



**Thiago Moreira da Silva**

**Avaliação do comportamento à fluência do  
ABS aditivado com retardantes de chama**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio

Orientador : Prof. José Roberto Moraes d'Almeida  
Co-orientador: Prof. Daniel Carlos Taissum Cardoso

Rio de Janeiro  
Abril de 2022



**Thiago Moreira da Silva**

**Avaliação do comportamento à fluência do  
ABS aditivado com retardantes de chama**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos da PUC-Rio . Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

**Prof. José Roberto Moraes d'Almeida**

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais – PUC-Rio

**Prof. Daniel Carlos Taissum Cardoso**

Co-orientador

Departamento de Engenharia Civil e Ambiental – PUC-Rio

**Prof. Lucio Rossi de Souza**

Case Western Reserve University – Case Western Reserve  
University

**Prof. Marysilvia Ferreira da Costa**

Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós Graduação e Pesquisa de  
Engenharia, Programa de Engenharia Metalúrgica – UFRJ

Rio de Janeiro, 27 de Abril de 2022

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

### Thiago Moreira da Silva

Graduou-se em Engenharia Mecânica pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ) em fevereiro de 2014. Tem experiência com comportamento mecânico dos materiais, dinâmica, controle, robótica e mecatrônica.

#### Ficha Catalográfica

Silva, Thiago Moreira da

Avaliação do comportamento à fluência do ABS aditivado com retardantes de chama / Thiago Moreira da Silva; orientador: José Roberto Moraes d'Almeida; co-orientador: Daniel Carlos Taissum Cardoso. – Rio de Janeiro: PUC-Rio, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2022.

v., 108 f: il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)- Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais.

Inclui bibliografia

1. Fluência – Teses. 2. Ensaio de Fluência – Teses. 3. Comportamento Viscoelástico Não Linear; – Teses. 4. Acrilonitrila-Butadieno-Estireno. – Teses. 5. Engenharia de Materiais – Teses. 6. Fluência,. 7. Comportamento Viscoelástico,. 8. Acrilonitrila-Butadieno-Estireno,. 9. Retardante de Chama. I. d'Almeida, José Roberto Moraes. II. Cardoso, Daniel Carlos Taissum. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

Dedico este Projeto aos meus pais, os senhores Francisco Duarte da Silva e a Maria da Consolação Moreira da Silva, a Nossa Senhora mãe do Messias, A Jesus Cristo O Nosso SALVADOR e ao Todo Poderoso DEUS. Toda a Glória a DEUS!



## Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado saúde e força, e em seguida aos meus familiares por todo o esforço empenhado para me prover desde a infância uma educação de qualidade. E agradeço ao meu irmão Diego Moreira por ser o meu grande amigo. Aproveito para agradecer aos meus amigos Felipe Lima, Fausto Lima, Pablo Almauri, Ivan Clen, Fabiana, Juliana, Rafael Bueno, Vinny Martins, Rodrigo Ribeiro, Victor Ribeiro, Thiago Mota, Rodrigo Duarte, Hugo Leonardo, Leonardo Bernades, Diego Variz e Marcos Paulo Dornellas por serem os novos irmãos que fiz ao longo da vida. Por fim agradeço ao apoio do Professor e Orientador José Roberto Morais d’Almeida para realização deste projeto e a todos os ótimos professores que tive ao longo de minha vida e espero um dia honrá-los não apenas como profissional mas como cidadão.

Ao CNPq e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## Resumo

Silva, Thiago Moreira da; d'Almeida, José Roberto Moraes; Cardoso, Daniel Carlos Taissum. **Avaliação do comportamento à fluência do ABS aditivado com retardantes de chama**. Rio de Janeiro, 2022. 108p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O Acrilonitrila-Butadieno-Estireno (ABS) é um polímero de grande uso industrial, sendo empregado em inúmeros produtos. Muitas de suas aplicações necessitam de uma elevada resistência a combustão seja pela presença de cargas elétricas (Efeito Joule) ou a exposição a ambientes de altas temperaturas. No entanto, o ABS, de modo semelhante a maioria dos polímeros, não é tão resistente a combustão, sendo necessário o emprego de aditivos Retardantes de Chamas (RC). A introdução desses aditivos pode, entretanto, acarretar alteração nas propriedades mecânicas, de forma que é necessário se comparar o comportamento do material com e sem aditivos. Particularmente importante é o comportamento a longo prazo, como a fluência. Assim, nesse trabalho foi avaliado o comportamento a fluência do ABS sem aditivo e de três sistemas ABS/RC. Foi usado um sistema empregando um aditivo comercial à base de bromo (ABS – Br), que serviu como base de comparação e dois sistemas recentemente desenvolvidos, empregando bio-retardantes, a saber: ácido tânico (TA) e polifosfato de amônio (APP). Os resultados dos ensaios mostraram que o aditivo comercial não acarretou variação da vida em fluência em relação ao ABS sem aditivo. Por outro lado, os resultados indicaram que a vida em fluência foi reduzida quando o aditivo APP foi incorporado e que aumentou quando o TA foi adicionado. Os dados experimentais dos ensaios de fluência foram usados para avaliar o comportamento viscoelástico dos quatro grupos de materiais. O ABS teve seu comportamento adequadamente representado pelo modelo de Burgers, assim como a ABS com aditivo à base de bromo. O modelo que melhor descreveu o comportamento do ABS com APP foi o modelo modificado de Burgers (*Stretched Burgers*). Nem todas as amostras do ABS com TA apresentaram fluência no intervalo de tempo usado e o modelo que melhor descreveu o comportamento foi o do sólido linear padrão.

## Palavras-chave

Fluência, Comportamento Viscoelástico, Acrilonitrila-Butadieno-Estireno, Retardante de Chama

## Abstract

Silva, Thiago Moreira da; d'Almeida, José Roberto Moraes (Advisor); Cardoso, Daniel Carlos Taissum (Co-Advisor). **Evaluation of the creep behavior of ABS with flame retardants additives**. Rio de Janeiro, 2022. 108p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) is a polymer of great industrial use, being used in numerous products. Many of its applications require a high resistance to combustion, either due to the presence of electrical charges (Joule Effect) or exposure to high temperature environments. However, ABS, like most polymers, is not as resistant to combustion, requiring the use of Flame Retardant (RC) additives. The introduction of these additives can, however, lead to changes in the mechanical properties, so it is necessary to compare the behavior of the material with and without additives. Particularly important is long-term behavior such as fluency. Thus, in this work, the creep behavior of ABS without additive and of three ABS/RC systems was evaluated. A system employing a commercial bromine-based additive (ABS – Br) was used, which served as a basis for comparison and two recently developed systems employing bio-retardants, namely: tannic acid (TA) and ammonium polyphosphate (APP). The test results showed that the commercial additive did not cause a change in creep life compared to ABS without additive. On the other hand, the results indicated that the creep life was reduced when the APP additive was incorporated and that it increased when the TA was added. Experimental data from creep tests were used to evaluate the viscoelastic behavior of the four groups of materials. ABS had its behavior adequately represented by the Burgers model, as well as ABS with bromine-based additive. The model that best described the behavior of ABS with APP was the modified Burgers model (*Stretched Burgers*). Not all ABS samples with TA showed fluency in the time interval used and the model that best described the behavior was the standard linear solid.

## Keywords

Creep, Viscoelastic Behavior, Acrylonitrile-Butadiene-Styrene, Flame Retardant

## Sumário

1	Introdução	17
1.1	Objetivo	19
1.2	Organização do Trabalho	20
2	Revisão Bibliográfica	21
2.1	Acrilonitrila-Butadieno-Estireno	21
2.2	Retardante de Chamas	25
2.3	Fluência aplicada a polímeros	34
3	Materiais e Métodos	48
3.1	Material	48
3.2	Preparação das amostras	49
3.3	Metodologia	50
3.4	Métodos de Ensaio	51
4	Resultados e discussões	54
4.1	Ensaio de Tração	54
4.2	Ensaio de Fluência	59
5	Conclusões e trabalhos futuros	69
5.1	Conclusões	69
5.2	Recomendações para trabalhos futuros	70
6	Referências bibliográficas	71
A	Template dos ensaios de tração e fluência	76
A.1	Ensaio de Tração - Passo a Passo	76
A.2	Ensaio de Fluência - Passo a Passo	78
B	Gráficos do ensaio de tração	82
B.1	Gráficos Tensão Vs. Deformação	82
C	Gráficos do Ensaio de Fluência	95
C.1	Curvas de Fluência Deformação Vs. Tempo	95
C.2	Curvas Força vs. Tempo	95
C.3	Taxa de fluência Vs. Tempo	95

## Lista de figuras

Figura 1.1	((a) Típica curva <i>deformação vs. tempo</i> com três fases, partindo de uma deformação inicial $\epsilon_0 = \epsilon_{el} + E_{pl}$ , onde $\epsilon_{el}$ e $\epsilon_{pl}$ são as deformações elástica e plástica logo após a aplicação da carga;(b) As taxas de deformação de fluência típicas diminuem durante a fase I, permanecem praticamente constantes durante a fase II e aumentam durante a fase III até que a amostra de fluência eventualmente falhe. Adaptado de (6).	19
Figura 1.2	((a) Curvas de fluência obtidas a uma mesma temperatura para diferentes tensões; (b) Curvas de <i>deformação vs. tempo</i> de diferentes temperaturas a uma mesma tensão. Adaptado de (6).	19
Figura 2.1	A estrutura química dos monômero do ABS (7).	22
Figura 2.2	A estrutura química do polímero ABS (7).	22
Figura 2.3	O mercado de ABS de 2020 a 2027. Extraído de Global Market Insights Inc (10).	25
Figura 2.4	O mercado de ABS de 2020 a 2027. Extraído de Global Market Insights Inc (10).	26
Figura 2.5	O mercado global de ABS por região. Extraído de Global Market Insights Inc (10).	26
Figura 2.6	Modelo viscolástico de Maxwell com os elementos elásticos (mola) e viscosos (amortecedor) configurados em série e sua resposta ( $\epsilon$ vs $t$ ) a uma única solicitação de tensão de onda quadrada ( $\sigma$ vs $t$ ) (21).	35
Figura 2.7	Modelo viscoelástico de Voigt com os elementos elástico (mola) e viscosos (amortecedor) configurados em paralelo e sua resposta ( $\epsilon$ vs $t$ ) a uma única solicitação de tensão de onda quadrada ( $\sigma$ vs $t$ ) (21).	35
Figura 2.8	Modelo de três parâmetros (25).	36
Figura 2.9	Modelo de quatro parâmetros (25).	37
Figura 2.10	A fluência do material de matriz puro medido a 40 MPa a 23°C, juntamente com curvas ajustadas do modelo <i>Stretched Burgers</i> e a lei de Findley. A curva de Findley coincide com a curva de Burgers em tempos curtos (28).	39
Figura 2.11	Validação dos modelos viscoelásticos não lineares e de redes neurais para a evolução do relaxamento de tensões em $T = 35^\circ\text{C}$ e níveis de tensão de 30%, 40% e 50% da resistência do compósito nessa temperatura (29).	40
Figura 2.12	Validação dos modelos viscoelásticos não lineares e de redes neurais para a evolução do relaxamento de tensões em $T = 35^\circ\text{C}$ e níveis de tensão de 60%, 70% e 80% da resistência do compósito nesta temperatura (29).	40
Figura 2.13	Validação dos modelos viscoelásticos não lineares e de redes neurais para a evolução do relaxamento de tensões em $T = 65^\circ\text{C}$ e níveis de tensão de 60%, 70% e 80% da resistência do compósito nesta temperatura (29).	41

Figura 2.14	Comparação das previsões teóricas e experimentos nos testes de fluência e recuperação de fibra de polipropileno submetida a $\sigma_0 = 20$ MPa por 600 s, e então recuperada. UR = 21–25%. Os dados experimentais são mostrados por símbolos, enquanto as previsões teóricas – por linhas (30).	42
Figura 2.15	Comparação das previsões teóricas e experimentos nos testes de fluência e recuperação de fibra de polipropileno submetida a $\sigma_0 = 40$ MPa por 600 s, e então recuperada. UR = 21–25%. Os dados experimentais são mostrados por símbolos, enquanto as previsões teóricas – por linhas (30).	43
Figura 2.16	Comparação das previsões teóricas e experimentos nos testes de fluência e recuperação de fibra de polipropileno submetida a $\sigma_0 = 80$ MPa por 600 s, e então recuperada. UR = 21–25%. Os dados experimentais são mostrados por símbolos, enquanto as previsões teóricas – por linhas (30).	44
Figura 2.17	Comparação das previsões teóricas e experimentos nos testes de fluência e recuperação de fibra de polipropileno submetida a $\sigma_0 = 120$ MPa por 600 s, e então recuperada. UR = 21–25%. Os dados experimentais são mostrados por símbolos, enquanto as previsões teóricas – por linhas (30).	45
Figura 2.18	Comparação das previsões teóricas e experimentos nos testes de fluência e recuperação de fibra de polipropileno submetida a $\sigma_0 = 160$ MPa por 600 s, e então recuperada. UR = 21–25%. Os dados experimentais são mostrados por símbolos, enquanto as previsões teóricas – por linhas (30).	45
Figura 3.1	Geometria dos corpos de prova empregados nos ensaios de tração e de fluência.	49
Figura 3.2	Equipamento de ensaios universal Oswaldo Filizola ASME 2 kN.	50
Figura 3.3	Indicador de deformação e registrador modelo P3.	51
Figura 3.4	Amostra pronta e fixada tanto na garra da máquina de ensaios quanto conectada aos canais de aquisição do Indicador de deformação e registrador modelo P3.	53
Figura 4.1	Gráfico de Tensão vs. Deformação das amostras de ABS.	55
Figura 4.2	Gráfico de Tensão vs. Deformação das amostras de ABS + TA.	55
Figura 4.3	Gráfico de Tensão vs. Deformação das amostras de Br-ABS	56
Figura 4.4	Gráfico de Tensão vs. Deformação das amostras de ABS + APP.	56
Figura 4.5	Gráfico de Tensão vs. Deformação das doze amostras de ABS	57
Figura 4.6	Gráfico de Deformação vs. Tempo das amostras de ABS.	59
Figura 4.7	Gráfico de Deformação vs. Tempo das amostras de ABS + TA.	60
Figura 4.8	Gráfico de Deformação vs. Tempo das amostras de Br – ABS.	60
Figura 4.9	Gráfico de Deformação vs. Tempo das amostras de ABS + APP.	61
Figura 4.10	Gráfico de Deformação vs. Tempo das 12 amostras de ABS.	61
Figura 4.11	Gráfico de Taxa de Fluência vs. Tempo da amostra ABS4.	63
Figura A.1	Padronização da velocidade de ensaio segundo a norma ASTM D638.	76
Figura A.2	Ajustes dos parâmetros do ensaio segundo a norma ASTM D638.	77
Figura A.3	Geração de um relatório detalhado do ensaio de tração com a determinação de quais parâmetros são mostrados além do gráfico F x T.	77

Figura A.4	Padronização do ensaio de fluência segundo a norma ASTM D2990-01 com a inserção dos dados referentes ao tempo de duração (em minutos) e área da seção transversal	79
Figura A.5	Padronização do ensaio de fluência segundo a norma ASTM D2990-01 com a inserção dos dados referentes a velocidade de ensaio	79
Figura A.6	Padronização do ensaio de fluência segundo a norma ASTM D2990-01 com a inserção dos dados referentes a dimensão inicial $L_0$ entre as garras e o tempo de ensaio (em segundo)	80
Figura A.7	Padronização do ensaio de fluência segundo a norma ASTM D2990-01 com a interface do software Micro-Measurements P3-D4 mostrando a deformação em tempo real medida nos extensômetros	81
Figura B.1	Diagramas tensão x deformação e deformação x tempo das amostras de ABS 1.	83
Figura B.2	Diagramas tensão x deformação e deformação x tempo das amostras de ABS 2.	84
Figura B.3	Diagramas tensão x deformação e deformação x tempo das amostras de ABS 3.	85
Figura B.4	Diagramas tensão x deformação e deformação x tempo das amostras de TA 1.	86
Figura B.5	Diagramas tensão x deformação e deformação x tempo das amostras de TA 2.	87
Figura B.6	Diagramas tensão x deformação e deformação x tempo das amostras de TA 3.	88
Figura B.7	Diagramas tensão x deformação e deformação x tempo das amostras de Br 1.	89
Figura B.8	Diagramas tensão x deformação e deformação x tempo das amostras de Br 2.	90
Figura B.9	Diagramas tensão x deformação e deformação x tempo das amostras de Br 3.	91
Figura B.10	Diagramas tensão x deformação e deformação x tempo das amostras de APP 1.	92
Figura B.11	Diagramas tensão x deformação e deformação x tempo das amostras de APP 2.	93
Figura B.12	Diagramas tensão x deformação e deformação x tempo das amostras de APP 3.	94
Figura C.1	Fluência e os modelos visco-elásticos do ABS 4.	95
Figura C.2	Fluência e os modelos visco-elásticos do ABS 5.	96
Figura C.3	Fluência e os modelos visco-elásticos do ABS 6.	96
Figura C.4	Fluência e os modelos visco-elásticos do Br 4.	97
Figura C.5	Fluência e os modelos visco-elásticos do Br 5.	97
Figura C.6	Fluência e os modelos visco-elásticos do Br 6.	98
Figura C.7	Fluência e os modelos visco-elásticos do APP 4.	98
Figura C.8	Fluência e os modelos visco-elásticos do APP 5.	99
Figura C.9	Fluência e os modelos visco-elásticos do APP 6.	99
Figura C.10	Fluência e os modelos visco-elásticos do TA 4.	100
Figura C.11	Fluência e os modelos visco-elásticos do TA 5.	100
Figura C.12	Gráfico de Força vs. Tempo das 3 amostras de ABS.	101

Figura C.13	Gráfico de Força vs. Tempo das 3 amostras de Br – ABS.	101
Figura C.14	Gráfico de Força vs. Tempo das 3 amostras de ABS + APP.	102
Figura C.15	Gráfico de Força vs. Tempo das 3 amostras de ABS + TA.	102
Figura C.16	Gráfico de Força vs. Tempo das 12 amostras de ABS.	103
Figura C.17	Gráfico de Taxa de Fluência vs. Tempo da amostra de ABS5.	104
Figura C.18	Gráfico de Taxa de Fluência vs. Tempo da amostra de ABS6.	104
Figura C.19	Gráfico de Taxa de Fluência vs. Tempo da amostra de Br4.	105
Figura C.20	Gráfico de Taxa de Fluência vs. Tempo da amostra de Br5.	105
Figura C.21	Gráfico de Taxa de Fluência vs. Tempo da amostra de Br6.	106
Figura C.22	Gráfico de Taxa de Fluência vs. Tempo da amostra de APP4.	106
Figura C.23	Gráfico de Taxa de Fluência vs. Tempo da amostra de APP5.	107
Figura C.24	Gráfico de Taxa de Fluência vs. Tempo da amostra de APP6.	107
Figura C.25	Gráfico de Taxa de Fluência vs. Tempo da amostra de TA4.	108
Figura C.26	Gráfico de Taxa de Fluência vs. Tempo da amostra de TA5.	108



## Lista de tabelas

Tabela 2.1	Propriedades gerais do ABS.	23
Tabela 2.2	Produção global do polímero ABS entre 1994 a 2000 por região, em $10^3$ toneladas.	24
Tabela 2.3	Produção mundial dos principais produtores de ABS.	24
Tabela 2.4	Produtores de resinas ABS e suas capacidades $\times 10^6$ kg.	25
Tabela 3.1	Composição química das amostra de ABS em porcentagem peso (Wt %).	49
Tabela 3.2	Nomenclatura das amostras do ensaio de tração	52
Tabela 3.3	Nomenclatura das amostras do ensaio de fluência.	53
Tabela 4.1	Resultados do ensaio de tração (valores médios com os respectivos desvios padrão).	57
Tabela 4.2	Resultados do ensaio de tração (valores médios com os respectivos desvios padrão).	57
Tabela 4.3	Resultados experimentais dos ensaios de fluência.	62
Tabela 4.4	Taxa de fluência (*)	64
Tabela 4.5	Vida em fluência	65
Tabela 4.6	Vida em fluência - valores médios	65
Tabela 4.7	Resultados obtidos aplicando os modelos viscoelásticos nas amostras de ABS sem aditivos.	67
Tabela 4.8	Resultados obtidos aplicando os modelos viscoelásticos nas amostras de Br – ABS.	67
Tabela 4.9	Resultados obtidos aplicando os modelos viscoelásticos nas amostras de ABS+APP.	68
Tabela 4.10	Resultados obtidos aplicando os modelos viscoelásticos nas amostras de ABS+APP.	68
Tabela A.1	Resultados do ensaio de tração.	78

## Lista de símbolos

DNA – *Deoxyribonucleic Acid*

RC – Retardantes de Chamas

ABS – Acrilonitrila-Butadieno-Estireno

HIPS – Poliestireno de Alto Impacto

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

ISO – *International Organization for Standardization*

MatLab – *Matrix Laboratory*

AnSys – *Analysis System*

PVC – Policloreto de Vinila

EAN – Estireno-Acrilonitrila

AM – Manufatura Aditiva

FFF – Fabricação de Filamento Fundido

RCB – Retardantes de Chama Bromados

TBBF – Tetrabromobisfenol

DFPB – Difenílicos polibromados

HBCD – Hexabromocilododecano

PEAD – Polietileno de Alta Densidade

IDT – Incremento de Deformação Térmica

PVC – Policloreto de Vinila

UV – ultravioleta

EJU – Equipamento de Junta Universal

LVDT – Transformador Diferencial Linearmente Variável

PID – Controlador Proporcional Integral e Derivativo

LabVIEW – programa *Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench*

DIT – Deformação por Incremento Térmico

KWW – relação Kohlrausch-Williams-Watts

OEP – Otimização de Enxame de Partículas

DED – Densidade de Energia de Deformação

PA – Poliamida ou Nylon 6/6

FLT – Fibra Longa Termoplástica

TFC – Termoplásticos de Fibra Curta

AMD – Análise Mecânica Dinâmica

TTT – Método de Superposição Tempo-Temperatura-Tensão

TT – Superposição Tempo-Temperatura tradicional

PP – Polipropileno

PC – Policarbonato

PMMA – Polimetilmetacrilato

PTFE – Politetrafluoretileno

PVA – poli(álcool vinílico)

PEG – poli(etileno glicol)

PET – poli(tereftalato de etileno)

PBT – poli(tereftalato de butileno)

IOL – índice de oxigênio limitante

TG – análise termogravimétrica

**Albert Einstein; Johann Sebastian Bach,** *Os ideais que iluminaram o meu caminho são a bondade, a beleza e a verdade; SOLI DEO GLORIA.*

# 1

## Introdução

Os polímeros biológicos (por exemplo, DNA, proteínas, madeira, algodão, couro e seda) estão presentes desde o princípio da vida na Terra. O desenvolvimento de polímeros sintéticos e a constatação de que as moléculas de cadeia longa podem existir são marcos expressivamente recentes na história do desenvolvimento tecnológico dos materiais, precisamente a partir do início do século XX. Os polímeros sintéticos surgiram apenas em 1907 com a primeira das 177 patentes de Leo Baekeland, relativa a resinas de fenol-formaldeído. De fato, foi apenas na década de 1920 que o conceito de polímero ou macromolécula passou a ser aceito com resistência da comunidade científica, substituindo gradualmente a teoria colóide que afirmava que as macromoléculas eram apenas agregados de pequenas moléculas. As duas décadas seguintes testemunharam o acelerado desenvolvimento de muitos tipos de fibras sintéticas, plásticos e elastômeros, incluindo Dacron, nylon e Spandex. Além disso, foram estabelecidos princípios orientadores para a ligação bem-sucedida de monômeros em polímeros de alto peso molecular (1).

Em virtude dos esforços industriais oriundos da Segunda Guerra Mundial, muitos utensílios antes fabricados com ligas metálicas passaram a ser confeccionados com material plástico, ou seja, polímeros. Dessa forma o uso em escala industrial cresceu significativamente e, em especial, devido as vantagens que estes apresentam. Dentre estas vantagens têm-se a baixa densidade, a boa processabilidade, resistência a corrosão e a manutenção e instalação mais fáceis em comparação as ligas metálicas. Dentre as desvantagens tem-se a variação das propriedades físico-químicas em função de parâmetros externos, como a presença de um ambiente agressivo ou de temperatura, e, em especial, a baixa resistência dos polímeros à combustão, o que pode reduzir o campo de aplicação e a vida útil do material. Com o desenvolvimento da aplicação de polímeros em diversos setores industriais ficou claro que era necessário o emprego de aditivos retardantes de chama (RC). O uso desses aditivos tem como objetivos aumentar a resistência à combustão, ampliar a resistência à propagação das chamas, levar à redução da emissão de gases tóxicos e extinguir o fogo.

Um tipo de plástico comumente usado nas indústrias é o Acrilonitrila-Butadieno-Estireno (ABS). Historicamente, o ABS é o terceiro membro de uma família de polímeros de alto impacto baseados em uma matriz termoplástica e uma fase particulada de borracha, sendo precedido pelo poliestireno de alto

impacto (HIPS) e borracha nitrílica e PVC. Esses materiais apresentam um excelente equilíbrio de propriedades, em parte devido à sua natureza bifásica, e podem ser considerados plásticos de engenharia. A vantagem mais significativa obtida com a incorporação da borracha é a transformação de um polímero frágil em um termoplástico dúctil com alta resistência ao impacto (2).

Devido às boas propriedades do ABS tais como, resistência química, facilidade de processamento e reciclabilidade, o ABS é empregado em diversas aplicações, em especial nas indústrias automobilística e eletrônica. É vasto seu uso em materiais de caixas e armários para equipamentos elétricos e eletrônicos e em diversos eletrodomésticos e ferramentas. Todas essas aplicações requerem componentes que não entrem em combustão facilmente, pois lidam com altas correntes elétricas e/ou altas temperaturas em seu uso diário.

Apesar de suas vantagens, o ABS é um polímero muito inflamável. Por essa razão, muitos retardantes de chama comerciais são aplicados neste polímero com o intuito de reduzir sua combustibilidade, aumentando a sua segurança. Diversos compostos RC reduzem a inflamabilidade do ABS de maneira bastante eficiente; o problema é que a grande maioria dos RC usados neste material são sistemas baseados em halogênios (especialmente bromados) que são compostos poluentes, criando-se a necessidade de se empregar retardantes de chamas menos tóxicos tendo-se destaque para os a base de fósforo nos últimos vinte anos (3).

Novos sistemas de ABS com retardantes de chama foram desenvolvidos recentemente por Schinazi (3). Entretanto, para que esses e outros sistemas poliméricos possam ser usados na prática é necessário o completo conhecimento do efeito que a incorporação dos retardantes de chama causa nas propriedades mecânicas. Schinazi et al. (4) avaliaram a resistência à tração de diversos sistemas de ABS com retardantes de chama, mas o efeito ao longo do tempo que a incorporação dos aditivos causa sobre as propriedades mecânicas não foi avaliado.

A fluência é a deformação contínua e lenta de um material sob carga ou tensão constante (5). Em geral, a fluência pode ser descrita em termos de três etapas diferentes, como mostrado na Figura 1.1. Na primeira fase é a que a fluência ocorre a uma taxa de deformação decrescente e é chamada de fluência primária; a segunda, chamada de fluência secundária ou estacionária, ocorre a uma taxa praticamente constante; e a terceira fase ou terciária ocorre a uma taxa crescente, e terminando na fratura do material (6).

O comportamento a fluência de um material é dependente de duas variáveis principais, a saber: tensão aplicada e temperatura. A Figura 1.2(a) demonstra o comportamento típico das curvas de fluência medidas sob dife-

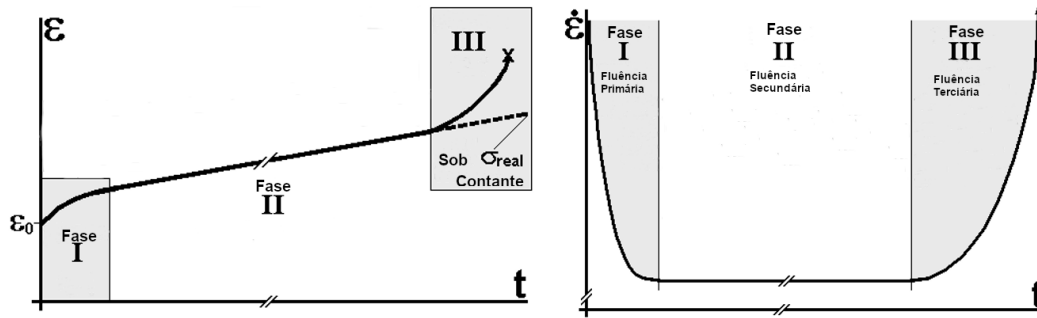


Figura 1.1: ((a) Típica curva *deformação vs. tempo* com três fases, partindo de uma deformação inicial  $\epsilon_0 = \epsilon_{el} + E_{pl}$ , onde  $\epsilon_{el}$  e  $\epsilon_{pl}$  são as deformações elástica e plástica logo após a aplicação da carga; (b) As taxas de deformação de fluência típicas diminuem durante a fase I, permanecem praticamente constantes durante a fase II e aumentam durante a fase III até que a amostra de fluência eventualmente falhe. Adaptado de (6).

rentes tensões constantes  $\sigma_i$  a uma temperatura fixa  $\theta$  e a Figura 1.2 (b) ilustra as curvas de fluência medidas em várias temperaturas fixas  $\theta_i$  sob a mesma tensão  $\sigma$ . Pode-se observar que a influência dessas variáveis é semelhante, havendo aumento da taxa de fluência estacionária, ou seja da inclinação da região II, com aumento da tensão aplicada ou da temperatura.

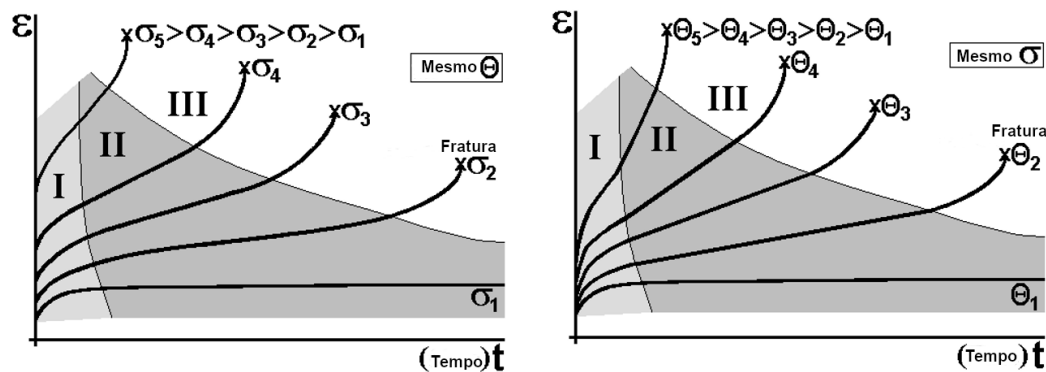


Figura 1.2: ((a) Curvas de fluência obtidas a uma mesma temperatura para diferentes tensões; (b) Curvas de *deformação vs. tempo* de diferentes temperaturas a uma mesma tensão. Adaptado de (6).

## 1.1

### Objetivo

O objetivo desse trabalho é analisar o comportamento mecânico do Acrilonitrila-Butadieno-Estireno (ABS) à fluência comparando as amostras de ABS sem aditivos e com retardantes de chama à base de bromo com as amostras de ABS aditivadas com dois tipos de bio retardantes, a saber: ácido tânico e

polifosfato de amônio. É preciso destacar que esses sistemas de aditivos anti-chama são novos e os resultados aqui obtidos são inéditos.

Tem-se como objetivos:

- Realizar os ensaios de fluência, conforme a norma ASTM D2990, dos dois subgrupos de corpos de prova, na temperatura ambiente;
- Realizar a modelagem de Regressão Não Linear comparando os diversos modelos reológicos com dados experimentais;
- Determinar qual é o modelo reológico mais adequado para se descrever o comportamento das amostras à fluência.

## 1.2

### Organização do Trabalho

A dissertação se dividirá em cinco capítulos.

No capítulo 2 será realizada uma revisão bibliográfica baseada em artigos e normas vigentes.

No capítulo 3 são descritos os métodos experimentais e os materiais utilizados.

No capítulo 4 serão apresentados os resultados tanto dos experimentos quanto da análise da modelagem matemática.

No capítulo 5 serão apresentadas as conclusões baseadas na análise dos dados experimentais e nos modelos reológicos. Também serão apresentadas sugestões para futuros trabalhos.

Serão ainda apresentados anexos com os templates dos ensaios de tração e de fluência, com os gráficos experimentais de todos os corpos de prova usados.



## 2

### Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão apresentados artigos científicos que visam aprofundar a discussão do fenômeno da fluência abordando os aspectos pertinentes ao ensaio de fluência e ao comportamento de polímeros, particularmente do ABS, à fluência.

Serão abordados os seguintes tópicos:

- ABS;
- Retardante de Chamas (RC);
- Fluência aplicada a polímeros;

#### 2.1

##### Acrilonitrila-Butadieno-Estireno

Neste item serão discutidas as propriedades mecânicas e morfológicas do ABS de forma a se obter uma maior compreensão do comportamento mecânico do material tanto no regime elástico quanto plástico sob diversas solicitações mecânicas.

O ABS foi patenteado em 1948 e introduzido nos mercados comerciais pela Borg-Warner Corporation em 1954. Os polímeros ABS são sintetizados a partir de três monômeros: acrilonitrila, butadieno e estireno (Figura 2.1). Os elementos atômicos desses três compostos são, exclusivamente, carbono, nitrogênio e hidrogênio, sendo o carbono a espécie atômica predominante (peso atômico / peso molecular). A única fonte de nitrogênio no plástico é a acrilonitrila, contendo em torno de 26% de nitrogênio. O percentual em peso do hidrogênio é inexpressivo (7).

Os polímeros ABS (Figura 2.2) podem ser obtidos através de dois métodos, com cada um gerando um tipo de plástico diferente. Os polímeros ABS tipo A são produzidos via uma mistura mecânica de um copolímero de estireno-acrilonitrila com um elastômero à base de butadieno (borracha de acrilonitrila butadieno também denominada borracha nitrílica). A produção de ABS tipo B envolve enxerto de estireno e acrilonitrila no polibutadieno. O polímero tipo B também contém um copolímero de estireno-acrilonitrila e polibutadieno não enxertado (7).

Para se estimar corretamente as propriedades do ABS, os fatores moleculares e morfológicos são fundamentais. A composição e a massa molecular, o tipo de borracha de butadieno, a proporção de volume da borracha para a

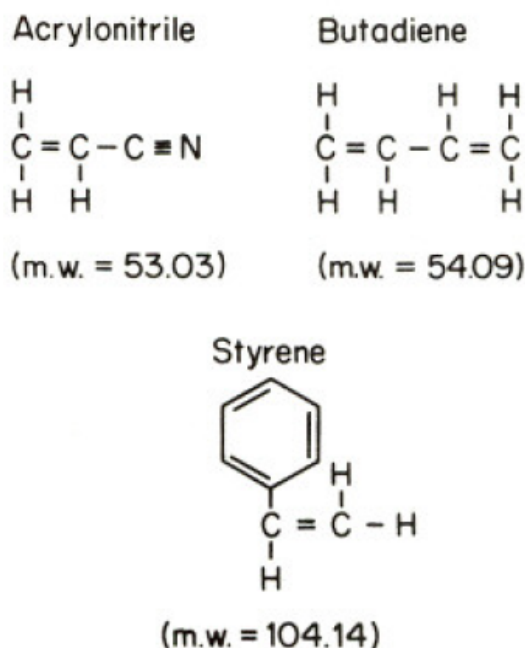


Figura 2.1: A estrutura química dos monômero do ABS (7).

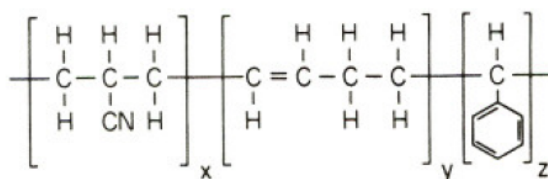


Figura 2.2: A estrutura química do polímero ABS (7).

fase contínua, o tamanho das partículas de borracha, a estrutura de borracha enxertada e o conteúdo de aditivo também desempenham um papel fundamental. Com efeito, a resistência otimizada ao impacto do ABS pode ser alcançada controlando o tamanho, a distribuição e a microestrutura das partículas de borracha. Maior tenacidade é obtida aumentando o teor de elastômero e o peso molecular da fase de estireno-acrilonitrila (EAN) não enxertada (8).

Os polímeros ABS apresentam alta tenacidade (mesmo a baixas temperaturas), adequada rigidez, boa estabilidade térmica e alta resistência ao ataque químico e ao trincamento causado pelas condições ambientais (*environmental stress cracking*). O trincamento por tensões causadas por questões ambientais do ABS, que estão intrinsecamente ligadas a temperatura de operação, não é elevado e pode ser diminuído ainda mais com o incremento do conteúdo de acrilonitrila e da massa molecular da fase EAN. Quando submetido a condições de calor, luz e intempéries, o amarelecimento e o acinzentamento superficial, bem como uma diminuição nas características de tenacidade, podem ocorrer

como consequência da presença de ligações duplas na borracha butadiênica. A oxidação também acarreta queda de resistência. A fase de borracha se deteriora quando são empregadas temperaturas de trabalho superiores a  $280^{\circ}\text{C}$ , com consequente perda da tenacidade. A cadeia polimérica se decompõe em temperaturas acima de  $300^{\circ}\text{C}$ . Assim, medidas severas de processamento, tais como temperatura elevada, pode causar danos às fases elastomérica e EAN (8).

A Tabela 2.1 contém as propriedades gerais do ABS, apresentando as suas características físicas, elétricas e térmicas.

Tabela 2.1: Propriedades gerais do ABS.

Propriedades Físicas	Valores
Densidade	1,04 g/cm <sup>3</sup>
Dureza Rockwell R	103 - 112
Limite de escoamento	42,5 - 44,8 MPa
Tensão de ruptura	25,89 MPa (**)
Módulo de tração	2030 MPa (*)
Alongamento até ruptura	23 - 25%
Módulo de Flexão	2.25 - 2,28 GPa
Resistência ao escoamento à flexão	606 - 73,1 MPa
Impacto de Izod entalhado	2,46 - 294 J/cm
Propriedades Elétricas	Valores
Resistência ao arco	120 s
Índice de rastreamento comparativo (IRC)	600 v
Ignição de fio quente (IFQ)	15 s
Ignição de arco de alta corrente (HAI)	120 arcs
Taxa de rastreamento de arco de alta tensão (TRAAT)	25 mm/min
Propriedades Térmicas	Valores
Temperatura máxima de serviço, ar	88 - 89 °C
Temperatura de deflexão em 1.8 MPa	88 - 89 °C
Ponto de amolecimento Vicat	100 °C
Inflamabilidade, UL94	HB

Fonte: adaptado de Oliveira et al. (8),

(\*) <<https://www.farnell.com/datasheets/2310520.pdf>> e

(\*\*) <<https://printparts.com/datasheets/ABS-Datasheet.pdf>>.

A capacidade de produção global de ABS estimada no ano 2000 encontra-se na Tabela 2.2. Do ponto de vista regional, a Ásia-Pacífico tem a maior capacidade de produção de ABS em 3977 toneladas. Os Estados Unidos respondem por aproximadamente 17% da capacidade mundial, com 1.068 toneladas. A maioria dos fornecedores tem várias instalações, com os maiores produtores regionais sendo GE na América do Norte, Bayer na Europa e Chi Mei no Pacífico. Conforme ilustrado na Tabela 2.3, esses produtores são responsáveis por quase 50% da produção mundial. A Tabela 2.4 lista os atuais produtores americanos de ABS e suas capacidades. A resina ABS é produzida

por suspensão contínua em massa (ou volume) ou polimerização em emulsão. O ABS contém mais de 50% de estireno e quantidades variáveis de butadieno e acrilonitrila. O ABS é o termoplástico de engenharia de maior volume. O poliestireno de alto impacto se tornou quase tão caro quanto o ABS, dessa forma alguns fabricantes voltaram a usar as resinas de ABS. O crescimento do ABS em 2002 foi de 2 a 4% devido em parte a novas aplicações em veículos recreativos, eletrodomésticos e aumento da atividade na construção civil. O aumento do preço do petróleo impactou os custos das matérias-primas mas o mercado evoluiu para o ABS de uso geral e produtos de engenharia superior. O crescimento é esperado à taxa de 2,4% ao ano, sendo que a demanda em 2001 foi de  $0,58 \times 10^9$  kg. A demanda projetada para 2005 é de  $0,63 \times 10^9$  kg. Nos últimos anos, as exportações dos EUA diminuíram à medida que novos produtores no Extremo Oriente entraram em operação. O Extremo Oriente representa 70% do consumo e a América do Norte, 15% (9).

Tabela 2.2: Produção global do polímero ABS entre 1994 a 2000 por região, em  $10^3$  toneladas.

Região	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
Europa	921	918	946	963	1082	1082	1072
Africa	0	0	0	0	0	0	0
América do Norte	931	894	894	934	1083	1092	1098
América Latina	128	115	127	129	126	230	267
Oriente Médio	0	0	0	0	0	0	0
Ásia-Pacífico	2130	2535	3158	5318	3712	3857	3977
Total	4110	4462	5125	5318	6003	6267	5414

Fonte: adaptado de Kulich et al. (9).

Tabela 2.3: Produção mundial dos principais produtores de ABS.

Produtor	Capacidade em $10^3$ toneladas ano 20000	Maior produtor em
GE Plásticos	855	América do Norte
Bayer	766	Europa
Indústrias Chi Mei	1120	Ásia Pacífico

Fonte: adaptado de Kulich et al. (9).

Segundo o Global Market Insights, Inc, o mercado de acrilonitrila butadieno estireno (ABS) deve ultrapassar os US\$ 39,27 bilhões até 2027. O crescimento do consumo de ABS em eletrodomésticos e bens de consumo impulsionará o crescimento industrial de 2021 a 2027. Além disso, as aplicações emergentes de ABS nos setores de construção civil e medicina devem oferecer novas oportunidades de crescimento para a indústria até 2027. O mercado global de ABS foi estimado em US\$ 25,95 bilhões em 2020 e deve ultrapassar US\$

Tabela 2.4: Produtores de resinas ABS e suas capacidades x 10<sup>6</sup> kg.

Produtor	Capacidade
Bayer, Addyston, Ohio	209
Diamond Polymers, Akron, Ohio	23
Dow, Allyn's Point, Conn	64
Dow, Midland, Mich	88
GE Plastics, Bahia St. Louis, Miss.	177
GE Plastics, Ottawa	215
GE Plastics, Washigton	73
Total	819

Fonte: adaptado de Kulich et al. (9).

39,27 milhões até 2027, registrando um crescimento de 6,3% de 2021 a 2027, com a Ásia liderando esse crescimento, em especial a China (10). As figuras 2.3, 2.4 e 2.5 retratam com clareza esse cenário de crescimento do consumo.

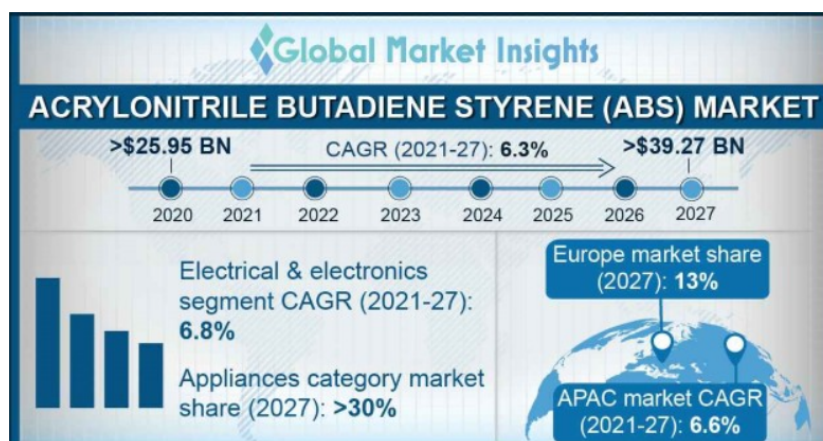


Figura 2.3: O mercado de ABS de 2020 a 2027. Extraído de Global Market Insights Inc (10).

## 2.2

### Retardante de Chamas

Em essência, o papel de um retardante de chama é agir de forma a interromper o ciclo de combustão, (ou, pelo menos, retardar o processo), evitando que o seu material hospedeiro queime ou propague uma chama. Os modos de ação dos RC podem ser organizados de acordo com pelo menos duas classificações diferentes. O primeiro refere-se ao próprio modo de ação, que pode ser físico ou químico. O segundo diz respeito ao local da ação, que pode ser a fase condensada ou a fase gasosa (3).

É de conhecimento amplo que os tipos de retardantes de chama atuam na fase vapor ou na fase condensada ou em ambas por meio de um mecanismo químico e/ou físico para interferir no processo de combustão durante o aqueci-

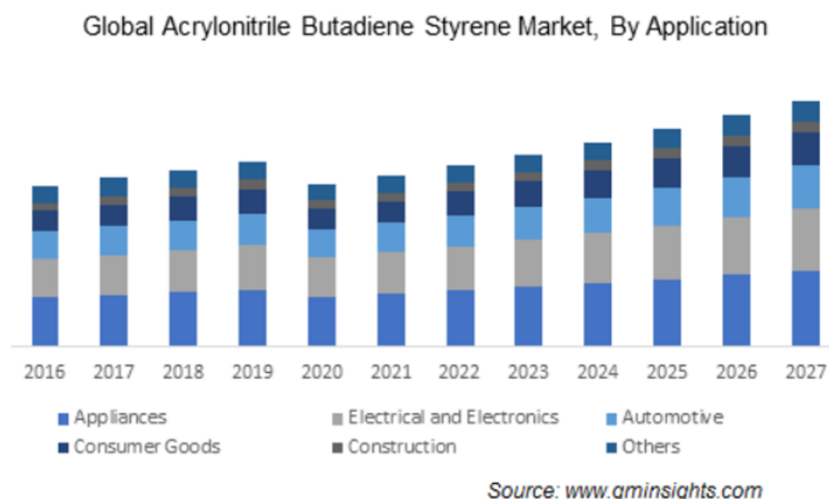


Figura 2.4: O mercado de ABS de 2020 a 2027. Extraído de Global Market Insights Inc (10).

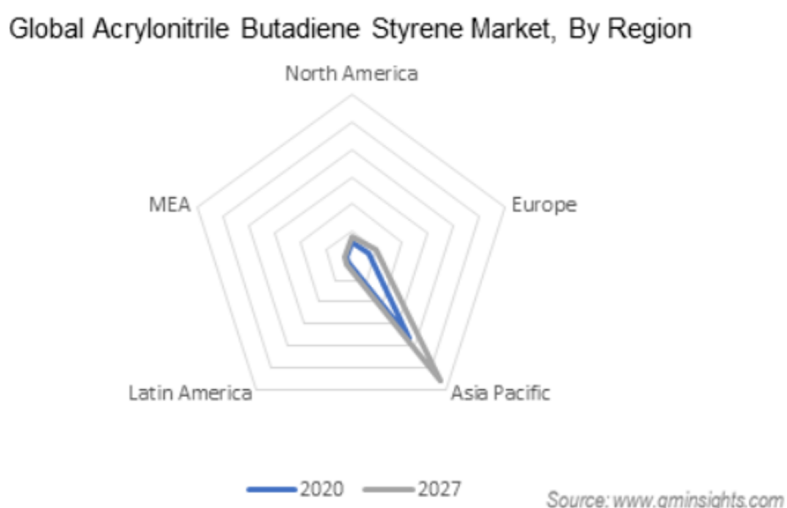


Figura 2.5: O mercado global de ABS por região. Extraído de Global Market Insights Inc (10).

mento, pirólise, ignição ou propagação da chama. Em particular, os compostos halogenados atuam principalmente na fase vapor por um mecanismo para interromper os processos exotérmicos e suprimir a combustão. Apesar dos prováveis malefícios ao meio ambiente e ao corpo humano, várias formulações para retardamento de chama de termoplásticos e termofixos consistindo de compostos halogenados foram desenvolvidas ao longo de décadas e ainda estão em uso devido às vantagens óbvias de baixo custo, processabilidade, miscibilidade e baixa redução das propriedades físicas/mecânicas dos sistemas de retardantes de chama. A eficiência desses compostos depende da facilidade de liberação do halogênio. A natureza do grupo ao qual o átomo de halogênio está ligado é de suma importância pois determina a razão carbono-halogênio e a energia da ligação carbono-halogênio e, portanto, a quantidade de halogênio liberada du-

rante a reação de combustão. Em geral, os compostos de halogênio alifático ou alicíclico são mais eficazes do que os compostos de halogênio aromáticos para a maioria das poliolefinas, que queimam a baixa temperatura, devido às energias de ligação carbono-halogênio mais baixas. Desse modo, esses compostos liberam halogênios relativamente de forma mais fácil. Todavia, a menor energia de ligação carbono-halogênio reduz a sua aplicação mais ampla na maioria dos plásticos de engenharia e na combustão de materiais poliméricos em elevadas temperaturas (11).

Todos os quatro halogênios são eficientes na eliminação de radicais livres e a eficácia de captura aumenta com o tamanho do halogênio (ou seja,  $I > Br > Cl > F$ ). Os Retardantes de Chama Bromados (RCB) são classificados em três subgrupos dependendo do modo de incorporação desses compostos aos polímeros: monômeros bromados, reativos e aditivos. Um monômero bromado, tal como estireno bromado ou butadieno bromado, é usado na produção de polímeros bromados, que são então misturados com polímeros não halogenados ou introduzidos na mistura de alimentação antes da polimerização, resultando em um polímero contendo monômeros bromados e não bromados. Retardantes de chama reativos, como o Tetrabromobisfenol (TBBF), são quimicamente ligados aos plásticos. Os aditivos retardantes de chama, que incluem éteres Difenílicos Polibromados (DFPB) e Hexabromocilododecano (HBCD), são simplesmente misturados com os polímeros e têm maior probabilidade de vazar dos produtos (12).

Deve-se ressaltar que o bromo e o cloro são aditivos RC muito eficazes, porém o bromo forma mais facilmente radicais livres em temperaturas mais elevadas do que o cloro (13). Os RC clorados estão sendo habitualmente empregados como aditivos para compostos de polialqueno. Quantidades mais significativas são necessárias para um trabalho eficiente porque têm menor estabilidade e a plastificação parcial, oriundo da adição de plastificantes que tem como objetivo tornar o material mais macio e flexível, ocorre em temperaturas mais elevadas do que os aditivos RC bromados. A mistura de cloretos metálicos pode aumentar que forma significativa a natureza de retardamento de chama, em comparação aos aditivos RC de cloreto. Há duas classificações principais de retardantes de chama clorados que incluem parafina clorada e fosfato de alquil clorado. O mecanismo de resistência à propagação do fogo depende principalmente da liberação de compostos clorídricos em uma fase gasosa; além disso, o HCl se decompõe e libera radicais livres de cloro, com esses radicais propagando a oxidação de produtos voláteis durante a degradação térmica dos polímeros (13).

Os compostos a base fósforo são outro grupo largamente usado de RC

e tratam-se da classe mais proeminente desses compostos usados na indústria têxtil para a celulose. Os mais notáveis tipos de RC à base de fósforo orgânico são ésteres de fosfato, fosfinatos e fosfonatos. RC à base de P inorgânico, como o fósforo vermelho e o polifosfato de amônio (APP), também são empregados. Combinações de fósforo-nitrogênio e fósforo-halogênio também são comumente utilizadas como RC. No caso de compostos organofosforados, os grupos P fornecem retardamento de chama enquanto a porção orgânica fornece compatibilidade com o polímero (3).

Esses RC atuam durante a fase condensada (formador de resíduo carbonoso (*char*) e intensificadores desse resíduo) enquanto os fosfatos metálicos também podem atuar na fase gasosa. A importância desses aditivos RC é um modo de ação altamente eficaz no fogo com baixas concentrações. Eles se baseiam completamente sobre a estrutura da matriz e são muito ativos com o polímero rico em oxigênio em sua estrutura. Os aditivos de fósforo RC trabalham de forma eficiente na fase sólida de materiais poliméricos. Primeiro, esses RC fosfóricos são convertidos em seus ácidos e, em seguida, em poliácidos pelo processo de decomposição térmica. Os ácidos esterificam e desidratam o polímero de pirólise para formar compostos à base de carbono, não saturados. Os ácidos polifosfóricos inibem o processo de pirólise posterior da camada carbonácea, o que protegerá os materiais poliméricos do oxigênio e do calor radiante em altas temperaturas (13).

Os sais de ácido fosfórico halogenado, em especial os sais formados com melamina, são considerados como um aditivo eficiente para materiais poliméricos retardadores de chama, que combinavam P-Br-N mostrando um efeito sinérgico excelente no mecanismo de retardamento de chama (11).

Há muitas variedades de RC inorgânicos no mercado. Os mais usados comercialmente são os hidróxidos de metal. Em uma menor escala tem-se os RCs inorgânicos baseados em antimônio, boro, fósforo e, em uma escala ainda menor, os baseados em molibdênio, titânio, zircônio e zinco. Os mecanismos de ação desses compostos são diferentes dependendo dos elementos em uso (3).

Entre os hidróxidos metálicos, os de maior uso são o hidróxido de magnésio [ $Mg(OH)_2$ ] e o hidróxido de alumínio [ $Al(OH)_3$ ]. Em virtude da sua baixa toxicidade, propriedades anticorrosivas, baixo custo e baixa emissão de fumaça durante o processamento e a queima, os hidróxidos metálicos receberam um amplo interesse em sistemas retardadores de chama. Geralmente, o mecanismo retardador de chama dos hidróxidos metálicos são a decomposição endotérmica dos respectivos óxidos, e a liberação de vapor d'água que isola, diluindo os gases inflamáveis na fase gasosa. Ao mesmo tempo, todavia, há algumas desvantagens consideráveis, como eficiência retardadora de chama e estabili-



dade térmica relativamente menores, e a grande deterioração nas propriedades físico-mecânicas das matrizes (11).

O RC de óxido metálico predominante é o trióxido de antimônio,  $Sb_2O_3$ , que encontra uso substancial em *PVC*, em outros halopolímeros e em outros sistemas sendo eficaz em concentrações baixas, ou seja, seu uso pode muitas vezes ter um efeito ínfimo nas propriedades mecânicas da matriz hospedeira. O mecanismo pelo qual o trióxido de antimônio atua como retardante de chama é complexo e resumido simplesmente afirmando que a formação do trihaleta de antimônio ocorre durante a combustão e que o trihaleta de antimônio é um RC eficiente. Um grande número de diversas pesquisas e diferentes teorias foram publicadas sobre os mecanismos do retardo de chama antimônio-halogênio e vários delas são muito complexas. Pode ser apropriado apenas afirmar que os halogênios voláteis são retardadores de chama eficazes pois participam prontamente das reações em cadeia de radicais livres que dominam um incêndio, porém essencialmente diminuem a velocidade de tais reações em comparação com a situação em sua ausência. O antimônio ao reagir com o halogênio de vários modos para retardar e "apagar" ainda mais essas reações. Desse modo, para sustentar e propagar a combustão, essas reações exotérmicas devem ocorrer a uma taxa suficiente para sustentar a queima. É o calor dessa combustão que causa maior degradação em fragmentos inflamáveis voláteis do polímero em chamas, e há um limite abaixo do qual a chama morre devido a uma taxa insuficiente de geração de calor. Com base nessa argumentação, pode-se sugerir que outros metais poderiam desempenhar um papel semelhante. Zinco, estanho e provavelmente o boro são os principais candidatos (14).

Os estearatos de zinco de importância são o estearato de zinco ( $ZS$ ),  $ZnSnO_3$ , e seu precursor hidroxiestearato de zinco ( $ZHS$ ),  $ZnSn(OH)_6$ . Estes são comercializados como substitutos totais ou parciais do trióxido de antimônio. A literatura tradicional sobre  $ZnSn(OH)_6$  utilizava uma produção através da reação de estearato de sódio com cloreto de zinco. O estearato pode ser preparado por decomposição térmica deste hidróxido (hidroxi estearato). Seu principal benefício é o baixo risco à saúde e, além de retardar a chama, geralmente são supressores de fumaça e supressores de monóxido de carbono. Está nítido, a partir do grande corpo de dados de pesquisa agora disponíveis, que o  $ZHS$  é principalmente um retardador de chama e supressor de fumaça devido ao seu teor de estanho e zinco, em vez de sua decomposição endotérmica.  $ZS$  também é eficiente em baixas concentrações. Esses aditivos atuam na fase de gasosa e na fase condensada (sólida) (14).

O trióxido de molibdênio,  $MoO_3$ , está sendo empregado como substituto parcial do trióxido de antimônio, quase unicamente no *PVC*. Tem um modo

de operação na fase condensada. Estudos em *PVC* demonstram que depois da queima, mais de 90% do molibdênio fica retido no resíduo carbonoso. No caso do *PVC*, também é um supressor de fumaça eficaz, provavelmente agindo para catalisar a desidrocloração em polienos totalmente trans, que não podem então ciclizar para as estruturas aromáticas predominantes na fumaça (14).

Os compostos a base de nitrogênio são um grupo pequeno, mas em rápida expansão, de retardantes de chama (RC) que estão no foco do interesse geral em relação aos retardantes de chama ecologicamente corretos. Atualmente suas principais aplicações são melamina para espumas flexíveis de poliuretano, cianurato de melamina em nylons, fosfatos de melamina em poliolefinas, fosfatos de melamina e melamina ou dicianodiamida em tintas intumescentes, fosfatos de guanidina para têxteis e sulfamato de guanidina para papéis de parede. Dentre as suas principais vantagens comuns tem-se a baixa toxicidade, no estado sólido e, em caso de incêndio, a ausência de dioxinas e ácidos halogenados, e a baixa emissão de fumaça. A sua eficácia encontra-se entre a dos compostos de halogênio e a do trihidrato de alumínio e hidróxido de magnésio. Os hidróxidos metálicos liberam água e são ecologicamente corretos, mas sua baixa atividade requer elevadas concentrações, que acabam modificando as propriedades mecânicas da matriz na qual são aplicados. No sentido contrário de diversos compostos halogenados, os retardantes de chama à base de nitrogênio não interferem no conjunto de estabilizantes adicionados a cada material polimérico.

Atualmente, a reciclabilidade tornou-se importante, pois muitos polímeros são recicláveis. Materiais retardantes de chama constituídos de compostos de nitrogênio são ideais para a reciclagem, pois os retardantes de chama a base de nitrogênio têm altas temperaturas de decomposição. No campo do revestimento de cabos, liberam gases menos corrosivos durante a combustão e não prejudicam as instalações elétricas. Os retardantes de chama à base de nitrogênio são ecologicamente corretos porque não acrescentam elementos extras aos já presentes nos polímeros, como os poliuretanos, nylons e ABS. No que tange à eliminação de resíduos, são comparáveis aos fertilizantes, pois possuem os mesmos elementos de importância, nomeadamente o azoto e o fósforo. Em comparação com os hidróxidos metálicos, são mais eficientes e deterioram menos as propriedades mecânicas do material plástico e ainda apresentam um melhor preço (15).

A demanda por soluções retardantes de chama seguras para o meio ambiente e a saúde dos seres humanos, combinadas com a crescente preocupação ambiental, levou ao desenvolvimento de retardantes de chama ecologicamente corretos e não tóxicos em um sentido amplo. Na década passada ocorreram

pesquisas cada vez mais crescentes em materiais retardantes de chama, não tóxicos, biodegradáveis e baseados em recursos renováveis (3).

A primeira patente sobre o uso de compostos renováveis para melhorar a tolerância a combustão de um polímero foi registrada por Susumu Nikkeshi em 2003. Nikkeshi usou compostos de tanino para melhorar a estabilidade térmica e a resistência à queima das resinas termoplásticas de poliéster. Mais especificamente, o ácido tânico copolimerizado com poli(álcool vinílico) (PVA) e poli(etileno glicol) (PEG) foi misturado com poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de butileno) (PBT), policarbonato (PC), ABS e/ou suas misturas, em concentrações de 2 a 20.000 ppm. A pesquisa demonstrou um incremento na estabilidade térmica do polímero termoplástico e uma queda ou supressão de sua combustão (16).

Novas abordagens foram desenvolvidas com o intuito de se obter uma melhor proteção contra incêndio dos materiais orgânicos de construção e isolamento térmico. Cascas de árvores incrivelmente tolerantes a combustão como a *Sequoiadendron giganteum*, *Pinus canariensis* e de espécies de *Eucalyptus*, e evoluíram em ecossistemas adaptados a queimadas, foram estudadas em uma margem de temperatura de até 600°C. Descobriu-se que enquanto um polímero de referência técnica (ABS) queimava deixando apenas 2,6% de sólidos, as cascas de árvores mais resistentes a chama carbonizavam deixando até 60% de sólidos. E principalmente grafite e carbono, que são excelentes isolantes térmicos e protetores contra incêndio. Um composto químico essencial, que nas cascas das árvores para ser tolerante a combustão, entre outras qualidades, é o tanino, um polifenol, que complexa macromoléculas e reduz de modo eficaz oxidantes e radicais. A oxidação, durante a combustão, dessas grandes moléculas planares é então suprimida para ser convertida em um componente grafitico com estrutura similar com propriedades retardantes de chama. Eles podem retardar a transferência de calor dentro da casca através da supressão de processos microscópicos de condução e radiação (17).

Em 2011 analisou-se a fibra de alginato de cálcio, inerentemente retardante de chama, e que foi fabricada por fiação úmida e seus derivados de pirólise, tendo o seu mecanismo de deterioração térmica sido estudado. O comportamento de queima foi avaliado usando o índice de oxigênio limitante (IOL) e calorimetria de cone. A análise de IOL demonstrou que a fibra de alginato de cálcio era inerentemente retardante de queima com valor de IOL de 48,0, em comparação com cerca de 20,0 para fibra de viscose. Provou-se que a queima de fibras inerentemente retardantes de combustão produziu maiores quantidades de resíduos em comparação com o consumo de fibras de viscose. Os resíduos de combustão foram avaliados via microscopia eletrônica de varredura, indicando

que a fibra de alginato de cálcio produziu crostas de resíduos consistentes e espessas. A pirólise foi analisada usando-se cromatografia gasosa e espectrometria de massa que demonstrou que os produtos de craqueamento produzidos a partir da combustão de fibras de alginato de cálcio eram inferiores aos presentes na combustão de fibra de viscose, e a pirólise da fibra intrinsecamente retardante de chama era incompleta. A análise termogravimétrica (TG) deixou claro que há mais resíduos contendo material carbonáceo e carbonato de cálcio da fibra de alginato de cálcio do que em comparação com a fibra de viscose (18).

Em 2017, foi retardada a queima com sucesso de diferentes poliolefinas (nomeadamente PEBD, polietileno de alta densidade (PEAD), polipropileno (PP) e PS) principalmente a partir de aditivos oriundos da natureza. Foram necessários diferentes sistemas de RC para cada polímero. Para o PEBD, uma classificação V-0 UL 94 foi alcançada quando ácido tânico (como agente carbonizador) foi empregado em conjunto da gelatina de peixe (como um acentuador da reticulação), hidróxido de magnésio ou cianurato de melamina. Os dois últimos reagentes citados não são de origem biológica e não são tóxicos. Para o PEAD, uma classificação V-0 foi atingida através da gelatina de peixe (como formador de carvão e agente de expansão) em conjunto da melamina (como agente expansivo), juntamente com um auxiliar de nucleação (oriundo do sorbitol). O PP foi aditivado com sucesso empregando a gelatina de peixe em combinação com o auxiliar de nucleação dibenzilideno sorbitol. As propriedades de inflamabilidade do PS foram ampliadas usando gelatina de peixe com melamina ou ácido tânico com hidróxido de magnésio ou melamina. O PS foi capaz de retardar ainda mais o processo de combustão resistindo a incêndios maiores através da adição de ácido tânico, e combinado com Safire 400 (poli melamina (fosfato de zinco)) ou Safire 600 (poli melamina (fosfato de magnésio)) (19).

Em 2019 uma pesquisa demonstrou que o ácido fítico existente principalmente em sementes, raízes e caules, possui um valor potencial em polímeros como retardante de combustão graças a elevada concentração de fósforo. Um novo sal de ácido fítico de base biológica PHYPI foi obtido através da reação de formação entre ácido fítico e piperazina. A estrutura do PHYPI de base biológica foi constatada usando espectroscopia de  $^1\text{H}$  NMR. Quando empregou-se o PHYPI como retardante de chama em polipropileno (PP), ele demonstrou alta eficiência nos testes de combustão. O valor do índice de oxigênio limitante (IOL) para PP contendo 18,0% em peso de PHYPI é em torno de 25,0%, mostrando um acréscimo de 38,9% em comparação com os 18,0% para PP sem aditivo. Além disso, foi aprovado na classificação UL-94 V-0 no teste de

queima vertical, superior à classificação do PP puro. Obviamente, a eficiência de retardamento da queima do PHYPI é superior do que a do retardador de chama intumescente tradicional constituído polifosfato de amônio ou pentaeritritol. O teste do calorímetro de cone demonstrou que a liberação de calor e a produção de fumaça do PP foram eficientemente suprimidas pelo PHYPI. O pico de taxa de liberação de calor (PTLC), liberação total de calor (LTC) e o pico de taxa de liberação de fumaça (PTLF) para o PP contendo 20% em peso de PHYPI reduziram-se em 65,6%, 13,5% e 32,8%, respectivamente, em comparação aos mesmos valores para PP puro. A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi aplicada para a investigação das mudanças durante a degradação térmica do polímero à base de PHYPI. Mudanças nos espectros de infravermelho para o polímero em degradação mostram que estruturas contendo C=C e P-N-C surgiram como consequência da presença do PHYPI. Essas transformações aperfeiçoaram a criação de material carbonoso fornecendo uma ação protetora de fase condensada. Simultaneamente, gases voláteis não combustíveis, como água e  $CO_2$ , podem ser produzidos para diluir a carga de combustível na fase gasosa. Todos os dados demonstram a eficácia do PHYPI como retardante de combustão para o PP (20).

Em 2021, em uma pesquisa, retardantes de chama de base biológica foram utilizados para reduzir, com êxito, a combustibilidade do acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), obtendo-se assim resultados comparáveis a um produto comercial de ABS bromado (Br-ABS); interações sinérgicas entre os componentes garantiram o melhor desempenho. Em uma pesquisa dividida em duas etapas, oito RCs não halogenados e de baixa toxicidade e combinações dos mesmos foram processados por fusão com ABS a um teor de RC de 30% em peso e selecionados usando calorimetria de combustão em microescala (CCM). Ao todo 30 amostras apresentaram taxas de liberação térmica de pico significativamente mais baixas (TLT; redução de 26-43%) e liberação total de calor (LTC; redução de 16-29%) do que o ABS. Quatro composições de melhor desempenho - ABS/ácido tânico (TA), ABS/ácido tânico/gelatina de peixe (TA-FG), ABS/sal de sódio de ácido fítico (PA) e ABS/sal de sódio de ácido fítico/ácido tânico (PA-TA) - foram posteriormente analisadas por meio de calorimetria de cone (CC) e testes mecânicos. TA, TA-FG, PA e PA-TA diminuíram consideravelmente a TLT do ABS em CCM (redução de 36-43%) e em CC (redução de 38-65%). Algumas amostras se igualaram com ABS bromado comercial: TA em MCC e PA-TA em CC. Os desempenhos mecânicos dos materiais aditivados foram satisfatórios, com o aumento no módulo, mas perda na tenacidade. Importantes interações sinérgicas entre os RCs e a matriz ABS, entre TA e FG, e entre PA e TA, foram responsáveis pela redução da

combustibilidade (3).

## 2.3

### Fluência aplicada a polímeros

As propriedades mecânicas dos materiais poliméricos são descritas pela forma como esses materiais respondem aos esforços mecânicos aos quais são submetidos, e dependem da estrutura molecular proporcionando um comportamento viscoso, como líquidos, sobrepostos a um comportamento elástico, como sólidos Hookeanos. Esse comportamento é conhecido como viscoelasticidade e pode ocorrer tanto em plásticos quanto em fibras. Os elastômeros têm um comportamento singular e conhecido como elasticidade da borracha. Este tipo de elasticidade é muito particular porque impõe grandes deformações nas cadeias que são amorfas, reticuladas e muito flexíveis (21).

Um parâmetro útil usualmente utilizado para a estimativa dos efeitos elásticos durante o escoamento é o número de Deborah,  $De$ . O número Deborah é definido pela equação (22):

$$De = \frac{\lambda}{t_p} \quad (2-1)$$

onde é  $\lambda$  o tempo de relaxação do polímero e  $t_p$  é um tempo de processo característico. O tempo de processo característico pode ser definido como a duração do processo de deformação. Um número Deborah igual a 0 representa um fluido viscoso e um número de Deborah igual a 1 a um sólido elástico (22).

Em números de Deborah pequenos, o polímero pode ser modelado como um fluido newtoniano, e em números de Deborah muito altos o material pode ser modelado como um sólido Hookeano. Para valores intermediários, a região viscoelástica é dividida em duas áreas: a região viscoelástica linear para pequenas deformações e a região viscoelástica não linear para grandes deformações (22).

Dado um material viscoelástico linear submetido a condições de fluência, a tensão aplicada será diretamente proporcional à resposta à deformação em um dado instante, independente da tensão. Para fluência viscoelástica, o comportamento exibe não linearidade em grandes deformações. Enquanto o comportamento viscoelástico linear é representado por meio de equações constitutivas simples, como o modelo de Maxwell, as equações constitutivas para fluência não linear ou outros comportamentos viscoelásticos são de maior complexidade. Como resultado, estas equações constitutivas exigem um grande número de funções com termos de tensão de ordem superior com diversas constantes de material e são tipicamente de natureza empírica (23).

Uma forma prática de se formular a combinação de comportamento viscoelástico é por meio dos modelos mecânicos. Os dois componentes básicos

usados são uma mola elástica de módulo  $E$ , que obedece à lei de Hooke, e um amortecedor viscoso contendo um fluido incompressível de viscosidade  $\eta$ , que obedece à lei de Newton, conforme a equação 2-2 (24).

$$\begin{cases} \sigma_{elástico} = E\epsilon \\ \sigma_{viscoso} = \eta \frac{d\epsilon}{dt} \end{cases} \quad (2-2)$$

Os principais modelos existentes baseiam-se nesses dois elementos básicos. A maioria dos modelos, em especial o Modelo de Maxwell e o de Kelvin-Voigt, baseiam-se, respectivamente, em um arranjo em série de uma mola e um amortecedor e um arranjo em paralelo. As figuras 2.6 e 2.7 ilustram esses modelos e as suas respostas mecânicas, respectivamente.

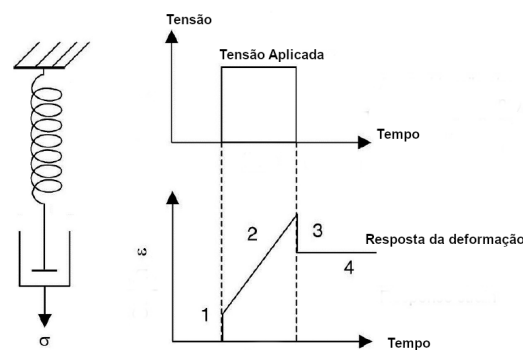


Figura 2.6: Modelo viscolástico de Maxwell com os elementos elásticos (mola) e viscosos (amortecedor) configurados em série e sua resposta ( $\epsilon$  vs  $t$ ) a uma única solicitação de tensão de onda quadrada ( $\sigma$  vs  $t$ ) (21).

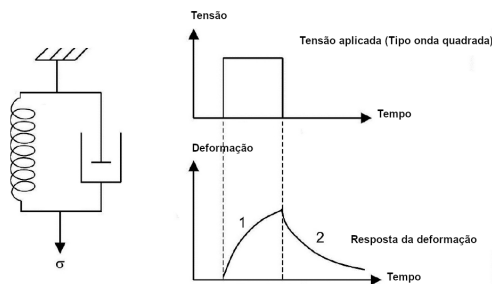


Figura 2.7: Modelo viscoelástico de Voigt com os elementos elástico (mola) e viscosos (amortecedor) configurados em paralelo e sua resposta ( $\epsilon$  vs  $t$ ) a uma única solicitação de tensão de onda quadrada ( $\sigma$  vs  $t$ ) (21).

Com o objetivo de se amenizar as limitações vigentes nos modelos de Maxwell e Kelvin-Voigt, foi desenvolvido o modelo sólido linear padrão, também conhecido como modelo de três parâmetros, introduzindo ao modelo de Kelvin-Voigt uma mola extra em série, reduzindo dessa forma as restrições. O modelo de Kelvin-Voigt apresenta como principal restrição não admitir

nenhuma deformação instantânea, enquanto no modelo de Maxwell não há limitação para a deformação máxima. Desse modo, esta mola extra tem como função emular a deformação imediata observada quando uma carga instantânea é aplicada ao material. Matematicamente, a deformação é dependente do tempo conforme mostrado na equação 2-3 (25):

$$\epsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{E_2} \left( 1 - \exp\left(-\frac{E_2 t}{\eta}\right) \right) \quad (2-3)$$

onde  $t$  representa o tempo,  $\sigma_0$  é a tensão constante aplicada,  $\epsilon_0$  é a deformação resultante no tempo,  $E_1$  é o módulo de elasticidade associado a mola em série, e  $E_2$  é o módulo de elasticidade associado com a mola em paralelo e  $\eta$  é viscosidade relativa ao amortecedor. A figura 2.8 ilustra o modelo sólido linear padrão:

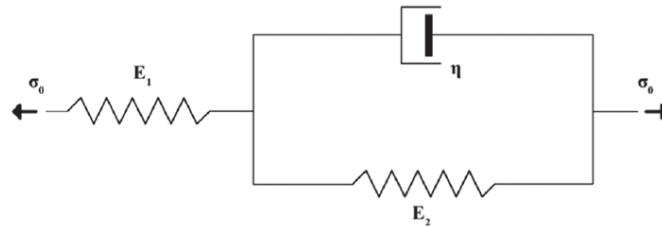


Figura 2.8: Modelo de três parâmetros (25).

Plaseied e Fatemi (26) trabalharam com o comportamento de fluência em tração do polímero de vinil éster e seu nanocompósito com 0,5% em peso de nanofibras de carbono funcionalizadas por meio do modelo sólido linear padrão. Este modelo foi proposto pelos autores para representar o comportamento de relaxamento de tensão e foram observados os efeitos da taxa de deformação e da temperatura nas propriedades de tração e permitiu modelar a deformação do polímero.

O modelo de Burgers também conhecido como de quatro parâmetros, é representado esquematicamente por uma combinação de uma associação em paralelo de uma mola e um amortecedor (modelo Kelvin-Voigt), associada em série com outra mola e amortecedor (modelo Maxwell), conforme mostrado na figura Figura 2.9. O comportamento em fluência é descrito pela equação 2-4 (25):

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{\eta_1} t + \frac{\sigma_0}{E_2} \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \quad (2-4)$$

Na pesquisa de Saito et al. (27) Os efeitos da tensão e da temperatura no comportamento de fluência não linear de nanocompósitos de polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) reforçados com nanoargila de montmorilonita (MLS) que é um silicato em camadas, e compatibilizados com um copolímero



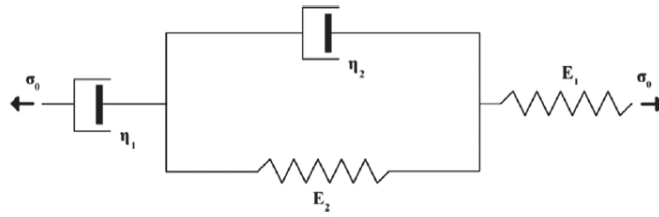


Figura 2.9: Modelo de quatro parâmetros (25).

de etileno maleado amorfo (amEP) foram investigados. A fluência diminuiu com a adição de partículas de MLS. Este efeito foi relacionado ao aumento das propriedades de tração. A partir do modelo de Burgers, o módulo instantâneo de Maxwell, que está relacionado com a resposta elástica instantânea do material, mostrou uma dependência com a tensão, o que indicou que os materiais se comportaram com maior rigidez e menor deformabilidade sob carregamento de longa duração.

O modelo *Stretched Burgers* é um modelo semi-empírico e não é obtido diretamente pela combinação de molas e amortecedores lineares, tendo como base a mesma construção esquemática e matemática do modelo de Burgers (quatro parâmetros). Porém, considera uma distribuição de tempos de relaxação, ao contrário de um único tempo de relaxação. Dessa maneira, assume-se também que a recuperação do material é completa, ou seja, não existe um amortecedor conectado em série com o sistema, e com base nessas hipóteses, a deformação relacionada ao tempo do modelo de *Stretched Burgers* é dada pela seguinte equação (25):

$$\epsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{E_2} \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)^n \right) \quad (2-5)$$

onde o expoente  $n$  é estimado pela largura da distribuição do tempo de relaxação e  $t$  refere-se ao um tempo de relaxação médio associado à distribuição do tempo de relaxação espectral do material (25).

O expoente  $n$  no geral adota valores entre o intervalo 0 e 1, definindo dessa forma a distribuição do tempo de relaxação no material. Na medida que o valor de  $n$  aproxima-se da unidade ( $n \rightarrow 1$ ), maior será a uniformidade mostrada pelo espectro da relaxação, isto é, um único período de relaxação é suficiente para descrever o comportamento viscoelástico do material. Porém quando o valor de  $n$  aproxima-se do zero ( $n \rightarrow 0$ ), a largura da distribuição de relaxação torna-se maior, sendo consideravelmente importante se levar em consideração um espectro de tempos de relaxação (25).

A Lei de Findley é oriunda de uma relação empírica e costuma-se usá-la para descrever o comportamento de fluência a longo prazo de materiais

poliméricos. A sua principal vantagem consiste na sua simplicidade. Todavia, esta simplicidade cria algumas restrições ao seu emprego (25). Uma delas é a dificuldade de descrever o comportamento do material sob fluência quando submetido a carregamentos complexos. Este modelo pode ser representado numericamente pela equação a seguir:

$$\epsilon_t = \epsilon_0 + \epsilon_1 t^n \quad (2-6)$$

onde  $\epsilon_0$  trata-se da deformação instantânea,  $\epsilon_1$  da amplitude da deformação transitória e  $n$  do expoente temporal, geralmente assumido como independente da deformação, mas dependente do material e da temperatura aplicada (25).

Uma das principais vantagens da equação 2-6 é a sua simplicidade numérica que pode acarretar em algumas restrições a sua aplicação quando aplicada a materiais mais complexos. Pode-se aferir pela análise da equação 2-6 que o modelo de Findley não reproduz a deformação resultante de uma maneira exponencial, mas sim por meio de uma lei de potência. Dessa forma, neste tipo de modelo, não se tem a obtenção de um patamar de equilíbrio para a deformação ao longo do tempo, mas sim um crescimento contínuo quase linear desta pela aplicação de uma tensão externa. De fato, expandindo o termo exponencial no modelo *Stretched Burgers* (equação 2-5) para tempos pequenos ( $t < \tau$ ), e ignorando todos, exceto os primeiros termos, a equação 2-5 é reduzida para:

$$\epsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{E_2 \tau^n} t^n \quad (2-7)$$

Faraz et al. (28) estudaram o comportamento de fluência e recuperação de nanocompósitos baseados em uma matriz termofixa resistente a altas temperaturas. Nanocompósitos com até 2% em peso de argila modificada organicamente foram preparados. O comportamento de fluência e recuperação foi investigado sob vários níveis de tensão e em diversas temperaturas. A melhor modelagem do comportamento em fluência ocorreu com a adoção do modelo *Stretched Burgers*. O Modelo de Findley como previsto mostrou-se fiel para um curto período de fluência, e quando analisado por um maior intervalo de tempo, a deformação aumenta sem limites de forma linear. A figura 2.10 ilustra essa comparação com os dados experimentais.

Al-Haik et al. (29) realizaram testes de fluência sob tensão constante para o compósito epóxi reforçado com fibra de carbono em várias faixas de temperaturas e tensões iniciais. Um modelo constitutivo viscoelástico não linear, mais precisamente o modelo de Findley, foi usado, e parâmetros do material foram determinados ajustando-o aos dados do teste de fluência. Os resultados do modelo concordam muito bem com os dados experimentais em condições de baixa temperatura e baixa tensão. No entanto, a congruência da

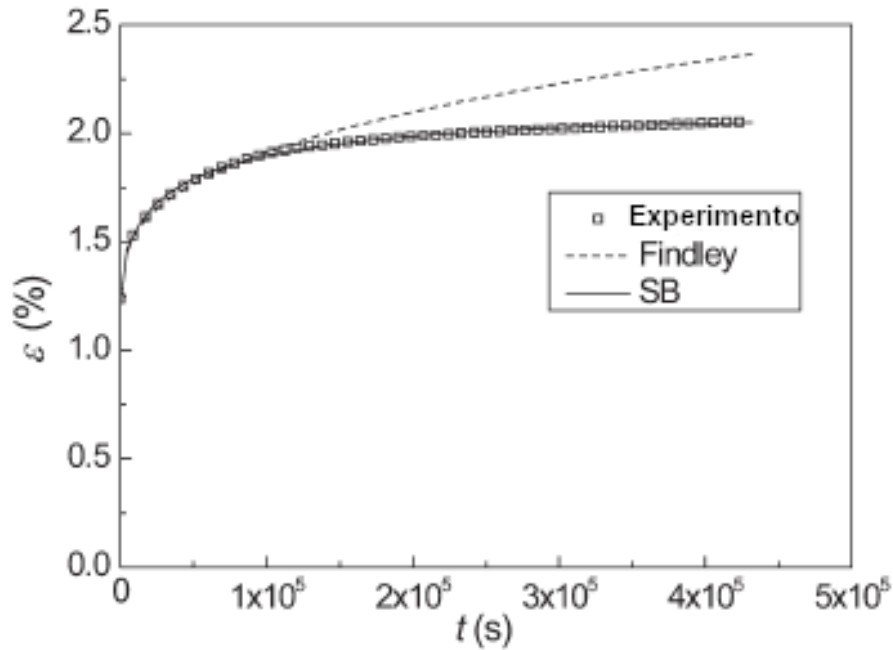


Figura 2.10: A fluência do material de matriz puro medido a 40 MPa a 23°C, juntamente com curvas ajustadas do modelo *Stretched* Burgers e a lei de Findley. A curva de Findley coincide com a curva de Burgers em tempos curtos (28).

modelagem com os dados experimentais se deteriora em altas temperaturas, particularmente nas proximidades da temperatura de transição vítrea. Dessa forma, propuseram modelo alternativo baseado em uma rede neural artificial (RNA), desenvolvido para prever o relaxamento de tensão do compósito de matriz polimérica. As previsões do modelo RNA são mais precisas em uma faixa mais ampla de condições de tensão e temperatura do que as do modelo viscoelástico não linear, em particular perto da temperatura de transição vítrea. As figuras 2.11, 2.12 e 2.13 ilustram esses resultados.

Eftekhari e Fatemi (23) trabalharam com compósitos de polipropileno, o tipo de reforço (talco ou fibra de vidro curta) obtendo o mesmo efeito na deformação por fluência. O reforço não mudou de forma significativa o mecanismo de fluência resultando apenas em resistência à fluência aprimorada (ou seja, redução da deformação e da taxa de fluência), quando comparado com o polímero puro. O modelo de lei de potência de Findley e o método de superposição de tensão no tempo (TSS) representaram bem as curvas de deformação por fluência. O método TSS pode ser usado para prever curvas de fluência de longo prazo com base em dados de fluência de curto prazo.

Yarin et al. (30) propuseram um modelo constitutivo fenomenológico abrangente capaz de considerar o comportamento hiperelástico, plástico, fluência e viscoelástico dos elastômeros. A modelagem reológica proposta revela

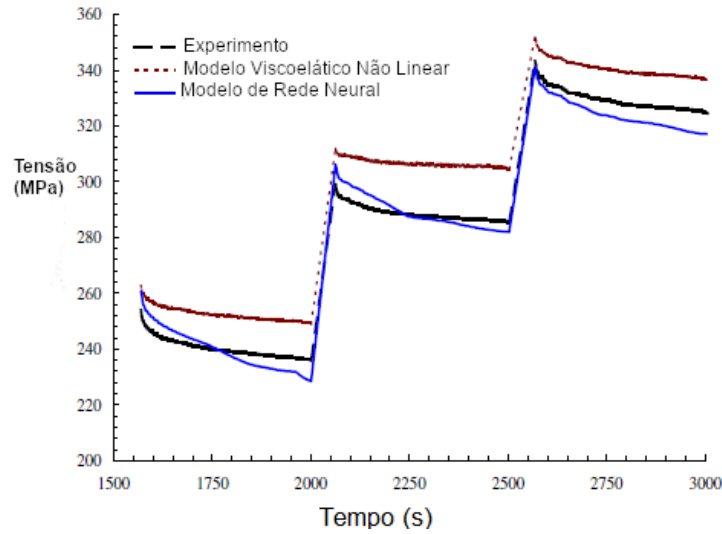


Figura 2.11: Validação dos modelos viscoelásticos não lineares e de redes neurais para a evolução do relaxamento de tensões em  $T = 35^{\circ}\text{C}$  e níveis de tensão de 30%, 40% e 50% da resistência do compósito nessa temperatura (29).

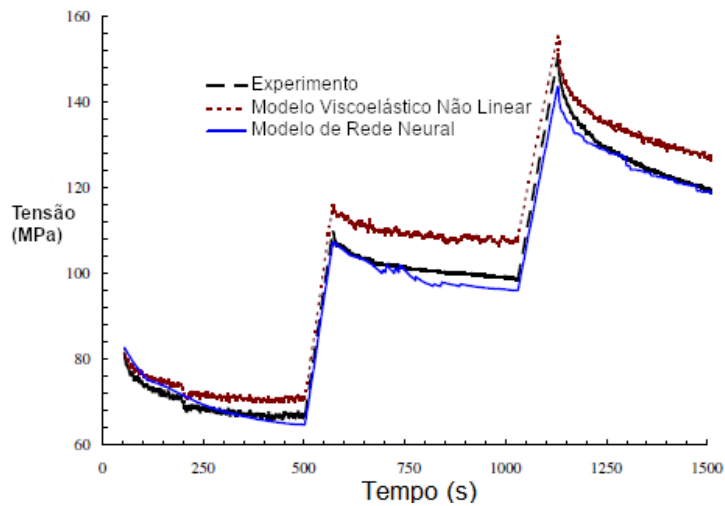


Figura 2.12: Validação dos modelos viscoelásticos não lineares e de redes neurais para a evolução do relaxamento de tensões em  $T = 35^{\circ}\text{C}$  e níveis de tensão de 60%, 70% e 80% da resistência do compósito nesta temperatura (29).

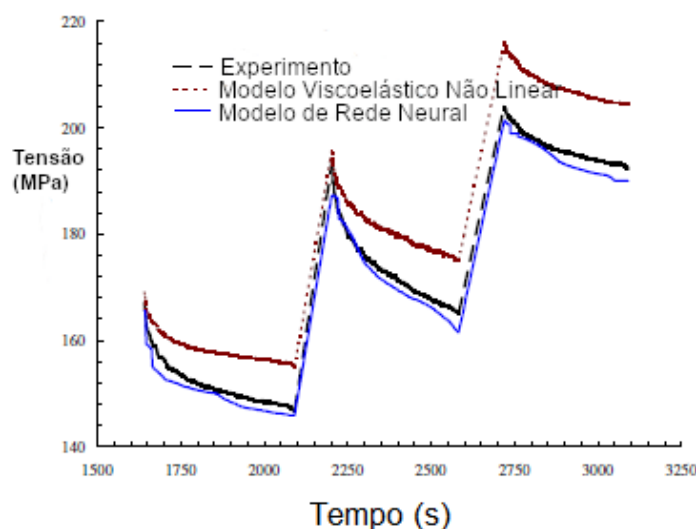


Figura 2.13: Validação dos modelos viscoelásticos não lineares e de redes neurais para a evolução do relaxamento de tensões em  $T = 65^{\circ}\text{C}$  e níveis de tensão de 60%, 70% e 80% da resistência do compósito nesta temperatura (29).

todas as nuances, que são observadas experimentalmente. Ensaios de tração, fluência e recuperação foram conduzidos com amostras como nylon 6,6, tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, polipropileno, politetrafluoretileno e polietilenoterecetona. Foi realizada a comparação do modelo fenomenológico com esses experimentos. Através das equações usadas nessas comparações foi estabelecido a validação dos parâmetros dos materiais de forma uniforme, permitindo que o modelo proposto previsse com precisão a curva tensão-deformação em ensaios de tração com grandes deformações, bem como fluência e posterior recuperação viscoelástica exceto no caso do tereftalato de polibutileno (PBT). Além disso, o modelo foi capaz de prever as deformações plásticas máximas e residuais medidas resultantes dos testes de fluência e recuperação. Considerável mudança nos parâmetros do material elástico e viscoplástico foram essenciais no caso de tereftalato de polibutileno (PBT) para a correta modelagem do comportamento de fluência-recuperação. As figuras 2.14, 2.15, 2.16, 2.17 e 2.18 ilustram a comparação entre os dados experimentais e teóricos avaliados.

Tang et al. (31) estudou o comportamento de fluência de nanocompósitos de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF)/nanotubos de carbono de múltiplas paredes em diversos níveis de tensão e temperaturas. Com o intuito de se demonstrar a capacidade de transferir a tensão da matriz para os nanotubos de carbono, nanotubos ramificados foram fabricados. O PVDF apresentou resistência à fluência melhorada com a adição de nanotubos de carbono. O modelo de Burgers, em virtude dos elementos essenciais incluídos, que podem fornecer

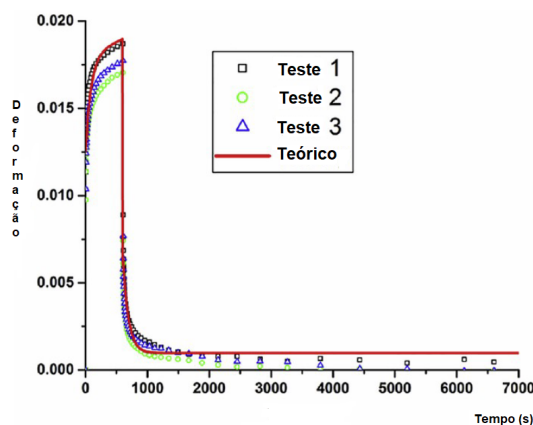


Figura 2.14: Comparação das previsões teóricas e experimentos nos testes de fluência e recuperação de fibra de polipropileno submetida a  $\sigma_0 = 20$  MPa por 600 s, e então recuperada. UR = 21–25%. Os dados experimentais são mostrados por símbolos, enquanto as previsões teóricas – por linhas (30).

informações efetivas sobre as relações estrutura-propriedade e os mecanismos de deformação por fluência dos materiais, e a lei de potência de Findley que graça à eficácia em prever o comportamento de fluência dos materiais, foram empregados para o ajuste. Ambos descreveram bem o comportamento de fluência do PVDF e seus nanocompósitos e demonstraram o potencial de prever o desempenho de fluência a longo prazo desses materiais. No entanto, o modelo de Burgers pode enfatizar demais a diferença nos mecanismos de deformação do estágio de fluência primário para o secundário. Por outro lado, a lei de potência de Findley negligenciou a diferença nos mecanismos de deformação para materiais entre os estágios primário e secundário. Isso se deve ao fato do modelo de Burgers depender de quatro parâmetros enquanto o de Findley apenas de três, pois o uso de muitos parâmetros pode melhorar a concordância com os dados experimentais, mas dificulta a interpretação física dos resultados.

Cho et al. (32) estudaram a importância da compreensão dos mecanismos de atrito de materiais poliméricos com propriedades interfaciais em mudança. Nesta pesquisa, o efeito de várias condições de velocidade, carga e tempo de permanência no atrito de pares de polipropileno (PP), polietilenotereftalato (PET) e polietileno de alta densidade (PEAD) foram analisados. Rugosidade, formação de detritos e propriedades mecânicas foram medidas para entender o comportamento do atrito. O atrito estático e cinético exibe a dependência da rugosidade da superfície que afeta a interação mecânica das asperezas e a área de contato real. O atrito estático aumenta com o tempo de permanência devido à fluência. O atrito estático aumento em função do aumento do tempo de permanência, e os resultados dos ensaios de macro/nanofluência dos pesquisadores demonstraram que a área de contato aumentou em todas

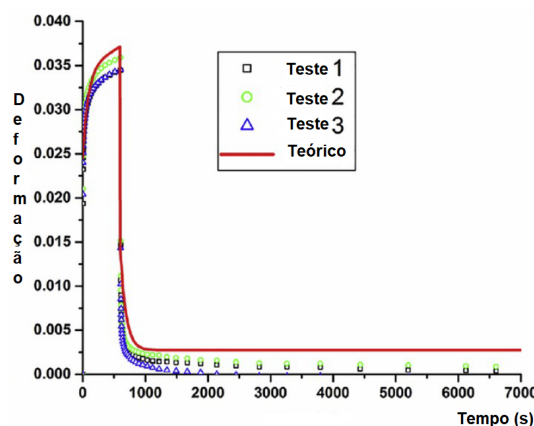


Figura 2.15: Comparação das previsões teóricas e experimentos nos testes de fluência e recuperação de fibra de polipropileno submetida a  $\sigma_0 = 40$  MPa por 600 s, e então recuperada. UR = 21–25%. Os dados experimentais são mostrados por símbolos, enquanto as previsões teóricas – por linhas (30).

as amostras durante o tempo de permanência. Em particular, a fluência afeta o PEAD em um curto intervalo de tempo se comparado com o PP e PET. O atrito estática de PP no PET e do PP no PP aumentam gradualmente com o tempo de permanência, enquanto a fricção estática de PP no PEAD aumenta repentinamente após o tempo de espera de 10 minutos por causa da maior fluência.

Salmoria et al. (33) pesquisaram sobre o uso de como blendas poliméricas podem melhorar a gama de estruturas e propriedades de peças de sinterização seletiva a laser (SLS). A pesquisa investigou o processamento de blendas de poliamida 12 (PA12) e polietileno de alta densidade (HDPE) por SLS usando um laser de  $CO_2$ . As condições de processamento, a composição do compósito polimérico e sua influência nas propriedades dinâmico-mecânicas dos corpos de prova fabricados foram analisadas. O comportamento de fluência e fadiga também mudou em função das quantidades dos componentes poliméricos na blenda e foi constatado que o comportamento visco-dissipativo da fase PEAD, proporcionou deformação plástica e tenacidade apreciáveis. Esses resultados indicaram a viabilidade da fabricação de peças de blenda utilizando SLS, sendo o controle das propriedades mecânicas realizado através da seleção das propriedades do polímero e das condições ótimas de processo de acordo com a composição da blenda.

Shokuhfar et al. (34) desenvolveu um modelo de fluência preditiva que utiliza as propriedades de matriz e reforço para previsão da fluência de nanocompósitos de polímero/silicato em camadas. Até este ponto, modelos de fluência comumente empíricos, tais como os modelos Findley e Burgers, têm sido usados para fluência de nanocompósitos de polímero/argila. A modelagem

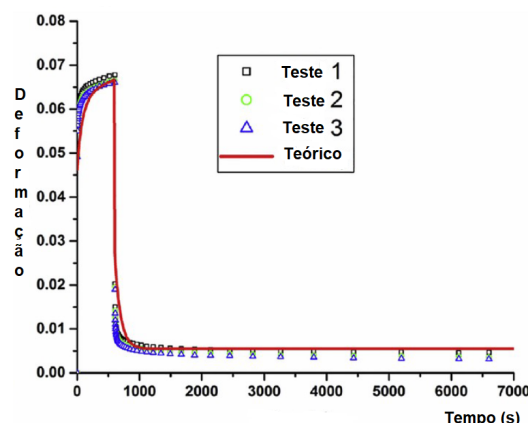


Figura 2.16: Comparação das previsões teóricas e experimentos nos testes de fluência e recuperação de fibra de polipropileno submetida a  $\sigma_0 = 80$  MPa por 600 s, e então recuperada. UR = 21–25%. Os dados experimentais são mostrados por símbolos, enquanto as previsões teóricas – por linhas (30).

de fluência proposta é baseada no princípio de correspondência elástico-viscoelástico e um modelo de rigidez desses nanocompósitos. Este usa as características da matriz polimérica e das camadas de reforço de silicato para estimar o comportamento de fluência do nanocompósito. Comparando as previsões do modelo com os dados dos ensaios, foi estabelecido uma relação entre o método de processamento, que baseia no fluxo de polímero fundido que faz com que a nanocamada e as cadeias poliméricas fiquem situadas em uma posição que facilite a movimentação em comparação umas com as outras após a formação dos nanocompósitos. Desse modo, o fator de restrição dos nanocompósitos produzidos pelo método de processamento de fusão é nulo ou tende a zero, o que demonstra que a polimerização *in situ* pode ser mais eficaz na melhora da resistência à fluência de nanocompósitos de polímero/silicato em camadas em relação ao processamento por fusão.

Zhang e Zhang et al. (35) e (36) investigaram as propriedades mecânicas do acrilonitrila butadieno estireno (ABS) utilizado na impressão 3D, incluindo resistência à tração dependente da orientação e propriedades de fadiga por fluência. Nessa pesquisa, foi realizada uma caracterização sistemática das propriedades mecânicas de componentes ABS impressos em 3D. Especificamente, o efeito da orientação de impressão nas propriedades de tração e fluência é investigado. Os resultados mostram que, nos ensaios de tração, a orientação de impressão  $0^\circ$  tem o maior módulo de Young de 1,81 GPa, e limite de resistência de 224 MPa. No teste de fluência, a orientação de impressão de  $90^\circ$  apresentou menor valor de  $k$ , de 0,2, no modelo de fluência plástica, sugerindo que  $90^\circ$  é a direção mais resistente à fluência. A equação empírica a seguir é a mais comumente usada na análise do modelo de fluência plástica:



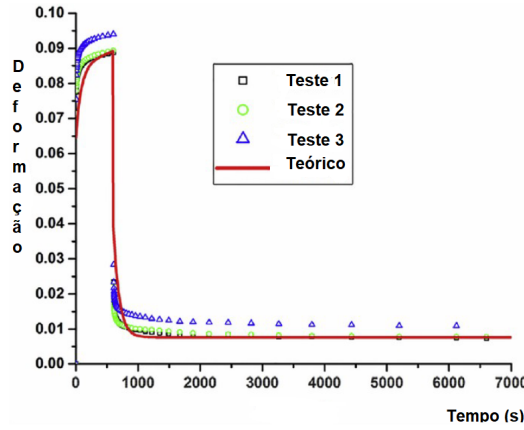


Figura 2.17: Comparação das previsões teóricas e experimentos nos testes de fluência e recuperação de fibra de polipropileno submetida a  $\sigma_0 = 120$  MPa por 600 s, e então recuperada. UR = 21–25%. Os dados experimentais são mostrados por símbolos, enquanto as previsões teóricas – por linhas (30).

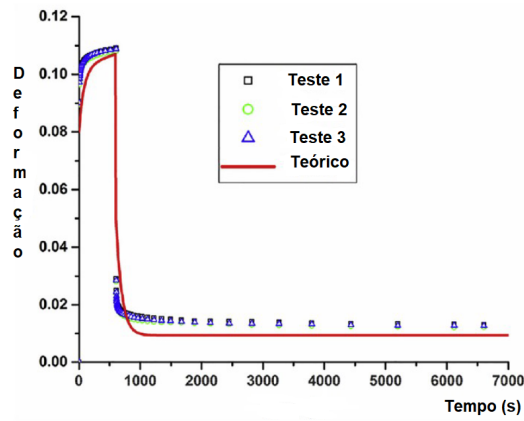


Figura 2.18: Comparação das previsões teóricas e experimentos nos testes de fluência e recuperação de fibra de polipropileno submetida a  $\sigma_0 = 160$  MPa por 600 s, e então recuperada. UR = 21–25%. Os dados experimentais são mostrados por símbolos, enquanto as previsões teóricas – por linhas (30).

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + B\sigma^m t^k \quad (2-8)$$

onde  $\varepsilon$  é a tensão de fluência em tração após um tempo  $t$ ,  $\sigma$  é a tensão de fluência aplicada,  $\varepsilon_0$  é a deformação devido ao carregamento instantâneo e  $B$ ,  $m$ ,  $k$  são constantes para um dado material (36).

Lim et al. (37) desenvolveram um método de prever o comportamento de fluência de polímeros a longo prazo usando os dados experimentais de fluência de curto prazo. Foram efetuados os experimentos de fluência à flexão de três polímeros, a saber: ABS, PC/ABS (blenda de Policarbonato e ABS) e LFT (Termoplásticos reforçados com fibras longas). Para uma previsão rápida e confiável do comportamento de fluência a longo prazo dos polímeros, foi desenvolvido um modelo de lei de potência para pequenos intervalos de tempo

e definido um módulo dependente do tempo. Os parâmetros de fluência de cada material foram calculados usando o ajuste da curva pela lei de potência. A comparação entre os resultados do MEF e os testes de fluência mostraram que o novo método pode rastrear o comportamento da fluência primária e secundária por um longo período de tempo. Desse modo, este novo método seria universalmente aceitável e útil para a previsão do comportamento de fluência em projetos com materiais poliméricos.

Metro e Selvaraj (38) pesquisaram as propriedades mecânicas do compósito polimérico de ABS reforçado com plaquetas de grafeno, pó de trihidrato de alumina e tecido de basalto. Os laminados compósitos termoplásticos reforçados com tecido de basalto demonstraram satisfatórias propriedades de relaxação de tensão a uma taxa de deformação constante. Um decréscimo relativamente expressivo na tensão foi observada em um valor de força maior do que a força aplicada para o relaxamento de tensão dependente do tempo. As estabilidades de fluência das amostras de compósitos foram examinadas em altas tensões aplicadas. As taxas de fluência dos laminados compósitos termoplásticos medidos em baixos níveis de tensão permaneceram estáveis devido à alta resistência do tecido de basalto à ruptura por fluência e os resultados desta análise indicaram que os laminados compósitos fabricados podem ser potencialmente utilizados na fabricação de peças automotivas, bem como em aplicações aeroespaciais, de engenharia civil, arquitetônicas e marítimas devido à combinação única de suas características físicas e mecânicas.

Jahwari et al. (39) analisaram as estruturas porosas funcionalmente graduadas de ABS que foram fabricadas através de um processo de formação de espuma em estado sólido. Primeiro, fabricaram-se amostras de ABS com poros em um processo de formação de espuma de um estágio e que depois foram recozidas entre duas placas quentes de diferentes temperaturas induzindo assim um gradiente térmico. Testes de fluência foram realizados para as diferentes microestruturas e correlacionados com a deformação de fluência e compliância de fluência. Os tamanhos dos poros e a porosidade estão intrinsecamente correlacionados com as propriedades de fluência. No entanto, os tamanhos dos poros são mais correlacionados do que a porosidade. Ao se combinar a fabricação e caracterização nessa pesquisa a um procedimento numérico previamente desenvolvido para estruturas parecidas, fornece-se uma ferramenta de projeto capaz de adequar as estruturas porosas funcionalmente graduadas a diferentes requisitos de projeto.

Tuerk et al. (40) estudaram o comportamento termo-mecânico à fluência dos materiais poliméricos manufaturados aditivamente (MA) usando polímeros reforçados com fibra (PRF). Foram utilizados o ABSplus-P430 (ABS),

Poliamida 12 (PA12) e *DuraForm HST Composite* (HST) feito por Sinterização Seletiva a Laser (SSL). Um comportamento anisotrópico significativo no ABS foi verificado em termos de resistência e fluência à flexão e para o HST o comportamento anisotrópico foi determinado para todas as propriedades analisadas. Com o intuito de se processar materiais por MA combinado com o PRF, os pesquisadores apresentaram uma abordagem para a identificação de tensões e temperaturas ótimas. A abordagem baseou-se em uma relação linear entre o deslocamento e a tensão aplicada. Para um determinado deslocamento, a tensão máxima de processamento diminuiu à medida que se teve o aumento da temperatura. Este comportamento refletiu bem a dependência da temperatura do módulo de fluência.

## 3

### Materiais e Métodos

Esse capítulo descreve todos os procedimentos experimentais. Constan nele o detalhamento dos materiais usados, os equipamentos utilizados nos ensaios e as ferramentas de medição das quais serão extraídos todos os dados necessários as análises que serão descritas no capítulo 4.

#### 3.1

##### Material

O material utilizado foi o Acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS; Terluran® GP-35, Ineos Styrolution), com uma densidade de  $1,040\text{g/cm}^3$  e um índice de fluidez de 3,1 g/10 min (200°C, 5,0 kg), que foi usado conforme recebido.

Além do ABS, foram utilizados nos experimentos três grupos de amostras contendo aditivos anti-chamas, a saber:

- ABS + TA (ácido tânico) ("TA");
- Br – ABS (produto comercial de ABS com retardante de chama brominado (TBBPA) e  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ )
- ABS + APP (polifosfato de amônio) ("APP")

As amostras contendo aditivos foram preparadas conforme descrito no trabalho do Schinazzi et al (3). Essas amostras foram recebidas já prontas para esse trabalho. A Figura 3.1 mostra uma amostra de ABS como exemplo. As dimensões médias de todas as amostras foram: espessura 6,7 mm; largura da seção estreita 3,3 mm (área de seção transversal de  $22,11\text{ mm}^2$  e comprimento útil de 61 mm.

O ABS com retardante de chama bromado (Br – ABS; LG Chemical AF312A, Polymer Technology Services) contendo tetrabromobisfenol-A e óxido de antimônio (III), com uma densidade de  $1,19\text{ g/cm}^3$  e um índice de fluidez de 55 g /10 min (220°C, 10,0 kg), serviu como controle pois é um produto comercial.

A tabela 3.1 contém a composição química dos componentes das amostras, onde SEBS-g-MA = poliestireno-b-poli(etileno-r-butileno)-b-poliestireno-g-anidrido maleico, TA = ácido tânico, Irg = Irganox 1010, TBBPA = tetrabromobisfenol-A, SbO = óxido de antimônio (III).

A composição de ABS + APP é similar a de Br-ABS e o % de APP consta-se presente na coluna de outros componentes. O efeito nas propriedades mecânicas dos aditivos serão melhor discutidos no capítulo 4.

Tabela 3.1: Composição química das amostra de ABS em porcentagem peso (Wt %).

Nome das amostras	ABS	SEBS-g-MA	TA	APP	Irg	TBBPA	SbO	outros
ABS	100	-	-	-	-	-	-	-
ABS+TA	66,5	3.5	29	-	1	-	-	-
Br+ABS	70 a 90	-	-	-	-	5 a 20	2 a 6	0 a 9
ABS + APP	66.5	3.5	-	29	1	-	-	-

Fonte: adaptado de (4).

O ABS com ácido tânico (ABS + TA) de peso molecular 1701,23 g/mol (Acros Organics) e o ABS contendo polifostato de amônia (ABS + APP) (Exolit ®AP 422, fase cristal II, Clariant) de forma que todos os grupos de amostras foram fabricadas para o trabalho de Schinazi (3) e foram usadas conforme recebidos.

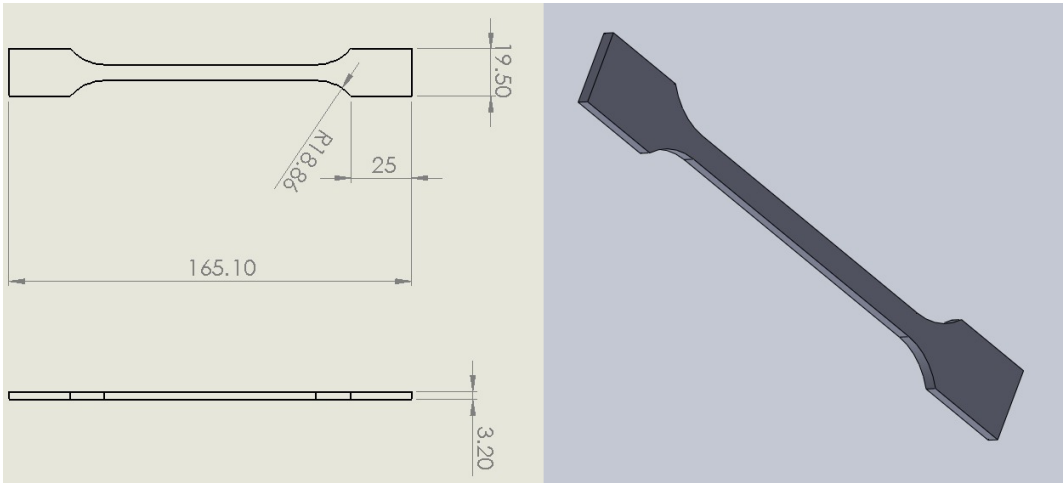


Figura 3.1: Geometria dos corpos de prova empregados nos ensaios de tração e de fluência.

### 3.2 Preparação das amostras

Foram utilizadas vinte e três amostras ao todos para os experimentos, sendo 12 para os ensaios de tração e 11 para os ensaios de fluência. Cada um dos quatro grupos amostrais contendo três corpos de prova a excessão do grupo contendo amostras de ácido tânico para o ensaio de fluência com 2 corpos de prova sendo ensaiados.

As amostras foram lixadas na região central dos corpos de prova, para se preparar a superfície para a colagem dos extensômetros. Uma vez lixadas a região central era marcada indicando a localização exata da colagem. A limpeza da região central foi realizada com o uso de álcool isopropílico, visando não apenas remover o material lixado como desengordurar as futuras regiões de

contato com os extensômetros. A marcação foi realizada com o auxílio de um paquímetro de aço, sendo colado os extensômetros na região central de menor comprimento (6,6 mm vide figura 3.1).

A colagem dos extensômetro foi feita com o uso do adesivo epoxi ARALDITE<sup>TM</sup>. Em seguida, após a marcação das amostras, a colagem dos extensômetros realizava-se com o auxílio de fitas durex para a fixação correta da cola na superfície dos medidores de deformação com a consequente colagem dos mesmos nas superfícies indicadas. A fixação se dava ao se manter os extensômetros pressionados por uns quatros minutos.

Após o processo de colagem, segue-se o de soldagem dos fios nos terminais dos extensômetros que permitirão realizar as leituras de deformação.

### 3.3 Metodologia

O comportamento mecânico das amostras de ABS foi avaliado por meio dos ensaios de tração e de fluência. Ambos foram realizados numa máquina de ensaios universal Oswaldo Filizola ASME 2 kN, que contém acoplado um transdutor de força. Os dados são processados por meio do software Dynaview, que armazena os dados e gera relatórios automaticamente, permitindo a análise dos pontos em softwares tais como o Excel e o MatLab. Neste software, o usuário pode ajustar a distância entre as garras, a velocidade do ensaio, quantos e quais dados irão estar presentes no relatório e também a natureza do gráfico gerado (Tensão x Deformação, Força x tempo, Força x Deformação, Deformação x Tempo entre outros). O equipamento de ensaio empregado está ilustrado na Figura 3.2.

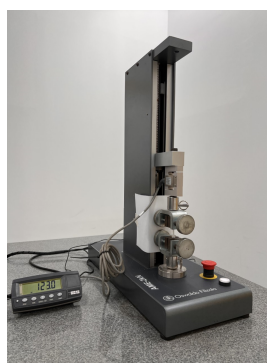


Figura 3.2: Equipamento de ensaios universal Oswaldo Filizola ASME 2 kN.

O outro equipamento utilizado para a aquisição dos dados foi o indicador de deformação e registrador P3. Este permite a leitura precisa da deformação medida nos extensômetros colados nas amostras. O software fornecido pelo fabricante desse indicador de deformação é P3-D4 e as medidas foram realizadas

na escala *microstrain*. As figuras 3.3 mostra o indicador de deformação e registrador modelo P3 e a taxa de aquisição dos dados é feita de maneira automática e pode ser armazenada em um cartão de memória micro SD.

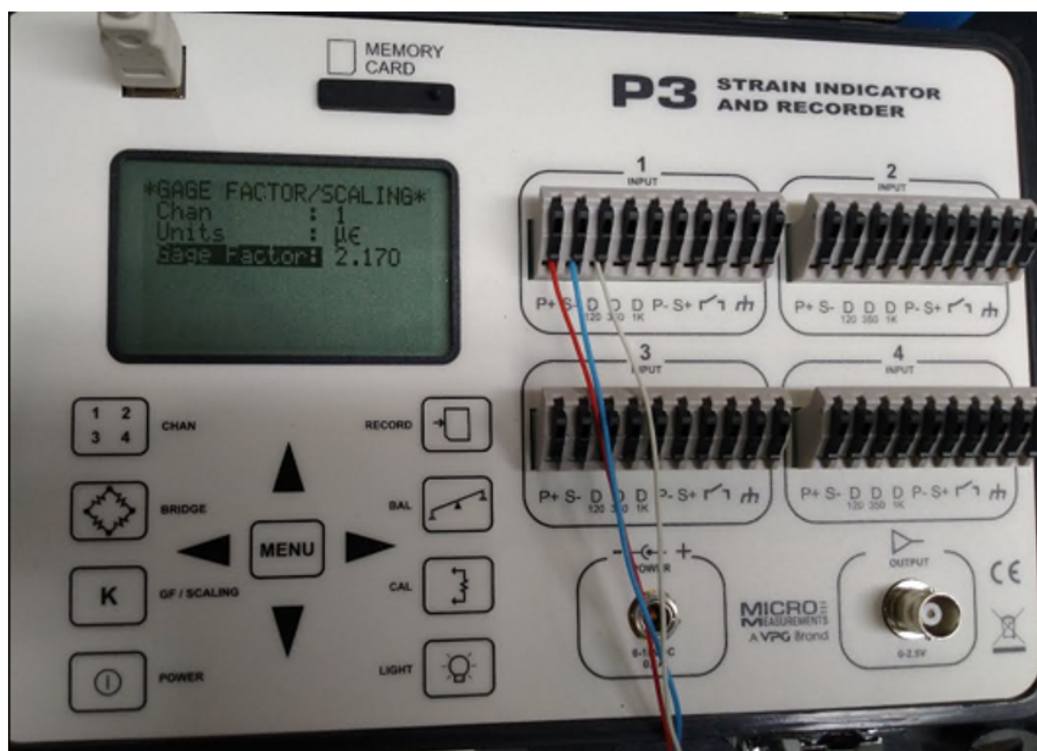


Figura 3.3: Indicador de deformação e registrador modelo P3.

### 3.4

#### Métodos de Ensaio

Foram realizados dois tipos de ensaios mecânicos. O primeiro de tração para se determinar as propriedades mecânicas dos materiais. O segundo, um ensaio de fluência para se analisar o comportamento mecânico dos materiais submetidos a uma tensão trativa constante por um período médio de quarenta e oito horas.

As tabelas 3.2 e 3.3 contém as numerações das amostras que foram ensaiadas onde: ABS são as amostras de ABS sem aditivos, Br são as amostras de ABS com bromo, APP são as amostras de ABS mais polifosfato de amônia e TA as amostras de ABS mais ácido tânico.

#### 3.4.1

##### Ensaio de Tração

Um total de doze amostras de ABS Puro, ABS + TA, Br – ABS e ABS + APP, sendo três amostra de cada grupo foram testadas. Os ensaios de tração foram realizados a 10 mm/min e com a distância inicial entre as garras

( $L_0$ ) de 61 mm. Todos os testes foram realizados à temperatura ambiente ( $20,3 \pm 0,72^\circ\text{C}$ ). A Figura 3.4 mostra um corpo de prova pronto para o ensaio. A taxa de aquisição de dados foi de 300 pontos por minuto.

No Anexo A.1 consta um template com os passos necessários para a execução do ensaio de tração de acordo com as configurações e padrões recomendados pela norma ASTM D638 para os ensaios.

Tabela 3.2: Nomenclatura das amostras do ensaio de tração

Ensaio de Tração	
Amostra	
ABS1	1 <sup>a</sup> amostra de ABS
ABS2	2 <sup>a</sup> amostra de ABS
ABS3	3 <sup>a</sup> amostra de ABS
Br1	1 <sup>a</sup> amostra de Br-ABS
Br2	2 <sup>a</sup> amostra de Br-ABS
Br3	3 <sup>a</sup> amostra de Br-ABS
APP1	1 <sup>a</sup> amostra de ABS+APP
APP2	2 <sup>a</sup> amostra de ABS+APP
APP3	3 <sup>a</sup> amostra de ABS+APP
TA1	1 <sup>a</sup> amostra de ABS+TA
TA2	2 <sup>a</sup> amostra de ABS+TA
TA3	3 <sup>a</sup> amostra de ABS+TA

### 3.4.2

#### Ensaio de Fluência

Os ensaios de fluência trativa foram realizados à carga constante a uma velocidade de 10 mm/min em onze amostras de ABS Puro, ABS + TA, Br – ABS e ABS + APP, sendo três amostra de cada grupo com exceção do TA que foram ensaiadas apenas duas amostras. Os valores de carga aplicadas durante os ensaios, correspondem a metade do limite de escoamento calculado nos ensaios de tração. Os testes de fluência foram realizados em temperatura ambiente ( $20,3 \pm 0,72^\circ\text{C}$ ), com umidade de  $59,31\% \pm 5,28\%$  e a taxa de aquisição de 30 pontos/min pelo software Dynaview que faz a leitura da máquina de tração Oswaldo Filizola ASME 2 KN e uma taxa de 2 pontos/min através do software *Micro-Measurements P3-D4* utilizado para as leituras dos dados do indicador de deformação e registrador modelo P3. Em virtude da maior precisão obtida pela medição da deformação do indicador de deformação, suas medições foram escolhidas como padrão para as análises do ensaio de fluência. Após o intervalo de 48 horas de ensaio mecânico, as amostras eram removidas da garra da máquina e colocadas em repouso, com o objetivo de se aferir a recuperação da deformação, medida via extensometria, por um intervalo também de 48 horas.





Figura 3.4: Amostra pronta e fixada tanto na garra da máquina de ensaios quanto conectada aos canais de aquisição do Indicador de deformação e registrador modelo P3.

A escolha do intervalo de 48 horas deve-se por ser um bom período de tempo para se analisar de forma bem conservadora a curva de fluência dos materiais poliméricos levando-se em conta tanto a fluência primária quanto secundária como demonstrado na literatura (25).

No Anexo A.2 consta um template com passos necessários para a execução do *setup* necessário para a realização do ensaio de fluência segundo a norma ASTM D2990 – 01.

Tabela 3.3: Nomenclatura das amostras do ensaio de fluência.

Ensaio de Fluência	
Amostra	
ABS4	1ª amostra de ABS
ABS5	2ª amostra de ABS
ABS6	3ª amostra de ABS
Br4	1ª amostra de Br-ABS
Br5	2ª amostra de Br-ABS
Br6	3ª amostra de Br-ABS
APP4	1ª amostra de ABS+APP
APP5	2ª amostra deABS+APP
APP6	3ª amostra de ABS+APP
TA4	1ª amostra de ABS+TA
TA5	2ª amostra deABS+TA

## 4

## Resultados e discussões

No quarto capítulo discutem-se todos os resultados experimentais. Constam nele tanto o detalhamento dos resultados dos ensaios de tração quanto o comportamento em fluência, sendo feitas análises com relação a taxa de fluência estacionária das amostras, a previsão da vida em fluência e como as concentrações dos retardantes de chama alteram a resposta mecânica dos materiais ensaiados. Também constam análises de regressão não linear com o objetivo de se aferir o melhor modelo reológico que demonstra de forma fidedigna o comportamento mecânico do polímero em análise.

### 4.1

#### Ensaio de Tração

Ensaio de tração foram feitos nas amostras de ABS sem e com retardante de chama para avaliação das principais propriedades mecânicas dos materiais estudados. As análises foram realizadas com o software *Excel* e com base na análise dos dados fornecidos pelos softwares *Dinaview* e *Micro-Measurements P3-D4* foi possível plotar os diversos gráficos de tensão vs. deformação, e calcular as tensões de escoamento e ruptura, módulo de elasticidade, resiliência e tenacidade.

As figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4 mostram a comparação do comportamento da curva tensão vs. deformação dos quatro grupos de amostras, sendo eles ABS, ABS + TA, Br – ABS e ABS + APP, respectivamente.

A figura 4.5 compara todas as curvas de tensão vs. deformação das doze amostras no ensaio de tração. No anexo B.1 encontram-se todas as curvas de deformação vs. tempo das doze amostras.

#### 4.1.1

##### Resultado dos experimentos

As tabelas 4.1 e 4.2 contêm os resultados experimentais obtidos para todos os corpos de prova ensaiados apresentando os dados do limite de escoamento, tensão de ruptura, módulo de elasticidade, resiliência, tenacidade e deformação total na ruptura, respectivamente. O limite de escoamento foi estimado considerando-se a deformação de  $2000 \mu\epsilon$  (ou 0,002 mm/mm).

No Anexo A.1 encontram-se os resultados dos ensaios das amostras ensaiadas.

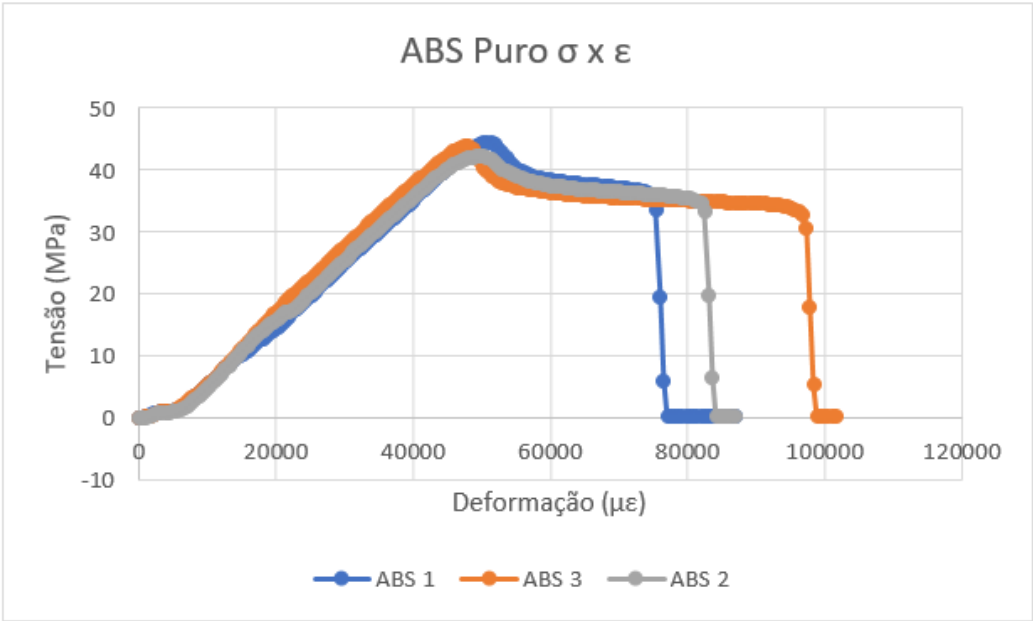


Figura 4.1: Gráfico de Tensão vs. Deformação das amostras de ABS.

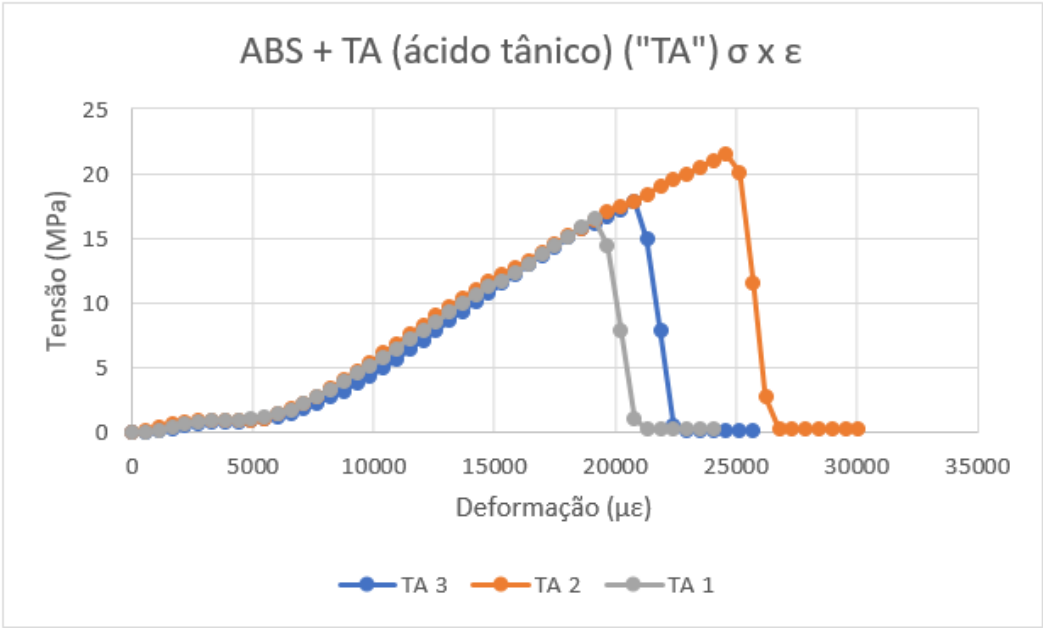


Figura 4.2: Gráfico de Tensão vs. Deformação das amostras de ABS + TA.

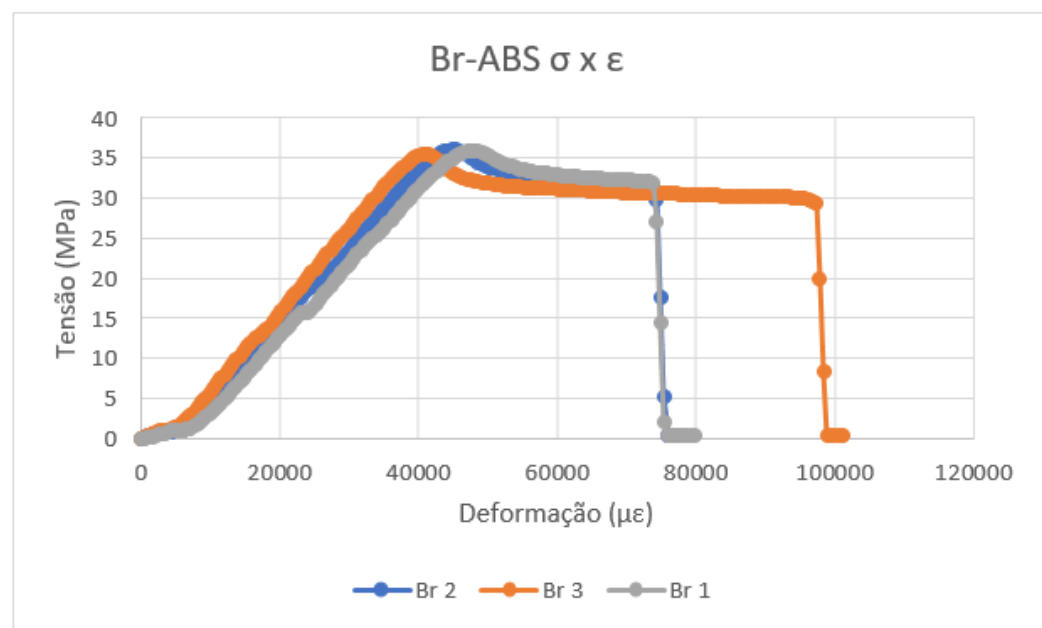


Figura 4.3: Gráfico de Tensão vs. Deformação das amostras de Br-ABS

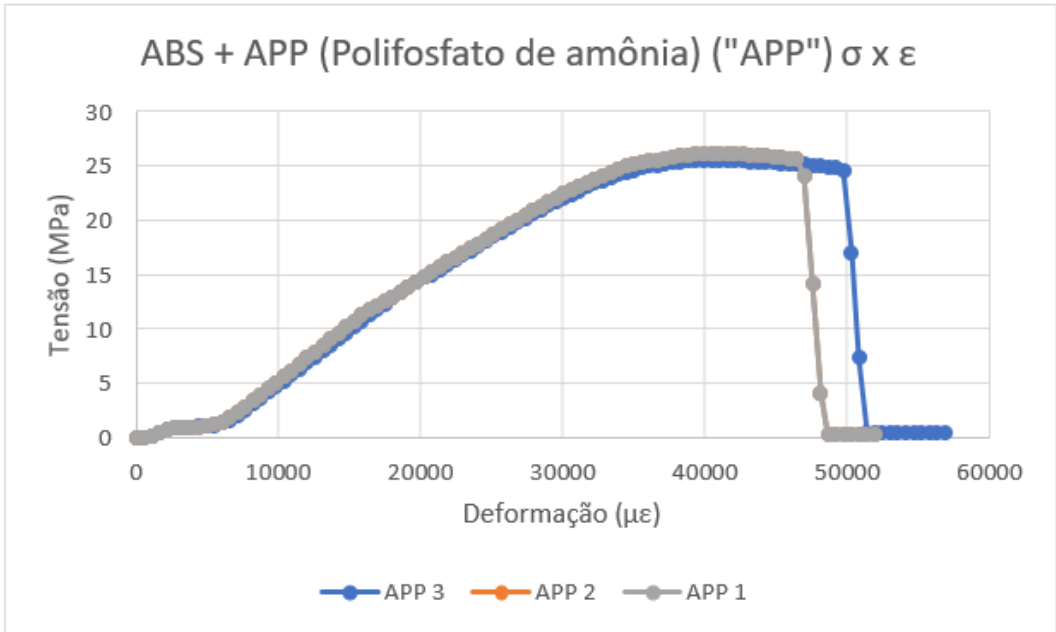


Figura 4.4: Gráfico de Tensão vs. Deformação das amostras de ABS + APP.

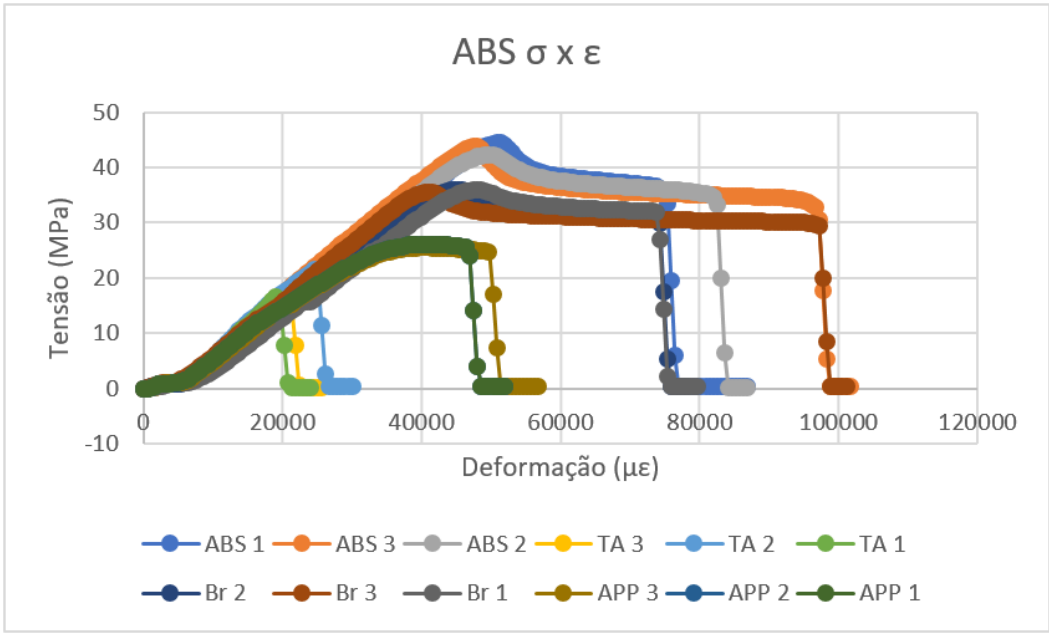


Figura 4.5: Gráfico de Tensão vs. Deformação das doze amostras de ABS

Tabela 4.1: Resultados do ensaio de tração (valores médios com os respectivos desvios padrão).

Material	$\sigma_y(MPa)$	$\sigma_{rup}(MPa)$	$E_{médio}(GPa)$
ABS	$43,09\pm3,11$	$33,56\pm1,89$	$1,01\pm0,05$
TA	$18,61\pm2,61$	$18,61\pm2,61$	$1,19\pm0,06$
Br	$35,49\pm0,53$	$30,87\pm1,35$	$0,55\pm0,03$
APP	$25,42\pm0,57$	$24,72\pm0,22$	$0,52\pm0,004$

(\*) Microstrain medida adimensional que equivale a  $1(mm/mm)10^{-6}$ .

Tabela 4.2: Resultados do ensaio de tração (valores médios com os respectivos desvios padrão).

Material	Resiliência (MJ/m³)	Tenacidade (MJ/m³)	$\epsilon_{rup}(\mu\epsilon)(*)$
ABS	$1,05\pm0,08$	$2,36\pm0,39$	$94.262,13\pm8518,28$
TA	$0,16\pm0,06$	$0,18\pm0,07$	$26.593,81\pm3107,23$
Br	$0,76\pm0,06$	$1,97\pm0,04$	$84.338,80\pm15003,83$
APP	$0,57\pm0,01$	$0,78\pm0,03$	$53.369,70\pm1261,97$

(\*) Microstrain medida adimensional que equivale a  $1(mm/mm)10^{-6}$ .

Com base nos resultados obtidos nesses ensaios, foram estabelecidos os valores de carga que foram utilizados nos ensaios de fluência. As cargas a serem usadas nos ensaios de fluência foram referentes a 50% do valor do limite de escoamento ou da tensão de ruptura, dependendo do comportamento mecânico do material. Como pode ser visto nas tabelas 4.1 e 4.2, no caso das amostras de ABS, Br – ABS e ABS + APP foram utilizadas cargas equivalentes a 50% do limite de escoamento. Já para o ABS + TA, foi utilizada uma carga equivalente a 50% da tensão de ruptura. Os valores de carga de fluência foram,

respectivamente:

- ABS: 437 N;
- Br – ABS: 362 N;
- ABS + APP: 270 N;
- ABS + TA: 205 N.

No anexo B encontram-se todos os gráficos relativos as análises dos dados oriundos do ensaio de tração de cada amostra ensaiada.

Os valores das propriedades mecânicas (limite de escoamento, tensão de ruptura e módulo de elasticidade) para o ABS são semelhantes aos reportados por Schinazi (3). Entretanto, quando se analisam os resultados para o ABS aditivado com bromo (Br-ABS), observa-se uma redução pequena (da ordem de 12%) no valor da tensão de escoamento, mas uma redução significativa no valor do módulo de elasticidade ( 50%). Essa variação das propriedades com o tempo após a fabricação das amostras, que foi de cerca de 1 ano, pode indicar que as amostras envelheceram. Fenômenos de envelhecimento, tais como a migração de aditivos antichama podem ocorrer em polímeros (42, 43). Mais marcante foi a variação das propriedades do ABS aditivado com ácido tânico (ABS-TA). Em relação aos valores reportados por Schinazi (3), houve uma redução grande do limite de resistência (de cerca de 60%). Esse material foi aquele que apresentou o menor valor de tenacidade e de resiliência dentre todos os materiais analisados, indicando uma fragilização em relação ao material como fabricado, reportado por Schinazi (3).

Comparando-se os resultados obtidos para o ABS com os de Ziemian (44), pode-se perceber que as amostras ensaiadas apresentarem maiores valores de limite de escoamento. Porém, é preciso ressaltar que, enquanto as amostras utilizadas conforme recebido de Schinazi (3) foram todas fabricadas por meio da mistura em batelada seguida de moldagem por compressão, Ziemian (44) optou pela técnica de impressão 3D, o que afeta as propriedades mecânicas. De fato, é possível encontrar uma gama grande de valores na literatura para o ABS, em função tanto do método de fabricação final das amostras, quanto do *grade* específico do ABS. Por exemplo, analisando os resultados de Zhang (36) para o ABS produzido também por impressão 3D, os resultados da tensão de limite de escoamento obtidos nesse trabalho foram superiores (43,5 MPa vs. 21 MPa), enquanto que, em relação ao módulo de elasticidade, Zhang encontrou valores cuja média é 1,80 GPa. As amostras de ABS desse trabalho apresentaram em média 1,0 GPa.

## 4.2

### Ensaio de Fluência

Conforme detalhado no capítulo 3, os ensaios de fluência foram realizados com duração máxima de 48 horas a carga constante. Após esse período, as amostras foram removidas das garras do equipamento e colocadas em repouso de forma que fosse possível avaliar o quanto a deformação do ensaio de fluência se recuperaria, ou seja, a taxa de recuperação da tensão, também durante um intervalo de 48 horas. As medições utilizadas nas análises foram feitas pelo software *Micro-Measurements P3-D4* e a escala utilizada para as unidades de deformação foi o  $\mu\epsilon$  em virtude da precisão da medição e por ser mais comum no meio do comportamento mecânico dos materiais as análises nessa escala adimensional.

As figuras 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9 ilustram a comparação do comportamento de fluência e recuperação resultante dos quatro grupos de amostras sendo eles ABS, ABS + TA, Br – ABS e ABS + APP, respectivamente.

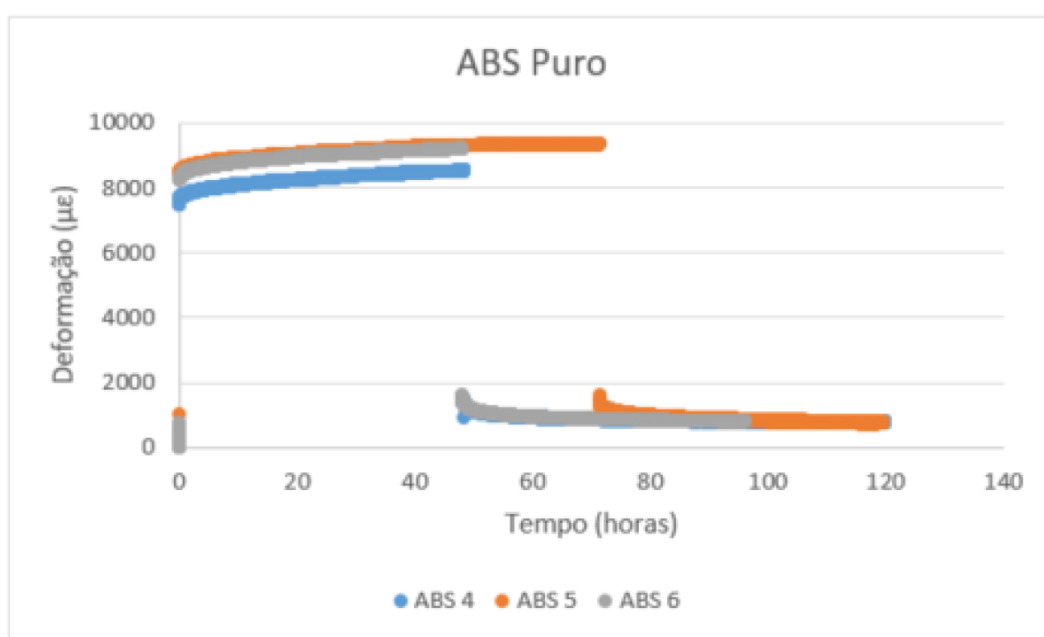


Figura 4.6: Gráfico de Deformação vs. Tempo das amostras de ABS.

A figura 4.10 compara todas as curvas de deformação vs. tempo das onze amostras no ensaio de fluência. No anexo C.2 encontram-se as figuras que mostram a correlação Força vs. Tempo durante o ensaio.

À exceção da amostra APP 6, todas as curvas apresentaram o comportamento geral esperado, mostrando aumento da deformação com o tempo, embora as amostras de ABS-TA tenham apresentado valores de aumento da deformação muito menores em relação aos outros materiais.

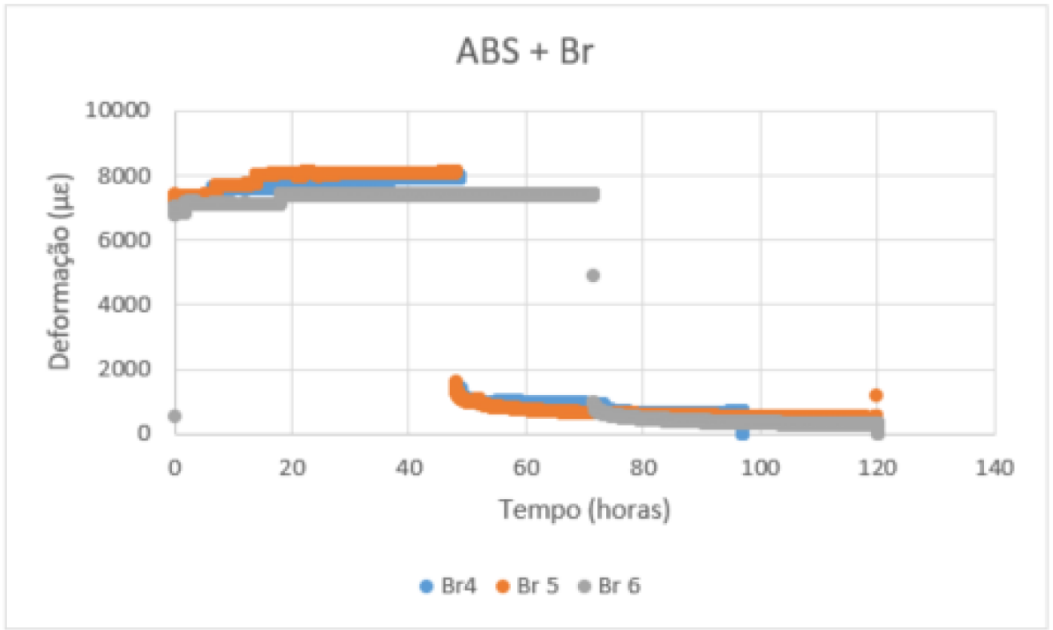


Figura 4.7: Gráfico de Deformação vs. Tempo das amostras de ABS + TA.

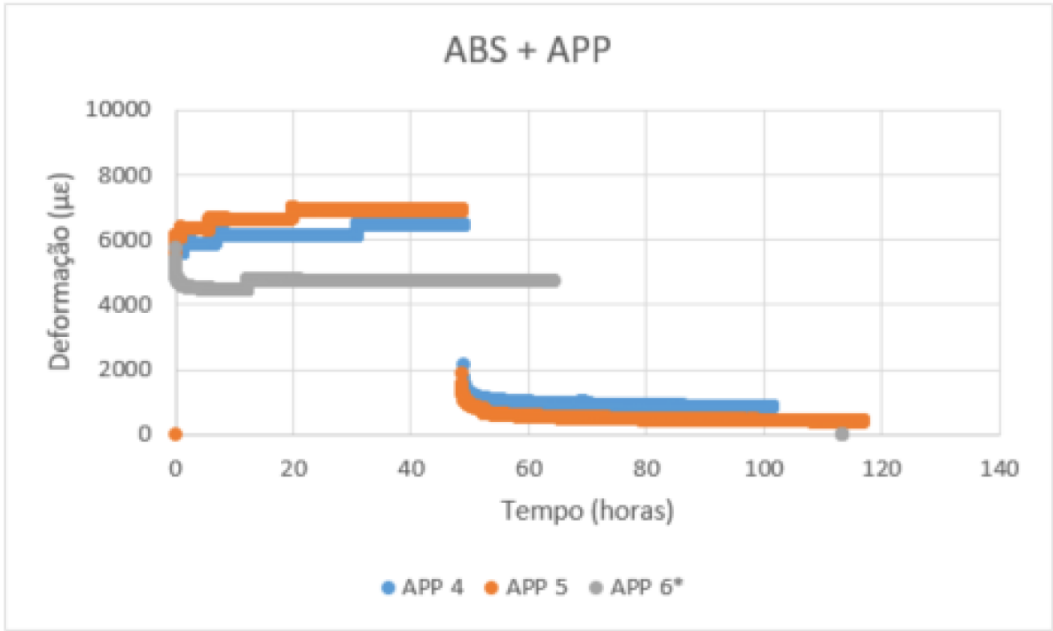


Figura 4.8: Gráfico de Deformação vs. Tempo das amostras de Br – ABS.



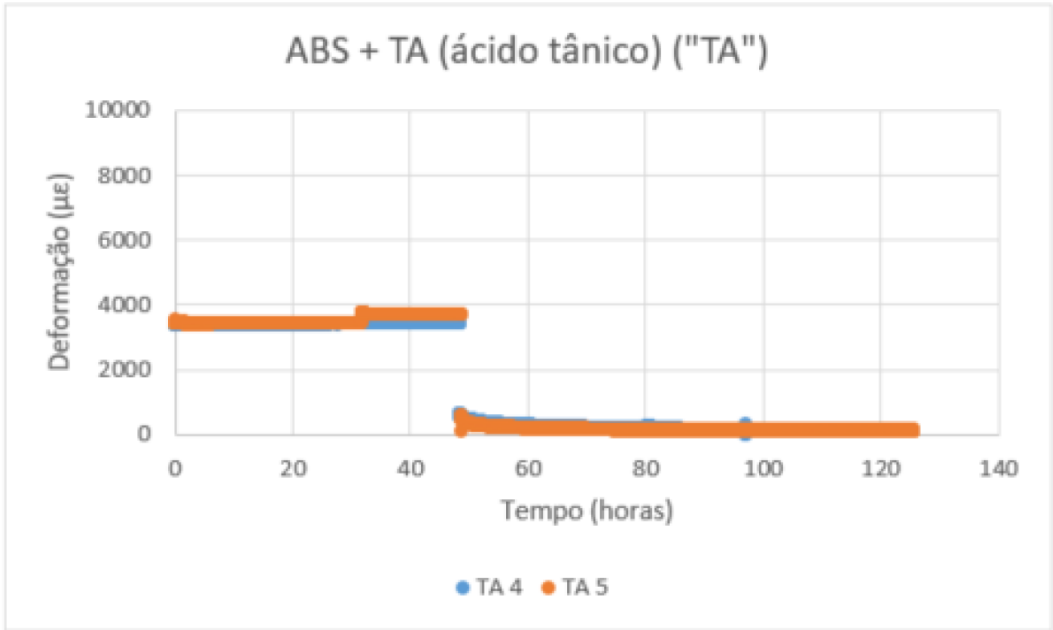


Figura 4.9: Gráfico de Deformação vs. Tempo das amostras de ABS + APP.

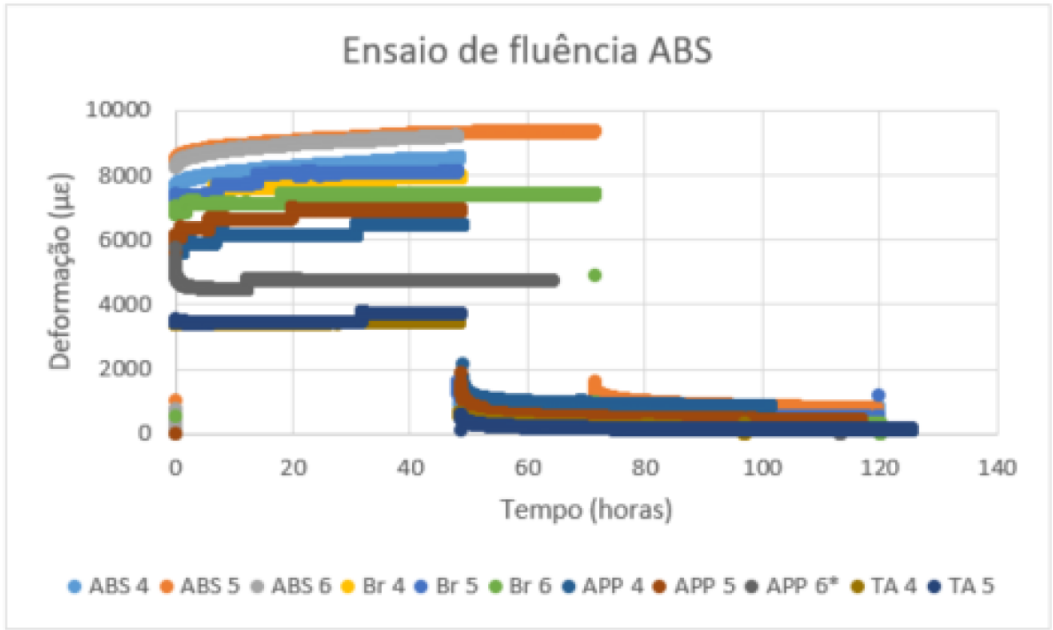


Figura 4.10: Gráfico de Deformação vs. Tempo das 12 amostras de ABS.

## 4.2.1

## Resultado dos experimentos

A tabela 4.3 lista os dados obtidos nos ensaios em relação às deformações. Para cada amostra, têm os valores da máxima deformação medida  $\varepsilon_{Máxima}$ , o valor da deformação logo após a recuperação, ou seja, logo após a remoção da tensão do ensaio de fluência,  $\varepsilon_{recup}$ , a deformação residual  $\varepsilon_{res}$  logo após a retirada da carga, determinada pela diferença entre a deformação máxima e a medida logo após a retirada da carga e a deformação mínima  $\varepsilon_{mínima}$  medida após as 48 horas de relaxação. Na tabela 4.3 também estão listados os valores percentuais relativos à recuperação inicial, predominantemente elástica e a recuperação devido à relaxação da deformação por 48 horas, predominantemente viscosa. As amostras que apresentaram os maiores valores de deformação e recuperação logo após a remoção da tensão de fluência foram as amostras de ABS sem aditivos, que são as mais tenazes segundo os dados das tabelas 4.1 e 4.2, sendo seguidas pelos ABS bromados. As amostras com polifosfato de amônia (APP) apresentaram a menor recuperação percentual inicial, enquanto as com ácido tânico apresentaram a maior relaxação de deformação viscosa. É preciso destacar que, devido à pequena amostragem feita, os comportamentos descritos acima mostram a tendência geral observada, que deve ser confirmada se aumentando o número de experimentos por tipo de material analisado.

Tabela 4.3: Resultados experimentais dos ensaios de fluência.

Amostra	$\varepsilon_{Máxima}$ ( $\mu\epsilon$ )	$\varepsilon_{recup}$ ( $\mu\epsilon$ )	$\Delta\varepsilon$	$\varepsilon_{mínima}$ ( $\mu\epsilon$ )	Recup. Inicial	% Relax. Viscosa
ABS 4	8542	7651	891	729	89,57	18,18
ABS 5	9345	7750	1595	715	82,93	55,17
ABS 6	9212	7640	1572	766	82,94	51,27
Br 4	7944	6495	1449	590	81,76	59,28
Br 5	8120	6498	1622	479	80,03	70,47
Br 6	7409	6422	987	232	86,68	76,49
APP 4	6497	4696	1801	821	72,23	54,41
APP 5	6963	5026	1937	387	72,18	80,02
APP 6	10621	4880	5741	- (*)	45,95	- (*)
TA 4	3467	2912	555	148	83,99	73,33
TA 5	3768	3102	666	92	82,33	86,17

(\*) Dados perdidos durante a medição

Considerando apenas o alongamento máximo em fluência medido em mm entre os ensaios desse trabalho com os de Vakili Tahami et al. (45) durante a 1<sup>a</sup> hora, tem-se que o alongamento médio das amostras de ABS desse trabalho foi de 1,44 mm enquanto o alongamento das amostras de ABS de Vakili Tahami et al. (45) foi de 3,25 mm, embora suas amostras tenham sido submetidas a uma tensão de apenas 4,7 MPa e temperatura de 30°C. Isso mostra a dificuldade de se comparar amostras de ABS com especificações (*grades*) diferentes.

A taxa de fluência estacionária  $\dot{\epsilon} = \frac{d\epsilon}{dt}$  é a taxa de fluência equivalente a região de fluência secundária ou estacionária. Conforme mostrado na figura 4.11, seu valor é o mínimo no processo de fluência (41).

A figura 4.11 demonstra o comportamento da taxa de fluência da amostra ABS 4. As demais curvas se encontram no anexo C.3. Todas as amostras mostraram um comportamento esperado com relação a taxa de fluência, com exceção da amostra TA 4 (figura C.25) onde não houve tempo suficiente para ocorrer a fluência que também pode ser a indicação de um erro experimental como um defeito no extensômetro, má colocação da amostra ou até um erro no *setup* de aquisição dos dados experimentais. A amostra de TA 5 apresentou de fato valores menores do que os demais, mas não tão destoantes quanto a amostra TA 4.

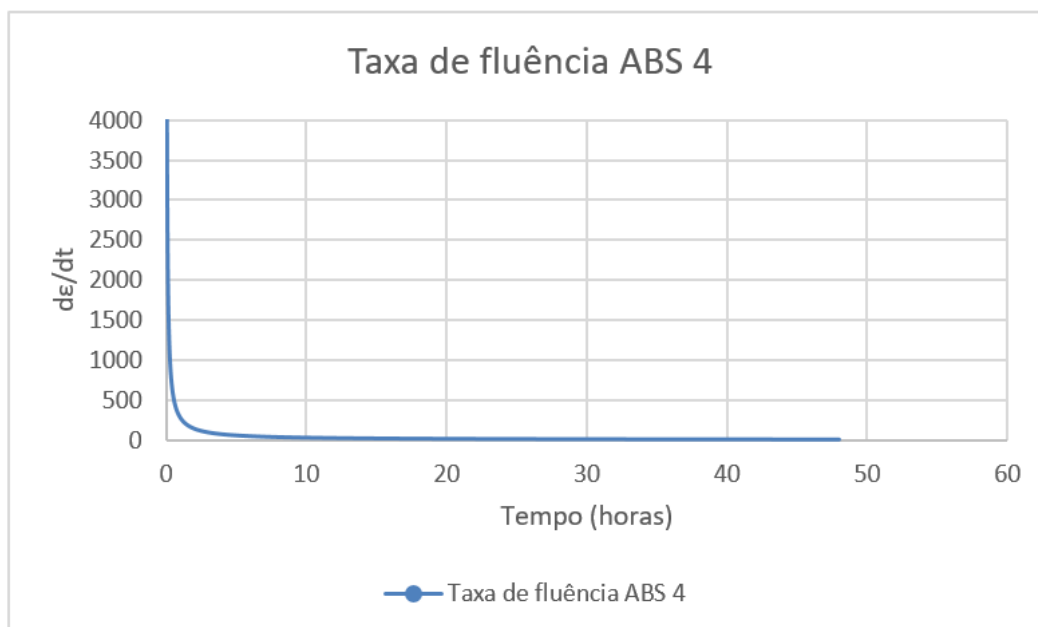


Figura 4.11: Gráfico de Taxa de Fluência vs. Tempo da amostra ABS4.

A tabela 4.4 contém os valores médios das taxas de fluência de todas as amostras variando dos intervalos de 1 – 12, 12 – 24, 24 – 36 e 36 – 48 horas. Pode-se perceber a redução dos valores médios à medida que o tempo vai aumentando, confirmando que o estado estacionário está sendo alcançado no intervalo de tempo usado para o ensaio. Essa tendência fica mais clara nas amostras de ABS e nas de Br – ABS.

Pela análise da tabela 4.4 pode-se perceber que as taxas de fluência tornam-se mínimas, ou seja, a taxa de fluência secundária tende a ser alcançada nos dois últimos intervalos analisados.

Os resultados obtidos para a taxa de fluência estacionária (Tabela 4.4) do ABS com e sem retardantes de chama são comparáveis a resultados encontrados

Tabela 4.4: Taxa de fluência (\*)

	[1 - 12 horas]	[12 - 24 horas]	[24 - 36 horas]	[36 - 48 horas]
ABS 4	64,19	16,41	9,87	6,90
ABS 5	46,03	11,72	6,86	4,87
ABS 6	73,85	18,88	11,04	7,85
Br 4	37,84	9,64	5,64	3,99
Br 5	79,15	20,23	11,84	8,39
Br 6	60,16	15,38	8,99	6,38
APP 4	83,92	21,45	12,55	8,90
APP 5	86,67	22,16	12,96	9,19
APP 6	42,56	10,88	6,37	4,51
TA 4	3,61E-04	9,24E-05	5,41E-05	3,84E-05
TA 5	18,55	4,72	2,76	1,96

(\*) Valores em  $\mu\epsilon/s$ 

na literatura para diversos polímeros com ou sem aditivos e/ou cargas. É preciso ressaltar que comparações diretas dos valores nem sempre são possíveis, pois as condições de ensaio em relação a temperatura usada e, principalmente, à carga usada podem ser bem diferentes. Entretanto, ainda é possível avaliar a ordem de grandeza dos valores obtidos. Por exemplo, Pereira et al. (25) obtiveram um valor de  $2,210^{-6}s^{-1}$  para a taxa de fluência do polietileno de alta densidade (PEAD), usando condições de temperatura, carga e tempo de ensaio semelhante ao usado nesse trabalho. Já Devasenaphati et al. (46) obtiveram valores de  $7,510^{-6}s^{-1}$  para o polietileno de baixa densidade (PEBD). Esses autores avaliaram também o efeito de nanocargas de argila no comportamento à fluência do PEBD e verificaram um aumento da taxa de fluência estacionária devido ao efeito lubrificante da argila. Valores entre  $7,310^{-6}s^{-1}$  e  $1,0310^{-5}s^{-1}$  foram obtidos quando a porcentagem de nanoargila foi aumentada de 0,5% a 2,5%, em peso. Leung (47) analisou o efeito da tensão e do meio sobre o comportamento à fluência de um grade específico de ABS (General Electric Cylolac, GPM5600). A partir dos seus dados é possível avaliar um valor de  $7,510^{-7}s^{-1}$  quando o ABS foi ensaiado a temperatura ambiente, mas sob influência de um ambiente com água deionizada. A partir dos dados de Sudduth (48), é possível avaliar os valores da taxa de fluência estacionária para outros dois *grades* de ABS (25383-A e LL-4102-N, General Electric). Os valores obtidos variam entre  $6,110^{-8}s^{-1}$  a  $1,410^{-7}s^{-1}$ , dependendo do *grade* e da tensão aplicada.

As tabelas 4.5 e 4.6 contêm os dados relativos a avaliação da vida em fluência das 11 amostras ensaiadas e os valores médios dos grupos amostrais, respectivamente. A excessão será a amostra TA 4 pois as 48 horas de ensaio não foram suficientes para essa amostra entrar em fluência. Os cálculos foram feitos levando-se em consideração a equação abaixo:

$$\Delta t_{Vida} = \frac{\Delta \varepsilon}{\dot{\varepsilon}} \quad (4-1)$$

onde,  $\Delta t_{Vida}$  é a vida em fluência,  $\Delta \varepsilon$  é a deformação na ruptura medida no ensaio de tração e  $\dot{\varepsilon}$  a taxa de fluência estacionária.

Tabela 4.5: Vida em fluência

Vida em Fluência	t (horas)	t(anos)
ABS 4	13661	1,56
ABS 5	19356	2,21
ABS 6	12008	1,37
Br 4	21138	2,41
Br 5	10052	1,15
Br 6	13219	1,51
TA 4	$\infty(*)$	$\infty(*)$
TA 5	13568	1,55
APP 4	5997	0,68
APP 5	5804	0,66
APP 6	11834	1,35

(\*) Vida em fluência muito maior logo não entrou em fluência.

Tabela 4.6: Vida em fluência - valores médios

Vida em Fluência	t(anos)
ABS	$1,71 \pm 0,36$
Br	$1,69 \pm 0,53$
TA	1,54 (*)
APP	$0,89 \pm 0,32$

(\*) Vida em fluência representada sem o seu devido desvio padrão, pois a amostra TA 4 não entrou em fluência, o que pode ter sido consequência de algum erro experimental.

Pode-se perceber que, comparando os grupos amostrais desse trabalho, e embora tenha havido uma grande dispersão, a vida em fluência foi reduzida quando o aditivo APP foi incorporado ao ABS e aumentou quando o TA foi adicionado. A adição de Br não acarretou variação, dentro da amostragem usada.

#### 4.2.2

##### Comparação dos modelos reológicos com os dados experimentais

Como visto na seção 2.3 da Revisão Bibliográfica, existem diversos modelos reológicos que são usados para descrever o comportamento à fluência de polímeros. Usando esses modelos, com auxílio das ferramentas computacionais tais como o *Solver* do software *Excel*, foi possível modelar o comportamento viscoelástico dos grupos amostrais. Foram empregados nas análises os modelos

sólido linear padrão (modelo de três parâmetros), o modelo de Burgers (modelo de quatro parâmetros) e o modelo *Stretched* Burgers (modelo de quatro parâmetros modificado). O modelo de Findley não foi abordado por terem sido usados intervalos de tempo de 48 horas e do fato que, para um curto intervalo de tempo, o modelo *Stretched* Burgers e a Lei de Findley comportam-se de modo similar.

Os resultados foram obtidos por meio da Análise de Regressão Não Linear realizada via *Solver* o que permite a minimização da diferença quadrática do erro entre os dados experimentais e os dados fornecidos pelos modelos matemáticos. A correlação entre os dados experimentais e a equação do modelo é expressada pelo coeficiente de correlação ( $R^2$ ), que quanto mais próximo do valor unitário, mais fidedigna é a curva de fluência do modelo analisado. Além disso, os valores dos parâmetros, retornados pelos diferentes modelos, também foram analisados, para ver se fisicamente o modelo estava gerando valores admissíveis. A obtenção de um alto valor de  $R^2$  e valores não fisicamente reais pode ocorrer se durante o processo de minimização a função convergir para um mínimo local. Isso é particularmente verdadeiro quando o espaço amostral é pequeno, como o empregado nesse trabalho.

A tabela 4.7 apresenta os parâmetros encontrados aplicando as equações 2-3, 2-4 e 2-5 aos dados experimentais de fluência do primeiro grupo amostral, ou seja, as amostras de ABS. Todos os modelos apresentaram um alto coeficiente de correlação para as amostras e também para a maioria das vezes, valores fisicamente válidos para as variáveis ajustadas, sendo que o maior valor de  $R^2$  ocorreu no modelo de Burgers.

A tabela 4.8 ilustra os parâmetros encontrados aplicando as equações 2-3, 2-4 e 2-5 aos dados experimentais de fluência do segundo grupo amostral, ou seja, as amostras de Br – ABS. O modelo que apresentou o maior coeficiente de correlação  $R^2$  foi o modelo de Burgers, embora os valores sejam baixos, quando comparados aos valores de correlação obtidos para o ABS e para o Br-ABS.

A mesma análise foi feita para as amostras de ABS + APP (tabela 4.9). O modelo que apresentou o maior coeficiente de correlação  $R^2$  foi o modelo *Stretched* Burgers, embora os valores sejam baixos, quando comparados aos valores de correlação obtidos para o ABS e para o Br-ABS.

Na tabela 4.10 estão os resultados da análise para as amostras de ABS + TA. O modelo que apresentou o maior coeficiente de correlação  $R^2$  foi o modelo sólido linear.

Após a análise dos dados de todas as amostras, verificou-se que o modelo Burgers apresentou de forma global o maior coeficiente de correlação ao se analisar os dados de todas as amostras. Todavia, os outros dois modelos

Tabela 4.7: Resultados obtidos aplicando os modelos viscoelásticos nas amostras de ABS sem aditivos.

		ABS 4	ABS 5	ABS 6
Modelo sólido linear	E1 (Pa)	2,63E+09	2,63E+09	2,57E+17
	E2 (Pa)	2,43E+10	2,53E+10	2,98E+09
	$\eta(Pa.S)$	2,07E+15	2,07E+15	2,80E+12
	$R^2$	0,985	0,982	0,801
Modelo de Burgers	E1 (Pa)	2,63E+09	2,63E+09	4,87E+11
	E2 (Pa)	2,43E+10	2,99E+10	2,08E+09
	$\eta_1(Pa.S)$	1,00E+20	1,00E+20	5,85E+15
	$\tau(Pa.S)$	8,52E+04	8,32E+04	1,08E+03
	$R^2$	0.985	0.982	0.867
Stretched Burgers	E1 (Pa)	2,63E+09	2,63E+09	2,63E+09
	E2 (Pa)	2,43E+10	2,43E+10	2,43E+10
	n	1	1	1
	$\tau(Pa.S)$	8,52E+04	8,52E+04	9,99E+02
	$R^2$	0,985	0,982	0,801

Tabela 4.8: Resultados obtidos aplicando os modelos viscoelásticos nas amostras de Br – ABS.

		Br 4	Br 5	Br 6
Modelo sólido linear	E1 (Pa)	2,51E+09	2,59E+09	2,65E+09
	E2 (Pa)	1,00E+04	1,87E+10	3,32E+10
	$\eta(Pa.S)$	5,37E+15	6,92E+14	2,05E+15
	$R^2$	0,749	0,920	0,610
Modelo de Burgers	E1 (Pa)	2,61E+09	2,59E+09	2,65E+09
	E2 (Pa)	5,65E+10	1,87E+10	3,32E+10
	$\eta_1(Pa.S)$	6,13E+15	1,00E+20	1,00E+20
	$\tau(Pa.S)$	8,08E+03	3,70E+04	6,18E+04
	$R^2$	0,781	0,916	0,610
Stretched-Burgers	E1 (Pa)	2,51E+09	2,59E+09	2,65E+09
	E2 (Pa)	1,07E+09	1,87E+10	3,32E+10
	n	1	1	1
	$\tau(Pa.S)$	1,11E+09	6,18E+04	6,18E+04
	$R^2$	0,749	0,916	0,608

também são bem capazes de se simular os resultados experimentais. No anexo C encontraram-se os gráficos de fluência das 11 amostras, onde será possível se comparar os dados experimentais com os ajustes aos modelos viscoelásticos.

Tabela 4.9: Resultados obtidos aplicando os modelos viscoelásticos nas amostras de ABS+APP.

		APP 4	APP 5	APP 6
Modelo sólido linear	E1 (Pa)	2,17E+09	2,03E+09	2,83E+09
	E2 (Pa)	1,00E+05	1,79E+10	4,88E+10
	$\eta(Pa.S)$	3,34E+15	1,11E+15	2,62E+15
	R <sup>2</sup>	0,765	0,742	0,421
Modelo de Burgers	E1 (Pa)	2,17E+09	2,03E+09	2,83E+09
	E2 (Pa)	2,70E+14	1,79E+10	4,89E+10
	$\eta_1(Pa.S)$	3,34E+15	1,00E+20	1,00E+20
	$\tau(Pa.S)$	1,90E+05	6,22E+04	5,37E+04
	R <sup>2</sup>	0,765	0,742	0,421
Stretched-Burgers	E1 (Pa)	2,16E+09	2,03E+09	2,80E+09
	E2 (Pa)	1,09E+09	1,79E+10	4,66E+10
	n	1	1	1
	$\tau(Pa.S)$	3,26E+06	6,22E+04	8,38E+04
	R <sup>2</sup>	0,639	0,742	0,366

Tabela 4.10: Resultados obtidos aplicando os modelos viscoelásticos nas amostras de ABS+APP.

		TA 4	TA 5
Modelo sólido linear	E1 (Pa)	2,95E+09	2,95E+10
	E2 (Pa)	9,58E+6	9,58E+06
	$\eta(Pa.S)$	4,41E+16	4,52E+16
	R <sup>2</sup>	0,642	0,706
Modelo de Burgers	E1 (Pa)	2,95E+09	4,82E+10
	E2 (Pa)	4,03E+16	4,00E+14
	$\eta_1(Pa.S)$	4,2E+16	5,76E+15
	$\tau(Pa.S)$	9,53E+04	9,52E+04
	R <sup>2</sup>	0,641	0,706
Stretched-Burgers	E1 (Pa)	2,95E+09	2,95E+10
	E2 (Pa)	7,91E+7	1,65E+09
	n	1	1
	$\tau(Pa.S)$	5,58E+05	2,75E+07
	R <sup>2</sup>	0,637	0,706



## 5

### Conclusões e trabalhos futuros

#### 5.1

##### Conclusões

A comparação dos resultados obtidos pelo ensaio de tração permitiu não só apenas a determinação das cargas que seriam utilizadas no ensaio de fluência, como a comparação das propriedades mecânicas entre o ABS e as amostras de ABS aditivado. Foi possível verificar que os aditivos reduziram as propriedades mecânicas do ABS. As maiores variações ocorreram para o ABS-TA e as menores para as amostras de ABS-Br.

Em relação ao limite de escoamento as amostras de Br – ABS apresentaram um valor médio equivalente a 82,36% do  $\sigma_y$  do ABS sem aditivos, enquanto as amostras de ABS + APP apresentaram valores equivalentes a 58,99% dos valores do ABS.

Com relação a tensão de ruptura  $\sigma_{Rup}$  as amostras aditivas com ácido tânico (TA) apresentaram comportamento frágil. O Br-ABS apresentou um resultado médio equivalente a 91,98% da  $\sigma_{Rup}$  do ABS sem aditivos, enquanto as amostras de ABS + TA apresentaram valores equivalentes a 55,45% da  $\sigma_{Rup}$  do ABS puro e o grupo das amostras de ABS + APP apresentou um valor médio equivalente a 73,66% do  $\sigma_{Rup}$  do ABS puro.

Com relação ao módulo de elasticidade  $E$  os resultados foram os equivalente 54,45%, 51,49% do valor do médio do ABS sem aditivo, respectivamente as amostras de Br – ABS, ABS + PAA enquanto as amostras de ABS + TA apresentaram valores 15,13% superiores as amostras de ABS puro.

Com relação a resiliência os valores obtidos equivaleram a 73,38%, 15,23% e 54,29% do valor médio das amostras de ABS sem aditivo, respectivamente, para as amostras de Br – ABS, ABS + TA e ABS + APP.

Com relação a tenacidade os valores obtidos equivaleram a 83,47%, 7,62% e 33,05% do valor médio das amostras de ABS sem aditivo, respectivamente, para as amostras de Br – ABS, ABS + TA e ABS + APP.

Com relação a taxa de fluência  $\dot{\epsilon}_S$ , os resultados de uma forma geral demonstraram uma diminuição nos valores médios das taxas de fluência a medida que o tempo de ensaio ia aumentando até chegar em valores próximos aos da fluência secundária. As amostras de APP indicaram que a vida em fluência foi reduzida em comparação as amostras de ABS e Br-ABS enquanto o TA aumentou a vida em fluência.

Com relação aos modelos viscoelásticos, o modelo mais apropriado foi o modelo de Burgers, seguindo dos modelos do Modelo sólido linear padrão e do modelo *Stretched* Burgers. Com relação aos grupos amostrais, o ABS teve seu comportamento adequadamente representado pelo modelo de Burgers o mesmo ocorreu com o ABS com aditivo à base de bromo. O modelo que melhor descreveu o comportamento do ABS com polifosfato de amônia (APP) foi o modelo modificado de Burgers (*Stretched* Burgers). Para o ABS com ácido tânico nem todas as amostras apresentaram fluência no intervalo de tempo usado nesse trabalho e o modelo que melhor descreveu o comportamento foi o do sólido linear padrão.

Concluindo, foi possível se avaliar de forma concisa o comportamento à fluência do polímero ABS tendo como aditivos os bio-retardantes de chamas, demonstrando que esse novos aditivos, além das suas vantagens ecológicas, são uma alternativa viável do ponto de vista do comportamento mecânico, apresentando uma boa resposta viscoelástica à temperatura ambiente de trabalho.

## 5.2

### Recomendações para trabalhos futuros

Pode-se citar como recomendações para futuras pesquisas envolvendo a resposta viscoelástica dos bio-retardantes:

1. Realização de uma análise química com o objetivo de se compreender melhor como o ácido tânico (TA) reage com as moléculas de ABS, de forma que as suas amostras não entraram em fluência como o esperado;
2. A análise da fluência com mais níveis de tensão;
3. A análise da fluência com diferentes temperaturas, simulando-se assim as mesmas condições de funcionamento de peças de componentes automotivos próximos aos motores;
4. A implementação de algoritmos de inteligência artificial tais como *Machine Learning* e *Neural Networks* afim de se comparar com os modelos viscoelásticos baseados em análises de regressão não linear, visando a criação de um software open-source para futuras pesquisas.

- [1] WNEC, G.. **Encyclopedia of biomaterials and biomedical engineering**. Dekker, 2004. 1
- [2] MOORE, J.. **Acrylonitrile-butadiene-styrene (abs)-a review**. Composites, 4(3):118–130, 1973. 1
- [3] SCHINAZI, G.. **BIO-BASED FLAME RETARDATION OF ACRYLONITRILE-BUTADIENE-STYRENE**. PhD thesis, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro; Case Western Reserve University, 2020. 1, 2.2, 3.1, 3.1, 4.1.1
- [4] SCHINAZI, G.; D'ALMEIDA, J. P. J. . S. D.. **Bio-based flame retardation of acrylonitrile–butadiene–styrene**. ACS Applied Polymer Materials, 3(1):372–388, 2020. 1, 3.1
- [5] FINDLEY, W.N. ; DAVIS, F.. **Creep and relaxation of nonlinear viscoelastic materials**. Courier corporation, 2013. 1
- [6] CASTRO, J. T. P. ; MEGGIOLARO, M. A.. **Fatigue Design Techniques: Vol. III-Crack Propagation**. 2016. (document), 1, 1.1, 1.2
- [7] RUTKOWSKI, J. V.; LEVIN, B. C.. **Acrylonitrile–butadiene–styrene copolymers (abs): Pyrolysis and combustion products and their toxicity—a review of the literature**. Fire and materials, 10(3-4):93–105, 1986. (document), 2.1, 2.1, 2.2
- [8] OLIVEIRA, S. ; MURALIDHARA, H. . V. K. . G. K. . V. C.. **Plating on acrylonitrile–butadiene–styrene (abs) plastic: a review**. Journal of Materials Science, Vol.51(8):3657–3674, 2016. 2.1, 2.1
- [9] KULICH, D. M. ; GAGGAR, S. . L. V. . S. R.. **Acrylonitrile–butadiene–styrene (abs) polymers**. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2000. 2.1, 2.2, 2.3, 2.4
- [10] INC, G. M. I.. **Acrylonitrile butadiene styrene (abs) market size by application (appliances, electrical and electronics, automotive, consumer goods, construction), industry analysis report, regional outlook, application potential, price trends, competitive market share forecast, 2021 – 2027**, Apr. 2021. (document), 2.1, 2.3, 2.4, 2.5

- [11] CHEN, L.; WANG, Y.-Z.. **A review on flame retardant technology in china. part i: development of flame retardants.** Polymers for Advanced Technologies, 21(1):1–26, 2010. 2.2
- [12] ALAEE, M.; ARIAS, P.; SJÖDIN, A. ; BERGMAN, Å.. **An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release.** Environment international, 29(6):683–689, 2003. 2.2
- [13] SHAH, A. U. R.; PRABHAKAR, M. ; SONG, J.-I.. **Current advances in the fire retardancy of natural fiber and bio-based composites—a review.** International journal of precision engineering and manufacturing-green technology, 4(2):247–262, 2017. 2.2
- [14] BROWN, S. C.. **Flame retardants: Inorganic oxide and hydroxide systems.** In: PLASTICS ADDITIVES, p. 287–296. Springer, 1998. 2.2
- [15] HORACEK, H.; GRABNER, R.. **Advantages of flame retardants based on nitrogen compounds.** Polymer Degradation and Stability, 54(2-3):205–215, 1996. 2.2
- [16] NIKKESHI, S.. **Agent for imparting flame retardancy to thermoplastic resin,** Sept. 23 2003. US Patent 6,624,258. 2.2
- [17] TRIBUTSCH, H.; FIECHTER, S.. **The material strategy of fire-resistant tree barks.** volumen 97, p. 43–52. WIT Press Southampton, UK, 2008. 2.2
- [18] ZHANG, J.; JI, Q.; SHEN, X.; XIA, Y.; TAN, L. ; KONG, Q.. **Pyrolysis products and thermal degradation mechanism of intrinsically flame-retardant calcium alginate fibre.** Polymer Degradation and Stability, 96(5):936–942, 2011. 2.2
- [19] DEANS, T.. **Using Nature as a Way to Flame Retard Synthetic Materials.** Case Western Reserve University, 2017. 2.2
- [20] GAO, Y.-Y.; DENG, C.; DU, Y.-Y.; HUANG, S.-C. ; WANG, Y.-Z.. **A novel bio-based flame retardant for polypropylene from phytic acid.** Polymer Degradation and Stability, 161:298–308, 2019. 2.2
- [21] CANEVAROLO, S. V.. **Polymer science: a textbook for engineers and technologists.** Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2019. (document), 2.3, 2.6, 2.7

- [22] OSSWALD, T. A.; MENGES, G.. **Materials science of polymers for engineers**. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2012. 2.3, 2.3
- [23] EFTEKHARI, M.; FATEMI, A.. **Creep behavior and modeling of neat, talc-filled, and short glass fiber reinforced thermoplastics**. Composites Part B: Engineering, 97:68–83, 2016. 2.3, 2.3
- [24] SOUSA, G. S. B. D.. **DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF HIGH-DENSITY POLYETHYLENE COMPOSITES REINFORCED WITH SOAPSTONE WASTE**. PhD thesis. 2.3
- [25] PEREIRA, A. A. C.; D'ALMEIDA, J. R. M. ; CASTRO, T. M. L.. **Evaluation of short-term creep behavior of pe-hd after aging in oil derivatives**. Polymers and Polymer Composites, 26(3):243–250, 2018. (document), 2.3, 2.8, 2.3, 2.9, 2.3, 2.3, 3.4.2, 4.2.1
- [26] PLASEIED, A.; FATEMI, A.. **Tensile creep and deformation modeling of vinyl ester polymer and its nanocomposite**. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 28(14):1775–1788, aug 2008. 2.3
- [27] SHAITO, A.; FAIRBROTHER, D.; STERLING, J. ; D'SOUZA, N. A.. **Ethylene maleated amorphous propylene compatibilized polyethylene nanocomposites: Stress and temperature effects on nonlinear creep**. Polymer Engineering & Science, 50(8):1633–1645, jun 2010. 2.3
- [28] FARAZ, M.; BESSELING, N.; KOROBKO, A. ; PICKEN, S.. **Characterization and modeling of creep behavior of a thermoset nanocomposite**. Polymer Composites, 36(2):322–329, feb 2014. (document), 2.3, 2.10
- [29] AL-HAIK, M.; HUSSAINI, M. ; GARMESTANI, H.. **Prediction of nonlinear viscoelastic behavior of polymeric composites using an artificial neural network**. International Journal of Plasticity, 22(7):1367–1392, jul 2006. (document), 2.3, 2.11, 2.12, 2.13
- [30] YARIN, A. L.; SANKARAN, A.; AN, S. ; POURDEYHIMI, B.. **Constitutive modeling of polymers accounting for their hyperelasticity, plasticity, creep and viscoelastic relaxation**. Polymer Testing, 85:106444, may 2020. (document), 2.3, 2.14, 2.15, 2.16, 2.17, 2.18
- [31] TANG, X.-G.; HOU, M.; ZOU, J.; TRUSS, R. ; ZHU, Z.. **The creep behaviour of poly(vinylidene fluoride)/“bud-branched” nanotu-**

- bes nanocomposites.** *Composites Science and Technology*, 72(14):1656–1664, sep 2012. 2.3
- [32] CHO, D.-H.; BHUSHAN, B. ; DYESS, J.. **Mechanisms of static and kinetic friction of polypropylene, polyethylene terephthalate, and high-density polyethylene pairs during sliding.** *Tribology International*, 94:165–175, feb 2016. 2.3
- [33] SALMORIA, G.; LEITE, J.; PAGGI, R.; LAGO, A. ; PIRES, A.. **Selective laser sintering of PA12/HDPE blends: Effect of components on elastic/plastic behavior.** *Polymer Testing*, 27(6):654–659, sep 2008. 2.3
- [34] SHOKUHFAR, A.; ZARE-SHAHABADI, A.; ATAI, A.-A.; EBRAHIMI-NEJAD, S. ; TERMEH, M.. **Predictive modeling of creep in polymer/layered silicate nanocomposites.** *Polymer Testing*, 31(2):345–354, apr 2012. 2.3
- [35] ZHANG, H.. **Characterization of tensile, creep, and fatigue properties of 3d printed acrylonitrile butadiene styrene**, 2016. 2.3
- [36] ZHANG, H.; CAI, L.; GOLUB, M.; ZHANG, Y.; YANG, X.; SCHLARMAN, K. ; ZHANG, J.. **Tensile, creep, and fatigue behaviors of 3d-printed acrylonitrile butadiene styrene.** *Journal of Materials Engineering and Performance*, 27(1):57–62, sep 2017. 2.3, 2.3, 4.1.1
- [37] LIM, S. D.; RHEE, J. M.; NAH, C.; LEE, S.-H. ; LYU, M.-Y.. **Predicting the long-term creep behavior of plastics using the short-term creep test.** *International Polymer Processing*, 19(3):313–319, sep 2004. 2.3
- [38] METRO, M.; SELVARAJ, M.. **Effect of alumina trihydrate with acrylonitrile butadiene styrene/graphene nanoplatelets and basalt fabric on property enhancement.** *DIGEST JOURNAL OF NANOMATERIALS AND BIOSTRUCTURES*, 15(3):953–962, 2020. 2.3
- [39] JAHWARI, F. A.; ANWER, A. A. W. ; NAGUIB, H. E.. **Fabrication and microstructural characterization of functionally graded porous acrylonitrile butadiene styrene and the effect of cellular morphology on creep behavior.** *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 53(11):795–803, mar 2015. 2.3
- [40] TÜRK, D.-A.; BRENNI, F.; ZOGG, M. ; MEBOLDT, M.. **Mechanical characterization of 3d printed polymers for fiber reinforced**

- polymers processing.** Materials & Design, 118:256–265, mar 2017. 2.3
- [41] HIN, T. S.; CHERRY, B.. **Creep rupture of a linear polyethylene: 1. rupture and pre-rupture phenomena.** Polymer, 25(5):727–734, may 1984. 4.2.1
- [42] VAHABI, H.; SONNIER, R. ; FERRY, L.. **Effects of ageing on the fire behaviour of flame-retarded polymers: a review.** Polymer International, 64(3):313–328, nov 2014. 4.1.1
- [43] LOUNIS, M.; LECONTE, S.; ROUSSELLE, C.; BELZUNCES, L. P.; DESAUZIERS, V.; LOPEZ-CUESTA, J.-M.; JULIEN, J. M.; GUENOT, D. ; BOURGEOIS, D.. **Fireproofing of domestic upholstered furniture: Migration of flame retardants and potential risks.** Journal of Hazardous Materials, 366:556–562, mar 2019. 4.1.1
- [44] ZIEMIAN, S.; OKWARA, M. ; ZIEMIAN, C. W.. **Tensile and fatigue behavior of layered acrylonitrile butadiene styrene.** Rapid Prototyping Journal, 21(3):270–278, apr 2015. 4.1.1
- [45] VAKILI-TAHAMI, F.; ADIBEIG, M. R. ; HASSANIFARD, S.. **Optimizing creep lifetime of friction stir welded PMMA pipes subjected to combined loadings using rheological model.** Polymer Testing, 79:106049, oct 2019. 4.2.1
- [46] DEVASENAPATHI, V.; MONISH, P. ; BALASIVANANDHA PRABU, S.. **Experimental investigation of tensile creep behavior of polymer nanocomposites.** The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 44(3):412–418, 2009. 4.2.1
- [47] LEUNG, H.. **Tensile creep testing of abs plastic final report.** Technical report, Citeseer, 1992. 4.2.1
- [48] SUDDUTH, R. D.. **Comparison of the viscous and elastic components of two abs materials with creep, stress relaxation and constant strain rate measurements using the universal viscoelastic model.** Journal of applied polymer science, 90(5):1298–1318, 2003. 4.2.1

## A

### Template dos ensaios de tração e fluência

#### A.1

##### Ensaio de Tração - Passo a Passo

Com a amostra conectada apropriadamente na garra, aciona-se o transdutor de força e se realiza a configuração do software Dynaview de acordo com os padrões exigidos pela norma ASTM D638 conforme indicado pela Figura A.1.

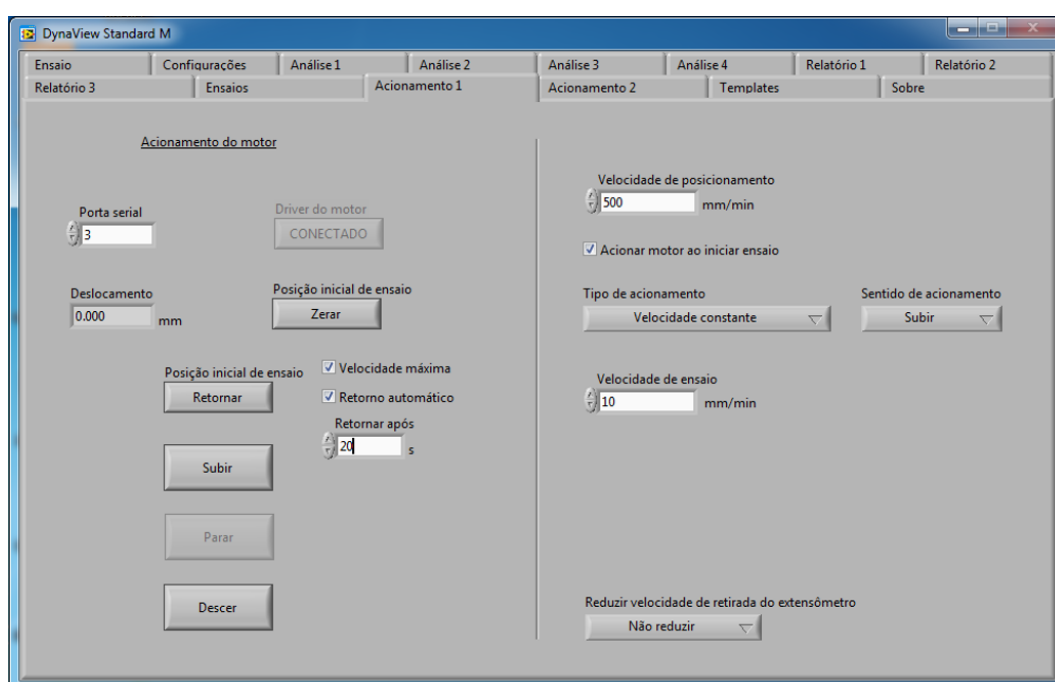


Figura A.1: Padronização da velocidade de ensaio segundo a norma ASTM D638.

Por meio da Figura A.2 pode-se observar o estabelecimento de outros tipos de parâmetros. Dentre estes têm-se o tipo de gráfico a ser gerado de força vs. tempo e as dimensões da seção transversal das amostras.

Por fim, é possível gerar um relatório contendo a descrição detalhada do ensaio. Também é possível se exportar os dados para uma planilha do software Excel permitindo estimar as diversas propriedades mecânicas capazes de serem medidas durante o ensaio, tais como resiliência, tenacidade, módulo de Young, limite de escoamento e limite de resistência mecânica.

A tabela A.1 contém todos os resultados dos ensaios de tração. Foram ensaiadas ao todo 12 amostras.



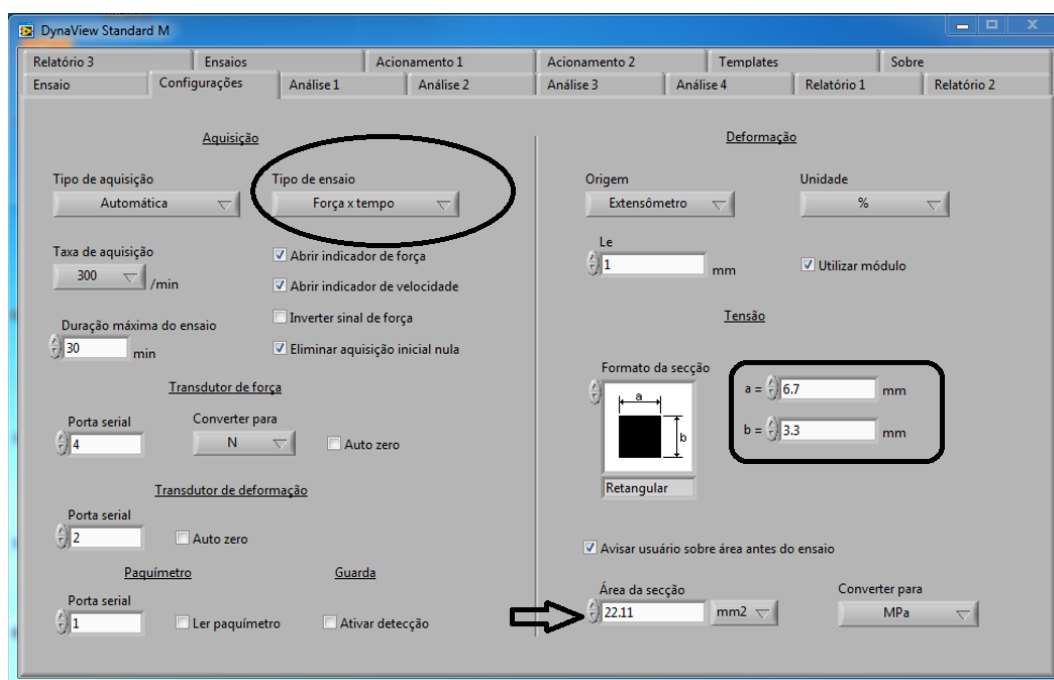


Figura A.2: Ajustes dos parâmetros do ensaio segundo a norma ASTM D638.

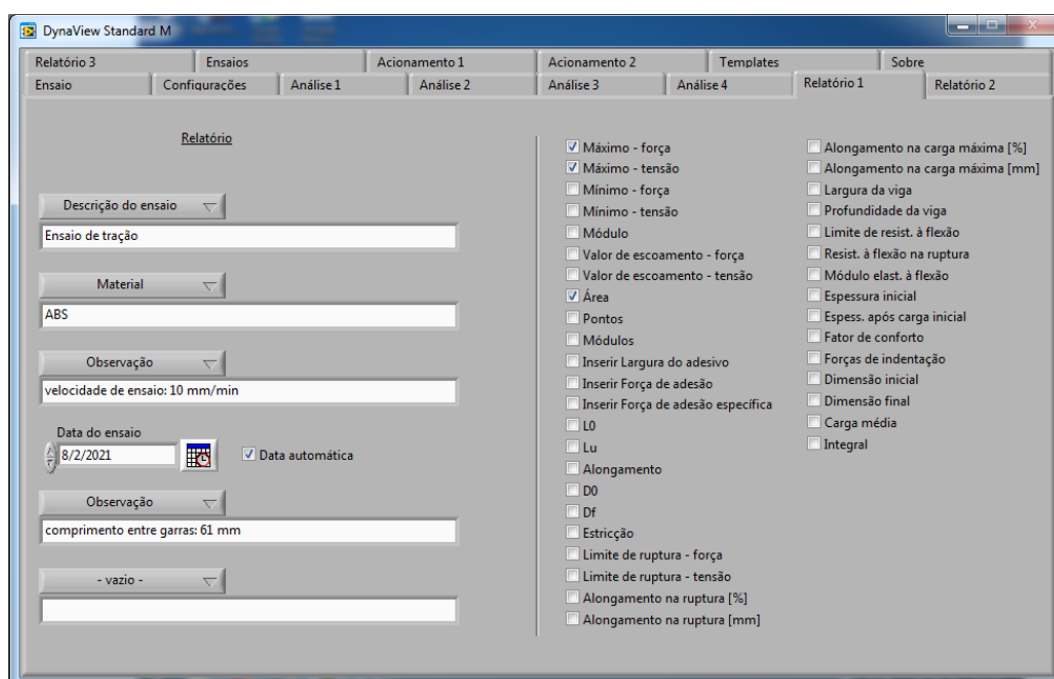


Figura A.3: Geração de um relatório detalhado do ensaio de tração com a determinação de quais parâmetros são mostrados além do gráfico F x T.

Tabela A.1: Resultados do ensaio de tração.

Material	$\sigma_y(MPa)$	$\sigma_{rup}(MPa)$	$E_{médio}(GPa)$	Resiliência (MJ/m <sup>3</sup> )	Tenacidade (MJ/m <sup>3</sup> )	$\epsilon_{rup}(\mu\epsilon)(*)$
ABS 1	46,68	35,73	0,97±0,05	1,14	2,03	86885,25
ABS 3	41,42	32,71	1,10±0,05	1	2,8	101639,4
ABS 2	41,16	32,25	0,99±0,05	1	2,26	86885,25
TA 3	17,82(**)	17,82	1,25±0,06	0,14	0,15	25683,06
TA 2	21,52(**)	21,52	1,11±0,06	0,23	0,25	30054,64
TA 1	16,48(**)	16,48	1,21±0,06	0,12	0,13	24043,72
Br2	35,64	31,41	0,95±0,03	0,77	1,75	72142,08
Br3	34,90	29,33	1,00±0,03	0,7	2,46	101092,9
Br1	35,93	31,86	0,92±0,03	0,81	1,69	79781,42
APP 3	25,09	24,59	0,51±0,005	0,57	0,81	56830,6
APP 2	26,09	24,59	0,51±0,005	0,58	0,75	51912,57
APP 1	25,09	24,97	0,54±0,005	0,56	0,79	54098,36

(\*) Microstrain medida adimensional que equivale a 1(mm/mm)10<sup>-6</sup>.

(\*\*) Por serem muito frágeis têm o mesmo valor para o  $\sigma_y$  e a  $\sigma_{rup}$ .

## A.2

### Ensaio de Fluência - Passo a Passo

Seguindo a norma ASTM D2990~01 para os ensaios de fluência, foram realizados os procedimentos para o ensaio usando-se os softwares Dinaview e Micro-Measurements P3-D4. As figuras A.4, A.5 e A.6 demonstram as configurações a serem seguidas na máquina de tração Oswaldo Filizola ASME 2 kN. A figura A.7 demonstra a interface do software Micro-Measurements P3-D4 para a aquisição de dados no Indicador de deformação e registrador modelo P3, que gera um arquivo de extensão .txt, permitindo análises no software excel dos dados da deformação medidos nos extensômetros.

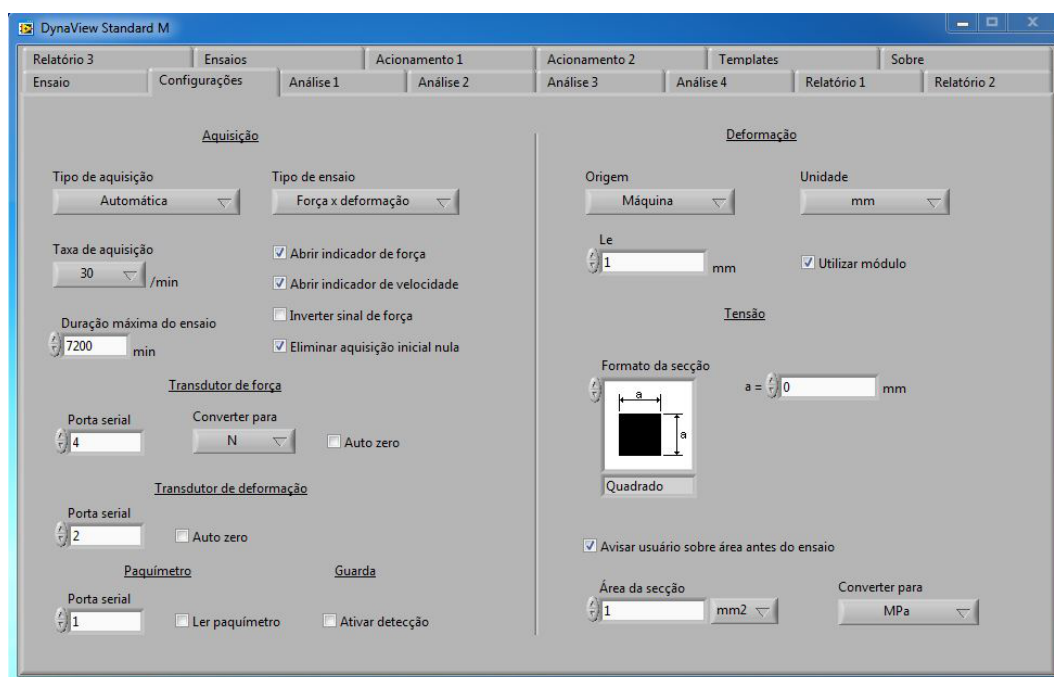


Figura A.4: Padronização do ensaio de fluência segundo a norma ASTM D2990-01 com a inserção dos dados referentes ao tempo de duração (em minutos) e área da seção transversal

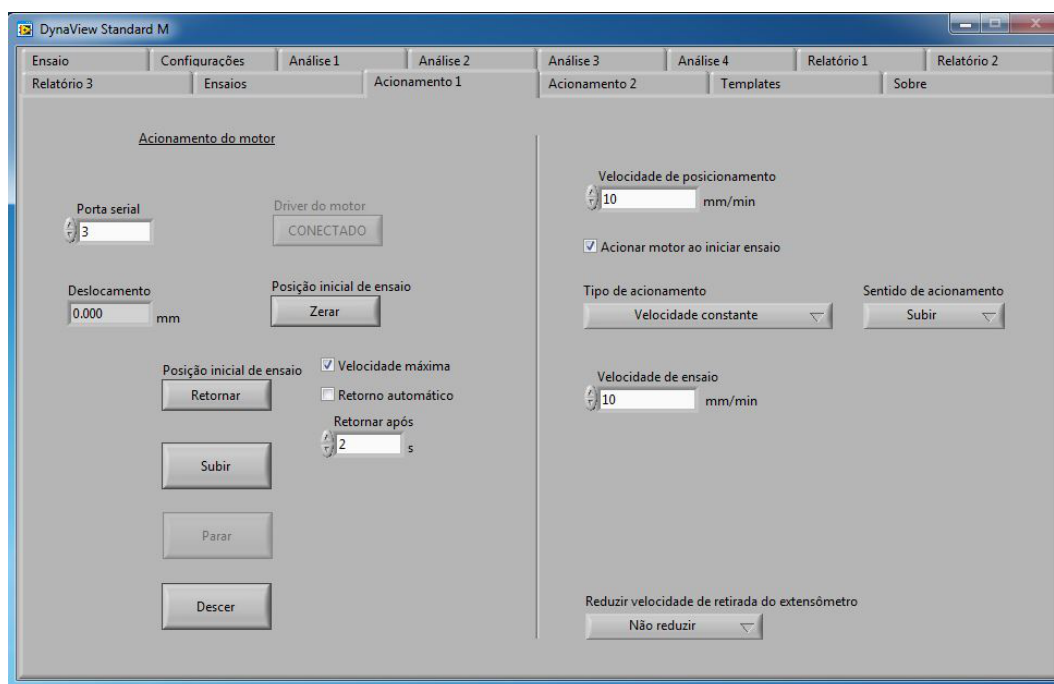


Figura A.5: Padronização do ensaio de fluência segundo a norma ASTM D2990-01 com a inserção dos dados referentes a velocidade de ensaio

The image shows the DynaView Standard M software interface. The top menu bar includes: Relatório 3, Ensaios, Acionamento 1, Acionamento 2, Templates, and Sobre. Below this is a sub-menu bar: Ensaio, Configurações, Análise 1, Análise 2, Análise 3, Análise 4, Relatório 1, and Relatório 2. The main window is divided into two panels: 'Carga constante' (Constant Load) and 'Ensaio cíclico' (Cyclic Test).

**Carga constante (Constant Load) Panel:**

- Tipo de ensaio: Tração (dropdown)
- Dimensão inicial: 25 mm
- Dimensão final: 0.000 mm
- Carga alvo: 118 N
- Carga média: 0 N
- Velocidade loop: 0.1 mm/min
- Tempo de ensaio: 432000 s
- ☒ reduzir velocidade após % carga alvo
- Velocidade final: 1 mm/min
- % carga alvo: 80 %
- ☒ calcular após cada ensaio

**Ensaio cíclico (Cyclic Test) Panel:**

- Tipo de ensaio: Deformação sob carga (dropdown)
- Carga alvo: 0 N
- Deformação resultante: 0 mm
- Número de ciclos: 0
- Velocidade de ensaio para ciclos adicionais: 0 mm/min
- ☐ manter setpoint de deslocamento para ciclos adicionais
- ☐ calcular após cada ensaio

Figura A.6: Padronização do ensaio de fluência segundo a norma ASTM D2990-01 com a inserção dos dados referentes a dimensão inicial  $L_0$  entre as garras e o tempo de ensaio (em segundo)

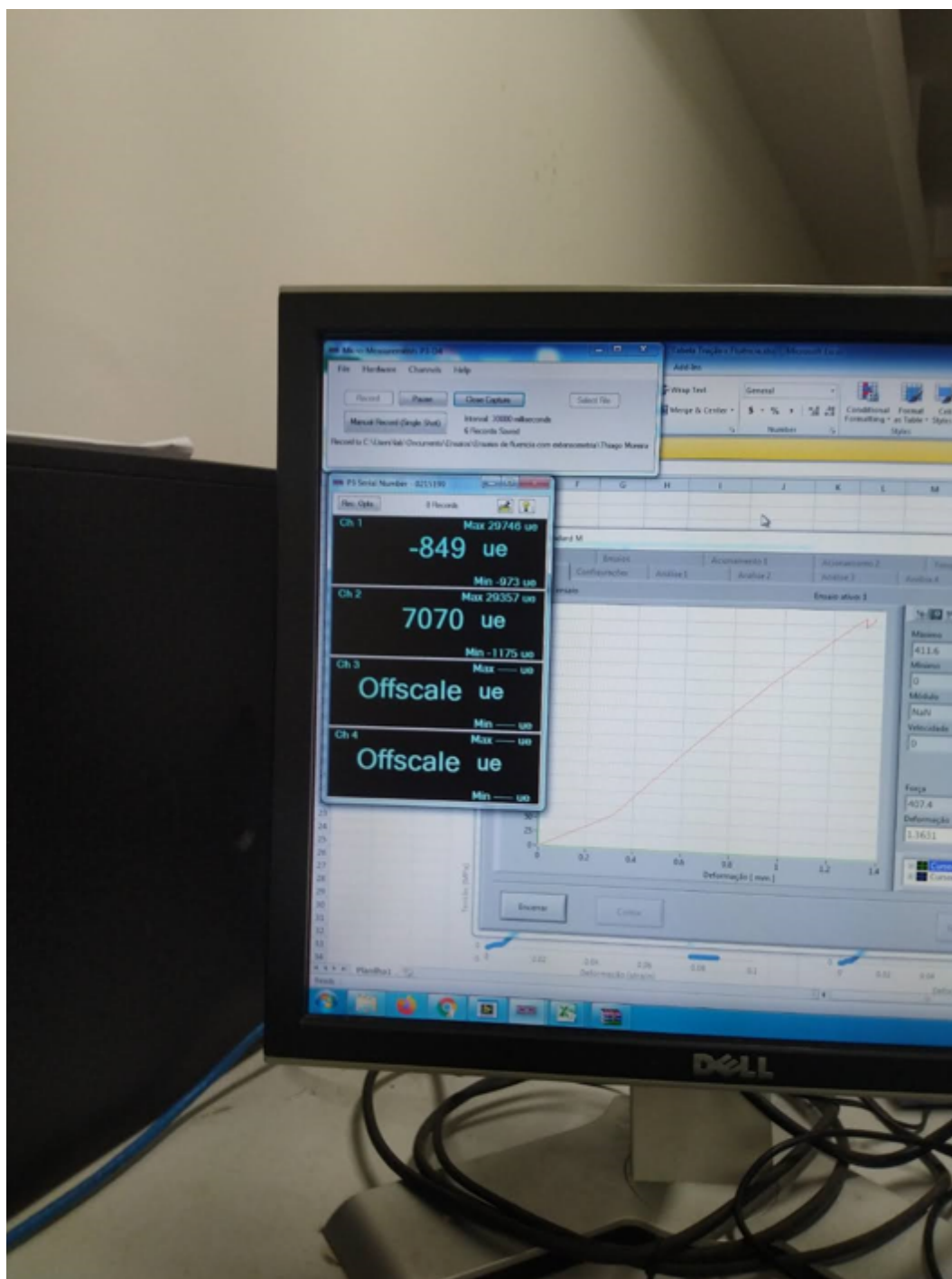


Figura A.7: Padronização do ensaio de fluência segundo a norma ASTM D2990-01 com a interface do software Micro-Measurements P3-D4 mostrando a deformação em tempo real medida nos extensômetros

## **B**

### **Gráficos do ensaio de tração**

As figuras a seguir mostram tanto os gráficos de tensão x deformação quanto de deformação x tempo dos quatro grupos amostrais ensaiados.

#### **B.1**

##### **Gráficos Tensão Vs. Deformação**

Todas as amostras mostraram um comportamento normal com relação a taxa de fluência, com exceção da amostra TA 4 onde não houve tempo suficiente para ocorrer a fluência.

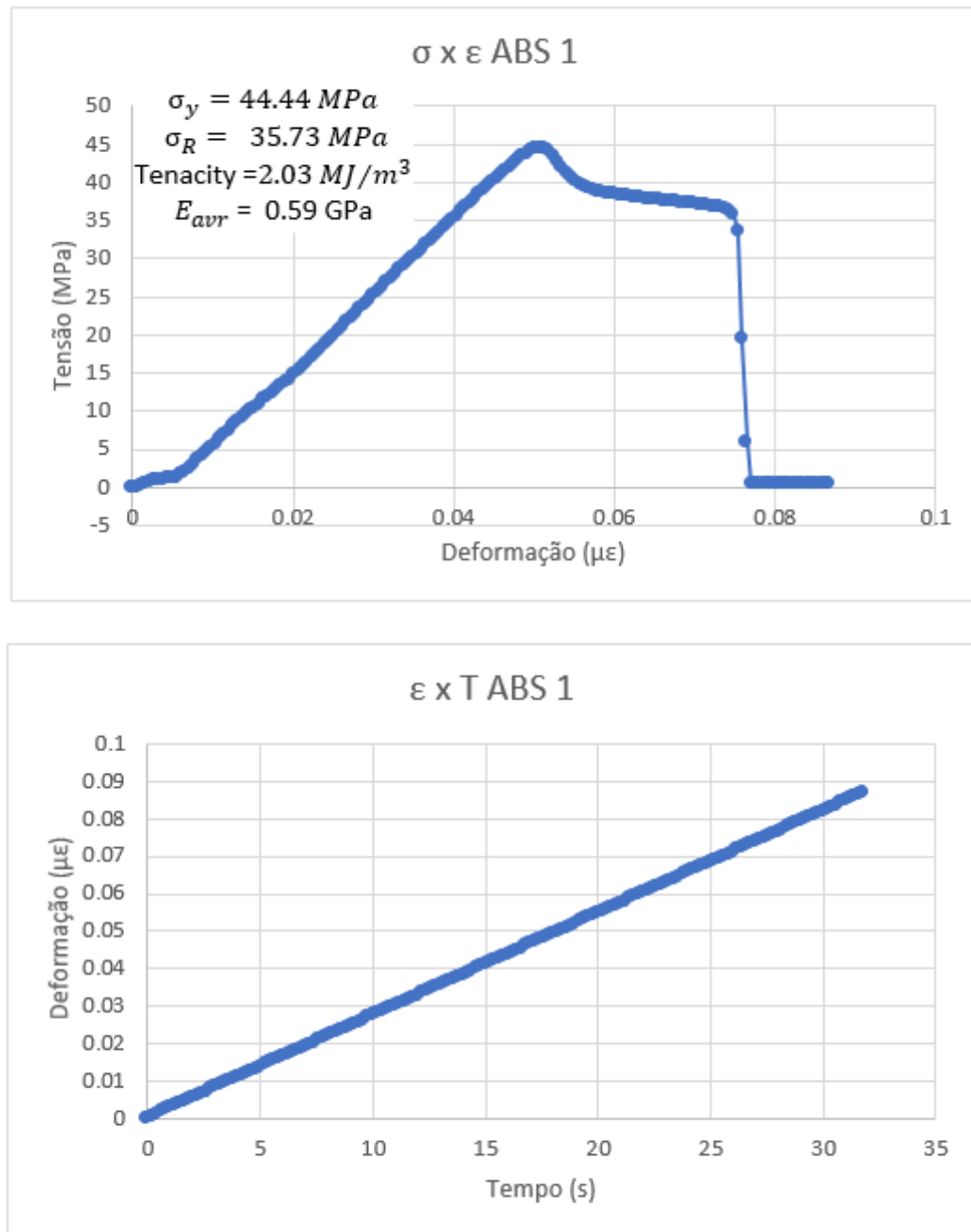


Figura B.1: Diagramas tensão x deformação e deformação x tempo das amostras de ABS 1.

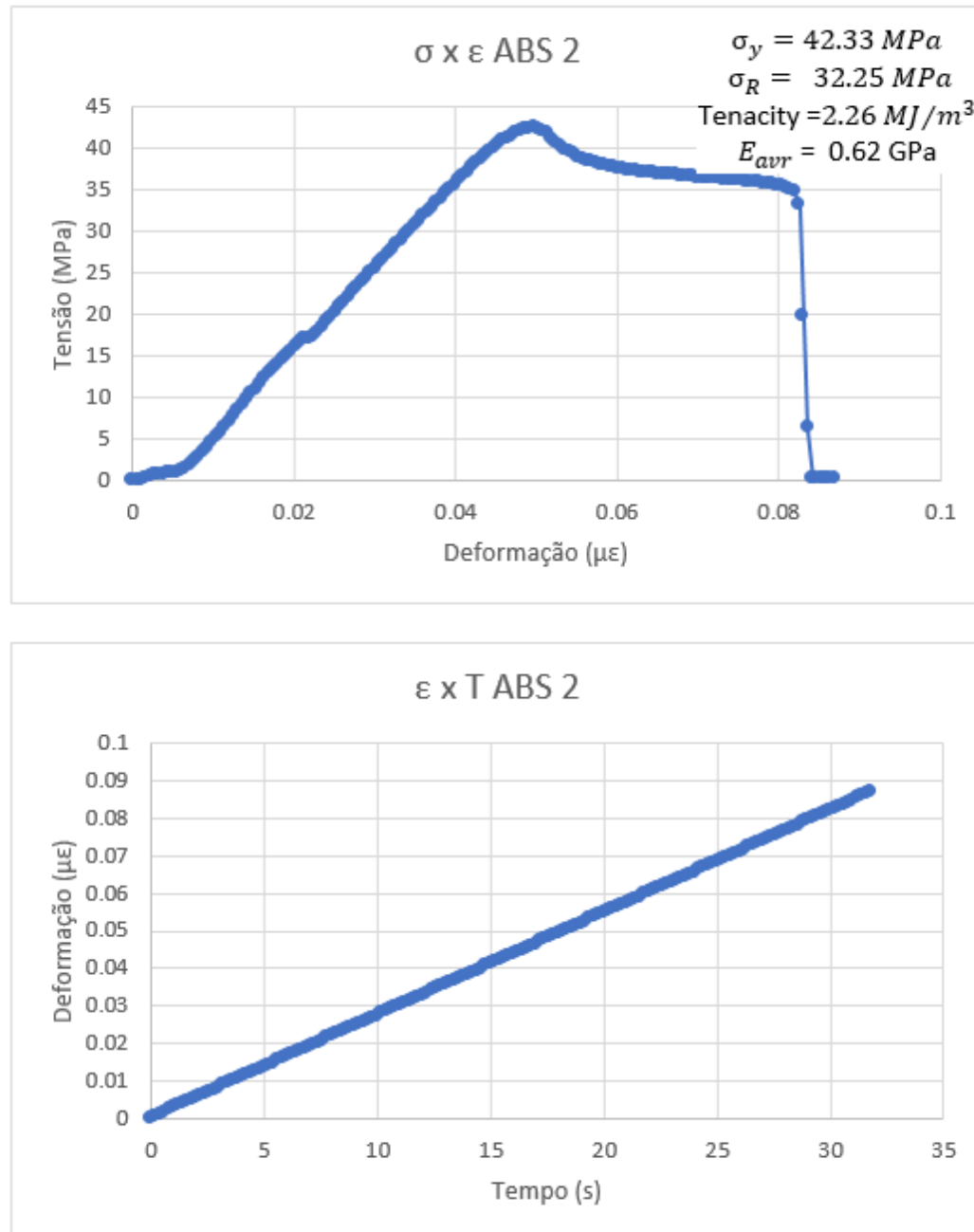


Figura B.2: Diagramas tensão x deformação e deformação x tempo das amostras de ABS 2.



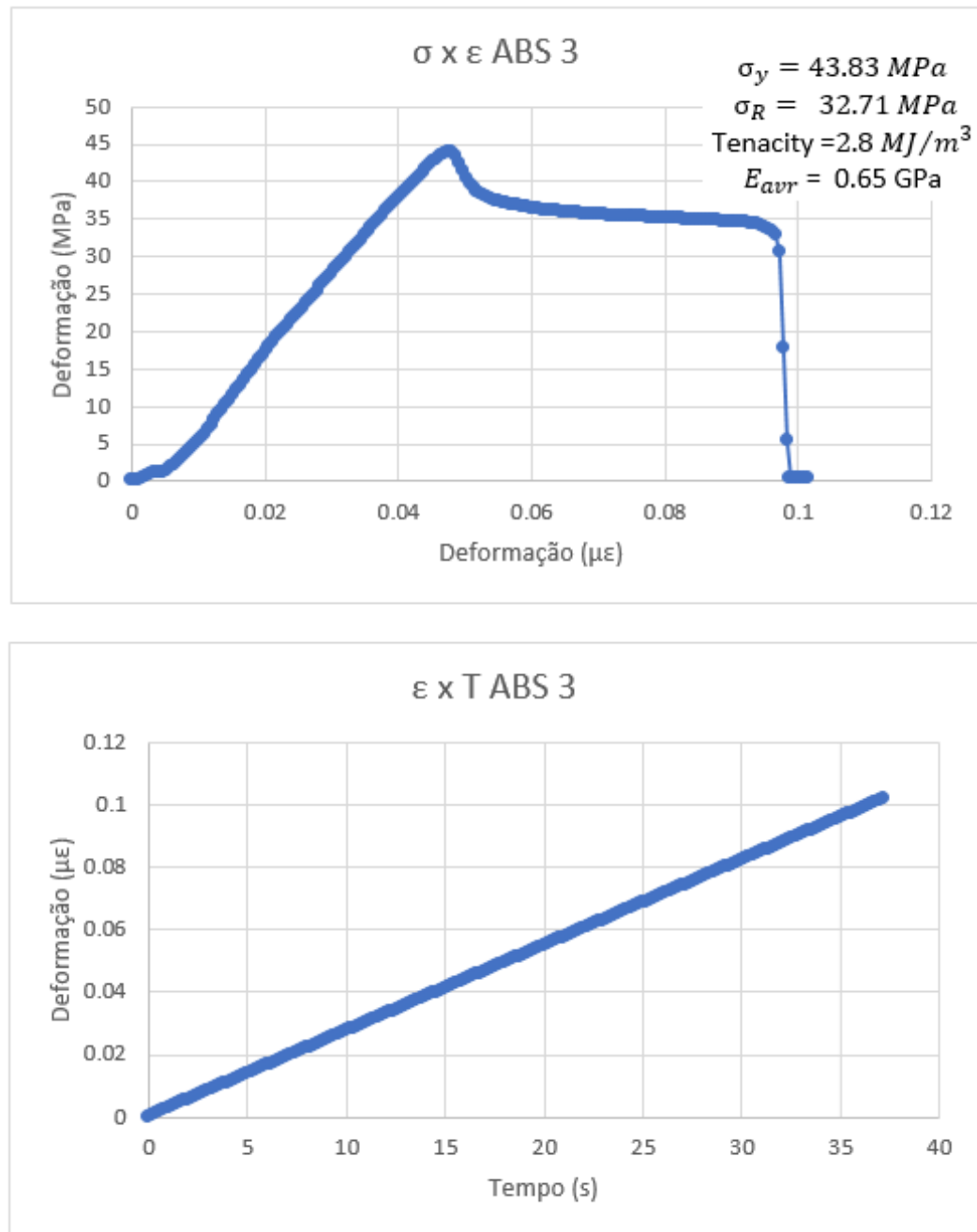


Figura B.3: Diagramas tensão x deformação e deformação x tempo das amostras de ABS 3.

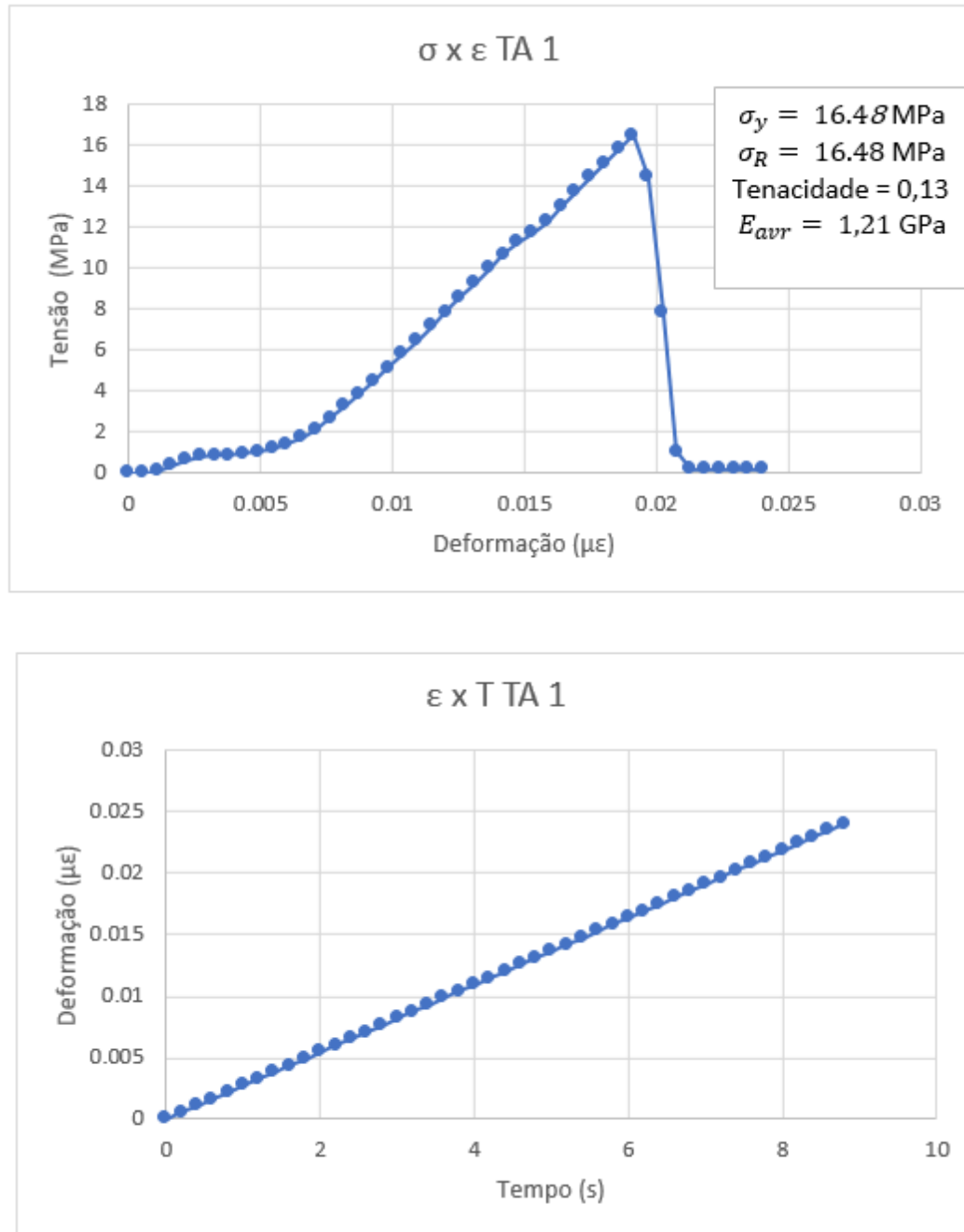


Figura B.4: Diagramas tensão x deformação e deformação x tempo das amostras de TA 1.

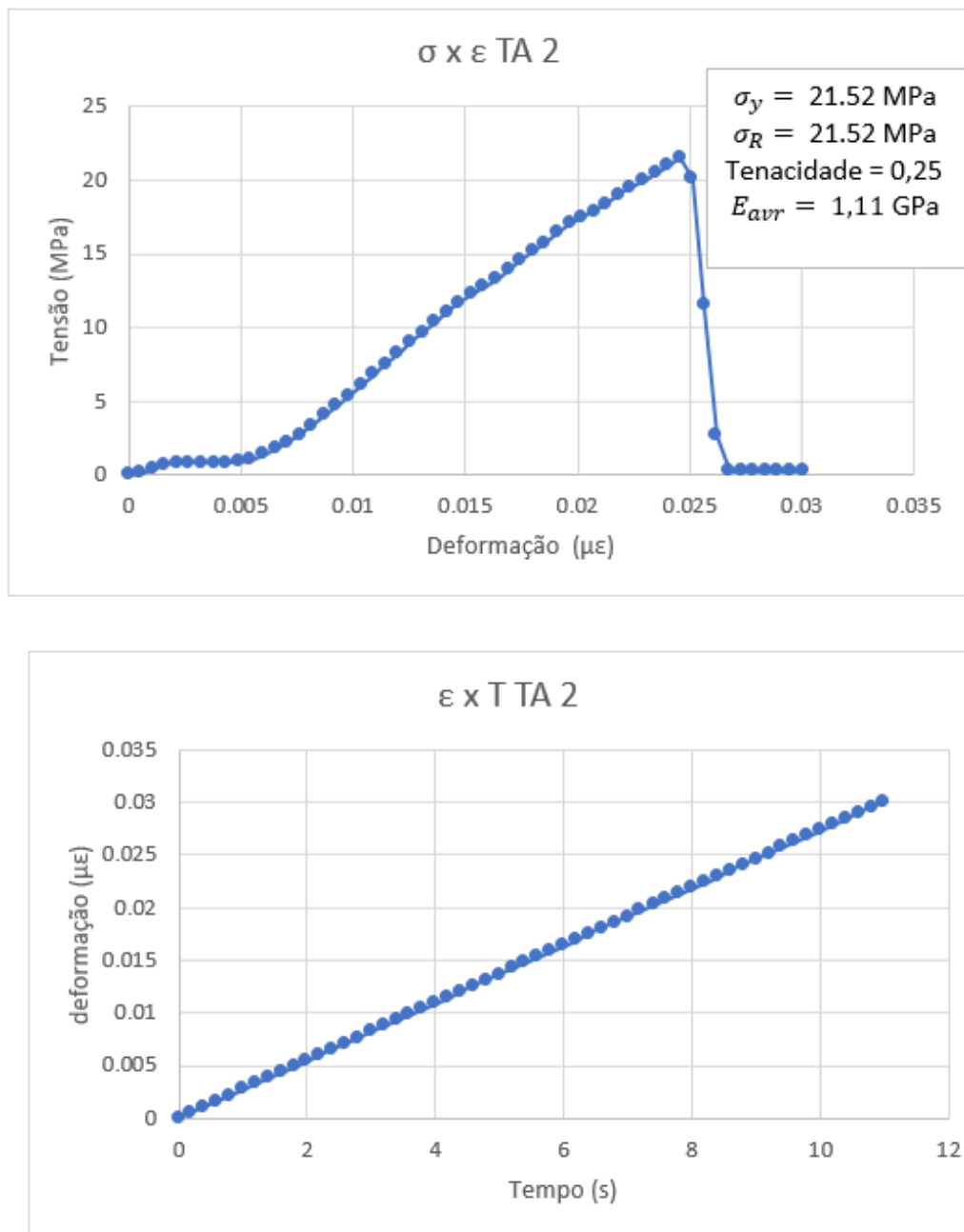


Figura B.5: Diagramas tensão x deformação e deformação x tempo das amostras de TA 2.

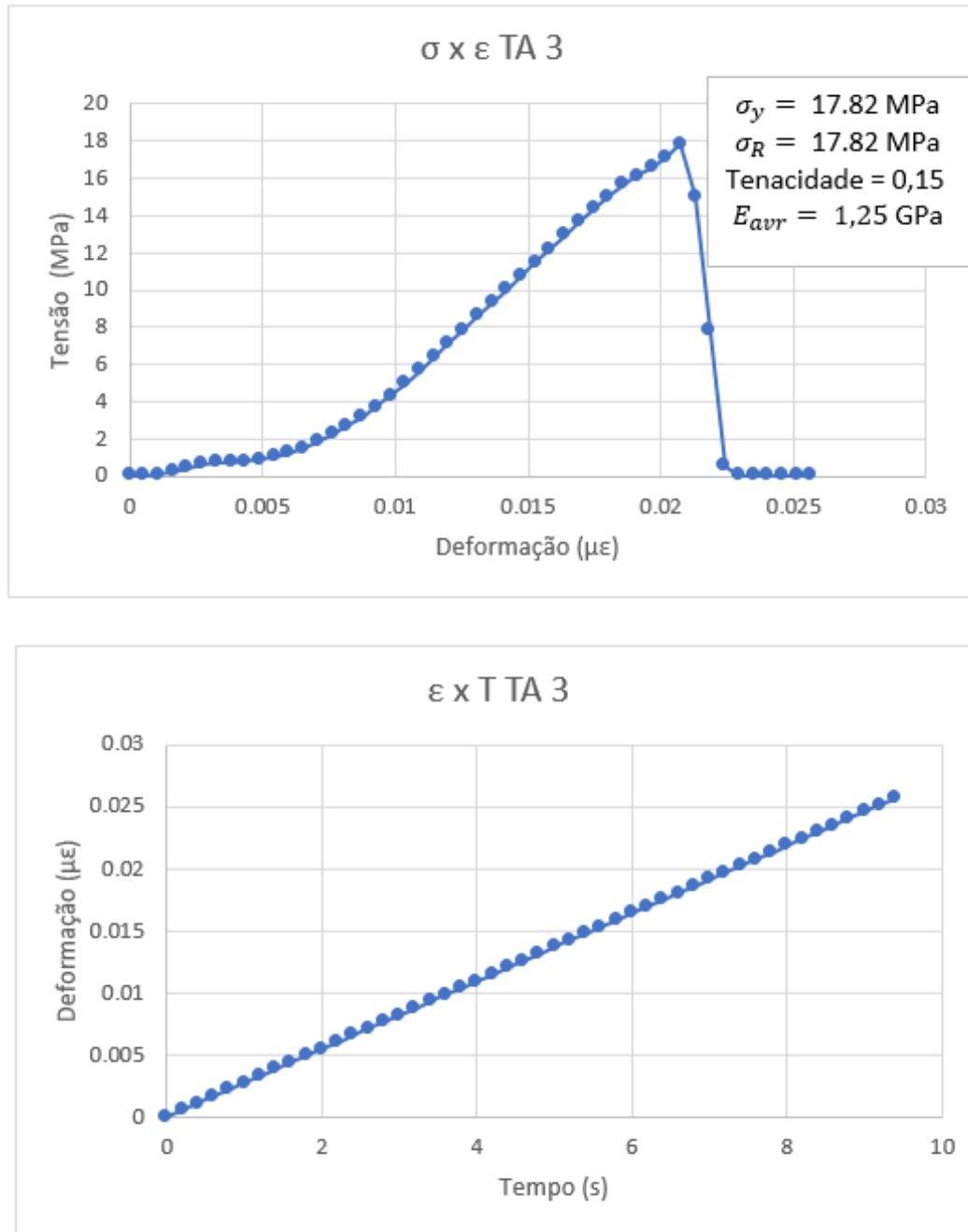


Figura B.6: Diagramas tensão x deformação e deformação x tempo das amostras de TA 3.

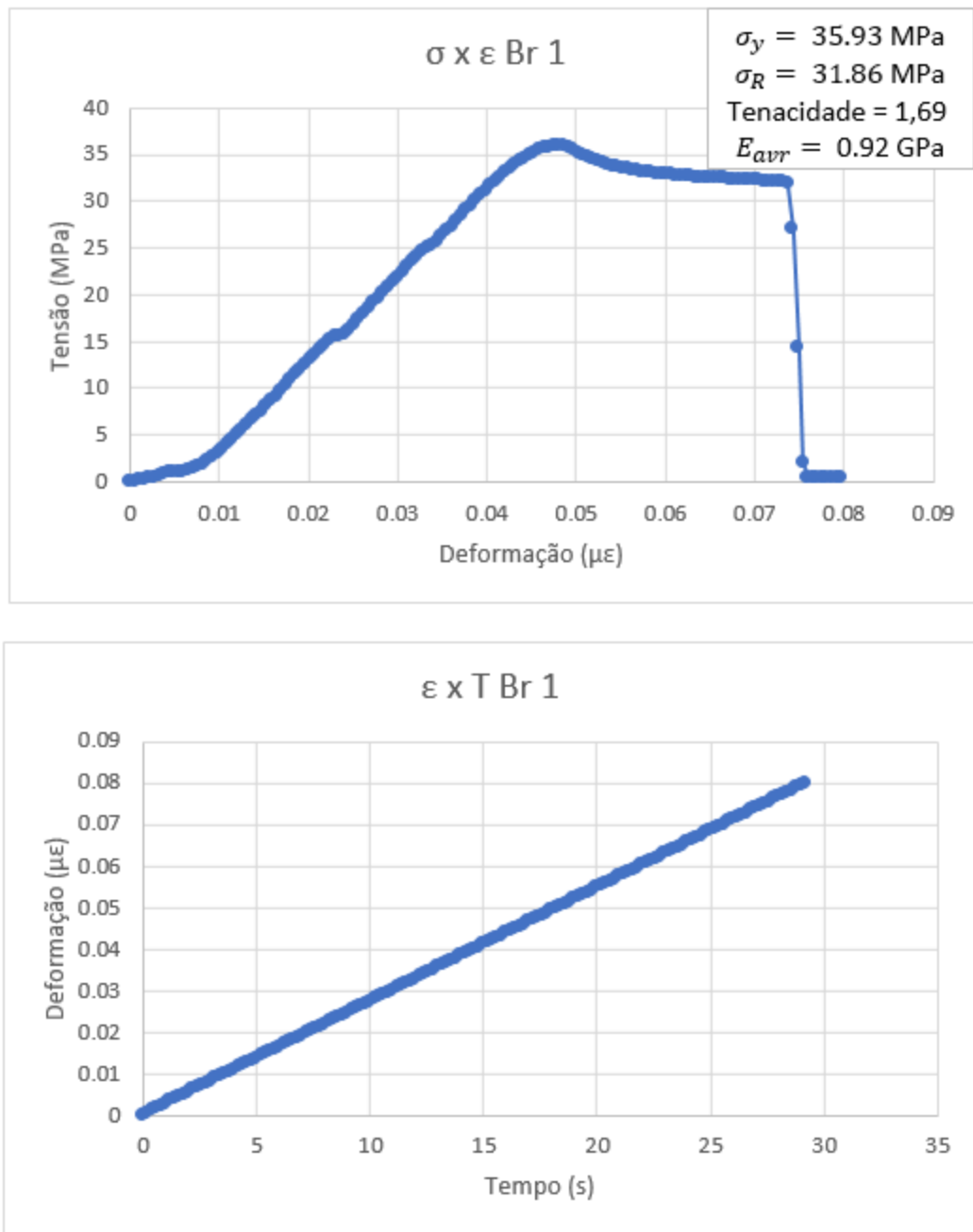


Figura B.7: Diagramas tensão x deformação e deformação x tempo das amostras de Br 1.

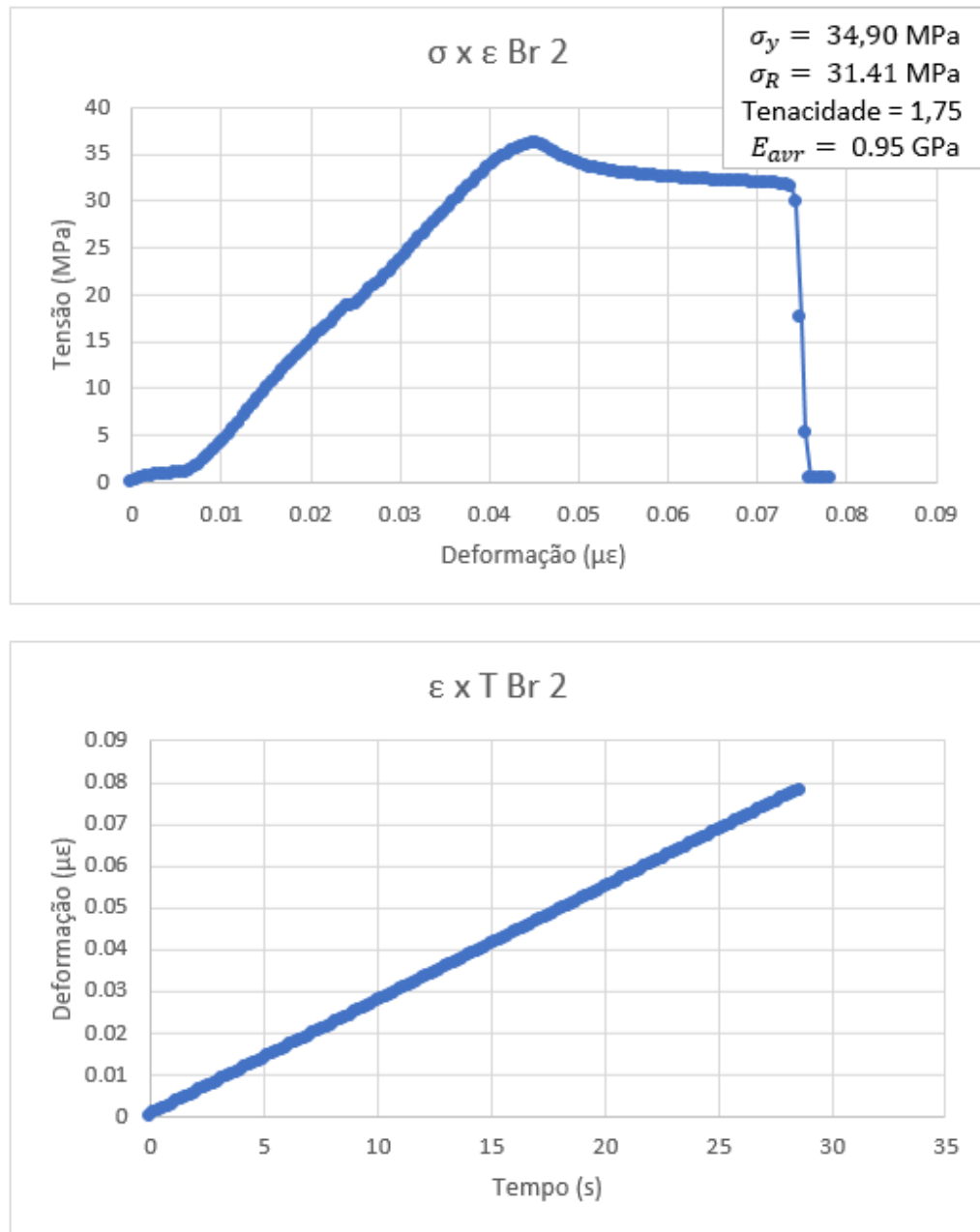


Figura B.8: Diagramas tensão x deformação e deformação x tempo das amostras de Br 2.

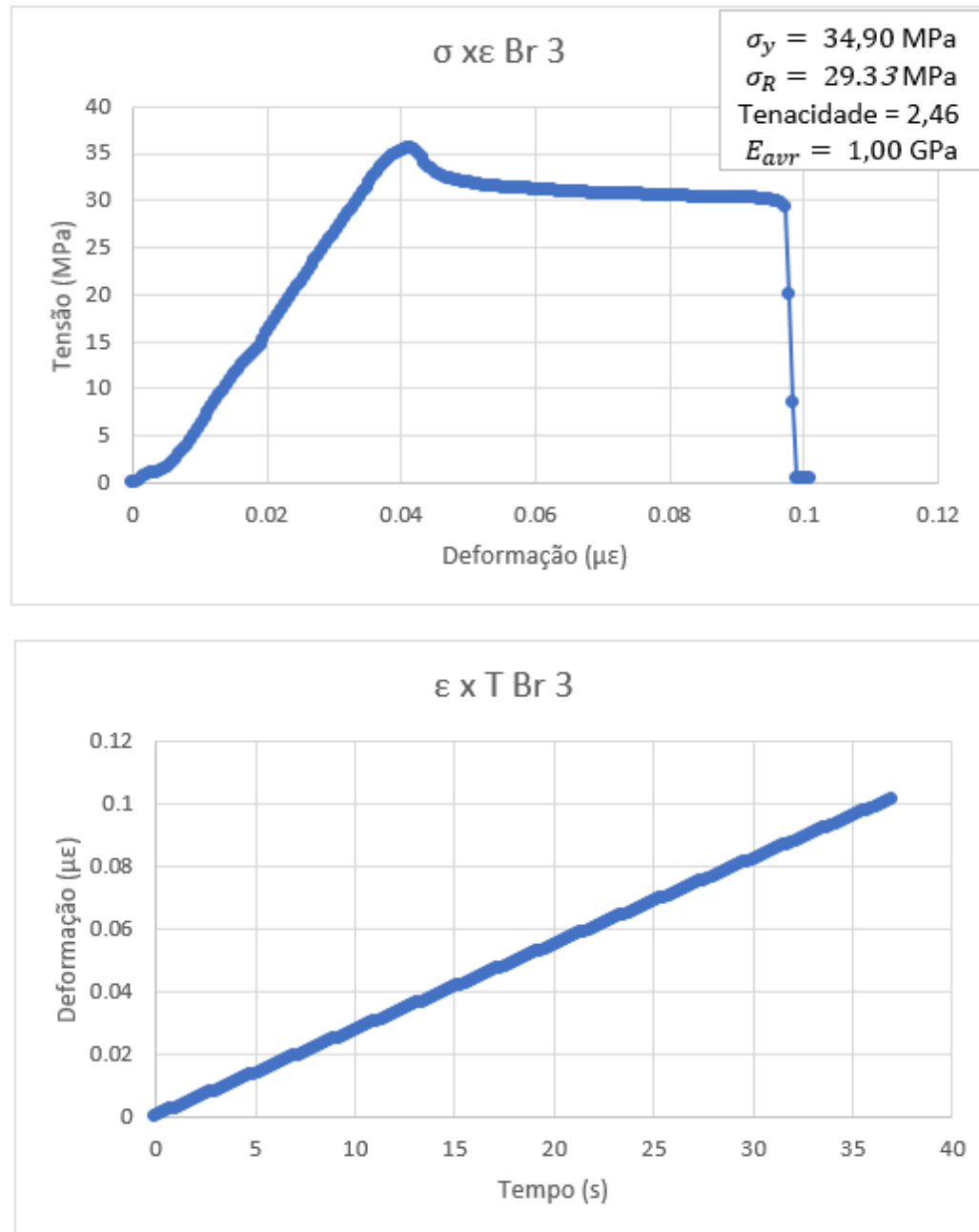


Figura B.9: Diagramas tensão x deformação e deformação x tempo das amostras de Br 3.

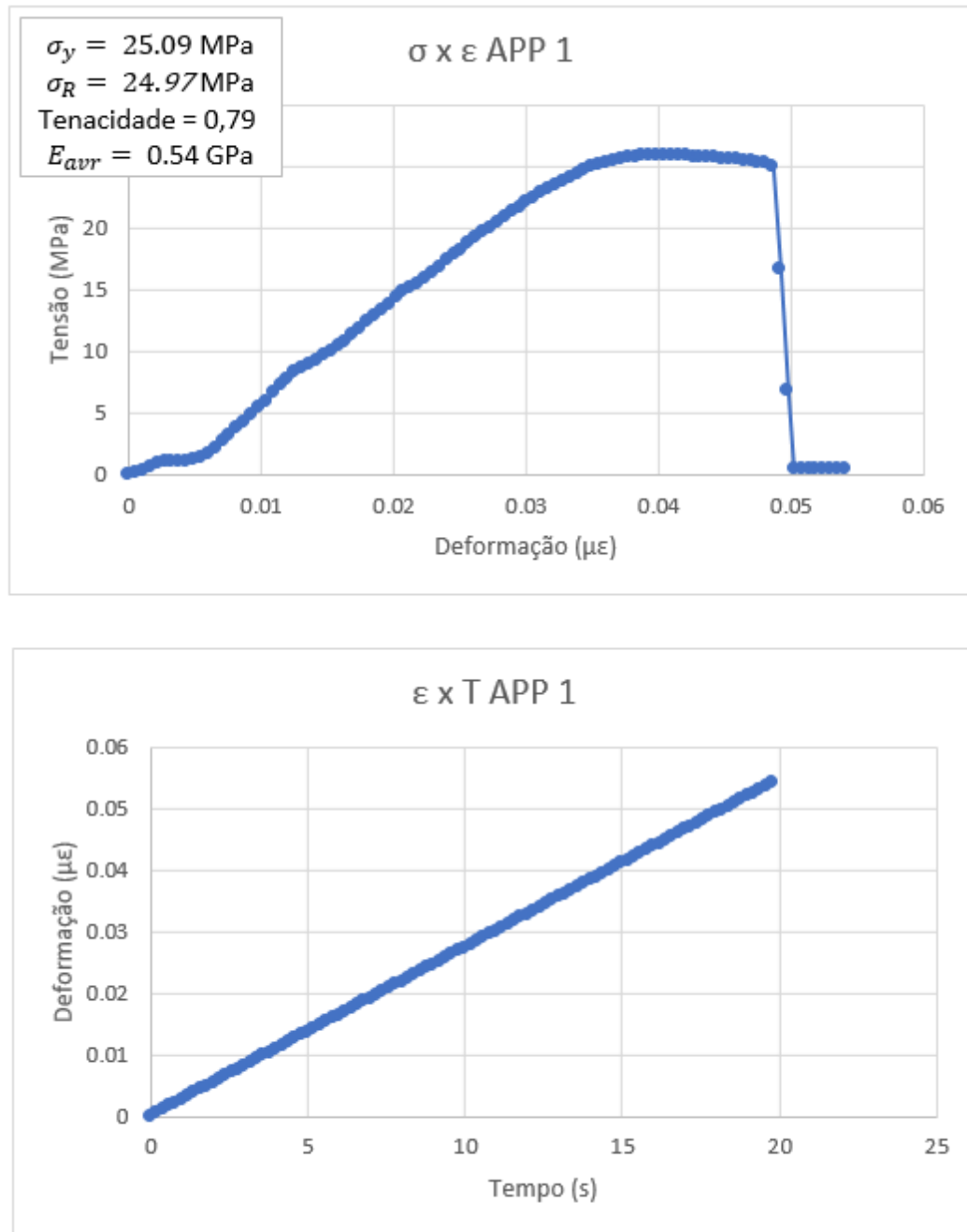


Figura B.10: Diagramas tensão x deformação e deformação x tempo das amostras de APP 1.



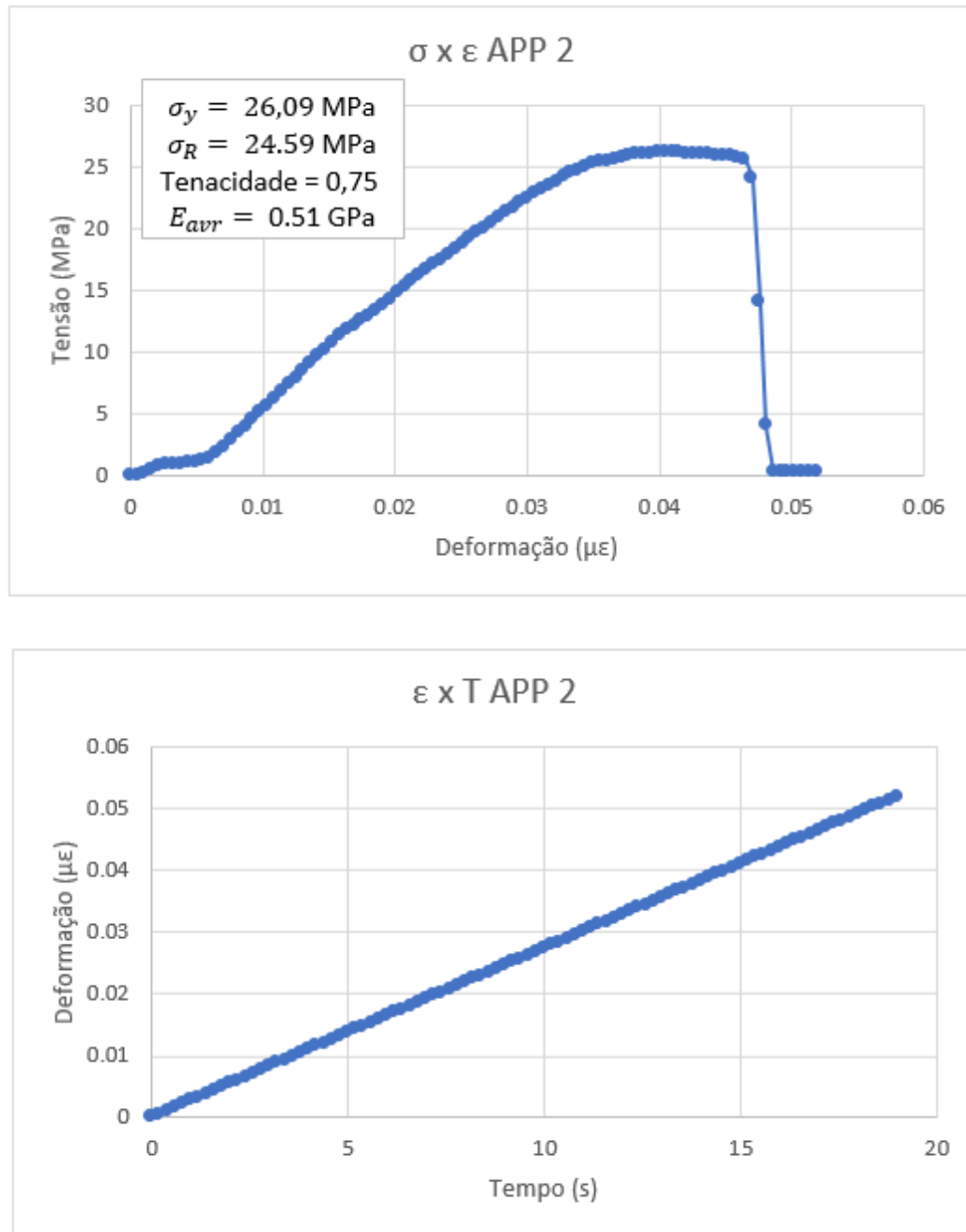


Figura B.11: Diagramas tensão x deformação e deformação x tempo das amostras de APP 2.

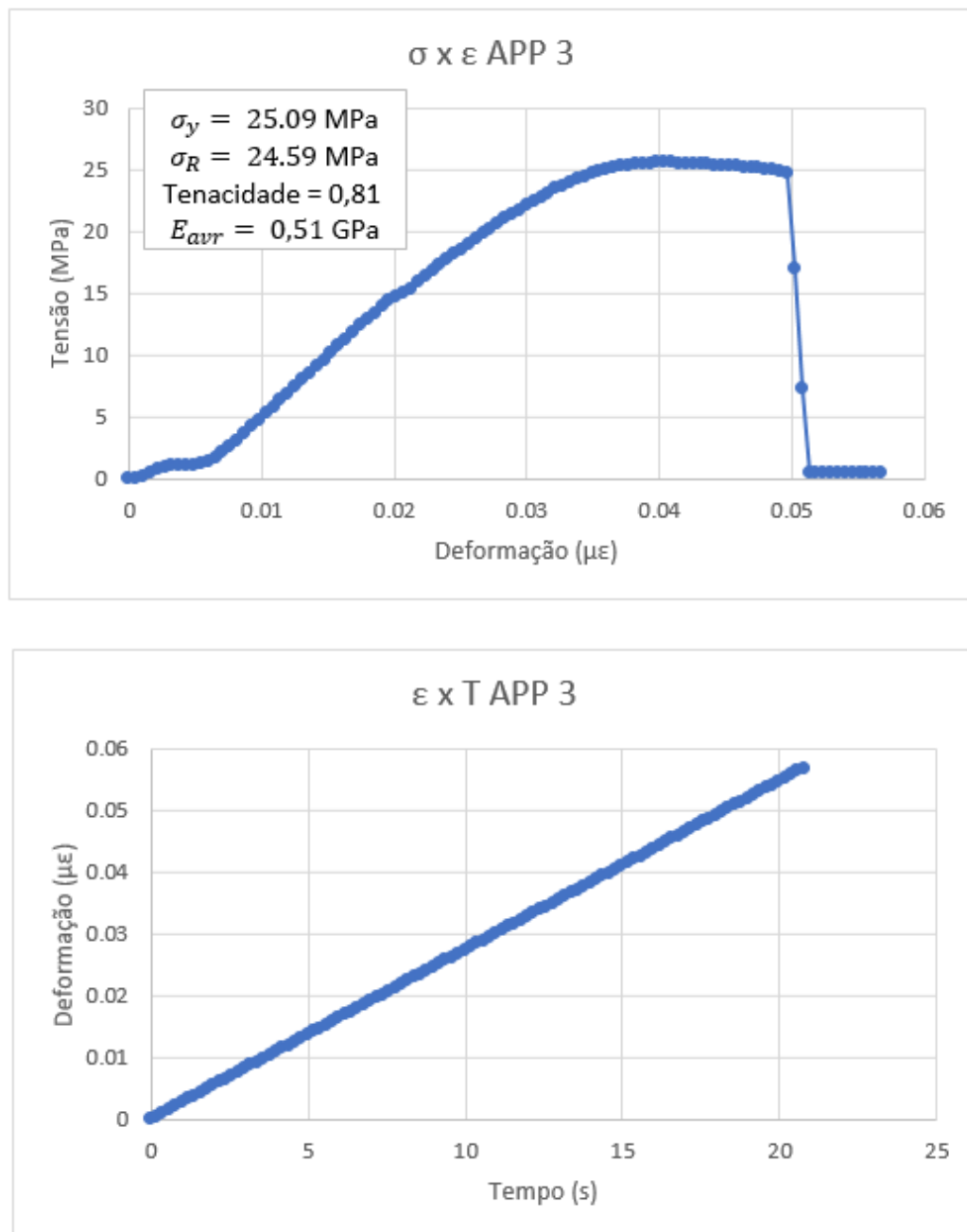


Figura B.12: Diagramas tensão x deformação e deformação x tempo das amostras de APP 3.

## C

### Gráficos do Ensaio de Fluência

As figuras a seguir mostram tanto os resultados experimentais do ensaio de fluência quanto os modelos visco-elásticos que foram analisados.

#### C.1

##### Curvas de Fluência Deformação Vs. Tempo

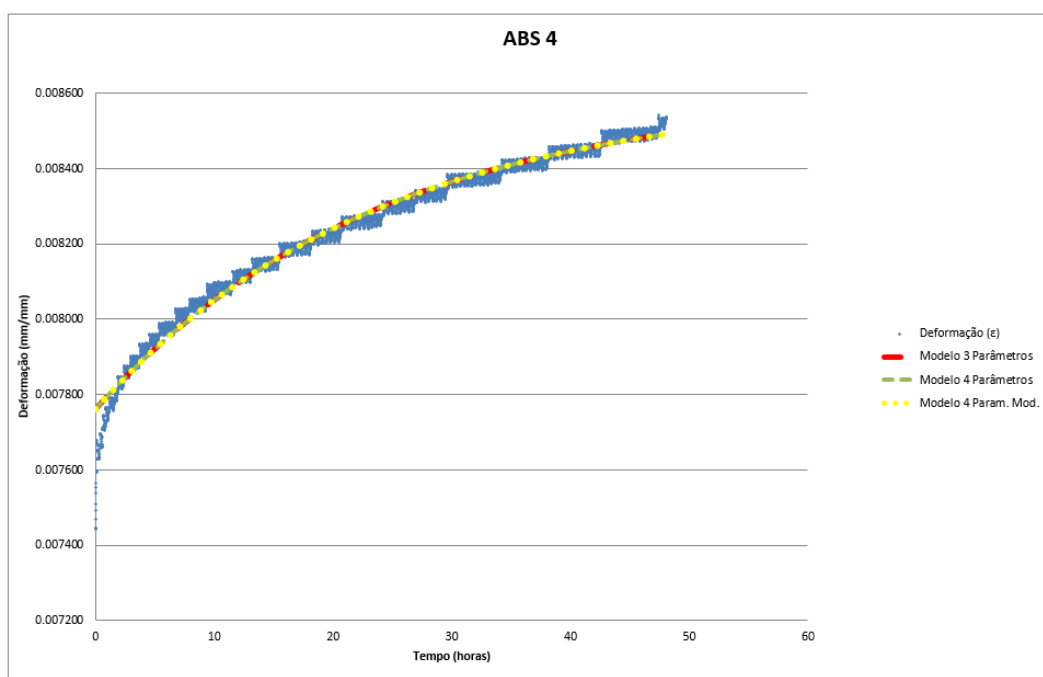


Figura C.1: Fluência e os modelos visco-elásticos do ABS 4.

#### C.2

##### Curvas Força vs. Tempo

As figuras C.12, C.13, C.14 e C.15 mostram a correlação Força vs. Tempo durante o ensaio. A figura C.16 compara todas as amostras. E pela análise desse gráficos pode-se perceber que o carregamento manteve-se bem comportado de modo constante ao longo dos ensaios.

#### C.3

##### Taxa de fluência Vs. Tempo

Por intermédio das figuras 4.11, C.17, C.18, C.19, C.20, C.21, C.22, C.23, C.24, C.25 e C.26 têm-se as curvas de taxa de fluência  $\dot{\epsilon}xT$  em que se

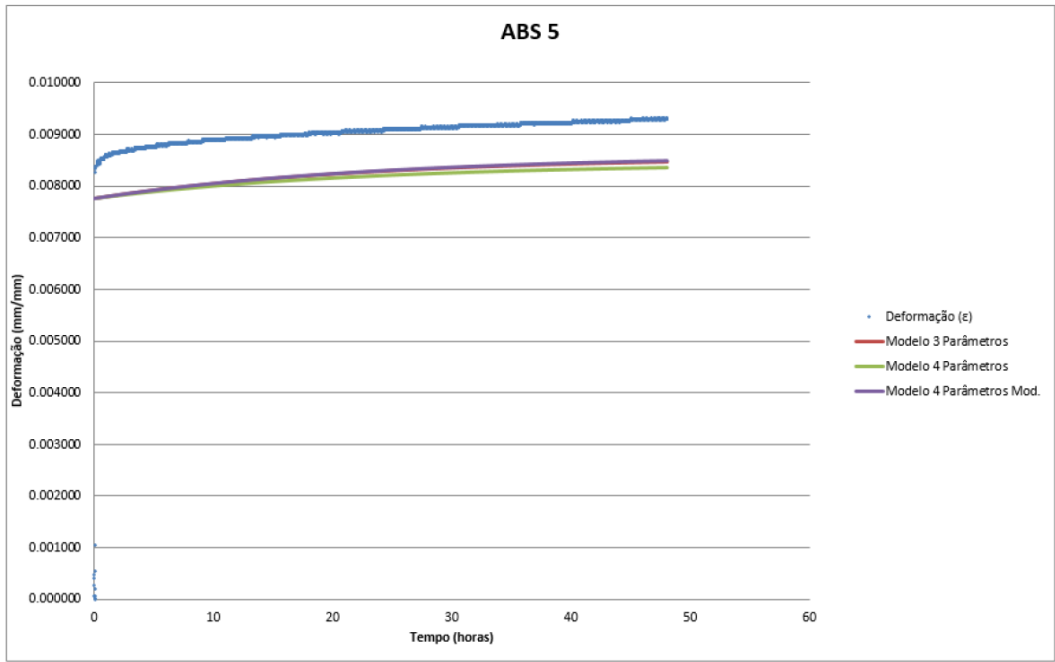


Figura C.2: Fluência e os modelos visco-elásticos do ABS 5.

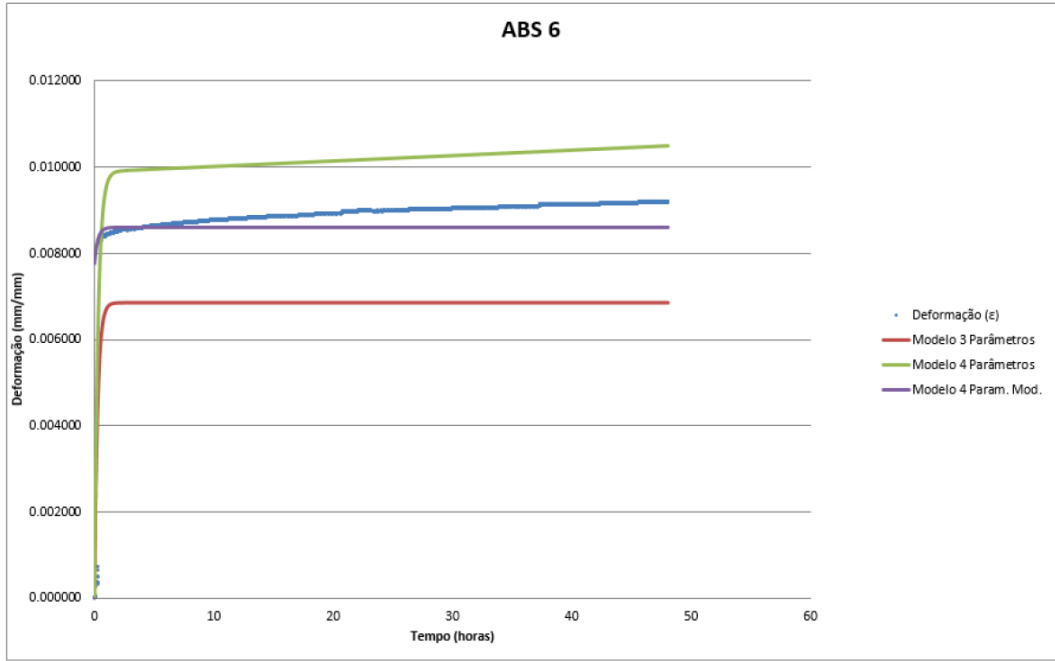


Figura C.3: Fluência e os modelos visco-elásticos do ABS 6.

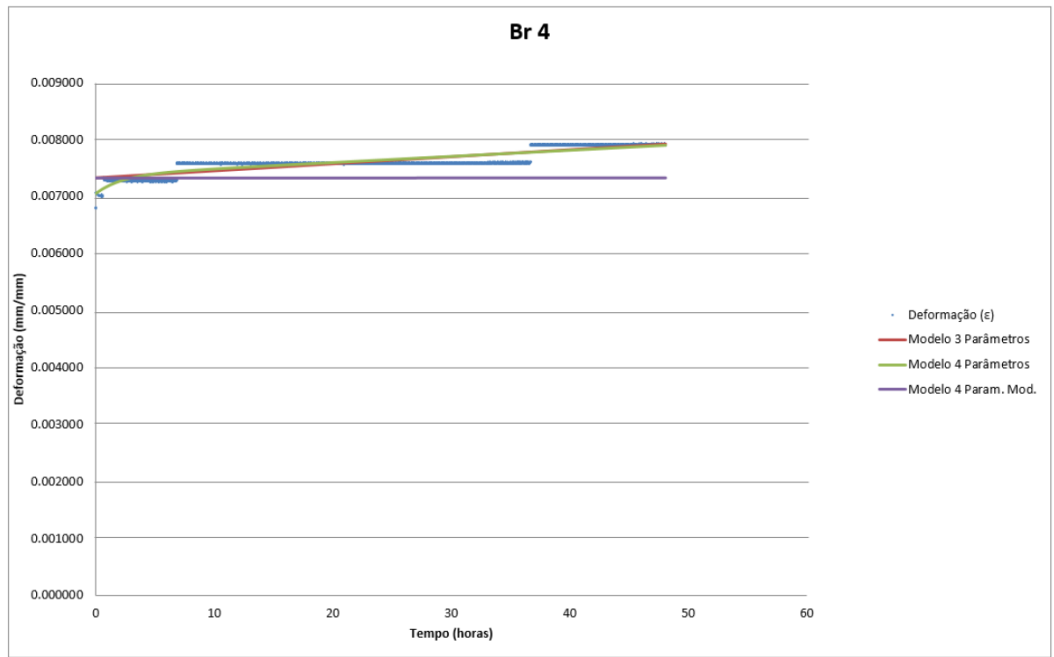


Figura C.4: Fluência e os modelos visco-elásticos do Br 4.

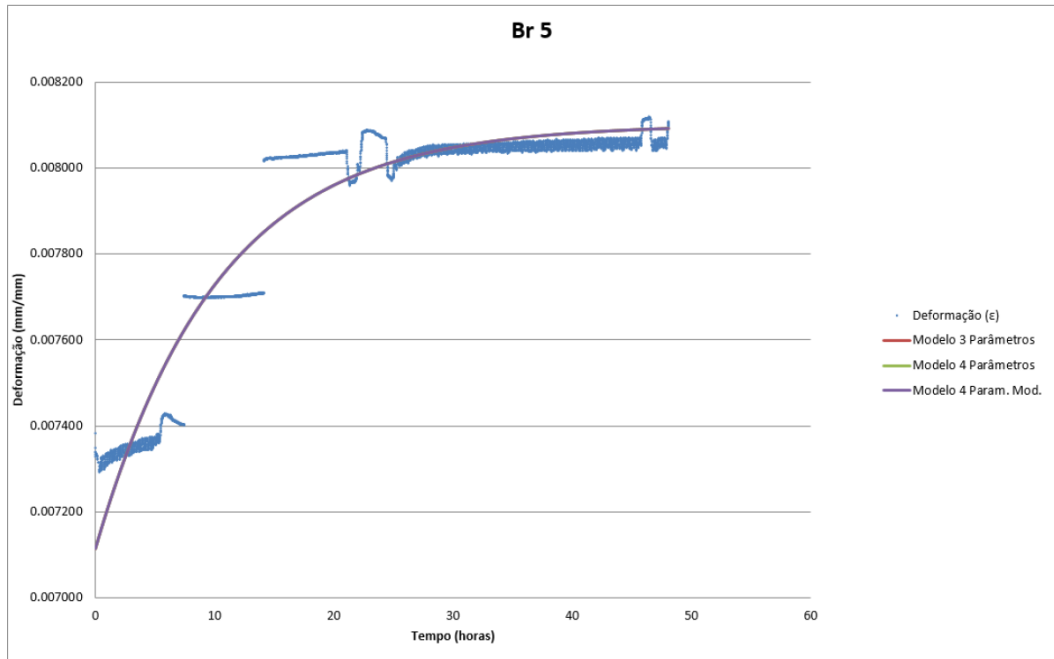


Figura C.5: Fluência e os modelos visco-elásticos do Br 5.

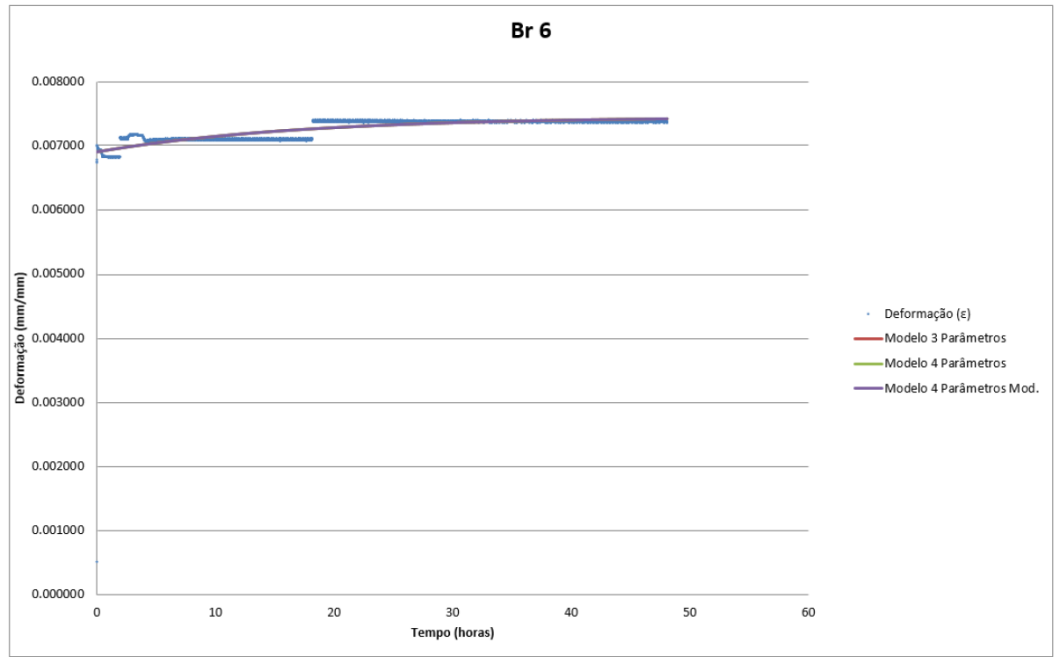


Figura C.6: Fluência e os modelos visco-elásticos do Br 6.

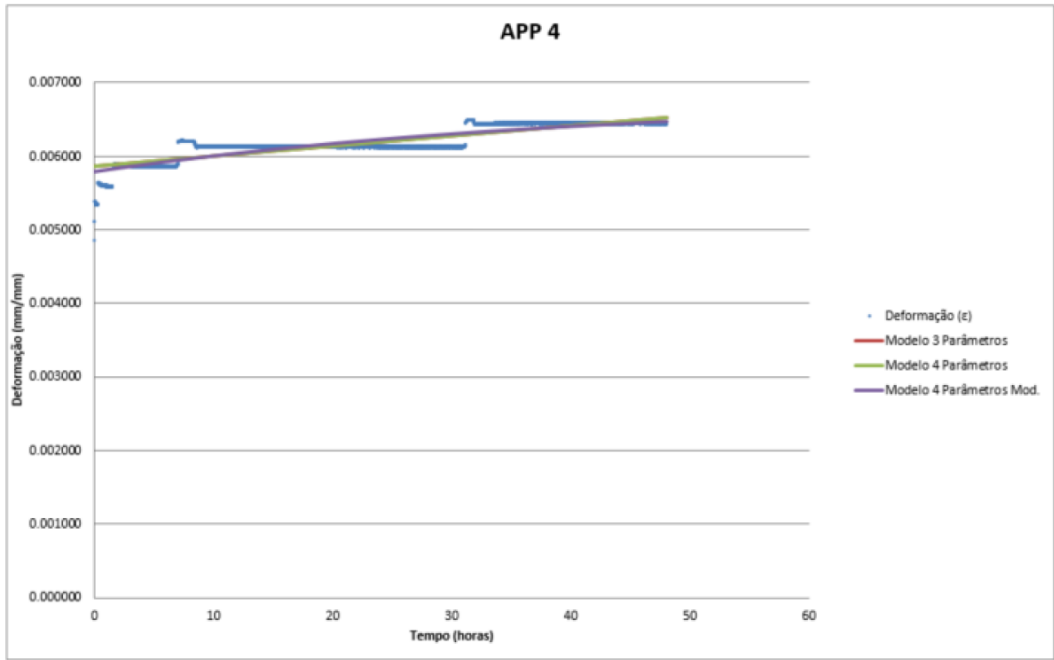


Figura C.7: Fluência e os modelos visco-elásticos do APP 4.

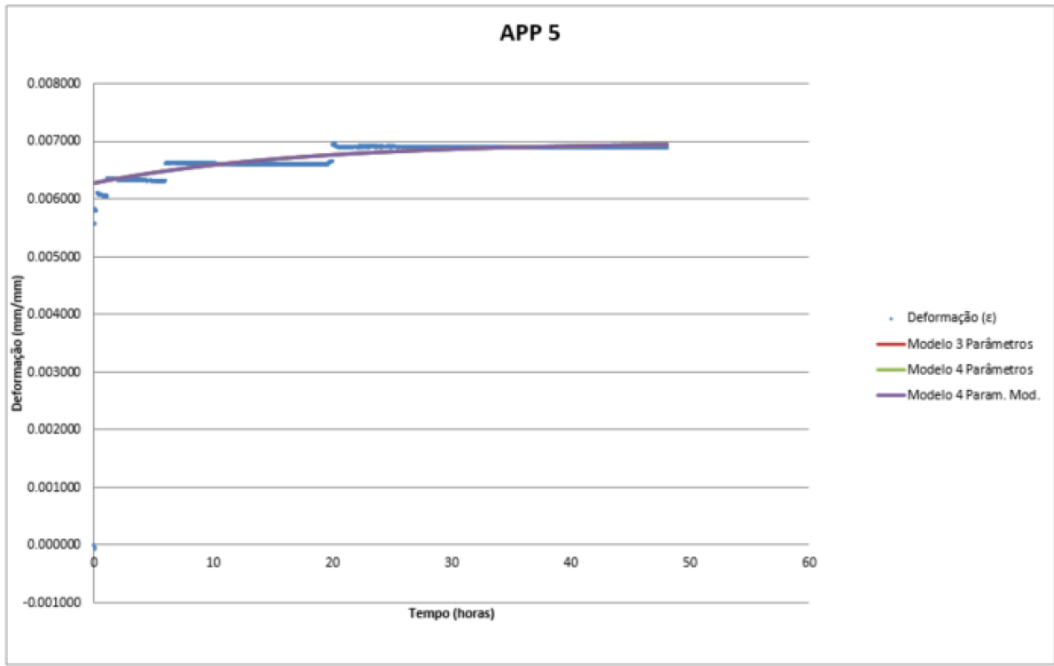


Figura C.8: Fluência e os modelos visco-elásticos do APP 5.

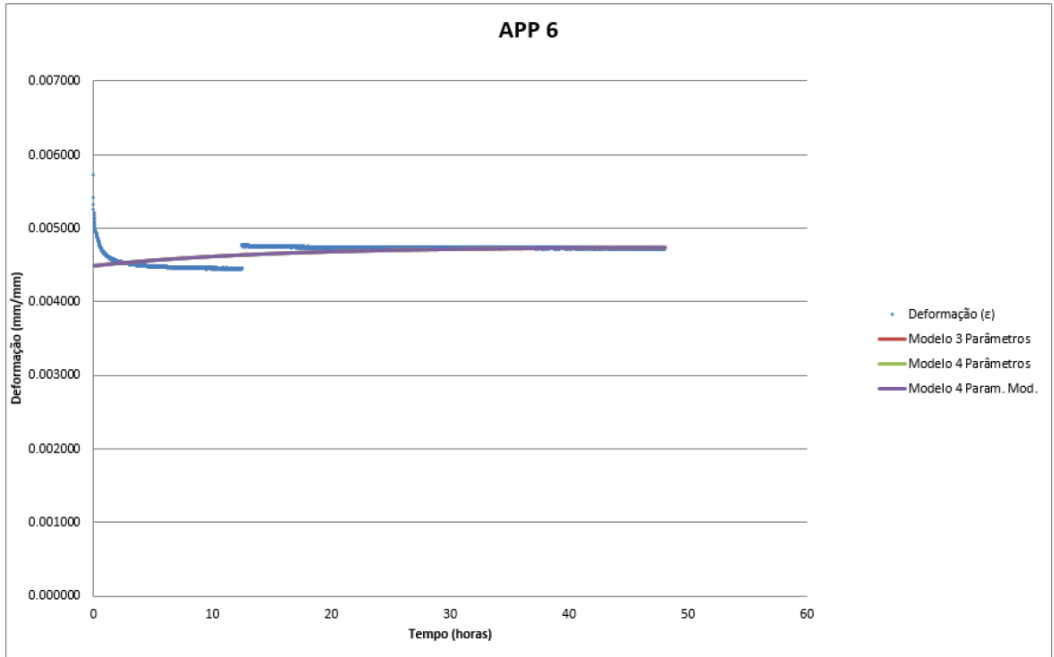


Figura C.9: Fluência e os modelos visco-elásticos do APP 6.

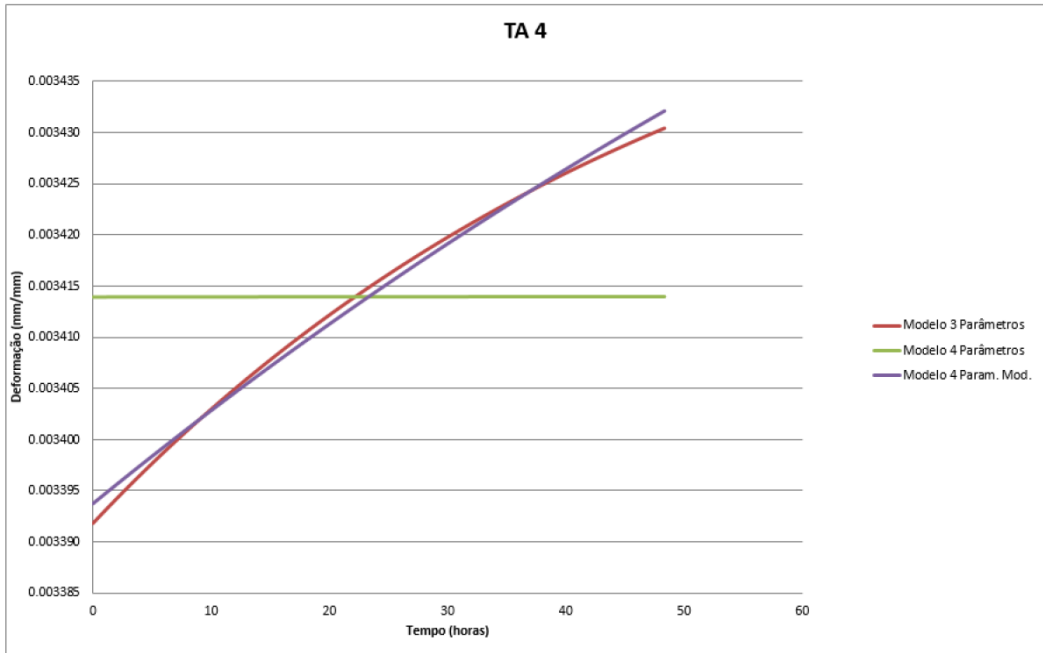


Figura C.10: Fluência e os modelos visco-elásticos do TA 4.

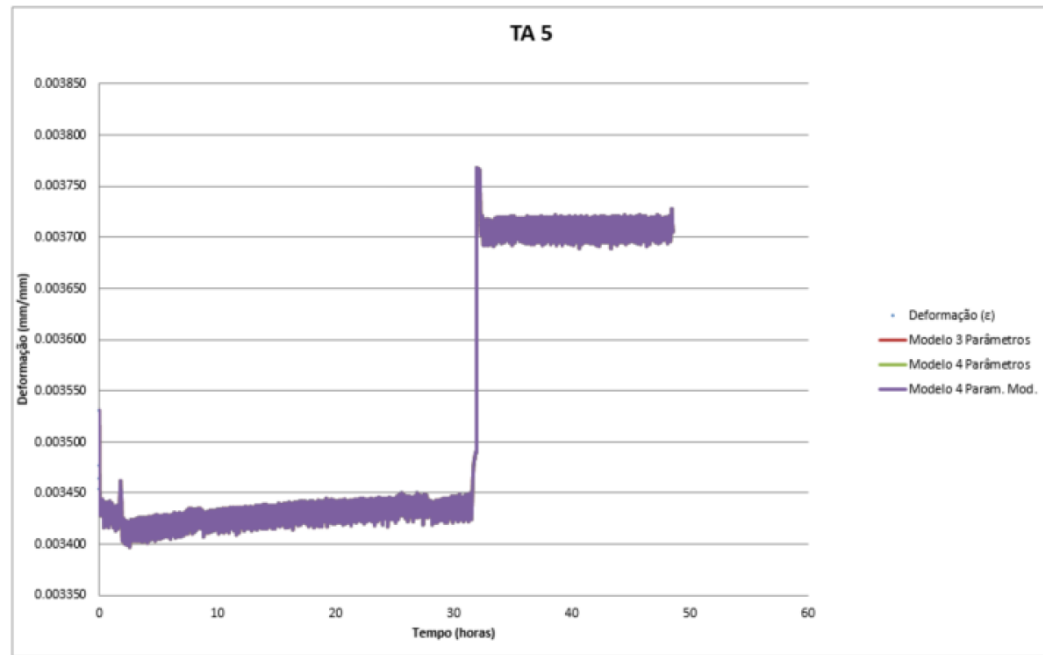


Figura C.11: Fluência e os modelos visco-elásticos do TA 5.



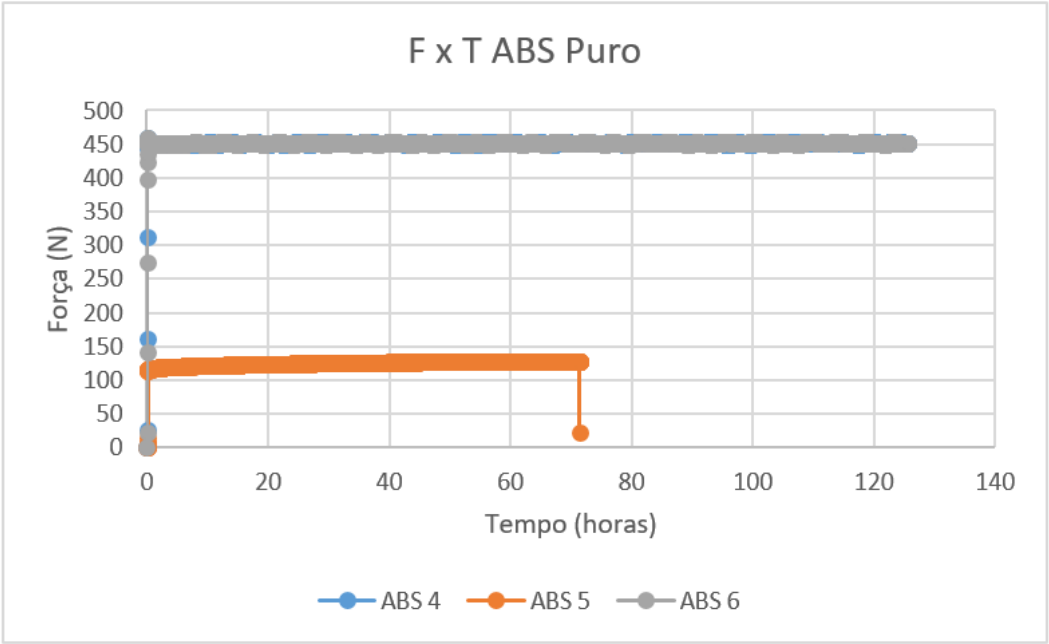


Figura C.12: Gráfico de Força vs. Tempo das 3 amostras de ABS.

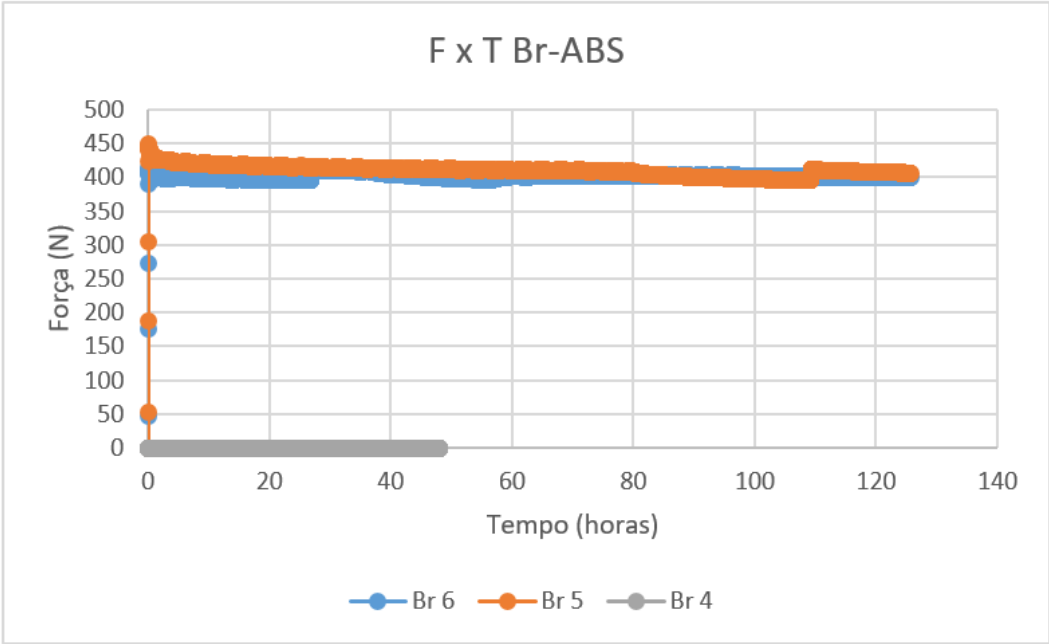


Figura C.13: Gráfico de Força vs. Tempo das 3 amostras de Br – ABS.

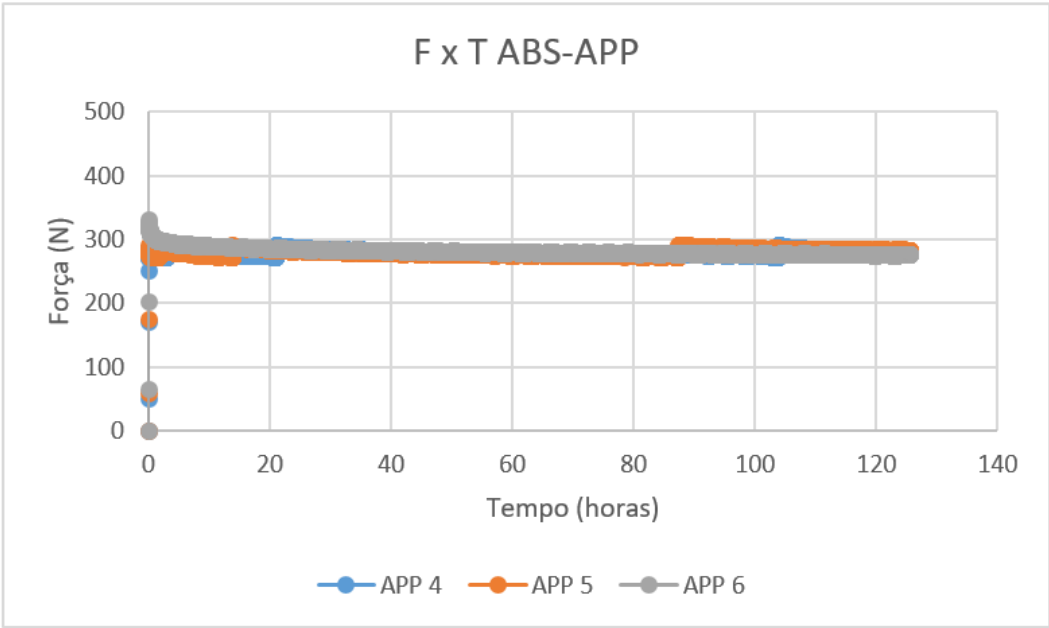


Figura C.14: Gráfico de Força vs. Tempo das 3 amostras de ABS + APP.

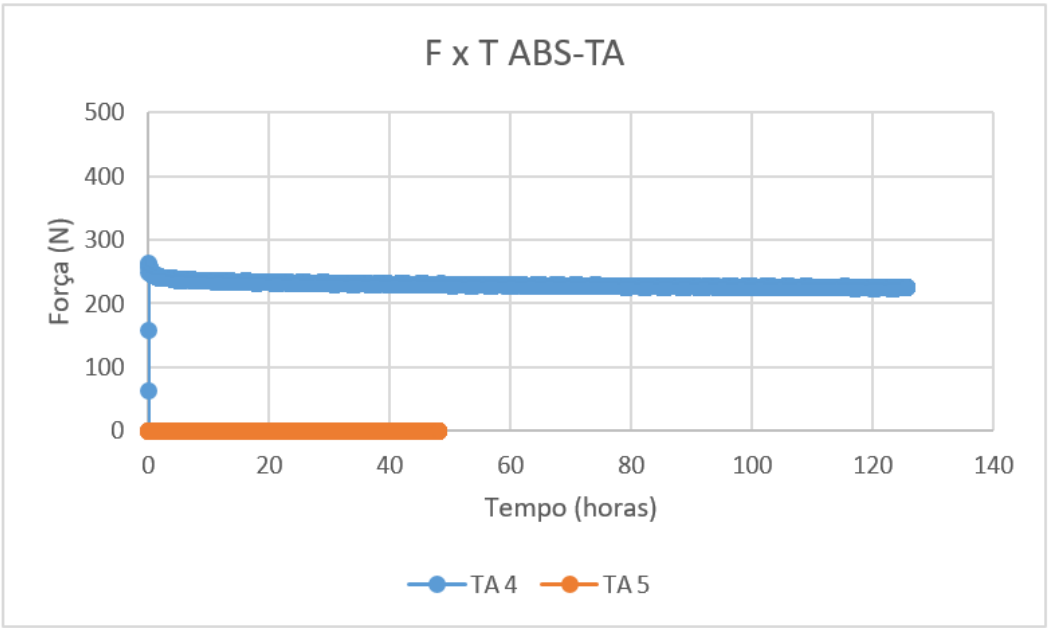


Figura C.15: Gráfico de Força vs. Tempo das 3 amostras de ABS + TA.

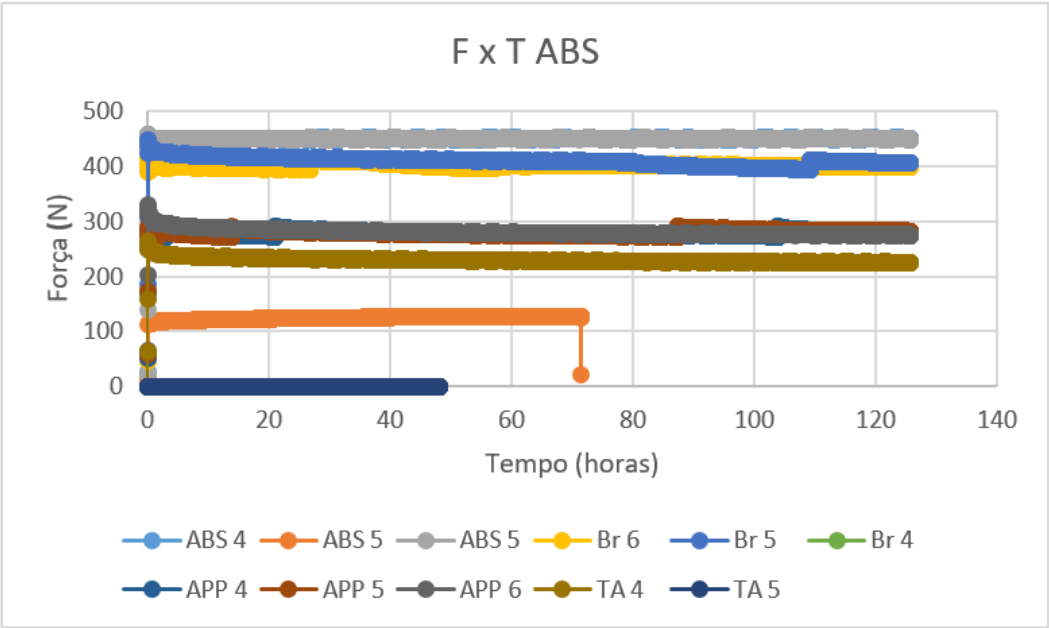


Figura C.16: Gráfico de Força vs. Tempo das 12 amostras de ABS.

pode constatar valores mais elevados de taxa de fluência do começo do ensaio e a seguinte homogeniedade da distrubuição dos resultados ao longo do tempo.

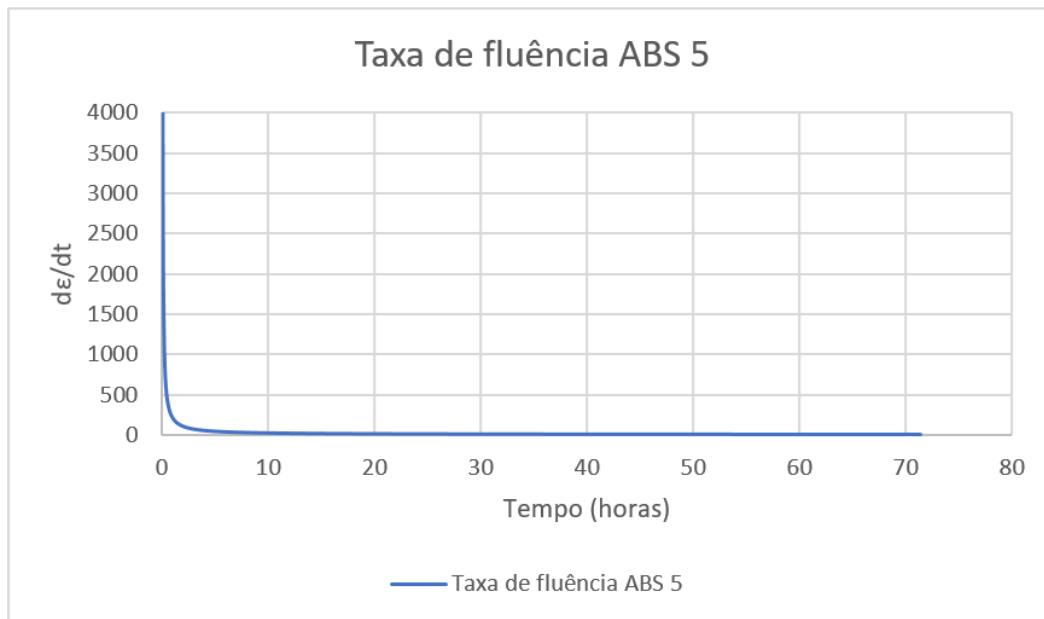


Figura C.17: Gráfico de Taxa de Fluência vs. Tempo da amostra de ABS5.

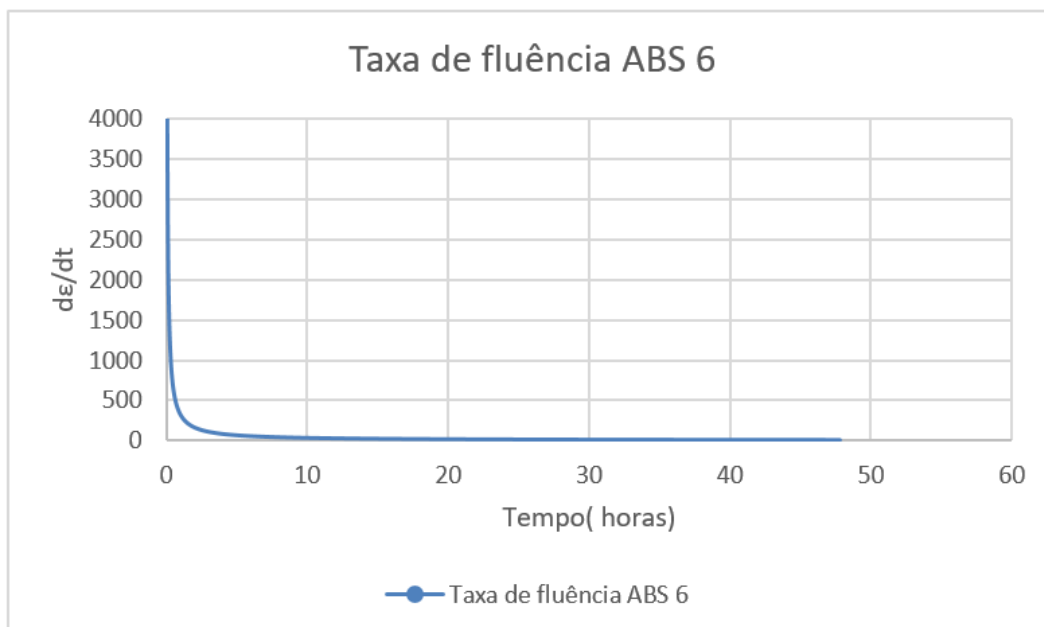


Figura C.18: Gráfico de Taxa de Fluência vs. Tempo da amostra de ABS6.

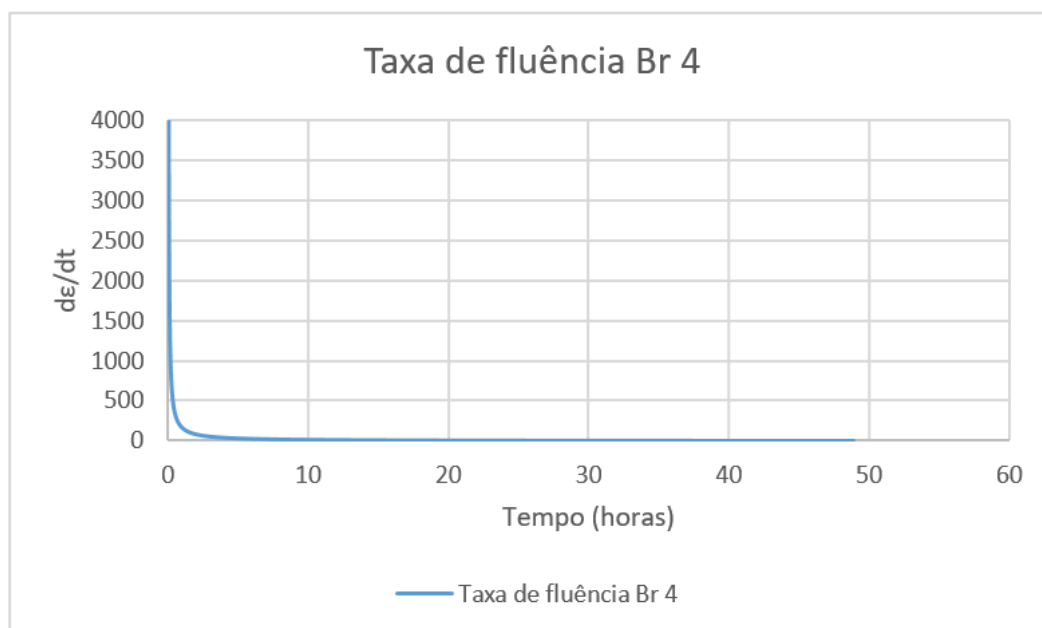


Figura C.19: Gráfico de Taxa de Fluência vs. Tempo da amostra de Br4.

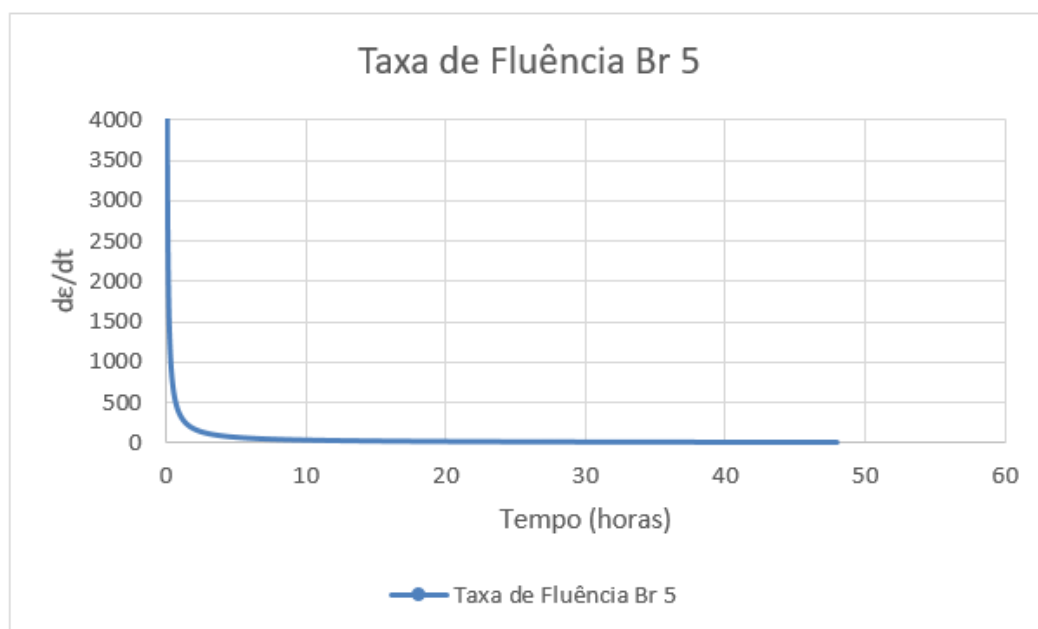


Figura C.20: Gráfico de Taxa de Fluência vs. Tempo da amostra de Br5.

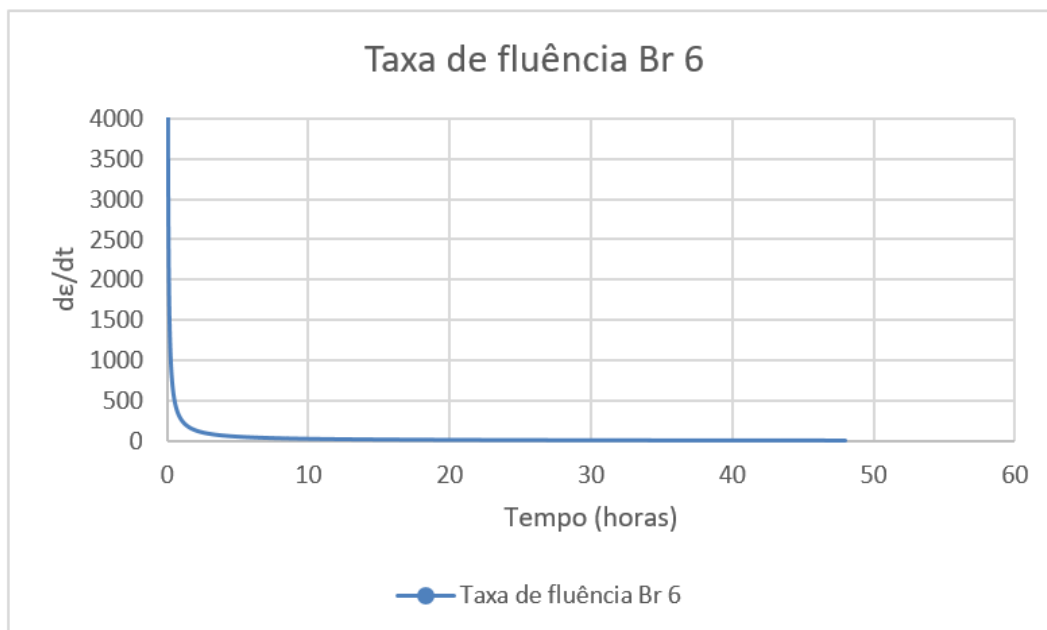


Figura C.21: Gráfico de Taxa de Fluência vs. Tempo da amostra de Br6.

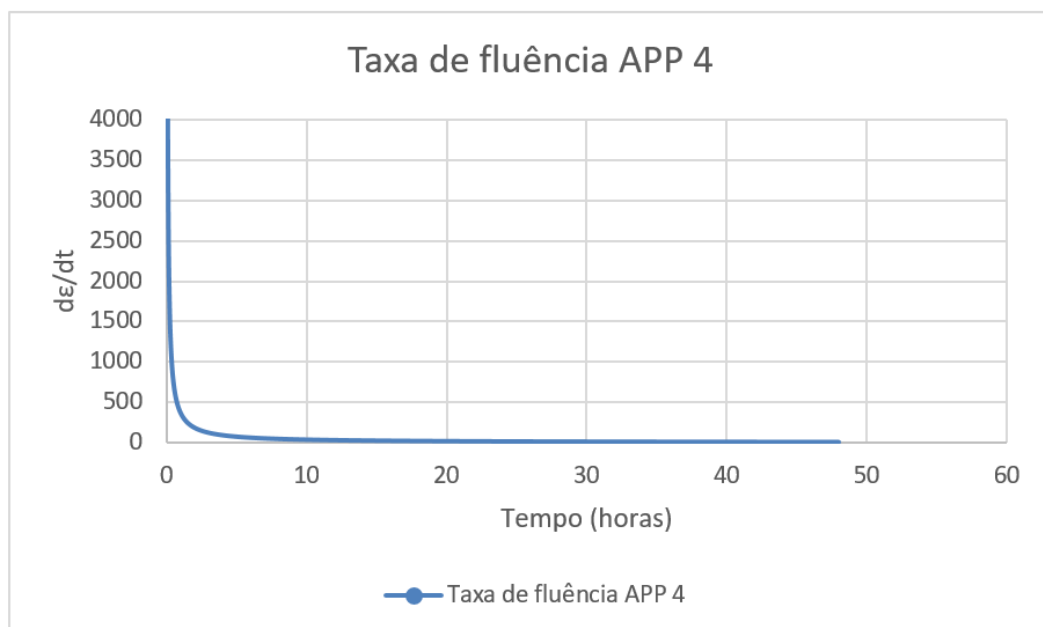


Figura C.22: Gráfico de Taxa de Fluência vs. Tempo da amostra de APP4.

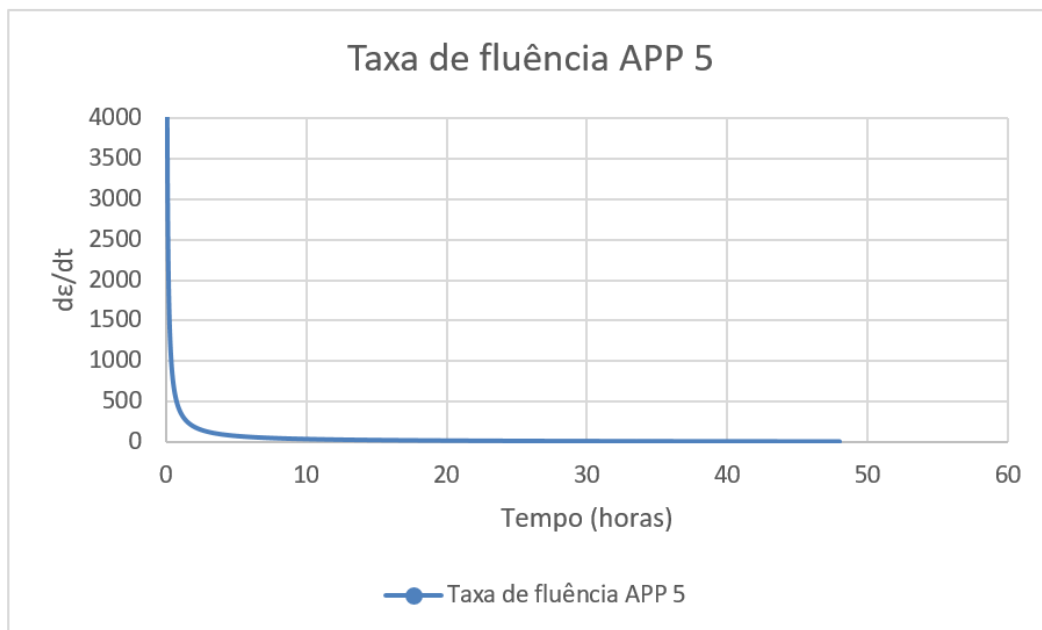


Figura C.23: Gráfico de Taxa de Fluência vs. Tempo da amostra de APP5.

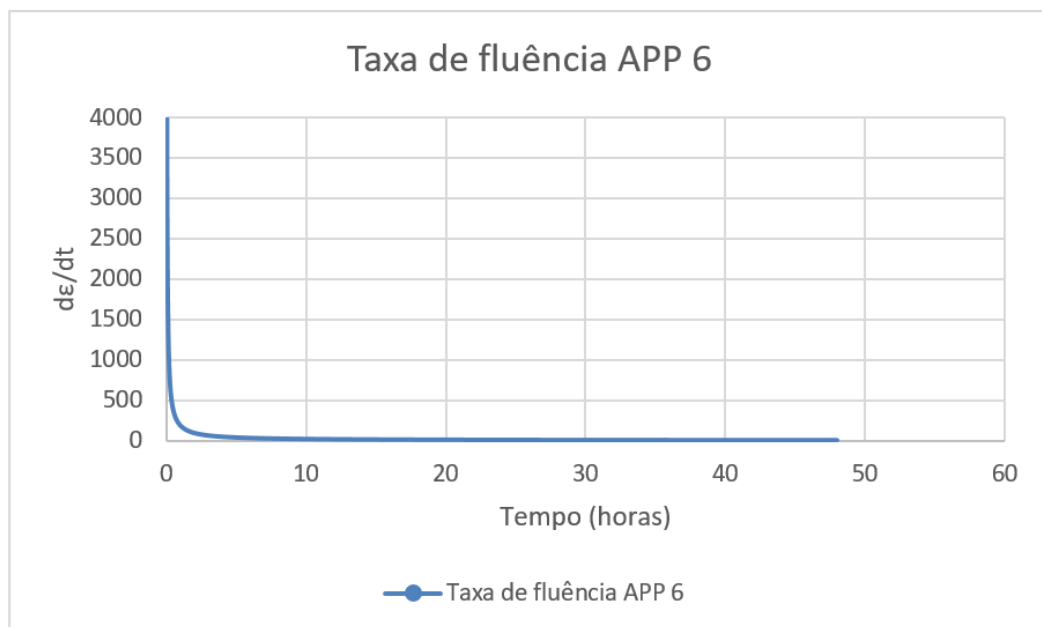


Figura C.24: Gráfico de Taxa de Fluência vs. Tempo da amostra de APP6.

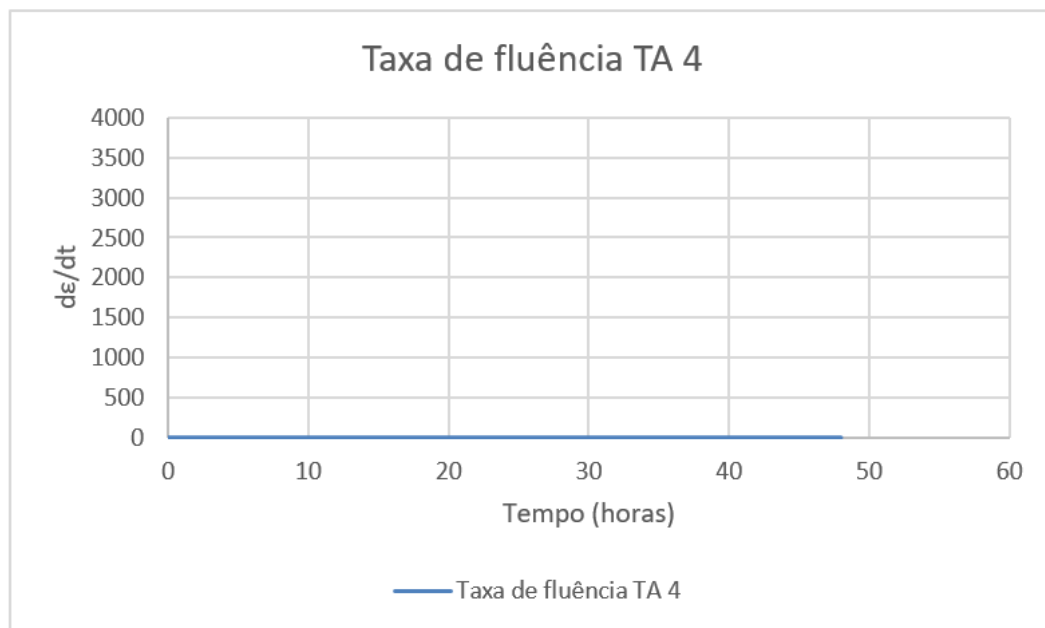


Figura C.25: Gráfico de Taxa de Fluência vs. Tempo da amostra de TA4.

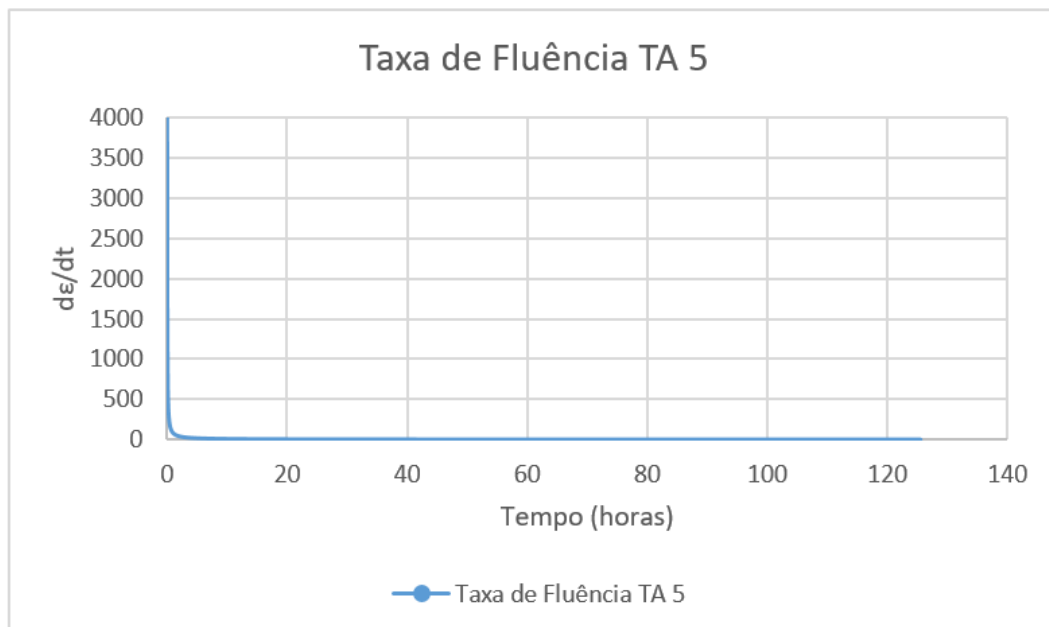


Figura C.26: Gráfico de Taxa de Fluência vs. Tempo da amostra de TA5.