



II CONPESQ Congresso de Pesquisa, Pós-Graduação e Inovação

Os novos rumos da ciência pós-pandemia

12 a 16 de abril de 2021 Universidade Federal do Cariri - UFCA

Uso da distribuição de Weibull para avaliar a influência do teor de carga na resistência mecânica de nanocompósitos PA6/MMT

Ermeson David dos Santos Silva¹

Centro de Ciência e Tecnologia,
Universidade Federal do Cariri – UFCA,
ermdavids@gmail.com

Ellen Cristine da Silva Bento²

Centro de Ciência e Tecnologia,
Universidade Federal do Cariri – UFCA,
ellencristine.designtec@gmail.com

Edvânia Trajano Teófilo³

Centro de Ciência e Tecnologia,
Universidade Federal do Cariri – UFCA,
edvania.teofilo@ufca.edu.br

RESUMO

Filmes densos puros e híbridos (com adição de nanocarga de argila montmorilonítica sódica) foram produzidos pelo método de casting a partir da solubilização da poliamida 6 em ácido fórmico. As propriedades mecânicas sob tração dos nanocompósitos foram superiores às da poliamida 6 pura, mostrando que a incorporação da argila na matriz polimérica aumentou a resistência ao carregamento externo, esse incremento variou com o teor de argila. A ferramenta estatística denominada distribuição de Weibull foi utilizada para comparar e analisar a influência do teor de nanocargas na predição da falha mecânica dos sistemas estudados. A distribuição de Weibull produziu resultados de acordo com os esperados, comprovando melhoria das propriedades mecânicas do material estudado e um bom poder de predição.

Palavras-chave: nanocompósitos; poliamida 6; argila montmorilonítica; weibull.

INTRODUÇÃO

1 Bolsista PIBITI/UFCA no Programa Institucional de Iniciação Científica e Tecnológica da UFCA.

2 Bolsista PIBITI/UFCA no Programa Institucional de Iniciação Científica e Tecnológica da UFCA.

3 Orientador.

Os nanocompósitos são definidos como uma classe de materiais na qual possuem uma matriz com uma fase dispersa (carga), a qual contém pelo menos uma dimensão na ordem de nanômetros. Devido ao tamanho da nanocarga, as propriedades físicas e químicas sofrem mudanças drásticas, onde o grau da mudança depende do tamanho de partícula. As nanocargas ao serem adicionadas em matrizes poliméricas podem provocar uma melhoria nas propriedades físicas devido apresentarem uma área de superfície elevada (CALLISTER *et al.*, 2018; ESTEVES *et al.*, 2004). Dentre as cargas usuais em polímeros termoplásticos, argila montmorilonítica (MMT) têm sido a mais empregada. A MMT alavancou os estudos nos últimos anos, devido à sua elevada razão de aspecto e à possibilidade de intercalação/esfoliação de suas lamelas (SOUZA *et al.*, 2006), o que promoveria maior superfície de contato carga/matriz.

A Poliamida 6 – PA6 é um polímero termoplástico de engenharia que possui propriedades mecânicas que atendem a diversas solicitações, permitindo assim que ele seja aplicado nas mais diversas áreas, sejam elas, automobilistas, de embalagens, entre outras; essas propriedades podem ser otimizadas pela adição de argila montmorilonita, carga hidrofílica que interage com polímeros polares (OLIVEIRA *et al.*, 2008).

A distribuição de Weibull (LAI; XIE, 2006), é uma das distribuições estatísticas mais popular para cálculos de engenharia de confiabilidade, na qual consegue descrever adequadamente as tendências de falhas observadas em diferentes tipos de componentes. Ela é muito flexível e tem grande vantagem de se adequar a diversos casos reais pela seleção apropriada dos parâmetros, fazendo com que a distribuição pode assumir uma grande variedade de formas. A função de distribuição cumulativa de Weibull com 2 parâmetros é dada pela equação:

$$F(x) = 1 - \exp \left[-\left(\frac{x}{\theta}\right)^\beta \right] \quad (1)$$

Onde: θ é o fator de escala, que é o valor característico da distribuição, tal como o tempo de vida, a resistência mecânica ou a carga; β é o parâmetro de forma da distribuição, mais conhecido como coeficiente de Weibull. Este valor controla a variância dos valores medidos; quanto maior seu valor, mais estreita é a distribuição dos valores medidos, e mais alto é o pico. Pesquisadores vem concentrando seus estudos na estatística de Weibull (WEIBULL, 1971; SWOLFS *et al.*, 2015; CANTAGIU *et al.*, 2017), para previsão do grau de variabilidade das propriedades mecânicas dos compósitos de polímeros reforçados. Essa previsibilidade das propriedades mecânicas acontece quando as curvas de densidade de probabilidade cumulativa teórica e experimental são bem ajustadas e combinam bem.

SIOT *et al.* (2018) realizaram os testes de tração em compósitos de PMMA / Sílica com tamanhos de partículas e dispersões distintas obtidos por processo com sonda e banho a fim de avaliar a resistência a falha de várias amostras que podem ser significativamente diferentes devido à heterogeneidade do material. Os resultados foram analisados usando a distribuição de Weibull de dois parâmetros. Observou-se que o parâmetro Weibull β aumenta com o processo de sonda e apenas para as menores partículas. O maior valor deste parâmetro indica uma distribuição de resistência mais uniforme, como é esperado com uma melhora na dispersão das partículas. Isso é consistente com a melhoria das tensões médias na ruptura, onde a maior resistência característica foi obtida para o compósito com a melhor dispersão de partículas.

OLIVEIRA *et al.* (2019) utilizaram a análise de Weibull a fim de avaliar estatisticamente a confiabilidade dos testes de *backface signature* - BFS e inferir quais compósitos de resina epóxi com diferentes teores de fibras de fique obteve melhor desempenho balístico. Observou-se que todos os gráficos logarítmicos são unimodais com ajuste linear próximo para todos os pontos. As distribuições cumulativas Weibull correspondentes das indentações foram estatisticamente consistentes, o que indicou coerência dos resultados experimentais. Concluindo com base no coeficiente de correlação e na BFS, que o compósito

reforçado com 40 vol.% de tecido ficou apresentou melhor desempenho balístico que os demais.

REVOL *et al.* (2021) modelaram a probabilidade de falha de compósitos de PA6 / fibras de viscose de alta tenacidade tratados e não tratados de acordo com uma equação de Weibull de 2 parâmetros a fim de garantir que os tratamentos não degradassem as propriedades mecânicas das fibras. O módulo de Weibull para o filamento tratado foi estimado em 10, e para o não tratado foi estimado em 11. Em comparação, os valores são bem próximos, significando que a distribuição dos defeitos nos monofilamentos era quase idêntica. Observou-se que tratamento com plasma de oxigênio não influenciou na ruptura do material e os testes mecânicos também não revelaram nenhuma diferença significativa do módulo de Young e do alongamento na ruptura entre os filamentos.

Weibull é útil para os pesquisadores e fabricantes determinarem a distribuição da resistência à fratura do compósito e estimar a confiabilidade do produto. Nesse contexto, o objetivo desse trabalho foi produzir nanocompósitos com matriz de poliamida 6 e argila montmorilonítica sódica (MMT Na⁺) pelo método de casting, avaliar a influência dessa nanocarga lamelar nas propriedades mecânicas e aplicar métodos estatísticas para avaliação e interpretação dos dados.

MATERIAIS E MÉTODOS

A matriz polimérica utilizada nesse estudo foi a PA6, fornecida pela *Radici* na forma de *pellets*, a qual foi solubilizada em ácido fórmico (85% P.A.) para obtenção de filmes densos. Como nanocarga, foi utilizada uma argila montmorilonítica sódica comercial purificada Cloisite Na⁺, proveniente da Southern Clay Products, Texas/EUA.

Para produção dos filmes densos puros, primeiramente foi feita a secagem da PA6 durante 24 horas a 90°C. Posteriormente, a PA6 foi solubilizada em ácido fórmico (13% m/v), formando uma solução filmogênica que, em seguida, foi transferida para uma placa de *petry* e levada à estufa a 110°C para evaporação do solvente e obtenção do filme polimérico puro. Para a produção dos filmes híbridos, foi utilizado o mesmo procedimento, sendo que com a adição da nanocarga à solução, em quantidade que resultasse em híbridos com teores nominais de 2,5 e 5% em massa de argila.

Os corpos de provas (CP), foram confeccionados a partir dos filmes obtidos em laboratório. Possuindo 80mm de comprimento, 10mm de largura e 50mm de comprimento de área útil, respeitando a norma ISO R377 (ISO, 2013). Os corpos de prova foram testados mecanicamente sob tração em uma máquina de ensaios Oswaldo Filizola Modelo BME 10KN, com célula de carga 30 KN e velocidade do travessão de 5 mm/min.

Com os dados de falha obtidos nos ensaios, foi criada uma planilha no software Microsoft Excel ® e utilizando funções do próprio, fez-se a análise estatística dos dados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Comparando os resultados do material híbrido com o puro na Tabela 1, pode-se observar que houve um incremento nas propriedades. A adição da nanocarga em 2,5% e 5% causaram um aumento de 45% e 59%, respectivamente, na tensão máxima comparado com a poliamida 6 pura. Quando comparamos os materiais híbridos, é possível observar um aumento de 10% de tensão suportada no compósito com 5% de argila montromonílica em relação ao com 2,5% de argila. Sendo assim, a resistência ao carregamento externo aumentou com o teor da carga.

Tabela 1: Resumo Descritivo da Tensão de Máxima de Ruptura suportada pelos corpos de prova de PA6 puros e PA6/MMT com diferentes teores de carga.

Tensão Máxima de Ruptura (MPa)	PA6 Pura	PA6/2,5%-MMT	PA6/5%-MMT
CP01	22,957	32,290	31,760
CP02	25,000	36,225	39,738
CP03	25,100	38,372	40,467
Média	25,000	36,225	39,738
Desvio Padrão	1,209	3,084	4,830
Coefficiente de Variação	0	0,1	0,1

Ainda pelos dados da Tabela 1, pode verificar-se um baixo coeficiente de variação para os tratamentos, mostrando que esses dados de tração são homogêneos.

A fim de verificar se as propriedades dos compósitos fabricados variam significativamente de um tratamento para outro, ou seja, com os teores de carga, os valores de tensão máxima de ruptura foram tratados estatisticamente pela análise de Weibull.

Tabela 2: Parâmetros de Weibull para os corpos de prova de PA6 puros e PA6/MMT com diferentes teores de carga.

Tratamentos	Parâmetro β	Resistência Média	R²
PA6 Pura	17,638	24,459	0,8475
PA6/2,5%-MMT	10,930	35,839	0,9886
PA6/5%-MMT	6,665	37,619	0,8669

O parâmetro R² expressa a qualidade do ajuste da reta de Weibull à amostra. Valores próximos a 1, indica que houve um ajuste linear de boa qualidade e que os dados estão distribuídos conforme uma função de Weibull com parâmetros β e θ . Observando o R² da Tabela 2, os valores encontrados para os materiais híbridos foram (0,98860 e 0,86693) e 0,84748 para a poliamida pura, indicando um bom ajuste e confiabilidade nos resultados.

O parâmetro β é uma medida de confiabilidade das medidas, pois quanto maior, mais estreita é a distribuição. Podemos observar que os valores de β foram altos para a poliamida pura e com 2,5% de carga (17,638 e 10,930) e maior para o compósito com 2,5% de carga do que para o de 5%. Mais uma vez os parâmetros de Weibull sinalizam bom ajuste linear, bem como a alta confiabilidade dos resultados. No entanto, podemos observar que a dispersão com 2,5% de argila é bem menor do que com 5%, tornando ela a mais confiável e isso fica ainda mais evidente quando olhamos o parâmetro β de Weibull ($\beta = 10,930$), que é o maior entre os nanocompósitos.

CONCLUSÕES

Utilizando a distribuição de Weibull de 2 parâmetros foi possível observar a variação da resistência a ruptura do material com a inserção das nanocargas. As nanocargas lamelares reforçaram a poliamida de modo que a tensão máxima de ruptura aumentou com a porcentagem da argila, o que constatou a hipótese inicial de que a argila MMT (carga hidrofílica) poderia causar uma melhora nas propriedades de polímeros polares. Nesse trabalho, pode-se inferir que

a distribuição de Weibull garante uma boa precisão na previsão do comportamento mecânicos de nanocompósitos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da UFCA e laboratorial da UFCG.

REFERÊNCIAS

- 1 CALLISTER JR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 9 Ed, 2018.
- 2 ESTEVES, A. C. C.; TIMMONS, A. B.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, vol. 27, nº 05, p. 798-806, 2004.
- 3 M. A. Souza; L. A. Pessan; A. Rodolfo Jr. **Polímeros**, 2006.
- 4 M.F.L. Oliveira, M.G. Oliveira, M.C.A.M. Leite. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 2008.
- 5 LAI, Chin-Diew; XIE, Min. **Weibull Distributions and Their Applications**, 2006.
- 6 W. Weibull, **A statistical function of wide applicability**. 1951.
- 7 SWOLFS, Yentl; MORTON, Hannah; SCOTT, Anna E; GORBATIKH, Larissa; REED, Philippa A. S.; SINCLAIR, Ian; SPEARING, Simon Mark; VERPOEST, Ignace. Synchrotron radiation computed tomography for experimental validation of a tensile strength model for unidirectional fibre-reinforced composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, 2015.
- 8 CATANGIU, Adrian; UNGUREANU, Dan Nicolae; DESPA, Veronica. Data scattering in strength measurement of steels and glass/epoxy composite. **Scientific Bulletin of Valahia University – Materials and Mechanics**, 2017.
- 9 SIOT, Alexandra; LONGUET, Claire; LÉGER, Romain; OTAZAGHINE, Belkacem; IENNY, Patrick; CARO-BRETELLE, Anne-Sophie; AZÉMA, Nathalie. Correlation between process and silica dispersion/distribution into composite: Impact on mechanical properties and Weibull statistical analysis. **Polymer Testing**, Volume 70, Pages 92-101, 2018.
- 10 OLIVEIRA, Michelle Souza; FILHO, Fabio da Costa Garcia; PEREIRA, Atur Campos; NUNES, Larissa Fernandes; DA LUZ, Fernanda Santos. BRAGA, Fábio de Oliveira Braga; COLORADO, Henry Alonso; MONTEIRO, Sergio Neves. Ballistic performance and statistical evaluation of multilayered armor with epoxy-fique fabric composites using the Weibull analysis. **Journal of Materials Research and Technology**, Volume 8, Issue 6, 2019.
- 11 REVOL, Baptiste Paul; VAUTHIER, Madeline; THOMASSEY, Matthieu; BOUQUEY, Michel; RUCH, Frédéric; NARDIN, Michel. Design of experience to evaluate the interfacial compatibility on high tenacity viscose fibers reinforced Polyamide-6 composites, **Composites Science and Technology**, Volume 203, 2021.
- 12 ISO: International Standard Organization – ISO 377: **Location and preparation of samples and test pieces for mechanical testing**, 2013.