

Neste trabalho foi avaliado a tenacificação de nanocompósitos epóxi com a adição de nanopartículas de carbono e identificado os mecanismos de tenacificação e sua relação com a rugosidade da superfície da fratura, bem como feita a correlação do estado de dispersão, geometria e quantidade de nanopartículas.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antônio Ferreira Coelho  
Coorientador: ProfDr. Sandro Campos Amico

Joinville, 2017

ANO  
2017

MARCIA BÄR SCHUSTER | TENACIDADE A FRATURA EM NANOCOMPÓSITOS DE  
MATRIZ EPÓXI COM NANOPARTÍCULAS DE CARBONO



**UDESC**

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC

CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS – CCT

CURSO DE DOUTORADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

**TENACIDADE A FRATURA EM  
NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ  
EPÓXI COM NANOPARTÍCULAS DE  
CARBONO**

MARCIA BÄR SCHUSTER

JOINVILLE, 2017

**MARCIA BÄR SCHUSTER**

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, na Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antônio Ferreira Coelho  
Coorientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico

**JOINVILLE/SC  
2017**

Ficha catalográfica elaborada pelo(a) autor(a), com  
auxílio do programa de geração automática da  
Biblioteca Setorial do CCT/UDESC

Bâr Schuster, Marcia  
TENACIDADE A FRATURA EM NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ  
EPÓXI COM NANOPARTÍCULAS DE CARBONO / Marcia Bâr  
Schuster. - Joinville , 2017.  
164 p.

Orientador: Luiz Antônio Ferreira Coelho  
Co-orientador: Sandro Campos Amico  
Tese (Doutorado) - Universidade do Estado de  
Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas,  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de  
Materiais, Joinville, 2017.

1. Nanocompósito. 2. Epóxi. 3. Tenacidade. 4.  
Dispersão. 5. Rugosidade. I. Antônio Ferreira  
Coelho, Luiz. II. Campos Amico, Sandro. , .III.  
Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de  
Ciências Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

**Tenacidade a Fratura em Nanocompósitos de Matriz Epóxi com Nanopartículas  
de Carbono**

por

**Marcia Bar Schuster**

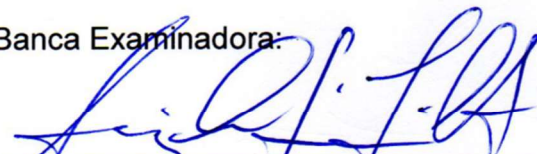
Esta tese foi julgada adequada para obtenção do título de

**DOUTORA EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

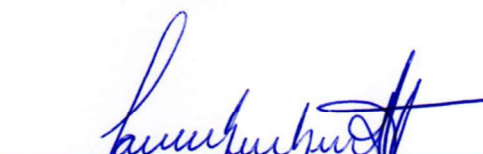
Área de concentração “Ciência e Engenharia de Materiais”  
e aprovada em sua forma final pelo

CURSO DOUTORADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS  
CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS DA  
UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA.

Banca Examinadora:




Prof. Dr. Luiz Antonio Ferreira Coelho  
CCT/UDESC (Orientador/Presidente)



Profa. Dra. Janaína Lisi Leite Howarth  
UNISOCIESC-Joinville



Prof. Dr. Abel Cândido Recco  
CCT/UDESC



Profa. Dra. Daniela Becker  
CCT/UDESC



Prof. Dr. Wagner Mauricio Pachekoski  
UFSC-Joinville

**Joinville, SC, 04 de dezembro de 2017.**



Dedico este trabalho aos meus avós paternos, Gerhard (*in memoriam*) e Selma, pela inesquecível infância.

Ao pai e à mãe pela confiança e incentivo.

À Elisandra e ao Diogo pela convivência.

À minha sobrinha e afilhada Isabela pela chance que me deu de reviver a infância enquanto adulta e doutoranda.

Ao Wladimir pela parceria diária.

Enfim, à todas as pessoas que contribuem para que a vida seja vivida a cada dia.



## AGRADECIMENTOS

A todos que fizeram parte desta trajetória e aprendizado, sendo alguns amigos, alguns profissionais e inúmeros novos conhecidos. Sendo difícil nomear todos, destacarei alguns singelamente.

Ao Prof. Dr. Luiz Antonio Ferreira Coelho pela orientação e incentivos despendidos no decorrer do desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Sandro Campos Amico pela coorientação e contribuição no decorrer deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Vicente Amigó Borrás pela oportunidade de intercâmbio, pela hospitalidade e pelas discussões/conversas do dia a dia.

À Prof.<sup>a</sup> Dra. Daniela Becker pela contribuição neste trabalho e pela disposição geral oferecida.

Ao Prof. Dr. Sérgio Henrique Pezzin pela disposição e atenção oferecidas, e pelos encaminhamentos realizados durante o intercâmbio.

Ao Prof. Dr. Joel Martins Crichigno Filho pela ajuda e ensinamentos na parte experimental.

À coordenação, Prof. Dr. Júlio e Prof. Dr. Edil, e a equipe da secretaria, Luiza e bolsistas, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pelo trabalho administrativo sempre prestativo.

Aos professores e bolsistas do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela atenção e serviços prestados.

Aos colegas do Grupol-UDESC pelo companheirismo no laboratório e nas aulas.

À Bruna, ao Jean e ao Roger, pela amizade, pelas inúmeras horas de trabalho despendidas, pelas discussões realizadas, e também pelas caronas gentilmente concedidas.

Aos bolsistas do Lapol-UFRGS, em especial a Laís e Clarissa, tanto pela ajuda com relação aos ensaios mecânicos quanto a amizade e hospitalidade despendida.

Aos profissionais e colegas da Pós-Graduação em Engenharia e Produção Industrial e do Instituto de Pesquisa em Materiais da UPV, especialmente a Angélica e a Montse pela contribuição na parte experimental e hospitalidade.

Aos professores Angel e Paco da UPV pela hospitalidade e disponibilidade em colaborar.

A todos os meus amigos e colegas de trabalho do CEO/UDESC, em especial a Andreia, Darlene, Lucia, Sara e Weber, pela ajuda despendida na parte administrativa durante este período de capacitação.

À Andrea e ao Marcelo por aquecer o inverno e à Elisandra, o Diogo e à Isabela por refrescar o verão.

Às instituições UDESC, UFRGS, UPV, ITM, UNIEDU, CNPQ, FAPESC, FITEJ, CAPES e ERASMUS MUNDUS pelo financiamento e suporte disponibilizados.



## RESUMO

A adição de nanopartículas rígidas pode auxiliar na tenacificação das resinas epóxi, as quais possuem como uma das características principais o comportamento frágil da fratura e a baixa tenacidade a fratura. O objetivo deste trabalho é avaliar a tenacificação de nanocompósitos epóxi com a adição de partículas de carbono e identificar os mecanismos de tenacificação e sua relação com a rugosidade da superfície da fratura, bem como avaliar a influência do estado de dispersão, geometria e quantidade de nanopartículas. Foram estudados sistemas simples, com somente um tipo de nanopartícula (nanotubos de carbono (NTC) ou nanoplateletes de grafeno (NPG)), e sistemas híbridos, com os dois tipos de nanopartículas (NTC e NPG). O copolímero em bloco BYK-9077 foi usado para auxiliar no processo de dispersão, e seu papel na tenacidade à fratura foi avaliado. Os sistemas foram preparados por sonicação de alta energia e polimerização *in-situ*. Sistemas contendo 0,5 %(m/m) de nanopartículas, com ou sem copolímero em bloco, possuem a ocorrência de aglomerados; sistemas com 0,2 %(m/m) de nanopartícula e copolímero em bloco apresentaram o melhor estado de dispersão; e ainda, o sistema com 0,2 %(m/m) NPG e copolímero em bloco apresentou sistema com plateletes esfoliados, identificados por microscopia eletrônica de transmissão. Nas propriedades térmicas avaliadas por calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria não foi verificada influência significativa com adição da nanopartículas e/ou copolímero em bloco. O módulo de *Young* aumentou com a adição de nanopartículas em relação a matriz pura e a maioria dos sistemas apresentou valores de tensão de ruptura semelhantes ou menores do que a matriz pura, sendo os menores valores verificados para os sistemas com NPG. Os maiores aumentos da tenacidade a fratura no modo I de abertura de trinca ( $K_{Ic}$ ) em relação a matriz pura ocorreram nos sistemas com nanopartículas e copolímero em bloco, sendo 36 % para a amostra com 0,5 %(m/m) de NTC, 37 % para a amostra com 0,2 %(m/m) de NPG e 34 % para a amostra híbrida com 0,25 %(m/m) de NTC e 0,25 %(m/m) de NPG, sendo que no sistema com apenas copolímero em bloco na matriz epóxi (0,5 %(m/m)) obteve-se 9 % de aumento em  $K_{Ic}$ . Foi verificado que o valor numérico da rugosidade da superfície ( $R_a$ ) não depende do resultado da tenacidade, seu valor diminui à medida que a distância de pré-trinca aumenta e é influenciado pela quantidade de grafeno nos sistemas, sendo que a presença desta partícula resultou em maior rugosidade. Nos sistemas com uma maior quantidade de grafeno (0,5 %(m/m)), com ou sem copolímero em bloco, os aglomerados prejudicaram a tenacidade do material e o principal mecanismo de fratura foi a deflexão da trinca com delaminação dos nanoplateletes de grafeno. Nos nanocompósitos com NTC e copolímero em bloco a forte adesão entre matriz e nanotubos desencadeou o mecanismo de quebra dos nanotubos em vez do arrancamento destes da matriz, sendo chamado de mecanismo de deslizamento-fratura. Os sistemas híbridos têm a presença de mecanismos referentes a nanoplateletes e a nanotubos, no entanto, sem sinergia entre as duas partículas. Desta forma, tem-se que a tenacificação de sistema epóxi/nanopartículas de carbono é influenciada pelo grau de dispersão das nanopartículas adicionadas aos sistemas, sendo que menor quantidade de partículas resulta em sistemas mais homogêneos. Além disso, o copolímero em bloco foi eficaz na dispersão, estabilidade e adesão das nanopartículas na matriz epóxi, e também afetou os mecanismos de tenacificação.

**Palavras-chave:** Nanocompósito. Epóxi. Tenacidade. Dispersão. Rugosidade.



## ABSTRACT

The addition of rigid nanoparticles can aid in toughening of epoxy resins, which have as a main characteristic the brittle fracture behavior and low fracture toughness. The objective of this work is evaluate epoxy nanocomposites toughness with addition of carbon particles and identify toughening mechanisms and its relationship with the fracture surface roughness, as well as to evaluate the influence of dispersion state, geometry and quantity of nanoparticles. Simple systems with only one type of nanoparticle (carbon nanotubes (CNT) or graphene nanoplatelets (GNP)) and hybrid systems with both types of nanoparticles (CNT and GNP) were studied. The BYK-9077 block copolymer was used to aid the dispersion process, and its role in fracture toughness was evaluated. The systems were prepared by sonication of high energy and in-situ polymerization. Systems containing 0.5 wt.% of nanoparticles, with or without block copolymer, have the occurrence of agglomerates; systems with 0.2 wt.% of nanoparticle and block copolymer showed the best dispersion state; and the system with 0.2 wt.% NPG and block copolymer presented a system with exfoliated platelets, identified by transmission electron microscopy. In the thermal properties evaluated by differential scanning calorimetry and thermogravimetry, no significant influence was observed with addition of the nanoparticles and/or block copolymer. The Young's modulus increased with the addition of nanoparticles in relation to the pure matrix and most of systems showed values of tensile strength similar to or smaller than the pure matrix, the lowest values being verified for NPG systems. The highest increases in fracture toughness in mode I crack opening (K<sub>Ic</sub>) compared to the pure matrix occurred in the systems with nanoparticles and block copolymer, with 36 % for the sample with 0.5 wt.% CNT, 37 % for the sample with 0.2 wt.% NPG and 34 % for the hybrid sample with 0.25 wt.% NTC and 0.25 wt.% GNP, in the system with only block copolymer in the epoxy matrix (0.5 wt.%) a 9% increase in K<sub>Ic</sub> was obtained. It was verified that the numerical value of surface roughness (R<sub>a</sub>) does not depend on the result of toughness, its value decreases as the pre-crack distance increases and it is influenced by the amount of graphene in the systems, and the presence of this particle resulted in increased roughness. In systems with a higher amount of graphene (0.5 wt.%), with or without block copolymer, the agglomerates impaired the material's toughness and the main fracture mechanism was the crack deflection with delamination of the graphene nanoplatelets. In the nanocomposites with CNT and block copolymer the strong adhesion between matrix and nanotubes triggered the mechanism of breaking of the nanotubes instead of the pulling out from the matrix, the so called sliding-fracture failure mechanisms. The hybrid systems have the presence of nanoplatelet and nanotube mechanisms, however, without synergy between the two particles. In this way, the epoxy/carbon nanoparticle toughness is influenced by the degree of dispersion of the nanoparticles added to the systems, fewer particles result in more homogeneous systems. In addition, the block copolymer was effective in the dispersion, stability and adhesion of the nanoparticles in the epoxy matrix, and also affected the toughness mechanisms.

**Key-words:** Nanocomposite. Epoxy. Toughness. Dispersion. Roughness.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Correlação entre tamanho/diâmetro da partícula (d), número absoluto de partículas (n), distância interpartículas (2c) e área interfacial resultante, a qual depende da superfície da partícula (s). O volume utilizado da partícula é de 3 vol% e o volume de referência de $50000 \mu\text{m}^3$ .....	32
Figura 2 – Fração de interfase em função da fração de partículas, sendo a espessura de interfase (i) de 5 nm com partículas esféricas de diâmetros variados. ....	35
Figura 3 – Volume da interfase em função da quantidade de partículas de acordo com o Modelo de Volume de Interfase para uma matriz de silicone com partículas de $\text{SiO}_2$ , com quatro distintas espessuras de interfase (i) e três distintos tamanhos de partículas.....	35
Figura 4 – Esquema de nanopartículas em forma de (a) nanotubos; (b) nanoplateletes. ....	37
Figura 5 – Esquema de modelo estrutural tridimensional de epóxi nanocompósitos (a) NTCPM/epóxi; (b) NPG/epóxi; e (c) híbridos NTCPM:NPG = 1:9, com interações NPG-NPG e NTC-NPG, e rede de NTC-NPG-epóxi e polímero-polímero.....	39
Figura 6 – Esquema de interação de NTC com CB.....	43
Figura 7 – Defeito em forma de elipse no interior de uma placa produzindo concentração de tensão nas bordas do eixo maior da elipse.....	45
Figura 8 – Efeito da concentração de tensão $k_t$ em material elástico sob tensão e deformação admissíveis.....	46
Figura 9 – Modos I, II e III de deslocamento de abertura de trinca. ....	47
Figura 10 – Direção da força aplicada e da forma de deslocamento de abertura de trinca nos modos I, II e III de materiais isotrópicos. ....	47
Figura 11 – Zona de deformação plástica em torno da ponta da trinca, $r_y$ . As setas em baixo e em cima indicam a direção de aplicação da carga. ....	48
Figura 12 – Estado de tensão relacionado a espessura do material. (a) chapa fina sob estado plano de tensão; (b) chapa grossa sob estado plano de deformação. ....	49
Figura 13 – Representação esquemática do efeito da espessura da amostra da placa sobre a tenacidade à fratura.....	49
Figura 14 – Mecanismos de fratura de NTCPM (a) estado inicial do NTC na matriz; (b) arrancamento por descolamento NTC/matriz; (c) ruptura do NTC; (d) arrancamento telescópico; (e) formação de ponte e descolamento parcial da interface. ....	54
Figura 15 – Mecanismo de ponte de NTC através da trinca em superfície de fratura de matriz epóxi.....	54
Figura 16 – Modelo de força-deslocamento para os mecanismos subsequentes a formação de ponte de NTC a) quebra dos NTC; b) mecanismo de arrancamento telescópico; e c) mecanismo de arrancamento. ....	55
Figura 17 - Propagação da trinca em compósito epóxi híbrido com mecanismo de bandas de cisalhamento. ....	58

Figura 18 – Nanocompósitos TiO <sub>2</sub> /epóxi. (A) Imobilização da trinca, a seta preta na figura indica a direção da propagação da fratura; (B) Curvatura da frente da trinca.....	60
Figura 19 – Superfície de fratura de nanocompósitos epóxi com (a) 0,5 vol.% montmorilonita e (b) 1,5 vol.% montmorilonita. A seta branca mostra a direção da propagação de fissuras. ....	61
Figura 20 – Esquema de bifurcação da trinca com propagação em diferentes planos.....	65
Figura 21 – Formação de escarpas (setas pretas) em nanocompósito epóxi com 0,5 vol.% de montmorilonita. A seta branca indica a direção de propagação da trinca.....	66
Figura 22 – Esquema de bifurcação da trinca com formação de fita (a) interação das trincas paralelas e sobrepostas; e (b) degrau e descolamento da fita. ....	66
Figura 23 – Mecanismo de deflexão da trinca/bifurcação com formação de fita para nanocompósitos NPG/epóxi. (a) a trinca encontra um nanoplatelete perpendicular a sua propagação, ocorre imobilização parcial e bifurcação da trinca; (b) a propagação de cada trinca continua após o obstáculo em diferentes planos; (c) reconecção da trinca bifurcada, deixando formada para trás uma banda pequena de deformação por cisalhamento, fita. ....	67
Figura 24 – Esquema de propagação de trinca por mecanismo de deflexão de trincas + separação entre as camadas de nanocompósitos NPG/epóxi. A seta branca pontilhada indica a direção de propagação da trinca e a seta branca contínua indica a superfície delaminada do nanoplatelete de grafeno.....	68
Figura 25 – Ramificação das trincas. (a) Caminho da trinca ramificada entre NPG; (b) Superfície de fratura de nanocompósito 2,0 %(m/m) NPG/epóxi. A seta indica a direção da propagação da fratura. ....	69
Figura 26 – MEV da fratura de amostras de flexão em três pontos de (a) epóxi puro, (b) nanocompósito epóxi/1 vol.% de nanossílica; e (c) nanocompósito epóxi/10 vol.% nanossílica. ....	69
Figura 27 – Estrutura química da resina epoxi fenol novolac.....	75
Figura 28 – Fluxograma do processamento das composições. ....	77
Figura 29 – Corpo de prova de tração de nanocompósito em máquina universal de ensaios mecânicos.....	81
Figura 30 – Corpo de prova de epóxi puro após ensaio de tração. ....	81
Figura 31 – Corpo de prova tipo CT utilizado nos ensaios de tenacidade a fratura .....	82
Figura 32 – Corpo de prova CT com setas indicando a direção da aplicação da força. ....	82
Figura 33 – Corpo de prova tipo CT em posição de início de ensaio de tenacidade a fratura. ....	83
Figura 34 – a) Amostra CT fraturada; e b) indicação das regiões avaliadas na superfície de fratura da amostra; e c) esquema indicando a distância da pré-trinca das regiões. ....	85
Figura 35 – Resultados de MET da amostra 5P-CB. ....	87

Figura 36 – Resultados de MOT dos nanocompósitos do grupo NTC a) 2N; b) 2N-CB; c) 5N; e d) 5N-CB. Setas pretas indicam aglomerados de NTC e os círculos pontilhados indicam regiões pobres em NTC.....	88
Figura 37 – Resultados de MET dos nanocompósitos do grupo NTC a) amostra 2N; e b) amostra 2N-CB.....	89
Figura 38 – Resultados de MET do nanocompósito 5N-CB. a) e b) Região com nanotubos aglomerados, c) Aglomerado nanométrico, d), e) e f) nanotubos de carbono próximos a copolímero em bloco. ....	89
Figura 39 – Resultados de MOT dos nanocompósitos do grupo NPG a) 2G; b) 2G-CB; c) 5G; e d) 5G-CB. ....	91
Figura 40 – Resultados de MET dos nanocompósitos do grupo NPG a) e b) amostra 2G e c) e d) amostra 2G-CB.....	92
Figura 41 – Resultados de MET dos nanocompósitos do grupo NPG a) 5G; b) 5G-CB. As setas pretas indicam o enrolamento das folhas de grafeno e a seta branca indicam o copolímero em bloco autoarranjado. ....	92
Figura 42 – Resultados de MET dos nanocompósitos híbridos a) 1N4G, b) 1N4G-CB, c) 4N1G, e d) 4N1G-CB.....	95
Figura 43 – Resultados de MET do nanocompósito 1N1G com regiões com a) NPG e NTC, b) NPG e c) NTC.....	96
Figura 44 – Resultados de MET do nanocompósito 1N1G-CB com regiões a) domínios esféricos de CB com NPG e NTC; b) NPG; e c) domínios esféricos de CB com NTC. ....	96
Figura 45 – Gráfico tensão versus deformação de amostras dos grupos estudado.....	98
Figura 46 – Tensão de ruptura em a) sistemas simples; e b) sistemas híbridos. ....	99
Figura 47 – Módulo de Young em a) sistemas simples; e b) sistemas híbridos.....	99
Figura 48 – Tenacidade a fratura ( $K_{Ic}$ ) em a) sistemas simples; e b) sistemas híbridos.....	105
Figura 49 – Taxa de liberação de energia de deformação ( $G_{Ic}$ ) em a) sistemas simples; e b) sistemas híbridos. ....	105
Figura 50 – Propagação da trinca na superfície de fratura das amostras a) P; b) 5G; c) 5N; d) 5P-CB; e) 5G-CB; e f) 5N-CB. A seta branca indica a direção da abertura da trinca. ....	110
Figura 51 – Propagação da trinca na superfície de fratura dos nanocompósitos híbridos sem copolímero em bloco a) 1N4G; b) 1N1G; e c) 4N1G. A seta branca indica a direção da abertura da trinca.....	110
Figura 52 – Rugosidade média ( $R_a$ ) da superfície de fratura dos nanocompósitos e relação com quantidade de nanopartículas e relação com a tenacidade a fratura ( $K_{Ic}$ ) para a) e b) grupo NTC, c) e d) grupo NPG, e) e f) grupo híbrido (NTC+NPG), respectivamente. ....	113
Figura 53 – Variação da rugosidade ( $R_a$ ) com o incremento da energia de fratura ( $\psi$ ) e relação com a quantidade de a) nanoplateletes de grafeno, b) nanoplateletes de grafeno e copolímero em bloco, c) nanotubos de carbono, e c) nanotubos de carbono e copolímero em bloco.....	115

- Figura 54 – Resultado de MEV da superfície de fratura de nanocompósitos do grupo NTC a), b) e c) amostra 2N; e d), e) e f) amostra 2N-CB. Setas pretas contínuas indicam a presença do mecanismo de crescimento de vazios da deformação plástica decorrentes do descolamento dos NTC. A seta branca indica a direção de propagação da trinca..... 120
- Figura 55 – Resultado de MEV da superfície de fratura do nanocompósito 5N-CB. a) e c) Superfície geral com identificação de características do mecanismo de imobilização da trinca (parábolas pontilhadas) e escarpas relacionadas ao mecanismo de deflexão da trinca (setas pretas contínuas); b) e d) NTC fraturados (setas pretas pontilhadas). A seta branca indica a direção de propagação da trinca. .... 121
- Figura 56 – Resultados de MEV da fratura de nanocompósitos do grupo NPG com copolímero em bloco a) amostra 2G-CB; b) amostra 5G-CB. A seta branca indica a direção de propagação da trinca. Parábolas pontilhadas indicam o mecanismo de imobilização da trinca; setas pretas contínuas indicam a formação de escarpas; e as setas pretas pontilhadas indicam o descolamento de fitas..... 125
- Figura 57 – Resultados de MEV a), b) e c) amostra 5G e com superfície metalizada, sendo a) região arrancamento de aglomerado (esquerda), delaminação de plateletes (direita) e escarpas (setas pretas contínuas); b) mecanismo de imobilização da trinca (parábolas pontilhadas) e deflexão da trinca com região de NPG visíveis impregnados na matriz, e c) NPG impregnados na matriz. d), e) e f) amostra 5G-CB sem metalização e delaminação de NPG; e) setas pretas pontilhadas indicam vazios da deformação plástica. Seta branca indica a direção de propagação da trinca..... 126
- Figura 58 – Resultados de MEV dos dois lado da fratura, 1 e 2, em nanocompósito 5G-CB. a) e b) imagem geral, a seta branca indica a direção de propagação da trinca, retângulos com linha contínua estão representados na Figura 59; c) e d) formação de escarpas (setas pretas contínuas) e arrancamento de material; e) e f) NPG fracamente aderido a matriz. .... 127
- Figura 59 – Resultados de MEV dos dois lado da fratura, 1 e 2, em nanocompósito 5G-CB. a) e b) NPG orientados perpendicularmente; c) e d) arrancamento de material devido a ação do mecanismo de deflexão da trinca em NPG com distinta orientação em relação ao plano de propagação da trinca; e e) e f) NPG orientados paralelamente. A seta branca indica a direção de propagação da trinca..... 128
- Figura 60 – Resultados de MEV da amostra 2G-CB a) e c) Superfície geral com mecanismo de imobilização da trinca (parábolas), escarpas (setas pretas contínuas) e descolamento de fitas (setas pretas pontilhadas); b) região com elevada deformação plástica; e d) região com nanoplateletes aparentes e impregnados na matriz epóxi. A seta branca indica a direção de propagação da trinca..... 131
- Figura 61 – Resultados de MEV do nanocompósito 2G-CB a) região com predominância de escarpas (setas pretas contínuas); b) vazios da deformação plástica (triângulos); c) descolamento de fita (setas pretas pontilhadas); e d) área com elevada deformação plástica formada previamente ao descolamento da fita. A seta branca indica a direção de propagação da trinca. .... 132

Figura 62 – Resultados de MEV de nanocompósitos do grupo híbrido a) e b) 1N4G-CB, c) e d) 1N1G-CB, e) e f) 4N1G-CB. A seta branca indica a direção de propagação da trinca.....	135
Figura 63 – Resultados de MEV do nanocompósito 1N1G-CB a), b) e c) região com NTC, e d), e) e f) região com NPG. A seta branca indica a direção de propagação da trinca.....	136
Figura 64 – Resultados de MEV dos dois lado da fratura, 1 e 2, em nanocompósito híbrido 1N1G-CB. a) e b) região com aglomerado de nanoplateletes, c) e d) região com poucos nanoplateletes visíveis, e) elevada deformação plástica na matriz devido ao descolamento dos nanoplateletes de grafeno apresentado em f). A seta branca indica a direção de propagação da trinca. ....	137
Figura 65 – Espectroscopia Raman dos NTC e NPG.....	158
Figura 66 – Microscopia eletrônica de transmissão. (a) Grafeno; (b) Nanotubo de carbono. ....	159
Figura 67 – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier da resina pura antes e após a cura. ....	160
Figura 68 – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier do copolímero em bloco BYK-9077.....	161
Figura 69 – Curvas de DSC para amostra de epóxi puro e nanocompósitos com 0,5 %(m/m) de nanopartículas.....	162
Figura 70 – Curva de TG para amostra de epóxi puro e nanocompósitos com 0,5 %(m/m) de nanopartículas. ....	162



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resultados da literatura para nanocompósitos de matriz epóxi e partículas de carbono. ....	71
Tabela 2 – Composições e nomenclatura das amostras.....	77
Tabela 3 – Resultados da caracterização térmica por DSC e TG.....	97
Tabela 5 – Resultados do ensaio de tenacidade a fratura. ....	104
Tabela 6 – Resumo dos mecanismos de fratura em nanocompósitos epóxi apresentados e discutidos no item 2.3 da Revisão bibliográfica.....	109
Tabela 7 – Rugosidade média ( $R_a$ ) das quatro regiões avaliadas, A, B, C e D. ....	112
Tabela 8 – Valores calculados de CTOD e $r_y$ .....	117
Tabela 9 – Comprimento crítico de nanotubos de carbono ( $l_c$ ) para interface NTC/matriz fraca ou forte.....	119



## LISTA DE SÍMBOLOS

$a$	Metade do eixo maior da elipse ou do maior comprimento da trinca
AFM	Microscopia de força atômica
$b$	Metade do eixo menor da elipse ou do menor comprimento da trinca no material
B	Espessura da amostra CT
CB	Copolímero em bloco
CKT	Cottrell–Kelly–Tyson
COD	Deslocamento de abertura da trinca ( <i>crack-opening displacement</i> )
CP	Corpo de prova
CT	<i>Compact tension</i>
CTOD	Deslocamento de abertura na ponta da trinca ( <i>crack-tip opening displacement</i> )
$d$	Tamanho/diâmetro da partícula
DMA	Análise dinâmico-mecânica
$d_{nt}$	Diâmetro interno do nanotubo de carbono
$D_{nt}$	Diâmetro externo do nanotubo de carbono
$2c$	Distância interpartículas
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
$\varepsilon$	Deformação
$\varepsilon_t$	Deformação total
E	Módulo de <i>Young</i> /módulo de elasticidade
$E'$	Módulo dinâmico de armazenamento ou elástico
$E''$	Módulo de perda ou amortecimento
$f$	Frequência cíclica
G	Taxa de liberação de energia de deformação elástica pela ponta da trinca
$G_{Ic}$	Taxa de liberação de energia de deformação elástica pela ponta da trinca sob modo I de abertura de trinca
GPC	Cromatografia de permeação em gel
H	Hidrogênio
$i$	Espessura de interfase
K	Intensidade de tensão de abertura da trinca
$K_c$	Tenacidade à fratura
$K_{Ic}$	Tenacidade a fratura sob modo I de abertura de trinca
$k_t$	Fator de concentração de tensão
$l_c$	Comprimento crítico de nanotubos de carbono
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFLE	Mecânica da fratura linear elástica
%(m/m)	Fração em massa
MMT	Montmorilonita
$M_n$	Massa molar numérica média

MOT	Microscopia ótica de transmissão
$M_w$	Massa molar ponderal média
$n$	Número absoluto de partículas
$N$	Número de ciclos
$\nu$	Coefficiente de <i>Poisson</i>
NFC	Nanofibra de carbono
NPG	Nanoplateletes de grafeno
NTC	Nanotubos de carbono
NTCPM	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas
NTCPS	Nanotubos de carbono de paredes simples
$P_u$	Carga de ruptura
$\rho$	Raio de curvatura
R	Razão entre as tensões cíclicas mínima e máxima
$R_a$	Rugosidade média da superfície de fratura
$r_y$	Zona plástica de raio
s	Superfície da partícula
S	Resistência a fadiga
$\sigma$	Tensão normal aplicada
$\sigma_{m\acute{a}x}$	Maior valor da tensão
$\sigma_{nom}$	Tensão na região onde o efeito da trinca é negligenciável
$\sigma_{nt}$	Tensão de ruptura do nanotubo de carbono
$\sigma_r$	Tensão ruptura
$\sigma_y$	Tensão limite de escoamento
$\tan \delta$	Tangente de perda
$T_g$	Temperatura de transição vítrea
TG	Análise termogravimétrica
$\tau_{nt}$	Tensão de cisalhamento na interface nanotubo e matriz
UPV	Universidade Politécnica de Valência
Y	Função da geometria da amostra, da trinca, do tipo e distribuição do carregamento
W	Largura da amostra CT

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>27</b>
1.1	JUSTIFICATIVA	28
1.2	OBJETIVO	30
<b>1.2.1</b>	<b>Objetivo geral</b>	<b>30</b>
<b>1.2.2</b>	<b>Objetivos específicos</b>	<b>30</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>31</b>
2.1	NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA	31
<b>2.1.1</b>	<b>Matriz: resina epoxídica</b>	<b>36</b>
<b>2.1.2</b>	<b>Nanopartículas – NTC e NPG</b>	<b>37</b>
<b>2.1.3</b>	<b>Agente estabilizante – copolímero em bloco</b>	<b>42</b>
2.2	MECÂNICA DA FRATURA	43
2.3	MECANISMOS DE FRATURA EM NANOCOMPÓSITOS	51
<b>2.3.1</b>	<b>Descolamento e cavitação</b>	<b>52</b>
2.3.1.1	Formação de ponte ( <i>bridging</i> )	54
2.3.1.2	Arrancamento ( <i>pull out</i> ) e fratura	55
2.3.1.3	Arrancamento telescópico ( <i>telescopic pull-out</i> )	56
<b>2.3.2</b>	<b>Deformação plástica da matriz</b>	<b>56</b>
2.3.2.1	Crescimento de vazios da deformação plástica ( <i>plastic void growth</i> )	57
2.3.2.2	Escoamento por cisalhamento/bandas de cisalhamento	57
2.3.2.3	Atenuação da ponta da trinca ( <i>crack tip blunting</i> )	58
<b>2.3.3</b>	<b>Imobilização da trinca (<i>crack pinning</i>)</b>	<b>59</b>
<b>2.3.4</b>	<b>Deflexão da trinca</b>	<b>61</b>
<b>2.3.4.1</b>	<b>Rugosidade</b>	<b>63</b>
2.3.4.2	Bifurcação das trincas	64
2.3.4.3	Formação de escarpas	65
2.3.4.4	Formação de fitas	66
2.3.4.5	Arrancamento de aglomerados ( <i>wrench off</i> )	67
2.3.4.6	Delaminação de plateletes	68
2.3.4.7	Ramificação das trincas ( <i>branching</i> )	68
<b>2.3.5</b>	<b>Polímero imobilizado</b>	<b>69</b>
2.4	DESEMPENHO MECÂNICO E RELAÇÃO COM MECANISMOS DE FRATURA EM NANOCOMPÓSITOS	70
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>75</b>
3.1	MATERIAIS	75

3.1.1	MATRIZ EPÓXI .....	75
3.1.2	<i>Nanopartículas</i> .....	75
3.1.3	<i>Copolímero em bloco</i> .....	75
3.1.4	<i>Outros materiais</i> .....	76
3.2	COMPOSIÇÕES E PROCESSAMENTO DOS NANOCOMPÓSITOS .....	76
3.3	CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS .....	78
3.4	CARACTERIZAÇÕES DOS NANOCOMPÓSITOS .....	79
3.4.1	<i>Análises térmicas</i> .....	79
3.4.1.1	Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	79
3.4.1.2	Termogravimetria (TG) .....	80
3.4.2	<i>Tração</i> .....	80
3.4.3	<i>Tenacidade a fratura</i> .....	81
3.4.4	<i>Rugosidade da superfície de fratura</i> .....	84
3.4.5	<i>Microscopias</i> .....	85
3.4.5.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	85
3.4.5.2	Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....	86
3.4.5.3	Microscopia ótica de transmissão (MOT) .....	86
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	87
4.1	ESTRUTURA DOS NANOCOMPÓSITOS .....	87
4.1.1	<i>Sistema padrão epóxi com compolímero em bloco</i> .....	87
4.1.2	<i>Estrutura dos nanocompósitos do grupo nanotubo de carbono</i> .....	87
4.1.3	<i>Estrutura dos nanocompósitos do grupo nanoplateletes de grafeno</i> .....	90
4.1.4	<i>Estrutura dos nanocompósitos do grupo híbrido</i> .....	94
4.2	CARACTERIZAÇÕES TÉRMICAS .....	97
4.3	CARACTERIZAÇÕES MECÂNICAS .....	98
4.3.1	<i>Ensaio de tração</i> .....	98
4.3.2	<i>Tenacidade a fratura</i> .....	104
4.4	SUPERFÍCIE DE FRATURA .....	108
4.4.1	<i>Avaliação geral da superfície</i> .....	109
4.4.2	<i>Avaliação da rugosidade</i> .....	111
4.4.3	<i>Deslocamento de abertura da trinca crítico (CTOD) e raio da zona plástica (<math>r_y</math>)</i> ...	117
4.4.4	<i>Mecanismos de fratura em nanocompósitos do grupo de nanotubos de carbono</i> ...	118
4.4.5	<i>Mecanismos de fratura em nanocompósitos do grupo de nanoplateletes de grafeno</i> .....	124
4.4.6	<i>Mecanismos de fratura em nanocompósitos do grupo híbrido</i> .....	133

<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>139</b>
	<b>SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>142</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>143</b>
	<b>APÊNDICE A – CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS .....</b>	<b>158</b>
	<b>APÊNDICE B – FTIR DA MATRIZ EPÓXI .....</b>	<b>160</b>
	<b>APÊNDICE C – FTIR DO BYK-9077 .....</b>	<b>161</b>
	<b>APÊNDICE D – GRÁFICOS DE DSC E TG .....</b>	<b>162</b>
	<b>APÊNDICE E – VALIDAÇÃO DO ENSAIO DE TENACIDADE A FRATURA.....</b>	<b>163</b>
	<b>ANEXO A – GPC DO BYK-9077 .....</b>	<b>164</b>



## 1 INTRODUÇÃO

Os polímeros são extensamente usados na indústria pois possuem uma razão alta entre a resistência mecânica e a densidade, custo baixo e processamento fácil, quando comparados a outros materiais tradicionais, como cerâmicas e metais (BIRON, 2003; KOSTAGIANNAKOPOULOU et al., 2012).

Nas décadas de 1970 e 1980 foram estabelecidos os principais conhecimentos sobre polímeros termofixos, período o qual também a pesquisa e desenvolvimento de polímero epóxi estava em foco. As aplicações ocorrem em diversos setores, como construção, eletrônicos, artigos esportivos, automotivo, aviação, etc. (PASCAULT; WILLIAMS, 2010). O uso do epóxi pode ser ainda mais amplo se for melhorada a tenacidade a fratura deste polímero termofixo (HERTZBERG, 1995). Tenacidade a fratura de um sólido indica a quantidade de energia necessária para uma trinca se propagar na estrutura (WICHMANN; SCHULTE; WAGNER, 2008). A resina utilizada neste trabalho é uma resina epóxi com aplicação na indústria aeronáutica, fato que gera o interesse no desempenho mecânico do material.

Na área da engenharia e ciência dos materiais a pesquisa e desenvolvimento de novos materiais, matérias primas, processos e a combinação destes. Neste sentido, buscando a combinação de propriedades que não podem ser atendidas pelas ligas metálicas, cerâmicas e materiais poliméricos convencionais, foram desenvolvidos os materiais compósitos. Os compósitos são formados por dois ou mais materiais, os quais constituirão fase matriz e fase dispersa. Em um compósito a fase dispersa tem tamanho micrométrico (KOO, 2006; SCHADLER, 2003; VAIA; WAGNER, 2004), é imiscível com a matriz (BIRON, 2003), e adicionada em torno de 15-40 vol.% (WINEY; VAIA, 2007). A fase dispersa, dependendo da afinidade e distribuição na matriz, também pode atuar como um defeito macroscópico influenciando negativamente a resistência mecânica (SCHADLER, 2003). Sistemas de resina epóxi são utilizados como matrizes em materiais compósitos para uma ampla gama de aplicações na indústria automobilística, aeroespacial, de construção naval ou de dispositivos eletrônicos. Desta forma, incorporar nanopartículas em uma matriz polimérica pode resultar em nanocompósitos de propriedades diferenciadas, melhoradas em relação ao polímero puro.

As partículas empregadas em nanocompósitos poliméricos têm no mínimo uma dimensão menor que 100 nm, resultando em grande área superficial por unidade de volume e, conseqüentemente, podem propiciar desempenho melhor em várias propriedades do nanocompósito. São empregadas em pouca quantidade no polímero, não influenciando muito

a processabilidade da matriz polimérica (SCHADLER, 2003; VAIA; WAGNER, 2004; WINEY; VAIA, 2007). E ainda, o tamanho nanométrico das partículas pode inibir a formação de pontos de concentração de tensão no material, não prejudicando a ductilidade e resistência mecânica da matriz polimérica (SCHADLER, 2003). Além disso, as partículas estando na escala nanométrica, a probabilidade de uma trinca encontrar algumas delas é maior que em um compósito com partículas micrométricas (LOOS et al., 2012a).

Desta maneira, este trabalho pretende estudar a tenacidade a fratura e os mecanismos de fratura de nanocompósitos de matriz epóxi com nanopartículas de carbono de dois formatos distintos (nanotubos e plateletes), verificar a correlação com o estado de dispersão, o formato das nanopartículas e a rugosidade na superfície de fratura. Além disto, foi realizado o estudo sobre a sinergia das partículas na tenacificação em sistemas híbridos (dois tipos de nanopartículas) e, ainda, a influência do copolímero em bloco (BC) no estado de dispersão, estabilização e adesão das partículas na matriz, e a sua influência na tenacidade a fratura.

## 1.1 JUSTIFICATIVA

Através da avaliação da superfície de fratura de nanocompósitos a base de epóxi é possível fazer uma relação entre a superfície observada e a microestrutura das partículas dispersas. Esta relação permitirá identificar os mecanismos responsáveis pelo aumento ou diminuição da tenacidade (CHANDRASEKARAN et al., 2014). Um estudo sistemático permite correlacionar de forma adequada o tamanho das partículas, sua geometria e estado de dispersão aos mecanismos responsáveis pelo desempenho mecânico ao longo de toda a superfície de fratura.

Em geral os autores atribuem o aumento da tenacidade ao aumento da área na superfície de fratura, ou seja, o aumento da rugosidade (AHMAD; ANSELL; SMEDLEY, 2010; BORTZ; MERINO; MARTIN-GULLON, 2011; CHANDRASEKARAN et al., 2014; JOHNSEN et al., 2007; KHAN et al., 2011; LIU et al., 2011; RAFIEE et al., 2009; SHTEIN et al., 2013; WETZEL et al., 2006; ZHOU et al., 2012). No entanto, poucos avaliam quantitativamente (AHMAD; ANSELL; SMEDLEY, 2010; JOHNSEN et al., 2007; OPELT et al., 2015; SHTEIN et al., 2013; WETZEL et al., 2006) e de forma sistemática a rugosidade na superfície de fratura (KHAN et al., 2011). E ainda ao que se refere a trabalhos com partículas de carbono, foram recentemente publicados somente trabalhos com a avaliação da rugosidade em nanocompósitos epóxi/nanotubos de carbono (NTC) (OPELT et al., 2015; SHTEIN et al., 2013).

Materiais com estrutura de carbono, como nanotubos de carbono (NTC) e nanoplateletes de grafeno (NPG), são bastante estudados em nanocompósitos devido a suas propriedades mecânicas. Fato que motivou a sua escolha neste trabalho. No entanto, uma questão a ser explorada criteriosamente é sobre qual é mais adequado para transferir suas propriedades mecânicas à matriz polimérica (RAFIEE et al., 2009) e, quais são os mecanismos que atuam de forma relevante neste processo, pois são partículas com a estrutura química semelhantes mas que possuem geometrias diferentes.

Estudos recentes estão sendo feitos com nanocompósitos híbridos, os quais consistem de duas ou mais nanopartículas misturadas a matriz polimérica (CHATTERJEE et al., 2012; KOSTAGIANNAKOPOULOU et al., 2012; LI; WONG; KIM, 2008; YANG et al., 2011). O objetivo desta mistura é melhorar as propriedades do compósito pela combinação das propriedades de cada partícula (KOSTAGIANNAKOPOULOU et al., 2012). Esta é ainda uma questão totalmente aberta, qual o efeito sinérgico causado por esta mistura de nanopartículas na matriz polimérica (CHATTERJEE et al., 2012). Além disso, outro item é qual a proporção de mistura que proporciona propriedades melhores que a matriz pura ou da matriz com apenas um tipo de nanopartícula, pois na literatura são encontrados resultados contraditórios em relação a adição de nanotubos de carbono (NTC) e nanoplateletes de grafeno (NPG) em matriz epóxi (CHATTERJEE et al., 2012; KOSTAGIANNAKOPOULOU et al., 2012; LI; WONG; KIM, 2008; YANG et al., 2011). Desta forma, há uma lacuna sobre as propriedades e mecanismos de fratura que agem em nanocompósitos híbridos.

Outra questão relevante é o efeito da dispersão e estabilização de partículas de carbono com o uso de copolímero em bloco (CB) BYK-9077. Artigos de revisão recentes relacionaram resultados e perspectivas promissoras sobre o uso de copolímero em bloco (CB) em nanocompósitos de matriz polimérica (BECKER; COELHO, 2013; PEPONI et al., 2014). De acordo com Bercker e Coelho (2013), a estabilização e dispersão mais homogênea de nanoestrutura em meio denso pode ser obtida pela adição de copolímero em bloco, o qual também poderá atuar como agente tenacificante para termofixos. No entanto, é escasso o material publicado sobre a atuação de copolímero em bloco (CB) nos mecanismos de fratura de nanocompósitos epóxi, tanto para uso com nanotubos de carbono (NTC) quanto para nanoplateletes de grafeno (NPG).

## 1.2 OBJETIVO

### 1.2.1 Objetivo geral

Estudar a tenacidade a fratura de nanocompósitos de matriz epóxi com nanopartículas de carbono, e identificar os mecanismos de tenacificação e a correlação com a rugosidade da superfície de fratura.

### 1.2.2 Objetivos específicos

Elaborar composições de nanocompósitos de matriz epóxi, com ou sem copolímero em bloco como agente estabilizante, utilizando nanopartículas de carbono de duas geometrias diferentes, nanotubos de carbono e nanoplateletes de grafeno, em sistemas simples (um tipo de partícula) com 0,2 e 0,5 %(m/m) de nanopartículas, e sistemas híbridos (dois tipos de partículas) na proporção 1:4, 1:1 e 4:1 com total de 0,5 %(m/m) de nanopartículas.

Analisar qualitativamente o estado de dispersão das nanopartículas nos nanocompósitos e avaliar o efeito do uso do copolímero em bloco BYK-9077 na dispersão de partículas de carbono, nanotubos de carbono e nanoplateletes de grafeno através de microscopia óptica de transmissão (MOT) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Determinar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos sistemas através de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para analisar a interação polímero/nanopartículas e influências na tenacificação e mecanismos de fratura.

Avaliar a influência das nanopartículas e/ou copolímero em bloco na estabilidade térmica dos sistemas através da termogravimetria (TG).

Avaliar qualitativamente e quantitativamente a rugosidade média da superfície de fratura ( $R_a$ ) das amostras de tenacidade a fratura e relacionar com a geometria e quantidade de nanopartículas nos sistemas, bem como ao estado de dispersão e mecanismos de fratura.

Analisar o desempenho mecânico dos sistemas através de ensaio de tração e tenacidade a fratura e fazer a correlação com o estado de dispersão, geometria das nanopartículas, rugosidade da superfície de fratura e mecanismos de fratura.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA

O trabalho relevante que desencadeou muitos estudos sobre nanocompósitos foi elaborado pelos pesquisadores da Toyota em 1990 (OKADA et al., 1990). Os autores apresentaram um estudo sobre nanocompósitos de poliamida-6/argila; obtiveram um aumento de 134 % na temperatura de distorção ao calor e redução de 40 % na absorção de água para adição de 4,2 %(m/m) de montmorilonita em relação a matriz pura (OKADA et al., 1990). Em outro trabalho do grupo (OKADA, 1990, *apud* (NASCIMENTO, 2015), com a mesma matriz, obtiveram aumento de 50 % na resistência mecânica do nanocompósito com adição de 2 % de filossilicatos.

Na sequência, em 1991, outra publicação (IJIMA, 1991) também gerou grande influência na área de nanomateriais; o trabalho sobre a produção de um novo tipo de estrutura de carbono composto por tubos com diâmetro de poucas dezenas de nanômetros, semelhante a agulhas, os nanotubos de carbono (NTC). A partir deste momento, devido a maior produção deste material, ocorreu um aumento na pesquisa industrial e acadêmica sobre os nanocompósitos poliméricos. A motivação dos estudos na área de nanocompósitos ocorreu principalmente pela possibilidade de controle da morfologia e da interface entre matriz e nanopartículas, o que pode propiciar materiais multifuncionais (SCHADLER, 2003).

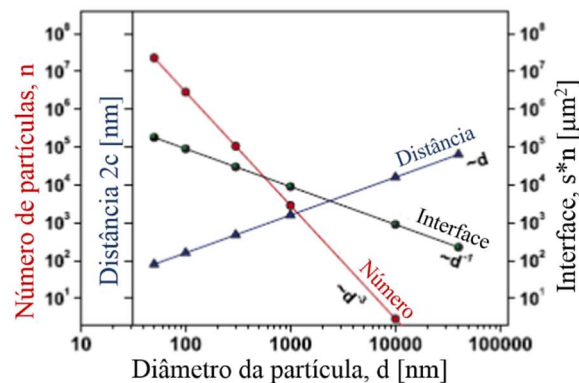
A escolha das nanopartículas é baseada nas propriedades que se deseja ter no produto final (KOSTAGIANNAKOPOULOU et al., 2012). As propriedades físicas dos nanocompósitos dependem significativamente da razão de aspecto, da quantidade, do possível alinhamento e do estado de dispersão das nanopartículas na matriz (LI; WONG; KIM, 2008; STANKOVICH et al., 2006; WU et al., 2008; YOONESSI; GAIER, 2010). A razão de aspecto é a razão entre diâmetro e comprimento no caso de nanotubos (ZHANG; PICU; KORATKAR, 2008) ou, no caso de estruturas em forma de plateletes, a razão entre o comprimento e a espessura dos plateletes (BOO et al., 2007).

A adesão interfacial entre o reforço e a matriz é o principal fator que influencia a resistência mecânica dos nanocompósitos, além da quantidade e resistência inerente da própria partícula (KOSTAGIANNAKOPOULOU et al., 2012; LI; WONG; KIM, 2008; LOOS et al., 2012b; PEPONI et al., 2014; UZUNPINAR; MOSIEWICKI; AUAD, 2012)

A Figura 1 mostra a relação entre tamanho, número e área superficial total de 3 vol.% de partículas num compósito com (nano)microestrutura ideal, ou seja, distribuição homogênea das partículas (WETZEL et al., 2006). Uma característica especial das nanopartículas é a área

superficial grande, geralmente em torno de  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  ou mais, a qual é muito maior que a superfície das micropartículas convencionais (GOJNY et al., 2004). A redução do tamanho da partículas em compósitos de polímeros frágeis é um caminho promissor para aumentar a tenacidade (WETZEL et al., 2006). E com a adição de pouca quantidade de partículas já é possível obter aumento significativo desta propriedade (CHANDRASEKARAN et al., 2014; GALPAYA et al., 2014; LIANG; PEARSON, 2009; SRIVASTAVA; KORATKAR, 2010; WICHMANN; SCHULTE; WAGNER, 2008). Nanopartículas podem levar a uma estrutura mais homogênea no compósito, desta forma os potenciais defeitos, como inclusões e aglomerados, possuem também um tamanho menor e reduzem os pontos de concentração de tensão (WETZEL et al., 2006).

Figura 1 – Correlação entre tamanho/diâmetro da partícula ( $d$ ), número absoluto de partículas ( $n$ ), distância interpartículas ( $2c$ ) e área interfacial resultante, a qual depende da superfície da partícula ( $s$ ). O volume utilizado da partícula é de 3 vol% e o volume de referência de  $50000 \mu\text{m}^3$ .



Fonte: Adaptada de (WETZEL et al., 2006).

Comparando a adição de micro e nanopartículas numa matriz (Figura 1), para uma mesma quantidade em volume adicionada, o número de partículas da primeira será muito menor do que a quantidade adicionada da segunda (MENG; ARABY; MA, 2015; WETZEL et al., 2002). Assim, dependendo desse número de partículas as propriedades de fratura podem ser alteradas, pois em um nanocompósito a frente de propagação de trinca encontrará muito mais partículas do que num microcompósito, podendo ser alterado o mecanismo de fratura. Além disso, as nanopartículas restringirão menos a deformação da matriz do que a adição de micropartículas, pois interagem melhor com o polímero devido as suas dimensões quase moleculares (WETZEL et al., 2006).

Outra questão também importante é que a razão superfície/volume de partículas aumenta com a diminuição do tamanho de partícula, e assim, um número maior de partículas

perfeitamente dispersas numa matriz promoverá uma área interfacial também maior (WETZEL et al., 2006).

A dispersão descreve o nível de aglomeração das nanopartículas e a distribuição descreve a homogeneidade delas em toda a amostra (SCHADLER, 2003). As nanopartículas estão uniformemente dispersas num determinado nanocompósito quando o maior aglomerado é nanoscópico e, a distância entre partículas é máxima para determinada fração de volume na matriz (VAIA; WAGNER, 2004). Desta forma, a dispersão é um fator crítico em nanocompósitos poliméricos (GOJNY et al., 2004; LI; WONG; KIM, 2008; PEPONI et al., 2014; YANG et al., 2011), e é difícil distribuir de forma individual e homogênea as nanopartículas na matriz (WETZEL et al., 2006). Sem uma dispersão e distribuição apropriada, o benefício da área superficial grande da fase dispersa é comprometido, limitando as propriedades do nanocompósito pela formação de aglomerados, os quais podem agir como defeitos na matriz (CHATTERJEE et al., 2012; SCHADLER, 2003; ZHOU et al., 2008).

A dispersão uniforme das nanopartículas na matriz influencia diretamente a transferência de tensão partícula/matriz (ALVI et al., 2014; KOSTAGIANNAKOPOULOU et al., 2012; LI; WONG; KIM, 2008; YAO; ZHOU; YEH, 2008). A área superficial age como interface para a transferência de tensões para a matriz polimérica, no entanto, também é responsável pela forte tendência ao aglomeramento das partículas (CHATTERJEE et al., 2012; GOJNY et al., 2004; LOOS et al., 2012b; YANG et al., 2011; ZHOU et al., 2008). Por sua vez, a aglomeração das partículas nanométricas no sistema é uma tentativa de diminuir a energia de superfície das mesmas, através da minimização da área superficial (ZHANG; PICU; KORATKAR, 2008).

A interação das cadeias poliméricas com as partículas também exerce influência nas propriedades dos nanocompósitos. Esta interação pode ser forte, fraca ou até mesmo repulsiva; cada tipo de interação resultará em comportamento diferente da região interfacial (SCHADLER, 2003); a magnitude da influência deste efeito pode ser diferente dependendo da propriedade analisada (SCHADLER, 2003; WETZEL et al., 2006). Assim, a ligação entre partícula/matriz proporcionará melhora na resistência e, dependendo da intensidade da interação, os mecanismos de deformação provavelmente serão influenciados (WETZEL et al., 2006).

Como definido por Drzal et al. (1983) para compósitos tradicionais, a região interfacial é a região que inicia no ponto onde as propriedades do material compósito são diferentes das propriedades específicas das partículas e termina no ponto onde as propriedades são iguais a matriz pura.

Segundo Schadler (2003), em seu livro sobre nanocompósitos, a região interfacial é a região que o polímero envolve as nanopartículas, sendo que a mesma pode ter extensão pequena de 2 nm ou também larga em torno de 50 nm; nesta região podem ocorrer alterações na conformação e/ou mobilidade das cadeias, alteração química, variação no grau de cura, alteração na cristalinidade, etc..

Outras publicações mais recentes para nanocompósitos (PUTZ et al., 2008; QIAO; BRINSON, 2009; RAETZKE; KINDERSBERGER, 2006, 2010) colocam que como esta região entre partícula/polímero tem uma certa espessura, ela pode ser chamada de interfase, e colocam que, dependendo da interação partícula/matriz, a interfase pode estar percolada por todo o material. Assim, numa determinada concentração, diminuindo o tamanho das partículas ocorrerá também a diminuição da distância entre as partículas (Figura 1), e isto contribuirá para a percolação da interfase nanopartículas-matriz polimérica (QIAO; BRINSON, 2009).

Raetzke e Kindersberger (2006) propuseram um modelo do volume da interfase para materiais nanodielétricos baseado em partículas esféricas, como a sílica. O modelo assume que uma interfase é formada na interface, entre partículas e polímero, e que diferentes parâmetros, como tamanho de partícula, formato da partícula, o estado de dispersão, a espessura da interfase e sua estrutura, podem influenciar a fração da interfase significativamente.

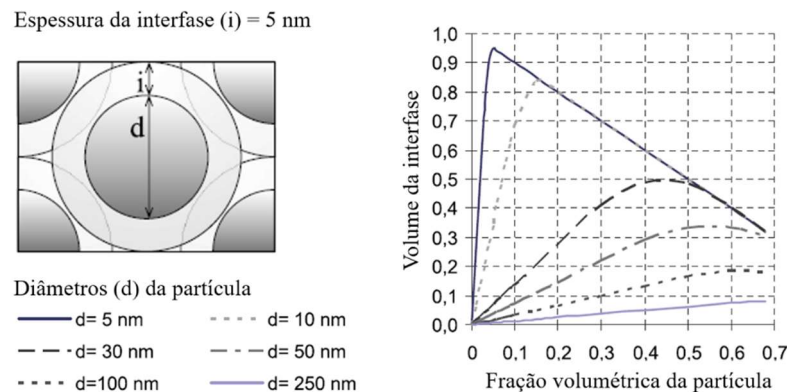
O modelo foi graficamente demonstrado pela Figura 2, e mostra que a fração da interfase tem valores máximos para diferentes combinações de partículas de diâmetro pequeno e pouca concentração de partículas. Neste modelo é considerado que todas as partículas são esféricas com o mesmo diâmetro e rodeadas com uma espessura de interfase (i) constante. Além disso, as partículas estão homogeneamente dispersas na matriz (RAETZKE; KINDERSBERGER, 2006).

Conforme o modelo (Figura 2), sendo o diâmetro da partícula de 10 nm, com uma fração de 10 vol.%, a fração da interfase é de aproximadamente de 70 vol.%, ou seja, as propriedades da interfase dominam as propriedades do material devido a sua elevada fração. Se a quantidade de partículas é elevada, as propriedades das partículas terão influência dominante nas propriedades do material. Desta forma, o efeito nano ocorre em sistemas com partículas com diâmetros muito pequenos e com uma concentração relativamente pequena de partículas (RAETZKE; KINDERSBERGER, 2006).

Em outro trabalho apresentado por Raetzke e Kindersberger (2010) foi aplicado o modelo de volume de interfase e estimado o volume da interfase para nanocompósitos de

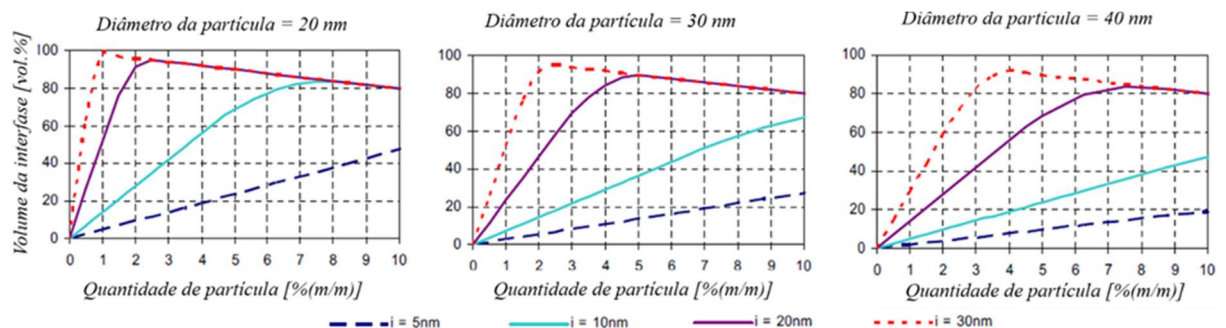
silicone com partículas de  $\text{SiO}_2$  de 20 nm, Figura 3. No entanto, os autores também estimaram o volume da interface para partículas com diâmetro efetivo de 30 e 40 nm, pois as partículas formam agregados, e os diâmetros efetivos das partículas são maiores do que os 20 nm apresentados pela a folha de dados.

Figura 2 – Fração de interface em função da fração de partículas, sendo a espessura de interface (i) de 5 nm com partículas esféricas de diâmetros variados.



Fonte: Adaptada de (RAETZKE; KINDERSBERGER, 2006).

Figura 3 – Volume da interface em função da quantidade de partículas de acordo com o Modelo de Volume de Interface para uma matriz de silicone com partículas de  $\text{SiO}_2$ , com quatro distintas espessuras de interface (i) e três distintos tamanhos de partículas.



Fonte: Adaptada de (RAETZKE; KINDERSBERGER, 2010).

Na Figura 3 pode ser verificado que para espessuras de interface (i) elevadas, 20 nm e 30 nm, é formado um máximo distinto do volume de interface no material, sendo que o valor máximo é superior para partículas com diâmetros menores e espessuras de interface maiores. No caso da espessura de interface de 10 nm e diâmetros de partículas de 30 nm e 40 nm, o volume da interface aumenta continuamente e, para os materiais utilizados no estudo (silicone + sílica) não foi verificado um valor máximo. E ainda, as espessuras de interface menores que 5 nm causariam apenas pequenos volumes de interface (RAETZKE; KINDERSBERGER, 2010).

Wetzel et al. (2006) colocam que a formação da interface é dependente da estrutura, geometria e superfície química da nanopartícula, e pode ter a extensão de apenas alguns

nanômetros em resinas com grau de reticulação alto. Assim, aumento na área interfacial nos nanocompósitos resulta numa região interfacial tridimensional que pode ter propriedades significativamente diferentes do que da matriz pura (RAETZKE; KINDERSBERGER, 2010; WETZEL et al., 2006). Portanto, supõe-se que, quanto maior o conteúdo de interfase, maior a alteração nas propriedades do material (RAETZKE; KINDERSBERGER, 2010).

Após essa abordagem geral sobre nanocompósitos poliméricos será abordado nos próximos subcapítulos algumas características dos materiais usados neste trabalho, como matriz epóxi, nanopartículas de carbono (NTC e NPG), copolímero em bloco (CB) e nanocompósitos híbridos.

### **2.1.1 Matriz: resina epoxídica**

Os estudos em nanocompósitos têm gerado bastante influência em várias áreas, isso inclui também fortes mudanças na pesquisa dos polímeros de matriz epoxídica (DOMUN et al., 2015; PASCAULT; WILLIAMS, 2010). Estas matrizes são termofixos amplamente utilizados, isto inclui aplicações simples, como em colas domésticas, até o uso em compósitos de alto desempenho, em isolamento elétrico, revestimentos, tudo isso devido à sua resistência mecânica alta, fácil processamento (GAO et al., 2013; SCHADLER, 2003), absorção de umidade baixa, módulo de elasticidade elevado e bom desempenho em temperatura altas (CHANDRASEKARAN et al., 2014). Por ser um material termofixo tem uma estrutura tridimensional após o endurecimento, a qual ocorre pela reticulação química, ligações cruzadas, durante ou depois do processamento do material (BIRON, 2003; CHANDRASEKARAN et al., 2014; JOHNSEN et al., 2007).

Aumentando a densidade de ligações cruzadas podem ser obtidas mudanças nas propriedades mecânicas do epóxi, como rigidez e resistência mecânica alta (SUE et al., 2000). No entanto, matrizes epóxi muito reticuladas frequentemente tem uma deformação muito limitada, sendo que esta caracteriza o comportamento indesejável da fratura destes materiais, a fratura frágil (ARGON; COHEN; MOWER, 1994; DOMUN et al., 2015; HSIEH et al., 2011; MAROUF et al., 2016). Além de ser um material frágil, se curado apropriadamente, também possui uma baixa resistência a fratura (CHANDRASEKARAN et al., 2014; GAO et al., 2013; LIU et al., 2011). E pontos de concentração de tensão podem iniciar trincas que levarão a fratura espontânea do material (BORTZ; MERINO; MARTIN-GULLON, 2011; WETZEL et al., 2006).

O valor típico de tenacidade a fratura ( $K_{Ic}$ ) para o epóxi é em torno de 0,5-1,0 MPa.m<sup>0,5</sup>, enquanto que para metais esse valor é maior do que 10 MPa.m<sup>0,5</sup> (GAO et al.,

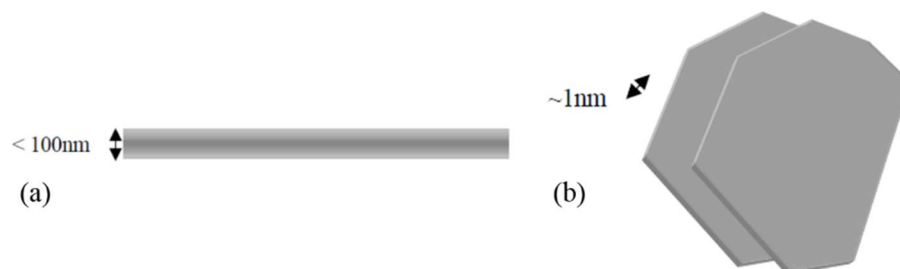
2013). No entanto, a tenacificação é almejada sem o sacrifício de outras características importantes do epóxi, como as propriedades termomecânicas e o módulo de elasticidade (WETZEL et al., 2006). Assim, o aumento da tenacidade a fratura desses materiais é uma questão crítica para sua aplicação, e essa busca pela tenacificação do epóxi tem atraído trabalhos a várias décadas (ARGON; COHEN, 2003; CHANDRASEKARAN et al., 2014; CHATTERJEE et al., 2012; GARG; MAI, 1988; GOJNY et al., 2004; HSIEH et al., 2011; OPELT et al., 2015; RAFIEE et al., 2009; WETZEL et al., 2006; YU; ZHANG; HE, 2008), entre outros.

Epóxis podem ser tenacificados pela adição de uma segunda fase particulada. Aliado a isso, a pesquisa na área de nanomateriais tem levado ao desenvolvimento de diversas partículas, com diferentes formas e propriedades. Assim, devido a sua estrutura e desempenho físico, o nanotubo de carbono e o grafeno estão entre as nanopartículas mais tenazes (COLEMAN; KHAN; GUN'KO, 2006; LEE et al., 2008; THOSTENSON; REN; CHOU, 2001), e também são alvo de considerável interesse para melhorar as propriedades mecânicas e funcionais de vários polímeros (HUANG et al., 2017).

### 2.1.2 Nanopartículas – NTC e NPG

As nanopartículas são materiais que possuem no mínimo uma dimensão nanométrica e empregadas para a obtenção de sistemas multifuncionais. Dentre estas, os nanotubos podem ter um diâmetro menor do que 100 nm e razão de aspecto pode ser maior que 100, Figura 4(a), no caso de NTC este valor pode ser maior que  $10^6$ . Grafeno é uma folha plana com espessura atômica. Os nanoplateletes, como os de grafeno, são materiais em forma de múltiplas camadas, e razão de aspecto de no mínimo 25 na dimensão planar (SCHADLER, 2003), Figura 4(b).

Figura 4 – Esquema de nanopartículas em forma de (a) nanotubos; (b) nanoplateletes.



Fonte: adaptada de (SCHADLER, 2003).

Os grafenos, além de serem usados na forma de nanoplateletes, também são usados para produzir uma variedade de nanoestruturas baseadas em carbono (RAFIEE et al., 2009).

Os nanotubos de carbono de paredes simples (NTCPS) podem ser gerados do enrolamento de uma folha de grafeno, gerando uma parede simples; os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) são vários nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS) concêntricos (IIJIMA, 1991). Devido a rede formada pelas ligações entre carbonos  $sp^2$ , estas nanoestruturas possuem propriedades mecânicas destacáveis, como o módulo de elasticidade e resistência a fratura (RAFIEE et al., 2009). Os NTCPS têm módulo de elasticidade em torno de 1 TPa e resistência a fratura que podem ser de 500 MPa (SCHADLER, 2003).

Os nanotubos de carbono (NTC), juntamente com os grafenos, são as nanopartículas de carbono mais populares. Devido à combinação das suas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas relevantes com a razão de aspecto e área superficial altas, estas partículas são capazes de aumentar significativamente as propriedades mecânicas, térmicas e elétricas de polímeros puros (GOJNY et al., 2004; KOSTAGIANNAKOPOULOU et al., 2012). Como elemento estrutural em matrizes poliméricas esses nanomateriais tem potencial para aumentar a tenacidade a fratura dos nanocompósitos (GOJNY et al., 2004).

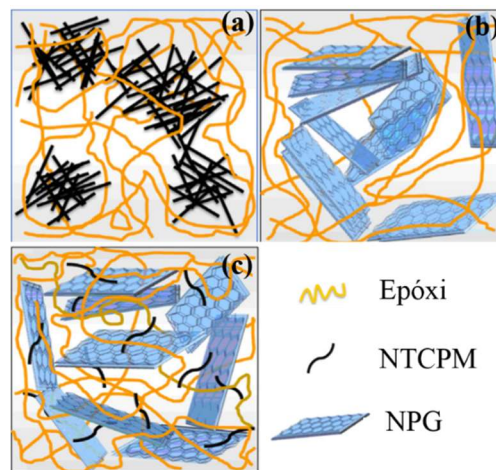
Os nanoplateletes de grafeno (NPG) começaram a ser investigados mais recentemente do que os nanotubos de carbono (NTC). Eles combinam o preço baixo e a estrutura em camadas das argilas com as propriedades mecânicas, térmicas e elétricas superiores as apresentadas pelos nanotubos de carbono (NTC) (KOSTAGIANNAKOPOULOU et al., 2012; YANG et al., 2011).

Pesquisas recentes estão sendo publicadas sobre a mistura de diferentes nanopartículas juntas em uma matriz polimérica resultando no chamado nanocompósito híbrido (CHATTERJEE et al., 2012; GONG et al., 2015; KOSTAGIANNAKOPOULOU et al., 2012; LI; WONG; KIM, 2008; LIU et al., 2011; TANG et al., 2013a; WANG et al., 2009; YANG et al., 2011). Combinando num mesmo nanocompósito de matriz epóxi duas partículas, uma unidimensional como NTC e outra bidimensional como NPG, é esperado que os longos e tortuosos nanotubos possam atuar como ponte com os NPG adjacentes e inibir sua aglomeração, formando então uma rede tridimensional, conforme esquema proposto na Figura 5. Desta forma, a área de contato entre partículas/polímero aumenta e, conseqüentemente melhora a interação entre todos os materiais do nanocompósito (YANG et al., 2011). Nessa estrutura, a geometria das plaquetas também protege o nanotubo da fratura ou dano durante o processamento, auxiliando também a dispersão completa de ambas as partículas durante a sonicação (KUMAR et al., 2010).

As partículas de carbono, como NPG e NTC, não são facilmente dispersas em polímeros e tem uma tendência a aglomerarem. Essa tendência provém das forças de van der

Waals, as quais ocorrem devido a elevada razão entre área superficial e volume destas nanopartículas, e para o caso dos NPG também devido as ligações  $\pi$ - $\pi$  entre as folhas (CHATTERJEE et al., 2012; PEPONI et al., 2014). Em decorrência disto, ocorre a formação de uma interface fraca, a qual, como já colocado, tem importante papel nas propriedades mecânicas do nanocompósitos (JEN; HUANG, 2013; KOSTAGIANNAKOPOULOU et al., 2012; PEPONI et al., 2014; SENGUPTA et al., 2011; WEI; VO; INAM, 2015; ZANG et al., 2015).

Figura 5 – Esquema de modelo estrutural tridimensional de epóxi nanocompósitos (a) NTCPM/epóxi; (b) NPG/epóxi; e (c) híbridos NTCPM:NPG = 1:9, com interações NPG-NPG e NTC-NPG, e rede de NTC-NPG-epóxi e polímero-polímero.



Fonte: Adaptada de (YANG et al., 2011).

Uma das técnicas usadas para dispersar e esfoliar nanopartículas de forma simples e eficiente na matriz polimérica é a sonicação, técnica de dispersão de alta energia com ultrassom pulsado (DOMUN et al., 2015; GKIKAS; BARKOULA; PAIPETIS, 2012; GOJNY et al., 2004; PIZZUTTO et al., 2011; SANDLER et al., 1999; SENE et al., 2016; SHOKRIEH et al., 2014). Outros métodos também frequentemente utilizados no processamento são por mistura mecânica, moagem de alta energia (XU et al., 2016) e calandragem (GOJNY et al., 2004).

A sonicação é limitada a pequenas bateladas devido ao pequeno alcance da energia vibracional da sonda (GOJNY et al., 2004), e não influencia na estabilização da dispersão dentro da matriz (LOOS; ABETZ; SCHULTE, 2010). Outro efeito indesejado ocorrido pela aplicação excessiva da sonicação é a ruptura/quebra dos NTC (GKIKAS; BARKOULA; PAIPETIS, 2012; LU et al., 1996; MUKHOPADHYAY; DWIVEDI; MATHUR, 2002; SHELIMOV et al., 1998; UZUNPINAR; MOSIEWICKI; AUAD, 2012; ZHANG et al., 2001). Assim, ocorrerá diminuição da razão de aspecto dos tubos, o que pode influenciar

negativamente o desempenho mecânico dos nanocompósitos NTC/polímero (GOJNY et al., 2004; UZUNPINAR; MOSIEWICKI; AUAD, 2012). E a adesão entre NTC e epóxi depende fortemente da estrutura reticulada ao longo da interface e do comprimento dos NTC (JEN; HUANG, 2013). Segundo alguns autores (MIYAGAWA; DRZAL, 2004; SHOKRIEH et al., 2014), os nanoplateletes também podem fraturar facilmente durante o processamento na tentativa de se obter uma estrutura esfoliada na matriz.

A energia necessária para dispersar NTC deve ser suficientemente alta para superar as forças de van der Waals, mas não tão alta que ocorra a fratura das nanopartículas (PEPONI et al., 2014). Pois, segundo Jen e Huang (2013), o tamanho dos NTC influencia mais do que uma estrutura dispersa, e concluíram que o desempenho mecânico de nanocompósitos epóxi foi prejudicado pela quebra de NTC durante o processamento. Desta forma, a técnica de ultrassom pulsado tem que ser usada com cautela, pois aumentos no tempo de sonicação e agitação podem não aumentar a separação e distribuição das nanopartículas como NTC (GKIKAS; BARKOULA; PAIPETIS, 2012; YU; ZHANG; HE, 2008).

O trabalho publicado por Suave et al. (2009) apresenta o efeito da sonicação nas propriedades mecânicas de nanocompósitos NTCPS/epóxi. O grupo estudou diferentes tempos e energias de sonicação para duas quantidades de nanopartículas e concluiu que a melhor condição de processamento, em relação aos resultados de propriedades mecânicas, foi obtido para o material com 0,25 %(m/m) de NTC e sonicado por 40 min a 165 W (SUAVE et al., 2009).

A quantidade de partículas também influenciará na qualidade da dispersão. No entanto, as pesquisas publicadas ainda divergem sobre a quantidade limite que garanta a dispersão e distribuição homogênea na matriz. Foram relatados melhoria das propriedades mecânicas e condutividade térmica para materiais híbridos, mas a proporção da mistura de nanopartículas é um fator importante que rege as capacidades de reforço dos compósitos (YANG et al., 2011). Kostagiannakopoulou et al. (2012) verificaram em nanocompósitos híbridos (0,3 %(m/m) NTC e 0,5 %(m/m) NPG) que ocorreu apenas melhora nas propriedades elétricas, pouca alteração em propriedades mecânicas, termomecânicas e de condutividade térmica; os autores ainda relatam que precisam ser feitos mais estudos para avaliar a proporção da mistura das partículas para obter efeito sinérgico.

Rafiee et al. (2009) publicaram que adicionando pouca quantidade de partículas, como 0,1%(m/m) de NTC ou NPG, pode ser assegurada uma dispersão uniforme na matriz epóxi. Em alguns casos, não poderá ser usado um teor de partículas acima de 2 %(m/m), pois o processamento do material será muito difícil devido a característica de alta viscosidade da

suspensão de nanocompósitos (CHANDRASEKARAN et al., 2014). Outro trabalho (HSIEH et al., 2011) avaliou três sistemas de até 0,5 % (m/m) de NTC/epóxi, e observou que quanto mais nanopartículas, mais aglomerada a estrutura.

Chatterjee et al. (2012) descreveu que o aumento nas propriedades mecânicas e de condutividade térmica dos nanocompósitos é limitada com a adição de nanopartículas acima de 2% (m/m), também atribuindo o fato a difícil dispersão desta quantidade de partículas, a qual foi considerada elevada. No entanto, outra pesquisa publicada já considerou excessiva a adição de 1% (m/m) de NTC em resina epóxi, pois resultou em aglomerados e, conseqüentemente, prejudicou a resistência a fadiga do material (JEN; HUANG, 2013). Desta forma, tem-se que é ainda um desafio obter sistemas com nanopartículas dispersas e estabilizadas na matriz (LOOS et al., 2012b; PEPONI et al., 2014; WEI; VO; INAM, 2015).

As partículas estão sujeitas ao movimento Browniano devido a energia cinética que possuem, desta forma, mesmo após a dispersão eles continuam a se movimentar e podem se reaglomerar devido às forças de van der Waals (CHO; DANIEL, 2008).

A teoria do movimento browniano de Einstein, entre outros fatores, é baseada na relação entre o coeficiente de difusão e viscosidade; segundo as considerações de Einstein, é assumido que cada partícula tem um movimento independente das outras partículas (SALINAS, 2005). Desta forma, é fundamental estabilizar as partículas após a dispersão para evitar a reaglomeração (LOOS; ABETZ; SCHULTE, 2010). Além disso, segundo os autores Yang e Liu (2015), para serem utilizadas em aplicações práticas, a dispersão das partículas precisa ser em macroescala em vez de dispersos em solvente.

Algumas pesquisas foram realizadas sobre métodos que estabilizem os NTC na matriz, melhorem a dispersão e a interação partícula/epóxi. Embora alguns surfactantes sintetizados se revelem eficazes, eles ainda apresentam algumas deficiências quando aplicados na prática, como o processo complicado de síntese e também o uso de tratamentos químicos excessivos impõem limitações sérias, como praticidade, escalabilidade, e ainda, a relação custo e efetividade (WAN et al., 2013).

Segundo relatado no artigo de revisão por Becker e Coelho (2013), o copolímero em bloco é uma das formas promissoras para dispersar e estabilizar NTC em nanocompósitos poliméricos. E ainda, outro artigo de revisão publicado por Peponi et al. (2014) também coloca que uma das principais aplicações do copolímero em bloco em nanocompósitos é seu uso como agente dispersante/estabilizante de nanopartículas em matrizes poliméricas.

### 2.1.3 Agente estabilizante – copolímero em bloco

Copolímero em bloco é uma classe de materiais poliméricos que de forma geral, podem ser considerados como um material formado por dois ou mais fragmentos/blocos de polímeros quimicamente homogêneos; estes blocos se unem por ligação covalente. No entanto, na maioria dos casos, não é possível identificar a estrutura molecular e massa molecular dos componentes ativos desses materiais (HAUPTMAN et al., 2011). Sob condições apropriadas, os blocos podem segregar localmente e formar nanoestruturas auto organizadas na ordem de 5 – 10 nm (PEPONI et al., 2014).

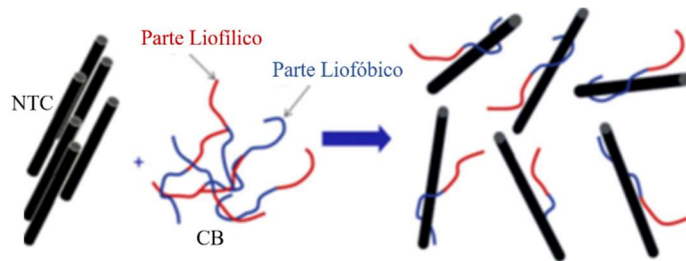
O uso de copolímero em bloco (CB) na estabilização de nanotubos é um método de modificação não covalente, e é promissor pois sua forma de atuação não influencia na estrutura eletrônica e propriedades mecânicas dos NTC (GONZÁLEZ-DOMÍNGUEZ et al., 2011, 2012; LOOS; ABETZ; SCHULTE, 2010; PEPONI et al., 2014). De forma contrária a funcionalização covalente, a qual também é efetiva em estabilizar a dispersão, mas dependendo de qual for utilizada, pode danificar as partículas de carbono durante a formação de novas ligações covalentes na partícula e também alterar as excelentes propriedades que possuem (LOOS; ABETZ; SCHULTE, 2010; PEPONI et al., 2014; UZUNPINAR; MOSIEWICKI; AUAD, 2012; WAN et al., 2013). Além do mais, o custo da funcionalização química é alto, não sendo comercialmente atrativo (CHAKRABORTY et al., 2011; ZANG et al., 2015). Outras informações sobre tipos de funcionalização de partículas estão apresentadas no artigo de revisão de Peponi et al. (2014). Mas de forma geral, a funcionalização, covalente ou não covalente, que resultar em melhor dispersão das nanopartículas, resultará nas melhores propriedades mecânicas (UZUNPINAR; MOSIEWICKI; AUAD, 2012).

Os copolímeros em bloco têm, na maioria das vezes, uma parte liofóbica que é adsorvida na superfície dos NTC e uma parte liofílica é inchada na solução e tem afinidade com o epóxi, Figura 6. Desta forma, o CB atuará como uma barreira a aproximação entre os NTC, podendo também atuar como agente de ligação interfacial, melhorando a transferência de carga entre matriz polimérica e partículas (CHO; DANIEL, 2008; LI; ZAISER; KOUTSOS, 2004; LI et al., 2014; GONZÁLEZ-DOMÍNGUEZ et al., 2011, 2012).

O primeiro trabalho creditado ao uso de copolímero em bloco (CB) observou aumento nas propriedades de tração. Elas são atribuídas a melhora na dispersão de NTC com o uso do copolímero em bloco Disperbyk-2150 na matriz epóxi. Nesta publicação 0,03 %(m/m) de copolímero em bloco e NTC, ambos com mesma proporção, foram previamente misturados a etanol e então submetidos a banho de ultrassom. Esta mistura foi então adicionada a resina

epóxi sob agitação para remoção do solvente e subsequente adição do endurecedor (LI; ZAISER; KOUTSOS, 2004).

Figura 6 – Esquema de interação de NTC com CB.



Fonte: adaptada de (LOOS et al., 2012b).

Um estudo sistemático realizado por Loos et al. (2012b) avaliou a estabilização e dispersão de NTC em matriz epóxi com o uso de copolímero em bloco. Neste trabalho os pesquisadores estudaram oito copolímeros em bloco comerciais, tendo feito variações também na quantidade de copolímero utilizada, todas em função da quantidade de partícula. Concluíram que todos copolímeros são efetivos em manter estável os NTC na resina epóxi, e alguns trabalhos melhoraram o desempenho sob tração dos nanocompósitos em relação a matriz epóxi pura. Estes autores também colocam, que é muito importante para a aplicação industrial de nanocompósitos termofixos, ser desenvolvido uma forma de manter estável os NTC na resina ou no agente de cura, ou em ambos, os quais são geralmente os dois componentes de um sistema termofixo, como o epóxi (LOOS et al., 2012b).

Outros estudos recentes mostraram melhora no estado final da dispersão de nanopartículas de carbono com o uso combinado de partículas de borracha, em sistemas como 1,0 %(m/m) NTC e 10 %(m/m) de borracha líquida (copolímero em bloco poliuretano-copolíeter terminado em carboxila) (TANG et al., 2013a) e também óxido de grafeno reduzido quimicamente (0,5 %(m/m)) e borracha em pó (1 a 6 %(m/m)) (GONG et al., 2015). Além da melhora na dispersão dos sistemas de nanocompósitos, a combinação de mais do que um tipo de partícula (dura + macia) forneceu materiais com uma boa combinação de propriedades elétricas, térmicas e mecânicas, as quais não puderam ser obtidas por uma única fase, independente de qual (nanopartícula de carbono ou borracha) (GONG et al., 2015; TANG et al., 2013a).

## 2.2 MECÂNICA DA FRATURA

Durante a aplicação de um determinado produto/componente podem ocorrer falhas nos materiais, estas são assim consideradas se as deformações e distorções na peça forem grandes

o suficiente para que não funcione adequadamente, ou ainda se a peça romper completamente (NORTON, 2004).

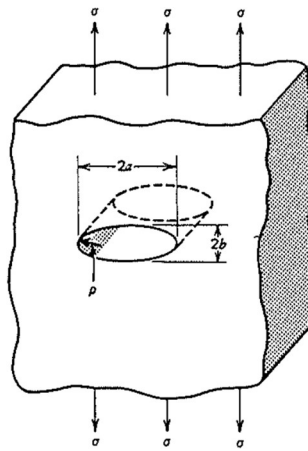
O tipo de carregamento influencia fortemente no tipo de falha dos materiais. De forma geral, podem ser classificadas em carregamento dinâmico e estático (NORTON, 2004). A forma estática é caracterizada pela aplicação de carga de forma lenta e constante ao longo do tempo, como o ensaio de tração, compressão, etc. Carregamento dinâmico pode ser devido a uma carga aplicada instantaneamente, como o ensaio de impacto, ou com carga variada ao longo do tempo, como o ensaio de fadiga. Desta forma, dependendo do tipo de solicitação, podem ocorrer diferentes falhas nos materiais, e, conseqüentemente, ocorrem diferentes mecanismos de deformação e ruptura. A compreensão destes mecanismos é importante para que possam ser administradas as características mecânicas desses materiais (NORTON, 2004).

Raramente um material é perfeitamente homogêneo e isotrópico, como consideram as teorias clássicas de falhas estáticas, como a teoria da energia de distorção de von Mises-Hencky e a teoria da tensão máxima de cisalhamento (NORTON, 2004). Quanto maior uma peça/amostra, maior a probabilidade de ter algum defeito, em tamanho e orientação adequada, para que ocorra a falha numa determinada carga aplicada (HERTZBERG, 1995). No local com defeito ocorre a concentração de tensão e pode ser o responsável por repentina falha no material, sob tensão menor do que a tensão máxima, diminuindo assim a resistência dos materiais (PUGH, 1967). A tensão na extremidade de uma trinca é no mínimo dez vezes maior que a resistência a tração do material medida em ensaio comum, como tração. Essa discrepância de valores para ruptura do material, entre resistência a tração e resistência a propagação de trincas, ocorre devido à presença de defeitos presentes na superfície e no interior do corpo de qualquer material (GRIFFITH, 1921). Em nanocompósitos poliméricos, partículas, trincas e outras falhas podem ser pontos concentradores de tensão (AHMAD; ANSELL; SMEDLEY, 2010; ARGON; COHEN, 2003).

Griffith (1921) considerou que o crescimento de uma trinca é acompanhado pela criação de novas superfícies, aumentando a energia do sólido. Essa energia é fornecida pelo trabalho realizado da força aplicada e da energia elástica armazenada. A fratura só ocorrerá se tem energia suficiente para propagar a trinca (GRIFFITH, 1921; IRWIN, 1957). No entanto, esta teoria é limitada a materiais elásticos; para materiais que se deformam plasticamente a energia requerida para propagar a zona plástica controla o crescimento da trinca (KRAUSZ; KRAUSZ, 1988; TAPLIN; SAXEMA, 2011).

O principal ponto de estudo da mecânica da fratura é o comportamento do material quando contém uma fissura, ou seja, uma trinca. A mecânica da fratura permite relacionar as propriedades dos materiais, o nível de tensão, a presença de defeitos geradores de trincas e os mecanismos de propagação das trincas (NORTON, 2004). Desta forma, tem-se que a tensão normal aplicada ( $\sigma$ ) numa determinada placa é amplificada com a presença de um defeito em forma de elipse no interior (INGLIS, 1913), Figura 7.

Figura 7 – Defeito em forma de elipse no interior de uma placa produzindo concentração de tensão nas bordas do eixo maior da elipse.



Fonte: (HERTZBERG, 1995)

O maior valor da tensão ( $\sigma_{m\acute{a}x}$ ) ocorrerá nos extremos do eixo maior da elipse conforme Equação 1 e o raio de curvatura ( $\rho$ ) na ponta da elipse é dado pela Equação 2.

$$\frac{\sigma_{m\acute{a}x}}{\sigma} = 1 + \frac{2a}{b} \quad \text{Equação 1}$$

$$\rho = \frac{b^2}{a} \quad \text{Equação 2}$$

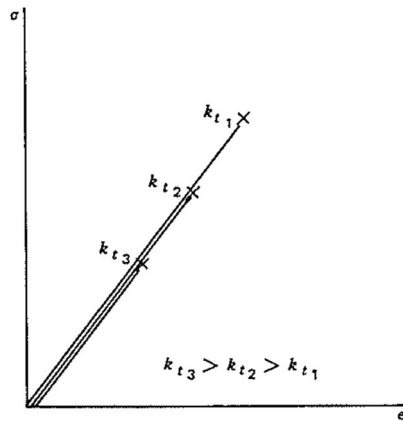
Onde:  $a$  é a metade do eixo maior da elipse, ou seja, metade do maior comprimento da trinca,  $b$  é a metade do eixo menor da elipse ou do menor comprimento da trinca em um material e  $\sigma$  é a tensão aplicada. Assim, combinando a Equação 1 e Equação 2, e considerando que na maioria dos casos  $a \gg \rho$ , tem-se a Equação 3:

$$\sigma_{m\acute{a}x} \approx 2\sigma\sqrt{a/\rho} \quad \text{Equação 3}$$

O termo  $2\sqrt{a/\rho}$  é definido como fator de concentração de tensão  $k_t$  e descreve o efeito da geometria da trinca no nível de tensão na ponta da trinca. A concentração de tensão é descrita e estudada para uma variedade de configurações de trincas, e apesar de resultar em fórmulas diferentes, todas concluem que este fator aumenta com o aumento do comprimento

da trinca e com a diminuição do raio de curvatura da trinca. O aumento de  $k_t$  implica em menor tensão e deformação que qualquer componente suporte, Figura 8; quanto maior esse fator, mais fácil é a ruptura da amostra (HERTZBERG, 1995).

Figura 8 – Efeito da concentração de tensão  $k_t$  em material elástico sob tensão e deformação admissíveis.



Fonte: adaptada de (HERTZBERG, 1995).

Para um material que tem uma tensão de escoamento limitada, a dimensão da trinca e do componente são suficientemente grandes, e se a tensão aplicada é suficientemente pequena, somente tensão elástica ocorrerá na borda da trinca (MCCLINTOCK; IRWIN, 1965). Assim, foi proposto um fator denominado intensidade de tensão de abertura da trinca  $K$  para descrever a intensidade de campos elásticos na frente da trinca, e simboliza a mecânica da fratura linear elástica (MFLE) (IRWIN, 1957).

A distribuição dos campos elásticos é relacionada aos campos de tensão e deformação na abertura da trinca, e é representada de três modos diferentes, modo I, modo II e modo III, sendo que cada um destes modos tem o seu fator  $K$  (MCCLINTOCK; IRWIN, 1965), Figura 9. Na Figura 10 estão apresentados cada um dos três modos isoladamente após aplicação da carga e início da abertura da trinca.

O modo I a abertura da trinca ocorre sob tração, força normal às faces da trinca, podendo ocorrer sob estado plano de tensão ou de deformação; modo II o processo é por cisalhamento normal a extremidade principal da trinca, também pode ser sob estado plano de tensão ou de deformação; e modo III a abertura é por cisalhamento paralelo a extremidade principal da trinca com deformação fora do plano (MCCLINTOCK; IRWIN, 1965).

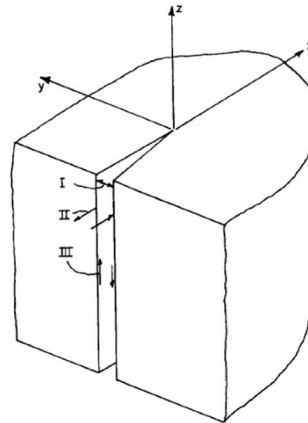
Após considerações de forma de trinca e modos de abertura,  $K$  pode ser apresentado de forma geral conforme a Equação 4 (KRAUSZ; KRAUSZ, 1988).

$$K = Y\sigma_{nom}\sqrt{\pi a}$$

Equação 4

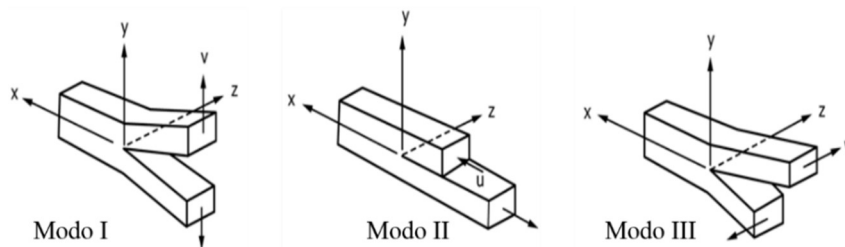
Onde  $\sigma_{nom}$  é a tensão na região onde o efeito da trinca é negligenciável e Y é a função que depende da geometria da amostra e da trinca, bem como do tipo e distribuição do carregamento. Desta forma, é colocado que o fator K depende da configuração do componente trincado e da forma com que a carga é aplicada (MCCLINTOCK; IRWIN, 1965).

Figura 9 – Modos I, II e III de deslocamento de abertura de trinca.



Fonte: adaptada de (MCCLINTOCK; IRWIN, 1965).

Figura 10 – Direção da força aplicada e da forma de deslocamento de abertura de trinca nos modos I, II e III de materiais isotrópicos.

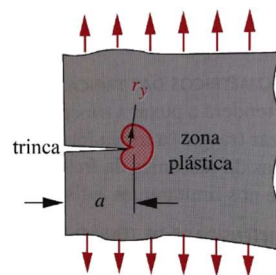


Fonte: adaptada de (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2010).

O método da mecânica da fratura linear elástica (MFLE) amplia a teoria de Griffith, pois inclui materiais que tem uma pequena e limitada deformação plástica (TAPLIN; SAXEMA, 2011). A MFLE é um método de engenharia de projeto e normas estabelecido; define condições de teste e modelo de fratura rigorosos, de acordo com as práticas de engenharia habituais (KRAUSZ; KRAUSZ, 1988). Este método considera que uma vez satisfeito o critério de energia, as trincas somente se propagarão quando uma condição específica de tensão crítica existir na vizinhança imediata da ponta da trinca (KRAUSZ; KRAUSZ, 1988), e a região de escoamento ao redor da ponta da trinca ser pequeno comparado as dimensões da peça (GREIN; KAUSCH; BÉGUELIN, 2003; NORTON, 2004).

Na maioria das vezes as trincas no material promovem concentração de tensão muito alta que causam um escoamento local (HERTZBERG, 1995; NORTON, 2004). Sempre que a tensão aplicada excede o limite de resistência ao escoamento do material uma região plástica é desenvolvida perto da ponta da trinca, zona plástica de raio  $r_y$  (HERTZBERG, 1995), Figura 11. No entanto, a extensão da zona plástica é uma função complexa, pois a tensão limite de escoamento ( $\sigma_y$ ) depende do material, temperatura e taxa de deformação (KRAUSZ; KRAUSZ, 1988).

Figura 11 – Zona de deformação plástica em torno da ponta da trinca,  $r_y$ . As setas em baixo e em cima indicam a direção de aplicação da carga.



Fonte: adaptada de (NORTON, 2004).

O estado de tensão na zona plástica em torno da ponta da trinca é diretamente proporcional a  $K$  (NORTON, 2004). Muito mais energia é dissipada durante escoamento plástico do que durante a deformação elástica. A tenacidade de uma amostra deverá aumentar com o volume de zona plástica na ponta da trinca. Desta forma, a tenacidade de um determinado material é a habilidade deste em absorver energia antes e durante o processo de fratura (HERTZBERG, 1995).

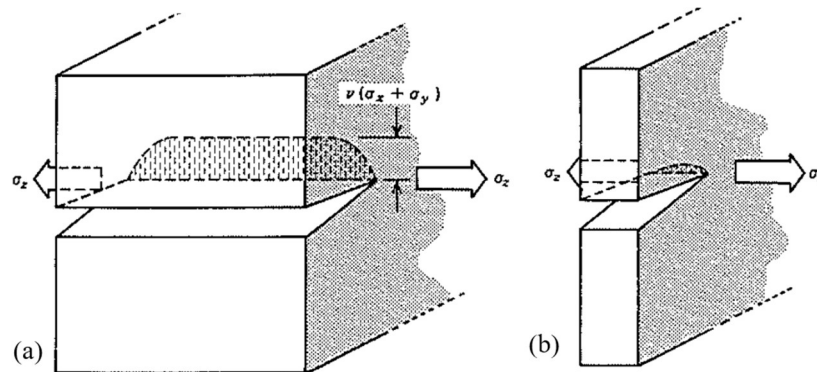
Quando o nível de tensão associado a uma carga aplicada excede o valor crítico,  $K$  atinge  $K_c$ , assim, a trinca propaga-se subitamente até a falha/fratura e energia é dissipada através da fratura (BORTZ; MERINO; MARTIN-GULLON, 2011; ZHU; JOYCE, 2012).

A tenacidade à fratura ( $K_c$ ) é uma propriedade do material que define sua capacidade de suportar tensão na ponta de uma trinca; é medida submetendo-se um corpo de prova a carga até que ocorra a sua ruptura (HERTZBERG, 1995; NORTON, 2004). Os valores de  $K_c$  recebem ainda o subíndice conforme o modo de carregamento, assim, o  $K_{Ic}$  refere-se ao modo I de carregamento, e tem-se ainda o  $K_{IIc}$  e  $K_{IIIc}$ , para carregamento no modo II e III, respectivamente (NORTON, 2004).

O estado de tensão e deformação no qual a trinca propagará depende da espessura da amostra, Figura 12. Considerando que uma amostra é larga numa direção paralela à frente da trinca, Figura 12 (b), uma tensão grande poderá ser gerada,  $\sigma_z$ , a qual restringirá a deformação

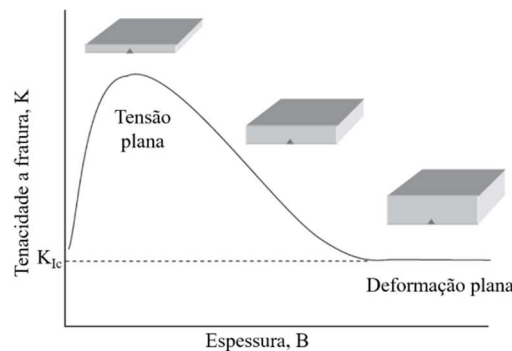
plástica nessa direção, causando um estado plano de deformação e um estado de tensão triaxial. No entanto, se a chapa for fina, Figura 12 (a), ocorrerá um estado plano de tensão e deformação triaxial (HERTZBERG, 1995). Na Figura 13 é mostrado a relação da espessura do material com  $K_{Ic}$ .

Figura 12 – Estado de tensão relacionado a espessura do material. (a) chapa fina sob estado plano de tensão; (b) chapa grossa sob estado plano de deformação.



Fonte: adaptada de (HERTZBERG, 1995).

Figura 13 – Representação esquemática do efeito da espessura da amostra da placa sobre a tenacidade à fratura.



Fonte: adaptada de (KINLOCH; YOUNG, 1995).

Para amostras finas, em comparação com as dimensões da trinca, o valor de  $K_{Ic}$  dependerá e diminuirá com o aumento da espessura da amostra ( $B$ ), sendo então considerado um estado plano de tensão. No entanto, a partir de uma determinada espessura, a fratura é regida por um estado plano de deformação e  $K_{Ic}$  se torna constante. Um aspecto muito importante é que uma vez alcançado o valor mínimo, não ocorre mais influência da espessura do material. Desta forma, tomando-se este valor como limite mínimo da tenacidade de determinado material, poderão ser feitas as devidas aplicações em engenharia (HERTZBERG, 1995).

O período de início dos anos 1960 viu o conceito de tenacidade a fratura no estado plano de deformação sob modo I de carregamento ( $K_{Ic}$ ) evoluir e se tornar amplamente aceito (TAPLIN; SAXEMA, 2011). No processo de demonstrar que o modelo MFLE também

satisfaz a condição de energia de Griffith para o estado plano de deformação, o conceito de taxa de liberação de energia de deformação elástica pela ponta da trinca ( $G$ ) foi relacionado com  $K$  (IRWIN, 1957; MCCLINTOCK; IRWIN, 1965), Equação 5. Assim,  $G_{Ic}$  fornece uma medida da energia crítica necessária para propagar uma trinca sob o modo I por unidade de área (AHMAD; ANSELL; SMEDLEY, 2010).

$$G_{Ic} = \frac{K_{Ic}^2}{E} (1 - \nu^2) \quad \text{Equação 5}$$

Onde  $E$  é o módulo de *Young* e  $\nu$  é o coeficiente de *Poisson*.

Em materiais dúcteis sempre existirá a zona plástica, e para materiais frágeis tais como cerâmicas e polímeros vítreos, o tamanho de zona plástica é suficientemente pequena para que a mecânica da fratura elástica linear (MFLE) possa caracterizar eficazmente o comportamento da tenacidade com a abordagem de intensidade de tensão ( $K$ ). Desta forma, para ser aplicado os conceitos da MFLE deve ser feita a validação pela Equação 6 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2014a).

$$a > 2,5 \frac{K^2}{\sigma_y^2} \quad \text{Equação 6}$$

No estado de tensão triaxial  $r_y$  é determinado pela Equação 7 (MCCLINTOCK; IRWIN, 1965).

$$r_y = \frac{K_{Ic}^2}{4\sqrt{2}\pi\sigma_y^2} \approx \frac{1}{6\pi} \frac{K^2}{\sigma_y^2} \quad \text{Equação 7}$$

A carga ou tensão permitida numa determinada amostra rapidamente alcança seu valor limite sob escoamento generalizado, enquanto que a deformação e deslocamento de abertura da trinca (COD – *crack-opening displacement*) aumenta continuamente até a fratura (HERTZBERG, 1995).

O conceito de um COD crítico perto da ponta da trinca (CTOD – *crack-tip opening displacement*) foi introduzido para prover um critério de fratura e um modo alternativo de medir a tenacidade a fratura, e também a fim de estender o fator de intensidade de tensão elástico para condições de escoamento elasto-plástico. Goodier e Field *apud* Hertzberg (1995), definiram CTOD pela Equação 8.

$$CTOD = \delta = \frac{G}{\sigma_y} \quad \text{Equação 8}$$

Onde  $G$  é a taxa de liberação de energia de deformação elástica pela ponta da trinca e  $\sigma_y$  é a tensão de escoamento.

CTOD é um parâmetro de fratura muito útil em condições de plasticidade significativa (WELLS, 1965, 1968, *apud* HERTZBERG, 1995), geralmente associado ao começo da fratura sob condições de deformação plana (ZHU; JOYCE, 2012) e também associado ao mecanismo de imobilização da trinca CTOD (KINLOCH; MAXWELL; YOUNG, 1985), que será discutido no item 2.3.3.

### 2.3 MECANISMOS DE FRATURA EM NANOCOMPÓSITOS

A tenacidade de um determinado material aumenta quando a energia requerida para a fratura também aumenta, e isto pode ser obtido por diferentes maneiras, existe uma variedade de mecanismos que explicam diferentes modos de dissipação de energia na fratura. Estes mecanismos são dependentes de diversas variáveis, como tipo, tamanho, geometria, quantidade e dispersão das partículas presentes na matriz, bem como também da forma de carregamento (CHEN et al., 2008; SHOKRIEH; GHOREISHI; ESMKHANI, 2015; SUN et al., 2009).

Os mecanismos atuantes na fratura são importantes para o desenvolvimento dos materiais e são estudados através de fractografias em conjunto com a mecânica da fratura para entender as causas das falhas e também verificar as previsões teóricas de falha com falhas reais. Dependendo do mecanismo atuante é possível avaliar a atuação das nanopartículas na matriz durante a fratura e sua influência direta ou indireta no desempenho mecânico do material. Como já discutido, a fratura ocorrerá sempre na presença de uma trinca de tamanho crítico.

A identificação do mecanismo onde uma trinca de tamanho crítico se desenvolveu não é trivial, é necessário dar sempre mais atenção a pequena zona onde a trinca se originou ao invés da vasta área associada a fratura rápida e instável. A trinca geralmente deixa uma série de marcas no caminho em que passa, indicando a direção do seu percurso (HERTZBERG, 1995).

A tenacificação pode ser influenciada por diversos fatores, podendo ainda ser uma causa intrínseca ou extrínseca. Como intrínseca é considerado o processo de cura e a densidade de ligações cruzadas resultante (SHOKRIEH; GHOREISHI; ESMKHANI, 2015). Por outro lado, qualquer heterogeneidade microestrutural, que resiste localmente à propagação das trincas, é uma fonte extrínseca da tenacificação (SHOKRIEH; GHOREISHI; ESMKHANI, 2015; WETZEL et al., 2006).

Os mecanismos de tenacificação extrínsecos são regidos por um fenômeno chamado de zona de proteção na ponta da trinca, o qual reduz a força-motriz localmente na ponta da trinca (RITCHIE, 1988). Esses mecanismos dependem da geração de zonas elásticas restringidas que envolvem a trinca, e como exemplo podem ser citados: deformação plástica, microtrincas, formação de vazios, campos de tensão residual e imobilização da trinca (*crack pinning*) (WETZEL et al., 2006).

Outro autor (JOHNSEN et al., 2007) separa os mecanismos em duas categorias, os mecanismos que atuam no plano, como imobilização da trinca e deflexão da trinca (*crack deflection*), e os processos fora do plano, como descolamento (*debonding*) e crescimento de vazio da deformação plástica (*plastic void growth*).

Muitos dos mecanismos de tenacificação citados, que são atuantes nos compósitos convencionais com micropartículas, são também responsáveis pela dissipação de energia em nanocompósitos, como formação de microvazios, deflexão e bifurcação da trinca (KHAN et al., 2011), e arrancamento (WICHMANN; SCHULTE; WAGNER, 2008). No entanto, alguns autores colocam que, dependendo do estado de dispersão, determinados mecanismos podem atuar de forma limitada na tenacificação de nanocompósitos poliméricos, devido ao tamanho das nanopartículas que chegam a ser da magnitude de moléculas simples (SUN et al., 2009), alguns mecanismos citados são deflexão da trinca (CHEN et al., 2008; GAO et al., 2013; JOHNSEN et al., 2007), e imobilização da trinca (JOHNSEN et al., 2007; WETZEL et al., 2006; ZHAO et al., 2008), cavitação de partículas de borracha com diâmetro  $< 125$  nm (BUCKNALL; KARPODINIS; ZHANG, 1994; LAZZERI; BUCKNALL, 1993, 1995) e descolamento (WETZEL et al., 2006).

### **2.3.1 Descolamento e cavitação**

Uma determinada cavidade pode ser formada devido a interação do campo de tensão entre a frente da trinca e do entorno das partículas (WETZEL et al., 2006). Com o avanço da trinca ocorre o consumo de energia na separação da interface partícula/matriz, e o estado de tensão triaxial na ponta da trinca é relaxado (HERTZBERG, 1995).

Se o tamanho da trinca é proporcional ao tamanho da interface partícula/matriz, a tensão crítica para ocorrer o descolamento irá aumentar com a diminuição do tamanho das partículas. E assim, se todas as partículas forem descoladas da matriz polimérica, mais energia será dissipada em um nanocompósito do que em compósito com partículas micrométricas, para uma mesma quantidade em volume de partículas (SUN et al., 2009). No entanto, é muito mais difícil descolar nanopartículas do que micropartículas, desta forma, a dissipação de

energia atribuída ao descolamento interfacial irá diminuir com o decréscimo do tamanho da trinca (CHEN; HUANG; ZHU, 2007).

Geralmente é aceito para nanocompósitos que o descolamento de partículas rígidas (BORTZ; MERINO; MARTIN-GULLON, 2011; CHEN et al., 2010; LEE; YEE, 2000) e a cavitação de partículas macias (LIU et al., 2008; TANG et al., 2013a) são pré-requisitos para ativação de outros mecanismos que tem maior dissipação de energia, como crescimento de vazios da deformação plástica, deformação da matriz por cisalhamento, deflexão, torção (*twisting*) e formação de ponte (EVANS; WILLIAMS; BEAUMONT, 1985; GARG; MAI, 1988; KINLOCH et al., 2003; WILLIAMS, 2010).

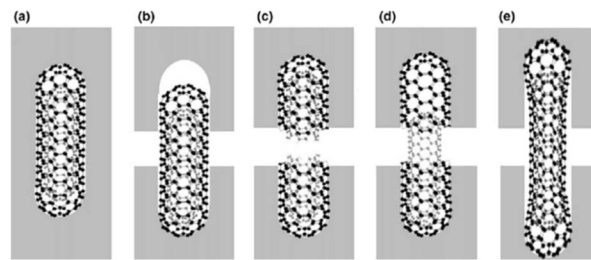
Partículas rígidas fracamente ligadas são mais facilmente descoladas e então ativarão o processo de escoamento por cisalhamento ou o crescimento de vazios da deformação plástica, gastando assim mais energia (GÓMEZ-DEL RÍO et al., 2016; LEE; YEE, 2000, 2001a). Por outro lado se estiverem fortemente ligadas, elas podem desencadear o mecanismo de imobilização, ramificação, formação de ponte ou ainda deflexão, levando assim a uma redução da força motriz na ponta da trinca, e, conseqüentemente, às superfícies de fratura mais rugosas (GÓMEZ-DEL RÍO et al., 2016).

No caso de cavitação de partículas de borracha, a formação dos vazios ativa os processos de escoamento, faz com que uma quantidade substancial de energia seja dissipada entre a zona plástica perto da ponta da trinca, e assim, aumentando a tenacidade do material (LAUKE, 2015; WETZEL et al., 2006).

O descolamento interfacial de partículas rígidas é essencial para reduzir a restrição da ponta da trinca e, assim permitir que sejam arrancados da matriz, a qual, por sua vez, deformará plasticamente através do crescimento de vazios (HSIEH et al., 2010a, 2011; JOHNSEN et al., 2007). Sendo assim uma interface mais fraca partícula/matriz, que permite o descolamento das partículas, retorna numa seqüência de mecanismos que elevam a tenacidade do material (LIU et al., 2011). Por outro lado, o descolamento de qualquer partícula na ponta da trinca pode produzir concentração de tensão, podendo esta ser suficiente para iniciar instabilidade na interface partícula/matriz, gerando mais descolamento de partículas pela frente da trinca (D'ALMEIDA, 2000).

A Figura 14 apresenta uma descrição esquemática de mecanismos que podem ocorrer na superfície de fratura de nanocompósitos poliméricos com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM).

Figura 14 – Mecanismos de fratura de NTCPM (a) estado inicial do NTC na matriz; (b) arrancamento por descolamento NTC/matriz; (c) ruptura do NTC; (d) arrancamento telescópico; (e) formação de ponte e descolamento parcial da interface.



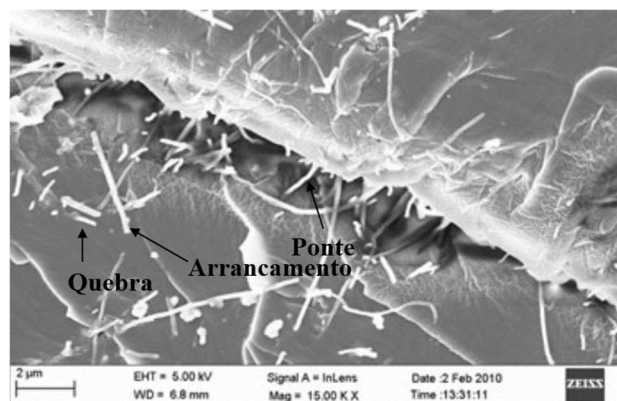
Fonte: (GOJNY et al., 2005).

### 2.3.1.1 Formação de ponte (*bridging*)

O mecanismo micromecânico de ponte através das trincas aumenta a tenacidade à fratura (GOJNY et al., 2004; HERTZBERG, 1995; RAFIEE et al., 2009), a qual ocorre através da redução da velocidade de crescimento da trinca, podendo esta ser propiciada tanto por partículas rígidas (GOJNY et al., 2004, 2005; RAFIEE et al., 2009) como por partículas macias (CARDWELL; YEE, 1998; TANG et al., 2013a). Este mecanismo pode ocorrer junto com descolamento parcial (GOJNY et al., 2005), Figura 14(e), e também preceder os mecanismos de arrancamento e quebra dos NTC (JEN; HUANG, 2013; TANG et al., 2011).

A formação das pontes somente ocorre se o caminho da trinca é perpendicular à partícula (GOJNY et al., 2005) e quando há uma forte adesão ao polímero das duas extremidades da partícula (GOJNY et al., 2005; QIN, 2015; WICHMANN; SCHULTE; WAGNER, 2008). As pontes de NTC ligam as duas faces da trinca (BORTZ; MERINO; MARTIN-GULLON, 2011; GOJNY et al., 2004; QIN, 2015), e após a fratura total da matriz, com o arrancamento e/ou quebra dos NTC, ficarão expostos os NTC que se projetam na superfície da fratura (TANG et al., 2011), Figura 15.

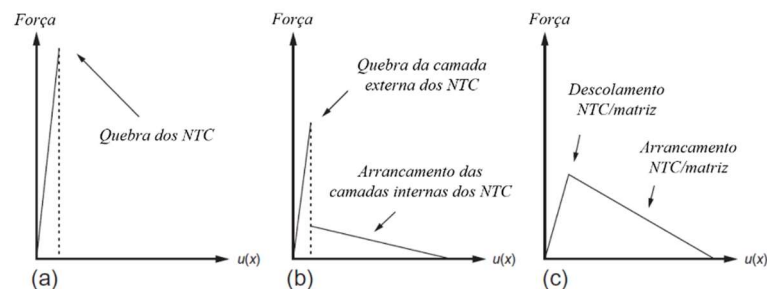
Figura 15 – Mecanismo de ponte de NTC através da trinca em superfície de fratura de matriz epóxi.



Fonte: adaptada de (HSIEH et al., 2011).

O comprimento das pontes formadas por NTC através da trinca pode ser em torno de 500 a 1000 vezes maior que o diâmetro médio destas partículas (GOJNY et al., 2004). A Figura 16 apresenta um modelo da força *versus* deslocamento dependendo do tipo de mecanismo de tenacificação que ocorre após o mecanismo de ponte do nanotubos de carbono e que serão discutidos nos tópicos a seguir.

Figura 16 – Modelo de força-deslocamento para os mecanismos subsequentes a formação de ponte de NTC a) quebra dos NTC; b) mecanismo de arrancamento telescópico; e c) mecanismo de arrancamento.



Fonte: adaptada de (SHOKRIEH; GHOREISHI; ESMKHANI, 2015).

### 2.3.1.2 Arrancamento (pull out) e fratura

Após o descolamento e formação de ponte, pode ocorrer o arrancamento parcial do NTC da matriz. Assim, quando há forte adesão das partículas a matriz e como estas partículas são longas e não estão necessariamente retas na matriz, elas são mais facilmente fraturadas do que arrancadas completamente. Desta forma, o comprimento dos NTC arrancados, projetados para fora da matriz, é muito menor do que o comprimento inicial das partículas usadas no nanocompósitos (HSIEH et al., 2011). A fratura também ocorre preferencialmente quando a forte adesão entre partícula/matriz é combinada com uma deformação local rápida e extensa (GOJNY et al., 2005).

A diferença entre os mecanismos de fratura e arrancamento pode ser verificada pela análise da superfície de fratura com aumentos iguais. Superfícies com comprimento de NTC exposto maior é atrelada ao mecanismo de arrancamento das partículas, Figura 14(b), e superfícies com comprimentos menores expostos é atribuído ao mecanismo de quebra dos NTC (JEN; HUANG, 2013), Figura 14(c).

Em todos os mecanismos que fazem parte do processo de arrancamento ocorre gasto de energia, desde o descolamento e o atrito entre nanotubo/polímero até a última etapa de arrancamento ou quebra (HSIEH et al., 2011; OPELT et al., 2015). Sendo que o mecanismo de quebra dos NTC requer maior gasto de energia do que o arrancamento dos NTC da matriz (SHOKRIEH; GHOREISHI; ESMKHANI, 2015; WAGNER; AJAYAN; SCHULTE, 2013), conforme gráfico esquemático apresentado na Figura 16(a) e (c).

Wagner, Ajayan e Schulte (2013) propuseram uma adaptação ao modelo de Cottrell–Kelly–Tyson (CKT) para avaliação do comprimento crítico de nanotubos ( $l_c$ ), Equação 9, onde os nanotubos, menores que o comprimento crítico, vão preferencialmente ser arrancados e, se forem maiores que  $l_c$ , irão quebrar.

$$l_c = \frac{D_{nt}\sigma_{nt}}{2\tau_{nt}} \left(1 - \frac{d_{nt}^2}{D_{nt}^2}\right) \quad \text{Equação 9}$$

Onde  $D_{nt}$  e  $d_{nt}$  são, respectivamente, o diâmetro externo e interno dos nanotubos,  $\sigma_{nt}$  é a tensão de ruptura e  $\tau_{nt}$  é a tensão de cisalhamento na interface nanotubo e matriz.

### 2.3.1.3 Arrancamento telescópico (*telescopic pull-out*)

O mecanismo de arrancamento telescópico, também conhecido por *sword-in-sheath* (HSIEH et al., 2011), é observado quando a camada mais externa do NTCPM está diretamente em contato com a matriz e fortemente aderido a ela (GOJNY et al., 2004; SHOKRIEH; GHOREISHI; ESMKHANI, 2015), e então, quando a tensão aplicada ao NTC é maior que a sua resistência (BLANCO et al., 2009), ocorre a fratura da camada externa e a camada interna irá se projetar para fora (HSIEH et al., 2011). A Figura 14(d) apresenta esquematicamente este tipo de mecanismo.

A camada fraturada poderá ficar incorporada no polímero ou ocorrer o descolamento do polímero desta casca. Este último indica que o mecanismo de crescimento de vazios da deformação plástica também ocorreu e a casca da camada externa do NTCPM deverá ser observada dentro do vazio (HSIEH et al., 2011).

O consumo de energia que ocorre com o mecanismo de arrancamento telescópico de NTC (Figura 16(b)) é menor do que com o mecanismo de arrancamento (Figura 16(c)). Segundo avaliação de Yu, Yakobson e Ruoff (2000), a tensão de cisalhamento interfacial entre o NTC interno e externo é entre 0,08 e 0,3 MPa. Essa tensão é ao menos duas ordens de grandeza menor do que o valor entre NTC-polímero (COLEMAN et al., 2006)

### 2.3.2 Deformação plástica da matriz

Mecanismos que promovem a deformação plástica na matriz, como crescimento de vazios da deformação plástica e escoamento por cisalhamento local, dissipam energia na fratura e, desta forma, contribuem para o aumento da energia de fratura, tenacificando o material (GAO et al., 2013).

### 2.3.2.1 Crescimento de vazios da deformação plástica (*plastic void growth*)

A formação de vazios pequenos entre a partícula e a matriz são atribuídos a deformação plástica da matriz, e o mecanismo é normalmente nomeado de vazios da deformação plástica (GAO et al., 2013; HSIEH et al., 2010a, 2011; LAUKE, 2015). Este mecanismo somente ocorre a baixas taxas de deformação e sob o estado plano de deformação (GAO et al., 2013).

A ocorrência do mecanismo de vazio de deformação plástica depende apenas que ocorra a cavitação ou descolamento das partículas da matriz (HSIEH et al., 2010a, 2010b; JOHNSEN et al., 2007; LAUKE, 2015; LIANG; PEARSON, 2009; ZAMANIAN et al., 2013). Vários autores já verificaram este mecanismo com diferentes partículas em matriz epóxi, como com borracha (LAZZERI; BUCKNALL, 1993), NTC (HSIEH et al., 2011; LAUKE, 2015), sílica (DITTANET; PEARSON, 2012; GAO et al., 2013; HSIEH et al., 2010a; LIU et al., 2011), etc. No entanto, segundo Hsieh (2011), o crescimento de vazios da deformação plástica ao redor dos NTC gerou pouca influência no aumento da tenacidade.

### 2.3.2.2 Escoamento por cisalhamento/bandas de cisalhamento

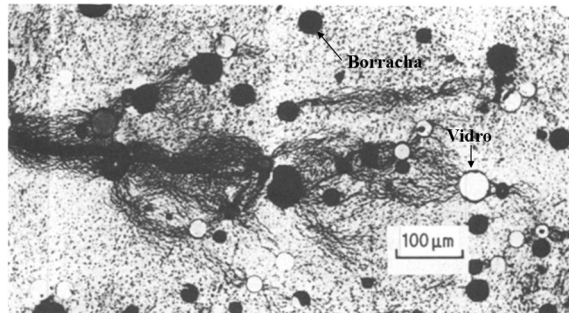
Um importante mecanismo de tenacificação de polímeros e compósitos é escoamento por cisalhamento (*shear yielding*), este tem sido reportado a vários anos por atuar em termofixos, como no epóxi (LEE; YEE, 2001b, 2001c; LIU et al., 2011; OPELT et al., 2015; OPELT; COELHO, 2016; DITTANET; PEARSON, 2012).

A banda de cisalhamento é um resultado de deformação plástica não homogênea quando toda a deformação plástica de cisalhamento é concentrada em regiões estreitas enquanto o restante do material permanece no domínio elástico (SHOKRIEH; GHOREISHI; ESMKHANI, 2015). Assim, linhas de deformação em ângulo de 45° em relação a direção de propagação da trinca caracterizam a ocorrência de bandas de cisalhamento como mecanismo de tenacificação (CHEN et al., 2008).

A condição de estado plano de deformação na ponta da trinca também pode desencadear o escoamento por cisalhamento do polímero entre as partículas (KINLOCH; WILLIAMS, 1980). Este mecanismo também pode resultar da formação de vazios, cavidades e efeito de descolamento de partículas na zona de processo na ponta da trinca (WETZEL et al., 2006). Se determinadas nanopartículas gerarem no epóxi regiões de densidade de ligações cruzadas baixas, aumentará a mobilidade ou ductilidade da matriz, e, conseqüentemente, estas partículas podem ser responsáveis por iniciar bandas de cisalhamento (AKBARI; BAGHERI, 2007; THOMPSON et al., 2009).

Kinloch, Maxwell e Young (1985) verificaram em seu trabalho que as partículas de borracha foram os principais pontos de iniciação das bandas de cisalhamento, e que partículas rígidas, como esferas de vidro, induziram a deformações de cisalhamento adicionais (KINLOCH; MAXWELL; YOUNG, 1985). Um exemplo da formação do mecanismo de bandas de cisalhamento devido à presença destas partículas é apresentado na Figura 17.

Figura 17 - Propagação da trinca em compósito epóxi híbrido com mecanismo de bandas de cisalhamento.



Fonte: adaptada de (KINLOCH; MAXWELL; YOUNG, 1985).

As linhas pretas visualizadas na Figura 17 conectam as partículas de borracha e tendem a estar num ângulo de aproximadamente  $45^\circ$  em relação à tensão máxima de tração principal, a qual é perpendicular a direção da trinca. Estas linhas indicam a presença do mecanismo de bandas de cisalhamento.

Em nanocompósitos epóxi com copolímero em bloco as bandas de cisalhamento podem ser formadas pela nanocavitação de domínios de copolímero (LIU et al., 2008). E partículas rígidas ainda podem induzir o escoamento por cisalhamento em epóxi através da mudança no estado de tensão, alterando do estado plano de deformação para o estado plano de tensão (GAO et al., 2013; WETZEL et al., 2006).

### 2.3.2.3 Atenuação da ponta da trinca (*crack tip blunting*)

O fenômeno de atenuação da ponta da trinca, para resinas epóxi, pode ocorrer em associação com escoamento por cisalhamento localizado na ponta da trinca (KINLOCH; WILLIAMS, 1980; LIU et al., 2008). Outro indicativo que facilita a ocorrência daquele mecanismo é o aumento da ductilidade e uma queda na tensão de escoamento em relação a matriz (LIU et al., 2008).

O fator de intensidade de tensão crítico  $K_{Ic}$  para iniciar uma trinca atenuada (*blunt crack*) é considerado mais elevado do que para iniciar uma trinca afiada (*sharp crack*). A razão entre esses dois fatores de intensidade de tensão é proporcional a razão entre o raio da ponta das trincas; razão a qual aumenta quando ocorre o fenômeno de atenuação da ponta da

trinca; e ainda, o raio da ponta da trinca é similar ao CTOD (KINLOCH; YOUNG, 1983), Equação 8.

Wetzel et al. (2006) verificaram que, considerando que a trinca inicial nos materiais é aguda, o efeito aproximado de atenuação em nanocompósitos pode ser calculado pela razão entre a tenacidade a fratura dos nanocompósitos com o epóxi puro,  $K_{Ic}/K_{Ic,m}$ , e deve corresponder ao CTOD do material. Este fenômeno de atenuação da ponta da trinca foi verificado através do CTOD para amostras de nanocompósito  $Al_2O_3$ /epóxi, e indicou que ocorreu o processo de deformação plástica no epóxi; para amostras contendo de 1 a 10 vol.% de partículas, maior quantidade de partículas resulta em maior CTOD (WETZEL et al., 2006). Na ausência de fenômenos de atenuação, CTOD representa um critério para crescimento da trinca e governa a continuação da propagação da trinca em resinas epóxi (KINLOCH; YOUNG, 1983).

### 2.3.3 Imobilização da trinca (*crack pinning*)

A teoria de imobilização da trinca foi proposta inicialmente por Lange (1970), e depois, outros dois trabalhos, publicados na mesma década, também contribuíram para a teoria deste mecanismo (EVANS, 1972; GREEN; NICHOLSON; EMBURY, 1979). Os autores colocam que aumento na tenacidade ocorre pela interação da frente de propagação de trinca com obstáculos impenetráveis em compósitos frágeis.

Num compósito as partículas são como obstáculos à frente da propagação da trinca e podem imobilizar a propagação da mesma (KINLOCH; MAXWELL; YOUNG, 1985). Além disso, trincas secundárias e novas superfícies de fratura podem ser geradas (LANGE, 1970; WETZEL et al., 2006). Para prosseguir a fratura, a frente de propagação da trinca se dobra e, assim, aumenta a energia necessária para propagar (GÓMEZ-DEL RÍO et al., 2016).

Kinloch, Maxwell e Young (1985) colocam que a ocorrência do mecanismo de imobilização da trinca pode ser relacionada ao valor calculado para o deslocamento de abertura da trinca crítico (CTOD - *crack-tip opening displacement*), Equação 8, e confrontado com o tamanho das partículas, a imobilização ocorrerá quando as partículas forem maiores que o CTOD.

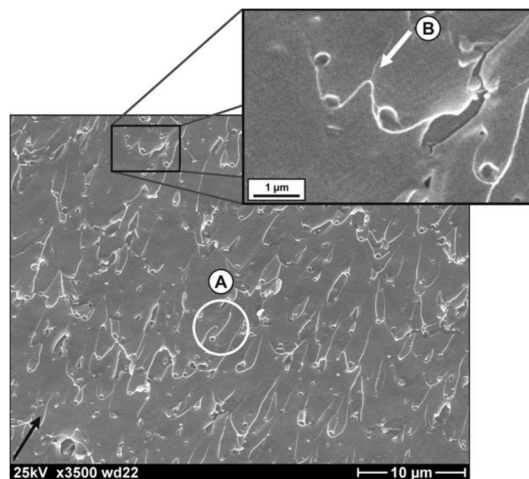
Sendo  $G$  a taxa de liberação de energia de deformação elástica pela ponta da trinca e  $\sigma_y$  a tensão de escoamento. Se o CTOD é maior que o tamanho das partículas, a frente da trinca não interagirá com as mesmas e o material se comportará como contínuo e homogêneo (GÓMEZ-DEL RÍO et al., 2016). Por outro lado, em nanocompósitos o tamanho das partículas pode ser muito pequeno para parar uma frente de trinca, fato que também dificulta a

identificação deste mecanismo por fractografia e, conseqüentemente, avaliar a influência deste mecanismo microscópico na tenacidade a fratura de nanocompósitos de sólidos frágeis exige cuidado (JOHNSEN et al., 2007; WETZEL et al., 2006).

Em nanocompósitos, as nanopartículas estando na estrutura da matriz na forma intercalada ou aglomerada podem parar a propagação da direção original da trinca, e assim ocorrer o mecanismo de imobilização da trinca (CHAEICHIAN; WOOD-ADAMS; HOA, 2015; SUN et al., 2009). Nanocompósitos de argilas intercaladas necessitam de maior energia para propagar a trinca do que nanocompósitos com estrutura esfoliada (MIYAGAWA; DRZAL, 2004). Se o tamanho do aglomerado na ponta da trinca for maior que o tamanho da zona plástica,  $r_y$ , a abertura da trinca pode ser evitada nesse local (SUN et al., 2009). Outra possibilidade de ocorrência deste mecanismo em nanocompósitos é se a trinca diminuir sua velocidade de propagação ao encontrar uma região com crescimento de vazios na deformação plástica ao redor das nanopartículas (GAO et al., 2012).

Na superfície de fratura a ocorrência do mecanismo de imobilização da trinca pode ser identificado pela presença de linhas curvas. Desta forma, a frente de propagação da trinca é forçada a se curvar como uma maneira de superar o obstáculo, sendo que a propagação ocorre no mesmo plano da trinca inicial, diferentemente do mecanismo de deflexão. Na sequência, dependendo da energia requerida, a trinca pode arrancar ou contornar o obstáculo (ARGON; COHEN; MOWER, 1994; JOHNSEN et al., 2007; OPELT; COELHO, 2016; WETZEL et al., 2006). Wetz et al. (2006) verificaram a ocorrência do mecanismo de imobilização da trinca através de microscopia eletrônica em nanocompósitos epóxi com partículas de  $Al_2O_3$  de 50 nm e com partículas de  $TiO_2$  de 300 nm, Figura 18.

Figura 18 – Nanocompósitos  $TiO_2$ /epóxi. (A) Imobilização da trinca, a seta preta na figura indica a direção da propagação da fratura; (B) Curvatura da frente da trinca.

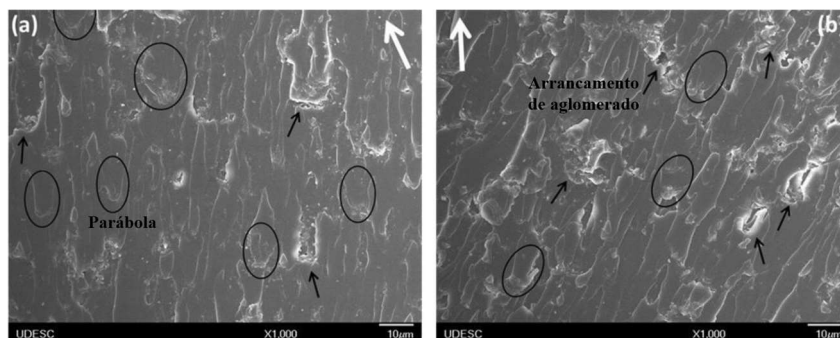


Fonte: (WETZEL et al., 2006).

O ponto A da Figura 18 indica uma característica do mecanismo de imobilização da trinca onde a frente de propagação da trinca contorna a partícula, sem necessariamente arrancá-la. Assim, as fissuras secundárias que se unem após passar por obstáculos formam uma nova superfície de fratura em diferente altura, sendo este no formato de uma “cauda” atrás da partícula (QIN, 2015; WETZEL et al., 2006).

Outra forma que também corrobora para a verificação do mecanismo de imobilização da trinca é a formação de “parábolas”. As parábolas se desenvolvem quando os obstáculos se situam à frente e no mesmo plano que a frente da trinca principal (GREENHALGH, 2009). No ponto B da Figura 18 é ilustrado a formação de parábola. Neste ponto pode ser verificado a curvatura da frente da trinca entre as partículas, e assim, a frente de propagação da trinca pode retirar o obstáculo e deixar esta característica de parábola na superfície de fratura (ARGON; COHEN; MOWER, 1994; OPELT; COELHO, 2016; WETZEL et al., 2006). Opelt e Coelho (2016), os quais estudaram nanocompósitos epóxi com partículas de montmorilonita, também identificaram o mecanismo de imobilização da trinca pela formação de parábolas, Figura 19.

Figura 19 – Superfície de fratura de nanocompósitos epóxi com (a) 0,5 vol.% montmorilonita e (b) 1,5 vol.% montmorilonita. A seta branca mostra a direção da propagação de fissuras.



Fonte: (OPELT; COELHO, 2016).

### 2.3.4 Deflexão da trinca

A teoria da deflexão da trinca desempenha um papel importante para a tenacificação (WETZEL et al., 2006). Energia é absorvida em matrizes frágeis quando partículas rígidas imobilizam temporariamente o avanço da frente da trinca e atenuam desta forma a sua taxa de propagação (EVANS, 1972; LANGE, 1970). No entanto, este mecanismo também pode ocorrer se a frente da trinca encontra um campo residual de tensões na matriz polimérica, mesmo sem a adição de partículas (HERTZBERG, 1995; ROBERTSON; MINDROIU, 1987).

A frente de propagação da trinca pode perder coerência e deslocar-se em direções diferentes. O resultado é uma propagação não planar da trinca (QIN, 2015; QUARESIMIN; SALVIATO; ZAPPALORTO, 2015) ou a bifurcação, onde uma única trinca que se divide em um par de trincas, sendo que cada uma em um plano diferente, mas quase paralelo (ROBERTSON; MINDROIU, 1987).

De acordo com a teoria inicial (FABER; EVANS, 1983a, 1983b), a trinca pode ser defletida quando encontra um obstáculo e então pode alterar o estado de tensão do modo I, tensão de tração pura, para modo I/II, tração e cisalhamento no plano, o que causa a inclinação da trinca; ou então pode ocorrer a mudança do modo para I/III, tração e cisalhamento fora do plano, forçando a trinca a se torcer. Este fato pode ocorrer continuamente na fratura se a trinca propagar num plano tridimensional. E assim, muito mais energia é requerida para a propagação da trinca no modo misto do que somente no modo I de tensão (FABER; EVANS, 1983a, 1983b), o que também resulta em maior resistência à fratura do material. No entanto, segundo Meng, Araby e Ma (2015) nem a microscopia eletrônica de varredura do corpo de prova fraturado nem a análise detalhada da fractografia demonstraram apoiar esta afirmação, de que a propagação das trincas em condições de modo misto exige uma força motriz maior do que no modo I (tensão de tração pura).

Um caminho mais tortuoso para trinca irá requerer mais energia para a propagação do que se a trinca passasse através da partícula e, conseqüentemente a tenacidade a fratura em materiais será diferente devido alterações na extensão do caminho percorrido pela trinca na fratura (GREENHALGH, 2009; HERTZBERG, 1995; JOHNSEN et al., 2007). Quanto menor o espaço entre as partículas e, assim, maior o número de partículas, maior a tenacificação devido a deflexão da trinca (WETZEL et al., 2006). No entanto, da mesma forma como para o mecanismo de imobilização da trinca, a deflexão efetiva somente é possível quando o tamanho da heterogeneidade é pelo menos similar ao CTOD (QIN, 2015).

A rugosidade da superfície de fratura é frequentemente relacionado ao mecanismo de deflexão da trinca e uma forma de avaliar a rugosidade da amostra é através da rugosidade média da superfície de fratura ( $R_a$ ) (JOHNSEN et al., 2007; KHAN et al., 2011; OPELT et al., 2015; WETZEL et al., 2006).

Alguns trabalhos colocam que o mecanismo de deflexão da trinca leva a criação de superfície de fratura maior, mais irregular e conseqüentemente mais rugosa, a qual absorverá mais energia na fratura (AFZAL et al., 2012; AHMAD; ANSELL; SMEDLEY, 2010; BORTZ; MERINO; MARTIN-GULLON, 2011; DORIGATO; PEGORETTI; QUARESIMIN, 2011; GAO et al., 2013; KHAN et al., 2011; TANG et al., 2013a; WETZEL

et al., 2006; ZAMAN et al., 2012), e indica que o caminho da trinca foi dificultada pela presença das nanopartículas (ZHOU et al., 2008). No entanto, Lawn (1993) coloca que se a rugosidade for proveniente das ramificações das trincas, estas não são efetivas no retardamento da propagação da trinca, desta forma não contribuem eficazmente para a tenacificação. E ainda, sistemas com grandes aglomerados de plateletes resulta numa superfície de fratura com extensa rugosidade, no entanto estes são pouco efetivos na tenacificação (LEE; WANG; TSAI, 2016; ZANG et al., 2015).

O mecanismo de deflexão também apresenta elementos característicos específicos e facilmente identificados através de microscopia eletrônica de varredura, como bifurcação da trinca com formação de escarpas (*scarps*) ou também descolamento de banda estreita/fita (*ribbon*) (GREENHALGH, 2009). Além destes, também pode ocorrer o arrancamento de partículas/polímero (*wrench off*) (OPELT; COELHO, 2016), delaminação de plateletes (CHANDRASEKARAN et al., 2014) e a ramificação das trincas (AHMAD; ANSELL; SMEDLEY, 2010; CHANDRASEKARAN et al., 2014).

#### 2.3.4.1 Rugosidade

O efeito da rugosidade no aumento da tenacidade do material pode ser avaliado pela relação entre a rugosidade superficial da fratura e o incremento da energia de fratura ( $\psi$ ) devido as partículas obtido pela Equação 10 (HUANG; KINLOCH, 1992).

$$\psi = G_{Ic-compósito} - G_{Ic-matriz} \quad \text{Equação 10}$$

Se a relação entre a rugosidade e o incremento da energia de fratura ( $\psi$ ) for linear, o aumento da tenacidade é devido ao aumento da área da superfície de fratura (ARAKAWA; TAKAHASHI, 1991). E assim, o mecanismo de deflexão da trinca é atrelado ao aumento da superfície de fratura de nanocompósitos em relação a superfície de fratura do epóxi puro, o qual não apresenta este mecanismo (BORTZ; MERINO; MARTIN-GULLON, 2011; JOHNSEN et al., 2007; RAFIEE et al., 2009; SHOKRIEH; GHOREISHI; ESMKHANI, 2015; WETZEL et al., 2006).

Wetzel et al. (2006) mediram a rugosidade da superfície de fratura ( $R_a$ ) por microscopia de força atômica e verificaram correlação com a taxa de liberação de energia de deformação elástica pela ponta da trinca sob modo I de abertura de trinca ( $G_{Ic}$ ) e quantidade de  $Al_2O_3$ . No entanto, concluem que esta relação apenas aponta que mecanismo de deflexão contribuiu na tenacificação do nanocompósito, não sendo necessariamente o mecanismo principal.

Khan et al. (2011) avaliaram a relação entre a rugosidade e tenacidade em sistemas com a adição de 1 a 5 % (m/m) de nanoargila em matriz epóxi; avaliaram a rugosidade  $R_a$  com perfilômetro óptico em duas regiões na superfície de fratura, uma perto da pré-trinca e outra afastada da pré-trinca, sem detalhes da distância em relação a pré-trinca. Estes autores verificaram que a região mais afastada da pré-trinca é menos rugosa que a região próxima a pré-trinca, e atribuíram essa diminuição da rugosidade da região afastada à rápida propagação da trinca neste local, o que diminui a deformação plástica; com a adição de maior quantidade de partículas, a rugosidade nas duas regiões e  $K_{Ic}$  aumentaram proporcionalmente (KHAN et al., 2011).

Shtein et al. (2013) avaliaram a rugosidade de nanocompósitos epóxi com NTC com microscópio de varredura de luz branca de interferência (*scanning white light interference microscope*) em seis áreas aleatórias na amostra, sem especificar a área avaliada; obtiveram valor de rugosidade superficial de 0,06  $\mu\text{m}$  para a matriz epóxi pura e 0,52  $\mu\text{m}$  para a composição de nanocompósito com 0,1 vol.% de NTC. Os autores verificaram relação direta entre o aumento da rugosidade e da tenacidade a fratura e ainda, atribuíram a tenacificação ao mecanismo de bifurcação das trincas e colocaram que elevado valor de rugosidade da superfície de fratura é um bom indicador de NTC dispersos (SHTEIN et al., 2013).

A variação de rugosidade deve ser analisada com cuidado, conforme trabalho apresentado por Gao et al. (2013), o aumento da rugosidade também pode ser atrelado ao mecanismo de crescimentos de vazios na deformação plástica, o qual é decorrente do descolamento das partículas. Outros autores colocam que uma superfície mais rugosa indica uma boa adesão interfacial entre partículas e matriz (DORIGATO; PEGORETTI; QUARESIMIN, 2011; MIYAGAWA; DRZAL, 2004; NAEBE et al., 2014; THEODORE et al., 2011). E ainda, muitos trabalhos publicados apenas fizeram uma avaliação qualitativa através de microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura (BORTZ; MERINO; MARTIN-GULLON, 2011; CHANDRASEKARAN et al., 2014; DORIGATO; PEGORETTI; QUARESIMIN, 2011; LEE; WANG; TSAI, 2016; RAFIEE et al., 2009; SHOKRIEH et al., 2014), entre outros trabalhos. Desta forma, a forma de avaliação da rugosidade da superfície de fratura e sua relação com mecanismos específicos deve ser tratado com cautela, a qual pode levar a diferentes resultados e interpretações.

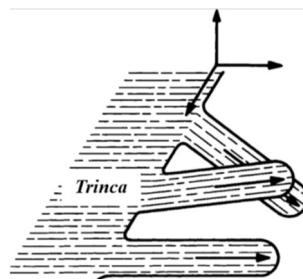
#### 2.3.4.2 Bifurcação das trincas

A bifurcação da trinca é um dos mecanismos mais importantes na fratura da matriz, é o processo pelo qual múltiplas fraturas se iniciam ao longo da frente da trinca, e começam a

se propagar em vários planos ligeiramente diferentes e depois convergem para um plano deixando uma extensa deformação (rugosidade) na superfície de fratura (HULL, 1999; ROBERTSON; MINDROIU, 1987).

A trinca durante a propagação na fratura pode encontrar campos de tensão local que podem influenciar a direção da frente da trinca. Se os campos não forem homogêneos, a trinca pode perder coerência e se deslocar em diferentes direções, Figura 20. Como consequência pode ocorrer a bifurcação da trinca, ou seja, uma única trinca se dividirá e cada uma continuará sua propagação em um plano diferente, mas quase paralelo (ROBERTSON; MINDROIU, 1987).

Figura 20 – Esquema de bifurcação da trinca com propagação em diferentes planos.



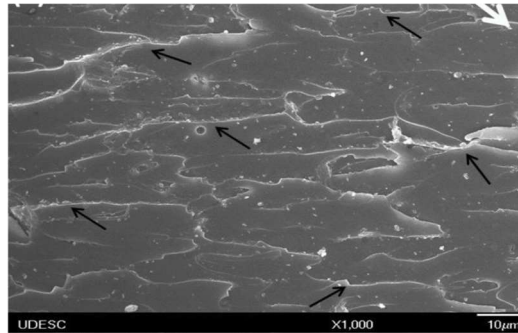
Fonte: adaptada de (ROBERTSON; MINDROIU, 1987).

A bifurcação pode decorrer devido a presença de partículas ou também devido a tensões residuais em polímeros puros (ROBERTSON; MINDROIU, 1987). No entanto, a perda de coerência da frente de propagação da trinca ocorre especialmente devido a uma mudança abrupta no módulo de elasticidade no material, como quando a trinca encontra partículas dispersas de módulo mais alto do que o material de entorno (KINLOCH; MAXWELL; YOUNG, 1985).

#### 2.3.4.3 Formação de escarpas

Uma vez que as trincas estão em planos ligeiramente diferentes, no limite entre os planos pode ser formado um passo afilado, o qual é chamado de escarpa (*scarp*), e que se propaga aproximadamente paralelamente à direção dos planos e é um elemento característico do mecanismo de deflexão da trinca (GREENHALGH, 2009), indicadas pelas setas pretas na Figura 21. No entanto, se a direção da tensão principal muda à medida que a fratura ocorre, a orientação da escarpa pode mudar (ROBERTSON; MINDROIU, 1987).

Figura 21 – Formação de escarpas (setas pretas) em nanocompósito epóxi com 0,5 vol.% de montmorilonita. A seta branca indica a direção de propagação da trinca.



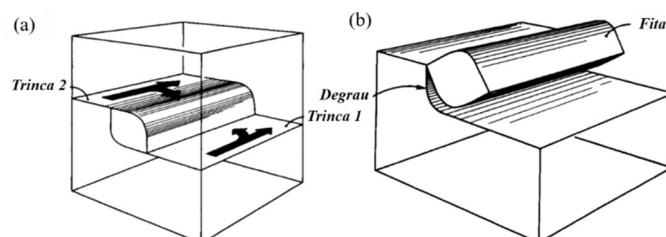
Fonte: adaptada de (OPELT; COELHO, 2016).

#### 2.3.4.4 Formação de fitas

Aspectos semelhantes a formação de fitas (*ribbons*) foram relatados por Chandrasekaran et al. (2014) para o nanocompósito NPG/epóxi. Estes autores as denominaram como imobilização da trinca/bifurcação com formação de pequena banda de deformação e associaram ao mecanismo de imobilização da trinca (CHANDRASEKARAN et al., 2014). No entanto, como previamente relatado na literatura, a formação de fitas está relacionada com a propagação de trincas em planos ligeiramente diferentes, indicando assim um mecanismo de deflexão de trincas (ROBERTSON; MINDROIU, 1987).

De acordo com Greenhalgh (2009), as fitas são formadas quando as trincas que se propagam em planos ligeiramente diferentes sobrepõem-se, antes de coalescer para formar a escarpa. Isto pode ser causado devido a uma pequena tendência das trincas para se juntar após a região heterogênea que originou a bifurcação. O aspecto resultante é um degrau, devido à coalescência das trincas que se propagam em planos diferentes (Figura 22(a)) e, antes de formar a escarpa, um pequeno cordão de deformação (fita), devido à sobreposição dos planos da trinca, é parcialmente ou totalmente quebrado/destacado da superfície (Figura 22(b)) (ROBERTSON; MINDROIU, 1987).

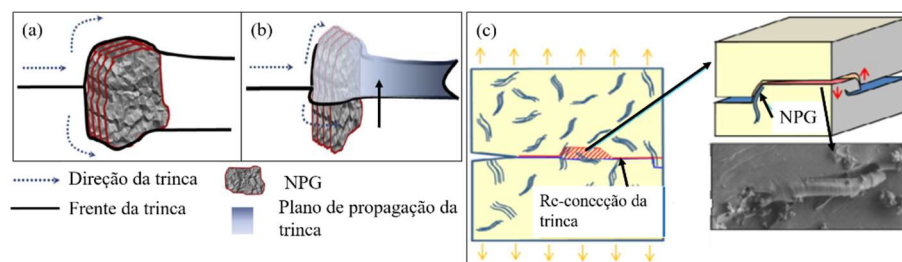
Figura 22 – Esquema de bifurcação da trinca com formação de fita (a) interação das trincas paralelas e sobrepostas; e (b) degrau e descolamento da fita.



Fonte: adaptada de (ROBERTSON; MINDROIU, 1987).

De acordo Chandrasekaran et al. (2014) em nanocompósitos de epóxi/plateletes de grafeno, oxidados ou não, a trinca principal após encontrar os plateletes e então bifurcar, continua sua propagação rente aos NPG e se reconecta após eles, conforme esquema proposto na Figura 23. Segundo Hertzberg (1995) geralmente neste ponto de reconecção um novo plano da fratura é formado e irá avançar depois da falha da partícula.

Figura 23 – Mecanismo de deflexão da trinca/bifurcação com formação de fita para nanocompósitos NPG/epóxi. (a) a trinca encontra um nanoplatelete perpendicular a sua propagação, ocorre imobilização parcial e bifurcação da trinca; (b) a propagação de cada trinca continua após o obstáculo em diferentes planos; (c) reconecção da trinca bifurcada, deixando formada para trás uma banda pequena de deformação por cisalhamento, fita.



Fonte: adaptada de (CHANDRASEKARAN et al., 2014).

A trinca bifurcará quando encontrar um aglomerado de plateletes orientados perpendicularmente a sua direção de propagação e, em sequência circulará este obstáculo (Figura 23(a)). A propagação da trinca seguirá em outro plano, em profundidade diferente da inicial, mas com padrão de fluxo paralelo ao inicial, Figura 23(b). Durante a propagação das trincas bifurcadas, ocorrem a formação de uma banda estreita com diferente altura de plano, podendo ser decorrente de falha por cisalhamento, a configuração das marcas de fluxo da área da banda de deformação estreita é perpendicular as do padrão de fluxo da trinca, Figura 23(c). Esta direção indica que a trinca cresceu da borda da banda de deformação para interior desta (CHANDRASEKARAN et al., 2014).

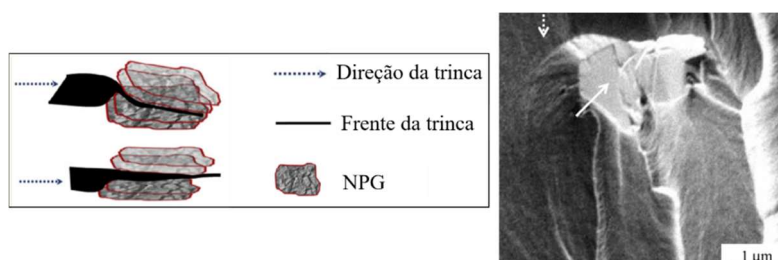
#### 2.3.4.5 Arrancamento de aglomerados (*wrench off*)

Segundo Opelt e Coelho (2016) os aglomerados são arrancados (*wrench off*) devido a uma falha coesiva da interfase de aglomerado/matriz, Figura 19. Este elemento característico do mecanismo de deflexão da trinca é diferente do que ocorre no mecanismo de descolamento (*debonding*), onde ocorre uma falha de adesão entre a nanopartícula e a matriz polimérica levando a microcavidades sem fraturação da matriz.

### 2.3.4.6 Delaminação de plateletes

O mecanismo de deflexão de trinca também é relacionado a delaminação de NPG, onde na propagação a trinca passará através dos plateletes, separando-os (CHANDRASEKARAN et al., 2014), Figura 24.

Figura 24 – Esquema de propagação de trinca por mecanismo de deflexão de trincas + separação entre as camadas de nanocompósitos NPG/epóxi. A seta branca pontilhada indica a direção de propagação da trinca e a seta branca contínua indica a superfície delaminada do nanoplatelete de grafeno.



Fonte: adaptada de (CHANDRASEKARAN et al., 2014).

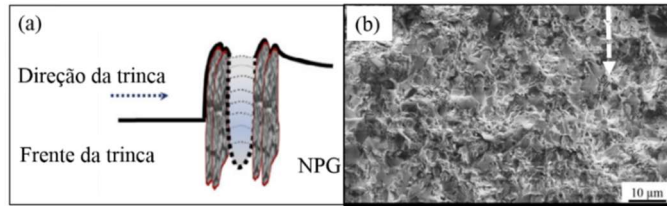
No caso de NPG em que a força entre as folhas é uma força de van der Waals (GONG et al., 2012), e dependendo da orientação entre a nanopartícula e a frente de propagação a trinca, a separação das folhas de grafeno será o caminho mais fácil e de menor gasto de energia para a trinca. Além disso, as trincas defletidas propagam em planos diferentes da trinca principal o que resulta na ramificação da trinca e a formação de superfície de fratura com elevada rugosidade (CHANDRASEKARAN et al., 2014).

### 2.3.4.7 Ramificação das trincas (branching)

As trincas ramificadas, que correm devido a deflexão da trinca, são responsáveis por formar uma superfície de fratura tridimensional, com elevada rugosidade, superfície com diversas pequenas ondulações (*dimple type fracture surface*) (AHMAD; ANSELL; SMEDLEY, 2010; CHANDRASEKARAN et al., 2014), Figura 25. Esta superfície característica fica evidenciada em nanocompósitos com concentração maior que 1,0 %(m/m) de NPG (CHANDRASEKARAN et al., 2014). No entanto, ter cuidado ao correlacionar o aumento da deformação plástica/rugosidade na superfície somente ao mecanismo de deflexão de trincas em nanocompósitos, pois pode ser decorrente de outro mecanismo, como bandas de cisalhamento (CHEN et al., 2008; LE et al., 2010; TANG et al., 2013b).

Normalmente as ramificações das trincas ocorrem em regiões um pouco afastadas do início da fratura (GAO et al., 2012), correspondendo a zona de propagação de trinca com elevada velocidade (CANTWELL et al., 1990).

Figura 25 – Ramificação das trincas. (a) Caminho da trinca ramificada entre NPG; (b) Superfície de fratura de nanocompósito 2,0 %(m/m) NPG/epóxi. A seta indica a direção da propagação da fratura.



Fonte: adaptada de (CHANDRASEKARAN et al., 2014).

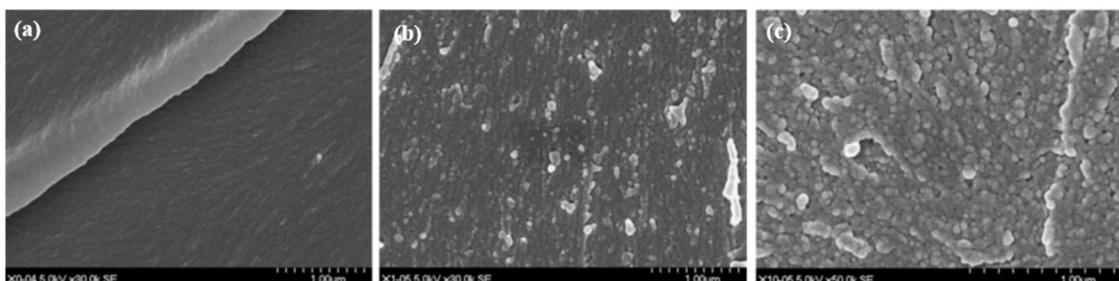
### 2.3.5 Polímero imobilizado

O aumento da tenacidade devido à supressão do movimento das cadeias poliméricas na superfície das nanopartículas pode ser verificado através de aumentos da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) (BUGNICOURT et al., 2007; JOHNSEN et al., 2007) e também através do alargamento do pico da tangente de perda ( $\tan \delta$ ) (BUGNICOURT et al., 2007).

Conforme verificado por Zhang et al. (2006) em um estudo em nanocompósitos epóxi/sílica, a limitação do movimento das cadeias da matriz polimérica pode ocorrer na região perto das partículas, interfase, onde uma camada de polímero pode estar imobilizada ao redor da partícula, como uma casca aderida a partícula (núcleo). E assim, sob alta concentração de tensão irá ocorrer o descolamento deste bloco, partícula+casca, que irá dissipar energia na fratura e contribuir para o aumento da tenacidade a fratura.

Na Figura 26 estão representadas as microscopia da superfície de fratura de amostras fraturadas através do ensaio de flexão em três pontos do epóxi puro e da morfologia resultante do descolamento do bloco partícula+casca em sistemas nanocompósitos epóxi/sílica com 1 e 10 vol.% de nanopartícula.

Figura 26 – MEV da fratura de amostras de flexão em três pontos de (a) epóxi puro, (b) nanocompósito epóxi/1 vol.% de nanossílica; e (c) nanocompósito epóxi/10 vol.% nanossílica.



Fonte: adaptada de (ZHANG et al., 2006).

Conforme já mencionado anteriormente, ao aumentar a quantidade de nanopartículas, a distância interpartículas será reduzida, e uma vez que esta distância atinja o valor crítico e o sistema esteja percolado (PUTZ et al., 2008), o comportamento da fratura será controlado por

essa estrutura partícula-casca (Figura 26 – MEV da fratura de amostras de flexão em três pontos de (a) epóxi puro, (b) nanocompósito epóxi/1 vol.% de nanossílica; e (c) nanocompósito epóxi/10 vol.% nanossílica. Figura 26(b)), a qual será a principal responsável pelo desempenho na tenacidade a fratura e módulo de elasticidade do material com nanopartículas esféricas (ZHANG et al., 2006).

#### 2.4 DESEMPENHO MECÂNICO E RELAÇÃO COM MECANISMOS DE FRATURA EM NANOCOMPÓSITOS

Um dos principais objetivos para adicionar nanopartículas em polímeros é obter materiais multifuncionais. Assim, nanopartículas bem dispersas podem aumentar o módulo e resistência e ainda manter ou aumentar a ductilidade da matriz (SCHADLER, 2003). Esta fase dispersa pode ser tanto partículas macias ou rígidas (LEE; YEE, 2001a; LIU et al., 2011; TANG et al., 2013a).

Partículas macias podem ser partículas de termoplásticos, borrachas, etc., levam a efeito significativo de tenacificação da resina epóxi, mas reduzem a rigidez e resistência do material (BALAKRISHNAN et al., 2005; CARDWELL; YEE, 1998; SHOKRIEH; GHOREISHI; ESMKHANI, 2015; TANG et al., 2013a; WETZEL et al., 2006; ZHANG; PICU; KORATKAR, 2008; ZHOU et al., 2008). Estas partículas desencadeiam principalmente dois mecanismos de tenacificação, o crescimento de vazios da deformação plástica e bandas de cisalhamento, ambos induzidos pela cavitação das partículas de borracha (ARGON; COHEN, 2003; GAO et al., 2012; GONG et al., 2015; LIU et al., 2011, 2008; TANG et al., 2013a; WANG et al., 2009). A ação de tenacificação por partículas de termoplástico pode ser por mecanismo de deformação plástica e também por pontes sobre as trincas (*bridging*); e as micropartículas esféricas de termoplástico podem evitar o declínio do módulo de flexão do compósito (CARDWELL; YEE, 1998). Outro mecanismo atuante na tenacificação de epóxi por polímeros termoplásticos lineares é quando estes formam domínios nanométricos na matriz, 50-80 nm, os quais induzem a deformação por cisalhamento (MIMURA; ITO; FUJIOKA, 2000).

As partículas rígidas aumentam a resistência mecânica e rigidez dos epóxios (GONG et al., 2015; JOHNSEN et al., 2007; LIU et al., 2008; ZHOU et al., 2008) pois possuem módulo de elasticidade maior que a matriz (GAO et al., 2013). No entanto, segundo Balakrishnan et al. (2005), o aumento da rigidez na matriz geralmente é menos significativo quando as partículas são nanométricas. Na Tabela 1 estão apresentados alguns resultados de ensaio de tração e

tenacidade a fratura reportados na literatura para nanocompósitos de matriz epóxi com partículas de carbono, tais como, NPG, NTC e híbridos.

Tabela 1 – Resultados da literatura para nanocompósitos de matriz epóxi e partículas de carbono.

Referência	Partícula	Quantidade	$\Delta K_{Ic}^1$ (%)	$\Delta G_{Ic}^2$ (%)	$\Delta E^3$ (%)	$\Delta \sigma_r^4$ (%)	$\Delta \epsilon^5$ (%)
(LI; WONG; KIM, 2008)	NPG <sub>ox</sub> <sup>6</sup>	2 %(m/m)	> 30	-	-	-	-
	(NTC+NPG) <sub>ox</sub>	2 %(m/m) (1:1)	> 57	-	-	-	-
(YU; ZHANG; HE, 2008)	NTCPM	1 %(m/m)	> 29	-	-	-	-
		3 %(m/m)	> 62	-	-	-	-
(RAFIEE et al., 2009)	NTCPS	0,1 %(m/m)	> 14	> 45	> 3	> 11	-
	NTCPM	0,1 %(m/m)	> 20	> 66	> 3	> 14	-
	NPG <sub>ox</sub>	0,1 %(m/m)	> 53	> 126	> 31	> 40	-
(HSIEH et al., 2011)	NTCPM	0,1 %(m/m)	> 31	> 22	> 4	-	-
		0,2 %(m/m)	> 35	> 41	> 7	-	-
		0,5 %(m/m)	> 51	> 68	> 12	-	-
(ZAMAN et al., 2011)	NPG	1,0 %(m/m)	> 26	> 37	> 13	< 5	-
		2,5 %(m/m)	> 58	> 103	> 24	< 9	-
		4,0 %(m/m)	> 48	> 104	> 7	< 22	-
	NPG <sub>f</sub> <sup>7</sup>	1,0 %(m/m)	> 10	> 13	> 4	< 7	-
		2,5 %(m/m)	> 43	> 133	> 9	< 16	-
		4,0 %(m/m)	> 90	> 200	> 22	< 17	-
(CHATTERJEE et al., 2012)	NPG <sub>5 μm</sub> <sup>8</sup>	2 %(m/m)	> 60	-	-	-	-
		2 %(m/m)	> 82	-	-	-	-
		0,5 %(m/m)	> 80	-	-	-	-
		0,5 %(m/m) (9:1)	> 77	-	-	-	-
(SHTEIN et al., 2013)	NTC	0,10 vol%	> 129	-	-	-	-
	NTCPM	0,5 %(m/m)	> 8	-	-	-	-
(CHANDRASEKARAN et al., 2014)	NPG <sub>ox</sub>	0,5 %(m/m)	> 40	-	-	-	-
		0,5 %(m/m)	> 24	-	-	-	-
		0,125 vol%	> 44	> 86	> 5	> 11	-
(MENG et al., 2014)	NPG	0,25 vol%	> 136	> 395	> 9	> 18	-
		0,50 vol%	> 108	> 296	> 10	> 34	-
		1,00 vol%	> 99	> 241	> 15	> 37	-
	NPG <sub>f</sub>	0,125 vol%	> 81	> 202	> 12	> 9	-
		0,25 vol%	> 188	> 597	> 17	> 15	-
		0,50 vol%	> 191	> 587	> 21	> 29	-
(OPELT et al., 2015)	NTCPM	1,00 vol%	> 159	> 449	> 24	> 32	-
		0,15 vol%	> 17	> 24	> 9	> 3	-
		0,50 vol%	> 15	> 12	> 18	> 22	-
		1,50 vol%	> 3	< 4	> 11	> 9	-
(ZANG et al., 2015)	NPG <sub>ox</sub>	0,02 %(m/m)	> 20	-	> 1	> 8	> 1
		0,05 %(m/m)	> 25	-	> 2	> 2	< 6
		0,10 %(m/m)	> 31	-	> 4	< 3	< 7
	NPG <sub>ox-f</sub> <sup>9</sup>	0,20 %(m/m)	> 52	> 115	> 6	< 1	< 9
		0,02 %(m/m)	> 20	-	> 1	> 35	> 26
		0,05 %(m/m)	> 30	-	> 3	> 46	> 46
		0,10 %(m/m)	> 48	-	> 6	> 57	> 63
		0,20 %(m/m)	> 65	> 150	> 8	> 51	> 75

Fonte: elaborada pela autora, 2017.

Notas:

<sup>1</sup> Variação da tenacidade a fratura sob modo I de abertura de trinca do nanocompósito em relação a matriz. Onde “> 17” é o aumento de 17 % em relação a matriz, e “< 4” a diminuição de 4 % em relação a matriz.

<sup>2</sup> Variação da taxa de liberação da energia de deformação sob modo I de abertura de trinca do nanocompósito em relação a matriz.

<sup>3</sup> Variação do módulo de *Young* do nanocompósito em relação a matriz.

<sup>4</sup> Variação da tensão de ruptura do nanocompósito em relação a matriz.

<sup>5</sup> Variação da deformação do nanocompósito em relação a matriz.

<sup>6</sup> Nanoplateletes de grafeno oxidado.

<sup>7</sup> Nanoplateletes de grafeno funcionalizado.

<sup>8</sup> Nanoplateletes de grafeno com dimensão de 5 μm planar.

<sup>9</sup> Nanoplateletes de grafeno oxidado funcionalizado.

Num estudo de tenacidade a fratura Chatterjee et al. (2012) verificaram que NPG com dimensão planar de 25  $\mu\text{m}$  levam a maior tenacidade a fratura do epóxi do que partículas com 5  $\mu\text{m}$  e que maior tamanho dos plateletes influenciaram positivamente nos mecanismos de deflexão da trinca e formação de ponte. Este desempenho superior é explicado pela maior razão de aspecto das partículas de 25  $\mu\text{m}$ , pois ambos os plateletes possuem espessura semelhantes (CHATTERJEE et al., 2012). A grande área planar e ondulada dos NPG também já foi atribuída como sendo a responsável pelo desempenho mecânico superior dos NPG/epóxi nanocompósito em relação ao uso de NTC, pois aumenta o travamento/adeseção na interface nanopartícula/matriz (RAFIEE et al., 2009; YANG et al., 2011), em especial para baixas quantidades de NPG, como 0,1  $\%(\text{m/m})$  (RAFIEE et al., 2009).

Os mecanismos de fratura que mais ocorrem em nanocompósitos NPG/epóxi são imobilização da frente da trinca e também a bifurcação (CHANDRASEKARAN et al., 2014; LI; WONG; KIM, 2008), comportamento semelhante a organo-argilas/epóxi (KHAN et al., 2011). Para baixas quantidade de NPG, 0,1  $\%(\text{m/m})$ , os mecanismos de fratura predominantes são o arrancamento dos NPG e a bifurcação das trincas. Com quantidades em torno de 0,5 a 1,0  $\%(\text{m/m})$  de NPG os mecanismos predominantes são a imobilização da trinca pelas partículas, onde ocorrerá a formação de bandas estreitas ou pequenas superfícies de fratura, e o outro mecanismo é a deflexão pela separação das folhas dos NPG. Quantidades acima de 1,0  $\%(\text{m/m})$  de NPG na matriz epóxi levam a queda da tenacidade e o mecanismo de fratura dominante é a separação das folhas de NPG (CHANDRASEKARAN et al., 2014). Chandrasekaran et al. (2014) obtiveram valores de tenacidade maior em nanocompósitos epóxi com 0,5  $\%(\text{m/m})$  de NPG-oxidado do que para a mesma quantidade de NPG, Tabela 1. A superfície de fratura para NPG e NPG-oxidado é muito semelhante, no entanto, a superfície contendo NPG possui menos quantidade de irregularidades ou pequenas superfícies de fratura do que os nanocompósitos NPG-oxidado/epóxi. Os autores colocam que este fato indica que o NPG-oxidado foi melhor disperso na matriz pois, os grupos funcionais adicionados aos NPG, melhoram a dispersão e a interação com a matriz (CHANDRASEKARAN et al., 2014).

Gojny et al. (2004) verificaram que o mecanismo principal de tenacificação em sistemas com 0,1  $\%(\text{m/m})$  de NTC ou negro de fumo (NF) foi a deflexão da trinca; mas para 1,0  $\%(\text{m/m})$  de NTC a tenacidade a fratura foi mais elevada e o mecanismo predominante foi a formação de pontes de NTC. Blanco et al. (2009) publicaram que para NTC alinhados, além do arrancamento do nanotubo da matriz, ocorre o mecanismo de arrancamento telescópico, o qual também atua na tenacificação da matriz. No entanto, a ocorrência deste mecanismo de

escorregamento entre as camadas de nanotubos reduz a transferência de carga da matriz para as partículas (SUN et al., 2009).

Outro método pesquisado para tenacificar polímeros frágeis é adicionar partículas rígidas enxertadas com copolímero elastomérico. Estas partículas podem fornecer a matriz uma combinação diferente das partículas de borracha convencionais, ou seja, simultaneamente, podem tenacificar a matriz, aumentar o módulo, a resistência a tração e a ductilidade (GAO et al., 2013). O uso concomitante de partículas de elastoméricas e nanopartículas de SiO<sub>2</sub> em matriz epóxi resultaram em aumento da energia de fratura para estes nanocompósitos, e ainda resistência e módulo superior aos compósitos contendo apenas borracha (KINLOCH et al., 2005). Gao et al. (2012, 2013) adicionaram nanopartículas de SiO<sub>2</sub> enxertadas com copolímero em bloco PHMA-b-PGMA (poli hexil metacrilato-b-poli glicidil metacrilato) à matriz epóxi e identificaram como mecanismos principais de tenacificação a cavitação, o crescimento de vazios na deformação plástica e bandas de cisalhamento, sendo que o último é o predominante (GAO et al., 2012, 2013). Em sistemas de epóxi nanocompósitos com adição de apenas nanopartículas de sílica nem todos estes mecanismos ocorrem; foram reportados somente os mecanismos de crescimento de vazios na deformação plástica decorrentes do descolamento da sílica (JOHNSEN et al., 2007) ou somente o mecanismo de bandas de cisalhamento (CHEN et al., 2008).

Gómez-del Río et al. (2016) estudaram a resistência à fratura de nanocompósitos epóxi híbridos, com a combinação de 0,25 % de nanopartículas rígidas (NTC) e 5 % de nanopartículas de borracha (copolímero tribloco de poliestireno-polibutadieno-poli (metacrilato de metilo) (SBM)). Verificaram que tanto a tenacidade a fratura ( $K_{Ic}$ ) como a taxa de liberação de energia de deformação crítica ( $G_{Ic}$ ) aumentaram significativamente no nanocompósito simples com apenas borracha na composição (também 5 %) em relação a matriz epóxi pura, 115 % e 410 %, respectivamente. No entanto, a combinação do copolímero tribloco SBM e NTC na matriz epóxi não aumentou ainda mais a resistência à fratura de epóxi modificado com borracha, tendo resultado similar a este. E o nanocompósito com 5 % de NTC resultou em apenas 14,5 % de aumento para  $K_{Ic}$  em relação a matriz epóxi. Tanto para o nanocompósito híbrido quanto para o que continha apenas borracha na composição foi verificado elevada deformação plástica na superfície de fratura e a ocorrência do mecanismo de deflexão da trinca. Entretanto, o maior consumo de energia os autores atribuíram a cavitação das partículas de borracha e sequente deformação por cisalhamento. No nanocompósito simples com NTC o mecanismo predominante foi o arrancamento dos nanotubos (GÓMEZ-DEL RÍO et al., 2016).

Em trabalho publicado sobre resistência estática e dinâmica com adição de nanoargilas em epóxi (FERREIRA et al., 2013), foi verificado que esta nanopartículas tende a causar a fragilização da matriz, pois, em comparação ao desempenho mecânico do epóxi puro, o nanocompósito tem deformação e resistência à ruptura menor, em contrapartida o módulo de elasticidade é maior. A resistência a fadiga neste nanocompósito também é um pouco menor do que da matriz pura, ocorre uma redução de 7 % para adição de 3,0 %(m/m) de nanoargila.

Em relação a nanocompósitos híbridos utilizando nanopartículas NTC e NPG, a maior contribuição em aumento nas propriedades mecânicas foi obtida quando tem uma maior proporção de NTC na matriz, na razão de 9:1 de NTC:NPG no total de 0,5 %(m/m) de partículas (CHATTERJEE et al., 2012). No entanto, dentre todas as composições estudadas, o desempenho do híbrido só foi maior para o módulo de flexão, sendo que o material mais tenaz continha apenas NPG, conforme Tabela 1. Para o módulo de flexão o nanocompósito híbrido com 0,5 %(m/m) de NTC/NPG na razão de 9:1 obteve aumento de 17 % em relação ao epóxi puro, sendo que para os nanocompósitos com 0,5 %(m/m) de NTC ou NPG foram obtidos 9% e 5 % de aumento, respectivamente. Estes aumentos indicam que ocorreu a formação de uma rede entre as partículas e houve melhora no mecanismo de transferência de tensão neste tipo de ensaio (CHATTERJEE et al., 2012). A razão de aspecto alta dos NTC facilita o mecanismo de reforço e uma pequena quantidade de NPG com uma alta área superficial favorecem o acoplamento com a matriz. Para o caso de ensaio de tenacidade a fratura onde a trinca tem início no entalhe realizado antes do ensaio, o efeito da rede interligada pelas partículas de NTC/NPG só influenciará na tenacidade do material se estiver presente no ponto inicial da trinca, logo após a região do entalhe (CHATTERJEE et al., 2012).

Outro trabalho (KOSTAGIANNAKOPOULOU et al., 2012) sobre a mistura de NTC e NPG em matriz epóxi, destaca que o pior resultado, para ensaio de tração dentre os nanocompósitos estudados, foi para os híbridos. Mas é importante ressaltar que o nanocompósito híbrido estudado por estes autores continha no total 0,8 %(m/m) de nanopartículas, na proporção de 0,5NPG:0,3NTC, e que os materiais com apenas um tipo de partícula continha 0,5 %(m/m) de NPG ou 0,3 %(m/m) de NTC. De forma contrária, Yang et al. (2011) obtiveram o melhor resultado de ensaio de tração para sistemas híbridos, 0,1 %(m/m) NTC/0,9 %(m/m) NPG em matriz epóxi, do que nos nanocompósitos com apenas uma das nanopartículas ou para o epóxi puro. Li, Wong e Kim (2008) em nanocompósitos híbridos, NTC/NPG, foi verificado a ocorrência de mecanismos de tenacificação atribuídos aos NTC, formação de ponte e arrancamento, e mecanismos atrelados aos NPG, imobilização e bifurcação da trinca

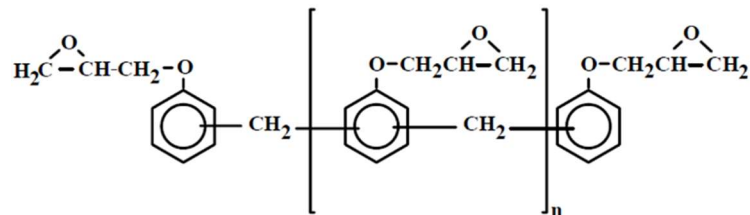
### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 MATERIAIS

##### 3.1.1 Matriz Epóxi

A resina utilizada neste trabalho é a epóxi fenol novolac Araldite® LY 5052; o agente de cura a base de poliaminas é o Aradur® 5052, ambos da fabricante *Huntsman*. A razão em massa para mistura recomendada pelo fabricante é de 100:38, resina:endurecedor, respectivamente. A viscosidade da resina é de 1000-1500 mP.s e do agente de cura é de 40-60 mP.s. Esta resina foi escolhida para este trabalho por possuir baixa viscosidade e tempo de vida (*potlife*) longo, de aproximadamente duas horas a temperatura ambiente (HUNTSMAN, 2004), isto proporciona um tempo adequado para processamento e preenchimento dos moldes. Na Figura 27 está apresentada a estrutura de uma resina epóxi novolac.

Figura 27 – Estrutura química da resina epoxi fenol novolac.



Fonte: (COSTA, 2001).

##### 3.1.2 Nanopartículas

Foram utilizados nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) fornecidos pela *Chengdu Organic Chemicals Co. Ltda*; estas partículas têm diâmetro externo de 10-30 nm e interno de 5-10 nm, comprimento de 10-30  $\mu$ m e pureza mínima maior que 90% (CHENGDU ORGANIC CHEMICALS CO.LTD., 2012). Também foram utilizados nanoplateletes de grafeno (NPG) com espessura de 6-8 nm, largura de 25  $\mu$ m, pureza mínima maior que 99,5%, módulo de *Young* de 1 GPa (STREM CHEMICALS, 2014), fornecidos pela *Strem Chemicals*.

##### 3.1.3 Copolímero em bloco

Visando estabilizar a dispersão e melhorar a interação interfacial polímero/partícula foi adicionado o copolímero em bloco BYK-9077 da fabricante *BYK Aditives & Instruments*. O BYK-9077 foi selecionado para auxiliar na estabilização das nanopartículas conforme já publicado em outros trabalhos de nanocompósitos de partículas de carbono com matriz epóxi (CHAKRABORTY et al., 2011; LOOS et al., 2012b, 2012a).

Segundo um estudo realizado por Loos et al. (2012b), onde comparou este copolímero com outros CB comerciais em nanocompósito epóxi/NTC, este resultou em boa dispersão e estabilização, e melhorou o desempenho sob tração em relação a matriz pura. Outro trabalho do mesmo grupo avaliou a vida em fadiga de nanocompósitos epóxi/NTC e obteve sistemas dispersos com o uso do BYK-9077 e propriedades melhores que a matriz pura (LOOS et al., 2012a). E Hauptman et al. (2011) dispersaram efetivamente negro de fumo com o uso do dispersante BYK-9077.

Segundo informações do fabricante (BYK ADITIVES & INSTRUMENTS, 2014), o BYK-9077 é um copolímero de alto peso molecular, possui densidade de  $1,05 \text{ g/cm}^3$ , com grupos afinicos com pigmentos e como componente perigoso o poliuretano (classificação 72243/00/2008.0056, Alemanha). Outras características descritas é que não contém plastificante, recomendado para estabilizar pigmentos orgânicos e, em específico, negro de fumo; além disso pode melhorar a molhabilidade de fibras de carbono e, em resinas com cura a temperatura ambiente, deflocula os pigmentos por meio da estabilização estérica (BYK ADITIVES & INSTRUMENTS, 2014).

O copolímero em bloco foi adicionado na fração 1:1 em relação a quantidade de nanopartículas. E, baseado nos resultados obtidos por Abreu (2015) e Loos et al. (2012b), foi adicionado na mesma proporção que as nanopartículas.

### 3.1.4 Outros materiais

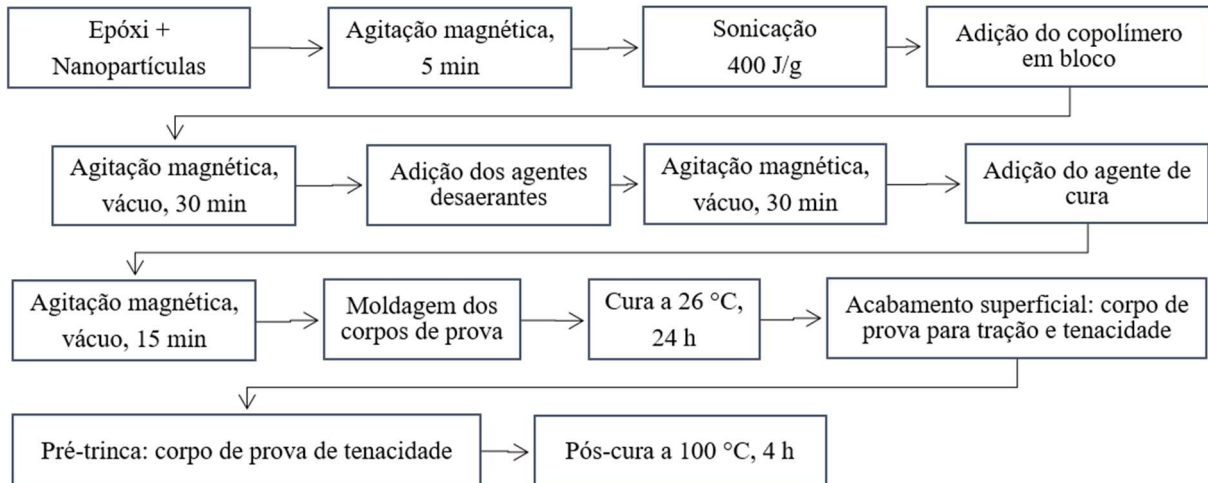
Durante a síntese do epóxi e dos nanocompósitos ocorre a formação de bolhas, para remoção destas foi empregado os agentes desaerantes BYK-A500 (BYK ADITIVES & INSTRUMENTS, 2013) e BYK-A560 (BYK ADITIVES & INSTRUMENTS, 2012) da empresa *BYK Aditives & Instruments*. A quantidade de agente desaerante adicionado foi 0,3 %(m/m) de BYK-A500 e 0,5 %(m/m) de BYK-A560 em relação a massa total das composições. Estes agentes desaerantes foram previamente avaliados e empregados em outros trabalhos do GRUPOL-UDESC (ABREU, 2015; BELLO, 2015; OPELT, 2013).

## 3.2 COMPOSIÇÕES E PROCESSAMENTO DOS NANOCOMPÓSITOS

O método utilizado para a elaboração das composições foi a polimerização *in-situ*. Neste, as nanopartículas são dispersas na resina epóxi e depois é feita a adição do agente de cura para término da síntese, conforme fluxograma apresentado na Figura 28. As etapas do método utilizado para elaboração das composições de nanocompósitos epóxi/partículas foi previamente desenvolvido e estudado por Opelt (2013); e a etapa da adição do copolímero em

bloco foi desenvolvida e estudada por Abreu (2015), ambos integrantes do grupo de pesquisa GRUPOL-UDESC. As composições preparadas e a nomenclatura usada estão apresentadas na Tabela 2.

Figura 28 – Fluxograma do processamento das composições.



Fonte: elaborada pela autora, 2017.

Tabela 2 – Composições e nomenclatura das amostras.

Grupo Epóxi <sup>1</sup>		Grupo NTC <sup>2</sup>			Grupo NPG <sup>3</sup>			Grupo Híbrido <sup>4</sup>			
Nome	CB %(m/m)	Nome	NTC %(m/m)	CB %(m/m)	Nome	NPG (m/m)	CB %(m/m)	Nome	NTC %(m/m)	NPG %(m/m)	CB %(m/m)
P	-	2N	0,20	-	2G	0,20	-	1N4G	0,10	0,40	-
2P-CB	0,20	2N-CB	0,20	0,20	2G-CB	0,20	0,20	1N4G-CB	0,10	0,40	0,50
5P-CB	0,50	5N	0,50	-	5G	0,50	-	1N1G	0,25	0,25	-
		5N-CB	0,50	0,50	5G-CB	0,50	0,50	1N1G-CB	0,25	0,25	0,50
								4N1G	0,40	0,10	
								4N1G-CB	0,40	0,10	0,50

Fonte: elaborada pela autora, 2017.

Notas:

<sup>1</sup> Grupo sem nanopartículas, somente epóxi (P) e com %(m/m) de copolímero em bloco (CB), assim 2P-CB possui 0,2 %(m/m) de copolímero em bloco adicionado à matriz epóxi.

<sup>2</sup> Grupo com adição de nanotubos de carbono (NTC), sendo o N do nome da composição referente aos NTC.

<sup>3</sup> Grupo com adição de nanoplateletes de grafeno (NPG), sendo o G do nome da composição referente aos NPG.

<sup>4</sup> Grupo com adição de nanotubos de carbono e nanoplateletes de grafeno.

<sup>5</sup> A porcentagem de copolímero em bloco é sempre a mesma que as partículas.

A quantidade de nanopartículas apresentada na foi definida baseada nos resultados compilados na literatura (Tabela 1). Foi verificado que foram obtidos resultados relevantes em relação a matriz pura para até 0,5 %(m/m) tanto para NTC (ABREU et al., 2014; CHATTERJEE et al., 2012; OPELT; COELHO, 2016; SHTEIN et al., 2013) quanto para NPG (ABREU et al., 2014; CHANDRASEKARAN et al., 2014; MENG et al., 2014; RAFIEE et al., 2009). Bem como, a quantidade total de 0,5 %(m/m) permitiu o estudo de sistemas

híbridos com quantidades individuais, NTC ou NPG, intermediárias aos sistemas puros, no caso com 0,2 ou 0,5 %(m/m).

Outros sistemas com NPG (ABREU et al., 2014) e NTC (ABREU et al., 2014; OPELT et al., 2015) foram estudados por integrantes do mesmo grupo de pesquisa, onde foi verificado que quantidades de nanopartículas acima de 0,5 vol.%. levam a formação de grandes aglomerados nos nanocompósitos, os quais foram prejudiciais as propriedades mecânicas. Da mesma forma, a adição de maior quantidade de copolímero em bloco, 5 e 10 vezes a quantidade de nanopartículas, também não se mostrou efetiva nos resultados de ensaio de tração (ABREU et al., 2014).

As nanopartículas foram misturadas a resina à temperatura de 26 °C por agitação manual e agitação magnética por 5 minutos cada. A agitação magnética em todas as etapas foi ~700 rpm. Posteriormente foi feita a sonicação da mistura com ultrassom de alta potência (*Sonics VCX 750*) e concomitante agitação magnética. A potência utilizada na sonicação foi de 24 %, sendo a energia adicionada a mistura foi de 400 J/g (OPELT, 2013), ou seja, o tempo de sonicação fica em função da energia adicionada à mistura. Todas as bateladas foram preparadas com quantidade total de materiais semelhante.

Após o término da sonicação e resfriamento até a temperatura ambiente foi adicionado o CB e realizada agitação magnética a vácuo por 30 minutos. Em seguida, foram adicionados os agentes desaerantes, também sob agitação magnética a vácuo por 30 minutos. E, como última etapa, foi misturado o endurecedor sob agitação magnética a vácuo por 15 minutos e moldado os corpos de prova por vazamento (*casting*) em moldes de silicone conforme norma de cada ensaio.

O processo de cura foi 24 horas à 26 °C e pós-cura em estufa a 100 °C por 4 h, e resfriamento em estufa até temperatura ambiente. Esta rota para o processo de cura dos materiais proporciona valores de Tg na faixa de 120-134 °C (HUNTSMAN, 2004).

### 3.3 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS

Os materiais foram caracterizados em conjunto com outros integrantes do grupo de pesquisa GRUPO-UDESC (ABREU, 2015; BELLO, 2015; OPELT, 2013). Nas nanopartículas foram realizadas espectroscopia RAMAN e microscopia eletrônica de transmissão (MET). O resultado da caracterização das nanopartículas está apresentada no APÊNDICE A.

Foi realizada cromatografia de permeação em gel (GPC) no BYK-9077 em equipamento Viscotek GPCmax VE 2001, com detector Viscotek VE 3580 RI com três

colunas Shodex KF-8060M unidas em série e aquecidas a 40 °C; THF foi utilizado como fase eluente, como também para preparar as amostras a 6,0 mg mL<sup>-1</sup>, e PS como padrão para determinar a massa molar. O ensaio foi realizado na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) e o relatório está apresentado no ANEXO A. De acordo com esta análise, o copolímero BYK-9077 possui massa molar numérica média ( $M_n$ ) de 1899 g/mol e massa molar ponderal média ( $M_w$ ) de 3268 g/mol. O valor de  $M_n$  obtido está condizente com o publicado por Kotera et al. (2013) para o BYK-9077, com  $M_n$  de 1400 g/mol.

Kotera et al. (2013) colocaram em sua patente que o BYK-9077 é uma resina poliéster-poliamida e Carné (2009) publicou em sua tese que o BYK-9077 é um químico de poliéster-poliuretano e é usado como aditivo de molhamento, ou seja, utilizado para reduzir o ângulo de contato entre o pigmento e a solução de resina e que, como resultado, acelera a penetração do líquido (resina) na estrutura do aglomerado de pigmento.

No APÊNDICE C está apresentado a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do BYK-9077 onde pode ser visualizado a presença de amina e grupos carboxílicos em BYK-9077, os quais podem induzir dois lugares diferentes para dispersar nanotubos ou grafenos de carbono (NAEBE et al., 2014; XU et al., 2013). Com base nos resultados da caracterização do copolímero, foi concluído que o material é uma composição de poliéster-poliuretano (SCHUSTER et al., 2017).

A cura do epóxi foi verificada por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e está apresentada no APÊNDICE B.

### 3.4 CARACTERIZAÇÕES DOS NANOCOMPÓSITOS

#### 3.4.1 Análises térmicas

##### 3.4.1.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A caracterização térmica das amostras para avaliação de cura residuais e da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) foi feita através de calorimetria exploratória diferencial (DSC – 200 F3 Maia da Netzsch – UDESC) em atmosfera de nitrogênio. Foram feitos dois ciclos, sendo o primeiro composto por aquecimento de 25 a 150 °C a 15 °C/min sendo mantido por 3 min em 150 °C e, resfriamento de 150 a 25 °C a 15 °C/min, mantido por 3 minutos em 25 °C, este ciclo é para eliminar tensões residuais no material e avaliar a cura residual. O segundo ciclo foi o aquecimento de 25 a 150 °C a 10 °C/min.

A amostra utilizada foi na forma de partículas pequenas (menor que 0,5 mm) raspadas da parte central do material curado. As composições P, 5N e 5G foram feitas em duplicata, as demais composições foram caracterizadas com uma amostra.

A  $T_g$  é caracterizada pela inflexão da curva de DSC do segundo ciclo de aquecimento, sendo seu valor referente ao pico da derivada desta curva. A avaliação da  $T_g$  é importante para avaliar a interação entre polímero e nanopartículas. Essa interação pode influenciar no processo de cura, e assim ocorrer alterações na estrutura da matriz e, conseqüentemente, contribuir para a tenacificação do material (WETZEL et al., 2006).

#### 3.4.1.2 Termogravimetria (TG)

A degradação térmica das composições estudadas foi estudada através da perda de massa em função da temperatura por ensaio de TG. A análise foi realizada de 30 a 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio em equipamento STA 449C – NETZSCH da UDESC. A amostra utilizada no ensaio foi na forma de partículas (menor que 0,5 mm) raspadas da região central de cada composição moldada. Algumas composições (P, 5N e 5G) foram ensaiadas em duplicata, as demais composições foram caracterizadas com uma amostra.

Foi avaliada a temperatura de 50% de perda de massa, a qual é definida por Zhou et al. (ZHOU et al., 2012) como ponto de início de decomposição estrutural da amostra para avaliar se as nanopartículas influenciaram na estabilidade térmica da matriz epóxi.

#### 3.4.2 Tração

O ensaio de tração foi realizado conforme norma ASTM D638 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2014b). Foi avaliado o comportamento do material sob carregamento estático de tração em máquina universal de ensaios mecânicos INSTRON 3382 do LAPOL – UFRGS, com célula de carga de 5,0 kN, vídeo extensômetro, garra pneumática, temperatura durante o ensaio de 21 °C e velocidade do ensaio 5 mm/min. Foram utilizados 8 corpos de prova (CP) do tipo IV para cada composição. Antes da etapa de pós-cura foi realizada inspeção visual e acabamento superficial em todas as amostras, para reduzir o efeito da rugosidade superficial no desempenho mecânico; sequência de lixamento em lixa d'água grana 240 e 400. Para o registro da deformação pelo vídeo extensômetro foram feitas duas marcações na parte central de cada CP (pontos brancos), conforme é apresentado na Figura 29. Na Figura 30 está um corpo de prova de epóxi puro após ruptura no ensaio de tração. Nos corpos de prova das amostras sem nanopartículas, devido a sua

transparência, foi necessário pintar de preto toda a área útil da amostra e então ser feita a marcação dos pontos brancos de referência para obtenção dos dados de deformação.

Figura 29 – Corpo de prova de tração de nanocompósito em máquina universal de ensaios mecânicos.



Fonte: elaborada pela autora, 2015.

Figura 30 – Corpo de prova de epóxi puro após ensaio de tração.



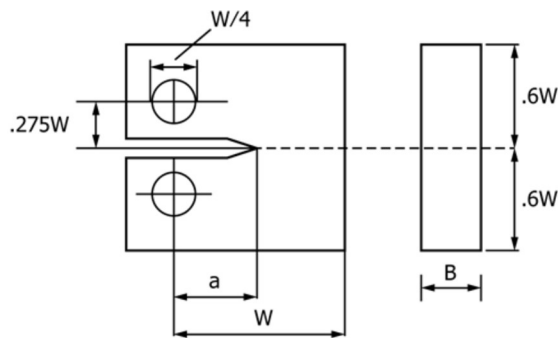
Fonte: elaborada pela autora, 2015.

Foram avaliadas as curvas tensão *versus* deformação de cada material, sendo obtido o valor da tensão de ruptura ( $\sigma_r$ ), deformação total ( $\epsilon_t$ ) e o módulo de *Young* ( $E$ ); foram calculados as médias e o desvio padrão de cada composição. O módulo de *Young* foi obtido da região linear elástica, entre os pontos de deformação de 0,1 e 0,5 %.

### 3.4.3 Tenacidade a fratura

A tenacidade a fratura ( $K_{Ic}$ ) dos materiais foi avaliada para verificar a tenacificação dos nanocompósitos em comparação ao epóxi puro, conforme norma ASTM D5045 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2014a). Foram utilizados cinco corpos de prova tipo *compact tension* (CT), Figura 31.

Figura 31 – Corpo de prova tipo CT utilizado nos ensaios de tenacidade a fratura



Fonte: adaptada de (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2014a).

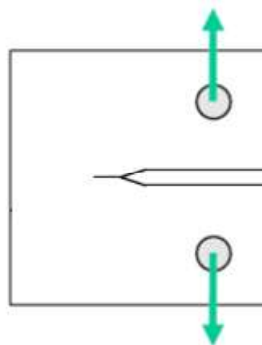
A largura da amostra  $W$  é relacionada a espessura  $B$  pela Equação 11. E o comprimento da trinca  $a$  deve satisfazer a relação apresentada na Equação 12 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2014a).

$$W = 2B \quad \text{Equação 11}$$

$$0,45 < \frac{a}{W} < 0,55 \quad \text{Equação 12}$$

O ensaio foi realizado em máquina universal de ensaios mecânicos AME-5kN – Técnica Industrial Oswaldo Filizola da UDESC, célula de carga de 5 kN, velocidade aplicação de tração de 10 mm/min, na direção indicada na Figura 32, e temperatura durante o ensaio de 21 °C. A Figura 33 mostra um CP na posição de início de ensaio, onde a amostra é acoplada com pinos a dois dispositivos que são fixados diretamente a máquina.

Figura 32 – Corpo de prova CT com setas indicando a direção da aplicação da força.



Fonte: adaptada de (ZHU; JOYCE, 2012).

Figura 33 – Corpo de prova tipo CT em posição de início de ensaio de tenacidade a fratura.



Fonte: elaborada pela autora, 2015.

As amostras após a cura foram desmoldadas e lixadas em sequência de lixa d'água grana 240 e 400 até satisfazer a relação apresentada na Equação 11. O molde de silicone já continha o entalhe principal, sendo feito um prolongamento deste com serra a arco manual e depois a pré-trinca com uma lâmina laboratorial de espessura de 0,1 mm. Conforme especificado na norma (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2014a) a pré-trinca deve ter o comprimento de no mínimo duas vezes o raio da trinca formada pela serra. Após serem feitas as pré-trincas foi realizada a pós-cura dos corpos de prova. A pré-trinca é realizada antes da pós-cura para evitar o acúmulo de tensões provocadas pelo procedimento, as quais podem influenciar no resultado do ensaio.

Do ensaio de tenacidade a fratura são obtidos os dados da carga necessária para ruptura ( $P_u$ ) de cada CP e o comprimento da trinca  $a$  é medido com paquímetro após o ensaio. A tenacidade a fratura de cada amostra é calculado pela Equação 13 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2014a). A unidade da carga  $P_u$  é kN e todas as medidas ( $B$ ,  $W$  e  $a$ ) são em cm, resultando na unidade de  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  para a tenacidade a fratura  $K_{Ic}$ . Sendo que a função  $f(x)$  é apresentada na Equação 14. Para validação do ensaio devem ser satisfeitos os critérios apresentados na Equação 15 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2014a).

$$K_{Ic} = \left( \frac{P_u}{BW^{1/2}} \right) f \left( \frac{a}{W} \right) \quad \text{Equação 13}$$

$$f(x) = \frac{(2+x)(0,886+4,64x^2+32x^3+14,72x^4-5,6x^5)}{(1-x)^{3/2}} \quad \text{Equação 14}$$

$$B, a, (W - a) > 2,5 \left( \frac{K_{Ic}}{\sigma_y} \right)^2 \quad \text{Equação 15}$$

Onde  $\sigma_y$  é a tensão de escoamento do material obtido do ensaio de tração, no caso para materiais com fratura frágil, como o epóxi, este valor é tomado como a tensão ruptura ( $\sigma_r$ ). O critério  $B$  assegura o estado plano de deformação para a amostra; o critério  $a$  e  $(W - a)$  devem

ser satisfeitos para assegurar que não tenha ocorrido excessiva deformação plástica durante o ensaio (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2014a)(AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2014a).

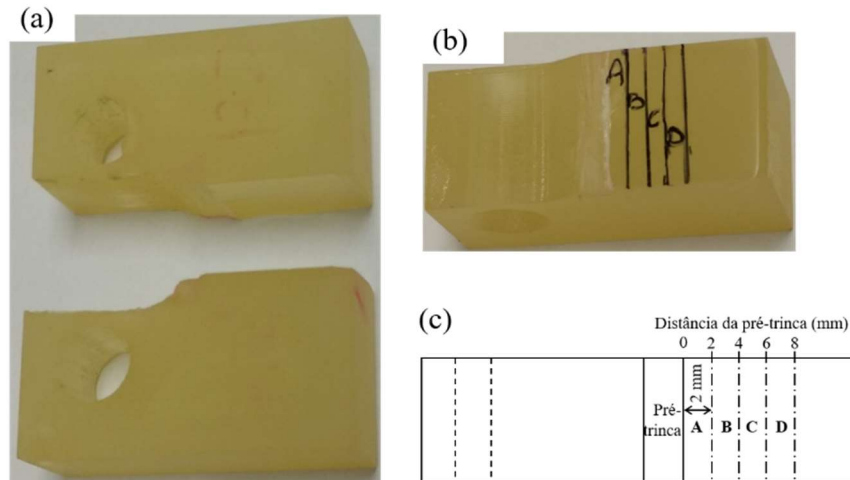
A taxa de liberação da energia de deformação ( $G_{Ic}$ ) foi calculada para cada amostra pela Equação 5, em conformidade com a norma (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2014a). Sendo que o valor do coeficiente de Poisson ( $\nu$ ) utilizado foi 0,35, conforme especificado pelo fabricante para a matriz pura (HUNTSMAN, 2004). Os resultados do ensaio de tração e tenacidade a fratura foram utilizados para calcular o raio da zona plástica  $r_y$  pela Equação 7 e CTOD pela Equação 8.

#### **3.4.4 Rugosidade da superfície de fratura**

A verificação da irregularidade da superfície de fratura e conseqüentemente, avaliação dos mecanismos atuantes, pode ser feita pela medida de rugosidade superficial média ( $R_a$ ) (JOHNSEN et al., 2007; KHAN et al., 2011; WETZEL et al., 2006). No entanto, é importante a avaliação sistemática da rugosidade para avaliar os mecanismos de absorção de energia na região perto da pré-trinca e na região mais afastada do início da trinca, os quais podem ser distintos (KHAN et al., 2011).

A rugosidade da superfície ( $R_a$ ) de fratura foi avaliada em quatro regiões (A, B, C e D). Foram realizadas medidas em dois corpos de prova proveniente do ensaio de tenacidade a fratura, conforme apresentado na Figura 34. As regiões avaliadas estão localizadas a diferentes distâncias do início da fratura (pré-trinca), sendo nomeadas de A (0 – 2 mm da pré-trinca), B (2 – 4 mm), C (4 – 6 mm) e D (8 – 10 mm). A medida da rugosidade  $R_a$  foi obtido da média de cinco medições de comprimento transversal de 4 mm, comprimento de amostragem de rugosidade de 0,8 mm e força aplicada na ponta da agulha de 4 mN, conforme normas ABNT NBR ISO 4287 e 4288 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), 2002, 2008). O rugosímetro utilizado foi o SurfTest-SJ-210 da Mitutoyo do laboratório de Metrologia da UDESC.

Figura 34 – a) Amostra CT fraturada; e b) indicação das regiões avaliadas na superfície de fratura da amostra; e c) esquema indicando a distância da pré-trinca das regiões.



Fonte: elaborada pela autora, 2017.

### 3.4.5 Microscopias

#### 3.4.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de MEV foram realizadas da superfície de fratura de amostras provenientes do ensaio de tenacidade a fratura. Essas microscopias permitem avaliar os mecanismos que atuam na superfície de fratura, bem como possibilitam a correlação das imagens com os resultados experimentais de tenacidade, e valores calculados para  $r_y$  e CTOD, Equação 7 e Equação 8, respectivamente. As imagens de MEV foram obtidas em microscópio com emissão de campo JSM 6701F – JEOL da UDESC e em modelo *AUROGA COMPACT* marca *ZEISS* da UPV.

As amostras analisadas foram previamente limpas em ultrassom e depois feito o recobrimento com uma fina camada de ouro (UDESC) ou platina (UPV). No entanto, para verificação da influência do recobrimento na identificação dos nanoplateletes de grafeno, foi realizada uma amostra da composição com 0,5 % (m/m) de NPG e copolímero em bloco (5G-CB) sem nenhum recobrimento, conforme sugerido por Chandrasekaran et al. (2014).

Para verificar uma possível mudança de mecanismos atuantes ao longo da fratura é recomendado que sejam feitas microscopias em duas regiões distintas (KHAN et al., 2011). Assim, foram avaliadas as regiões A e C, conforme Figura 34, localizadas na região inicial de fratura (A), 0 – 2 mm da pré-trinca, e na região de fratura rápida (C), 4 – 6 mm da pré-trinca. Foram realizadas microscopias em duas amostras para cada nanocompósito e uma amostra para as composições sem nanopartículas. Também para a amostra 05G-CB e 1N1G-CB foram feitas imagens das duas metades de um mesmo corpo de prova.

#### 3.4.5.2 *Microscopia eletrônica de transmissão (MET)*

A microestrutura e distribuição das nanopartículas nos nanocompósitos foi verificada através de MET, microscópio JEM 2100 – JEOL da UDESC, operando a 200 kV. As amostras com espessura nominal ~50 nm foram previamente cortadas em ultramicrótomo à temperatura ambiente. Dos sistemas 2G-CB, 5N-CB e 1N1G-CB foram avaliadas três amostras de cada composição, sendo uma do corpo de prova de tração e as outras duas cortadas da superfície de fratura dos corpos de prova CT na região A e C, conforme Figura 34, dos demais sistemas foi avaliada apenas uma amostra. A avaliação em mais de uma amostra para alguns materiais foi realizada visando verificar diferença no estado de dispersão nos diferentes corpos de prova moldados, tração e tenacidade a fratura.

#### 3.4.5.3 *Microscopia ótica de transmissão (MOT)*

Com o objetivo de analisar o estado de dispersão das nanopartículas na matriz epóxi utilizou-se microscopia ótica de transmissão (MOT), equipamento *OLYMPUS* U-TV0.5XC-3 da UDESC. Foram analisadas uma amostra de cada nanocompósito do grupo dos grafenos e do grupo dos nanotubos de carbono. As amostras foram cortadas em espessura nominal de cerca de 20  $\mu\text{m}$  à temperatura ambiente em um microtomo LABORANA modelo PAT M da Sociedade Educacional de Santa Catarina (UNISOCIESC).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

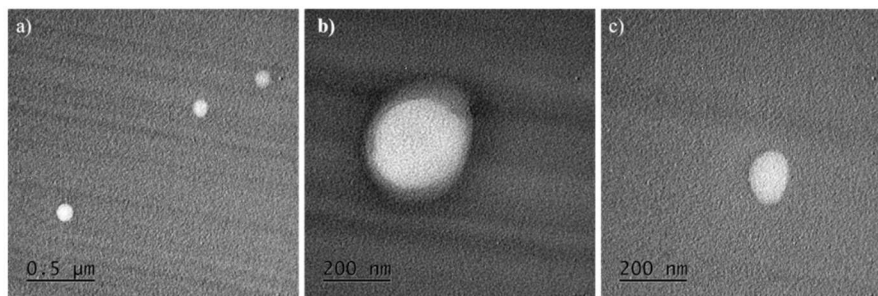
Neste capítulo serão apresentados os resultados e suas discussões. Primeiramente é apresentado a caracterização da estrutura e estado de dispersão das nanopartículas e, na sequência, no item 4.2 estão apresentados os resultados das análises térmicas. A terceira parte, item 4.3, está a caracterização mecânica feita neste trabalho e por último, no item 4.4, a avaliação e discussão da superfície de fratura.

### 4.1 ESTRUTURA DOS NANOCOMPÓSITOS

#### 4.1.1 Sistema padrão epóxi com copolímero em bloco

A Figura 35 apresenta imagens da microscopia eletrônica de transmissão (MET) do sistema de epóxi com 0,5 %(m/m) de copolímero em bloco, amostra 5P-CB. Pode ser verificado que o copolímero em bloco (CB) se autoarranjou em forma de domínios esféricos/elípticos de variados tamanhos, em concordância com a literatura para sistemas semelhantes (THOMPSON et al., 2009). E ainda, todos os domínios de copolímero visualizados possuem diâmetro menor que 450 nm. Não foi verificada diferença significativa dos tamanhos dos domínios do copolímero entre os sistemas avaliados, com adição de 0,2 ou 0,5 %(m/m) de CB. Todas as amostras da mesma composição, independentemente de qual corpo de prova ou região foi analisada, apresentaram estado de dispersão semelhante.

Figura 35 – Resultados de MET da amostra 5P-CB.



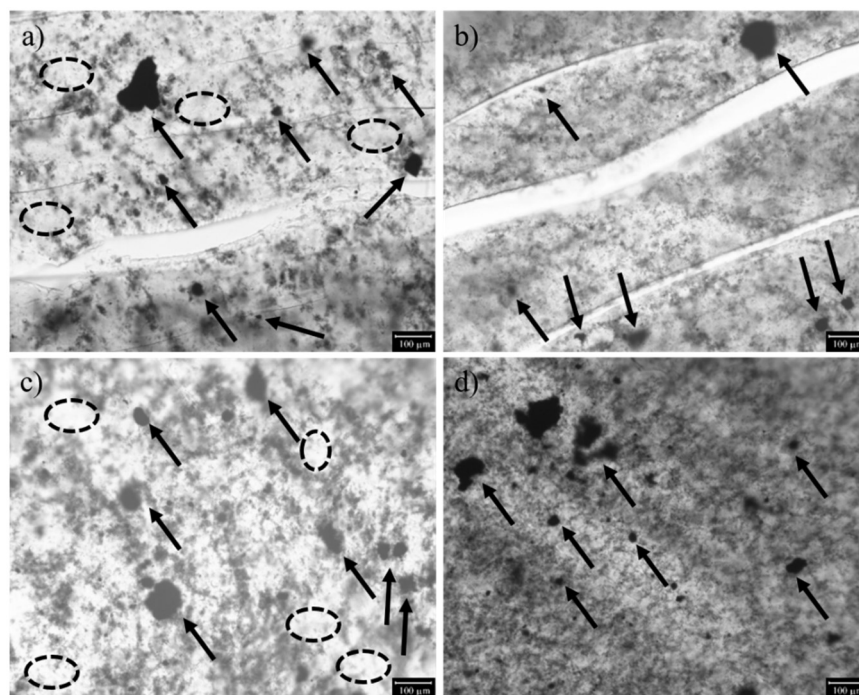
Fonte: elaborada pela autora, 2017.

#### 4.1.2 Estrutura dos nanocompósitos do grupo nanotubo de carbono

Na Figura 36 estão apresentadas as microscopias ópticas de transmissão dos sistemas nanocompósitos simples com NTC. Em todas as imagens pode ser visualizada a presença de áreas pretas de variados tamanhos (indicadas pelas setas pretas contínuas na Figura 36) e nas amostras sem o copolímero em bloco podem ser visualizadas também regiões mais claras distribuídas ao longo da estrutura (círculos na Figura 36a e c)). Conforme literatura

(HUANG et al., 2017), as áreas mais escuras representam aglomerados/zonas ricas em NTC e as áreas mais claras representam as regiões com pouca quantidade de nanopartículas.

Figura 36 – Resultados de MOT dos nanocompósitos do grupo NTC a) 2N; b) 2N-CB; c) 5N; e d) 5N-CB. Setas pretas indicam aglomerados de NTC e os círculos pontilhados indicam regiões pobres em NTC.



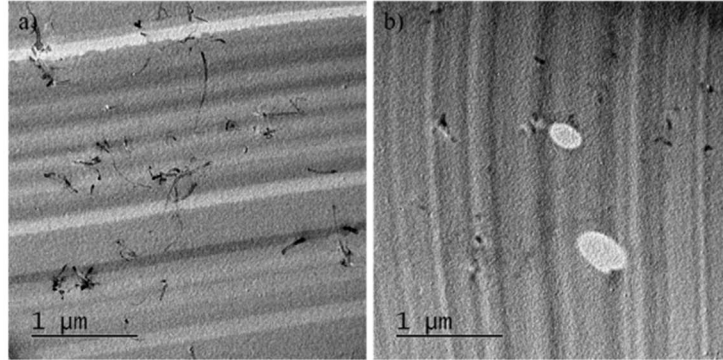
Fonte: elaborada pela autora, 2017.

Através dos resultados de MOT foi observado que os sistemas com 0,2 % (m/m) de NTC, amostras 2N (Figura 36a) e 2N-CB (Figura 36b)), possuem menor quantidade de aglomerados que os sistemas com 0,5 % (m/m) de NTC, amostras 5N (Figura 36c) e 5N-CB (Figura 36d)). Esta observação foi confirmada através da exploração das amostras com 0,2 % (m/m) e 0,5 % (m/m) de NTC por microscopia eletrônica de transmissão, Figura 37 e Figura 38, respectivamente. Desta forma, os sistemas com menor quantidade de partícula (0,2 % (m/m)) apresentaram melhor dispersão do que os sistemas com maior quantidade da mesma partícula (0,5 % (m/m)), sendo este resultado condizente com outros trabalhos publicados para este tipo de nanopartícula (CHATTERJEE et al., 2012; HSIEH et al., 2011; HUANG et al., 2017; JEN; HUANG, 2013; RAFIEE et al., 2009).

Em todos os sistemas que continham copolímero em bloco a visualização das nanopartículas foi mais difícil do que nos sistemas sem o copolímero em bloco. Na Figura 37a), sistema sem copolímero (2N), pode ser verificado que os NTC aparecem de forma mais nítida do que no sistema que contém copolímero em bloco (2N-CB), Figura 37b). Conforme Loos et al. (2012b), que investigaram o comportamento de oito copolímeros em bloco

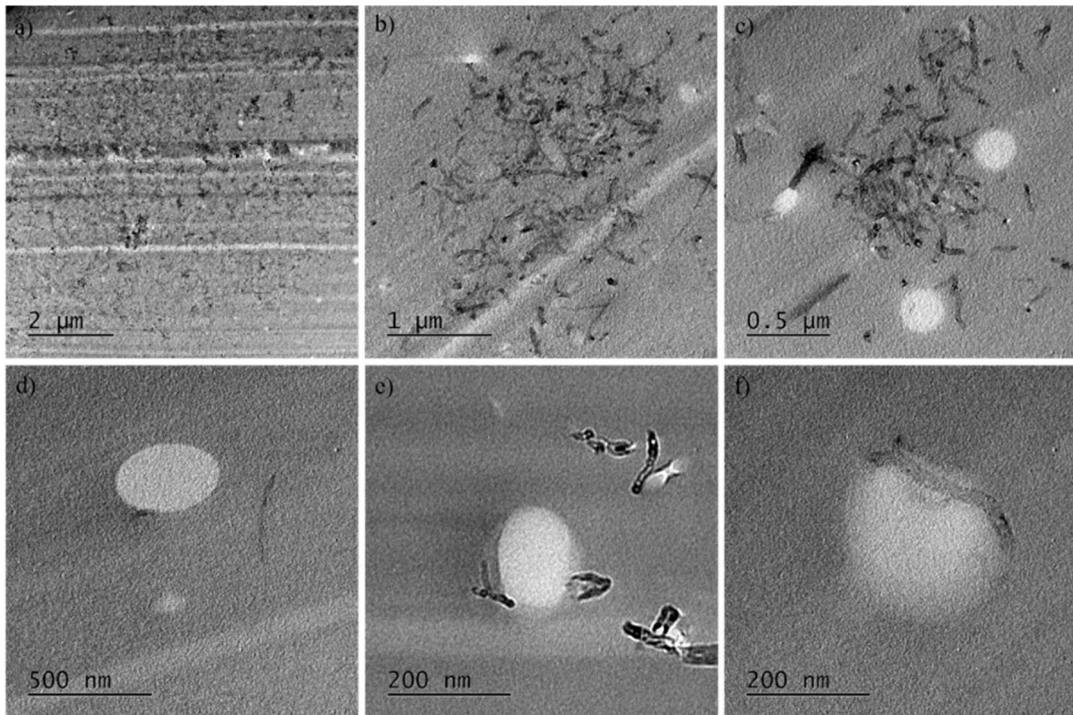
diferentes com NTC, incluindo o mesmo copolímero utilizado neste trabalho (BYK-9077), essa diminuição do contraste das partículas pode ocorrer devido a ação do copolímero em bloco ao redor dos NTC.

Figura 37 – Resultados de MET dos nanocompósitos do grupo NTC a) amostra 2N; e b) amostra 2N-CB.



Fonte: elaborada pela autora, 2017.

Figura 38 – Resultados de MET do nanocompósito 5N-CB. a) e b) Região com nanotubos aglomerados, c) Aglomerado nanométrico, d), e) e f) nanotubos de carbono próximos a copolímero em bloco.



Fonte: elaborada pela autora, 2017.

Associando baixa quantidade de partícula, 0,2 %(m/m), com a adição do copolímero em bloco no sistema, observa-se a ação do copolímero em bloco em dispersar e estabilizar as nanopartículas de carbono quando comparado ao sistema com a mesma quantidade de nanopartículas, mas sem o copolímero em bloco (2N), como ilustrado pela amostra 2N-CB na Figura 37b). Este resultado está em conformidade com outras pesquisas realizadas com o

mesmo copolímero em bloco utilizado neste trabalho (BYK-9077) (HAUPTMAN et al., 2011; LOOS et al., 2012b, 2012a) e também com outros copolímeros (CHO; DANIEL, 2008; CHO; DANIEL; DIKIN, 2008; GONZÁLEZ-DOMÍNGUEZ et al., 2011, 2012).

Os sistemas que contém 0,5 %(m/m) de nanopartículas apresentaram aglomerados de NTC maiores que 1  $\mu\text{m}$ , tanto para sistemas com ou sem copolímero em bloco, conforme exemplificado para o sistema 5N-CB na Figura 38a) e b). No entanto, como observado na microscopia de MOT da Figura 36d), exceto pela presença dos aglomerados, o sistema com copolímero em bloco (5N-CB) não apresentou a ocorrência de áreas com baixa concentração (pobres) de NTC como o sistema sem copolímero em bloco (Figura 36c)), sendo desta forma verificado a ação do copolímero em bloco também no sistema com maior quantidade de NTC (0,5 %(m/m)).

De acordo com a literatura (CHANDRASEKARAN et al., 2014; MENG; ARABY; MA, 2015; ZAMAN et al., 2012), após a dispersão em sistemas com elevada quantidade de partícula é possível que ocorra a reaglomeração ou que o sistema apresente resíduos de aglomerados primários, os quais não foram dispersos na sonicação. A reaglomeração de NTC pode ocorrer após a adição do endurecedor. Neste caso, a baixa viscosidade do endurecedor, se comparado com a resina, se não tiver nenhum copolímero em bloco em contato com os NTC, pode promover aumento da mobilidade das nanopartículas no sistema, as quais estão propensas a formar aglomerados devido as forças van der Waals (CHAKRABORTY et al., 2011). Além disso, a elevação da temperatura que ocorre durante o processo de cura também serve como uma força motriz para induzir as nanopartículas a reaglomerar, como explicado por Tang et al. (2013b) e demonstrado por Wan et al. (WAN et al., 2013) para o caso de nanoplátetes de grafeno.

A morfologia do copolímero em bloco encontrada nos sistemas com NTC foi a mesma apresentada no grupo do epóxi sem nanopartículas, ou seja, o CB se autoarranjou em domínios esféricos de tamanhos diversos, conforme pode ser visualizado na Figura 37b) e Figura 38c-f).

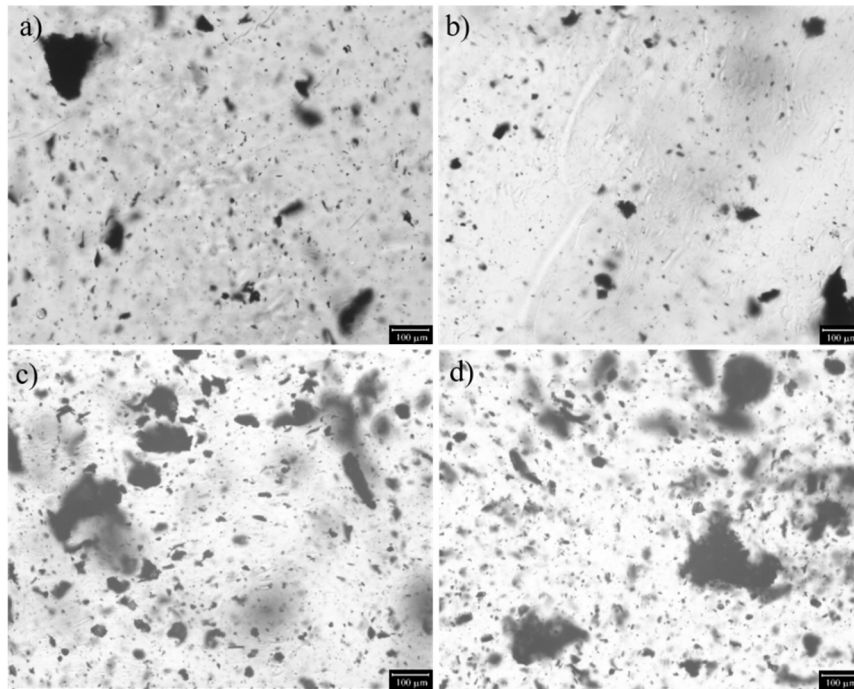
#### **4.1.3 Estrutura dos nanocompósitos do grupo nanoplátetes de grafeno**

De forma semelhante ao verificado para o grupo NTC, pode-se notar que os nanocompósitos com 0,2 %(m/m) de nanoplátetes de grafeno possuem menor quantidade de aglomerados e com poucos grandes aglomerados (Figura 39a) e b) e Figura 40) do que a estrutura obtida nos sistemas com maior quantidade desta nanopartícula, 0,5 %(m/m) (Figura 39c) e d) e Figura 41), sendo este resultado também condizente com a literatura

(CHANDRASEKARAN et al., 2014; GONG et al., 2016; RAFIEE et al., 2009; XU et al., 2016; ZANG et al., 2015).

Como previamente publicado por Tang et al. (2013b) e Wan et al. (2013), os sistemas de nanocompósitos epóxi/NPG com teor relativamente elevado de nanopartículas ( $> 0,5$  %(m/m)) possuem muitos aglomerados. Entretanto, nos nanocompósitos estudados neste trabalho, mesmo os dois sistemas contendo apenas  $0,2$  %(m/m) de NPG apresentaram a ocorrência de alguns aglomerados de partículas. No entanto, a influência do copolímero em bloco na estabilização das partículas pode ser visualizada nestes sistemas com  $0,2$  %(m/m) de NPG, comparando Figura 39a) com a Figura 39b), mas menos visível do que nos sistemas com  $0,2$  %(m/m) de NTC.

Figura 39 – Resultados de MOT dos nanocompósitos do grupo NPG a) 2G; b) 2G-CB; c) 5G; e d) 5G-CB.



Fonte: elaborada pela autora, 2017.

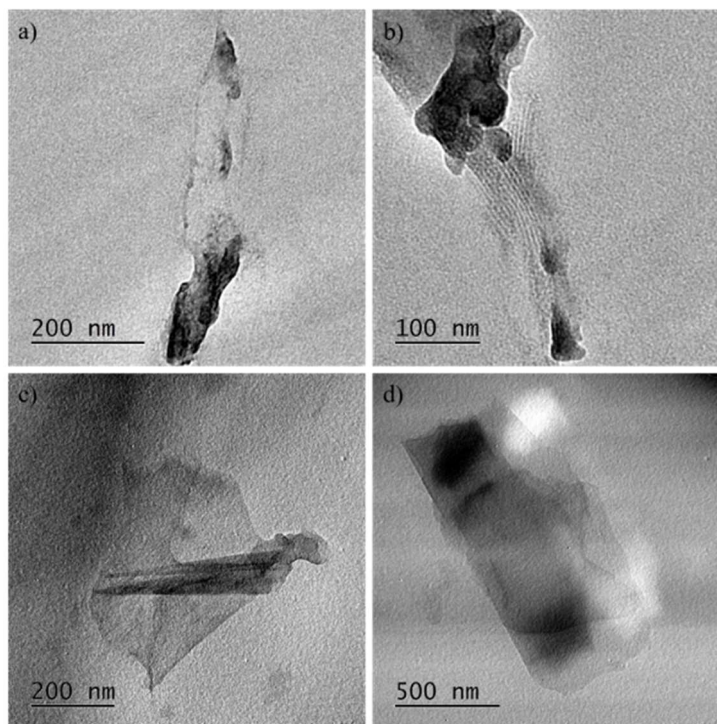
De forma semelhante ao verificado no grupo com NTC, nos nanocompósitos sem a adição de copolímero em bloco, os NPG foram visualizados com maior facilidade do que nas amostras com o copolímero em bloco, provavelmente devido a ação do copolímero na dispersão destas nanopartículas de carbono na matriz epóxi.

Tang et al. (2013b) verificaram em seu trabalho que nanoplateletes de grafeno altamente dispersos, com uma morfologia ondulada, levaram a uma zona de interfase substancial com a matriz e, portanto, restringiram a mobilidade das cadeias de polímero e

melhoraram tanto a resistência a tração, flexão e a tenacidade dos nanocompósitos em comparação a sistemas pouco dispersos.

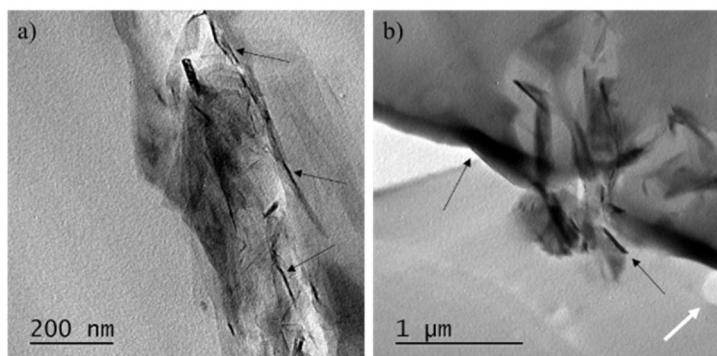
Em outro trabalho Yang et al. (2012) colocam que a dispersão da nanopartícula e sua interação interfacial com a matriz no nanocompósito é crucial para determinar a carga efetiva que está sendo transferida da matriz para as partículas, mesmo isto induzindo diferentes comportamentos de fratura e mecanismos de falha (YANG et al., 2012). Consequentemente, para entender as causas da tenacificação do compósito é preciso avaliar profundamente a influência de diferentes níveis de dispersão/interface na tenacidade à fratura de nanocompósitos epóxi e os mecanismos de falha relacionados (GONG et al., 2016).

Figura 40 – Resultados de MET dos nanocompósitos do grupo NPG a) e b) amostra 2G e c) e d) amostra 2G-CB.



Fonte: elaborada pela autora, 2017.

Figura 41 – Resultados de MET dos nanocompósitos do grupo NPG a) 5G; b) 5G-CB. As setas pretas indicam o enrolamento das folhas de grafeno e a seta branca indicam o copolímero em bloco autoarranjado.



Fonte: elaborada pela autora, 2017.

Na composição sem copolímero em bloco, 2G (Figura 40a) e b)), as nanopartículas foram facilmente localizadas na matriz, em todas as imagens de MET obtidas, os NPG estão na forma intercalada, dobrados (*folded*), enrugados (*wrinkled*) ou enrolados (*scrolled*). A composição 2G-CB (0,2 %(m/m) de NPG e mesma quantidade de copolímero em bloco), é a que possui o melhor estado visual de dispersão no grupo NPG. Somente após longa investigação por MET foram localizadas poucas imagens dos NPG, Figura 40b). Neste sistema, todas as partículas visualizadas em MET possuíam sempre a maior área visível na forma de “folhas abertas”, grafeno esfoliado, Figura 40c) e d). No entanto, como mostra a microscopia óptica na Figura 39b) este material, assim como os outros nanocompósitos do grupo grafeno, também possui a presença de aglomerados na estrutura.

Segundo Lin et al. (2013), nanoplateletes de grafeno esfoliados tem elevada transparência na microscopia de transmissão devido à pouca espessura dos plateletes. No entanto, como explicado por Huang et al. (2017), é preciso ter cuidado com o termo "esfoliação". Este refere-se ao estado esfoliado dos plateletes na matriz e a "dispersão" refere-se à distribuição dos plateletes no polímero, os quais podem se referir aos plateletes individuais ou aos seus aglomerados na matriz. Desta forma, os dois sistemas com 0,2 %(m/m) de NPG estão bem dispersos na matriz e, além desta melhor dispersão destes em relação aos sistemas com 0,5 %(m/m) de NPG, o nanocompósito com copolímero em bloco, sistema 2G-BC, também possui plateletes esfoliados.

A parte central da Figura 40c), além do grafeno esfoliado, ilustra a coexistência com o enrolamento parcial da folha de grafeno. Este tipo de estrutura enrolada também foi encontrada por Zaman et al. (2011) em sistema nanocompósito epóxi com 4 %(m/m) de NPG modificado quimicamente com metileno difenil diisocianato (MDI); nos sistemas em que as partículas não foram modificadas, os NPG também apresentaram a forma dobrada e enrugada, de forma semelhante ao apresentado neste trabalho. A estrutura enrolada pode ser causada durante a cura do nanocompósito para reduzir a entropia configuracional. E quanto mais fino forem os nanoplateletes maior a tendência de enrolarem, principalmente nas bordas (ZAMAN et al., 2011) e em alguns casos podendo se assemelhar a nanotubos de carbono de parede simples de pequeno diâmetro (GASS et al., 2008; MEYER et al., 2007).

Da mesma forma como observado no grupo com NTC, o sistema com copolímero em bloco e 0,2 %(m/m) de nanopartículas apresentou melhor dispersão em relação ao sistema sem o copolímero em bloco. Novamente pode ser ressaltado que a sonicação pode ter atuado eficazmente na dispersão desta quantidade de partículas, mas que a reaglomeração ocorreu após a adição do endurecedor, como também publicado para sistemas epóxi com NTC

(CHAKRABORTY et al., 2011) e com NPG (ZAMAN et al., 2011). Conforme literatura, após a dispersão, a presença física do copolímero em bloco entre as partículas impede a reaglomeração das nanopartículas de carbono por repulsão estérica, devido a sua natureza anfifílica (liofílica e liofóbica na mesma cadeia) (BECKER; COELHO, 2013; PEPONI et al., 2014).

Os sistemas com 0,5 %(m/m) de nanoplateletes de grafeno, 5G e 5G-CB, estão apresentados na Figura 41. Estes sistemas apresentaram simultaneamente estrutura intercalada, poucas folhas de grafeno na forma esfoliada, a presença de folhas dobradas/"amassadas" e também bordas dos nanoplateletes na forma enrolada (setas pretas na Figura 41).

Na microscopia da Figura 41b) fica evidente a diferença entre o tamanho dos NPG e o copolímero em bloco (indicado pela seta branca). Desta forma, possivelmente alguns dos domínios autoarranjados do copolímero em bloco foram totalmente ocultados pelos aglomerados de nanoplateletes, sendo que os nanoplateletes usados têm largura de 25  $\mu\text{m}$  (STREM CHEMICALS, 2014), o que não ocorreu nos sistemas com NTC que possuem diâmetro menor do que a morfologia apresentada pelo copolímero em bloco.

Baseado nos resultados do estado de dispersão no grupo do grafeno, a amostra com copolímero em bloco (2G-CB) foi a que apresentou melhor dispersão visual neste grupo, bem como também em relação as amostras do grupo com nanotubos de carbono. A amostra em questão foi a única que apresentou apenas o enrolamento das bordas dos nanoplateletes. Desta forma, podemos concluir que no sistema com NPG o copolímero em bloco auxiliou na dispersão do nanocompósito com pouca quantidade de grafeno (0,2 %(m/m)), promovendo a esfoliação dos nanoplateletes no nanocompósito e evitando a reaglomeração após a cura do material.

#### **4.1.4 Estrutura dos nanocompósitos do grupo híbrido**

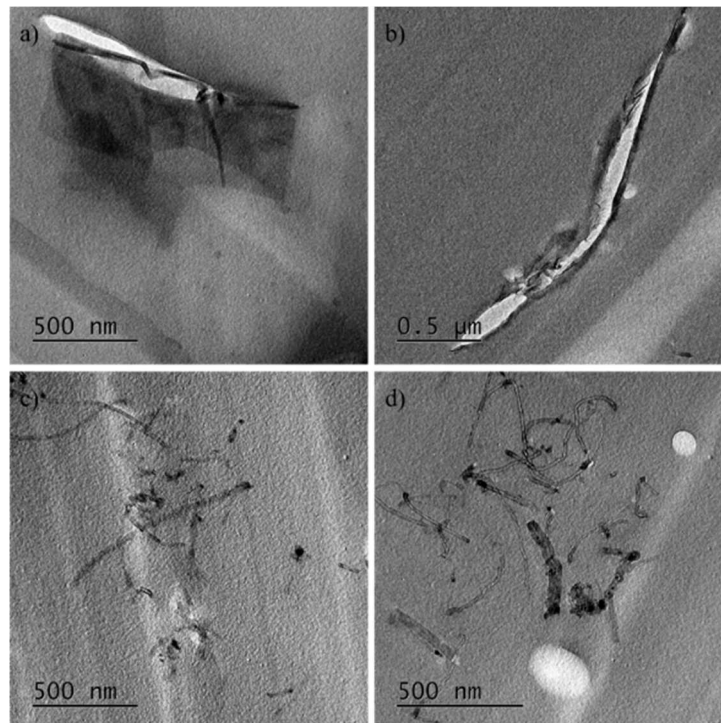
Sistemas com maior quantidade de nanoplateletes de grafeno, ou seja, 0,4 %(m/m) de NPG e 0,1 %(m/m) de NTC, apresentaram predominantemente regiões com aglomerados de nanoplateletes de grafeno, amostra 1N4G – Figura 42a) e amostra 1N4G-CB – Figura 42b). Nos sistemas com 0,4 %(m/m) de NTC e 0,1 %(m/m) de NPG apresentaram de forma predominante aglomerados de nanotubos (amostra 4N1G – Figura 42c) e amostra 4N1G-CB – Figura 42d)). E ainda, nos sistemas com quantidades iguais de nanotubos de carbono e nanoplateletes de grafeno, sendo 0,25 %(m/m) de cada nanopartícula (amostras 1N1G –

Figura 43 e amostra 1N1G-CB – Figura 44), não foi verificado a formação de aglomerados preferenciais de um tipo de partícula.

Em todos os sistemas híbridos, independente da presença ou não do copolímero em bloco, foram observadas poucas regiões com a presença simultânea das duas nanopartículas, de forma contrária ao colocado por Yang et al. (2011). Dentre os sistemas, essa proximidade entre nanopartículas diferentes foi verificada em mais regiões para as amostras com porcentagens iguais de cada uma das nanopartículas, independentemente da presença ou não do copolímero em bloco.

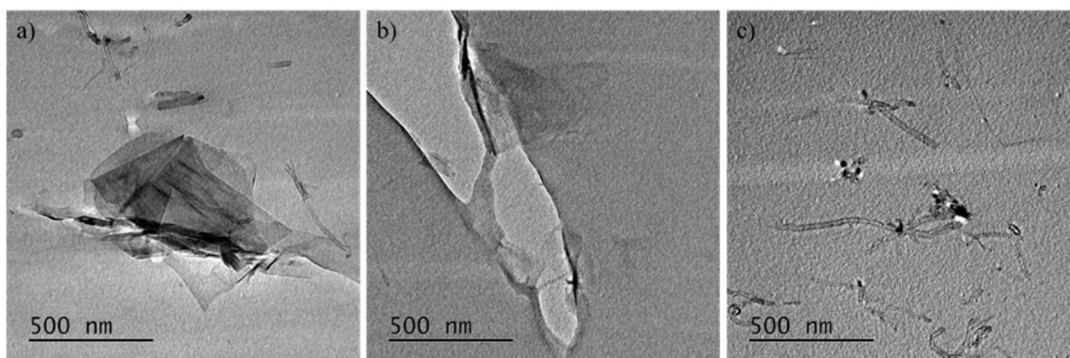
Na Figura 43 estão apresentadas imagens de MET da amostra com 0,25 %(m/m) de NTC e 0,25 %(m/m) de NPG sem copolímero em bloco (1N1G) e Figura 44 o mesmo sistema com copolímero em bloco (1N1G-CB). Pode ser verificado na Figura 43a) imagem de região com a presença das duas nanopartículas e na Figura 44a) imagem do domínio esférico do copolímero em bloco e NTC junto a NPG imersos na matriz. Na sequência na Figura 43b) e Figura 44b) microscopia de região com somente nanoplataletes de grafeno e na Figura 43c) e Figura 44c) região com somente nanotubos de carbono.

Figura 42 – Resultados de MET dos nanocompósitos híbridos a) 1N4G, b) 1N4G-CB, c) 4N1G, e d) 4N1G-CB.



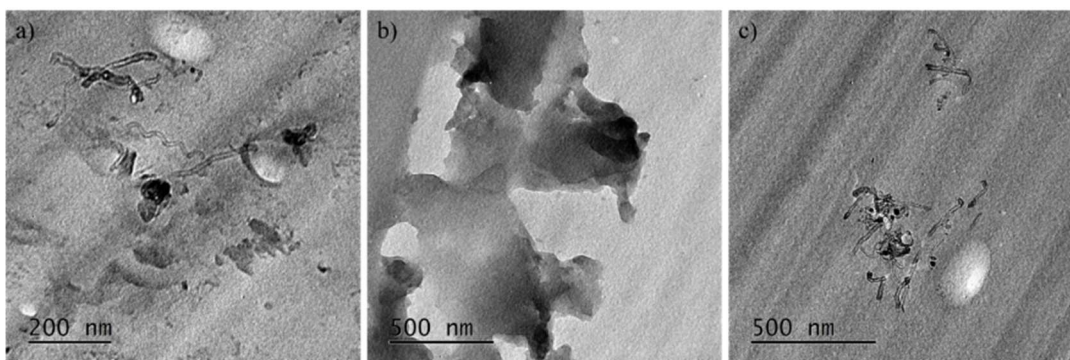
Fonte: elaborada pela autora, 2017.

Figura 43 – Resultados de MET do nanocompósito 1N1G com regiões com a) NPG e NTC, b) NPG e c) NTC.



Fonte: elaborada pela autora, 2017.

Figura 44 – Resultados de MET do nanocompósito 1N1G-CB com regiões a) domínios esféricos de CB com NPG e NTC; b) NPG; e c) domínios esféricos de CB com NTC.



Fonte: elaborada pela autora, 2017.

Após a análise dos três grupos de nanocompósitos, NTC, NPG e híbrido, foi possível perceber que o método de dispersão por sonicação combinado com o uso de copolímero em bloco se torna mais eficaz na dispersão das nanopartículas, em sistemas com pouca quantidade de nanopartículas (0,2 %(m/m)) e menos evidente nos sistemas com 0,5 %(m/m). Desta forma, se um sistema disperso é importante num determinado estudo, dever ser tomado cautela em relação a quantidade de nanopartículas adicionadas, sendo que no presente trabalho a adição de 0,5 %(m/m) de nanopartículas de carbono resultou em sistemas não completamente dispersos. No entanto, no caso de estudo de tenacidade a fratura, não há consenso sobre qual estrutura retorna nanocompósitos mais tenazes, se um esfoliado ou com a presença de aglomerados (CHAEICHIAN; WOOD-ADAMS; HOA, 2015; CHANDRASEKARAN et al., 2014; CHATTERJEE et al., 2012; DORIGATO; PEGORETTI; QUARESIMIN, 2011; MENG et al., 2014; MIYAGAWA; DRZAL, 2004; ZAMAN et al., 2011).

A dispersão dos nanocompósitos híbridos foi semelhante a apresentada pelos grupos com 0,5 %(m/m) de uma mesma nanopartícula, grupo NTC ou grupo NGP. O grupo híbrido

também apresentou a presença de aglomerados de nanopartículas, tanto de NTC quanto NPG, nos sistemas com ou sem copolímero em bloco.

#### 4.2 CARACTERIZAÇÕES TÉRMICAS

A adição de nanopartículas e/ou copolímero em bloco não afetou significativamente a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) em relação a matriz epóxi pura, conforme pode ser verificado na Tabela 3. Este resultado está em conformidade com outros trabalhos de nanocompósitos de matriz epóxi com até 0,5 vol.% de NTC (CHAKRABORTY et al., 2011; HSIEH et al., 2011; OPELT et al., 2015) e também com trabalhos que utilizaram copolímero em bloco em nanocompósitos (YAN et al., 2009).

Tabela 3 – Resultados da caracterização térmica por DSC e TG.

Grupo Epóxi			Grupo NTC			Grupo NPG			Grupo Híbrido		
Nome	$T_{g-DSC}^1$ (°C)	$T_{50\%}^2$ (°C)	Nome	$T_{g-DSC}^1$ (°C)	$T_{50\%}^2$ (°C)	Nome	$T_{g-DSC}^1$ (°C)	$T_{50\%}^2$ (°C)	Nome	$T_{g-DSC}^1$ (°C)	$T_{50\%}^2$ (°C)
P	127(±1)	395(±4)	2N	129	390	2G	129	397	1N4G	129	396
2P-CB	127	392	2N-CB	126	400	2G-CB	129	392	1N4G-CB	129	390
5P-CB	128	396	5N	127(±2)	389(±5)	5G	127(±2)	399(±4)	1N1G	130	391
			5N-CB	126	391	5G-CB	128	394	1N1G-CB	128	393
									4N1G	129	394
									4N1G-CB	129	395

Fonte: elaborada pela autora, 2017.

Nota:

<sup>1</sup> Temperatura de transição vítrea por ensaio de DSC

<sup>2</sup> Temperatura onde o material perdeu 50 % da sua massa inicial no ensaio de TG

De acordo com a literatura (CHAKRABORTY et al., 2011; HSIEH et al., 2011), nanopartículas rígidas podem ser como obstáculos para a mobilidade das moléculas da resina e/ou podem mudar a interação perto da superfície das nanopartículas e, assim, estas alterações podem afetar a  $T_g$ . Portanto, os resultados obtidos no ensaio de DSC deste trabalho são uma evidência de que a mobilidade perto da interface/interfase não foi alterada.

Conforme dados fornecidos pelo fabricante da resina epóxi utilizada (HUNTSMAN, 2004), a faixa de  $T_g$  em ensaio de DSC para rota de cura adotada neste trabalho é na faixa de 120 – 134 °C. Desta forma, as  $T_g$  obtidas de todas as amostras estão dentro da faixa publicada pelo fabricante. Além disso, foi verificado que todos os materiais analisados obtiveram cura completa pela rota de processamento adotada. Resultado semelhante também foi obtido para a mesma matriz com outros sistemas de partículas em trabalhos anteriores do GRUPOL- UDESC (ABREU, 2015; BELLO, 2015; OPELT, 2013).

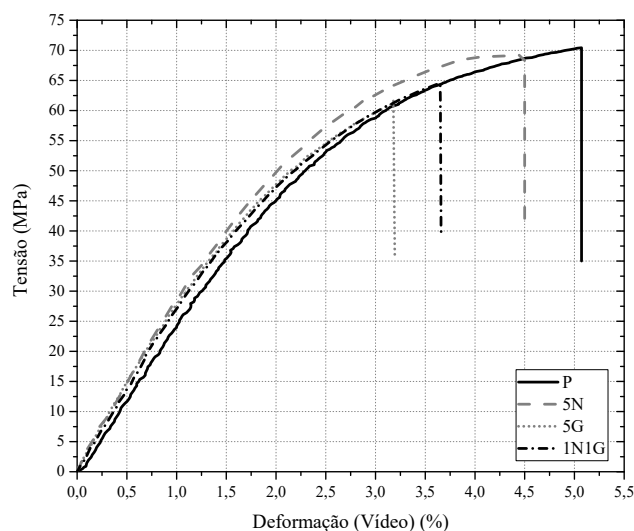
Os resultados da perda de massa ( $T_{50\%}$ ), considerando o erro experimental encontrado nas amostras feitas em duplicata, também não indicam influência da adição das nanopartículas na decomposição térmica da matriz epóxi, conforme resultados apresentados na Tabela 3. Resultado semelhante foi encontrado por Zhou et al. (2012) para adição de até 4 % (m/m) montmorilonita em matriz epóxi. A massa residual verificada para todas as amostras foi semelhante, as variações foram entre 11 e 16 % de perda de massa na temperatura final do ensaio, 800 °C.

### 4.3 CARACTERIZAÇÕES MECÂNICAS

#### 4.3.1 Ensaio de tração

Todas as amostras deste trabalho romperam imediatamente após a tensão alcançar o valor máximo no ensaio de tração, como ilustrado na Figura 45, com uma amostra de cada grupo investigado. Este comportamento de fratura frágil é comum a matriz epóxi, e também já reportado em outros trabalhos (LOOS et al., 2012a; ZHOU et al., 2008, 2012). Na Figura 46 e Figura 47 estão ilustrados a tensão de ruptura e módulo de *Young* em função das quantidades de partículas para sistemas simples e sistemas híbridos, respectivamente. Os valores obtidos no ensaio de tração estão apresentados na **Erro! Fonte de referência não encontrada..**

Figura 45 – Gráfico tensão versus deformação de amostras dos grupos estudado.

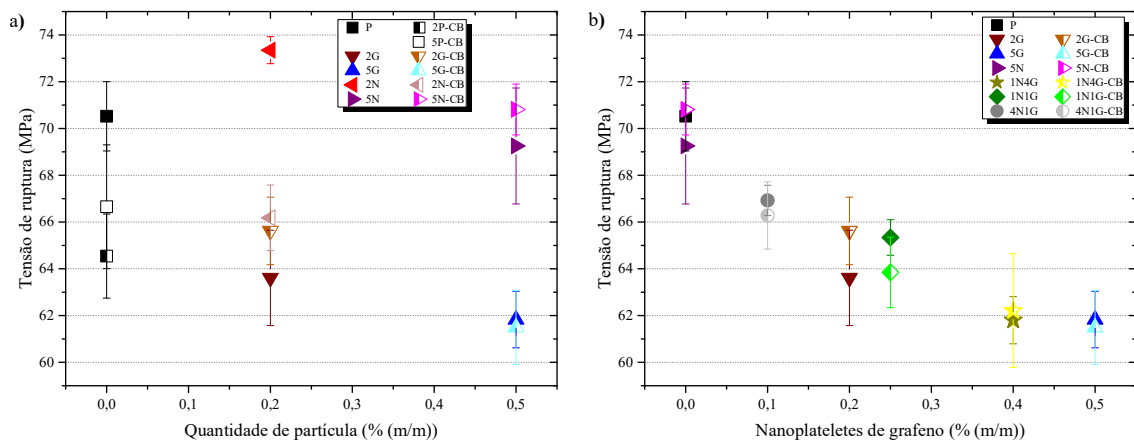


Fonte: elaborada pela autora, 2017.

O copolímero em bloco não influenciou significativamente no ensaio de tração para a maioria dos sistemas estudados. Pode ser verificado que para o sistema epóxi, sem nanopartículas, ocorreu redução tanto do módulo de *Young* quanto da tensão de ruptura após adição do copolímero. Conforme amplamente publicado na literatura (BALAKRISHNAN et

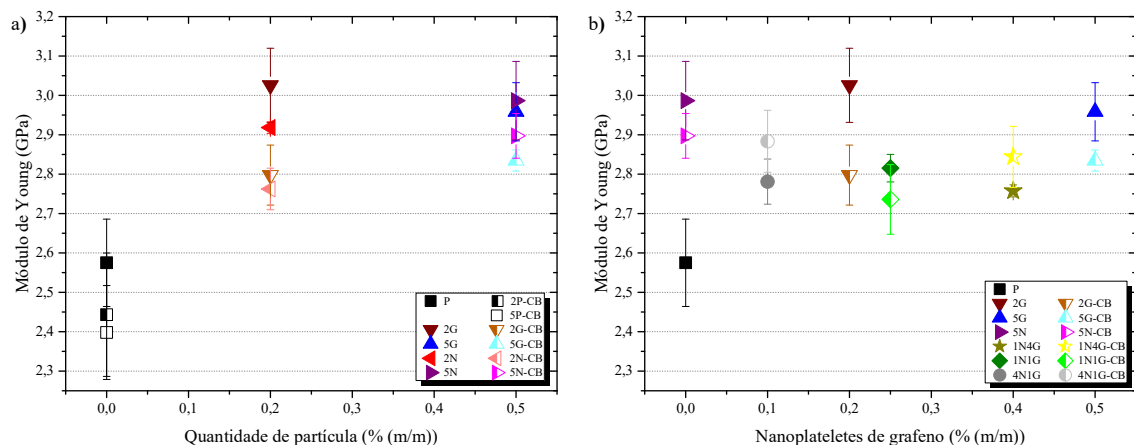
al., 2005; CARDWELL; YEE, 1998; SHOKRIEH; GHOREISHI; ESMKHANI, 2015; WANG et al., 2009; WETZEL et al., 2006; ZHANG; PICU; KORATKAR, 2008; ZHOU et al., 2008), essa redução é comum quando é introduzida uma fase macia, como o copolímero em bloco, na matriz. A maioria dos sistemas apresentou valores iguais ou menores para tensão de ruptura e deformação que a matriz pura (P). Apenas o nanocompósito 2N, que contém 0,2 % (m/m) de NTC, apresentou tensão de ruptura e deformação maior que a matriz epóxi (P), Figura 46a). Este fato pode ser devido ao estado disperso deste nanocompósito, como apresentado na Figura 37.

Figura 46 – Tensão de ruptura em a) sistemas simples; e b) sistemas híbridos.



Fonte: elaborada pela autora, 2017.

Figura 47 – Módulo de Young em a) sistemas simples; e b) sistemas híbridos.



Fonte: elaborada pela autora, 2017.

Tabela 1 – Resultados do ensaio de tração.

Grupo Epóxi			Grupo NTC			Grupo NPG			Grupo Híbrido		
Nome	E <sup>1</sup> (GPa)	σ <sub>r</sub> <sup>2</sup> (MPa)	ε <sub>t</sub> <sup>3</sup> (%)	Nome	E (GPa)	σ <sub>r</sub> (MPa)	ε (%)	Nome	E (GPa)	σ <sub>r</sub> (MPa)	ε (%)
P	2,58 ±0,11	70,52 ±1,48	4,96 ±0,70	2N	2,92 ±0,01	73,35 ±0,58	6,31 ±0,32	2G	3,03 ±0,09	63,61 ±2,04	3,31 ±0,38
2P-CB	2,44 ±0,07	64,54 ±1,80	4,21 ±0,30	2N-CB	2,76 ±0,05	66,18 ±1,40	3,76 ±0,28	2G-CB	2,80 ±0,08	65,62 ±1,44	3,69 ±0,19
5P-CB	2,40 ±0,12	66,66 ±2,64	5,99 ±0,38	5N	2,99 ±0,10	69,25 ±2,48	4,54 ±0,93	5G	2,96 ±0,07	61,83 ±1,21	3,19 ±0,12
				5N-CB	2,90 ±0,06	70,81 ±1,09	5,18 ±0,70	5G-CB	2,83 ±0,03	61,49 ±1,58	3,45 ±0,30
								1N4G	2,76 ±0,02	61,80 ±1,01	3,35 ±0,11
								1N4G-CB	2,84 ±0,08	62,21 ±2,43	3,25 ±0,37
								1N1G	2,82 ±0,03	65,34 ±0,76	3,65 ±0,19
								1N1G-CB	2,74 ±0,09	63,85 ±1,51	3,47 ±0,15
								4N1G	2,78 ±0,06	66,92 ±0,65	4,03 ±0,23
								4N1G-CB	2,88 ±0,08	66,28 ±1,44	3,76 ±0,28

Fonte: elaborada pela autora, 2017.

Notas:

<sup>1</sup> Módulo de Young.

<sup>2</sup> Tensão de ruptura.

<sup>3</sup> Deformação total.

Os nanocompósitos que continham grafeno em sua composição apresentaram os menores valores de tensão de ruptura e deformação total, e sem influência significativa do copolímero nos sistemas com 0,5 %(m/m) de NPG, Figura 46a). Além disso, foi verificado a relação entre a tensão de ruptura e a quantidade de NPG nos sistemas, sendo que aumentando a quantidade de NPG a tensão a ruptura diminui, Figura 46b). Este fato está diretamente relacionado ao estado aglomerado dos nanoplateletes verificado e discutido no estudo da estrutura dos nanocompósitos, item 4.1. De acordo com Kostagiannakopoulou et al. (2012), os nanoplateletes na forma de agregados podem ter espessuras micrométricas, isto influenciará na razão de aspecto e diminuirá a área superficial em contato com a matriz, influenciando assim nas propriedades mecânicas. Os aglomerados podem promover pontos de concentração de tensão e assim iniciar prematuramente a fratura da matriz epóxi, influenciando negativamente a resistência a tração dos nanocompósitos (FERREIRA et al., 2013; JEN; HUANG, 2013; ZHOU et al., 2008, 2012). Além disso, conforme publicado por Yang et al. (2011), os aglomerados de NPG formam obstáculos estéricos e restringem a entrada do polímero entre os aglomerados, isto resulta na formação de buracos/vazios entre os NPG e epóxi e pode prejudicar o desempenho mecânico do material.

Dai et al. (2009) colocam também que a rigidez da matriz tem papel fundamental sobre o efeito que a adição de partículas em forma de plateletes causa na resistência a tração dos compósitos. Assim, conforme colocado por Araby et al. (2013), no caso de matrizes com alguma ductilidade, a adição de nanoplateletes frequentemente aumenta a resistência a tração da matriz em relação ao polímero puro. No entanto, no caso de resinas com fratura frágil, como o epóxi, a resistência a tração dos nanocompósitos com nanoplateletes geralmente é menor que a matriz pura (MA et al., 2013; ZAMAN et al., 2012). Outros autores também verificaram experimentalmente essa redução para o uso de partículas em forma de plateletes em matriz epóxi, como no caso da cloisita (DORIGATO; PEGORETTI; QUARESIMIN, 2011) e montmorilonita (FERREIRA et al., 2013).

Outros trabalhos também verificaram que a tensão de ruptura dos nanocompósitos diminui em relação ao epóxi puro em função da quantidade de NPG (MENG et al., 2014; ZAMAN et al., 2011), conforme dados apresentados na Tabela 1. Estes mesmos autores também verificaram que melhorando a interface NPG/epóxi através da funcionalização dos nanoplateletes, a diminuição da tensão de ruptura em função da quantidade de partícula é menor do que em sistemas com NPG não modificados e com interface fraca (MENG et al., 2014; ZAMAN et al., 2011).

A agregação de nanoplateletes e a interface fraca entre platelete/matriz e/ou platelete/platelete, pode resultar em trincas que se propagam facilmente e prejudicam a transferência de tensão, produzindo assim, a resistência à tração reduzida (CHEN; LU, 2012; ZAMAN et al., 2012). Assim, o copolímero em bloco utilizado neste trabalho melhorou a interface no sistema com menor quantidade de nanoplateletes (2G-CB), pois este apresentou apenas 7 % de diminuição da tensão de ruptura contra 10 % do sistema sem copolímero em bloco (2G) em relação ao epóxi puro, Figura 46a).

De forma contrária a tensão de ruptura, o módulo de *Young* aumentou com a adição de nanopartículas em todos os sistemas, sendo que sistemas com copolímero em bloco obtiveram valores um pouco menores que os sistemas sem o copolímero em bloco, Figura 47. Em relação a quantidade de partículas no sistema, neste trabalho, ao contrário do obtido em alguns trabalhos da literatura (GOJNY et al., 2004; HSIEH et al., 2011), o valor do módulo de *Young* dos sistemas nanocompósitos com maior quantidade de nanopartículas (0,5 %(m/m)) não foi mais elevado do que o módulo dos sistemas com 0,2 %(m/m) de nanopartículas.

A adição do copolímero em bloco influenciou ligeiramente a rigidez dos sistemas, sendo que a maioria dos sistemas contendo CB resultou em módulo de *Young* menor que os respectivos sistemas sem a sua adição. E ainda, esta diferença é maior nos sistemas com 0,2 %(m/m) de nanopartículas, os quais estão homogeneamente dispersos. Estes resultados contradizem o resultado obtido por Loos et al. (2012b) para o mesmo copolímero (BYK-9077), mas com 0,075 %(m/m) de NTC, onde indicam que este copolímero não influenciou no módulo de elasticidade das amostras. Esta diferença pode ser devido a diferença da quantidade de copolímero utilizada nos trabalhos, em ambos foram utilizados na mesma fração que as nanopartículas.

Conforme a literatura (DEBELAK; LAFDI, 2007; LI; WONG; KIM, 2008), geralmente é esperado que o módulo de elasticidade dos nanocompósitos seja maior que do epóxi puro, porque este depende principalmente do módulo, da fração volumétrica e dimensão das nanopartículas, além da interação interfacial entre partícula e matriz, que é de suma importância para transferência de tensão da matriz para partículas. E assim, com a adição de nanopartículas mais rígidas que a matriz é esperada a restrição a deformação do epóxi (AHMAD; ANSELL; SMEDLEY, 2010). Aliado a isso, a dispersão homogênea das partículas rígidas é importante para atuação do mecanismo de transferência de tensão e consequente aumento do módulo de *Young* dos nanocompósitos (MENG et al., 2014; PIZZUTTO et al., 2010).

Alguns autores (HSIEH et al., 2011; JEN; HUANG, 2013; TAI; YEH; PENG, 2008) reportaram que para nanocompósitos de NTC o módulo aumenta em relação a matriz de forma não linear com a quantidade de nanopartículas, pois o efeito de reforço é reduzido com a adição de maiores quantidades de partículas devido a aglomeração. Com adição de 0,5 %(m/m) NTC, amostra 5N, foi obtido aumento de 16 % no módulo em relação a matriz, sendo este valor maior do que reportado para a mesma quantidade de NTC na literatura, por exemplo, Hsieh et al. (2011) obtiveram 12 %, Jen e Huang (2013) conseguiram aumentos de 1,04 % para NTC e 1,81 % para NTC funcionalizado.

O maior aumento do módulo de elasticidade, 17% em relação a matriz pura (P), foi verificado para o nanocompósito com 0,2 %(m/m) de grafeno (2G). É importante ressaltar que para esta quantidade de nanopartículas, tanto para nanotubos quanto para nanoplateletes, a dispersão observada através das microscopias de MET foi homogênea, Figura 37 e Figura 40, respectivamente. Desta forma, tem-se que o mecanismo de transferência de tensão é o responsável pelo aumento do módulo de *Young* no presente trabalho. E ainda, para sistemas com menor quantidade de partículas (0,2 %(m/m)) fica ainda mais evidente o efeito da dispersão nos resultados, pois estas amostras resultaram em módulos de elasticidade semelhantes aos sistemas com 0,5 %(m/m) de nanopartículas.

Meng et al. (2014) verificaram que maiores quantidades de nanoplateletes de grafeno, acima de 0,25 vol.%, resulta em discretos aumentos do módulo de *Young* em relação ao valor obtido com 0,25 vol.% de NPG, conforme dados apresentados na Tabela 1. Estes mesmos autores também observaram que o uso de nanoplateletes de grafeno modificados para aumentar a interface com o epóxi resultou em maiores aumentos do módulo de *Young* do que os sistemas com partículas não modificadas, o que foi atribuído a melhor dispersão dos NPG modificados (MENG et al., 2014). As partículas estando num estado mais disperso, acarreta uma maior área de superfície de contato por unidade de volume na matriz, prevenindo assim concentração de tensão e facilitando a transferência de tensão através da interface sob carregamento (GONG et al., 2016; MENG et al., 2014).

Os nanocompósitos híbridos, com dois tipos de nanopartículas, não tiveram influência significativa no módulo de *Young* em função da proporção de nanoplateletes ou nanotubos adicionados. De acordo com Li, Wong e Kim (2008) como o NTC e NPG têm módulos de *Young* similares, era esperado que este módulo nos nanocompósitos híbridos fosse similar aos dos nanocompósitos com um tipo de partícula, considerando a mesma quantidade total (LI; WONG; KIM, 2008). Por outro lado, não há consenso sobre o real efeito da mistura de mais de um tipo de partículas rígidas nas propriedades mecânicas da matriz epóxi (CHATTERJEE

et al., 2012; KOSTAGIANNAKOPOULOU et al., 2012; LI; WONG; KIM, 2008; TANG et al., 2013a; YANG et al., 2011).

### 4.3.2 Tenacidade a fratura

A fratura de todas as amostras ocorreu no estado plano de deformação e, assim, o ensaio de tenacidade a fratura foi validado conforme especificado pelos critérios da norma deste ensaio, ASTM 5045 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2014a). Os resultados dos cálculos da validação estão apresentados no APÊNDICE D. Os resultados de tenacidade a fratura  $K_{Ic}$  e da taxa de liberação de energia de deformação crítica  $G_{Ic}$  do ensaio de tenacidade a fratura estão apresentados na Tabela 4 e ilustrados graficamente na Figura 48 e Figura 49, respectivamente. Estes valores foram calculados através das equações apresentadas no item 3.4.3, Equação 5 e Equação 13, respectivamente.

$$G_{Ic} = \frac{K_{Ic}^2}{E} (1 - \nu^2) \quad \text{Equação 5}$$

$$K_{Ic} = \left( \frac{P_u}{BW^{1/2}} \right) f \left( \frac{a}{W} \right) \quad \text{Equação 13}$$

Tabela 4 – Resultados do ensaio de tenacidade a fratura.

Grupo Epóxi			Grupo NTC			Grupo NPG			Grupo Híbrido		
Nome	$K_{Ic}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )	$G_{Ic}$ (J/m <sup>2</sup> )	Nome	$K_{Ic}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )	$G_{Ic}$ (J/m <sup>2</sup> )	Nome	$K_{Ic}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )	$G_{Ic}$ (J/m <sup>2</sup> )	Nome	$K_{Ic}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )	$G_{Ic}$ (J/m <sup>2</sup> )
P	0,98 ±0,02	326,54 ±10,68	2N	1,08 ±0,07	354,30 ±43,23	2G	1,12 ±0,04	365,26 ±24,79	1N4G	1,27 ±0,03	510,83 ±24,55
2P-CB	1,02 ±0,07	372,47 ±48,79	2N-CB	1,21 ±0,04	462,09 ±33,17	2G-CB	1,34 ±0,03	564,44 ±25,50	1N4G-CB	1,19 ±0,02	439,77 ±15,43
5P-CB	1,07 ±0,03	417,28 ±19,61	5N	1,19 ±0,04	413,57 ±10,70	5G	1,25 ±0,02	461,78 ±18,18	1N1G	1,25 ±0,04	484,82 ±27,81
			5N-CB	1,33 ±0,03	532,32 ±25,57	5G-CB	1,20 ±0,03	446,94 ±23,06	1N1G-CB	1,31 ±0,02	549,09 ±16,73
									4N1G	1,12 ±0,01	398,73 ±9,42
									4N1G-CB	1,22 ±0,03	456,07 ±20,14

Fonte: elaborada pela autora, 2017.

Notas:

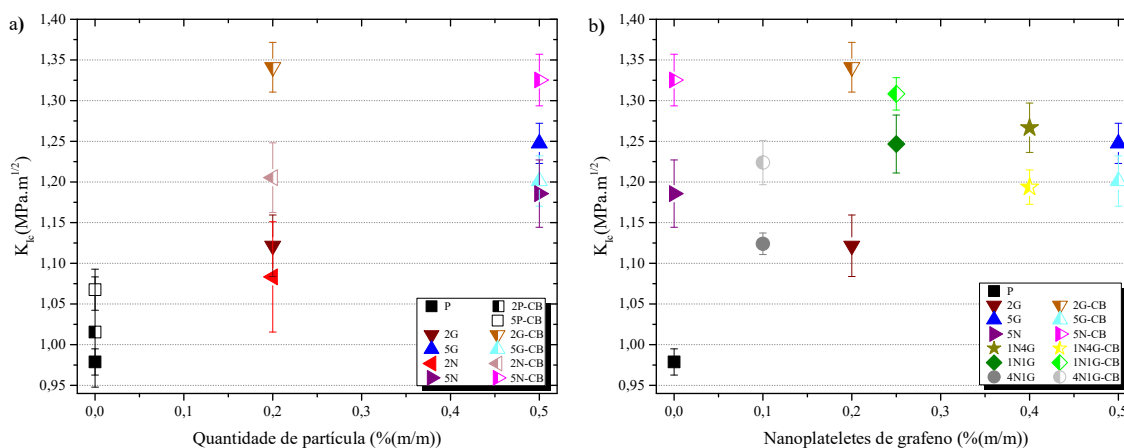
<sup>1</sup> Tenacidade a fratura sob modo I de abertura de trinca.

<sup>2</sup> Taxa de liberação da energia de deformação sob modo I de abertura de trinca.

A taxa de liberação de energia de deformação crítica ( $G_{Ic}$ ) calculado para o epóxi puro foi de 326 J/m<sup>2</sup>, o que indica que é um material frágil e seu valor, baseado na tenacidade a fratura ( $K_{Ic}$ ) e módulo de *Young* (E) usados no cálculo, está de acordo com os valores encontrados na literatura (HSIEH et al., 2011; JOHNSEN et al., 2007). Todos os sistemas de nanocompósitos avaliados gastaram mais energia na fratura do que todos os sistemas do grupo

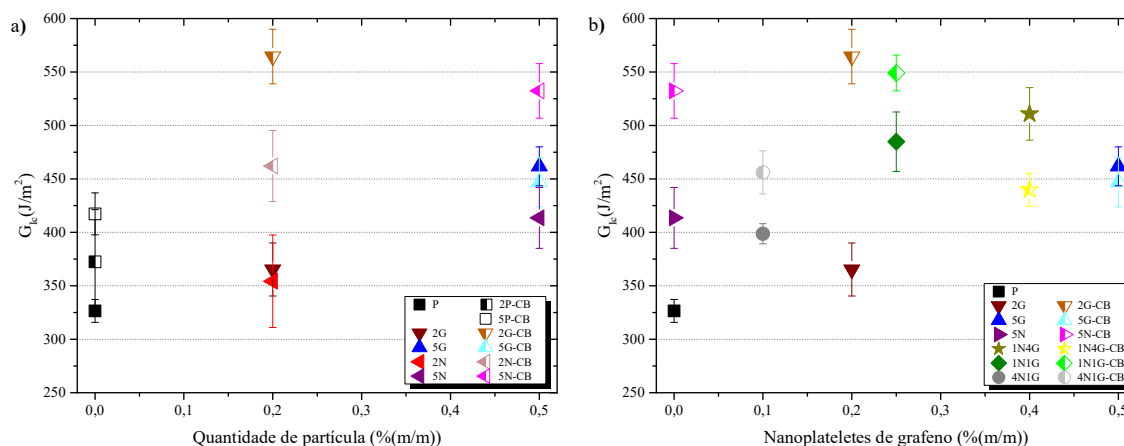
epóxi, ou seja, epóxi puro e os dois sistemas de epóxi com copolímero em bloco. Os resultados obtidos para todos os nanocompósitos apontam que mesmo os sistemas possuindo alguns aglomerados, ocorre a tenacificação.

Figura 48 – Tenacidade a fratura ( $K_{Ic}$ ) em a) sistemas simples; e b) sistemas híbridos.



Fonte: elaborada pela autora, 2017.

Figura 49 – Taxa de liberação de energia de deformação ( $G_{Ic}$ ) em a) sistemas simples; e b) sistemas híbridos.



Fonte: elaborada pela autora, 2017.

Em geral, os nanocompósitos apresentaram aumento na tenacidade a fratura com a adição do copolímero em bloco em comparação aos sistemas similares que contém apenas nanopartículas. A exceção destes, foram as duas composições com maior quantidade de grafeno, sendo do grupo do grafeno a composição 5G-CB com 0,5  $\%(\text{m}/\text{m})$  e do grupo híbrido a amostra 1N4G-CB com 0,4  $\%(\text{m}/\text{m})$  de NPG. O nanocompósito 5G-CB apresentou uma pequena diminuição na tenacidade (4 %) em comparação com a amostra contendo apenas NPG (5G), e o nanocompósito 1N4G-CB teve sua tenacidade diminuída em 6% em relação a amostra 1N4G sem a copolímero em bloco. Devido à grande área bidimensional dos NPG o processamento dos nanocompósitos com NPG é mais difícil que o do NTC. Assim, o

copolímero em bloco provavelmente não conseguiu atuar efetivamente entre os grandes aglomerados existentes no sistema com maior quantidade de nanoplatelete de grafeno, conforme verificado nos resultados de microscopia (Figura 41b) e Figura 42b)).

O nanocompósito com 0,2 %(m/m) de nanoplateletes de grafeno e copolímero em bloco (2G-CB) obteve o maior aumento de  $K_{Ic}$ , 37 % em relação ao epóxi puro, e o correspondente aumento em  $G_{Ic}$  foi de 73 %. Por outro lado, o nanocompósito correspondente, mesma quantidade de NPG, mas sem o copolímero em bloco, 2G, resultou em aumentos menos significativos, 14 % para de  $K_{Ic}$  e 12 % para  $G_{Ic}$  em relação ao epóxi puro (P). Além disso, ocorreu uma diminuição da tenacidade da composição com 0,5 %(m/m) de NPG e copolímero em bloco (5G-CB) em relação ao sistema com 0,2 %(m/m) de NPG e copolímero em bloco (2G-CB). Para discutir estas diferenças, é importante ressaltar o discutido no item 4.1.3 sobre a estrutura dos nanocompósitos do grupo de NPG. O sistema com maior quantidade de nanopartículas (5G-CB) tem NPG intercalados e aglomerados e o sistema que contem 0,2 %(m/m) apresentou nanoplateletes esfoliados, como ilustrado na Figura 40c) e d), e é também o sistema que apresentou a melhor dispersão dos sistemas que contem nanoplateletes na composição.

Miyagawa e Drzal (2004) verificaram que no caso de nanoplateletes de argila em matriz epóxi, o estado intercalado resultou em valores de  $K_{Ic}$  maiores do que o estado esfoliado. Assim, os plateletes de argila quando completamente esfoliados na matriz são muito finos e pequenos para alterar a direção da propagação da trinca, e, portanto, podem não proporcionar tenacificação significativa (CHAEICHIAN; WOOD-ADAMS; HOA, 2015; DORIGATO; PEGORETTI; QUARESIMIN, 2011). No entanto, Chandrasekaran et al. (2014) verificaram em seu estudo que os nanoplateletes de grafeno no estado intercalado e/ou aglomerado parecem não ser capazes de imobilizar ou defletir a trinca, mas pode ocorrer uma combinação do mecanismo de deflexão da trinca e então a delaminação dos NPG, o que contribui minimamente para o aumento da energia de fratura.

Zaman et al. (2011) obtiveram aumentos de  $G_{Ic}$ , em relação a matriz epóxi, de 104 % para nanocompósitos com 4,0 %(m/m) NPG e de 200 % de nanocompósitos com 4,0 %(m/m) NPG modificados para melhorar a interface com a matriz, conforme dados apresentados na Tabela 1. O aumento da tenacificação dos nanocompósitos com nanoplateletes de grafeno é atribuído a boa dispersão das partículas, possibilitando elevada área de contato entre os plateletes e polímero maximizando a transferência de tensão do polímero para os nanoplateletes (CHATTERJEE et al., 2012; ZAMAN et al., 2011). E ainda, se além da esfoliação dos plateletes, ocorrer melhora na adesão interfacial NPG/polímero, a tenacificação

é potencializada (ZAMAN et al., 2011). Assim, para este trabalho no grupo NPG o estado de dispersão se mostrou relevante para que ocorresse a transferência de tensão do epóxi para as nanopartículas, ressaltando que com apenas 0,2 %(m/m) de nanoplateletes e copolímero em bloco (2G-CB) foi obtido aumento de 73 % em  $G_{Ic}$ , possuindo este nanocompósito estrutura esfoliada e poucos aglomerados.

Meng et al. (2014) em seu trabalho também verificaram a relação entre a tenacidade a fratura e a dispersão dos nanoplateletes de grafeno em nanocompósitos de matriz epóxi. Estes autores colocam ainda que a simples fratura dos plateletes aumenta a tenacidade do material em relação a matriz pura, e ainda, sob carregamento os NPG geram concentrações de tensões na matriz epóxi e efetivamente absorvem a energia de fratura por descolamento da matriz ou fratura dos plateletes. Além disso, os plateletes atuam como obstáculos, impedindo o crescimento e propagação das trincas para então liberar energia em condições críticas de carregamento (MENG et al., 2014).

No grupo dos nanocompósitos com nanotubos, tanto a tenacidade à fratura como a taxa de liberação de energia aumentam com a quantidade de adição de NTC, Figura 48a) e Figura 49a), respectivamente. Além disso, nos sistemas com nanotubos também é verificada a atuação do copolímero em bloco na tenacificação, tendo indícios de melhora na adesão nanotubos matriz nestes sistemas. Aumentando a fração de NTC de 0,2 %(m/m) para 0,5 %(m/m) o aumento de  $K_{Ic}$  em relação a matriz epóxi muda de 10 % (2N) para 21 % (5N) em sistemas sem copolímero em bloco e nos sistemas com o seu uso, o aumento varia de 23 % (2N-CB) para 36 % (5N-CB). Além disso, pode ser verificado que os aglomerados visualizados por MOT (Figura 36) e MET (Figura 38) nas amostras com 0,5 %(m/m) de NTC não influenciaram da mesma forma os resultados da tenacidade a fratura como nos nanocompósitos do grupo dos nanoplateletes de grafeno, o que indica uma mudança nos mecanismos de tenacificação em função da diferença de geometria das partículas.

Segundo Uzunpinar, Mosiewicki e Auad (2012), o sistema sendo homogeneamente disperso, quanto maior o número de nanotubos, ou seja, maior concentração, a distância entre os tubos é menor e a interação maior, exigindo assim energia maior para fratura. Desta forma, para os nanocompósitos do grupo de NTC, o copolímero em bloco usado além de ter auxiliado na estabilização das nanopartículas também pode ter influenciado na interação partícula/matriz, como sugerido em alguns trabalhos da literatura (BECKER; COELHO, 2013; LOOS et al., 2012b; PEPONI et al., 2014). Resultado semelhante foi obtido por González-Domínguez et al. (2011, 2012) em sistemas epóxi com nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS) e copolímero em bloco com base PEO (poli etileno óxido).

Na literatura, alguns trabalhos apresentaram que a tenacidade a fratura é mais efetiva em sistemas com NPG do que para sistemas com NTC (CHANDRASEKARAN et al., 2014; RAFIEE et al., 2009). Conforme Chandrasekaran et al. (2014) provavelmente este resultado ocorre devido a estrutura 2D dos NPG que permite uma zona de deformação maior do que nos sistemas com NTC, sendo que esta zona é causada pelo cisalhamento entre as folhas de grafeno. Além disso, segundo Meng et al. (2014) os nanoplateletes de grafeno esfoliados no nanocompósito podem contribuir com uma área de superfície de interface total maior do que outras partículas com geometria esférica ou tubular, e assim, promovem maior absorção de energia na fratura do que sistemas com sílica ou nanotubos de carbono.

Os sistemas híbridos em geral não se destacaram nos valores de tenacidade em relação aos outros grupos de nanocompósitos com apenas um tipo de partícula, NTC ou NPG. Esse resultado reflete que existem interações complexas entre estes dois tipos de partículas quando estas coexistem nos nanocompósitos híbridos. Provavelmente cada tipo de partícula dos sistemas híbridos contribuiu de forma isolada para a tenacificação, cada uma com o seu mecanismo específico, não ocorrendo um efeito de sinergia na tenacidade. Resultado semelhante foi apresentado por Chatterjee et al. (2012) para NTC e NPG e por Liu et al. (2011) para sistemas com nano-sílica (diâmetro  $\sim 20$  nm) e borracha (diâmetro  $\sim 100$  nm).

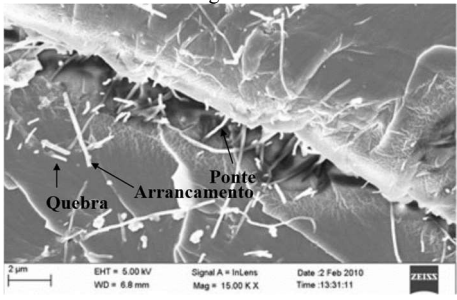

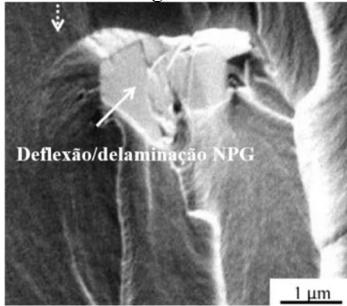
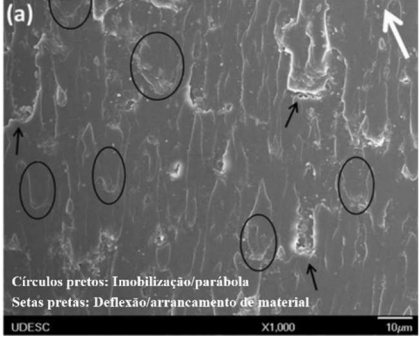
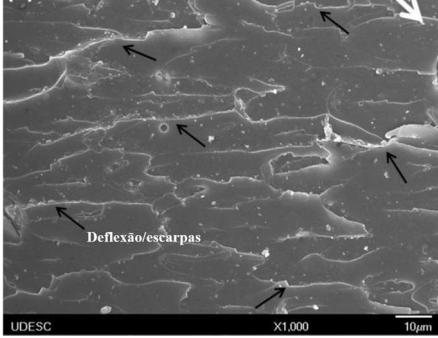
Apesar dos resultados para resistência a fratura da maioria dos nanocompósitos deste trabalho terem apresentado valores superiores ao epóxi puro, a adição de nanopartículas de carbono se mostrou efetiva no caso da tenacidade a fratura  $K_{Ic}$  e da taxa de liberação de energia de deformação crítica  $G_{Ic}$ . E como discutido por Launey e Ritchie (2009), é desafiador projetar materiais com melhorias tanto na resistência a tração quanto na tenacidade à fratura, uma vez que na maioria dos casos uma propriedade é sacrificada por causa da outra. Desta forma, baseado nos resultados obtidos e na literatura consultada, é possível afirmar que para sistemas com partículas de carbono na forma de nanoplateletes a estrutura esfoliada tem papel importante na tenacificação da matriz. Nos sistemas com nanotubos de carbono, a presença de aglomerados no sistema não prejudica a tenacidade a fratura dos nanocompósitos, sendo que maior quantidade de NTC (0,5 %(m/m)) potencializa a tenacificação em relação a pouca quantidade destas partículas (0,2 %(m/m)).

#### 4.4 SUPERFÍCIE DE FRATURA

A Tabela 5 resume alguns dos principais mecanismos de fratura que ocorrem em nanocompósitos relatados na literatura e que foram apresentadas na parte teórica e utilizados

para avaliação da superfície de fratura neste trabalho. Foram feitas indicações sobre cada mecanismo dentro de cada figura para facilitar a identificação do mecanismo.

Tabela 5 – Resumo dos mecanismos de fratura em nanocompósitos epóxi apresentados e discutidos no item 2.3 da Revisão bibliográfica.

Referência	Número da Figura na Revisão Bibliográfica / Mecanismo
Adaptada de (HSIEH et al., 2011)	<p data-bbox="938 488 1023 510">Figura 15</p> 
Adaptada de (CHANDRASEKARAN et al., 2014)	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div data-bbox="624 936 895 1084"> <p data-bbox="719 936 804 958">Figura 23</p>  </div> <div data-bbox="1038 846 1385 1173"> <p data-bbox="1166 846 1251 869">Figura 24</p>  </div> </div>
Adaptada de (OPELT; COELHO, 2016)	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div data-bbox="555 1196 975 1554"> <p data-bbox="719 1196 804 1218">Figura 19</p>  </div> <div data-bbox="1002 1196 1441 1554"> <p data-bbox="1166 1196 1251 1218">Figura 21</p>  </div> </div>

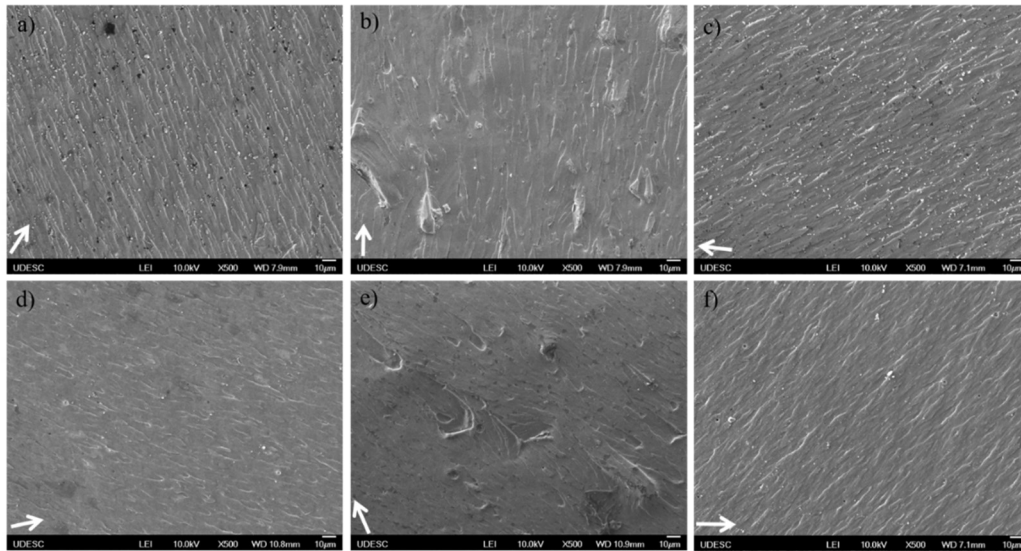
Fonte: elaborada pela autora, 2017.

#### 4.4.1 Avaliação geral da superfície

Polímeros termofixos frágeis, como o epóxi, apresentam uma superfície de fratura com aspecto relativamente liso e vítreo, sem extensa deformação plástica, o que indica a natureza frágil e a baixa resistência ao início e propagação de trincas deste polímero (AHMAD; ANSELL; SMEDLEY, 2010; GONG et al., 2015; JOHNSEN et al., 2007; KHAN et al., 2011; ZHOU et al., 2008). Com estas características, e também com a presença das linhas de rio, as quais são típicas representações da fratura frágil em resina epóxi (BORTZ; MERINO; MARTIN-GULLON, 2011; GONG et al., 2015; HSIEH et al., 2011; HULL, 1999;

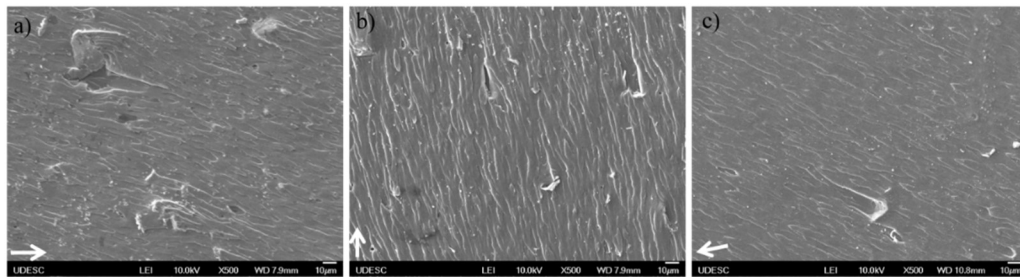
ZAKARIA et al., 2017), pode ser verificada a superfície de fratura geral do epóxi puro (P) e epóxi com 0,5 % (m/m) de copolímero em bloco (5P-CB) e dos nanocompósitos com 0,5 % (m/m) de NTC ou NPG na Figura 50, e dos nanocompósitos híbridos na Figura 51.

Figura 50 – Propagação da trinca na superfície de fratura das amostras a) P; b) 5G; c) 5N; d) 5P-CB; e) 5G-CB; e f) 5N-CB. A seta branca indica a direção da abertura da trinca.



Fonte: elaborada pela autora, 2017.

Figura 51 – Propagação da trinca na superfície de fratura dos nanocompósitos híbridos sem copolímero em bloco a) 1N4G; b) 1N1G; e c) 4N1G. A seta branca indica a direção da abertura da trinca.



Fonte: elaborada pela autora, 2017.

A maioria das linhas de rio visualizadas são inclinadas em relação a direção da propagação da fratura (seta branca nas Figura 50 e Figura 51). Esta inclinação indica que ocorreu escoamento por bandas de cisalhamento nas amostras, sendo este o principal mecanismo de fratura para a matriz epóxi pura. A ocorrência deste mecanismo em nanocompósitos de matriz epóxi é amplamente registrado na literatura (LEE; YEE, 2001b, 2001c; LIU et al., 2011; OPELT et al., 2015; OPELT; COELHO, 2016; SHOKRIEH; GHOREISHI; ESMKHANI, 2015; KINLOCH; MAXWELL; YOUNG, 1985; GÓMEZ-DEL RÍO et al., 2016; GAO et al., 2012, 2013).

Não foi verificada diferença significativa entre as microscopias da superfície de fratura das duas regiões avaliadas, região inicial de fratura (A) e região de fratura rápida (C) (Figura 34). O que indica que os mecanismos de fratura envolvidos não foram alterados nesse caminho. A superfície de fratura das amostras que contêm grafeno em sua composição, Figura 50b) e e), é aparentemente mais rugosa em relação às amostras do grupo epóxi (Figura 50 a) e d)) e do grupo com NTC (Figura 50 c) e f)). Nos nanocompósitos do grupo híbrido, Figura 51, é verificada uma tendência ao aumento da deformação plástica aparente em relação à quantidade de grafeno da composição, sendo que a Figura 51 a) representa a amostra híbrida com maior quantidade de grafeno (0,4 % (m/m)), amostra 1N4G, e a Figura 51 c), a amostra 4N1G com menor quantidade de grafeno (0,1 % (m/m)).

Segundo Gong et al. (2015) essa extensa deformação plástica é iniciada por descolamento de matriz e/ou delaminação de nanoplateletes. No entanto, este comportamento precisa ser cuidadosamente avaliado a partir de microscopias com maior aumento. Além disso, conforme colocado por Gong et al. (2015), a avaliação da rugosidade somente por imagens de MEV é limitada, e assim, neste trabalho foi realizada a análise quantitativa da rugosidade e realizadas as devidas considerações.

#### 4.4.2 Avaliação da rugosidade

A rugosidade na superfície de fratura foi medida em quatro regiões com diferentes distâncias da pré-trinca, conforme descrito anteriormente no item 3.4.4 e na Figura 34. Como já apresentado, as microscopias da superfície de fratura em baixo aumento, Figura 50 e Figura 51, apresentaram indícios de que os nanocompósitos que contêm nanoplateletes na composição possuem uma maior rugosidade em comparação às amostras do grupo padrão epóxi e do grupo com que contêm apenas nanotubos de carbono como nanopartícula. Esta avaliação qualitativa é comprovada pelas medidas quantitativas de rugosidade média ( $R_a$ ) apresentadas na Tabela 6 e representadas graficamente na Figura 52, onde a rugosidade é relacionada com a quantidade e/ou tipo de nanopartícula e também à tenacidade à fratura ( $K_{Ic}$ ). Todas as amostras possuem um comportamento semelhante em relação às medidas de rugosidade em cada uma das quatro regiões. Maior rugosidade na região A (0-2 mm da pré-trinca), na sequência no valor de rugosidade é a região B e C, as quais são semelhantes, e então a região D, que em algumas amostras retornou valores muito próximos à região B e C.

Tabela 6 – Rugosidade média ( $R_a$ ) das quatro regiões avaliadas, A, B, C e D.

Nome	$R_a$ ( $\mu\text{m}$ )			
	Região A	Região B	Região C	Região D
P	0,312 $\pm$ 0,002	0,249 $\pm$ 0,004	0,248 $\pm$ 0,006	0,157 $\pm$ 0,012
2P-CB	0,339 $\pm$ 0,026	0,245 $\pm$ 0,004	0,249 $\pm$ 0,006	0,227 $\pm$ 0,013
5P-CB	0,349 $\pm$ 0,006	0,277 $\pm$ 0,002	0,246 $\pm$ 0,012	0,222 $\pm$ 0,004
2G	1,507 $\pm$ 0,030	1,002 $\pm$ 0,034	0,860 $\pm$ 0,070	0,853 $\pm$ 0,027
2G-CB	2,383 $\pm$ 0,069	1,372 $\pm$ 0,118	0,984 $\pm$ 0,083	0,932 $\pm$ 0,033
5G	2,084 $\pm$ 0,048	1,614 $\pm$ 0,062	1,641 $\pm$ 0,018	1,480 $\pm$ 0,066
5G-CB	2,294 $\pm$ 0,099	1,777 $\pm$ 0,045	1,792 $\pm$ 0,116	1,738 $\pm$ 0,117
2N	0,321 $\pm$ 0,007	0,256 $\pm$ 0,003	0,234 $\pm$ 0,005	0,209 $\pm$ 0,019
2N-CB	0,327 $\pm$ 0,007	0,219 $\pm$ 0,015	0,195 $\pm$ 0,007	0,197 $\pm$ 0,006
5N	0,360 $\pm$ 0,011	0,264 $\pm$ 0,009	0,245 $\pm$ 0,007	0,241 $\pm$ 0,008
5N-CB	0,339 $\pm$ 0,027	0,233 $\pm$ 0,020	0,204 $\pm$ 0,010	0,204 $\pm$ 0,007
1N4G	1,773 $\pm$ 0,041	1,412 $\pm$ 0,027	1,390 $\pm$ 0,028	1,216 $\pm$ 0,040
1N4G-CB	1,489 $\pm$ 0,090	1,479 $\pm$ 0,136	1,290 $\pm$ 0,064	0,950 $\pm$ 0,058
1N1G	1,046 $\pm$ 0,092	0,932 $\pm$ 0,047	0,960 $\pm$ 0,099	0,914 $\pm$ 0,044
1N1G-CB	1,052 $\pm$ 0,064	1,016 $\pm$ 0,048	1,010 $\pm$ 0,067	0,901 $\pm$ 0,020
4N1G	0,584 $\pm$ 0,015	0,499 $\pm$ 0,005	0,506 $\pm$ 0,005	0,427 $\pm$ 0,013
4N1G-CB	0,648 $\pm$ 0,035	0,436 $\pm$ 0,015	0,436 $\pm$ 0,009	0,435 $\pm$ 0,040

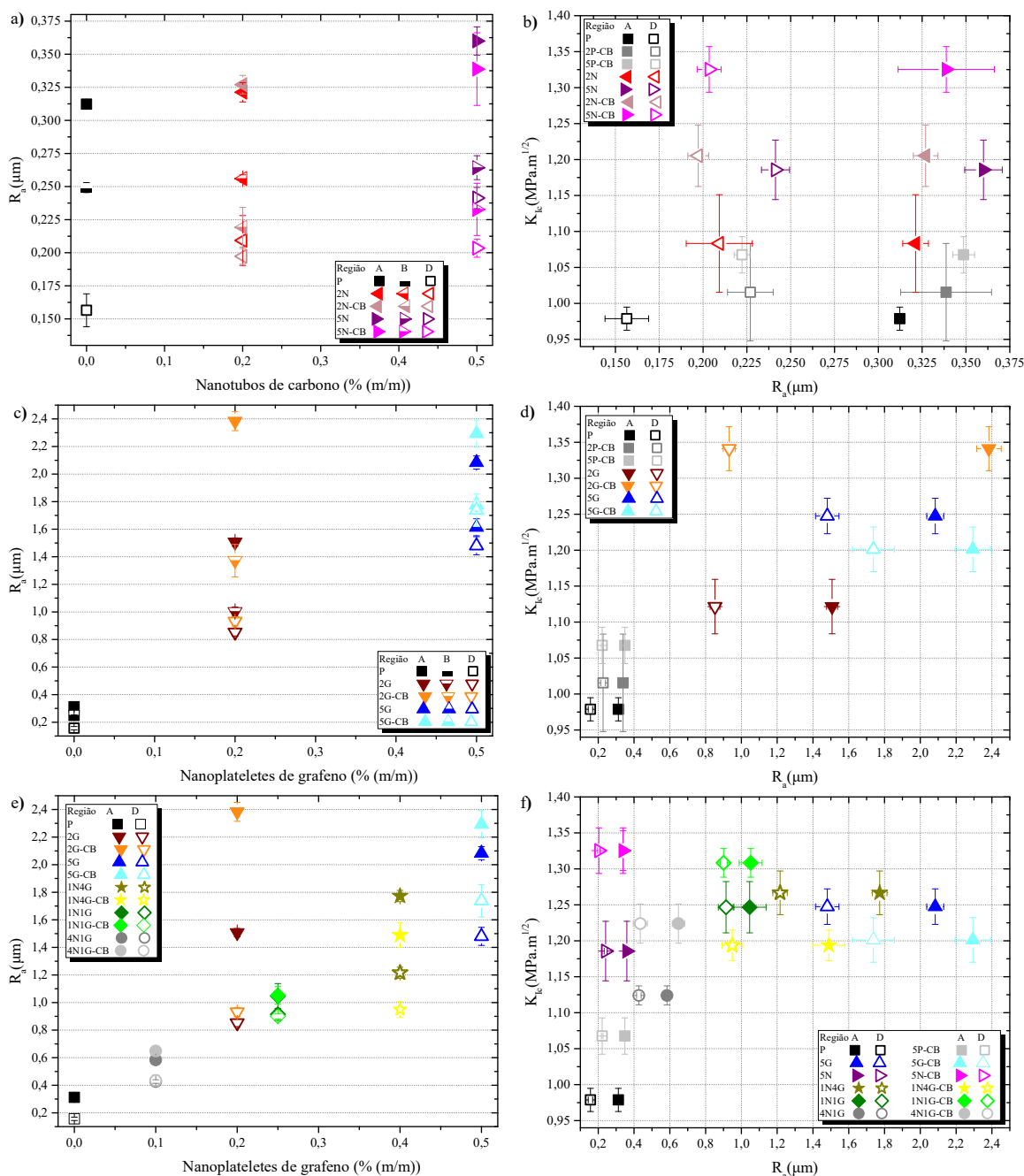
Fonte: elaborada pela autora, 2017.

Conforme os resultados apresentadas na Tabela 6 e na Figura 52, a região A absorve maior energia na fratura, o que resulta numa maior deformação (irregularidades) na superfície de fratura, e conseqüente, retorna a maior rugosidade medidas em todas as amostras. Por outro lado, nas regiões de fratura rápida (B, C e D), a diminuição da rugosidade é associada a uma diminuição da deformação (irregularidades) da superfície de fratura devido a rápida propagação da trinca nesta região. As diferenças de rugosidade em relação as distância da pré-trinca, região de início de fratura e região de fratura rápida, estão em conformidade com o trabalho publicado por Khan et al. (2011). Os mecanismos que causam essa deformação na superfície de fratura serão discutidos adiante.

A Figura 52a) mostra que os nanocompósitos do grupo de nanotubos de carbono, com ou sem copolímero em bloco, e as amostras padrão possuem rugosidade nas regiões avaliadas menores que às composições do grupo grafeno, Figura 52c), e também menores que os nanocompósitos do grupo híbrido, Figura 52e). É importante destacar, que devido a isto, alguns gráficos da Figura 52 estão apresentados em diferente escala. Os nanocompósitos do grupo NTC apresentaram valores de rugosidade muito próximos ao do grupo padrão epóxi, sem nanopartículas. No entanto, o epóxi puro é a amostra que possui menor rugosidade, tanto

na região A quanto na D. Essa variação dos valores da rugosidade indica claramente a mudança de mecanismo de fratura devido a geometria das partículas, seu estado de dispersão e sua interação com a matriz.

Figura 52 – Rugosidade média ( $R_a$ ) da superfície de fratura dos nanocompósitos e relação com quantidade de nanopartículas e relação com a tenacidade a fratura ( $K_{Ic}$ ) para a) e b) grupo NTC, c) e d) grupo NPG, e) e f) grupo híbrido (NTC+NPG), respectivamente.



Fonte: elaborada pela autora, 2017.

A formação de novas superfícies de fratura que representam o aumento da rugosidade são comuns em matrizes reforçadas por micropartículas e indicam o mecanismo de deflexão

da trinca (KINLOCH; TAYLOR, 2006; WETZEL et al., 2006). Como já colocado, na deflexão as trincas podem ser desviadas quando encontram um obstáculo, e assim, pode ocorrer alteração no estado de tensão, do modo I (tração pura) para modo I/II (tração e cisalhamento no plano) ou I/III (tração e cisalhamento fora do plano), modos os quais requerem mais energia do que no modo I (FABER; EVANS, 1983a, 1983b).

Os resultados obtidos neste trabalho não mostram uma clara correlação entre rugosidade e  $K_{Ic}$ , (Figura 52b), d) e f)) ou seja, nem todo sistema com maior rugosidade na superfície de fratura tem a maior absorção de energia, como nos resultados mostrados para o sistema do grupo grafeno com CB, o que contradiz algumas publicações (AFZAL et al., 2012; AHMAD; ANSELL; SMEDLEY, 2010; DORIGATO; PEGORETTI; QUARESIMIN, 2011; GAO et al., 2013; KHAN et al., 2011; WETZEL et al., 2006). No entanto, esta correlação é observada no grupo NPG sem copolímero em bloco e também nos nanocompósitos dos grupos NTC. Assim, os sistemas que apresentam esta correlação, apresentam uma relação linear entre a rugosidade da superfície e o incremento da energia de fratura ( $\psi$ ) devido a adição das partículas, como apresentado na Figura 53.

Relembrando que o incremento da energia de fratura ( $\psi$ ) é a diferença entre o  $G_{Ic}$  do nanocompósito e  $G_{Ic}$  do epóxi puro (P), conforme apresentado na Equação 10 (HUANG; KINLOCH, 1992).

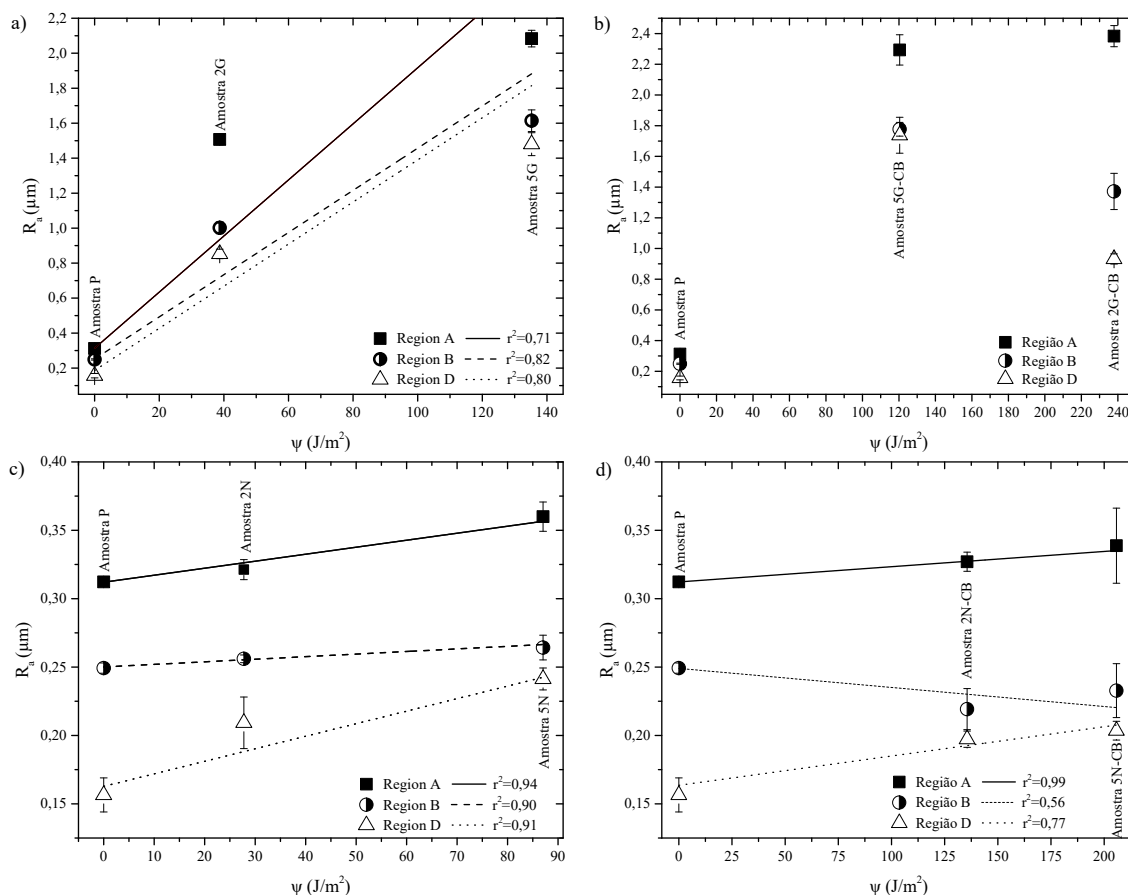
De acordo com Wetzel et al. (2006) e Johnsen et al. (2007), a relação linear entre a rugosidade da superfície ( $R_a$ ) e o incremento da energia de fratura ( $\psi$ ) indica que o mecanismo de deflexão da trinca dissipou energia na fratura, e ainda segundo Wetzel et al. (2006), nos sistemas com elevada rugosidade este é o mecanismo predominante.

Conforme a literatura (BORTZ; MERINO; MARTIN-GULLON, 2011; JOHNSEN et al., 2007; RAFIEE et al., 2009; SHOKRIEH; GHOREISHI; ESMKHANI, 2015; WETZEL et al., 2006) o mecanismo de deflexão geralmente é também associado a elevada rugosidade da superfície de fratura. Este resultado também já foi verificado em trabalhos da literatura com outras nanopartículas (AFZAL et al., 2012; DORIGATO; PEGORETTI; QUARESIMIN, 2011; GAO et al., 2013; KHAN et al., 2011; WETZEL et al., 2006). Desta forma, o mecanismo de deflexão atuou nestes sistemas, sendo o principal mecanismo de tenacificação nos sistemas com nanoplateletes.

No caso do grupo dos NTC, com e sem copolímero em bloco, não há um aumento tão significativo da rugosidade da superfície em função incremento da energia de fratura, e assim, é muito provável que esse aumento da deformação na superfície de fratura causado não seja o principal responsável pelo aumento da tenacidade, como também abordado anteriormente na

literatura para outras nanopartículas (BORTZ; MERINO; MARTIN-GULLON, 2011; JOHNSEN et al., 2007; KINLOCH; TAYLOR, 2006; RAFIEE et al., 2009; WETZEL et al., 2006). Assim, a correlação entre tenacificação e rugosidade da superfície de fratura deve ser feita com cautela, sendo de suma importância saber o mecanismo que gerou essa rugosidade na amostra.

Figura 53 – Variação da rugosidade ( $R_a$ ) com o incremento da energia de fratura ( $\psi$ ) e relação com a quantidade de a) nanoplateletes de grafeno, b) nanoplateletes de grafeno e copolímero em bloco, c) nanotubos de carbono, e c) nanotubos de carbono e copolímero em bloco.



Fonte: elaborada pela autora, 2017.

Na região de fratura rápida (D) as composições com 0,5 % (m/m) de NPG, com ou sem copolímero em bloco, têm maior valor de rugosidade que o nanocompósito com 0,2 % (m/m), amostra 2G-CB, mas menor valor de  $K_{Ic}$ , Figura 52d). Segundo Wetzal et al. (2006) quanto maior o número de partículas e, assim, menor o espaço entre as partículas, maior a tenacificação devido a deflexão da trinca. No entanto, os sistemas com 0,5 % (m/m) de NPG possuem grandes aglomerados (Figura 39), maiores que o sistema com 0,2 % (m/m), sendo que este (2G-CB) possui uma dispersão mais homogênea das nanopartículas, incluso com parte delas esfoliadas na matriz (Figura 40). Nas amostras com 0,5 % (m/m) de NPG pode ter

ocorrido a deflexão por delaminação dos plateletes e ramificação das trincas devido a quantidade elevada de grafeno. Essas ramificações geram uma superfície mais rugosa, e conforme Lawn (1993), essas ramificações não contribuem significativamente para a tenacidade do material.

Outro resultado interessante é a diferença entre a rugosidade na região perto da pré-trinca (região A) para as duas amostras com 0,2 %(m/m) de nanoplateletes, Figura 52c). A amostra com copolímero em bloco (2G-CB) possui rugosidade consideravelmente mais elevada que a amostra sem este material (2G), e o mesmo também ocorre com o valor de  $K_{Ic}$  nestas amostras, Figura 52d).

Segundo Meng et al. (2014), os quais estudaram sistemas epóxi com NPG funcionalizados, a modificação da interface partícula/matriz pode promover uma deformação muito mais plástica na frente de propagação da trinca sob carregamento. E ainda, a funcionalização facilita a transferência de tensão através da interface e restringe a deformação molecular da matriz na proximidade da fase de dispersão (MENG et al., 2014). Desta forma, devido esta diferença entre a rugosidade e também tenacidade dos nanocompósitos 2G e 2G-CB, tem-se que o copolímero em bloco utilizado neste trabalho além de auxiliar na estabilização do sistema, como discutido na seção 4.1.3, também influenciou na melhora da interface nanoplateletes/matriz.

Como foi apresentado, o valor da rugosidade da superfície de fratura dos nanocompósitos do grupo NTC é apenas ligeiramente mais elevado que do grupo padrão epóxi, sem nanopartículas. Desta forma, para melhor visualização do comportamento da rugosidade nas amostras híbridas foi elaborado o gráfico da Figura 52e), onde a rugosidade foi plotada em função da quantidade de grafeno adicionada em cada sistema. É clara a tendência do aumento da rugosidade em função da quantidade de nanoplateletes de grafeno nas composições. Cabe lembrar que as amostras híbridas têm um total de 0,5 %(m/m) de partículas, e que para as amostras de nanocompósitos de grafeno puro o total é o representado no referido gráfico.

Na Figura 51 também é possível verificar que as amostras do grupo híbrido que contém menos grafeno, 0,4 %(m/m) de NTC + 0,1 %(m/m) de NPG (Figura 51c)) e 0,25 %(m/m) de NTC + 0,25 %(m/m) de NPG (Figura 51b)), possuem menos irregularidades ao longo das linhas de rio que a amostra com 0,1 %(m/m) de NTC + 0,4 %(m/m) de NPG, Figura 51a). As duas composições que contém maior quantidade de grafeno com copolímero em bloco, 5G-CB e 1N4G-CB, apresentaram valores muito próximos de rugosidade e tenacidade, Figura 52f). Este fato evidencia que com elevada quantidade de grafeno na

composição copolímero em bloco não atua eficazmente, sendo inclusive a tenacificação destes materiais um pouco menor do que nas mesmas composições sem este copolímero em bloco, 5G e 1N4G.

#### 4.4.3 Deslocamento de abertura da trinca crítico (CTOD) e raio da zona plástica ( $r_y$ )

Conforme descrito no item 2.3.3, o mecanismo de imobilização da trinca pode ocorrer nos sistemas se um obstáculo interromper total ou parcialmente a propagação da trinca. E para que isto ocorra este obstáculo precisa ter um tamanho mínimo, como o deslocamento de abertura da trinca crítico (CTOD) (KINLOCH; MAXWELL; YOUNG, 1985) ou o tamanho da zona plástica ( $r_y$ ) (SUN et al., 2009). O valor calculado de  $r_y$  (Equação 7) e CTOD (Equação 8) para todos os nanocompósitos estão apresentados na Tabela 7.

$$r_y = \frac{K_{Ic}^2}{4\sqrt{2}\pi\sigma_y^2} \approx \frac{1}{6\pi} \frac{K^2}{\sigma_y^2} \quad \text{Equação 7}$$

$$CTOD = \delta = \frac{G}{\sigma_y} \quad \text{Equação 8}$$

Tabela 7 – Valores calculados de CTOD e  $r_y$ .

Grupo Epóxi			Grupo NTC			Grupo NPG			Grupo Híbrido		
Nome	CTOD ( $\mu\text{m}$ )	$r_y$ ( $\mu\text{m}$ )	Nome	CTOD ( $\mu\text{m}$ )	$r_y$ ( $\mu\text{m}$ )	Nome	CTOD ( $\mu\text{m}$ )	$r_y$ ( $\mu\text{m}$ )	Nome	CTOD ( $\mu\text{m}$ )	$r_y$ ( $\mu\text{m}$ )
P	4,63 $\pm 0,15$	10,22 $\pm 0,33$	2N	4,83 $\pm 0,59$	11,62 $\pm 1,42$	2G	5,74 $\pm 0,39$	16,51 $\pm 1,12$	1N4G	8,27 $\pm 0,40$	22,30 $\pm 1,07$
2P-CB	5,77 $\pm 0,76$	13,19 $\pm 1,73$	2N-CB	6,98 $\pm 0,50$	17,62 $\pm 1,26$	2G-CB	8,60 $\pm 0,39$	22,17 $\pm 1,00$	1N4G-CB	7,07 $\pm 0,25$	19,54 $\pm 0,69$
5P-CB	6,26 $\pm 0,29$	13,62 $\pm 0,64$	5N	5,97 $\pm 0,41$	15,57 $\pm 1,07$	5G	7,47 $\pm 0,29$	21,60 $\pm 0,85$	1N1G	7,42 $\pm 0,43$	19,33 $\pm 1,11$
			5N-CB	7,52 $\pm 0,36$	18,59 $\pm 0,89$	5G-CB	7,27 $\pm 0,37$	20,26 $\pm 1,05$	1N1G-CB	8,60 $\pm 0,26$	22,28 $\pm 0,68$
									4N1G	5,96 $\pm 0,14$	14,97 $\pm 0,35$
									4N1G-CB	6,88 $\pm 0,30$	18,10 $\pm 0,80$

Fonte: elaborada pela autora, 2017.

Notas:

<sup>1</sup> Crack-tip opening displacement

<sup>2</sup> Raio da zona plástica na ponta da trinca

O raio da zona plástica ( $r_y$ ) calculado, Tabela 7, é bastante elevado para ser considerado como tamanho mínimo de um obstáculo na imobilização da propagação de trincas em nanocompósitos. No entanto, confrontando os valores de  $r_y$  com as imagens de microscopia, todas as amostras de nanocompósito têm no mínimo alguns poucos aglomerados

que poderiam ter desencadeado o mecanismo de imobilização da trinca, conforme sugerido por Sun et al. (2009).

Os valores de CTOD para os nanocompósitos estão na faixa de 4,83 (amostra 2N) a 8,6  $\mu\text{m}$  (amostras 2G-CB e 1N1G-CB). Conforme as microscopias realizadas, todos os sistemas possuem aglomerados de nanopartículas com tamanhos acima dos respectivos CTOD calculados. Da mesma forma, tanto os nanoplateletes de grafeno quanto os nanotubos de carbono possuem pelo menos uma dimensão maior que os valores de CTOD calculados. Assim, mesmo nos sistemas mais dispersos, dependendo da orientação entre nanopartículas e a frente da trinca, as partículas podem influenciar na frente de propagação da trinca, e assim, ocorrer o mecanismo de imobilização da trinca.

De acordo com Shokrieh, Ghoreishi e Esmkhani (2015), além do mecanismo de imobilização da trinca, se uma das dimensões das partículas for maior que o CTOD, também podem ocorrer o mecanismo de deflexão da trinca e formação de ponte. Desta forma, é muito provável a ocorrência destes mecanismos, principalmente nos nanocompósitos do grupo NPG e no grupo híbrido, pois os nanoplateletes possuem duas dimensões micrométricas (STREM CHEMICALS, 2014), e os nanotubos somente possuem o comprimento micrométrico (CHENGDU ORGANIC CHEMICALS CO.LTD., 2012). A confirmação da presença ou não destes mecanismos é realizada através da análise das microscopias da superfície de fratura, pois, como abordado na parte teórica deste trabalho, os mecanismos como imobilização, deflexão e formação de ponte possuem impressões bem características e facilmente identificadas por microscopia.

Os valores de CTOD e  $r_y$  calculado para as amostras do epóxi com copolímero em bloco, 2P-CB e 5P-CB, são bem maiores que os domínios esféricos/elípticos autoarranjados do copolímero em bloco visualizadas na matriz epóxi, todos com diâmetro maior abaixo de 450 nm (Figura 35). Desta forma, o mecanismo de imobilização e deflexão da trinca provavelmente não tenha ocorrido nas amostras do grupo epóxi (KINLOCH; MAXWELL; YOUNG, 1985; SHOKRIEH; GHOREISHI; ESMKHANI, 2015; SUN et al., 2009).

#### **4.4.4 Mecanismos de fratura em nanocompósitos do grupo de nanotubos de carbono**

O aumento da tenacidade em nanocompósitos de NTC/epóxi em relação a matriz pura é um tópico bastante discutido na literatura, e é atribuído, principalmente, aos mecanismo de formação de pontes sobre as trincas, descolamento ou arrancamento dos nanotubos (GOJNY et al., 2004; GÓMEZ-DEL RÍO et al., 2016; HSIEH et al., 2011; OPELT et al., 2015; SHTEIN et al., 2013).

Conforme Tang et al. (2011), quanto maior o nanotubo e/ou mais forte a interação com a matriz, os NTC tendem a fraturar, caso contrário, menor nanotubo e fraca interação, as partículas são mais facilmente arrancadas. Da mesma forma, Theodore et al. (2011) também coloca que o mecanismo de quebra dos NTC é um indicativo claro do aumento da interação interfacial partícula/matriz.

Desta forma, em paralelo a análise dos mecanismos por microscopia foram realizados os cálculos para avaliação do comprimento crítico de nanotubos ( $l_c$ ) através da Equação 9 e apresentados na Tabela 8. Como proposto por Wagner, Ajayan e Schulte (2013), se o comprimento crítico de nanotubos ( $l_c$ ) estimado for maior que comprimento dos nanotubos utilizados nos sistemas, estas partículas irão preferencialmente ser arrancadas da matriz durante a fratura, do contrário irão fraturar.

$$l_c = \frac{D_{nt}\sigma_{nt}}{2\tau_{nt}} \left( 1 - \frac{d_{nt}^2}{D_{nt}^2} \right) \quad \text{Equação 9}$$

Tabela 8 – Comprimento crítico de nanotubos de carbono ( $l_c$ ) para interface NTC/matriz fraca ou forte.

Interface NTC/matriz fraca					Interface NTC/matriz forte				
$D_{nt}^1$ (nm)	$d_{nt}^2$ (nm)	$\sigma_{nt}^3$ (GPa)	$\tau_{nt}^4$ (MPa)	$l_c^5$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_{nt}$ (nm)	$d_{nt}$ (nm)	$\sigma_{nt}$ (GPa)	$\tau_{nt}$ (MPa)	$l_c$ ( $\mu\text{m}$ )
10	5	50	30	6	10	5	50	150	1
30	5	50	30	24	30	5	50	150	5
30	10	50	30	22	30	10	50	150	4

Fonte: elaborada pela autora, 2017.

Notas:

<sup>1</sup> Diâmetro externo do nanotubo de carbono (CHENGDU ORGANIC CHEMICALS CO.LTD., 2012)

<sup>2</sup> Diâmetro interno do nanotubo de carbono (CHENGDU ORGANIC CHEMICALS CO.LTD., 2012)

<sup>3</sup> Tensão de ruptura do nanotubo de carbono (BARBER et al., 2005)

<sup>4</sup> Tensão de cisalhamento na interface nanotubo e matriz (WAGNER; AJAYAN; SCHULTE, 2013)

<sup>5</sup> Comprimento crítico de nanotubos de carbono

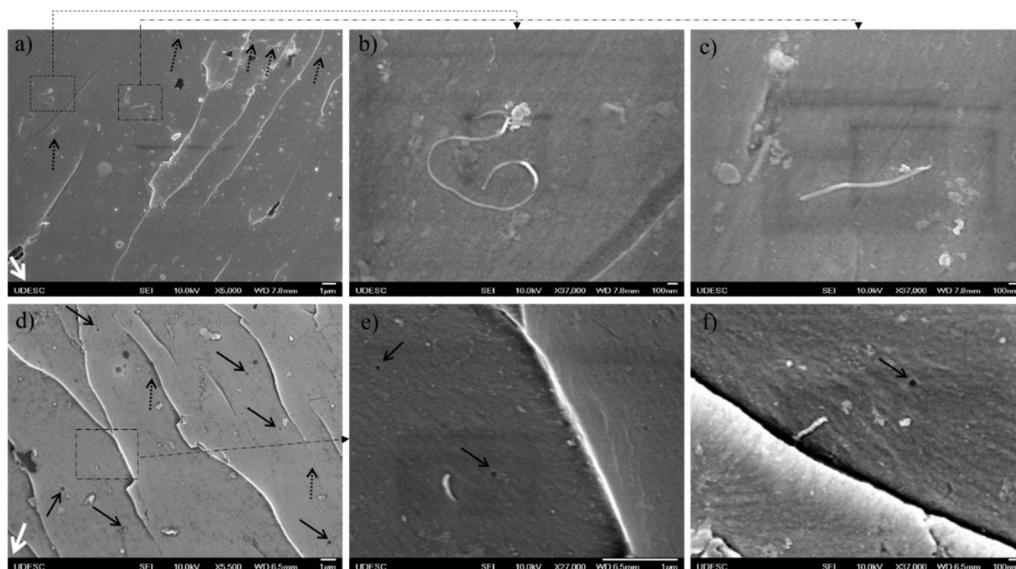
Os valores experimentais de tensão de ruptura dos NTC ( $\sigma_{nt}$ ) estão na ordem de 30–50 GPa (BARBER et al., 2005), assim foi utilizado o valor de 50 GPa neste trabalho por retornar o maior valor de  $l_c$ , e a tensão de cisalhamento na interface nanotubo e matriz ( $\tau_{nt}$ ) pode variar de 30 a 150 MPa, conforme a interação do nanotubo com a matriz seja fraca ou forte, respectivamente (WAGNER; AJAYAN; SCHULTE, 2013). Além disso, como o comprimento crítico ( $l_c$ ) é função da espessura da casca do nanotubo, foram usados para calcular  $l_c$  o menor diâmetro interno ( $d_{nt} = 5$  nm) e o maior externo ( $D_{nt} = 30$  nm) (CHENGDU ORGANIC CHEMICALS CO.LTD., 2012), pois o comprimento crítico aumenta para núcleos (ocos) menores.

Os maiores valores de comprimento crítico  $l_c$  calculados foram de 24 e 5  $\mu\text{m}$  para interação interfacial NTC/polímero fraca ou forte, respectivamente (Tabela 8). Desta forma,

como o comprimento dos NTC utilizados neste trabalho estão na faixa de 10 - 30  $\mu\text{m}$  (CHENGDU ORGANIC CHEMICALS CO.LTD., 2012), se a interação for fraca, no mínimo uma parte do NTC têm comprimento maior que o comprimento crítico, e assim, além do mecanismo de arrancamento também ocorrerá a quebra de no mínimo algumas destas partículas que tenham comprimento maior que o crítico. Por outro lado, se a interação nanotubo/matriz dos sistemas estudados for forte, todos os nanotubos possuem comprimento maior que o crítico e, portanto, ocorrerá o mecanismo de quebra dos NTC na propagação da trinca.

Na Figura 54 estão apresentadas imagens da região da fratura obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) de amostras do ensaio de tenacidade com 0,2 %(m/m) de NTC, sem (2N – Figura 54a)-c) e com copolímero em bloco (2N-CB – Figura 54d)-f)).

Figura 54 – Resultado de MEV da superfície de fratura de nanocompósitos do grupo NTC a), b) e c) amostra 2N; e d), e) e f) amostra 2N-CB. Setas pretas contínuas indicam a presença do mecanismo de crescimento de vazios da deformação plástica decorrentes do descolamento dos NTC. A seta branca indica a direção de propagação da trinca.

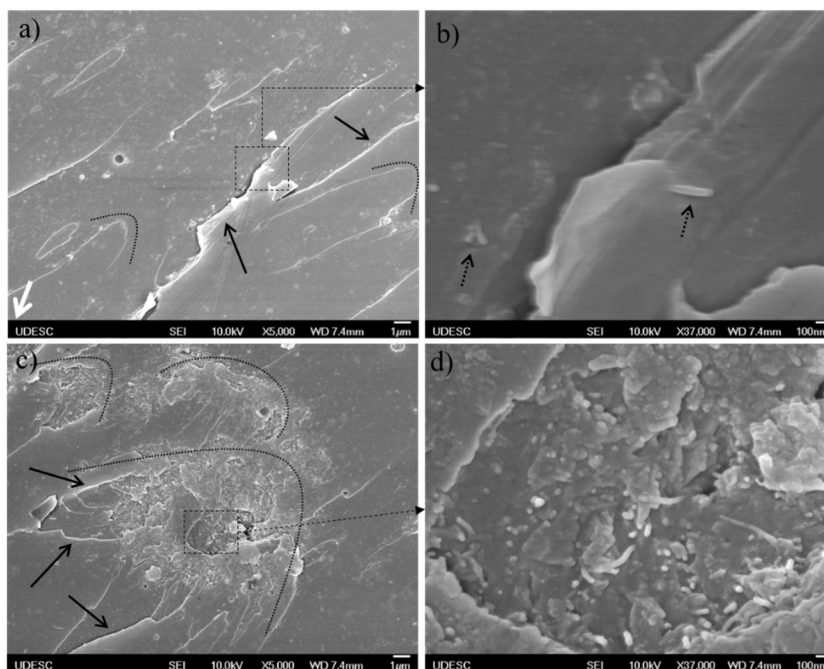


Fonte: elaborada pela autora, 2017.

Através das microscopias pode ser verificado que na amostra 2N, sem o copolímero em bloco (Figura 54a)-c)), a maioria dos NTC possuem comprimento exposto maior que 1  $\mu\text{m}$ , conforme exemplos destacados na Figura 54a) e c). Nas demais amostras do grupo NTC, tanto com 0,2 como com 0,5 %(m/m) de NTC, Figura 54d)-f)) e Figura 55, respectivamente, o comprimento visualizado dos nanotubos projetados para fora da matriz foi menor do que 0,5  $\mu\text{m}$ . E ainda, nas amostras com 0,5 %(m/m) de NTC, com ou sem copolímero em bloco, poucos nanotubos visualizados têm comprimento entre 100 e 200 nm, sendo que a grande

maioria tem comprimento exposto menor que 100 nm ou somente aparecem na forma de pontos brilhantes, Figura 55.

Figura 55 – Resultado de MEV da superfície de fratura do nanocompósito 5N-CB. a) e c) Superfície geral com identificação de características do mecanismo de imobilização da trinca (parábolas pontilhadas) e escarpas relacionadas ao mecanismo de deflexão da trinca (setas pretas contínuas); b) e d) NTC fraturados (setas pretas pontilhadas). A seta branca indica a direção de propagação da trinca.



Fonte: elaborada pela autora, 2017.

Com base nos resultados obtidos pelo cálculo teórico do comprimento crítico ( $l_c$ ) com as microscopias da fratura do grupo de NTC, conclui-se que, independentemente do sistema e da tensão na interface NTC/matriz que tenha tido o sistema, após o mecanismo de formação de ponte ocorreu a quebra de pelo menos uma certa quantidade dos nanotubos e o arrancamento dos demais. Outros autores (GÓMEZ-DEL RÍO et al., 2016; OPELT et al., 2015), em sistemas similares de nanocompósitos epóxi, verificaram apenas os mecanismos de ponte e arrancamento na superfície de fratura, justificaram esta ocorrência devido ao comprimento dos NTC utilizados nos respectivos trabalhos ser menor do que o comprimento crítico ( $l_c$ ).

A diferença no tamanho exposto dos NTC é relacionada a transição de mecanismos de fratura, mudando do mecanismo de quebra dos NTC (comprimentos de NTC expostos de poucos nanômetros) para o mecanismo de arrancamento (comprimento de NTC expostos maior), conforme abordado por Jen e Huang (2013). E ainda, o mecanismo de arrancamento dos NTC indica que a adesão entre partículas e matriz é fraca (GOJNY et al., 2005; GONZÁLEZ-DOMÍNGUEZ et al., 2011; JEN; HUANG, 2013; ZHOU et al., 2008).

É importante lembrar que a adição do copolímero em bloco nos sistemas do grupo com NTC propiciou estrutura final mais dispersa do que nos sistemas correspondentes sem o copolímero em bloco, conforme discutido no item 4.1.2 e ilustrado na Figura 36. Assim, de forma semelhante, nas microscopias da região da fratura também foram encontradas diferenças no comportamento dos NTC entre os sistemas com e sem o copolímero em bloco. Não foi verificado a presença significativa de mecanismos inerentes aos domínios esféricos do CB precipitados na fratura. Desta forma, baseado nos resultados de tenacidade a fratura ( $K_{Ic}$ ) do grupo epóxi e do grupo NTC, a tenacificação dos nanocompósitos com nanotubos e copolímero em bloco, foi um efeito sinérgico do uso desses dois materiais na matriz epóxi.

Observou-se que no sistema com 0,2 %(m/m) de NTC sem copolímero em bloco (Figura 54a-c)), o qual apresentou o menor aumento de tenacidade no grupo NTC em relação a matriz pura (P), ocorreu majoritariamente o mecanismo de arrancamento e nos demais sistemas do grupo NTC o principal mecanismo foi a quebra dos NTC (Figura 54d-f) e Figura 55). Desta forma, com base nos resultados pode ser afirmado que o mecanismo de quebra gastou mais energia do que o mecanismo de arrancamento para ocorrer, e que o uso de NTC mais compridos que o valor crítico ( $l_c$ ), resulta em materiais mais tenazes se há maior interação partícula/matriz.

Outro modo de falha para nanotubos de carbono, além da quebra e arrancamento, foi proposto por Tang et al. (2011). É o modo chamado de deslizamento-fratura (*sliding-fracture*), o qual resultará na projeção de um tamanho intermediário dos nanotubos na superfície de fratura (menor que no arrancamento e maior que na fratura). Neste modo, os NTC formam inicialmente a ponte e então ocorre um deslizamento relativo entre o nanotubo e a matriz e, no avanço da abertura da trinca, ocorrerá a fratura do NTC antes do total arrancamento. Esta fratura ocorre devido ao formato enrolado do NTC dentro da matriz e os defeitos que este possui na sua superfície. Assim, devido a variação dos tamanhos expostos dos NTC nas superfícies de fratura, pode ser afirmado, que além do mecanismo de ponte com subsequente quebra dos NTC nas amostras 2N-CB, 5N e 5N-CB e ponte com arrancamento ou quebra na amostra 2N, também ocorreu a falha dos nanotubos no modo deslizamento-fratura em todas as amostras do grupo NTC estudadas neste trabalho.

Foi verificado a presença de pequenos buracos que se aproximam ao diâmetro dos NTC, principalmente na superfície de fratura da amostra 2N-CB (0,2 %(m/m) de NTC), setas pretas contínuas na Figura 54d-f). Esses pequenos buracos na superfície da fratura, também chamados de vazios da deformação plástica, são formados devido à retirada de NTC, cujos segmentos projetados permanecem na outra parte homóloga da superfície da fratura. Segundo

Tang et al. (2011), a fratura do NTC pode ser rente a superfície ou logo abaixo dela, no caso de ocorrer o modo de deslizamento-fratura. Rente a superfície ocorre quando a frente de propagação da trinca passa e não ocorre movimento relativo entre o NTC e matriz. Não foram observados vazios maiores, os quais poderiam ser atribuídos a cavitação das esferas autoarranjadas de copolímero em bloco.

Nas microscopias das composições com NTC também foi observado que os nanotubos na superfície de fratura estão, a grande maioria, alinhados perpendicularmente a direção de propagação da fratura (Figura 54), como também já observado em outros trabalhos na literatura (GÓMEZ-DEL RÍO et al., 2016; OPELT et al., 2015). Este fato está em conformidade com o proposto por Opelt et al. (2015), onde coloca que os NTC se alinham a direção de aplicação da força, ou seja, perpendicular a direção de abertura de trinca.

Conforme mencionado anteriormente, a dimensão das nanopartículas dificulta a identificação do mecanismo de imobilização da trinca por meio da microscopia. No entanto, alguns aspectos de fratura característicos desse mecanismo são encontrados na literatura, ou seja, as parábolas (ARGON; COHEN; MOWER, 1994; GREENHALGH, 2009; OPELT; COELHO, 2016; WETZEL et al., 2006) e as caudas (QIN, 2015; WETZEL et al., 2006). Baseado nestes aspectos é possível identificar a ocorrência do mecanismo de imobilização da trinca nas amostras com 0,5 %(m/m) de NTC, representadas na Figura 55a) e c). Nesta pode ser visualizado a formação de impressão semelhante a parábola deixada pela passagem da trinca. É interessante observar a diferença entre o tamanho das parábolas formadas da Figura 55a) para c), sendo a primeira numa região mais dispersa (parábola menor) e a segunda numa região com NTC aglomerados (parábola maior). Assim, é possível verificar que para continuar a fratura a frente de propagação da trinca na presença de aglomerados de NTC (Figura 55c)) foi forçada a deslocar o obstáculo (*wrenched off*). Entretanto, é importante destacar a dimensão consideravelmente grande do obstáculo, superior a 10  $\mu\text{m}$ . Isso implica que o obstáculo para crescimento da trinca não era um NTC, mas sim uma região com NTC aglomerados, como as identificadas nas Figura 36 e Figura 38. A concentração mais elevada nestes aglomerados resulta em propriedades marcadamente distintas do nanocompósito em geral e, portanto, atua de forma semelhante a uma micropartícula.

Outro mecanismo também identificado nas amostras do grupo NTC com 0,5 %(m/m) de partículas foi a deflexão da trinca, caracterizado pela presença de escarpas indicadas pelas setas pretas contínuas nas microscopias da Figura 55a) e c). Como apresentado na discussão dos resultados de rugosidade, item 4.4.2 e Figura 53c) e d), os sistemas do grupo NTC apresentam uma relação linear entre a rugosidade da superfície e o incremento da energia de

fratura ( $\psi$ ). Essa relação indica que ocorreu gasto de energia na formação de novas superfícies de fratura, as quais são relacionadas ao mecanismo de deflexão da trinca (JOHNSEN et al., 2007; WETZEL et al., 2006). Outros trabalhos na literatura também verificaram comportamento similar com outras nanopartículas (JOHNSEN et al., 2007; KHAN et al., 2011; KINLOCH; TAYLOR, 2006; OPELT et al., 2015; RAFIEE et al., 2009; WETZEL et al., 2006).

Opelt et al. (2015) avaliaram sistemas nanocompósitos com a mesma resina epóxi e processamento usados neste trabalho, mas com NTC com menor comprimento, no entanto não verificaram comportamento linear entre a rugosidade da superfície e o incremento da energia de fratura ( $\psi$ ). No entanto, estes autores mediram a rugosidade ( $R_a$ ) em apenas uma região na superfície de fratura, sem especificar em qual distância da pré-trinca. Relataram valores de 0,20  $\mu\text{m}$  para amostra com 0,15 vol.%, 0,32  $\mu\text{m}$  para amostra com 0,5 vol.% e 0,40  $\mu\text{m}$  para amostra com 1,5 vol.% (OPELT et al., 2015).

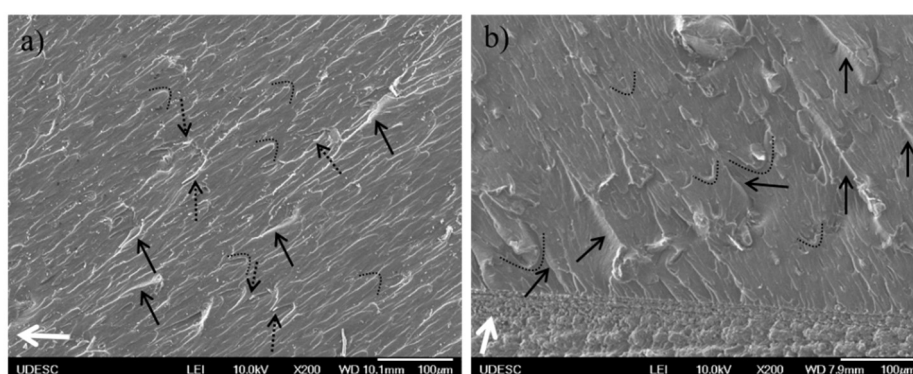
Conforme verificado neste trabalho, o valor da rugosidade é influenciado com a distância da pré-trinca e no caso dos NTC, onde a rugosidade ( $R_a$ ) possui valores apenas ligeiramente maiores que a matriz pura, qualquer mudança no ponto de medição pode influenciar no resultado. E ainda, a baixa rugosidade apresentada pelas amostras de nanocompósito do grupo NTC deste trabalho, sendo o maior valor 0,360  $\mu\text{m}$  para a amostra 5N, aliada a pouca formação de escarpas verificadas na superfície de fratura, é possível afirmar que, apesar da relação linear entre  $R_a$  e  $\psi$  obtida no grupo dos NTC, o mecanismo de deflexão da trinca contribui de forma discreta na tenacificação dos sistemas do grupo NTC, especialmente nos sistemas com 0,2 %(m/m) de NTC onde não foram observadas a formação de escarpas nas microscopias analisadas. Nas amostras com 0,2 %(m/m) de NTC não foram observadas evidências dos mecanismos de imobilização de trinca nem deflexão da trinca. Assim, é possível concluir que a presença destes mecanismos em nanocompósitos com NTC exige maior interação do sistema com a frente de propagação da trinca, ou seja, quer seja com a presença de maior quantidade de partículas na forma dispersa ou na forma de aglomerados, como no caso dos sistemas com 0,5 %(m/m) de nanotubos.

#### **4.4.5 Mecanismos de fratura em nanocompósitos do grupo de nanoplateletes de grafeno**

Conforme apresentado anteriormente, nos gráficos de rugosidade (Figura 52) e também observado nas microscopias da fratura de forma geral (Figura 50), as amostras do grupo NPG possuem deformação da superfície de fratura mais elevada do que os demais sistemas estudados, tanto do grupo epóxi, quanto do grupo NTC ou híbrido. Segundo alguns

autores (CHANDRASEKARAN et al., 2014; KHAN et al., 2011; OPELT; COELHO, 2016), os mecanismos atuantes na superfície de fratura de nanocompósitos com nanopartículas em forma de nanoplateletes é fortemente dependente da quantidade de partículas adicionadas ao sistema. Na Figura 56 estão representadas a superfície geral da fratura das amostras do grupo NPG com copolímero em bloco para comparação em relação a quantidade de nanopartícula adicionada.

Figura 56 – Resultados de MEV da fratura de nanocompósitos do grupo NPG com copolímero em bloco a) amostra 2G-CB; b) amostra 5G-CB. A seta branca indica a direção de propagação da trinca. Parábolas pontilhadas indicam o mecanismo de imobilização da trinca; setas pretas contínuas indicam a formação de escarpas; e as setas pretas pontilhadas indicam o descolamento de fitas.



Fonte: elaborada pela autora, 2017.

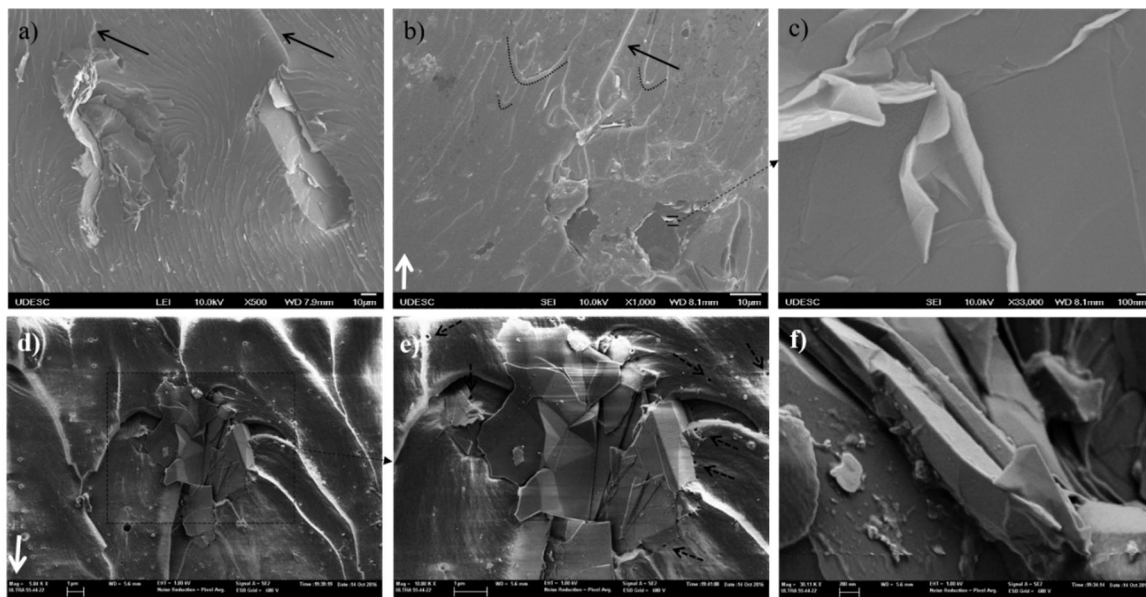
A amostra 2G-CB que contém 0,2 %(m/m) de nanoplateletes de grafeno e copolímero em bloco (Figura 56a)), apresenta a superfície com uma distribuição mais homogênea da deformação plástica na matriz do que na amostra com 0,5 %(m/m) de nanoplateletes e copolímero em bloco (Figura 56b)). Nesta comparação, da mesma forma como verificado nos nanocompósitos do grupo NTC, é perceptível a influência da dispersão das nanopartículas.

Conforme apresentado e discutido na seção 4.1.3, sistemas com menor quantidade de partículas (0,2 %(m/m)) apresentaram sistemas melhor dispersos do que sistemas com 0,5 %(m/m), com menor presença de grandes aglomerados, e conseqüentemente, estes sistemas também apresentaram uma distribuição dos mecanismos de tenacificação ao longo superfície de fratura de forma mais homogênea. Segundo Meng et al. (2014) a superfície mais homogênea ao longo da fratura implica uma melhor distribuição da tensão sob o carregamento, ou seja, a trinca se propaga muito mais uniformemente e de forma constante.

Nas composições com 0,5 %(m/m) de NPG foi possível visualizar facilmente a projeção dos NPG na superfície de fratura, conforme ilustrado na Figura 57. É possível visualizar claramente os nanoplateletes aglomerados nas imagens da Figura 57d) a f), sendo que estas microscopias foram realizadas em amostra não metalizada. Na Figura 58 e Figura 59

estão ilustradas microscopias dos dois lados da fratura da amostra 5G-CB. Foi verificado que os NPG estão aleatoriamente direcionados em relação da superfície de fratura e ao longo dela, configuração já esperada devido ao processo de fabricação utilizado. Segundo alguns autores que já estudaram sistemas com nanoplateletes (CHANDRASEKARAN et al., 2014; KHAN et al., 2011; MIYAGAWA; DRZAL, 2004), o gasto de energia na fratura é fortemente dependente da orientação que a partícula tem em relação a frente de propagação da trinca, principalmente no caso de nanoplateletes. Assim, no caso deste trabalho onde as partículas foram dispersas pelo método de sonicação e depois feito a moldagem dos corpos de prova por vazamento (*casting*), não há uma direção preferencial de orientação das nanopartículas dentro da matriz.

Figura 57 – Resultados de MEV a), b) e c) amostra 5G e com superfície metalizada, sendo a) região arrancamento de aglomerado (esquerda), delaminação de plateletes (direita) e escarpas (setas pretas contínuas); b) mecanismo de imobilização da trinca (parábolas pontilhadas) e deflexão da trinca com região de NPG visíveis impregnados na matriz, e c) NPG impregnados na matriz. d), e) e f) amostra 5G-CB sem metalização e delaminação de NPG; e) setas pretas pontilhadas indicam vazios da deformação plástica. Seta branca indica a direção de propagação da trinca.

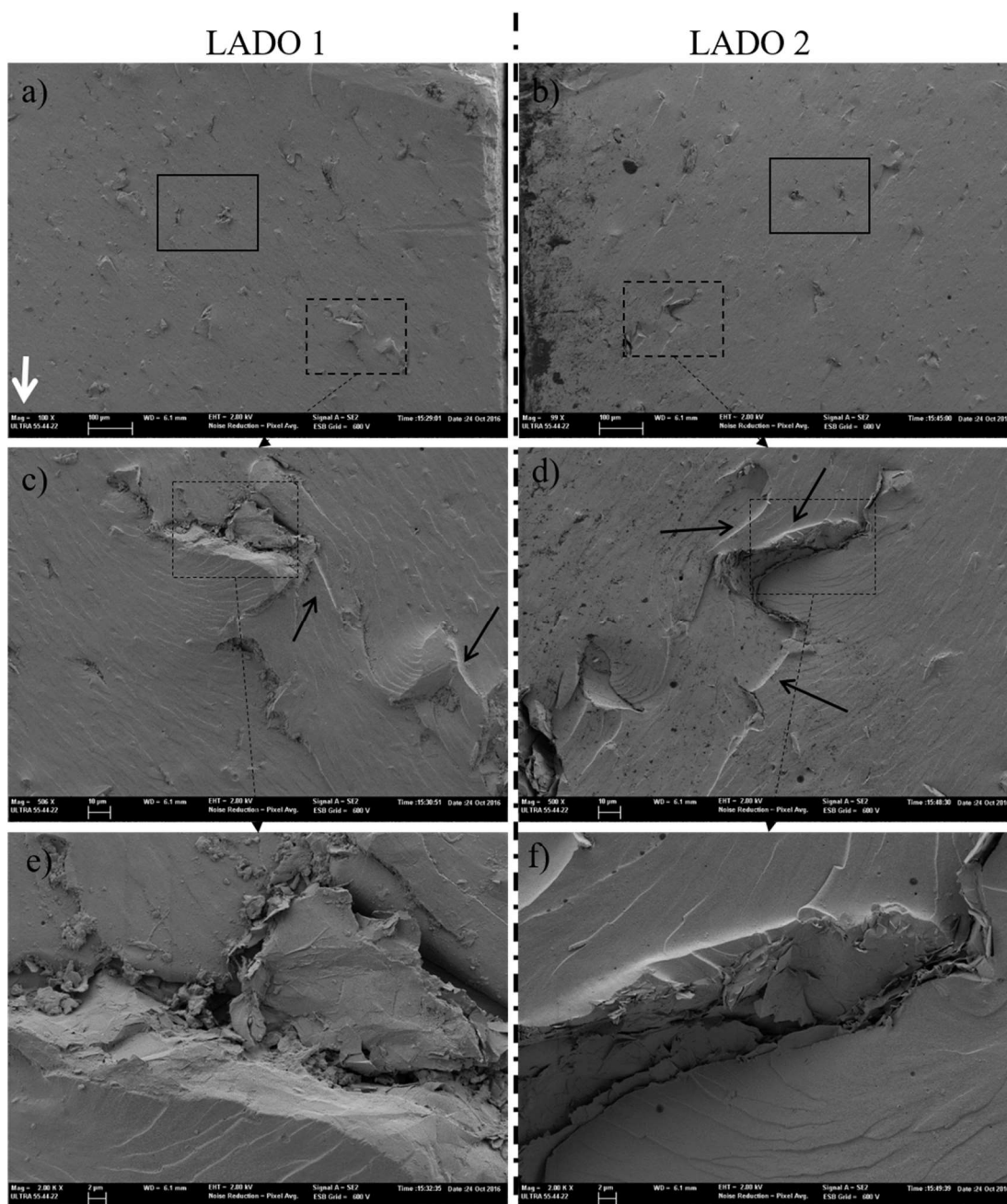


Fonte: elaborada pela autora, 2017.

De modo geral, os nanoplateletes visualizados nas superfícies fraturadas possuem tamanho maior que o deslocamento de abertura da trinca crítico (CTOD) calculado para os nanocompósitos do grupo NPG (Tabela 7). Desta forma, há forte indício de que o mecanismo de imobilização da trinca e o mecanismo de deflexão, também apontado pela elevada rugosidade destes sistemas, atuaram neste grupo de nanocompósitos. No entanto, a aleatoriedade da direção dos plateletes em relação a frente de propagação da trinca faz com

que estes mecanismos amplamente conhecidos possam ser identificados por mais de um tipo de elemento característico presente na superfície de fratura.

Figura 58 – Resultados de MEV dos dois lado da fratura, 1 e 2, em nanocompósito 5G-CB. a) e b) imagem geral, a seta branca indica a direção de propagação da trinca, retângulos com linha contínua estão representados na Figura 59; c) e d) formação de escarpas (setas pretas contínuas) e arrancamento de material; e) e f) NPG fracamente aderido a matriz.

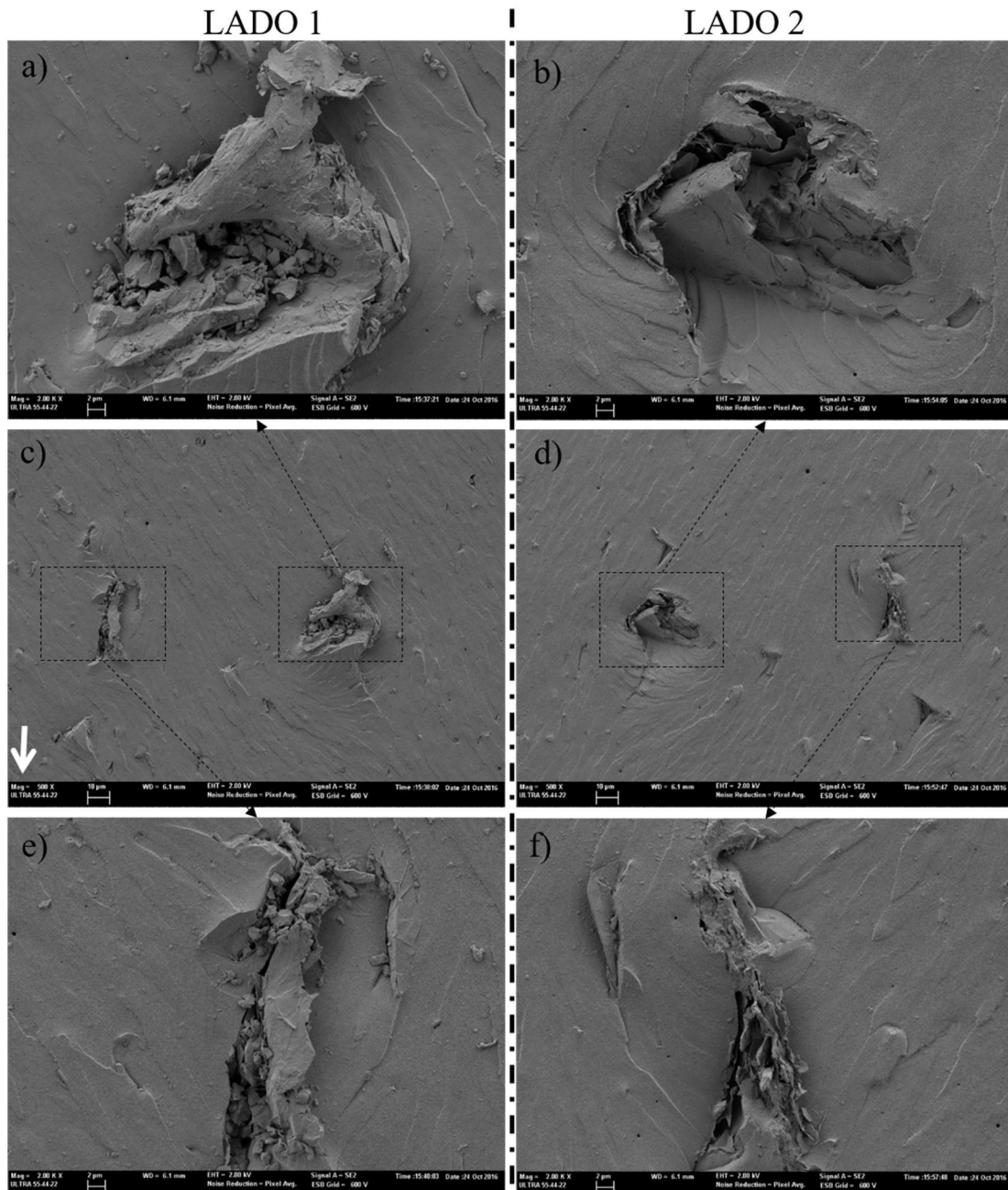


Fonte: elaborada pela autora, 2017.

Em todas as amostras do grupo NPG foi verificado a ocorrência do mecanismo de deflexão da trinca identificado pela formação de escarpas (setas pretas contínuas na Figura 56 a Figura 61). As escarpas indicam a mudança de plano de fratura da trinca devido a deflexão

de trinca (GREENHALGH, 2009). Resultado semelhante foi encontrado por Opelt e Coelho (2016) em nanocompósitos epóxi/argila.

Figura 59 – Resultados de MEV dos dois lado da fratura, 1 e 2, em nanocompósito 5G-CB. a) e b) NPG orientados perpendicularmente; c) e d) arrancamento de material devido a ação do mecanismo de deflexão da trinca em NPG com distinta orientação em relação ao plano de propagação da trinca; e) e f) NPG orientados paralelamente. A seta branca indica a direção de propagação da trinca.



Fonte: elaborada pela autora, 2017.

Conforme colocado por Rafiee et al. (2009) partículas em forma de nanoplateletes são muito efetivas na atuação do mecanismo de deflexão da trinca devido a sua geometria planar e razão de aspecto grande. Além disso, as trincas defletidas propagam em planos diferentes da

trinca principal o que resulta na ramificação da trinca. E ainda, a propagação da trinca principal é influenciada e inibida pelas trincas que começam e crescem perto dos plateletes, o que pode gerar sistemas com elevada rugosidade (CHANDRASEKARAN et al., 2014).

A ocorrência do mecanismo de deflexão em diversas regiões por MEV está de acordo com os resultados de rugosidade, Figura 52 e Tabela 6, onde foi apresentado que as amostras do grupo NPG possuem elevada rugosidade na superfície de fratura quando comparadas aos demais grupos estudados. E ainda, para o caso dos sistemas com NPG sem copolímero em bloco onde foi verificada a relação linear entre a rugosidade da superfície ( $R_a$ ) e o incremento da energia de fratura ( $\psi$ ) (Figura 53a)), o que sugere que o mecanismo de deflexão da trinca foi o principal mecanismo que dissipou energia na fratura. O mecanismo de deflexão da trinca, pode ter a variante de deflexão e consequente delaminação dos nanoplateletes. Segundo Chandrasekaran et al. (2014), no local onde ocorre a delaminação dos nanoplateletes é visualizada uma superfície lisa, sem nenhuma marca de fluxo da fratura da resina epóxi. Com estas características, a delaminação dos nanoplateletes foi verificada nas amostras com 0,5 %(m/m) de NPG, Figura 57.

Na amostra sem o copolímero em bloco (5G) é possível visualizar uma região com delaminação dos plateletes imediatamente antes da escarpa apontada pela seta preta a direita na Figura 57a) e também na amostra com copolímero em bloco (5G-CB) na Figura 57d) e e), todos indicam que ocorreu separação/delaminação entre camadas de NPG. A face lisa não é correspondente a superfície do epóxi, mas a superfície dos nanoplateletes delaminados, os quais estavam paralelos ao plano de propagação da trinca.

A verificação da ocorrência do mecanismo de deflexão pela delaminação dos nanoplateletes confirma as suposições realizadas e discutidas no item 4.4.2, na avaliação da rugosidade desta amostra (Figura 52c) e d)). Assim, os nanocompósitos com 0,5 %(m/m) de NPG tem a maior parte da energia de fratura gasta com o mecanismo de deflexão da trinca e devido ao valor de  $K_{Ic}$  não ser muito elevado em relação a matriz, a deflexão ocorreu por delaminação dos plateletes e ramificação das trincas.

Conforme apontado por Chandrasekaran et al. (2014), a delaminação é o caminho com menor gasto de energia para a propagação da trinca e é associada ao mecanismo de deflexão da trinca. E ainda associado a delaminação está a ramificação das trincas, que também gera superfícies com elevada rugosidade, no entanto, esta não contribui eficazmente na tenacificação do material (CHANDRASEKARAN et al., 2014; GONG et al., 2015; LAWN, 1993).

Este elemento característico da deflexão da trinca, a delaminação do plateletes, não foi verificado nas amostras com menor quantidade de nanoplateletes, 0,2 %(m/m), provavelmente devido a melhor dispersão e menor quantidade e tamanho de aglomerados destes sistemas. Assim, a tenacidade dos sistemas com 0,5 %(m/m) de NPG foi menor que do sistema melhor disperso (2G-CB), pois a trinca gastou menos energia para passar através dos aglomerados de plateletes do que para desviar dos plateletes esfoliados que o sistema com 0,2 %(m/m) de NPG e copolímero em bloco apresentou.

Nas amostras sem o copolímero também foi identificado o mecanismo de descolamento dos NPG da matriz, Figura 57c). Nesta os plateletes estão parcialmente imersos na matriz e parte deles projetados para fora do plano da fratura. Gong et al. (2015) também verificaram este comportamento em nanocompósitos com NPG. Estes autores colocam que com o crescimento da trinca, o sistema com interface fraca plateletes/matriz e plateletes/plateletes apresentará os mecanismos de descolamento dos NPG da matriz e também a delaminação entre os nanoplateles, respectivamente (GONG et al., 2015). Sendo que a delaminação ocorre predominantemente em sistemas com aglomerados (GONG et al., 2015; TANG et al., 2013b).

Outra evidência da fraca interface existente nos sistemas predominantemente aglomerados, ou seja, com 0,5 %(m/m) de NPG, e também nos sistemas sem o copolímero em bloco são os vazios observados entre nanoplateletes e matriz e também entre plateletes, Figura 57, Figura 58 e Figura 59. De forma contrária, os nanoplateletes visualizados na amostra com 0,2 %(m/m) e copolímero em bloco apresentam evidências de possuir boa interface com a matriz. Nesta não foram observadas vazios evidentes entre platelete/matriz, conforme Figura 60c) e d), o que reforça a o fato da ação do copolímero em bloco também na melhora da interface e adesão plateletes/polímero em sistemas dispersos, resultando no excelente desempenho da tenacidade deste sistema.

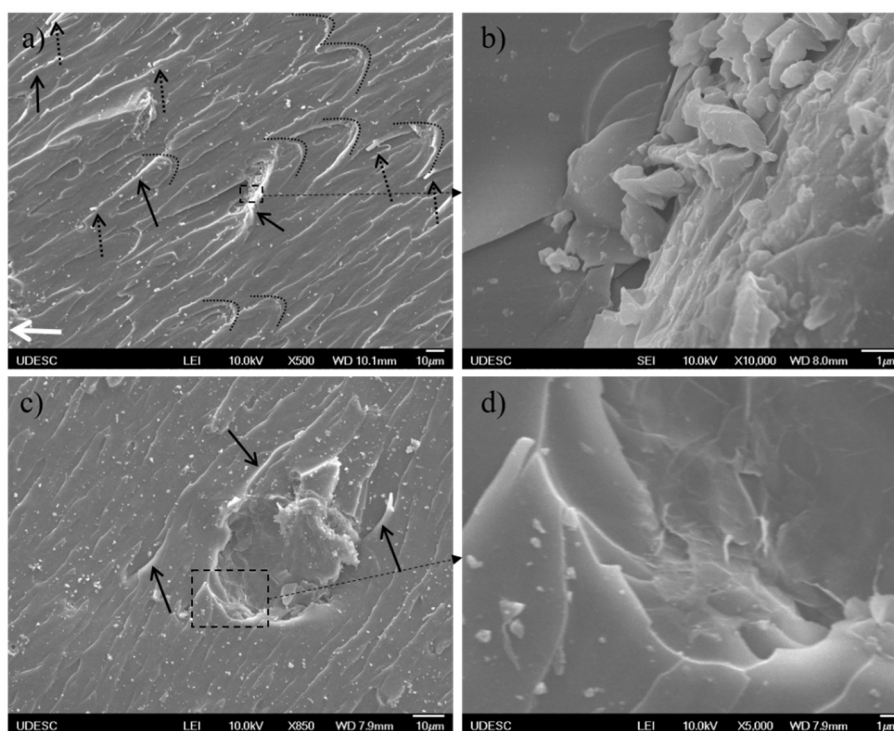
As Figura 57d), e) e f) apresentam as imagens de microscopia realizada na amostra 5G-CB sem metalização, conforme descrição apresentada nos métodos, item 3.4.5.1. Sem a metalização os vazios da deformação plástica devido a cavitação dos domínios esféricos autoarranjados do copolímero em bloco, indicados pelas pretas pontilhadas na Figura 57e), foram facilmente visualizados, ao contrário do ocorrido nas amostras metalizadas, de todos os grupos estudados. Uma imagem dos vazios obtida em amostra metalizada está ilustrada na Figura 61b).

Outra característica do mecanismo de deflexão da trinca encontrado nos nanocompósitos com nanoplateletes foi o arrancamento dos nanoplateletes da matriz

(*wrenched off*), Figura 59a) e b) para amostra com 0,5 % (m/m) e Figura 60c) e d) para amostra com 0,2 % (m/m).

A amostra com 0,2 % (m/m) de NPG e copolímero em bloco, assim como todos os sistemas do grupo dos NPG, exibiu a ocorrência do mecanismo de deflexão da trinca em toda extensão da fratura. Entretanto, esta amostra em específico (2G-CB) exibiu ao longo da superfície ainda outro elemento característico do mecanismo de deflexão da trinca, a formação de fitas (*ribbons*), identificadas pelas setas pretas pontilhadas na Figura 56a) e Figura 60a) e em maior aumento na Figura 61c).

Figura 60 – Resultados de MEV da amostra 2G-CB a) e c) Superfície geral com mecanismo de imobilização da trinca (parábolas), escarpas (setas pretas contínuas) e descolamento de fitas (setas pretas pontilhadas); b) região com elevada deformação plástica; e d) região com nanoplateletes aparentes e impregnados na matriz epóxi. A seta branca indica a direção de propagação da trinca.



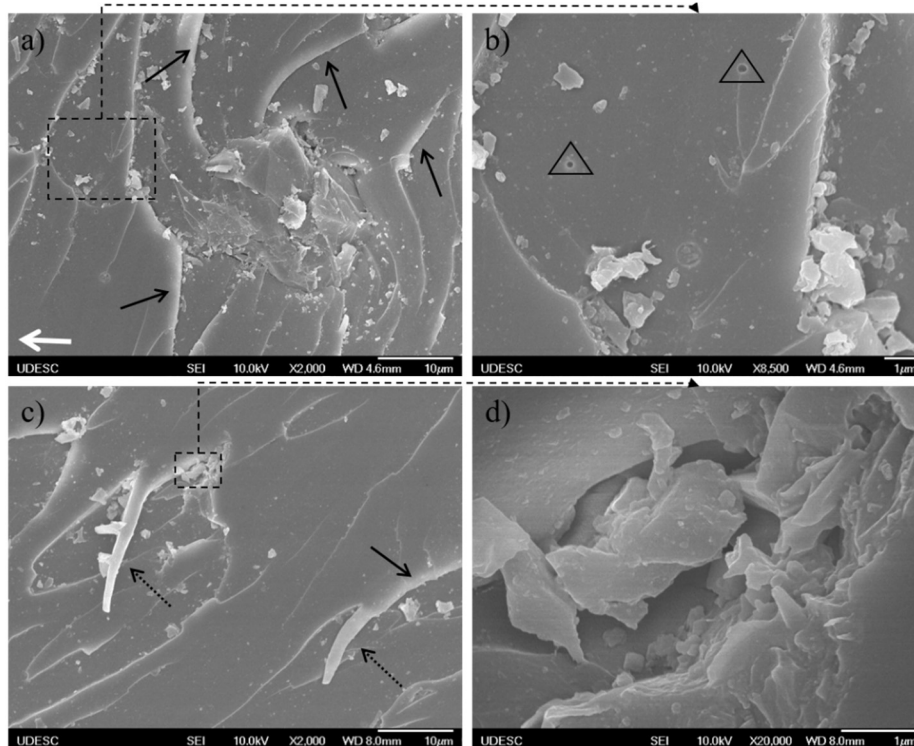
Fonte: elaborada pela autora, 2017.

Aspectos similares a fitas também foram relatados por Chandrasekaran et al. (2014) também em nanocompósitos NPG/epóxi, onde os denominaram como imobilização da trinca/bifurcação, e associaram ao mecanismo de imobilização da trinca. No entanto, como muito bem explanado por Robertson e Mindroiu (1987), a formação das fitas na superfície de fratura está relacionada com a propagação de trincas em planos ligeiramente diferentes, e isto claramente indica o mecanismo de deflexão de trincas.

É importante ressaltar que a amostra 2G-CB (0,2 % (m/m) de NPG e copolímero em bloco) que apresentou, além da formação de escarpas, arrancamento de material/partículas,

também a ocorrência de fitas na superfície de fratura, todos elementos característicos do mecanismo de deflexão da trinca, foi a amostra mais tenaz deste trabalho. Esta composição resultou em 37 % de aumento de  $K_{Ic}$  contra apenas 14 % de aumento da composição equivalente mas sem copolímero em bloco (2G), ambos aumentos em relação a amostra P (epóxi puro). Os sistemas com 0,5 % (m/m) de NPG com (5G-CB) e sem o copolímero em bloco (5G) resultaram em 22 % e 28 % de aumento em relação a amostra padrão (P), respectivamente.

Figura 61 – Resultados de MEV do nanocompósito 2G-CB a) região com predominância de escarpas (setas pretas contínuas); b) vazios da deformação plástica (triângulos); c) descolamento de fita (setas pretas pontilhadas); e d) área com elevada deformação plástica formada previamente ao descolamento da fita. A seta branca indica a direção de propagação da trinca.



Fonte: elaborada pela autora, 2017.

Meng, Araby e Ma (2015) destacam que o início da fratura ocorre geralmente na interface entre os NPG e a matriz, o que é difícil de observar por microscopia. No entanto, junto aos NPG são formados vazios, quebra dos plateletes e microfissuras, as quais vão se desenvolvendo e causarão a fratura catastrófica. Assim, se a modificação dos NPG gera uma interface mais forte com a matriz do que um sistema não modificado, o nanocompósito suportará um maior nível de carga na fratura e, conseqüentemente, a superfície de fratura apresentará mais elementos característicos da tenacificação no plano de fratura. Wang et al. (2005) apresentaram que, no caso de plateletes de argila, a interface forte também irá requerer

maior tensão crítica para provocar o descolamento dos plateletes, resultando desta forma em maior dificuldade para este mecanismo ocorrer. E ainda, esse aumento da tensão necessária para causar o descolamento ou fratura do platelete desencadeia e promove a deformação plástica local da matriz, como na forma de bandas de cisalhamento para dissipar a energia da fratura. Da mesma forma, Naebe et al. (2014) verificaram para sistemas nanocompósito epóxi com grafeno funcionalizado covalentemente, que há um forte indício da relação entre a forte adesão interfacial e o aumento da rugosidade na superfície de fratura. Desta forma, o aumento da rugosidade e tenacidade a fratura avaliada na amostra 2G-CB em comparação com a amostra equivalente sem copolímero em bloco (2G) estão relacionados tanto com o estado de dispersão quanto com a adesão interfacial nanoplateletes/matriz.

Nos materiais estudados, devido a baixa quantidade de copolímero em bloco adicionado e também a pouca tenacificação dos sistemas padrão (epóxi + copolímero em bloco) em relação ao epóxi puro, o mecanismo de cavitação dos domínios esféricos autoarranjados de copolímero em bloco e consequente formação de vazios da deformação plástica teve pouca contribuição na tenacificação dos sistemas de nanocompósitos. O efeito do copolímero na tenacificação foi devido a sinergia entre a melhora na estabilização das partículas após dispersão e também a melhora da interface partículas/polímero.

Baseado então nos resultados obtidos para o grupo de nanocompósitos com NPG, pode ser concluído que sistemas melhor dispersos resultam em sistemas com mecanismos de fratura mais efetivos na tenacificação, como no caso o mecanismo de deflexão da trinca mediante a formação de escarpas, fitas e arrancamento de material e o mecanismo de imobilização da trinca com formação de parábolas.

#### **4.4.6 Mecanismos de fratura em nanocompósitos do grupo híbrido**

Os sistemas híbridos possuem em sua composição a presença simultânea de nanotubos de carbono e nanoplateletes de grafeno, duas partículas de carbono mas com geometrias diferentes. Como apresentado previamente, independentemente da presença ou não do copolímero em bloco, os sistemas híbridos não obtiveram valores de tenacidade a fratura maiores que os sistemas simples, com um tipo de partícula, em relação a matriz epóxi pura, Figura 48b). Em relação ao estado de dispersão, da mesma forma como nos sistemas simples que contém 0,5 %(m/m) de nanopartículas, os sistemas híbridos apresentaram grande parte das partículas na forma aglomerada, e, além disso, pouquíssimas regiões com a presença simultânea de nanotubos e plateletes. Desta forma, como já esperado, também foram obtidos poucos registros na superfície de fratura com a presença simultânea das duas nanopartículas.

Assim, sem uma adequada dispersão e/ou interação das diferentes nanopartículas, cada uma tipo contribuiu apenas individualmente para a tenacificação dos sistemas híbridos, cada uma com seu mecanismo específico, não tendo ocorrido um efeito sinérgico, como também verificado por Liu et al. (2011)

Os materiais híbridos apresentaram mais tipos de mecanismos de fratura do que as composições com apenas um tipo de nanopartícula. Em todas as amostras do grupo híbrido, assim como relatado previamente para os nanocompósitos do grupo NTC e NPG, foram verificados elementos característicos dos mecanismos de imobilização das trincas (formação de parábolas), deflexão da trinca (escarpas) e formação de ponte com quebra dos NTC.

Os mecanismos de imobilização da trinca e deflexão foram visualizados mais frequentemente nas amostras com maior quantidade de nanoplateletes (1N4G e 1N4G-CB). A geometria dos plateletes aumenta a probabilidade de trinca ter seu caminho desviado ou interrompido por essas nanopartículas. Assim como, nos nanocompósitos com maior quantidade de nanotubos (4N1G e 4N1G-CB) há evidências de que a tenacidade desses materiais, devido ao comprimento dos nanotubos, ocorreu principalmente devido ao mecanismo de ponte e a subsequente quebra dos nanotubos de carbono.

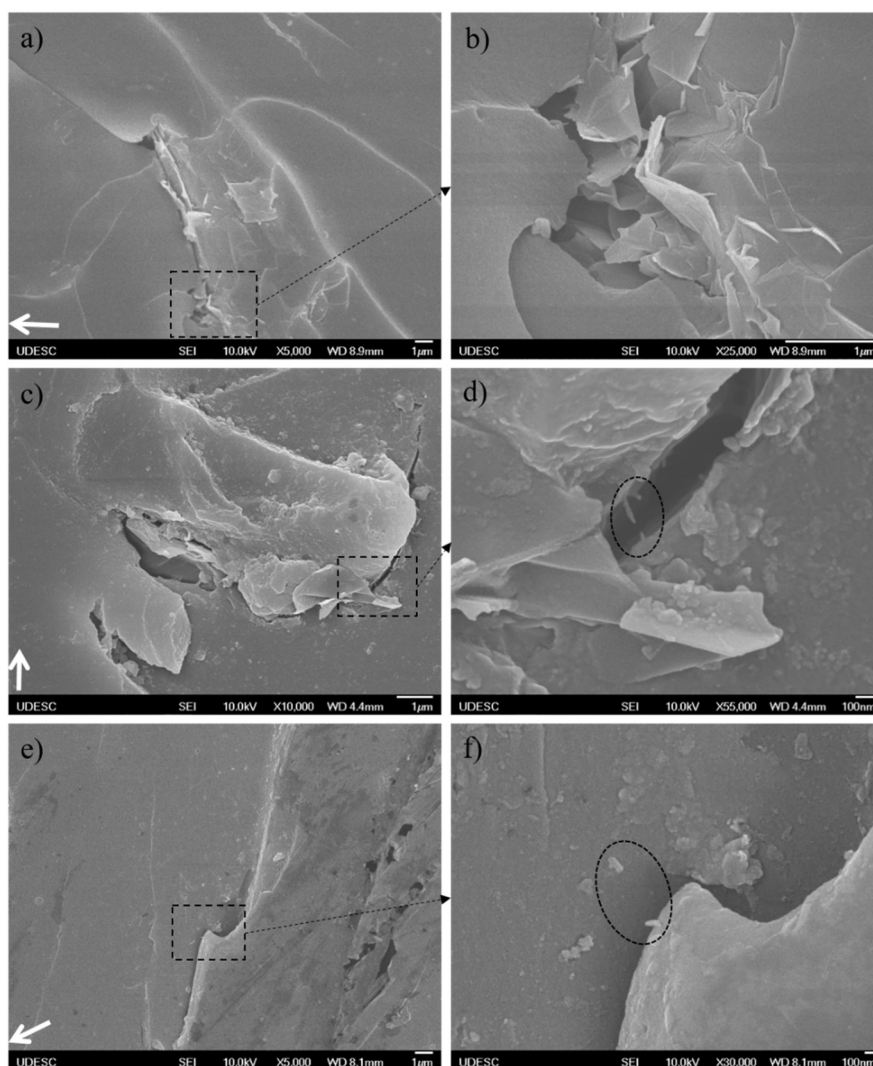
Não foi verificada diferença visual relevante entre as fraturas das amostras com ou sem copolímero em bloco na composição, o que converge para as observações realizadas na fratura dos sistemas simples com 0,5 %(m/m) de NTC ou NPG. Este fato provavelmente está relacionado ao estado aglomerado das partículas, as quais não foram adequadamente dispersas pelo método de sonicação. Conseqüentemente, a área de contato do copolímero em bloco com as partículas foi bastante limitada, pois este somente foi adicionado após o processo de dispersão por sonicação, visando a estabilização das partículas dispersas.

Nas amostras do grupo híbrido com maior quantidade de nanoplateletes, 0,4 %(m/m) de NPG e 0,1 %(m/m) de NTC com ou sem copolímero em bloco, foram observadas mais regiões com aglomerados de NPG e, conseqüentemente mais zonas com o mecanismo de deflexão com conseqüente delaminação dos nanoplateletes do que nas amostras híbridas com menor quantidade desta partícula. E ainda, da mesma forma como no grupo dos NPG, também foram observados vazios entre os plateletes, indicando a fraca adesão entre estes e matriz, Figura 62a) e b).

A Figura 62c) e d), amostra com 0,25 %(m/m) de NTC e 0,25 %(m/m) de NPG e copolímero em bloco (1N1G-CB), apresenta uma região com a presença simultânea das duas nanopartículas, sem evidência de aglomerado. É interessante observar a ocorrência do mecanismo de ponte com posterior quebra dos NTC em destaque na área circular pontilhada

da Figura 62d), e logo abaixo os nanoplateletes também em forma de ponte sobre a trinca, sem aparente delaminação. Além disso, é possível observar a elevada deformação plástica da matriz na zona com NPG e NTC (Figura 62c)), fato que indica grande consumo de energia para propagação da fratura. Possivelmente se este estado de dispersão apresentado nesta microscopia específica fosse observado em toda a extensão desta amostra, o resultado de tenacidade poderia ter sido ainda melhor. Relembrando que este nanocompósito (1N1G-CB), com porcentagens iguais das duas nanopartículas e também copolímero em bloco, foi a amostra com maior valor de tenacidade no grupo híbrido, com 34 % de aumento de  $K_{Ic}$  em relação a matriz epóxi (P).

Figura 62 – Resultados de MEV de nanocompósitos do grupo híbrido a) e b) 1N4G-CB, c) e d) 1N1G-CB, e) e f) 4N1G-CB. A seta branca indica a direção de propagação da trinca.

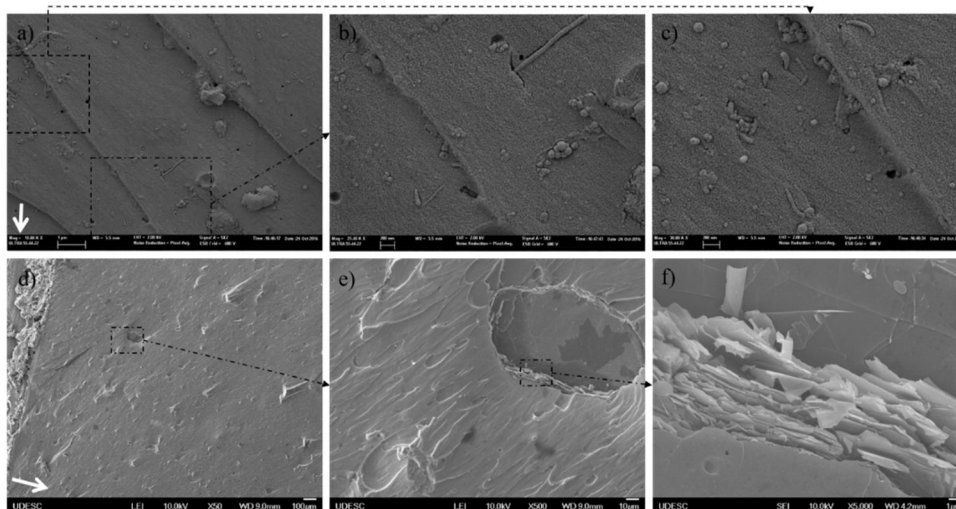


Fonte: elaborada pela autora, 2017.

Outro exemplo do mecanismo de ponte com posterior quebra dos NTC está ilustrado na Figura 62e) e f), amostra 4N1G-CB – 0,4 %(m/m) de NTC e 0,1 %(m/m) de NPG e

copolímero em bloco. Nesta imagem não é visualizada a presença de nanoplateletes. Comparando ainda as microscopias dos distintos nanocompósitos híbridos da Figura 62a), c) e e), atentar que a imagem c) está em aumento diferente, é possível ver a influência que os nanoplateletes geraram nos resultados de rugosidade. Na amostra que contém apenas 0,1 %(m/m) de NPG (Figura 62e)) a deformação plástica aparente é muito pequena. Todos os nanocompósitos híbridos apresentaram zonas com aglomerados de nanoplateletes e outras zonas com somente a presença de nanotubos, como exemplificado na Figura 63 e Figura 64.

Figura 63 – Resultados de MEV do nanocompósito 1N1G-CB a), b) e c) região com NTC, e d), e) e f) região com NPG. A seta branca indica a direção de propagação da trinca.



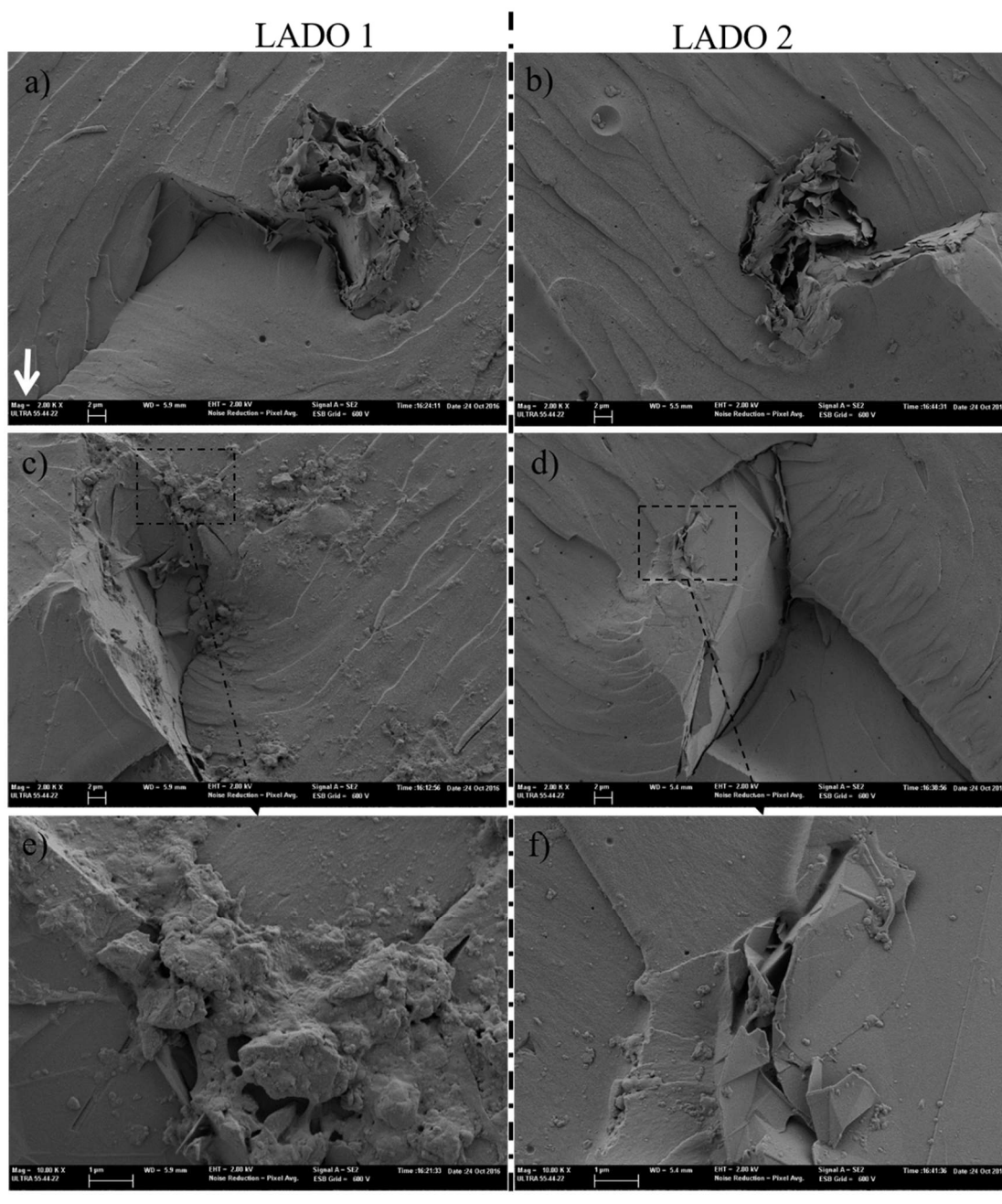
Fonte: elaborada pela autora, 2017.

Da mesma forma como observado no grupo NTC, sistemas com 0,5 %(m/m) de nanopartículas, os nanotubos expostos possuem comprimentos expostos de poucos nanômetros Figura 63a) e c). Por outro lado, na Figura 63b) pode ser visualizado um NTC exposto com comprimento em torno de 1  $\mu\text{m}$ . No entanto, é interessante observar que ao longo deste NTC exposto também é possível visualizar um vazio da deformação plástica da matriz devido ao descolamento parcial deste NTC. Ou seja, este nanotubo em específico estava orientado paralelamente ao plano de propagação da trinca. E assim, somente ocorreu descolamento total de um dos lados que estava em contato da matriz e descolamento parcial da outra metade, não tendo ocorrido o mecanismo de formação de ponte entre os dois lados da fratura com posterior quebra ou arrancamento da partícula, os quais requerem maior gasto de energia na fratura (GOJNY et al., 2005).

A presença do mecanismo de deflexão com arrancamento de material/partículas também foi registrado para os sistemas híbridos (Figura 63d) e e)), onde pode ser visualizado o arrancamento de aglomerado de NPG. No aumento apresentado na Figura 63f) fica evidente

que no arrancamento do aglomerado ocorreu a quebra dos plateletes (zona central da Figura 63f) e também delaminação de parte deles (parte superior da Figura 63f)).

Figura 64 – Resultados de MEV dos dois lado da fratura, 1 e 2, em nanocompósito híbrido 1N1G-CB. a) e b) região com aglomerado de nanoplateletes, c) e d) região com poucos nanoplateletes visíveis, e) elevada deformação plástica na matriz devido ao descolamento dos nanoplateletes de grafeno apresentado em f). A seta branca indica a direção de propagação da trinca.



Fonte: elaborada pela autora, 2017.

Outro exemplo da diferença do estado de dispersão nos mecanismos de fratura está ilustrado na Figura 64, com imagens realizadas nos dois lados da fratura da amostra 1N1G-CB. Nestas microscopias novamente pode ser observado a influência do estado de dispersão.

Na Figura 64a) e b) é apresentado uma região com a presença de um aglomerado de nanoplateletes de grafenos, onde há uma clara ação do mecanismo de deflexão da trinca com mudança no plano de propagação. Com a propagação da trinca ocorre a quebra/separação dos nanoplateletes, os quais estão orientados perpendicularmente a superfície de fratura, sem, no entanto, ocorrer elevada deformação plástica na matriz.

Em outra região com menor quantidade de plateletes visíveis, ou seja, região melhor dispersa e sem formação de aglomerado (Figura 64c) e d)), também é registrado o mecanismo de deflexão. No entanto, nesta região podem ser observadas regiões com elevada deformação plástica na matriz (Figura 64e)) e também a presença de NPG ainda aderidos a matriz (Figura 64f)).

Embora todos os sistemas nanocompósitos, tanto os simples (grupo NTC ou NPG) quanto os híbridos, terem apresentado maior valor de tenacidade a fratura em comparação com o epóxi puro, os nanocompósitos híbridos mostram uma eficiência de tenacificação reduzida em relação aos compósitos com apenas um tipo de nanopartícula.

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram estudados sistemas de nanocompósito de matriz epóxi com a adição de nanopartículas de carbono, de dois formatos distintos, um tubular (NTC) e outro em forma de plateletes (NPG). Foi avaliado a relação entre a geometria das nanopartículas, dispersão, tenacificação e seus mecanismos e a rugosidade da superfície de fratura.

As imagens de MOT e MET mostraram que a incorporação de copolímero em bloco auxiliou na estabilização das partículas em todos os sistemas de nanocompósitos, especialmente nos sistemas com 0,2 %(m/m) de nanopartículas. E ainda, propiciou auxílio na esfoliação parcial do sistema com com baixas quantidades de nanoplateletes de grafeno (0,2 %(m/m)), amostra 2G-CB.

Nos nanocompósitos com maior quantidade de nanopartículas, 0,5 %(m/m), a dispersão por sonicação não foi eficiente para dispersar efetivamente os sistemas, sendo que a estrutura final destes contem elevada quantidade de aglomerados primários. No entanto, foi verificado através de MOT que a estrutura final dos sistemas com copolímero em bloco é mais homogênea, com menos zonas pobres em nanopartículas em comparação aos sistemas similares sem o copolímero em bloco. Desta forma, mesmo nos sistemas com elevada quantidade de nanopartículas, o copolímero em bloco atuou na estabilização das nanopartículas e diminui a reaglomeração. Todos os sistemas híbridos apresentaram a ocorrência de grandes aglomerados, tanto de NTC quanto de NPG, com ou sem copolímero em bloco, de forma semelhante ao verificado para os sistemas simples com 0,5 %(m/m) de NTC ou NPG.

A temperatura de transição vítrea e a temperatura de 50% de perda de massa avaliadas neste trabalho não foram influenciadas significativamente pelas quantidades adicionadas de nanopartículas e copolímero em bloco. Desta forma, para até 0,5 %(m/m) de nanopartículas e a mesma quantidade de copolímero em bloco, e independente do formato das nanopartículas e estado de dispersão, a degradação e a mobilidade das moléculas da resina epóxi utilizadas não foram influenciadas.

A adição de nanopartículas rígidas na matriz epóxi apresentou sistemas com maior valor de módulo de *Young* do que a matriz pura e a adição da fase macia, como o copolímero em bloco, mesmo em pouca quantidade com a estudada neste trabalho, reduz o módulo de *Young* em relação ao sistema sem o copolímero em bloco. A tensão de ruptura dos materiais nanocompósitos foi semelhante ou menor do que da matriz pura, com os menores valores obtidos para as composições do grupo NPG; e os aglomerados dos NPG influenciaram

negativamente neste desempenho, sendo que aumentando a quantidade de NPG nos sistemas a tensão de ruptura diminui.

Todos os nanocompósitos foram mais tenazes que o epóxi puro, sendo que com a adição de copolímero em bloco aos sistemas com nanopartículas tiveram um bom desempenho, exceto em elevada quantidade de grafeno (0,5 % (m/m)), e os sistemas padrão epóxi/copolímero em bloco tiveram pouco aumento na tenacidade a fratura em relação a matriz pura. Desta forma, foi verificado que a adição de copolímero em bloco para auxiliar na dispersão e estabilização das nanopartículas de carbono resultou num efeito sinérgico sobre a tenacidade.

Foi verificado que a tenacidade a fratura ( $K_{Ic}$ ) e a taxa de liberação de energia de deformação ( $G_{Ic}$ ) aumentaram significativamente com a adição de copolímero em bloco BYC-9077 em conjunto com nanopartículas de carbono, cerca de 37 % na composição com 0,2 % (m/m) de nanoplateletes de grafeno (NPG) e 36 % com 0,5 % (m/m) de nanotubos de carbono (NTC). Sendo que o sistema contendo apenas copolímero em bloco, 0,5 % (m/m), resultou em apenas 9 % de aumento no valor de  $K_{Ic}$  em relação ao epóxi puro.

Os sistemas do grupo híbrido não apresentaram tenacidade a fratura maior do que as amostras do grupo NPG e grupo NTC. Não foi verificado efeito sinérgico na tenacidade a fratura com a adição dos dois tipos de partículas simultaneamente nos sistemas híbridos. O melhor resultado foi apresentado pela amostra que continha as mesmas quantidades de NTC e NPG, e a mesma quantidade de copolímero em bloco (amostra 1N1G-CB), 34 % de aumento em relação a matriz pura (P).

O valor numérico da rugosidade na superfície de fratura diminui à medida que aumenta a distância da pré-trinca, para todas as amostras estudadas. As medidas de rugosidade mostraram que o valor da rugosidade superficial ( $R_a$ ) não pode ser correlacionado de forma simples com a tenacidade a fratura; é necessária uma avaliação dos mecanismos que geraram o aumento da área de fratura, ou seja o aumento da rugosidade, para então verificar se este aumento reflete em maior ou menor consumo de energia na fratura. Também foi verificado que a rugosidade da superfície de fratura é diretamente influenciada pela quantidade de nanoplateletes adicionado aos sistemas, maior quantidade de NPG implica maior rugosidade.

Em todas as microscopias de fratura avaliadas ficou evidente a influência do estado de dispersão nos mecanismos de fratura. Nos sistemas com menor quantidade de partículas, 0,2 % (m/m), tanto do grupo NTC quanto do grupo NPG, a ocorrência dos mecanismos foi mais regular ao longo da fratura, convergindo para resultado do estado de dispersão. No grupo

NPG o sistema com o melhor grau de dispersão, com sistema parcialmente esfoliado (amostra 2G-CB), apresentou o melhor resultado de tenacidade a fratura de todos os sistemas investigados. E ainda, o principal mecanismo de fratura foi a deflexão da trinca, com formação de escarpas e fitas como elementos característicos.

Nos sistemas com uma maior quantidade de grafeno (0,5 %(m/m)) no grupo NPG, as amostras com 0,5 %(m/m) de NPG, com ou sem copolímero em bloco, apresentaram estrutura com grandes aglomerados de nanopartículas. Esta estrutura refletiu em menor aumento da tenacidade em comparação ao resultado obtido pelo nanocompósito 2G-CB, mas ainda assim, os sistemas foram mais tenazes que a matriz pura. NPG na forma de aglomerados prejudicaram a tenacidade do material e o mecanismo de fratura são deflexão de trinca com delaminação de NPG, que possui menor liberação de energia do que o mecanismo de deflexão de trinca pura, mas a mesma rugosidade superficial elevada. Da mesma forma como no grupo NPG com 0,5 %(m/m) de nanopartículas, devido a presença de aglomerados de nanoplateletes e independentemente da razão NTC/NPG, os sistemas híbridos apresentaram o mecanismo de deflexão das trincas com delaminação dos plateletes, o qual é pouco eficiente na tenacificação.

No grupo dos NTC os sistemas sem copolímero em bloco, os nanotubos são arrancados mais facilmente da matriz do que nos sistemas com o copolímero em bloco e isso reflete a menor tenacidade a fratura destes sistemas em relação aos sistemas onde ocorre a quebra dos NTC. Nos nanocompósitos do grupo NTC com copolímero em bloco a forte adesão NTC/matriz impediu a ação do mecanismo de descolamento, e assim, após o mecanismo de formação de ponte, ocorreu o mecanismo de quebra dos nanotubos ao invés do arrancamento deles da matriz, ou também chamado de modo de falha por deslizamento-fratura.

Desta forma, foi verificado que o estado esfoliado dos NPG aliado a melhora da interface e adesão plateletes/polímero foram os principais responsáveis pela efetiva tenacificação e elevados valores de rugosidade. Nos nanocompósitos do grupo NTC a adesão e o comprimento dos NTC influenciam diretamente a tenacificação do material, sendo que a rugosidade avaliada na superfície de fratura é pouco relevante nestes sistemas. No grupo híbrido, cada tipo de nanopartícula contribui de forma individual na tenacificação da matriz, cada uma com seu mecanismo específico, não havendo uma sinergia entre as partículas. Assim, conclui-se que o formato, o estado de dispersão e a quantidade de nanopartículas influenciam diretamente no desempenho à fratura dos sistemas estudados, bem como também nos mecanismos e rugosidade da superfície de fratura.

### **SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS**

Estudar sistemas híbridos com quantidade total de nanopartículas inferior a 0,5 % (m/m).

Estudar sistemas nanocompósitos com quantidade de copolímero em bloco menor que a razão de 1:1 em relação as nanopartículas.

Estudar métodos de dispersão mais efetivos para os sistemas estudados neste trabalho.

Estudar o desempenho a fadiga dos sistemas mais tenazes obtidos neste trabalho.

## REFERÊNCIAS

- ABREU, I. K. DE. **Estudos dos efeitos da adição de copolímeros em blocos em nanocompósitos de matriz epoxídica reforçados com nanoplateletes de grafeno e nanotubos de carbono**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)—Joinville: Universidade do Estado de Santa Catarina, 2015.
- ABREU, I. K. et al. **Estudo dos efeitos da adição de copolímeros em bloco em nanocompósitos de matriz epoxídica reforçado com grafeno**. Proc. 21th CBECIMAT. **Anais...** In: CBECIMAT. Cuiabá: 2014
- AFZAL, A. et al. AFM substantiation of the fracture behavior and mechanical properties of sol-gel derived silica packed epoxy networks. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 61, n. 1, p. 44–48, 2012.
- AHMAD, Z.; ANSELL, M.; SMEDLEY, D. Fracture toughness of thixotropic and room temperature cured epoxy-based adhesives for in situ timber bonding. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 30, n. 7, p. 539–549, 2010.
- AKBARI, B.; BAGHERI, R. Deformation mechanism of epoxy/clay nanocomposite. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 3, p. 782–788, 2007.
- ALVI, M. U. et al. Nanostructure and mechanical properties of aromatic polyamide and reactive organoclay nanocomposites. **Materials Chemistry and Physics**, v. 147, n. 3, p. 636–643, 2014.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E739: Standard practice for statistical analysis of linear or linearized stress-life (S-N) and strain-life ( $\epsilon$ -N) fatigue data**, 2010.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D5045: Standard test methods for plane-strain fracture toughness and strain energy release rate of plastic materials**, 2014a.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D638: Standard test method for tensile properties of plastics**, 2014b.
- ARABY, S. et al. Melt compounding with graphene to develop functional, high-performance elastomers. **Nanotechnology**, v. 24, n. 16, p. 165601, 2013.
- ARAKAWA, K.; TAKAHASHI, K. Relationships between fracture parameters and fracture surface roughness of brittle polymers. **International Journal of Fracture**, v. 48, n. 2, p. 103–114, 1991.
- ARGON, A. S.; COHEN, R. E. Toughenability of polymers. **Polymer**, v. 44, n. 19, p. 6013–6032, 2003.
- ARGON, A. S.; COHEN, R. E.; MOWER, T. M. Mechanisms of toughening brittle polymers. **Materials Science and Engineering A**, v. 176, n. 1–2, p. 79–90, 1994.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR ISO 4287: Especificações geométricas do produto (GPS) - Rugosidade: método do perfil - Termos, definições e parâmetros da rugosidade**, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR ISO 4288: Especificações geométricas de produto (GPS) - Rugosidade: método do perfil - Regras e procedimentos para avaliação de rugosidade**, 2008.

AYRES, E.; VASCONCELOS, W. L.; ORÉFICE, R. L. Attachment of inorganic moieties onto aliphatic polyurethanes. **Materials Research**, v. 10, n. 2, p. 119–125, 2007.

BALAKRISHNAN, S. et al. The influence of clay and elastomer concentration on the morphology and fracture energy of preformed acrylic rubber dispersed clay filled epoxy nanocomposites. **Polymer**, v. 46, n. 25, p. 11255–11262, 2005.

BARBER, A. H. et al. Stochastic strength of nanotubes: An appraisal of available data. **Composites Science and Technology**, v. 65, n. 15, p. 2380–2384, 2005.

BECKER, D.; COELHO, L. A. F. Use of block copolymers and surfactants for the dispersion of CNTs. **Current Organic Chemistry**, v. 17, n. 17, p. 1844–1857, 2013.

BELLO, R. H. **Efeitos da funcionalização química em nanotubos de carbono e nanoplateletes de grafeno por silanização em matriz epóxi**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)—Joinville: Universidade do Estado de Santa Catarina, 2015.

BIRON, M. **Thermosets and composites: technical information for plastics users**. 1 edition ed. França: Elsevier Science, 2003.

BLANCO, J. et al. Limiting mechanisms of mode I interlaminar toughening of composites reinforced with aligned carbon nanotubes. **Journal of Composite Materials**, v. 43, n. 8, p. 825–841, 2009.

BOO, W.-J. et al. Effect of nanoplatelet aspect ratio on mechanical properties of epoxy nanocomposites. **Polymer**, v. 48, n. 4, p. 1075–1082, 2007.

BORTZ, D. R.; MERINO, C.; MARTIN-GULLON, I. Carbon nanofibers enhance the fracture toughness and fatigue performance of a structural epoxy system. **Composites Science and Technology**, v. 71, n. 1, p. 31–38, 2011.

BUCKNALL, C. B.; KARPODINIS, A.; ZHANG, X. C. A model for particle cavitation in rubber-toughened plastics. **Journal of Materials Science**, v. 29, n. 13, p. 3377–3383, 1994.

BUGNICOURT, E. et al. Effect of sub-micron silica fillers on the mechanical performances of epoxy-based composites. **Polymer**, v. 48, n. 6, p. 1596–1605, 2007.

BYK ADITIVES & INSTRUMENTS (ED.). **Data Sheet: BYK-A 560**, 2012. Disponível em: <<https://www.byk.com/en/additives/additives-by-name/byk-a-560.php>>. Acesso em: 14 mar. 2014

BYK ADITIVES & INSTRUMENTS (ED.). **Data Sheet: BYK-A 500**, 2013. Disponível em: <<https://www.byk.com/en/additives/additives-by-name/byk-a-500.php>>. Acesso em: 14 mar. 2014

BYK ADITIVES & INSTRUMENTS (ED.). **Data Sheet: BYK-9077**, 2014. Disponível em: <<https://www.byk.com/en/additives/additives-by-name/byk-9077.php>>. Acesso em: 14 mar. 2014

CANTWELL, W. J. et al. Examination of the processes of deformation and fracture in a silica-filled epoxy resin. **Journal of Materials Science**, v. 25, n. 1, p. 633–648, 1990.

CARDWELL, B. J.; YEE, A. F. Toughening of epoxies through thermoplastic crack bridging. **Journal of Materials Science**, v. 33, n. 22, p. 5473–5484, 1998.

CARNÉ, P. C. **Study of compatibilization methods for high density polyethylene and ground tyre rubber: Exploring new route to recycle scrap tyres**. Thesis (Chemical Engineering)—[s.l.] Polytechnical University of Catalonia, 2009.

CECEN, V. et al. FTIR and SEM analysis of polyester- and epoxy-based composites manufactured by VARTM process. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 108, n. 4, p. 2163–2170, 2008.

CHAEICHIAN, S.; WOOD-ADAMS, P. M.; HOA, S. V. Fracture of unsaturated polyester and the limitation of layered silicates. **Polymer Engineering & Science**, v. 55, n. 6, p. 1303–1309, 2015.

CHAKRABORTY, A. K. et al. Carbon nanotube (CNT)–epoxy nanocomposites: a systematic investigation of CNT dispersion. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 13, n. 12, p. 6493–6506, dezembro 2011.

CHANDRASEKARAN, S. et al. Fracture toughness and failure mechanism of graphene based epoxy composites. **Composites Science and Technology**, v. 97, p. 90–99, 2014.

CHATTERJEE, S. et al. Size and synergy effects of nanofiller hybrids including graphene nanoplatelets and carbon nanotubes in mechanical properties of epoxy composites. **Carbon**, v. 50, n. 15, p. 5380–5386, 2012.

CHATTOPADHYAY, D. K.; SREEDHAR, B.; RAJU, K. V. S. N. The phase mixing studies on moisture cured polyurethane-ureas during cure. **Polymer**, v. 47, n. 11, p. 3814–3825, 2006.

CHEN, C. et al. Highly dispersed nanosilica–epoxy resins with enhanced mechanical properties. **Polymer**, v. 49, n. 17, p. 3805–3815, 2008.

CHEN, J. et al. Critical particle size for interfacial debonding in polymer/nanoparticle composites. **Composites Science and Technology**, v. 70, n. 5, p. 861–872, 2010.

CHEN, J.; HUANG, Z.; ZHU, J. Size effect of particles on the damage dissipation in nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 14, p. 2990–2996, 2007.

CHEN, Z.; LU, H. Constructing sacrificial bonds and hidden lengths for ductile graphene/polyurethane elastomers with improved strength and toughness. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 25, p. 12479–12490, 2012.

CHENGDU ORGANIC CHEMICALS CO.LTD. (ED.). **Technical data: Industrial grade multi-walled carbon nanotubes**, 2012. Disponível em: <[http://www.timesnano.com/upfile/fck/20150723/20150723\\_135932\\_12405502151496127595.pdf](http://www.timesnano.com/upfile/fck/20150723/20150723_135932_12405502151496127595.pdf)>. Acesso em: 14 mar. 2014

CHO, J.; DANIEL, I. M. Reinforcement of carbon/epoxy composites with multi-wall carbon nanotubes and dispersion enhancing block copolymers. **Scripta Materialia**, v. 58, n. 7, p. 533–536, 2008.

CHO, J.; DANIEL, I. M.; DIKIN, D. A. Effects of block copolymer dispersant and nanotube length on reinforcement of carbon/epoxy composites. **Composites Part A**, v. 39, n. 12, p. 1844–1850, 2008.

COLEMAN, J. N. et al. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites. **Carbon**, v. 44, n. 9, p. 1624–1652, 2006.

COLEMAN, J. N.; KHAN, U.; GUN'KO, Y. K. Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes. **Advanced Materials**, v. 18, n. 6, p. 689–706, 2006.

COSTA, A. P. O. **Estudo do comportamento cinético e mecânico-dinâmico de resinas epóxi a base de óleo de soja epoxidado**. Dissertação (Mestrado em Química)—Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.

DAI, J.-B. et al. Development of a novel toughener for epoxy resins. **Polymer International**, v. 58, n. 7, p. 838–845, 2009.

D'ALMEIDA, J. R. M. Analysis of the fracture behavior of epoxy resins under impact conditions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 77, n. 11, p. 2486–2492, 2000.

DEBELAK, B.; LAFDI, K. Use of exfoliated graphite filler to enhance polymer physical properties. **Carbon**, v. 45, n. 9, p. 1727–1734, 2007.

DITTANET, P.; PEARSON, R. A. Effect of silica nanoparticle size on toughening mechanisms of filled epoxy. **Polymer**, v. 53, n. 9, p. 1890–1905, 2012.

DOMUN, N. et al. Improving the fracture toughness and the strength of epoxy using nanomaterials a review of the current status. **Nanoscale**, v. 7, n. 23, p. 10294–10329, 2015.

DORIGATO, A.; PEGORETTI, A.; QUARESIMIN, M. Thermo-mechanical characterization of epoxy/clay nanocomposites as matrices for carbon/nanoclay/epoxy laminates. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, n. 19–20, p. 6324–6333, 2011.

DRZAL, L. T. et al. Adhesion of graphite fibers to epoxy matrices: II. The effect of fiber finish. **The Journal of Adhesion**, v. 16, n. 2, p. 133–152, 1983.

EVANS, A. G. The strength of a brittle material containing second phase dispersions. **Philosophical Magazine**, v. 26, p. 1327–44, 1972.

EVANS, A.; WILLIAMS, S.; BEAUMONT, P. On the toughness of particulate filled polymers. **Journal of Materials Science**, v. 20, n. 10, p. 3668–3674, 1985.

FABER, K. T.; EVANS, A. G. Crack deflection processes—I. Theory. **Acta Metallurgica**, v. 31, n. 4, p. 565–576, 1983a.

FABER, K. T.; EVANS, A. G. Crack deflection processes—II. Experiment. **Acta Metallurgica**, v. 31, n. 4, p. 577–584, 1983b.

FERREIRA, J. A. M. et al. Fatigue behaviour of nanoclay reinforced epoxy resin composites. **Composites Part B-Engineering**, v. 52, p. 286–291, 2013.

GALPAYA, D. et al. Preparation of graphene oxide/epoxy nanocomposites with significantly improved mechanical properties. **Journal of Applied Physics**, v. 116, n. 5, p. 053518, 2014.

GAO, J. et al. The mechanical properties of epoxy composites filled with rubbery copolymer grafted SiO<sub>2</sub>. **Polymers**, v. 4, n. 1, p. 187, 2012.

GAO, J. et al. Effect of graft density and molecular weight on mechanical properties of rubbery block copolymer grafted SiO<sub>2</sub> nanoparticle toughened epoxy. **Polymer**, v. 54, n. 15, p. 3961–3973, 2013.

GARG, A. C.; MAI, Y.-W. Failure mechanisms in toughened epoxy resins—A review. **Composites Science and Technology**, v. 31, n. 3, p. 179–223, 1988.

GASS, M. H. et al. Free-standing graphene at atomic resolution. **Nature Nanotechnology**, v. 3, n. 11, p. 676–681, 2008.

GKIKAS, G.; BARKOULA, N.-M.; PAIPETIS, A. S. Effect of dispersion conditions on the thermo-mechanical and toughness properties of multi walled carbon nanotubes-reinforced epoxy. **Composites Part B: Engineering**, v. 43, n. 6, p. 2697–2705, 2012.

GOJNY, F. H. et al. Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: Enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content. **Composites Science and Technology**, v. 64, n. 15, p. 2363–2371, 2004.

GOJNY, F. H. et al. Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites – A comparative study. **Composites Science and Technology**, v. 65, n. 15–16, p. 2300–2313, 2005.

GÓMEZ-DEL RÍO, T. et al. Fracture behaviour of epoxy nanocomposites modified with triblock copolymers and carbon nanotubes. **Composites Part B: Engineering**, v. 87, p. 343–349, 2016.

GONG, L. et al. Optimizing the reinforcement of polymer-based nanocomposites by graphene. **ACS Nano**, v. 6, n. 3, p. 2086–2095, 2012.

GONG, L.-X. et al. Balanced electrical, thermal and mechanical properties of epoxy composites filled with chemically reduced graphene oxide and rubber nanoparticles. **Composites Science and Technology**, v. 121, p. 104–114, 2015.

GONG, L.-X. et al. Polymer grafted reduced graphene oxide sheets for improving stress transfer in polymer composites. **Composites Science and Technology**, v. 134, p. 144–152, 2016.

GONZÁLEZ-DOMÍNGUEZ, J. M. et al. Solvent-free preparation of high-toughness epoxy–SWNT composite materials. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 3, n. 5, p. 1441–1450, 2011.

GONZÁLEZ-DOMÍNGUEZ, J. M. et al. Wrapping of SWCNTs in polyethylenoxide-based amphiphilic diblock copolymers: An approach to purification, debundling, and integration into the epoxy matrix. **Journal Of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 13, p. 7399–7408, 2012.

GREEN, D.; NICHOLSON, P.; EMBURY, J. Fracture of a brittle particulate composite. **Journal of Materials Science**, v. 14, n. 6, p. 1413–1420, 1979.

GREENHALGH, E. S. **Failure analysis and fractography of polymer composites**. 1 edition ed. [s.l.] Woodhead Publishing, 2009.

GREIN, C.; KAUSCH, H.-H.; BÉGUELIN, P. Plastic zone corrected lefm: benefits and limits. In: MOORE, D. R. (Ed.). . **Application of fracture mechanics to polymers, adhesives and composites**. 1 edition ed. Amsterdam; Oxford: Elsevier Science, 2003. v. 33.

GRIFFITH, A. A. The phenomena of rupture and flow in solids. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A.**, v. 221, p. 163–198, 1921.

GU, W. et al. Graphene sheets from worm-like exfoliated graphite. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 21, p. 3367–3369, 2009.

HAUPTMAN, N. et al. Influence of dispersing additives on the conductivity of carbon black pigment dispersion. **JCT Research**, v. 8, n. 5, p. 553, 2011.

HERTZBERG, R. W. **Deformation and fracture mechanics of engineering materials**. 4 edition ed. United States of America: Wiley, 1995.

HSIEH, T. H. et al. The toughness of epoxy polymers and fibre composites modified with rubber microparticles and silica nanoparticles. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 5, p. 1193–1210, 2010a.

HSIEH, T. H. et al. The mechanisms and mechanics of the toughening of epoxy polymers modified with silica nanoparticles. **Polymer**, v. 51, n. 26, p. 6284–6294, 2010b.

HSIEH, T. H. et al. The effect of carbon nanotubes on the fracture toughness and fatigue performance of a thermosetting epoxy polymer. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 23, p. 7525–7535, 2011.

HUANG, N.-J. et al. Efficient interfacial interaction for improving mechanical properties of polydimethylsiloxane nanocomposites filled with low content of graphene oxide nanoribbons. **RSC Advances**, v. 7, n. 36, p. 22045–22053, 2017.

HUANG, Y.; KINLOCH, A. J. Modelling of the toughening mechanisms in rubber-modified epoxy polymers - Part II A quantitative description of the microstructure fracture property relationships. **Journal of Materials Science**, v. 27, n. 10, p. 2763–2769, 1992.

HULL, D. **Fractography: observing, measuring and interpreting fracture surface topography**. [s.l.] Cambridge University Press, 1999.

HUNTSMAN (ED.). **DATA SHEET: Cold-curing epoxy system based on Araldite® LY 5052/Aradur® 5052**, 2004. Disponível em:  
<<http://www.mouldlife.net/ekmps/shops/mouldlife/resources/Other/ly-5052-data-sheet.pdf>>.  
Acesso em: 14 mar. 2014

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56–58, 1991.

INGLIS, C. E. Stresses in a plate due to the presence of cracks and sharp corners. **Transactions of the Institution of Naval Architects**, Proceedings Institute of Naval Architects. v. 55, p. 219–242, 1913.

IRWIN, G. R. Analysis of stresses and strains near the end of a crack traversing a plate. **Journal of Applied Mechanics**, Transactions of the ASME. v. 24, p. 361–364, 1957.

JEN, Y.-M.; HUANG, C.-Y. Fatigue characterization of acid-treated carbon nanotube/epoxy composites. **Journal of Composite Materials**, v. 47, n. 13, p. 1665–1675, 2013.

JOHNSEN, B. B. et al. Toughening mechanisms of nanoparticle-modified epoxy polymers. **Polymer**, v. 48, n. 2, p. 530–541, 2007.

KHAN, S. U. et al. Quasi-static and impact fracture behaviors of CFRPs with nanoclay-filled epoxy matrix. **Composites Part A**, v. 42, n. 3, p. 253–264, 2011.

KINLOCH, A. J. et al. Toughening structural adhesives via nano- and micro-phase inclusions. **Journal of Adhesion**, v. 79, n. 8/9, p. 867–874, 2003.

KINLOCH, A. J. et al. The effect of silica nano particles and rubber particles on the toughness of multiphase thermosetting epoxy polymers. **Journal of Materials Science**, v. 40, n. 18, p. 5083–5086, 2005.

KINLOCH, A. J.; TAYLOR, A. C. The mechanical properties and fracture behaviour of epoxy-inorganic micro- and nano-composites. **Journal of Materials Science**, v. 41, n. 11, p. 3271–3297, 2006.

KINLOCH, A. J.; YOUNG, R. J. **Fracture behaviour of polymers**. [s.l.] London ; New York : Applied Science Publishers, 1983.

KINLOCH, A. J.; YOUNG, R. J. **Fracture behaviour of polymers**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1995.

KINLOCH, A.; MAXWELL, D.; YOUNG, R. The fracture of hybrid-particulate composites. **Journal of Materials Science**, v. 20, n. 11, p. 4169–4184, 1985.

KINLOCH, A.; WILLIAMS, J. Crack blunting mechanisms in polymers. **Journal of Materials Science**, v. 15, p. 987–996, 1980.

KOO, J. H. **Polymer nanocomposites: processing, characterization, and applications**. 1 edition ed. New York: McGraw-Hill Professional, 2006.

- KOSTAGIANNAKOPOULOU, C. et al. **Study on the synergistic effects of graphene/carbon nanotubes polymer nanocomposites**. Third International Conference on Smart Materials and Nanotechnology in Engineering. **Anais...** In: THIRD INTERNATIONAL CONFERENCE ON SMART MATERIALS AND NANOTECHNOLOGY IN ENGINEERING. Shenzhen: 2012
- KOTERA, T. et al. **Nonaqueous inkjet ink composition** Osaka, 2013. . Acesso em: 18 ago. 2017
- KRAUSZ, A. S.; KRAUSZ, K. **Fracture kinetics of crack growth**. 1. ed. Dordrecht: Springer, 1988.
- KUMAR, S. et al. Dynamic synergy of graphitic nanoplatelets and multi-walled carbon nanotubes in polyetherimide nanocomposites. **Nanotechnology**, v. 21, n. 10, 2010.
- LANGE, F. F. Interaction of a crack front with a second-phase dispersion. **Philos. Mag.**, v. 22, n. 179, p. 983–992, 1970.
- LAUKE, B. Plastic yielding contribution to fracture toughness of polymers modified with rubber and inorganic fillers. **Journal of Materials Science**, v. 50, n. 5, p. 2178–2188, 2015.
- LAUNEY, M. E.; RITCHIE, R. O. On the fracture toughness of advanced materials. **Advanced Materials**, v. 21, n. 20, p. 2103–2110, 2009.
- LAWN, B. **Fracture of brittle solids**. 2. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1993.
- LAZZERI, A.; BUCKNALL, C. B. Dilatational bands in rubber-toughened polymers. **Journal of Materials Science**, v. 28, n. 24, p. 6799–6808, 1993.
- LAZZERI, A.; BUCKNALL, C. B. Applications of a dilatational yielding model to rubber-toughened polymers. **Polymer**, v. 36, n. 15, p. 2895–2902, 1995.
- LE, Q.-H. et al. Structure–property relations of 55 nm particle-toughened epoxy. **Polymer**, v. 51, n. 21, p. 4867–4879, 2010.
- LEE, C. et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. **Science**, v. 321, n. 5887, p. 385–388, 2008.
- LEE, J.; YEE, A. F. Fracture of glass bead/epoxy composites: on micro-mechanical deformations. **Polymer**, v. 41, n. 23, p. 8363–8373, 2000.
- LEE, J.; YEE, A. F. Inorganic particle toughening I: micro-mechanical deformations in the fracture of glass bead filled epoxies. **Polymer**, v. 42, n. 2, p. 577–588, 2001a.
- LEE, J.; YEE, A. F. Inorganic particle toughening II: toughening mechanisms of glass bead filled epoxies. **Polymer**, v. 42, n. 2, p. 589–597, 2001b.
- LEE, J.; YEE, A. F. Effect of rubber interlayers on the fracture of glass bead/epoxy composites. **Journal of Materials Science**, v. 36, n. 1, p. 7–20, 2001c.
- LEE, M.-W.; WANG, T.-Y.; TSAI, J.-L. Mechanical properties of nanocomposites with functionalized graphene. **Journal of Composite Materials**, v. 50, n. 27, p. 3779–3789, 2016.

- LI, J.; WONG, P.-S.; KIM, J.-K. Hybrid nanocomposites containing carbon nanotubes and graphite nanoplatelets. **Materials Science and Engineering A**, v. 483–484, n. 1–2 C, p. 660–663, 2008.
- LI, Q. et al. Mechanical properties and microstructure of single-wall carbon nanotube/elastomeric epoxy composites with block copolymers. **Materials Letters**, v. 125, p. 116–119, 2014.
- LI, Q.; ZAISER, M.; KOUTSOS, V. Carbon nanotube/epoxy resin composites using a block copolymer as a dispersing agent. **Physica Status Solidi (a) – Appl Res**, v. 201, n. 13, p. R89–R91, 2004.
- LIANG, Y. L.; PEARSON, R. A. Toughening mechanisms in epoxy–silica nanocomposites (ESNs). **Polymer**, v. 50, n. 20, p. 4895–4905, 2009.
- LIN, Y. et al. Preparation of pristine graphene sheets and large-area/ultrathin graphene films for high conducting and transparent applications. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 33, p. 17237–17244, 2013.
- LIU, H.-Y. et al. On fracture toughness of nano-particle modified epoxy. **Composites Part B**, v. 42, n. 8, p. 2170–2175, 2011.
- LIU, J. et al. Nanocavitation in self-assembled amphiphilic block copolymer-modified epoxy. **Macromolecules**, v. 41, n. 20, p. 7616–7624, 2008.
- LOOS, M. R. et al. Enhanced fatigue life of carbon nanotube-reinforced epoxy composites. **Polymer Engineering and Science**, v. 52, n. 9, p. 1882–1887, 2012a.
- LOOS, M. R. et al. Effect of block-copolymer dispersants on properties of carbon nanotube/epoxy systems. **Composites Science and Technology**, v. 72, n. 4, p. 482–488, 2012b.
- LOOS, M. R.; ABETZ, V.; SCHULTE, K. Dissolution of MWCNTs by using polyoxadiazoles, and highly effective reinforcement of their composite films. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 48, n. 22, p. 5172–5179, 2010.
- LU, K. L. et al. Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound. **Carbon**, v. 34, p. 814–816, 1996.
- MA, J. et al. Covalently bonded interfaces for polymer/graphene composites. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 13, p. 4255–4264, 2013.
- MAROUF, B. T. et al. Toughening of epoxy nanocomposites: nano and hybrid effects. **Polymer Reviews**, v. 56, n. 1, p. 70–112, 2016.
- MCCLINTOCK, F. A.; IRWIN, G. R. Plasticity aspects of fracture mechanics. In: ASTM COMMITTEE E-24 (Ed.). . **Fracture toughness testing and its applications**. Philadelphia: ASTM International, 1965. p. 84.
- MENG, Q. et al. Processable 3-nm thick graphene platelets of high electrical conductivity and their epoxy composites. **Nanotechnology**, v. 25, n. 12, p. 125707, 2014.

- MENG, Q.; ARABY, S.; MA, J. 3 - Toughening mechanisms in epoxy/graphene platelets composites. In: QIN, Q.; YE, J. (Eds.). . **Toughening mechanisms in composite materials**. Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering. [s.l.] Woodhead Publishing, 2015. p. 73–112.
- MEYER, J. C. et al. The structure of suspended graphene sheets. **Nature**, v. 446, n. 7131, p. 60–63, 2007.
- MIMURA, K.; ITO, H.; FUJIOKA, H. Improvement of thermal and mechanical properties by control of morphologies in PES-modified epoxy resins. **Polymer**, v. 41, n. 12, p. 4451–4459, 2000.
- MIYAGAWA, H.; DRZAL, L. T. The effect of chemical modification on the fracture toughness of montmorillonite clay/epoxy nanocomposites. **Journal of Adhesion Science & Technology**, v. 18, n. 13, p. 1571–1588, 2004.
- MUKHOPADHYAY, K.; DWIVEDI, C. D.; MATHUR, G. N. Conversion of carbon nanotubes to carbon nanofibers by sonication. **Carbon**, v. 40, n. 8, p. 1373–1376, 2002.
- NAEBE, M. et al. Mechanical property and structure of covalent functionalised graphene/epoxy nanocomposites. **Scientific Reports**, v. 4, p. 1–7, 2014.
- NASCIMENTO, E. DO. **Nanodielétricos de matriz polimérica epoxídica reforçada por nanopartículas de óxidos metálicos**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)—Joinville: Universidade do Estado de Santa Catarina, 2015.
- NORTON, R. L. **Projeto de máquinas: uma abordagem integrada**. 2. ed. [s.l.] Bookman, 2004.
- OKADA, A. et al. **Nylon 6-clay hybrid**. Polymer based molecular composites. **Anais...** In: MRS SYMPOSIUM PROCEEDINGS. Pittsburgh, USA: Schaefer DW, Mark JE, 1990
- OPELT, C. V. **Tenacidade à fratura em sistemas epóxi nanoestruturados**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)—Joinville: Universidade do Estado de Santa Catarina, 2013.
- OPELT, C. V. et al. Reinforcement and toughening mechanisms in polymer nanocomposites – Carbon nanotubes and aluminum oxide. **Composites Part B**, v. 75, p. 119–126, 2015.
- OPELT, C. V.; COELHO, L. A. F. Reinforcement and toughening mechanisms in polymer nanocomposites - Reinforcement effectiveness and nanoclay nanocomposites. **Materials Chemistry & Physics**, v. 169, p. 179–185, 2016.
- PASCAULT, J.-P.; WILLIAMS, R. J. J. (EDS.). **Epoxy polymers: new materials and innovations**. 1 edition ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2010.
- PEPONI, L. et al. Processing of nanostructured polymers and advanced polymeric based nanocomposites. **Materials Science & Engineering R**, v. 85, p. 1–46, 2014.
- PIZZUTTO, C. E. et al. Mechanical and dilatometric properties of carboxylated SWCNT/epoxy composites: effects of the dispersion in the resin and in the hardener. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 29, n. 4, p. 524–530, 2010.

- PIZZUTTO, C. E. et al. Study of epoxy/CNT nanocomposites prepared via dispersion in the hardener. **Materials Research**, v. 14, n. 2, p. 256–263, 2011.
- PUGH, S. F. The fracture of brittle materials. **British Journal of Applied Physics**, v. 18, n. 2, p. 129–162, 1967.
- PUTZ, K. W. et al. Effect of cross-link density on interphase creation in polymer nanocomposites. **Macromolecules**, v. 41, n. 18, p. 6752–6756, 2008.
- QIAO, R.; BRINSON, C. L. Simulation of interphase percolation and gradients in polymer nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 69, n. 3, p. 491–499, 2009.
- QIN, Q. H. 1 - Introduction to the composite and its toughening mechanisms. In: **Toughening mechanisms in composite materials**. Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering. [s.l.] Woodhead Publishing, 2015. p. 1–32.
- QUARESIMIN, M.; SALVIATO, M.; ZAPPALORTO, M. 4 - Toughening mechanisms in nanoparticle polymer composites: experimental evidences and modeling. In: QIN, Q.; YE, J. (Eds.). . **Toughening mechanisms in composite materials**. Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering. [s.l.] Woodhead Publishing, 2015. p. 113–133.
- RAETZKE, S.; KINDERSBERGER, J. The effect of interphase structures in nanodielectrics. **IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials**, v. 126, n. 11, p. 1044–1049, 2006.
- RAETZKE, S.; KINDERSBERGER, J. Role of interphase on the resistance to high-voltage arcing, on tracking and erosion of silicone/SiO<sub>2</sub> nanocomposites. **Ieee Transactions On Dielectrics And Electrical Insulation**, v. 17, n. 2, p. 607–614, 2010.
- RAFIEE, M. A. et al. Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content. **ACS Nano**, v. 3, n. 12, p. 3884–3890, 2009.
- RITCHIE, R. O. Mechanisms of fatigue crack propagation in metals, ceramics and composites: role of crack tip shielding. **Materials Science & Engineering A**, v. 103, n. 1, p. 15–28, 1988.
- ROBERTSON, R. E.; MINDROIU, V. E. Fracture surface characteristics of unfilled thermosets. **Polymer Engineering & Science**, v. 27, n. 1, p. 55–62, 1987.
- SALINAS, S. R. A. Einstein e a teoria do movimento browniano. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 27, n. 2, p. 263–269, 2005.
- SANDLER, J. et al. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties. **Polymer**, v. 40, n. 21, p. 5967–5971, 1999.
- SCHADLER, L. S. Polymer-based and polymer-filled nanocomposites. In: **Nanocomposite Science and Technology**. 1 edition ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. p. 243.
- SCHUSTER, M. B. et al. Role and synergy of block copolymer and carbon nanoparticles on toughness in epoxy matrix. **Polymer Composites**, p. n/a-n/a, 2017.

SENE, T. S. et al. Electrical conductivity behavior of epoxy matrix nanocomposites with simultaneous dispersion of carbon nanotubes and clays. **Polymer Composites**, v. 37, n. 5, p. 1603–1611, 2016.

SENGUPTA, R. et al. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 5, p. 638–670, 2011.

SHELIMOV, K. B. et al. Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration. **Chemical Physics Letters**, v. 282, n. 5, p. 429–434, 1998.

SHEN, J. et al. Fast and facile preparation of graphene oxide and reduced graphene oxide nanoplatelets. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 15, p. 3514–3520, 2009.

SHOKRIEH, M. M. et al. Effects of graphene nanoplatelets and graphene nanosheets on fracture toughness of epoxy nanocomposites. **Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures**, v. 37, n. 10, p. 1116–1123, 2014.

SHOKRIEH, M. M.; GHOREISHI, S. M.; ESMKHANI, M. 11 - Toughening mechanisms of nanoparticle-reinforced polymers. In: QIN, Q.; YE, J. (Eds.). . **Toughening mechanisms in composite materials**. Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering. [s.l.] Woodhead Publishing, 2015. p. 295–320.

SHTEIN, M. et al. Fracture behavior of nanotube–polymer composites: Insights on surface roughness and failure mechanism. **Composites Science and Technology**, v. 87, p. 157–163, 2013.

SRIVASTAVA, I.; KORATKAR, N. Fatigue and fracture toughness of epoxy nanocomposites. **JOM**, v. 62, n. 2, p. 50–57, 2010.

STANKOVICH, S. et al. Graphene-based composite materials. **Nature**, v. 442, n. 7100, p. 282, 2006.

STREM CHEMICALS (ED.). **Technical note: graphene nanoplatelets (6-8 nm thick x 25 microns wide)**, 2014. Disponível em:  
<[https://secure.strem.com/uploads/resources/documents/graphene\\_nanoplatelets\\_copy1.pdf](https://secure.strem.com/uploads/resources/documents/graphene_nanoplatelets_copy1.pdf)>. Acesso em: 14 mar. 2014

SUAVE, J. et al. Effect of sonication on thermo-mechanical properties of epoxy nanocomposites with carboxylated-SWNT. **Materials Science and Engineering A**, v. 509, n. 1–2, p. 57–62, 2009.

SUE, H.-J. et al. The network structure of epoxy systems and its relationship to toughness and toughenability. In: PEARSON, R. A.; SUE, H.-J.; YEE, A. F. (Eds.). . **Toughening of plastics: advances in modeling and experiments**. ACS Symposium Series. Washington DC: American Chemical Society, 2000. v. 759.

SUN, L. et al. Energy absorption capability of nanocomposites: a review. **Composites Science and Technology**, The Sixteenth International Conference on Composite Materials with Regular Papers. v. 69, n. 14, p. 2392–2409, 2009.

- TAI, N.-H.; YEH, M.-K.; PENG, T.-H. Experimental study and theoretical analysis on the mechanical properties of SWNTs/phenolic composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 39, n. 6, p. 926–932, 2008.
- TANG, L. et al. A novel failure analysis of multi-walled carbon nanotubes in epoxy matrix. **Polymer**, v. 52, n. 9, p. 2070–2074, 2011.
- TANG, L.-C. et al. Fracture toughness and electrical conductivity of epoxy composites filled with carbon nanotubes and spherical particles. **Composites Part A**, v. 45, p. 95–101, 2013a.
- TANG, L.-C. et al. The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites. **Carbon**, v. 60, p. 16–27, 2013b.
- TAPLIN, D. M. R.; SAXEMA, A. ICF: the world academy of structural integrity - retrospective and prospective. **Strength, Fracture and Complexity**, v. 7, n. 2, p. 109–121, 2011.
- THEODORE, M. et al. Influence of functionalization on properties of MWCNT–epoxy nanocomposites. **Materials Science and Engineering: A**, v. 528, n. 3, p. 1192–1200, 2011.
- THOMPSON, Z. J. et al. Block copolymer toughened epoxy: role of cross-link density. **Macromolecules**, v. 42, n. 7, p. 2333–2335, 2009.
- THOSTENSON, E. T.; REN, Z.; CHOU, T.-W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Composites Science and Technology**, v. 61, n. 13, p. 1899–1912, 2001.
- UZUNPINAR, C.; MOSIEWICKI, M. A.; AUAD, M. L. Effect of SWCNT dispersion on epoxy nanocomposite properties. **Polymer Composites**, v. 33, n. 4, p. 582–588, 2012.
- VAIA, R. A.; WAGNER, H. D. Framework for nanocomposites. **Materials Today, Vol 7, Iss 11, Pp 32-37 (2004)**, v. 7, 2004.
- WAGNER, H. D.; AJAYAN, P. M.; SCHULTE, K. Nanocomposite toughness from a pull-out mechanism. **Composites Science and Technology**, v. 83, p. 27–31, 2013.
- WAN, Y.-J. et al. Improved dispersion and interface in the graphene/epoxy composites via a facile surfactant-assisted process. **Composites Science and Technology**, v. 82, p. 60–68, 2013.
- WANG, G.-T. et al. Cyclic fatigue of polymer nanocomposites. **Engineering Failure Analysis**, v. 16, n. 8, p. 2635–2645, 2009.
- WANG, K. et al. Epoxy nanocomposites with highly exfoliated clay: mechanical properties and fracture mechanisms. **Macromolecules**, v. 38, n. 3, p. 788–800, 2005.
- WANG, S.-K.; SUNG, C. S. P. Fluorescence and IR characterization of cure in polyurea, polyurethane, and polyurethane-urea. **Macromolecules**, v. 35, n. 3, p. 883–888, 2002.
- WEI, J.; VO, T.; INAM, F. Epoxy/graphene nanocomposites processing and properties: a review. **RSC Advances**, v. 5, n. 90, p. 73510–73524, 2015.

- WETZEL, B. et al. Impact and wear resistance of polymer nanocomposites at low filler content. **Polymer Engineering and Science**, v. 42, n. 9, p. 1919–1927, 2002.
- WETZEL, B. et al. Epoxy nanocomposites - fracture and toughening mechanisms. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 73, n. 16, p. 2375–2398, 2006.
- WICHMANN, M. H. G.; SCHULTE, K.; WAGNER, H. D. On nanocomposite toughness. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 1, p. 329–331, 2008.
- WILLIAMS, J. G. Particle toughening of polymers by plastic void growth. **Composites Science and Technology**, v. 70, n. 6, p. 885–891, 2010.
- WINEY, K. I.; VAIA, R. A. Polymer nanocomposites. **Mrs Bulletin**, v. 32, n. 4, p. 314–319, 2007.
- WU, T.-M. et al. Preparation and characterization of melt-processed polycarbonate/multiwalled carbon nanotube composites. **Polymer Engineering and Science**, v. 48, n. 7, p. 1369–1375, 2008.
- XU, C. et al. Graphene-based electrodes for electrochemical energy storage. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 5, p. 1388–1414, 2013.
- XU, H. et al. Influence of processing conditions on dispersion, electrical and mechanical properties of graphene-filled-silicone rubber composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 91, Part 1, p. 53–64, 2016.
- YAN, Z. et al. The dispersion of SWCNTs treated by dispersing agents in glass fiber reinforced polymer composites. **Composites Science and Technology**, Smart Composites and Nanocomposites Special Issue with Regular Papers. v. 69, n. 13, p. 2115–2118, 2009.
- YANG, Q.-S.; LIU, X. 13 - Mechanical behavior of extra-strong CNT fibers and their composites. In: QIN, Q.; YE, J. (Eds.). . **Toughening Mechanisms in Composite Materials**. Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering. [s.l.] Woodhead Publishing, 2015. p. 339–372.
- YANG, S.-Y. et al. Synergetic effects of graphene platelets and carbon nanotubes on the mechanical and thermal properties of epoxy composites. **Carbon**, v. 49, n. 3, p. 793–803, 2011.
- YANG, Y.-K. et al. Non-covalently modified graphene sheets by imidazolium ionic liquids for multifunctional polymer nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 12, p. 5666–5675, 2012.
- YAO, X. F.; ZHOU, D.; YEH, H. Y. Macro/microscopic fracture characterizations of SiO<sub>2</sub>/epoxy nanocomposites. **Aerospace Science and Technology**, v. 12, n. 3, p. 223–230, 2008.
- YOONESSI, M.; GAIER, J. R. Highly conductive multifunctional graphene polycarbonate nanocomposites. **ACS Nano**, v. 4, n. 12, p. 7211–7220, 2010.
- YU, M.-F.; YAKOBSON, B. I.; RUOFF, R. S. Controlled sliding and pullout of nested shells in individual multiwalled carbon nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 37, p. 8764–8767, 2000.

YU, N.; ZHANG, Z. H.; HE, S. Y. Fracture toughness and fatigue life of MWCNT/epoxy composites. **Materials Science and Engineering A**, v. 494, n. 1–2, p. 380–384, 2008.

ZAKARIA, M. R. et al. Improvement of fracture toughness in epoxy nanocomposites through chemical hybridization of carbon nanotubes and alumina. **Materials**, v. 10, n. 3, 2017.

ZAMAN, I. et al. Epoxy/graphene platelets nanocomposites with two levels of interface strength. **Polymer**, v. 52, n. 7, p. 1603–1611, 2011.

ZAMAN, I. et al. From carbon nanotubes and silicate layers to graphene platelets for polymer nanocomposites. **Nanoscale**, v. 4, n. 15, p. 4578–4586, 2012.

ZAMANIAN, M. et al. Fracture toughness of epoxy polymer modified with nanosilica particles: particle size effect. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 97, p. 193–206, 2013.

ZANG, J. et al. Fracture behaviors of TRGO-filled epoxy nanocomposites with different dispersion/interface levels. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 300, n. 7, p. 737–749, 2015.

ZHANG, H. et al. Property improvements of in situ epoxy nanocomposites with reduced interparticle distance at high nanosilica content. **Acta Materialia**, v. 54, n. 7, p. 1833–1842, 2006.

ZHANG, M. et al. Effect of polymer and solvent on purification and cutting of single-wall carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 349, n. 1–2, p. 25–30, 2001.

ZHANG, W.; PICU, R. C.; KORATKAR, N. The effect of carbon nanotube dimensions and dispersion on the fatigue behavior of epoxy nanocomposites. **Nanotechnology**, v. 19, n. 28, 2008.

ZHAO, S. et al. Mechanisms leading to improved mechanical performance in nanoscale alumina filled epoxy. **Composites Science And Technology**, v. 68, n. 14, p. 2965–2975, 2008.

ZHOU, Y. et al. Improvement in mechanical properties of carbon fabric-epoxy composite using carbon nanofibers. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 198, n. 1–3, p. 445–453, 2008.

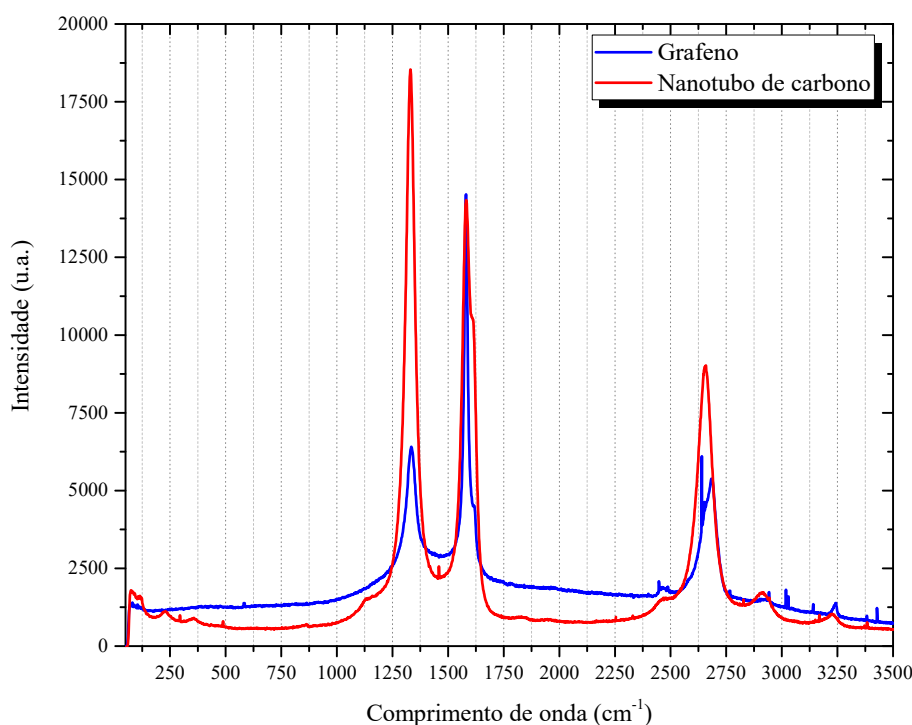
ZHOU, Y. et al. Fabrication and characterization of carbon fiber reinforced clay/epoxy composite. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 12, p. 5002–5012, 2012.

ZHU, X.-K.; JOYCE, J. A. Review of fracture toughness (G, K, J, CTOD, CTOA) testing and standardization.(Report). **Engineering Fracture Mechanics**, v. 85, p. 1–46, 2012.

## APÊNDICE A – CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

A caracterização das partículas foi realizada em conjunto com Bello e Abreu, integrantes do grupo de pesquisa GRUPOL-UDESC (ABREU, 2015; BELLO, 2015). A espectroscopia Raman foi realizada em equipamento Jobin-Yvon, com laser de Hélio-Neônio, comprimento de onda de 633 nm e potência de  $\sim 0,5$  mW. Os espectros foram obtidos de cinco regiões diferentes da amostra na faixa de 50 a  $3.600\text{ cm}^{-1}$ , todos a temperatura ambiente. Nos espectrogramas de Raman de ambas as partículas, NTC e NPG, foram encontradas as bandas características de elementos grafiticos, D, G e 2D em  $\sim 1332\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$  e em  $\sim 2655\text{ cm}^{-1}$ , Figura 65. A banda D corresponde a vibração no plano de átomos de carbono hibridizados  $sp^3$  e a banda G refere a átomos de carbono hibridizados  $sp^2$  (GU et al., 2009; SHEN et al., 2009).

Figura 65 – Espectroscopia Raman dos NTC e NPG.



Fonte: próprio autora, 2015.

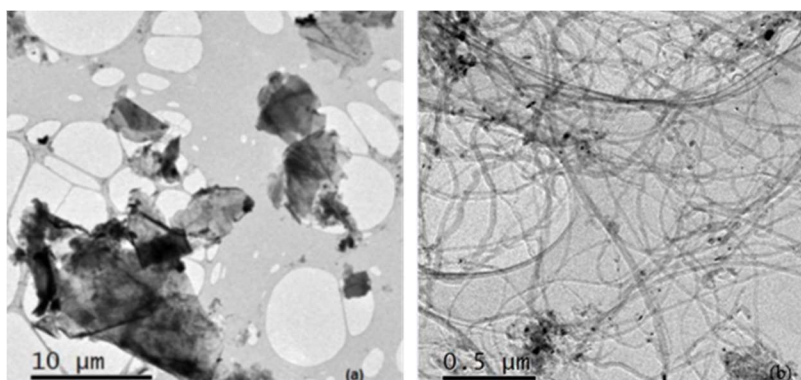
Os NTC têm um residual de NTCPS verificado pela presença da banda de baixa intensidade em  $\sim 225\text{ cm}^{-1}$ . O espectrograma do grafeno também possibilitou a análise do empilhamento dos NPG pela relação entre as intensidades  $I_{2D}/I_G$ ; cada amostra contém de 5-10 camadas de nanoplateletes de grafeno. Outra informação avaliada foi a razão entre as bandas D e G ( $I_D/I_G$ ), que foi menor para os NPG, indicando que este tem maior pureza que os NTC (HUANG et al., 2017), o que confirma a informação contida nos informativos técnicos

das empresas fornecedoras destas nanopartículas (CHENGDU ORGANIC CHEMICALS CO.LTD., 2012; STREM CHEMICALS, 2014).

Na Figura 66 estão apresentadas as microscopias por MET das partículas. As imagens foram feitas em microscópio JEM 2100 – JEOL da UDESC, operando a 200 kV, e as amostras das nanopartículas foram dispersas em acetona e sonicadas durante 15 minutos.

Para NPG, Figura 66(a), pode ser verificado que o grafeno possui várias camadas sobrepostas; e o NTC, Figura 66(b), é possível observar a presença de pontos pretos nas microscopias, fato que pode representar NTC de pontas fechadas, indicando que este material possui poucos defeitos (Bello, 2015).

Figura 66 – Microscopia eletrônica de transmissão. (a) Grafeno; (b) Nanotubo de carbono.

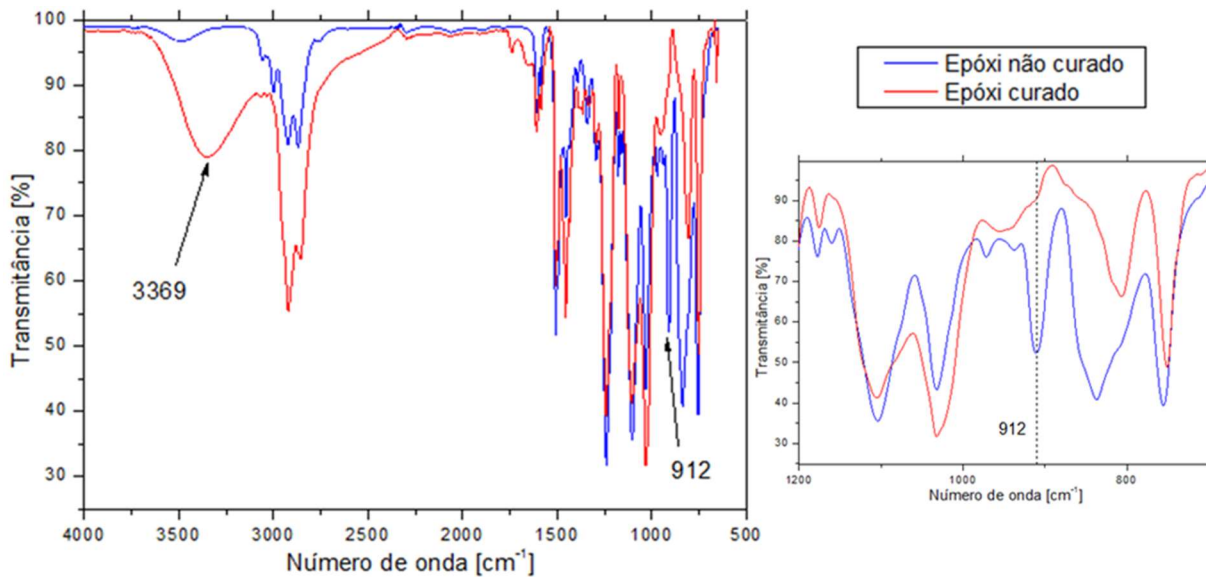


Fonte: adaptada de (Bello, 2015).

## APÊNDICE B – FTIR DA MATRIZ EPÓXI

A Figura 67 apresenta as espectroscopias no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) da amostra da resina epóxi pura curada e não curada para verificar a cura do material. As análises foram realizadas espectrofotômetro da marca Perkin-Elmer, modelo Spectrum One B da UDESC. Foram realizadas 16 varreduras na região espectral de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  utilizando o modo transmissão com pastilhas de KBr.

Figura 67 – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier da resina pura antes e após a cura.



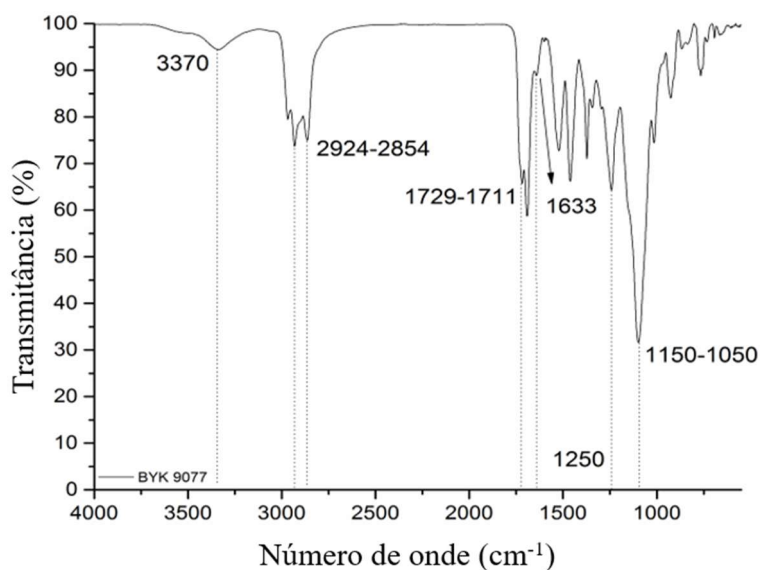
Fonte: (OPELT, 2013).

No espectrograma apresentado na Figura 67 pode ser verificado que o pico associado à deformação assimétrica do anel epóxi,  $\sim 912 \text{ cm}^{-1}$ , desaparece após a reação de cura devido a utilização estequiométrica de resina e endurecedor; e o pico característico à deformação axial da ligação H-O do epóxi reticulado aparece em  $3369 \text{ cm}^{-1}$  (OPELT, 2013).

### APÊNDICE C – FTIR DO BYK-9077

A Figura 68 apresenta a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do copolímero em bloco BYK-9077. As análises foram realizadas espectrofotômetro da marca Perkin-Elmer, modelo Spectrum One B da UDESC. Foram realizadas 16 varreduras na região espectral de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  utilizando o modo transmissão com pastilhas de KBr.

Figura 68 – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier do copolímero em bloco BYK-9077.



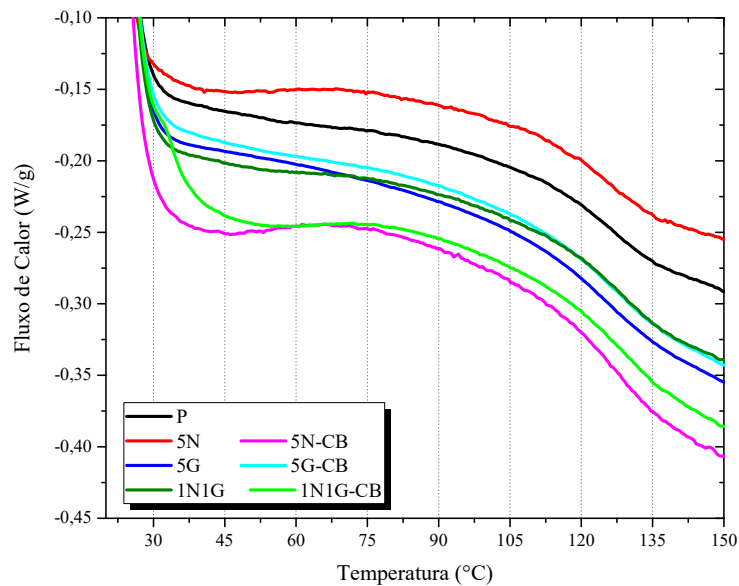
Fonte: adaptada de (SCHUSTER et al., 2017).

No espectro de FTIR do BYK-9077, Figura 68, foram identificados o pico 3370  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento -NH; os picos a 2924 e 2854  $\text{cm}^{-1}$  atribuídos às vibrações assimétricas e simétricas do grupo C-H (como  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ ) (CECEN et al., 2008), respectivamente; pico em 1711  $\text{cm}^{-1}$  está relacionado ao estiramento do grupo -CO-; os picos a 1729  $\text{cm}^{-1}$  e a 1250  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionados à presença de grupos carboxílicos; o pico com sinal forte em 1150-1050  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído ao estiramento de C-O e o pico em 1633  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído ao grupo carbonila na ligação de ureia (AYRES; VASCONCELOS; ORÉFICE, 2007; CHATTOPADHYAY; SREEDHAR; RAJU, 2006; WANG; SUNG, 2002).

## APÊNDICE D – GRÁFICOS DE DSC E TG

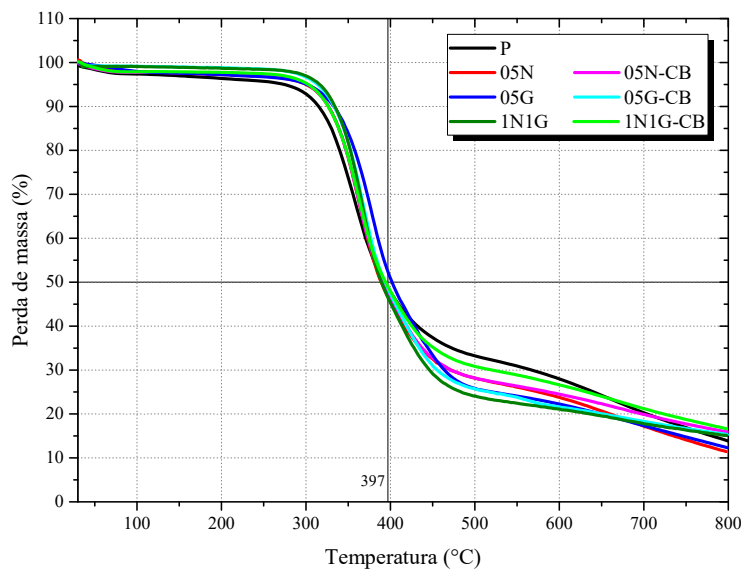
Os resultados da caracterização térmica de todas as amostras de nanocompósitos foram semelhantes, tanto para DSC quanto para TG. A Figura 69 apresenta as curvas representativas de DSC do 2º ciclo de aquecimento e Figura 70 as curvas de TG para as amostras com 0,5 % (m/m) de nanopartículas e os nanocompósitos 1:1 do grupo híbrido.

Figura 69 – Curvas de DSC para amostra de epóxi puro e nanocompósitos com 0,5 % (m/m) de nanopartículas.



Fonte: elaborada pela autora, 2015.

Figura 70 – Curva de TG para amostra de epóxi puro e nanocompósitos com 0,5 % (m/m) de nanopartículas.



Fonte: elaborada pela autora, 2015.

## APÊNDICE E – VALIDAÇÃO DO ENSAIO DE TENACIDADE A FRATURA

Os resultados dos cálculos da validação do ensaio de tenacidade a fratura, conforme descrito no item 3.4.3 pela Equação 15, estão listados abaixo. Lembrando, que o critério  $B$  assegura o estado plano de deformação para a amostra; o critério  $a$  e  $(W - a)$  devem ser satisfeitos para assegurar que não tenha ocorrido excessiva deformação plástica durante o ensaio (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2014a). Sendo:  $\sigma_y$  = tensão de ruptura ( $\sigma_r$ );  $K_{Ic}$  = tenacidade a fratura sob modo I de abertura de trinca;  $W$  = largura da amostra;  $B$  = espessura da amostra; e  $a$  = comprimento da trinca.

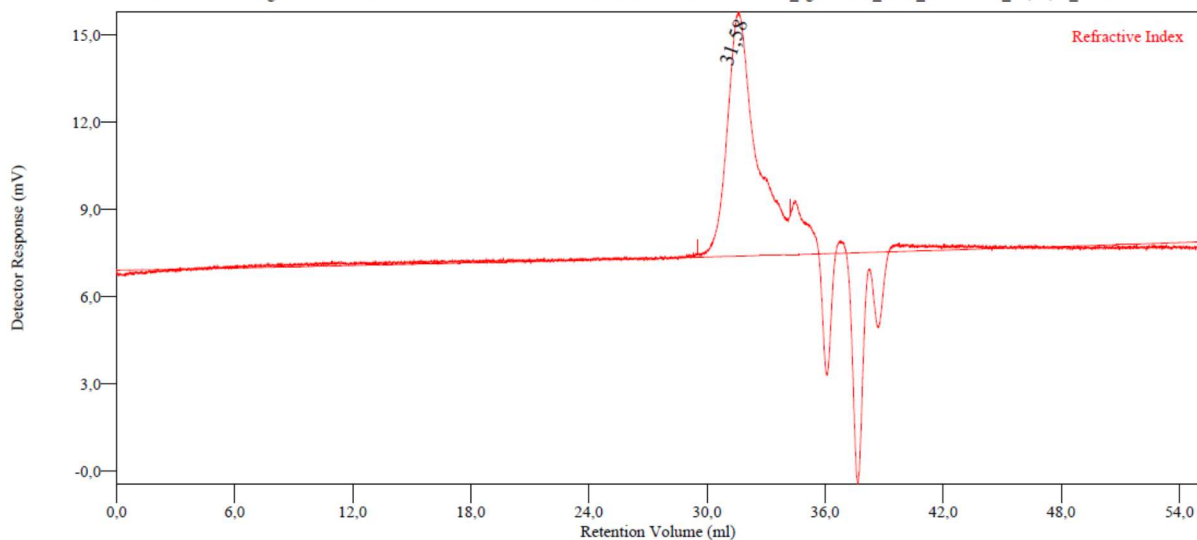
Nome	CP	$2,5 \left( \frac{K_{Ic}}{\sigma_y} \right)^2$ (mm)	B (mm)	a (mm)	W-a (mm)	Nome	CP	$2,5 \left( \frac{K_{Ic}}{\sigma_y} \right)^2$ (mm)	B (mm)	a (mm)	W-a (mm)
P	1	0,4	< 14,4	, 13,9	, 14,2	2N	1	0,6	< 13,9	, 13,7	, 14,3
	2	0,6	< 14,0	, 13,8	, 13,9		2	0,5	< 13,9	, 14,0	, 13,9
	3	0,5	< 13,9	, 13,8	, 13,5		3	0,6	< 15,4	, 14,2	, 14,1
	4	0,5	< 13,8	, 14,1	, 13,1		4	0,5	< 13,9	, 13,8	, 14,1
	5	0,4	< 13,8	, 13,7	, 13,5		5	0,6	< 14,0	, 14,1	, 14,0
2P-CB	1	0,6	< 13,5	, 12,8	, 14,2	2N-CB	1	0,8	< 14,4	, 14,1	, 14,8
	2	0,6	< 13,3	, 12,5	, 13,7		2	0,9	< 14,2	, 14,3	, 14,1
	3	0,7	< 12,1	, 13,0	, 14,8		3	0,9	< 14,1	, 13,3	, 14,6
	4	0,5	< 12,5	, 12,3	, 14,6		4	0,8	< 14,4	, 13,4	, 14,6
	5	0,6	< 13,2	, 13,3	, 14,0		5	0,9	< 13,8	, 13,4	, 14,0
5P-CB	1	0,6	< 14,4	, 13,6	, 15,2	5N	1	0,8	< 14,9	, 13,5	, 15,0
	2	0,7	< 14,0	, 13,2	, 15,1		2	0,8	< 14,6	, 13,9	, 14,4
	3	0,7	< 14,4	, 13,4	, 15,0		3	0,7	< 14,7	, 13,4	, 14,7
	4	0,6	< 14,4	, 13,3	, 15,4		4	0,7	< 14,9	, 14,1	, 14,9
	5	0,7	< 13,6	, 13,3	, 14,1		5	0,8	< 14,2	, 13,6	, 14,3
2G	1	0,8	< 13,1	, 14,4	, 13,0	5N-CB	1	0,8	< 14,7	, 13,8	, 14,6
	2	0,8	< 14,6	, 13,9	, 14,6		2	0,9	< 14,2	, 13,4	, 14,6
	3	0,7	< 14,7	, 14,0	, 14,2		3	0,9	< 12,7	, 12,7	, 13,9
	4	0,8	< 14,1	, 13,8	, 14,2		4	0,9	< 14,1	, 13,7	, 14,5
	5	0,8	< 14,9	, 14,8	, 14,5		5	0,9	< 14,9	, 13,7	, 14,7
2G-CB	1	1,0	< 14,6	, 13,9	, 14,2	1N4G	1	1,1	< 13,7	, 13,7	, 13,7
	2	1,1	< 14,4	, 13,9	, 14,1		2	1,0	< 14,4	, 14,1	, 14,0
	3	1,1	< 14,4	, 13,7	, 14,1		3	1,0	< 14,7	, 14,7	, 13,6
	4	1,1	< 14,9	, 13,4	, 14,1		4	1,0	< 13,8	, 14,1	, 13,3
	5	1,0	< 14,4	, 13,8	, 14,3		5	1,0	< 14,3	, 13,7	, 14,5
5G	1	1,0	< 15,1	, 13,1	, 14,4	1N4G-	1	0,9	< 14,4	, 13,6	, 14,5
	2	1,0	< 14,4	, 13,6	, 14,5		2	1,0	< 14,4	, 13,4	, 14,1
	3	1,1	< 14,4	, 13,7	, 14,8		3	0,9	< 14,5	, 13,7	, 14,4
	4	1,0	< 14,2	, 13,3	, 15,0		4	0,9	< 14,2	, 13,4	, 14,6
	5	1,0	< 14,9	, 13,4	, 14,8		5	0,9	< 14,5	, 13,6	, 14,3
5G-CB	1	0,9	< 14,1	, 13,2	, 14,6	1N1G	1	0,9	< 13,7	, 13,3	, 13,9
	2	1,0	< 14,5	, 13,7	, 14,8		2	1,0	< 13,8	, 13,4	, 13,9
	3	0,9	< 14,2	, 13,9	, 14,3		3	0,9	< 13,9	, 13,6	, 14,1
	4	0,9	< 14,5	, 13,6	, 14,8		4	0,9	< 13,8	, 13,6	, 13,9
	5	1,0	< 14,5	, 13,7	, 14,6		5	0,9	< 14,7	, 13,8	, 14,5
4N1G	1	0,7	< 15,0	, 13,9	, 14,7	1N1G-	1	1,0	< 14,0	, 13,6	, 14,5
	2	0,7	< 15,1	, 14,3	, 14,1		2	1,1	< 13,9	, 13,2	, 14,9
	3	0,7	< 13,4	, 13,8	, 13,4		3	1,0	< 13,8	, 13,4	, 14,5
	4	0,7	< 14,9	, 14,3	, 14,2		4	1,0	< 14,2	, 13,1	, 14,9
	5	0,7	< 14,9	, 14,1	, 14,2		5	1,1	< 14,0	, 13,6	, 14,2
4N1G-CB	1	0,9	< 14,04	, 13,5	, 14,6						
	2	0,9	< 14,7	, 13,9	, 14,2						
	3	0,9	< 14,4	, 14,0	, 14,2						
	4	0,8	< 14,1	, 13,6	, 14,4						
	5	0,8	< 14,1	, 14,2	, 13,1						

Fonte: elaborada pela autora, 2017.

## ANEXO A – RELATÓRIO DE GPC BYK-9077

MA\_TRI2 Printed: Thursday, August 07, 2014 13:24:22

C:\Documents and Settings\User\Meus documentos\OmniSEC Data\GPC\GPPol\THF Multi\2014\_2014\_agosto\MA\_TRI2\_06-08-2014\_19:20:42\_01.vdt



### Conventional Calibration - Homopolymers : Results

Peak RV - (ml)	31.583
Mn - (Daltons)	1.899
Mw - (Daltons)	3.268
Mz - (Daltons)	4.561
Mp - (Daltons)	3.623
Mw / Mn	1.721
Percent Above Mw: 0	0.000
Percent Below Mw: 0	0.013
Mw 10.0% Low	581
Mw 10.0% High	7.562
RI Area - (mVml)	14.41
UV Area - (mVml)	0.00

Annotation	
Method File	PS-RI-01ago2014-0004.vcm
Limits File	8-2014_19:20:42_01-PS-RI-01ago2014-0004-0000.lim
Date Acquired	Aug 06, 2014 - 19:20:42
Solvent	THF
Acquisition Operator	admin : Administrator
Calculation Operator	admin : Administrator
Column Set	3 x KF-806M
System	THF Multi
Flow Rate - (ml/min)	1.000
Inj Volume - (ul)	100.0
Volume Increment - (ml)	0.00333
Detector Temp. - (deg C)	40.0
Column Temp. - (deg C)	40.0
OmniSEC Build Number	359

