aplicações se dá em um ambiente no qual a temperatura é variável.

#### **4.4. Proposta para estimativa da vida útil do compósito PP/FV**

Através dos resultados obtidos, é possível propor um framework experimental para avaliação da vida útil de um compósito de polipropileno reforçado com fibra de vidro utilizando como base, ensaios de curto prazo de fluência e fadiga. Abaixo, seguem as etapas propostas para a metodologia.

1. Definição do modo de carregamento: flexão, tensão ou compressão.
2. Definição da tensão a ser aplicada no ensaio de fluência e da tensão a ser oscilada no ensaio de fadiga baseada na aplicação desejada para o material.
  - a. As condições escolhidas podem replicar as condições de uso, para avaliação de um material específico ou serem definidas arbitrariamente, quando o objetivo for avaliar diferentes compósitos.
  - b. Para os ensaios de fadiga, a frequência não deve ser muito elevada (no presente trabalho foi utilizada a de 4 Hz) de modo a não causar efeitos de aquecimento na amostra.
3. Realização dos ensaios de fluência de curto prazo descritos na Seção 3.4.1 e aplicação do TTSP para obtenção da curva-mestra.
  - a. A escolha das temperaturas pode abranger um intervalo maior de temperaturas, mas não deve se aproximar excessivamente da temperatura de fusão do material.
  - b. Alternativamente aos ensaios de curto prazo (12 minutos) associado a aplicação do TTSP, podem ser realizados ensaios de prazos maiores, na casa de horas.
4. Obtenção dos parâmetros das Equações (8) e (9) para a fluência a partir dos dados obtidos na Etapa 3.

- a. É conveniente realizar as etapas 3 e 4 em diferentes condições de tensão ou temperatura para ampliar o escopo de aplicação das Equações (8) e (9).
- b. Para a Equação (8), convém realizar o procedimento de linearização antes da obtenção dos parâmetros.
- 5.** Realização de ensaios de fadiga conforme descrito na Seção 3.5.
  - a. Atentar para o fato de que a metodologia proposta por Hwang e Han prevê a utilização da tensão e não da deformação constante.<sup>12</sup>
  - b. Preferencialmente utilizar um equipamento dotado de câmara térmica para dissipação do calor gerado pelos ciclos de carregamento-descarregamento.
- 6.** Obtenção dos parâmetros da Equação (12).
  - a. É conveniente realizar a Etapa 5 em diferentes condições de tensão e temperatura para ampliar o escopo de aplicação da Equação (12).
- 7.** Aplicação da Equação (13) a partir dos parâmetros obtidos na Etapa 6 e obtenção de N, número de ciclos até a falha sob as condições escolhidas.

## 5. Conclusões e considerações finais

Com as informações obtidas na presente dissertação foi possível propor uma metodologia experimental que permite o cálculo de vida útil do compósito PP/FV considerando os fenômenos tanto de fadiga como de fluência. A Braskem, parceira do projeto e fornecedora tanto da resina quanto do compósito, teve recepção positiva em relação aos mesmos, uma vez que possibilitam a comparação entre diferentes materiais. Uma das grandes vantagens do estabelecimento e consolidação de uma metodologia é a de servir como referência reduzindo a variabilidade em resultados. Por fim, os dados aqui apresentados aprofundaram o conhecimento a respeito do compósito produzido pela empresa, indicando caminhos para a melhoria das propriedades estudadas na dissertação.

Através das análises de DSC e TGA foi possível verificar que tanto o PP puro como o PP/FV são termicamente estáveis nos intervalos de temperatura analisados e que nenhuma reação de degradação ocorre em função da presença da fibra de vidro.

As análises preliminares do compósito indicaram que o teor de fibra de vidro presente é de 35% e que elas apresentaram um comprimento médio de 220  $\mu\text{m}$ , cerca de 20% do comprimento crítico ( $L_c$ ) calculado, indicando que o material sofrerá um arrancamento das fibras (*fiber pull-out*) antes de as mesmas romperem. Para uma máxima utilização da resistência das fibras na matriz, fibras com maiores comprimentos devem ser agregados à mesma. Alternativamente, o aumento do diâmetro das fibras também pode ser explorado para aumentar a resistência média do compósito.

A premissa de que a deformação máxima admitida para o compósito, isso é, o fator determinante da vida útil do ponto de vista de fluência, deve estar no estágio primário para que os resultados previstos pelas Equações (8) e (9) sejam válidos. Para isso, recomenda-se um estudo mais aprofundado para que a obtenção dos dados experimentais de varredura de frequência e de fluência sejam obtidos em, no mínimo, triplicata. Além disso, dado que o PP/FV tem características anisotrópicas em virtude de certo grau de orientação das fibras, se faz necessária uma abordagem mais rigorosa na produção dos corpos de prova de modo a minimizar as incertezas vinculadas a esta variável.

Outro ponto que pode ensejar mais ensaios é a verificação do comportamento para outras formas de carregamento dado que somente o modo de flexão de 3 pontos foi avaliado pela presente dissertação.

Os efeitos da fluência com a temperatura e tensão não foram explorados, mas devem motivar outros estudos nos mesmos moldes do aqui apresentado de modo a determinar as constantes necessárias para as Equações (8) e (9) para diferentes conjuntos de condições, ampliando a aplicabilidade dos modelos.

Por fim, outras formas de modelagem podem ser exploradas, tais como o modelo de Burger de quatro parâmetros utilizado por Harichandra *et al.* em conjunto com a utilização do TTSP e também dos modelos de lei de potência e Findley.<sup>61</sup>

No que tange a vida útil considerando a fadiga, o modelo o conceito do Módulo de Fadiga e o modelo proposto por Hwang e Han foi aplicado de forma satisfatória a dois dos ensaios realizados.<sup>12</sup> O aumento de amostragem é necessário para confirmar os resultados. Da mesma forma do que o recomendado para o caso da fluência, a investigação do efeito da temperatura e da tensão são necessários uma vez que o modelo de número de ciclos até a falha, Equação (13), também requer parâmetros experimentais em outros conjuntos de condições para sua aplicação mais ampla. Os ensaios com tensão constante, tal como os autores propõem não foram realizados devido a problemas técnicos com o equipamento e, portanto, devem ser realizados em trabalhos futuros para uma rigorosa aplicação do modelo.

## Referências

1. Callister, W.D.; Rethwisch, D.G. *Materials science and engineering: An introduction* (Eighth Edition). 8th ed. John Wiley & Sons, Inc; **2010**.
2. Alemán, J.; Chadwick, A. V.; He, J.; Hess, M.; Horie, K.; Jones, R.G.; et al. Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC recommendations 2007). *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 1801–29.
3. Malpass, D.B.; Band, E.I. Overview of Polypropylene Markets. In: *Introduction to Industrial Polypropylene: Properties, Catalysts, Processes*. Scrivener Publishing LLC; **2012**. p. 257–67.
4. Ferdous, W.; Manalo, A.; Van Erp, G.; Aravinthan, T.; Kaewunruen, S.; Remennikov, A. Composite railway sleepers - Recent developments, challenges and future prospects. *Compos. Struct.* **2015**, *134*, 158–68.
5. TieTek Composites Railroad and Transit Rail Crossties [Internet]. **[cited 2023 Aug 15]**.
6. IntegriCo Composites [Internet]. **[cited 2023 Aug 15]**.
7. McLaughlin, A.R.; Hall, D.; Feldman, D.; Anderson, P.; Newman, M.; Hasell, T.; et al. Improving the performance of post-consumer resin feedstocks for rigid packaging applications: A pilot-scale assessment. *Resour. Conserv. Recycl.* **2023**, *199*, 107209.
8. Hsuan, Y.G.; Li, M.; Wong, W.K. Degradation of polypropylene filament under elevated temperature and high oxygen pressure. In: Martin JW, Ryntz RA, Chin J, Dickie RA, editors. *Service Life Prediction of Polymeric Materials: Global Perspectives*. Boston, MA: Springer, Boston, MA; **2009**. p. 171–82.
9. Betten, J. *Creep Mechanics*. 2nd ed. **2004**.
10. Findley, W.N. 26-Year creep and recovery of poly(vinyl chloride) and polyethylene. *Polym. Eng. Sci.* **1987**, *27*, 582–5.
11. Tajvidi, M.; Falk, R.H.; Hermanson, J.C. Time-temperature superposition principle applied to a kenaf-fiber/high-density polyethylene composite. *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *97*, 1995–2004.
12. Hwang, W.; Han, K.S. Fatigue of Composites—Fatigue Modulus Concept and Life Prediction. *J. Compos. Mater.* **1986**, *20*, 154–65.

13. Rosa, R. de A.; Ribeiro, R.C.H. Estradas de Ferro: Projeto, Especificação & Construção [Internet]. Vol. 53, Journal of Chemical Information and Modeling. **2016**. , 352 page.
14. Manalo, A.; Aravinthan, T.; Karunasena, W.; Ticoalu, A. A review of alternative materials for replacing existing timber sleepers. *Compos. Struct.* **2010**, *92*, 603–11.
15. Zhang, Y.J.; Ferreira, L.; Murray, M. Track degradation prediction: criteria, methodology and models. In: 21st Australasian Transport Research Forum. Adelaide, South Australia; **1997**. p. 391–405.
16. Ferdous, W.; Manalo, A. Failures of mainline railway sleepers and suggested remedies – Review of current practice. *Eng. Fail. Anal.* **2014**, *44*, 17–35.
17. Wambua, P.; Ivens, J.; Verpoest, I. Natural fibres: Can they replace glass in fibre reinforced plastics? *Compos. Sci. Technol.* **2003**, *63*, 1259–64.
18. Qiao, Y.; Fring, L.D.; Pallaka, M.R.; Simmons, K.L. A review of the fabrication methods and mechanical behavior of continuous thermoplastic polymer fiber–thermoplastic polymer matrix composites. *Polym. Compos.* **2023**, *44*, 694–733.
19. Shubhra, Q.T.H.; Alam, A.K.M.M.; Quaiyyum, M.A. Mechanical properties of polypropylene composites: A review. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* **2013**, *26*, 362–91.
20. Houphouët-Boigny, C.; Plummer, C.J.G.; Wakeman, M.D.; Manson, J.A.E. Hybrid glass fiber-reinforced thermoplastic nanocomposites. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* **2008**, *21*, 103–18.
21. Vacche, S.D.; Plummer, C.J.G.; Houphouët-Boigny, C.; Manson, J.A.E. Morphology and mechanical properties of isotactic polypropylene glass mat thermoplastic composites modified with organophilic montmorillonite. *J. Mater. Sci.* **2011**, *46*, 2112–22.
22. Walkare, A.; Solanki, B.S.; Singh, H.; Sheorey, T. Design and analysis of extrusion-compression molding setup for processing of glass fiber reinforced polypropylene composites. *Mater. Today Proc.* **2023**, *72*, 3017–22.
23. Ning, H.; Lu, N.; Hassen, A.A.; Chawla, K.; Selim, M.; Pillay, S. A review of Long fibre thermoplastic (LFT) composites. *Int. Mater. Rev.* **2020**, *65*, 164–

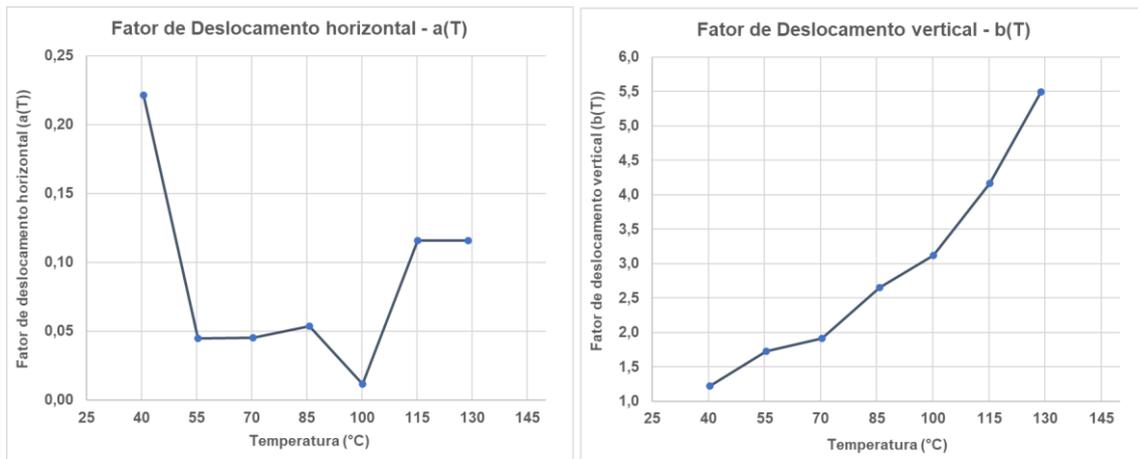
- 88.
24. Jiang, L.; Zhou, Y.; Jin, F. Design of short fiber-reinforced thermoplastic composites: A review. *Polym. Compos.* **2022**, *43*, 4835–47.
  25. Unterweger, C.; Brüggemann, O.; Fürst, C. Effects of different fibers on the properties of short-fiber-reinforced polypropylene composites. *Compos. Sci. Technol.* **2014**, *103*, 49–55.
  26. Unterweger, C.; Brühhermann, O.; Fürst, C. Synthetic Fibers and Thermoplastic Short-Fiber-Reinforced Polymers: Properties and Characterization. *Polym. Compos.* **2014**, *35*, 227–36.
  27. Obaid, N.; Kortschot, M.T.; Sain, M. Predicting the stress relaxation behavior of glass-fiber reinforced polypropylene composites. *Compos. Sci. Technol.* **2018**, *161*, 85–91.
  28. Malkin, A.Y.; Isayev, A. Continuum Mechanics as a Foundation of Rheology. In: Malkin AY, Isayev A, editors. Rheology. Third. ChemTec Publishing; **2017**. p. 9–44.
  29. Malkin, A.Y.; Isayev, A. Viscoelasticity. In: Malkin AY, Isayev A, editors. Rheology. Third. ChemTec Publishing; **2017**. p. 45–128.
  30. Thomason, J.L.; Vlug, M.A. Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene: 4. Impact properties. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **1997**, *28*, 277–88.
  31. Thomason, J.L. The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene. 6. the properties of injection moulded long fibre PP at high fibre content. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2005**, *36*, 995–1003.
  32. Thomason, J.L. The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene: 7. Interface strength and fibre strain in injection moulded long fibre PP at high fibre content. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2007**, *38*, 210–6.
  33. Kelly, A. Interface effects and the work of fracture of a fibrous composite. *Proc. R. Soc. A.* **1970**, *319*, 95–116.
  34. Ebnesajjad, S.; Khaladkar, P.R. Failure Analysis. In: Ebnesajjad S, Khaladkar PR, editors. Fluoropolymers Applications in the Chemical Processing Industries: The Definitive User's Guide and Databook. William Andrew Publishing; **2004**. p. 315–57.

35. Christensen, R.M. Viscoelastic Stress Strain Constitutive Relations. In: Christensen RM, editor. Theory of Viscoelasticity. Second Edi. Academic Press; **1982**. p. 1–34.
36. Kassner, M.E. Fundamentals of Creep in Materials. In: Fundamentals of Creep in Metals and Alloys: Third Edition. 3rd ed. Butterworth-Heinemann; **2015**. p. 1–6.
37. Amjadi, M.; Fatemi, A. Creep behavior and modeling of high-density polyethylene (HDPE). *Polym. Test.* **2021**, *94*, 107031.
38. Chawla, K.K. Composite materials: Science and Engineering [Internet]. Third Edit. Springer New York, NY; **2012**.
39. Eftekhari, M.; Fatemi, A. Creep behavior and modeling of neat, talc-filled, and short glass fiber reinforced thermoplastics. *Compos. Part B Eng.* **2016**, *97*, 68–83.
40. Nakada, M. Accelerated Testing Methodology for Life Prediction of Polymer Composites. In: Nicolais L, Borzacchiello A, Lee SM, editors. Wiley Encyclopedia of Composites. Second Edi. John Wiley & Sons, Inc; **2012**.
41. Williams, M.L.; Landel, R.F.; Ferry, J.D. The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3701–7.
42. Lee, L.S. Creep and time-dependent response of composites. In: Karbhari VM, editor. Durability of Composites for Civil Structural Applications. Woodhead Publishing; **2007**. p. 150–69.
43. Nakada, M.; Miyano, Y.; Morisawa, Y.; Isaki, T.; Hirano, T.; Uzawa, K. Statistical life prediction of unidirectional carbon fiber/polypropylene tape under creep tension load. *J. Reinf. Plast. Compos.* **2020**, *39*, 278–84.
44. Miyano, Y.; Nakada, M. Accelerated testing methodology for durability of CFRP. *Compos. Part B Eng.* **2020**, *191*, 107977.
45. Rouleau, L.; Pirk, R.; Pluymers, B.; Desmet, W. Characterization and modeling of the viscoelastic behavior of a self-adhesive rubber using dynamic mechanical analysis tests. *J. Aerosp. Technol. Manag.* **2015**, *7*, 200–8.
46. Macaúbas, P.H.P.; Demarquette, N.R. Time-temperature superposition principle applicability for blends formed of immiscible polymers. *Polym. Eng. Sci.* **2002**, *42*, 1509–19.

47. van Gorp, M.; Palmen, J. Time-temperature superposition for polymeric blends. *J Rheol Bull.* **1998**, *65*, 5–8.
48. Guedes, R.M. A viscoelastic model for a biomedical ultra-high molecular weight polyethylene using the time-temperature superposition principle. *Polym. Test.* **2011**, *30*, 294–302.
49. Amash, A.; Zugenmaier, P. Thermal and dynamic mechanical investigations on fiber-reinforced polypropylene composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *63*, 1143–54.
50. ImageJ [Internet].
51. American Society for Testing and Materials. ASTM D638-22: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. ASTM Standards. **2022**.
52. Gupta, V.B.; Mittal, R.K.; Sharma, P.K.; Mennig, G.; Wolters, J. Some Studies on Glass Fiber-Reinforced Polypropylene. Part II: Mechanical Properties and Their Dependence on Fiber Length, Interfacial Adhesion, and Fiber Dispersion. *Polym. Compos.* **1989**, *10*, 16–27.
53. Altan, M.; Demirci, M. Effect of process parameters on shear layer thickness in injection molded short-glass fiber reinforced polypropylene. *Int. Polym. Process.* **2018**, *33*, 714–20.
54. Thomason, J.L.; Kalinka, G. Technique for the measurement of reinforcement fibre tensile strength at sub-millimetre gauge lengths. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2001**, *32*, 85–90.
55. Silverman, E.M. Effect of glass fiber length on the creep and impact resistance of reinforced thermoplastics. *Polym. Compos.* **1987**, *8*, 8–15.
56. Chevali, V.S.; Janowski, G.M. Flexural creep of long fiber-reinforced thermoplastic composites: Effect of processing-dependent fiber variables on creep response [Internet]. Vol. 41, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. **2010**. p. 1253–62.
57. CAMPUSplastics [Internet]. **[cited 2023 Mar 10]**.
58. Brylka, B.; Schemmann, M.; Wood, J.; Böhlke, T. DMA based characterization of stiffness reduction in long fiber reinforced polypropylene. *Polym. Test.* **2018**, *66*, 296–302.
59. Daelemans, L.; Baere, I. De; Schalnaf, J.; Gómez, D.G.; Clerck, K. De; Paepegem, W. Van. Influencing parameters on measurement accuracy in dynamic mechanical analysis of thermoplastic polymers and their

- composites. *Polym. Test.* **2020**, *91*, 106799.
60. Rahman, M.Z.; Xu, H. Damping under Varying Frequencies, Mechanical Properties, and Failure Modes of Flax/Polypropylene Composites. *Polymers (Basel)*. **2023**, *15*, 1042.
  61. Chandekar, H.; Waigaonkar, S.; Chaudhari, V. Effect of chemical treatment on creep–recovery behavior of jute–polypropylene composites. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part L J. Mater. Des. Appl.* **2021**, *235*, 329–40.
  62. LabPlot [Internet].
  63. Xiao, X.R. Modeling of load frequency effect on fatigue life of thermoplastic composites. *J. Compos. Mater.* **1999**, *33*, 1141–58.
  64. Hassani, F.; Martin, P.J.; Falzon, B.G. Strain Rate Dependent Behaviour of Self-Reinforced Polypropylene Composites and their Hybrids. *Procedia Manuf.* **2020**, *47*, 969–73.

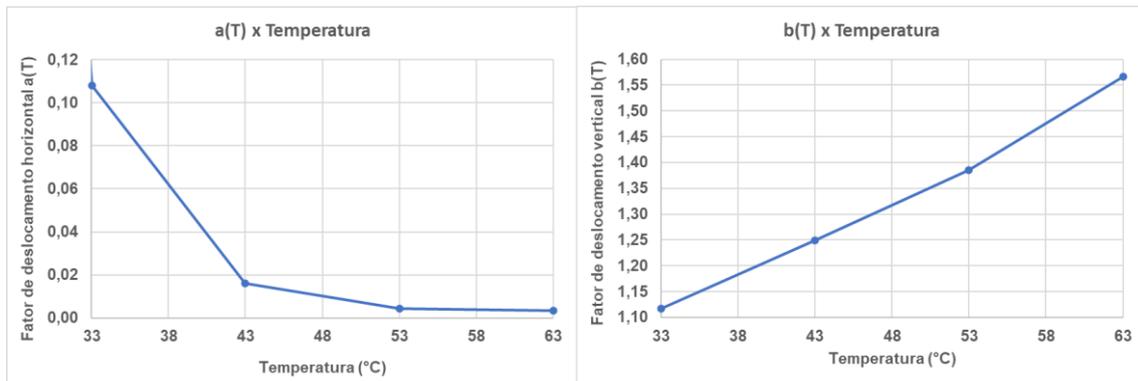
## Apêndice



(a)

(b)

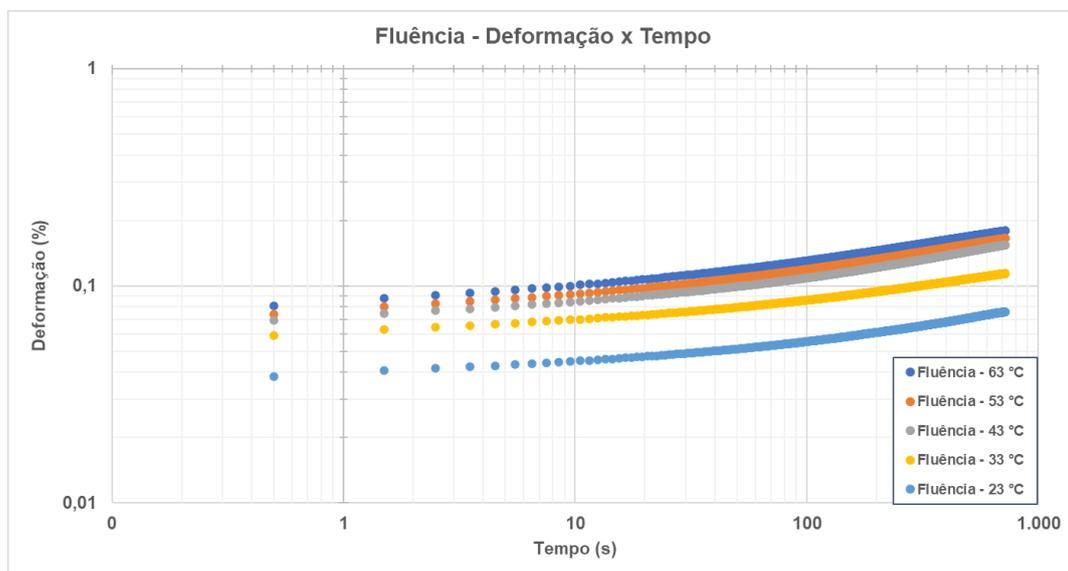
**Figura A1.** Fatores de deslocamento horizontal (a) e vertical (b) utilizados na construção da curva-mestra exibida na Figura 26.



(a)

(b)

**Figura A2:** Fatores de deslocamento horizontais (a) e verticais (b) utilizados para a construção da curva-mestra da Figura 32.



**Figura A3.** Dados da Figura 33 em escala logarítmica.