

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

ESTUDO DA TENACIDADE À FRATURA POR MEIO DO MÉTODO DO
TRABALHO ESSENCIAL DE FRATURA (EWF) DA BLENDAS PBT/ABS,
REFORÇADA COM FIBRA DE VIDRO.

Carlos do Amaral Razzino

São Carlos
2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

ESTUDO DA TENACIDADE À FRATURA POR MEIO DO MÉTODO DO
TRABALHO ESSENCIAL DE FRATURA (EWF) DA BLENDAS PBT/ABS,
REFORÇADA COM FIBRA DE VIDRO.

Carlos do Amaral Razzino

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Elias Hage Júnior

Co-orientador: Dr. Carlos Alberto Flávio Correa

Agência Financiadora: FAPESP

São Carlos
2008

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

R279et

Razzino, Carlos do Amaral.

Estudo da tenacidade à fratura por meio do método do trabalho essencial de fratura (EWF) da blenda PBT/ABS, reforçada com fibra de vidro / Carlos do Amaral Razzino. -- São Carlos : UFSCar, 2009.

118 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

1. Polímeros. 2. PBT/ABS. 3. Compósitos poliméricos. 4. Método EWF. I. Título.

CDD: 620.192 (20^a)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à **Vívia**n, companheira inseparável em todos os momentos desta jornada, iluminando meu caminho. Sua ajuda, carinho, compreensão e amor tornam-me um ser humano e um profissional melhor.

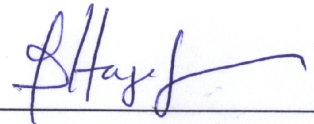
À nossa família (*Maria, José e Claudia*) (*Maria Onísia, Fidélis, Glauco e Luciane*) que são o alicerce para a construção de nossa vida afetiva e carreira profissional.

VITAE DO CANDIDATO

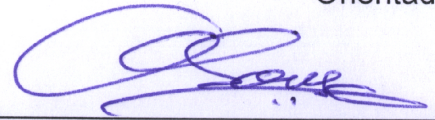
Mestre em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2004),
Engenheiro de Materiais pela UFSCar (2001).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
CARLOS DO AMARAL RAZZINO
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 05 de JUNHO de 2008.

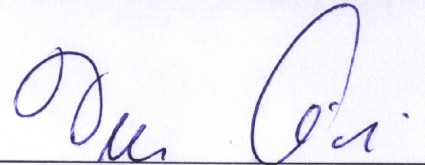
BANCA EXAMINADORA:



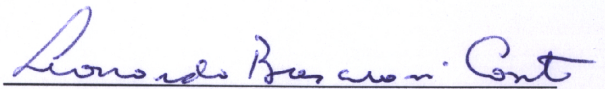
Prof. Dr. Elias Hage Júnior
PPG-CEM / DEMa – UFSCar
Orientador



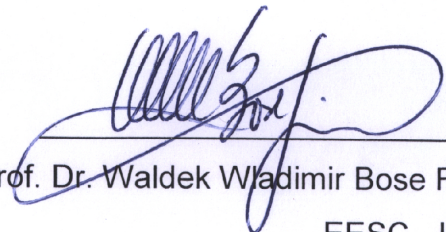
Prof. Dr. Jose Alexandrino de Sousa
PPG-CEM / DEMa - UFSCar



Prof. Dr. Walter Libardi
DEMa - UFSCar



Prof. Dr. Leonardo Bresciani Canto
IMA / UFRJ



Prof. Dr. Waldek Wladimir Bose Filho
EESC - USP

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao *PAI CELESTIAL* pela saúde e por permitir que eu estivesse sempre rodeado de pessoas me ajudando e incentivando.

Ao professor Elias Hage Júnior por quem tenho grande admiração e gratidão, pela orientação, ensinamentos, apoio, estímulo e acima de tudo, amizade.

Ao professor Carlos Alberto Correa pela co-orientação, apoio, incentivo e amizade.

Aos amigos Henrique (*Batata*), Mário e Edson Ito pela amizade e ajuda nas diversas atividades experimentais e do dia a dia.

Aos professores José A. de Sousa, Sebastião V. Canevarolo e Walter Libardi pela participação no exame de qualificação e sugestões.

À Malú pelos auxílios administrativos prestados.

Ao professor Luiz A. Pessan e ao Sr. Geraldo, representando a todos da secretaria e da coordenação do PPG-CEM, pela atenção e esclarecimentos.

A todos do DEMa que contribuíram de forma direta ou indireta.

À SABIC (ex G.E. Plastics South America), e em particular a pessoa do Engenheiro Paulo Santos por ter fornecido o PBT e ABS utilizados neste trabalho.

À *Owens Corning - Vetrotex* de Capivari-SP (ex Vetrotex Brasil Ind. e Com. de Fibras de Vidro Ltda.) na pessoa do Sr. João Batista Molina, pelo fornecimento das fibras de vidro.

À FAPESP pela bolsa e auxílios financeiros concedidos.

RESUMO

O terpolímero acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) com alto teor de borracha tem sido utilizado para tenacificar PBT. Como resultados, são obtidas blendas de PBT/ABS super tenazes sob impacto Izod entalhado. No entanto, ocorre uma redução significativa no módulo elástico. O desenvolvimento de um balanço de rigidez-tenacidade em blendas de PBT/ABS pode ser alcançado pela adição de fibras curtas de vidro.

O desempenho dos compósitos é fortemente dependente da interface matriz-fibra e conseqüentemente o tratamento da superfície da fibra é um fator chave a ser considerado. No presente trabalho, foi investigado o efeito de dois tipos de tratamento de fibras de vidro nas propriedades mecânicas de blendas PBT/ABS e os resultados discutidos em termos das mudanças da molhabilidade da fibra e da adesão interfacial da fibra à resina.

As condições de processo usadas para preparar as blendas de PBT/ABS reforçadas com fibra de vidro foram estudadas para observar as melhores condições para manter os valores de tenacidade e rigidez tão altos quanto possível. Uma extrusora dupla rosca foi usada para preparar as blendas de PBT/ABS reforçadas.

Ensaio de tração, impacto e de tenacidade à fratura por meio do método do trabalho essencial de fratura (EWF) foram executados para avaliar as propriedades mecânicas de rigidez e tenacidade das blendas reforçadas. Os resultados mostraram uma forte dependência das propriedades mecânicas como o tratamento superficial das fibras e estes resultados são corroborados por micrografias de MEV, que claramente ilustram as mudanças na interface fibra/matriz em função das diferenças nos tratamentos superficiais das fibras.

O desenvolvimento de um balanço de rigidez-tenacidade ótimo em blendas de PBT/ABS foi alcançado e o método EWF foi aplicado com sucesso para avaliar a tenacidade à fratura das blendas.

STUDY OF THE FRACTURE TOUGHNESS BY ESSENTIAL WORK OF FRACTURE METHOD (EWF) OF GLASS FIBER REINFORCED PBT/ABS BLENDS.

ABSTRACT

High rubber content acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer (ABS) has been used to tough PBT. As a result, super tough PBT/ABS blends under notched Izod impact have been obtained. However, there has been a significant reduction in the PBT/ABS Young modulus. The development of an optimum stiffness-toughness balance in PBT/ABS blends can be achieved by addition of short glass fibers to the composite blends.

The composite performance is strongly dependent on the matrix-fiber interface and consequently the surface treatment of the fiber is a key factor to be considered. In the present work, the effect of two kinds of glass fibers treatment on the mechanical properties of PBT/ABS blends is investigated and the results discussed in terms of the changes of the fiber wettability and interfacial adhesion strength of the fiber to the resin.

The processing conditions used to prepare glass fiber reinforced tough PBT/ABS blends were studied to observe the best conditions to maintain the toughness and stiffness of the blend as high as possible. A twin screw extrusion was used to prepare the reinforced PBT/ABS blends.

Tensile, impact and essential work of fracture (EWF) testing was carried out to evaluate the mechanical properties for stiffness and toughness of the reinforced blends, respectively. The results have shown a strong dependence of the mechanical properties on the surface treatment of the fibers and these results are corroborated by electron microscopy micrographs that clearly illustrate the changes in the composite fiber/matrix interface in the presence of differences in surface treatments of the fiber.

The development of an optimum stiffness-toughness balance in PBT/ABS blends was achieved and EWF has been successfully applied to evaluate the toughness for PBT/ABS blends.

PUBLICAÇÕES

Artigos completos publicados em periódicos

YAMAKAWA, R. S., **RAZZINO, C. A.**, CORREA, C. A., HAGE JUNIOR, E. *Tenacidade à fratura de blendas PA 6 / ABS avaliada através do método EWF (Trabalho Essencial de Fratura)*. Polímeros, v.17, p.36 - 45, 2007.

3. CARVALHO, C. L., BEZZAN, A. L., CORREA, C. A., **RAZZINO, C. A.**, HAGE JUNIOR, E. *Structure-Property Relationships in PA6 and PP Copolymers Blended by Single and Twin Screw Extrusion. International Polymer Processing*, v.21, p.440 - 448, 2006.

YAMAKAWA, R. S., **RAZZINO, C. A.**, CORREA, C. A., HAGE JUNIOR, E. *Influence of Notching an Molding Conditions on Determination of EWF Parameters in Polyamide 6*. Polymer Testing. , v.23, p.195 - 202, 2004.

Anais de Congressos

- **RAZZINO C.A.**, FINOCHIO, H., AMBRÓSIO, J.D., PESSAN, L.A., LAROCCA, N.M., e HAGE Jr, E. *Effects of the twin screw extrusion conditions on the reactive compatibilized PBT/ABS blend toughness evaluated by EWF method*, 24° Polymer Processing Society, Salerno-Italia, 2008.

- FIGUEIRA, R. C. R., **RAZZINO, C. A.**, LAROCCA, N. M., HAGE JUNIOR, E. *PBT/ABS/MMA-GMA Blends Molding Composition Modifications*, 23° Polymer Processing Society, Salvador, 2007.

- **RAZZINO, C. A.**, FINOCHIO, H., CORREA, C. A., HAGE JUNIOR, E. *Studies of the Balance Between Stiffness and Toughness of Glass Fiber Reinforced PBT/ABS Blends*, 23° Polymer Processing Society, Salvador, 2007.

- BEZZAN, A. L., FINOCHIO, H., **RAZZINO, C. A.**, CORREA, C. A., HAGE JUNIOR, E. *Effect of a Maleated Compatibilizer on the Morphology and Properties of PA6 / PP Blends*, 23° Polymer Processing Society, Salvador, 2007.

- BEZZAN, A. L., **RAZZINO, C. A.**, CORREA, C. A., HAGE JUNIOR, E. *Brittle-Ductile Transitions In Polyamide_6 / Polypropylene Heterophse Copolymer Blends*, Foz do Iguaçu, CBECIMAT 2006.

- **RAZZINO, C. A.**, ITO, E., CORREA, C. A., HAGE JUNIOR, E. *Avaliação do Efeito da Incorporação de Fibra de Vidro Curtas nas Propriedades Mecânicas da Blenda PBT/ABS*, 8° CBPol, 2005, Águas de Lindóia – SP, 2005.

SUMÁRIO

	Pág.
BANCA EXAMINADORA:	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
SÍMBOLOS e ABREVIACÕES.....	xxi
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	5
2.1 Blendas Poliméricas.....	5
2.2 Mecanismos de Tenacificação em Blendas Poliméricas.....	5
2.2.1 Microescoamento sob Cisalhamento (<i>Shear Yielding</i>).....	6
2.2.2 Microfibrilamento Múltiplo sob Tensão (<i>Crazing</i>).....	8
2.2.3 Microfibrilamento Múltiplo sob Tensão (<i>Crazing</i>) Com Microescoamento sob Cisalhamento (<i>Shear Yielding</i>).....	9
2.2.4 Mecanismos de cavitação.....	10
2.3 Blendas PBT/ABS (Tenacificação e compatibilização reativa)	11
2.4 Compósitos Poliméricos.....	17
2.4.1 Interface em Compósitos Poliméricos.....	18
2.4.2 Agentes Promotores de Adesão	20
2.4.3 Análise de superfícies das fibras de vidro com agentes de acoplagem por Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS).....	22
2.4.4 Mecanismo de Transferência de Tensão em Compósitos com Fibras Curtas	24
2.4.4.1 Análise Aproximada da Transferência de Tensão	25
2.5 Mecanismos de tenacificação de compósitos termoplásticos.....	27
2.6 Compostagem de Termoplásticos Reforçados	29
2.7 Mecânica da Fratura	32

2.7.1	Mecânica da Fratura Elástica Linear (LEFM)	33
2.7.2	Mecânica da Fratura Não Linear (NLFM)	38
2.8	Conceito e Aplicação do Método <i>EFW</i> (<i>Trabalho Essencial de Fratura</i>)..	40
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	49
3.1	Aplicação do Método <i>EFW</i> na Caracterização de Blendas Poliméricas Tenazes Reforçadas	49
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	59
4.1	Materiais	59
4.2	Procedimento Experimental.....	59
4.3	Análise da Superfície de Fibras de Vidro por Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS).....	60
4.4	Síntese do Compatibilizante (MMA-GMA).....	61
4.4.1	Determinação da Distribuição de Massa Molar do Compatibilizante... 62	
4.5	Preparação da Blenda PBT/ABS e dos Compósitos PBT / ABS / Fibra de Vidro	62
4.6	Obtenção dos corpos de prova para ensaios mecânicos convencionais (tração e impacto Izod) e para ensaios de <i>EFW</i>	63
4.7	Determinação da Concentração e dos Comprimentos Médios das Fibras de Vidro (FV) nos Compósitos.....	65
4.8	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) nas Superfícies Crio-Fraturadas dos Compósitos.....	65
4.9	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	65
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
5.1	Massa Molar do Compatibilizante (MMA-GMA).....	67
5.2	Análise da Superfície das Fibras de Vidro por Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS).....	69
5.3	Avaliação do processo de obtenção dos compósitos (Compostagem) e dos corpos de prova da blenda PBT/ABS reforçada com fibra de vidro (Fv)....	71
5.3.1	Determinação da Concentração e dos Comprimentos Médios das FV nos Compósitos	72
5.4	Caracterização Mecânica da Blenda PBT/ ABS e dos Compósitos PBT/ABS/FV.....	73

5.4.1	Influência do Tipo de Fv nas Propriedades Mecânicas sob Tração e sob Impacto.....	75
5.4.2	Influência do Compatibilizante e das Condições de Extrusão nas Propriedades Mecânicas (Tração e Impacto) da Blenda PBT/ ABS e dos Compósitos PBT/ABS/FV	78
5.5	Análise Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das Superfícies Crio-Fraturadas dos Compósitos.....	79
5.6	Análise Morfológica por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) das Blendas e dos Compósitos	85
5.7	Avaliação da Tenacidade à Fratura através do Método <i>EWF</i>	88
5.7.1	Avaliação do Efeito do Tipo de Fibra de Vidro nos Parâmetros de <i>EWF</i>	90
5.7.2	Avaliação do Efeito do Compatibilizante e da Condição de Extrusão dos Compósitos nos Parâmetros de <i>EWF</i>	93
5.7.3	Avaliação do Efeito do Tipo de Processamento para Obtenção do Corpo de Prova nos Parâmetros de <i>EWF</i>	94
6	CONCLUSÕES.....	97
7	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	101
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	103
	APÊNDICE A	111
	APÊNDICE B	113
	APÊNDICE C	115

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 – Parâmetros de tenacidade sob fratura para vários polímeros	37
Tabela 4.1 Tabela das formulações.....	63
Tabela 5.1 Resultados de GPC para 4 amostras do compatibilizante MGE	68
Tabela 5.2 Valores das energias de ligação (em eV) dos componentes dos principais picos fotoelétricos. As porcentagens em parênteses referem-se às quantidades relativas de cada componente de um determinado pico.....	70
Tabela 5.3 Análise semi-quantitativa.	70
Tabela 5.4 Diferentes condições de extrusão: Duas diferentes temperaturas de processamento.....	72
Tabela 5.5 Valores dos comprimentos médios das fibras l_n observados por microscopia ótica.	73
Tabela 5.6 Propriedades Mecânicas sob Tração e sob Impacto dos Compósitos PBT/ABS/Fv.....	76
Tabela 5.7 Propriedades Mecânicas sob Tração e sob Impacto dos Compósitos PBT/ABS/FV1.	79
Tabela 5.8 Parâmetros de fratura do método <i>EFW</i> obtidos para o PBT, blenda PBT/ ABS e compósitos.....	92
Tabela 5.9 Efeito do compatibilizante e da condição de extrusão nos parâmetros de fratura do método <i>EFW</i> obtidos para blenda PBT/ ABS e compósitos.....	93
Tabela 5.10 Efeito do tipo de processamento para obtenção do corpo de prova nos parâmetros de fratura do método <i>EFW</i> obtidos para a blenda PBT/ ABS e compósitos.....	95

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1 Mecanismos de falha em compósitos poliméricos reforçados com fibras.	2
Figura 1.2 Fatores que afetam o desempenho mecânico das blendas reforçadas	3
Figura 2.1 Ilustração do mecanismo de microescoamento sob cisalhamento (<i>shear yielding</i>).....	8
Figura 2.2 Ilustração do mecanismo de microfibrilamento múltiplo sob tensão .	9
Figura 2.3 Esquema ilustrando a interação entre cavitação os demais mecanismos de tenacificação. a) Formação de crazes na zona equatorial da partículas de borracha.b) Formação de crazes nas da partículas de borracha cavitadas . c) Bandas de cisalhamento em torno das partículas de borrachas e entre partículas de borracha cavitadas	10
Figura 2.4 Estratégia de compatibilização por extrusão reativa para o sistema PBT/ABS, com ênfase para interface entre a matriz de PBT e o copolímero SAN do ABS, e a reação na interface entre o PBT e no grupo epóxi do compatibilizante MMA-GMA (PBT-g-GMA-MMA) nas blendas compatibilizadas	14
Figura 2.5 Principais mecanismos de adesão entre os constituintes de um compósito. a) Interdifusão b) e c) Atração eletrostática d) Ligação química primária e) Adesão mecânica.....	19
Figura 2.6 Esquema simplificado da reação alcoxisilano para produção da superfície da fibra de vidro funcionalizada	21
Figura 2.7 Diagrama esquemático da produção da fibra de vidro.....	23
Figura 2.8 Diagrama esquemático do modelo da camada de sizing.....	23
Figura 2.9 Fibra de alto módulo incorporada em uma matriz de baixo módulo. (a) Antes da deformação; (b) Deformada.....	25
Figura 2.10 Equilíbrio um elemento de comprimento infinitesimal da fibra, alinhada paralelamente ao carregamento.....	26
Figura 2.11 Elementos de uma extrusora dupla-rosca modular.....	30
Figura 2.12 Esquema de uma extrusora dupla-rosca modular.....	31

Figura 2.13 Características dos elementos de roscas “Kneading Blocks” em função de uma melhor mistura, cisalhamento ou transporte do fundido	31
Figura 2.14 Trinca planar central em uma placa larga sujeita a uma tensão uniaxial.	35
Figura 2.15 Transferência de energia deformacional na região em torno da extremidade da trinca.	38
Figura 2.16 Esquema de um corpo de prova SENB mostrando as dimensões da relação a/W	39
Figura 2.17 Esquema de amostras de fratura dúctil apresentando a zona de processo de fratura (FPZ) e a zona plástica.	41
Figura 2.18 Esquema da zona de processo (a) em polímero vítreo (b) em polímero dúctil.	42
Figura 2.19 Contorno esquemático usado na definição de w_e na 2.29.	43
Figura 2.20 Gráfico esquemático da relação entre w_f e l	44
Figura 2.21 Gráfico esquemático de w_f versus l , mostrando as regiões de “plane stress” e “plane strain”.	45
Figura 2.22 Exemplos de corpos de prova: a) DENT (tração entalhado duplamente), b) SEN-3PB (flexão em três pontos com entalhe único) e c) CT (tração compacto).	46
Figura 4.1 Principais etapas e atividades desenvolvidas no projeto de pesquisa.	60
Figura 4.2 Perfil de rosca utilizado na produção das blendas PBT/ABS (70/30 %) ou PBT/ABS/MMA-GMA (65/30/5 %) e seus compósitos com 30 % de fibra de vidro.	63
Figura 4.3 Corpos de prova do tipo DENT (Tração Duplamente Entalhado), para os ensaios de EWf	64
Figura 4.4 Cabeçote e Matriz para obtenção de placas 3 mm x 20mm para ensaios de EWf , desenvolvido por Ambrósio.	64
Figura 5.1 Curvas de distribuição da massa molar para 4 amostras do compatibilizante MGE.	68
Figura 5.2 Curvas Tensão vs Deformação dos Compósitos PBT/ABS/Fv.	77

Figura 5.3 Micrografias dos Compósitos de PBT com Fibra de vidro (Coluna da esquerda – números ímpares = Fibra de vidro 1 – Fv 1 e coluna da direita – números pares = Fibra de vidro 2 – Fv 2) obtidas por MEV.....	82
Figura 5.4 Micrografias dos Compósitos da blenda PBT /ABS com Fibra de vidro (Coluna da esquerda – números ímpares = Fibra de vidro 1 – Fv 1 e coluna da direita – números pares = Fibra de vidro 2 – Fv 2) obtidas por MEV.	84
Figura 5.5 Fotomicrografias obtidas por MET das blendas PBT/ABS. Tingimento com OsO ₄ . As barras de escala correspondem a 0,5 µm.....	85
Figura 5.6 Fotomicrografias obtidas por MET dos compósitos PBT/ABS/Fv. Tingimento com OsO ₄ . As barras de escala correspondem a 2 µm.....	86
Figura 5.7 Fotomicrografias obtidas por MET dos compósitos PBT/ABS/FV. Tingimento com OsO ₄ . As barras de escala correspondem a 1µm.....	87
Figura 5.8 Esquema mostrando o trabalho de fratura derivado do plano de propagação da trinca.	89
Figura 5.9 Curvas de Força (N) versus Deslocamento (mm) obtidas de ensaios de tração uniaxial à velocidade de 5 mm/min para o PBT e para os compósitos PBT/Fv para a obtenção dos parâmetros de EWF.....	90
Figura 5.10 Curvas de w_f versus comprimento de ligamento	91

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

ABS - Acrilonitrila-Butadieno-Estireno

AIBN - Azobisisobutironitrila

ASTM - American Society for Testing and Materials

CT - corpo de prova de tração compacto

DCNT - corpo de prova de tração com duplo entalhe central

DENT - corpo de prova de tração com duplo entalhe lateral

DMTA - análise térmica dinâmico-mecânica

DSC - calorimetria exploratória diferencial

EA - Acrilato de etila

ESIS - sociedade de integridade estrutural europeia

EFW - trabalho essencial de fratura

Fv - Fibra de vidro

GPC - cromatografia de permeação em gel

HDT - temperatura de deflexão térmica

LEFM - mecânica de fratura elástica linear

MEV - microscopia eletrônica de varredura

MET - microscopia eletrônica de transmissão

MMA-GMA - poli [(metacrilato de metila)-co-(metacrilato de glicidila)]

ABS-g-GMA - copolímero de ABS funcionalizado com Metacrilato de Glicidila.

NLFM - mecânica de fratura não linear

XPS - Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

PBT - poli(tereftalato de butileno)

SAN - copolímero de Estireno-Acrilonitrila

SEBS-g-MA - copolímero de estireno-etileno-butileno-estireno com anidrido maleico graftizado

SENB - corpo de prova para flexão em três pontos com entalhe simples

TTFD - temperatura de transição Frágil-Dúctil

TSE - extrusora dupla rosca

SSE - extrusora de rosca simples (única)

a_0 - comprimento de trinca original

A - área

b - largura do corpo de prova, m

B - espessura dos corpos de prova

d - altura do corpo de prova

D - espessura de corpos de prova

G_c , - taxa de liberação de energia elástica crítica ou tenacidade

J_c - taxa de liberação de energia elástica crítica

k_{11} e k_{22} - constantes da taxa de propagação

k_{12} e k_{21} - constantes da taxa de propagação de copolimerização

K_c , - fator de intensidade de tensão crítico ou tenacidade à fratura

l - comprimento de ligamento

l_c - comprimento crítico da fibra

\overline{M}_n - massa molar numérica média

\overline{M}_w - massa molar ponderal média

r_p - raio da zona de deformação plástica

S - tensão máxima

t - espessura

Tg - transição vítrea

U - energia elástica

w_f - trabalho de fratura específico

w_e - trabalho essencial de fratura específico

w_{le} - trabalho essencial de fratura específico em plane strain

w_p - trabalho plástico ou não-essencial específico

W - trabalho

W - largura de corpo de prova

W_f - trabalho de fratura

W_e - trabalho de essencial de fratura

W_m - energia para fratura

W_p - trabalho plástico ou não-essencial

Δa - comprimento do deslocamento da trinca

Δ_1 - deslocamento da abertura da extremidade da trinca

- E - módulo de Elasticidade ou módulo de Young
- β - fator de forma da zona plástica ao redor da FPZ
- δ_{IC} - valor de modo I crítico de Δ_1 .
- $\bar{\varepsilon}$ - deformação verdadeira
- $\bar{\varepsilon}_n$ - deformação de empescoçamento verdadeira
- ε_n - deformação de empescoçamento de engenharia
- ϕ - função geométrica para cálculo de G_c
- γ - energia superficial
- τ - tensão de cisalhamento na interface fibra-matriz
- η_e e η_p - fatores de correção de geometria para cálculo de integral J
- $[\eta]$ - viscosidade intrínseca
- ν - coeficiente ou razão de Poisson
- σ - tensão
- σ_y - tensão de escoamento
- σ_{fu} - resistência máxima da fibra
- Plane strain* - Estado de deformação plana ou estado triaxial de tensões
- Plane stress* - Estado de tensão plana ou estado biaxial de tensões

1 INTRODUÇÃO

O campo de estudo de blendas, ou ligas, poliméricas tem experimentado enorme crescimento em tamanho e sofisticação nas duas últimas décadas em termos de embasamento científico e de desenvolvimento tecnológico e comercial [1]

Para entender a relação entre desempenho e formulação, o pesquisador avalia a estrutura da blenda (sua morfologia) podendo também estudar a adesão entre fases. Estes atributos são afetados pelo processamento, interações termodinâmicas entre os componentes, e reações químicas (intertroca, enxertia, etc) que podem ocorrer inadvertidamente ou pelo projeto [2].

As propriedades intrínsecas dos componentes selecionados (propriedades reológicas, químicas, mecânicas, etc) devem ter influência significativa nas propriedades da blenda, ou liga resultante. O comportamento mecânico do produto final (rigidez, tenacidade, processabilidade, etc) deve estar relacionado à estrutura da blenda e às propriedades dos componentes por meio dos conceitos da teoria dos compósitos ou por técnicas da mecânica de fratura [2].

Dentre os estudos e pesquisas em andamento, os quais se mostram relevantes e promissores na área de blendas poliméricas, segundo os autores D. R. Paul e C. B. Bucknall [2], cita-se o estudo de blendas reforçadas e a aplicação da mecânica de fratura para caracterização da tenacidade.

Segundo Utracki [3], a maior motivação para o desenvolvimento de blendas poliméricas é a modificação da resistência ao impacto, aproximadamente 40% das blendas patenteadas, uma vez que vários polímeros termoplásticos e termofixos apresentam como característica comum baixa tenacidade, ou seja, baixa capacidade de se deformar sob solicitação mecânica.

Gaymans [4] enfatiza os estudos sobre os termoplásticos semicristalinos, os quais apresentam altas tensões para formação de crazes e deformam facilmente por *shear yielding*, apresentando-se tenazes acima de T_g ,

mas com comportamento frágil em temperaturas sub-ambientes, principalmente quando ensaiados em corpos de prova entalhados. Por isso, os inúmeros estudos a respeito da tenacificação desses polímeros por meio da incorporação de uma fase elastomérica dispersa. Entretanto, sabe-se que como desvantagem pela incorporação dessa fase elastomérica dispersa na matriz tem-se freqüentemente a redução na rigidez e na resistência a tração, importantes propriedades na seleção e na medida de desempenho de materiais. Como alternativa para obtenção de um material com alta rigidez e ao mesmo tempo tenaz, tem-se o desenvolvimento de compósitos termoplásticos a partir de matrizes termoplásticas tenacificadas com borracha (blendas tenazes) e reforçadas com fibras curtas, destacando-se as fibras de vidro.

As funções da matriz, do reforço e da interface são bem definidas nos compósitos, sendo a matriz responsável por transferir cargas para os reforços, os quais são responsáveis por suportar tais cargas ou esforços. A função da interface (duas dimensões) ou interfase (três dimensões) é transferir tensão da matriz para o reforço. Os mecanismos de tenacificação são relativamente complexos e envolvem tanto os mecanismos de deformação da matriz (*Crazing, Cavitation, Shear yielding*) quanto os eventos relacionados à fratura das fibras (*Pull-Out, "Bridging" Debonding*) [5], conforme ilustrado na Figura 1.1.

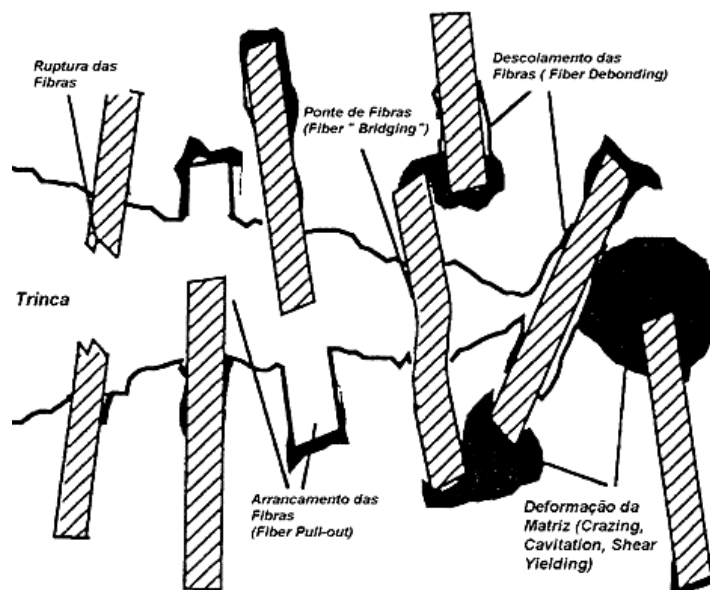


Figura 1.1 Mecanismos de falha em compósitos poliméricos reforçados com fibras [5].

O desempenho mecânico das blendas reforçadas é afetado pelos seguintes fatores segundo Karger-Kocsis [5], Figura 1.2: composição e morfologia da blenda, tipo e quantidade de reforço, interface ou interfase entre a matriz e o reforço, métodos e condições de processamento e; condições dos ensaios mecânicos.

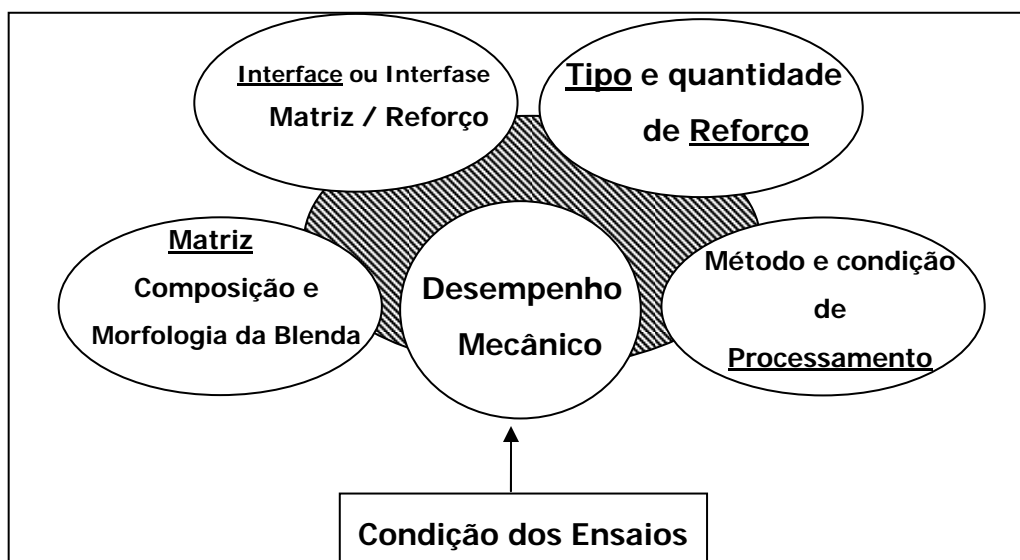


Figura 1.2 Fatores que afetam o desempenho mecânico das blendas reforçadas [5]:

Os recentes avanços no desenvolvimento de blendas poliméricas têm criado novas fronteiras nas pesquisas em técnicas de caracterização da fratura para materiais multifásicos. Para promover o desenvolvimento e ampliar a aplicação das blendas poliméricas torna-se necessário estabelecer uma relação entre o comportamento macroscópico sob fratura e a microestrutura. A mecânica de fratura apresenta-se como um fundamento sólido para seleção de materiais e uma base para o entendimento da microestrutura no desenvolvimento de blendas poliméricas [6].

Em oposição às técnicas usadas comumente para avaliar a tenacidade tais como ensaios de impacto tipo Izod, tipo queda de dardo, medida de deformação na ruptura, e trabalho necessário para fratura; a mecânica de fratura é estabelecida a partir da mecânica do contínuo e das curvas de carga versus deslocamento. Dessa forma, torna-se possível diferenciar as fraturas

elásticas e plásticas e separar as energias necessárias para iniciação e propagação da trinca [6].

Segundo Mai et al. [6] a caracterização da tenacidade à fratura de materiais dúcteis pelos parâmetros de mecânica de fratura elástica linear (LEFM) não é adequada, uma vez que a grande zona plástica existente na extremidade do entalhe invalida os critérios básicos da LEFM. A partir desta necessidade foi desenvolvido o método da J-Integral para avaliar a tenacidade à fratura de materiais dúcteis. Esta técnica mostrou-se bastante adequada, porém apresenta alguns inconvenientes, ou seja, além de ser uma técnica trabalhosa, apresenta restrições nas medidas experimentais, as quais apenas podem ser obtidas em condições quase-estáticas de carregamento.

É possível prever que um método alternativo a J-integral, trata-se do método do trabalho essencial de fratura (*EFW - Essential Work of Fracture*), que poderá estabelecer-se para a determinação da tenacidade de polímeros reforçados. Esta previsão tem como base a simplicidade do procedimento experimental e a redução de dados coletados em relação ao método J-integral. O método EWF tem sido bastante utilizado principalmente para caracterização da tenacidade de sistemas poliméricos como blendas tenazes reforçadas com fibras curtas de vidro [5].

Neste trabalho foi estudado o reforçamento, com fibras curtas de vidro e a avaliação da tenacidade à fratura, por meio do método *EFW*, da blenda tenaz PBT/ABS compatibilizada com MGE (*MMA-GMA (poli [(metacrilato de metila)-co-(metacrilato de glicidila)]*)), pretendendo-se obter um balanço das propriedades de rigidez e tenacidade, buscando-se correlacionar o comportamento mecânico com a microestrutura observada por meio de microscopia eletrônica de transmissão e com a morfologia da superfície de fratura das amostras, por imagens obtidas em microscopia eletrônica de varredura.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 BLENDA POLIMÉRICAS

As blendas poliméricas são definidas como misturas físicas de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros, podendo ou não ter ligações químicas entre eles [7].

O crescimento da aplicação das blendas poliméricas que teve início nos anos 70 é devido a maior economia envolvida no processo de desenvolvimento destas, em relação ao elevado custo envolvido na produção de novos polímeros, o tempo relativamente longo e necessário para a obtenção do sistema de polimerização e o uso de equipamentos especiais.

Dessa forma, as blendas poliméricas constituem uma excelente alternativa para melhorar o desempenho de plásticos de engenharia, sendo que suas propriedades físicas ou mecânicas podem ser alteradas para atender uma grande faixa de aplicações [7].

2.2 Mecanismos de Tenacificação em Blendas Poliméricas [8-9]

Os mecanismos de deformação responsáveis pelas grandes deformações em polímeros tenacificados são os mesmos observados nos polímeros totalmente frágeis a partir dos quais estes polímeros tenacificados são derivados. A fase borrachosa presente como uma fase dispersa discreta dentro da matriz frágil não pode contribuir isoladamente para uma grande deformação. A matriz deve, inicialmente, escoar ou fraturar ao redor das partículas borrachosas. Portanto, a borracha age como um catalisador, alterando a distribuição de tensões dentro da matriz.

É conveniente classificar os mecanismos de deformação em plásticos como processos de cisalhamento e processos de cavitação. Os processos de cisalhamento incluem ambos microescoamento sob cisalhamento difuso e

formação de bandas de cisalhamento localizado, e ocorrem sem perda de coesão intermolecular no polímero. Desta forma, produzem pequena mudança na densidade do polímero, senão nenhuma. Processos de cavitação incluem microfibrilamento múltiplo, formação de vazios e fratura, e são caracterizados pela perda local de coesão intermolecular e, portanto, pela significativa diminuição local na densidade. Os tipos de deformação são discutidos separadamente a seguir e as possíveis interações entre eles também serão apresentadas.

2.2.1 MICROESCOAMENTO SOB CISALHAMENTO (*SHEAR YIELDING*)

A deformação por cisalhamento consiste de uma distorção do formato do material sem mudança significativa no volume. Em polímeros não-cristalinos, as grandes deformações necessitam de uma movimentação cooperativa geral dos segmentos de moléculas, e os processos de cisalhamento são, portanto, menos localizados do que em materiais semi-cristalinos. O grau de localização varia. Em alguns polímeros o microescoamento por cisalhamento difuso ocorre por toda a região tensionada, enquanto que em outros o escoamento é localizado dentro das microbandas de cisalhamento claramente definidas. Escoamento sob cisalhamento localizado deste tipo, o qual ocorre devido a efeitos de amolecimento sob deformação nos polímeros vítreos, é de interesse particular no entendimento da tenacificação através da incorporação de borracha.

A localização da deformação pode ocorrer por duas razões. A primeira é puramente geométrica, e aplica-se somente a certos tipos de carregamento. A segunda tem sua origem nas propriedades intrínsecas do material, e ocorre sob condições mais gerais de carregamento.

As instabilidades geométricas são observadas freqüentemente nos ensaios em que ocorre o escoamento sob tração e a causa desta deformação

heterogênea é o fenômeno de empescoçamento e de orientação sob estiramento (*strain hardening*).

A segunda, e principal, causa de deformação heterogênea é o amolecimento por deformação (*strain softening*). Sob a aplicação de uma tensão de cisalhamento, o polímero escoar a baixas deformações de cisalhamento, a partir da qual a resistência para maiores deformações cai com a deformação de cisalhamento. Em contraste ao ensaio de tração, não há instabilidade geométrica. A queda no escoamento ocorre porque as propriedades do polímero alteram-se com a deformação. O amolecimento é, com certeza, um fator que contribui para a queda no escoamento nos ensaios de tração em muitos materiais, em adição ao efeito geométrico de empescoçamento.

Um elevado grau de amolecimento por deformação em um polímero vítreo leva a formação de bandas de cisalhamento, as quais são regiões planas finas de alta deformação de cisalhamento. As bandas de cisalhamento são iniciadas em regiões onde há pequenas heterogeneidades de deformação devido a defeitos internos ou superficiais, ou a concentrações de tensão. A partir do ponto de escoamento, estas regiões têm uma resistência menor à deformação do que o material ao redor destas regiões, resultando no aumento da heterogeneidade de deformação, e diminuição da resistência do material ao cisalhamento devido ao amolecimento por deformação dentro da banda incipiente. O material na extremidade da zona cisalhada torna-se deformado e amolecido, originando a banda para propagar ao longo do plano de tensão de cisalhamento máximo, conforme ilustrado na figura 2.1.

O grau de amolecimento por deformação e, portanto, a agudez das bandas de cisalhamento não depende somente da composição química do polímero, mas também da temperatura, da taxa de deformação e da história térmica da amostra.

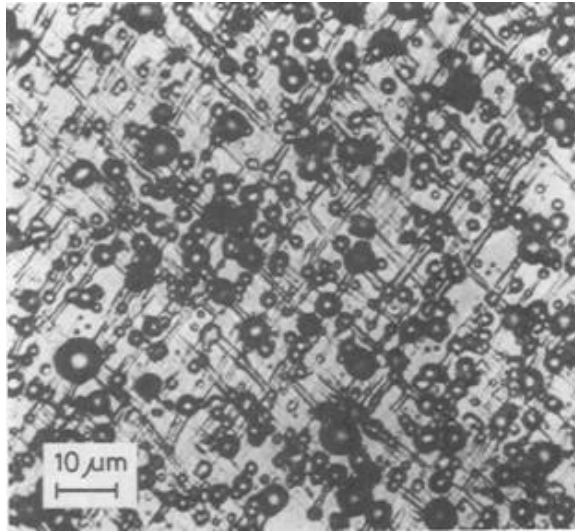


Figura 2.1 Ilustração do mecanismo de microescoamento sob cisalhamento (*shear yielding*)

2.2.2 Microfibrilamento Múltiplo sob Tensão (*Crazing*)

Outro mecanismo de deformação é a formação de *craze*, o qual é um processo de escoamento localizado e o primeiro estágio da fratura. Quando uma tensão de tração é aplicada a um polímero frágil, pequenos vazios formam-se num plano perpendicular ao da tensão aplicada, para produzir uma trinca incipiente. Entretanto, ao invés de coalescer para formar uma trinca verdadeira, como acontece nos metais, os microvazios são estabilizados por fibrilas de material polimérico orientado, as quais suportam a abertura e impedem o seu crescimento. A região escoada resultante consistindo de uma rede interpenetrante de vazios e fibrilas de polímeros, é conhecida como um *craze*.

As “*microfibrilas*”, responsáveis pela estabilização dos *crazes*, formam-se somente sob condições de tração triaxial. Sob compressão triaxial, o escoamento ocorre através de deformação por cisalhamento, e o microfibrilamento múltiplo sob tensão é suprimido. Isto é esperado tendo em

vista o fato que o microfibrilamento múltiplo sob tensão é um processo dilatacional, conforme ilustrado na figura 2.2.

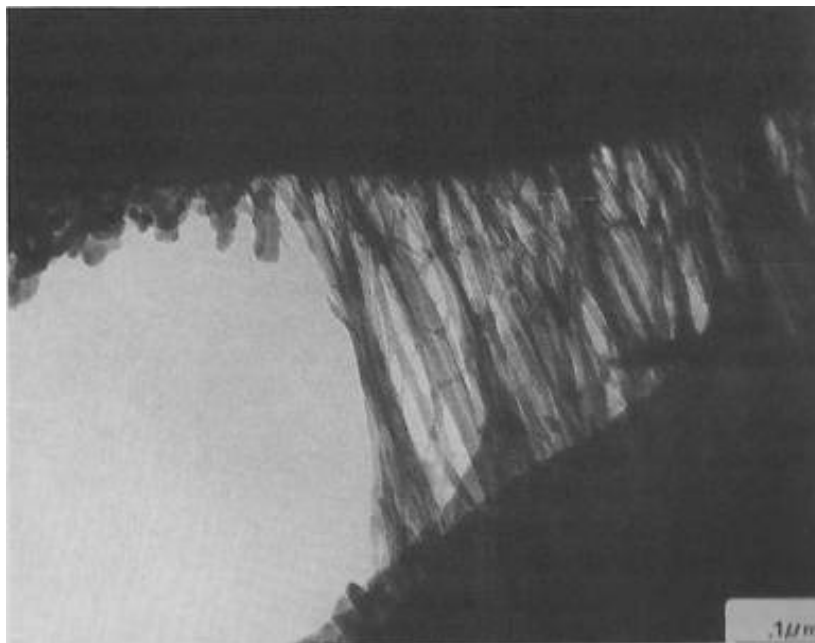


Figura 2.2 Ilustração do mecanismo de microfibrilamento múltiplo sob tensão

2.2.3 Microfibrilamento Múltiplo sob Tensão (*Crazing*) Com Microescoamento sob Cisalhamento (*Shear Yielding*)

Em copolímeros, tipo acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), o mecanismo de deformação responsável pela tenacificação é um processo misto de microfibrilamento múltiplo sob tensão e de microescoamento sob cisalhamento para certas condições de tensão e podem ocorrer interações entre ambos.

Estas interações são de importância fundamental no entendimento da tenacidade e resistência à fratura, especialmente quando as condições de tensão necessárias para ocorrência simultânea de microfibrilamento múltiplo sob tensão e microescoamento sob cisalhamento incluem a tração uniaxial.

2.2.4 Mecanismos de cavitação

Outro mecanismo importante é o de cavitação da partícula de borracha, o qual gera vazios internos à partícula, sendo classificado como falha coesiva, distinguindo da falha adesiva caracterizada pelos vazios criados na interface partícula de borracha-matriz, conforme ilustrado na figura 2.3.

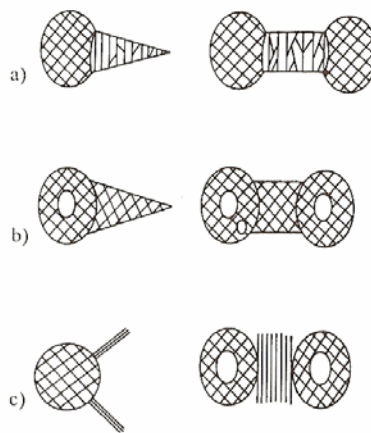


Figura 2.3 Esquema ilustrando a interação entre cavitação os demais mecanismos de tenacificação. a) Formação de crazes na zona equatorial da partículas de borracha. b) Formação de crazes nas da partículas de borracha cavitadas . c) Bandas de cisalhamento em torno das partículas de borrachas e entre partículas de borracha cavitadas

As partículas de borracha ao “cavitarem” perdem a capacidade de resistir à aplicação de deformação volumétrica que lhes é imposta em estado de alta triaxialidade e como resultado há um súbito alívio da tensão hidrostática na matriz ao redor destas partículas, de modo que o estado de tensão local é muito mais favorável ao escoamento por” *shear yielding*”.

2.3 Blendas PBT/ABS (Tenacificação e compatibilização reativa)

O PBT tornou-se um importante termoplástico de engenharia devido à sua combinação de rigidez, dureza, resistência à abrasão, resistência a solventes, isolamento elétrico e pequeno ciclo em moldagem por injeção. Porém em contraste ele apresenta baixa resistência ao impacto quando ensaiado com entalhes padronizados, ou seja, é um material que apresenta boa resistência a iniciação de uma trinca sob solicitação em impacto, porém possui uma baixa resistência à propagação desta trinca ao longo do ensaio. Esta baixa resistência ao impacto com entalhe pode ser melhorada adicionando-se um modificador de impacto elastomérico [9].

O estudo de blendas tenazes reforçadas com fibras curtas de vidro e a aplicação da mecânica de fratura para caracterização da tenacidade destes sistemas (método EWF) são como dito anteriormente, campos relevantes e promissores. A blenda polimérica escolhida (PBT/ABS) para ser reforçada com fibra de vidro é um sistema bastante discutido na literatura [10-19].

Ferreira et al. [10,12] estudou o comportamento térmico de blendas de PBT/ABS por DSC, assim como, mecânico por ensaios de tração e resistência ao impacto com entalhe e termo-mecânico por HDT e DMTA, e também a morfologia por MEV, utilizando diversas composições, entre elas: 90/10, 75/25, 50/50, 25/75, 10/90. As blendas foram obtidas com três tipos diferentes de ABS utilizando uma extrusora com rosca dupla e usando um perfil de roscas de baixo cisalhamento. Observou-se que houve um aumento no HDT em relação ao PBT em blendas utilizando ABS com maior porcentagem de acrilonitrila, com a manutenção da resistência ao impacto. Observou-se também, que houve variação na cristalinidade do PBT pela presença do ABS.

Outras blendas PBT/ABS foram posteriormente estudadas por Hage et al. [11] e verificaram a influência do tipo de ABS, da composição da blenda, das condições de processo e assim como a morfologia da blenda resultante, sobre a resistência ao impacto. Neste estudo foram utilizados dois tipos de PBT com massas molares ligeiramente diferentes e 3 tipos de ABS com percentuais de fase borrachosa de 38%, 45% e 50% em massa. Foi verificado que os três

tipos de ABS promoveram melhoria na resistência ao impacto do PBT com entalhe a partir de 30% em massa de ABS na blenda PBT/ABS. Entretanto, apesar do ABS melhorar a resistência ao impacto com entalhe do PBT, a intensidade desta melhoria é fortemente influenciada pelo tipo de ABS. Além disso, as condições de processo de mistura na extrusora e de moldagem na injetora foram determinantes na tenacificação final da blenda, sendo que o aumento nas temperaturas de extrusão e de moldagem por injeção reduziu drasticamente a resistência ao impacto da blenda PBT/ABS. As razões apontadas pelos autores pela redução da resistência ao impacto da blenda PBT/ABS obtidas a elevadas temperaturas se concentraram no aumento na razão de viscosidades entre o ABS e o PBT e a possível degradação do PBT nas condições utilizadas. A primeira razão foi considerada responsável pela pobre dispersão de ABS na matriz de PBT, enquanto a segunda razão foi apontada como decorrente dos possíveis resíduos da síntese por emulsão do ABS, responsáveis pela deterioração do PBT, reduzindo a tenacificação da blenda.

Hale e colaboradores [13-17] foram os primeiros a obterem sucesso utilizando o terpolímero de metacrilato de metila (MMA), metacrilato de glicidila (GMA) e acrilato de etila (EA), resultando no terpolímero MGE ou MMA-GMA como estabilizador da morfologia da fase dispersa de copolímeros como SAN e ABS em PBT. A partir de então o copolímero acrílico MGE passou a ser usado com frequência para compatibilização reativa de blendas PBT/ABS e PBT/SAN. Foram mostradas evidências que ocorre a reação *in situ* entre as extremidades de cadeia ou finais de grupos carboxila do PBT e os grupos funcionais epóxi pertencentes às unidades GMA do MGE durante o processo de mistura sob fusão de PBT e MGE, resultando num copolímero enxertado PBT- g- MGE.

Hale et al. [13] estudaram o efeito da composição do copolímero MMA-GMA, variando a quantidade de GMA no copolímero (de 1 a 20% em massa) e seu conteúdo na formação e na estabilização da morfologia em blendas PBT/SAN. Observou-se que acima de 5% de GMA no compatibilizante e menos de 5% de compatibilizante na blenda ocorria uma melhora significativa na dispersão da fase SAN na matriz PBT. Também foram apresentadas

evidências da reação entre os grupos epóxi do GMA com os grupos funcionais hidroxilas e carboxilas dos finais de cadeia do PBT, por meio dos resultados de análises por reometria de torque. Concluíram que as moléculas enxertadas se localizavam na interface entre os domínios de PBT e do ABS, reduzindo a tensão interfacial e proporcionando uma estabilização estérica, e em consequência reduzindo a taxa de coalescência dos domínios de ABS na matriz de PBT.

O compatibilizante reativo deve ser miscível na fase SAN do ABS e reagir na interface com os grupos carboxílicos e hidroxílicos, finais de cadeia do PBT. Além disso, a reação deve ser rápida o suficiente para permitir a compatibilização dentro dos tempos e das condições usadas no processamento. Assim como resultado, ocorre a formação de copolímeros graftizados PBT-g-GMA-MMA na interface, aumentando a espessura interfacial entre a matriz de PBT e os domínios de ABS, conforme pode ser observado na Figura 2.4.

Outra importante observação a respeito do compatibilizante MGE, é que para concentrações iguais a 10% de GMA, ocorre um refino na morfologia da blenda PBT/ABS/MGE 80/15/5. Comparando-se micrografias obtidas através de microscopia eletrônica de transmissão MET, de blendas PBT/ABS 70/30 e de blendas PBT/ABS/MGE 65/30/5, verificou-se que o compatibilizante MGE provocou maior refinamento no tamanho e distribuição dos domínios de ABS na matriz de PBT. A principal conclusão do estudo foi que o MGE é um bom compatibilizante reativo para blendas PBT/SAN e PBT/ABS, fazendo com que a morfologia se estabilize impedindo a coalescência da fase dispersa, quando a blenda no estado fundido é sujeita à elevadas temperaturas sob cisalhamento.

Na seqüência Hale et al. [14] investigaram a ordem de misturas entre os componentes das blendas PBT, ABS e o compatibilizante com o objetivo de se avaliar os efeitos das reações entre o grupo epóxi do compatibilizante com os resíduos ácidos de ABS obtidos por emulsão. Foi verificado que a seqüência de adição dos ingredientes da blenda ternária PBT/ABS/MGE, é muito importante para suas propriedades sob impacto.

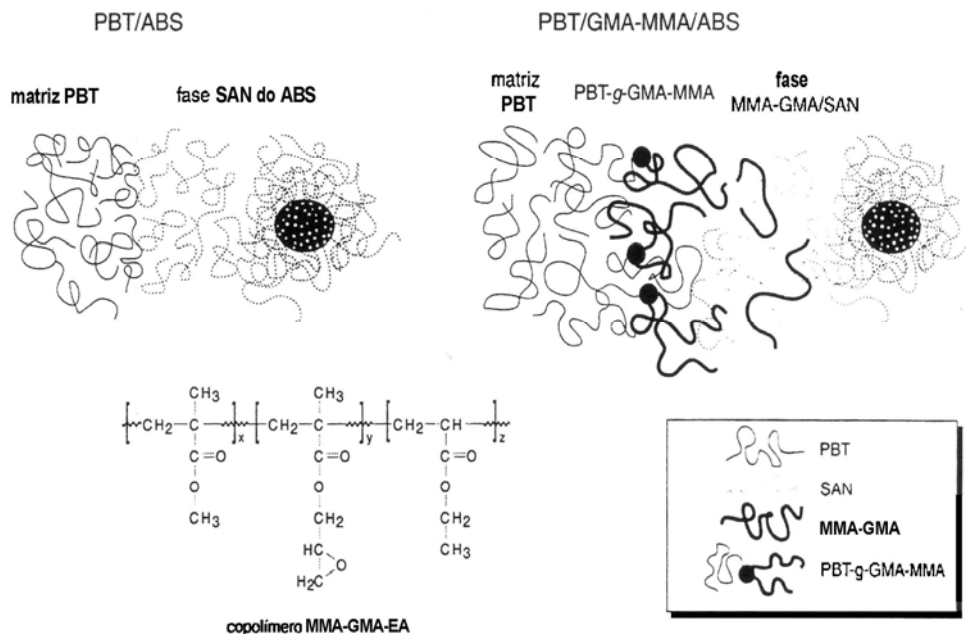


Figura 2.4 Estratégia de compatibilização por extrusão reativa para o sistema PBT/ABS, com ênfase para interface entre a matriz de PBT e o copolímero SAN do ABS, e a reação na interface entre o PBT e no grupo epóxi do compatibilizante MMA-GMA (PBT-g-GMA-MMA) nas blendas compatibilizadas [18].

Quando se utiliza um ABS obtido através da reação por emulsão, haverá provavelmente resíduos ácidos, causando ligações cruzadas que tornam as blendas incompatíveis. Para a temperatura de transição de alto para baixo impactado (TTFD), conhecida como temperatura de transição Frágil-Dúctil, de blendas preparadas em duas etapas, incorporou-se primeiramente o MGE ao ABS numa primeira passagem pela extrusora, e depois o PBT. Observou-se que com esta seqüência de adição, a TTFD diminui praticamente 50°C na blenda processada em uma única passagem, em relação àquela que foi feita em 2 passagens pela extrusora. Ou seja, dependendo da maneira que ocorrer o processamento da blenda PBT/ABS/MGE, haverá competição entre a enxertia e as reações que favorecem a possível formação de ligações cruzadas.

O método EWF foi aplicado por Hale et al. [15] para avaliar a tenacidade à fratura da blenda PBT/ABS compatibilizada e observou-se a variação da resistência ao impacto coma variação da espessura dos corpos de

prova, sendo esta diminuída com o aumento da espessura dos corpos de prova das amostras compatibilizadas.

Estudos da morfologia e das propriedades mecânicas das blendas PBT/ABS com e sem compatibilizante também foram estudadas por Hale et al. [16] com variação da viscosidade no estado fundido da matriz PBT. Observou-se que os melhores resultados foram obtidos para o PBT com maior viscosidade, no qual ocorreu uma melhor dispersão da morfologia do ABS e uma melhor resistência ao impacto em temperaturas baixas.

Também foi investigado por Hale et al. [17] diversos tipos de ABS, com composição e morfologia diferentes, na tenacificação do PBT em blendas PBT/ABS com e sem compatibilizante. Investigando a influência de cinco tipos de ABS com diferentes quantidades de borracha butadieno, observaram que aquele com maior teor de borracha era o mais eficiente para a tenacificação do PBT. Dentre os diversos tipos de ABS com maior teor de borracha, verificou-se que aquele com menor viscosidade era o mais efetivo na tenacificação do PBT, fornecendo valores superiores de resistência ao impacto à temperatura ambiente, e também menor temperatura de transição de alto para baixo impacto. Verificou-se que eram necessários pelo menos 30% de ABS com um mínimo de 36% de borracha na sua composição para alcançar uma melhora no desempenho.

O compatibilizante MMA-GMA (poli [(metacrilato de metila)-co-(metacrilato de glicidila)]) foi sintetizado nos laboratórios do DEMa/UFSCar, para ser usado na blenda PBT/ABS, tendo seu procedimento de síntese bem estabelecido por Mantovani [18], que realizou um estudo da compatibilização por extrusão reativa de blendas PBT/ABS obtendo bons resultados na tenacificação do polímero PBT, utilizando-se de dois tipos de ABS com alto teor de borracha e o MMA-GMA como compatibilizante.

Mantovani [18] também utilizou diferentes tipos de ABS para estudar a tenacificação de blendas PBT/ABS. Ambos os tipos de ABS possuíam concentrações de fase borrachosa similares, porém com diferentes quantidades de fase SAN enxertada com fase elastomérica, e diferentes quantidades de resíduos emulsificantes decorrentes da polimerização do ABS.

Vários resultados interessantes foram observados, a saber: a) as blendas PBT/ABS apresentaram alta resistência ao impacto à temperatura ambiente para ambos os tipos ABSs, sendo que os melhores resultados foram para o ABS com menor teor de resíduos de emulsificantes, que é característico dos ABS sintetizados por emulsão; b) a incorporação do compatibilizante MGE reduziu a temperatura de transição de alto para baixo impacto para ambos ABSs; c) a morfologia das blendas obtidas por MET, mostrou que MGE tem um papel efetivo na estabilização da morfologia das blendas para os dois ABSs, sendo que o melhor comportamento foi obtido com a menor temperatura de moldagem por injeção; d) os resíduos emulsificantes oriundos da síntese por emulsão dos ABSs interagem com a matriz de PBT e com o MGE, causando-lhes degradação e redução da massa molar.

Ito e outros [19] observaram a evolução morfológica das fases de blendas PBT/ABS, durante o processamento em extrusora rosca dupla e na moldagem por injeção. A blenda de PBT/ABS foi compatibilizada com 5% do copolímero MGE. O ABS utilizado tinha os percentuais de monômero de 23% de Acrilonitrila, 18% de Butadieno e 59% de Estireno. As amostras foram observadas através de MET e as micrografias revelaram que a fase dispersa do ABS começa a se dispersar e distribuir próximo a zona de alimentação das roscas, sendo que o refinamento morfológico vai ocorrendo ao longo da camisa de extrusão, acentuando-se bastante após a saída da matriz de extrusão. As principais conclusões relativas ao trabalho foram: a) a adição do copolímero MGE à blenda PBT/ABS permite obter uma microestrutura mais refinada; b) foi proposta uma função dispersão que se correlaciona bem com as morfologias de fase encontradas, e revela as tendências do desenvolvimento morfológico através do processo de extrusão, e após o processo de moldagem por injeção. O uso desta função dispersão indicou que amostras compatibilizadas e preparadas por extrusão mostram uma morfologia mais refinada.

O estudo do comportamento morfológico para as blendas PBT/ABS mostrou que as blendas são imiscíveis e suas morfologias são instáveis durante seu processamento se não forem compatibilizadas. A presença do

compatibilizante torna a microestrutura mais refinada com tamanhos de domínios de ABS menores e mais bem dispersos na matriz de PBT.

Em um dos trabalhos mais recentes sobre a tenacificação do PBT com ABS Zhang et. al. [20] utilizaram o copolímero de ABS funcionalizado com Metacrilato de Glicidila (GMA) (ABS-g-GMA) que foi preparado pelo processo de polimerização por emulsão e misturado com PBT em extrusora dupla rosca na proporção 70/30 em massa. Análise dinâmico-mecânica (DMA) constatou que o PBT é parcialmente miscível com ABS e ABS-g-GMA e análise de DSC mostraram que a introdução de GMA melhora a miscibilidade entre PBT e ABS. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou uma dispersão muito boa de partículas de ABS-g-GMA na matriz de PBT comparada com a blenda de PBT/ABS quando o conteúdo de GMA nas blendas de PBT/ABS-g-GMA era relativamente baixo (< 8% em peso no ABS-g-GMA) [20]

A alteração da morfologia da fase dispersa foi devido a reações interfaciais entre os finais de cadeias do PBT e o grupo epóxi do GMA, resultando na formação do copolímero PBT-co-ABS. Porém, uma morfologia de fase com domínios maiores e não esférica foi obtida quando a fase dispersa contem um teor alto de GMA (> 8%) devido às reações cruzadas entre os grupos funcionais do PBT e do GMA, sendo observadas tais reações em medidas reológicas por reometria de torque [20]

Testes mecânicos mostraram a presença de apenas uma pequena quantidade de GMA (1%) dentro da fase dispersa é suficiente para promover uma melhora pronunciada na resistência ao impacto e nas propriedades de tração nas blendas de PBT mistura. Resultados de MEV mostraram que deformação por cisalhamento da matriz PBT e cavitação das partículas de borracha são os principais mecanismos tenacificação na blenda PBT/ABS [20].

2.4 Compósitos Poliméricos

Compósito pode ser definido como um material multifásico heterogêneo, tanto na escala microscópica quanto na escala macroscópica, resultante de uma combinação racional, em que um dos componentes

descontínuos dá a principal resistência ao esforço (reforço) e o outro contínuo, o meio de transferência desse esforço (matriz) [7].

2.4.1 Interface em Compósitos Poliméricos

O desempenho de um material compósito é resultado do comportamento conjunto do elemento de reforço (fibroso ou particulado), da matriz e da interface carga reforçativa - matriz. A interface é uma região essencialmente bidimensional, como um contorno de superfície, onde ocorre o contato entre os componentes do compósito e existe algum tipo de descontinuidade, através da qual, parâmetros materiais se alteram tais como, estrutura morfológica, módulo elástico e resistência mecânica. Interfaces coerentes são aquelas nas quais os átomos existentes formam parte de ambas as redes morfológicas, ou seja, existe correspondência entre os tamanhos atômicos nos dois lados da interface [7]. A interface é a principal responsável pela transferência da solicitação mecânica da matriz para o reforço, entretanto, se não houver adesão entre as fases, pode atuar como região de formação de vazios e iniciação de falhas que comprometem o desempenho mecânico do compósito.

O nível de adesão entre as fases pode ser avaliado qualitativamente pela resistência à tração do compósito. Caso esta propriedade seja superior à do polímero puro, significa que a matriz transferiu tensão para a fase dispersa. Esta transferência de tensão ocorre através da interface, como resultado de deformação elástica longitudinal entre a carga e a matriz e do contato por fricção entre os componentes [21].

A interação entre os componentes na região interfacial depende na prática de dois fatores: do grau de contato das superfícies na interface (molhabilidade) e das forças coesivas nesta região (adesividade). Estes fatores são interdependentes, pois se não houver suficiente área de contato entre os componentes será difícil assegurar uma boa adesividade entre as fases. Com

estas considerações tem-se que os principais mecanismos de adesão entre os constituintes de um compósito, ilustrado na Figura 2.5, são basicamente os seguintes [22]:

- Adsorção e molhamento

O molhamento eficiente da carga pelo polímero remove o ar incluído e cobre todas as suas protuberâncias. Este mecanismo, que depende das tensões superficiais dos componentes, fica impossibilitado de ocorrer quando há camadas de água na superfície da carga, fato comum em cargas hidrofílicas. A adsorção e molhamento da carga pelo polímero também influem no estado conformacional das macromoléculas (alterando a T_g) e na cristalização do polímero, podendo atuar como nucleantes heterogêneos.

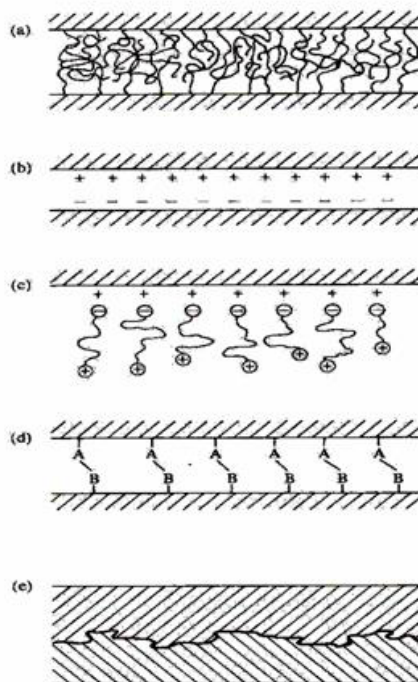


Figura 2.5 Principais mecanismos de adesão entre os constituintes de um compósito. a) Interdifusão b) e c) Atração eletrostática d) Ligação química primária e) Adesão mecânica [22].

- Interdifusão

É possível formar uma ligação entre duas superfícies poliméricas pela difusão de moléculas de uma fase para outra. Em compósitos isto pode ocorrer quando as cargas são pré-cobertas com um polímero antes de serem

incorporadas na matriz. A resistência da ligação depende do grau de emaranhamento molecular gerado.

- Atração eletrostática

Ocorre quando duas superfícies possuem cargas elétricas opostas, como no caso de interações ácido-base e ligações químicas iônicas. A resistência da ligação depende da densidade de cargas elétricas. Embora não seja um mecanismo decisivo, tem grande importância em alguns tipos de tratamentos superficiais da carga.

- Ligação química primária

É a forma mais eficiente de adesão em compósitos. Ocorre geralmente com a aplicação de agentes de acoplagem na superfície da carga, que servem de ponte entre o polímero e o reforço, como de sua dupla funcionalidade. A resistência da interface depende do número e do tipo de ligações químicas presentes.

- Adesão mecânica

É resultado do preenchimento pelo polímero dos entalhes da carga, que é na verdade rugosa, com cantos vivos, cavidades e outras irregularidades. A resistência desta ligação tende a ser baixa, a menos que haja um grande número de ângulos de reentrância na superfície da carga.

Um fator, mais acentuado em matriz semicristalinas, que favorece esta boa interação é o fenômeno de contração que a matriz polimérica sofre durante a sua solidificação. Esta contração proporciona um estado de pressão quase isostática da matriz sobre o reforço, aumentando a interação física intermolecular denominada de “ancoramento mecânico”.

2.4.2 Agentes Promotores de Adesão

A adsorção e a ligação química são as formas mais significativas de se obter reforço. Considerando a falta de afinidade inerente entre o polímero e carga, a modificação superficial da carga com agentes de acoplamento tem

grande importância no desenvolvimento do compósito. O agente de acoplamento promove a união química entre as fases ou altera a energia superficial da carga para permitir um molhamento eficiente.

A escolha dos agentes de acoplamento dependerá da estrutura química e composição da fibra a ser modificada e da matriz do compósito. Para fibras, que contém como elemento principal o silício, como por exemplo, fibras de vidro, os agentes de acoplamentos mais usados são os silanos.

Os agentes silanos apresentam uma fórmula geral $Y(CH_2)_n Si(OR)_3$, sendo OR é um grupo sílico-funcional (como $-OCH_3$ ou $-OC_2H_5$), enquanto que Y é um grupo organo-funcional (como $-CH=CH_2$, $-Cl$, $-NH_2$ ou $-N=C=O$). A figura 2.6 ilustra a produção da superfície da fibra de vidro funcionalizada, na qual o grupo sílico-funcional reage com as hidroxilas na superfície da fibra enquanto que o grupo organofuncional interage (ou forma ligações secundárias fortes) com o polímero, melhorando a adesão na interface. É essencial, portanto, que as cargas particuladas ou fibras possuam grupos hidroxilas na sua superfície.

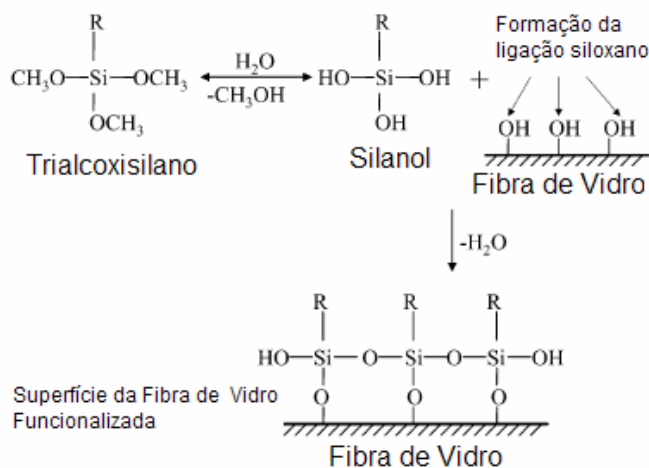


Figura 2.6 Esquema simplificado da reação alcóxissilano para produção da superfície da fibra de vidro funcionalizada [54].

Desta forma, a efetividade dos agentes de ligação depende da natureza e do tratamento prévio do substrato, do tipo de silano utilizado, da espessura da camada de silano formada e do processo pelo quais estes são aplicados [22].

2.4.3 Análise de superfícies das fibras de vidro com agentes de acoplagem por Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

Devido à relação desempenho/preço altamente atraente das fibras de vidro, estas correspondem a 95% dos reforços fibrosos utilizados na indústria de compósitos. O esquema do processo básico de produção de fibra de vidro é mostrado na figura 2.7.

No intervalo de tempo na ordem de milisegundos as fibras são formadas e resfriadas, durante este processo são recobertas com um “*sizing*” por meio de um rolo aplicador que deposita uma camada de uma mistura aquosa de agentes de acoplagem, lubrificantes, polímero emulsificados, etc.[23].

Considerando as condições extremas de produção das fibras e aplicação do *sizing*, não é surpreendente encontrar que a distribuição da camada aplicada representa 0,2–2% do peso de fibra e é freqüentemente não uniforme nas três dimensões como sugerido na figura 2.8.

O conhecimento do tratamento superficial da fibra de vidro é de suma importância para o entendimento dos mecanismos de reforço nos compósitos poliméricos, conforme apresentado na seção seguinte, portanto, buscou-se caracterizar a superfície das fibras de vidro utilizadas neste trabalho e para tanto foi utilizada a técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS).

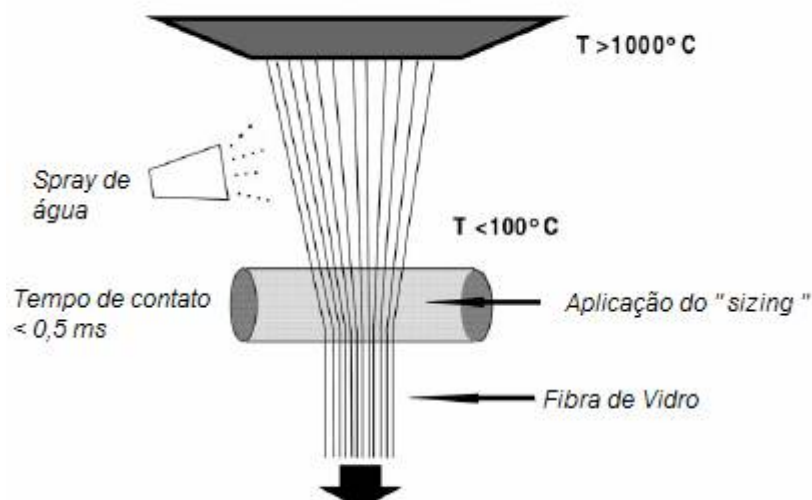


Figura 2.7 Diagrama esquemático da produção da fibra de vidro [23].

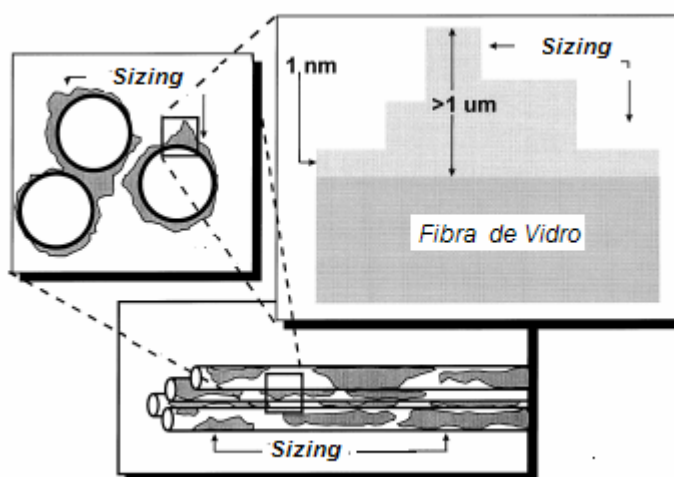


Figura 2.8 Diagrama esquemático do modelo da camada de sizing [23].

O princípio de XPS é simples: raios X com energia $h\lambda$ incidem sobre a amostra excitando elétrons, que escapam com uma energia cinética, EC, dada pela relação de Einstein, $EC = h\lambda - EL$, onde EL é a energia de ligação do elétron emitido em relação ao nível do vácuo. Como a energia dos raios X é bem definida, os fotoelétrons ejetados têm uma distribuição de energia cinética constituída por picos discretos. Os caminhos livres médios destes fotoelétrons nos sólidos são de apenas 0,5 a 3,0 nm, ou seja, apenas a superfície do material está sendo analisada [24].

A identificação dos elementos presentes na superfície é feita diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos fotoelétricos. Podem ser detectados todos os elementos, exceto hidrogênio e hélio. A intensidade dos picos fornece informação quantitativa sobre a composição da superfície, enquanto que a posição exata de cada pico indica o estado químico do átomo emissor. São estes dois motivos que lhe granjearam a designação ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) [24].

Nos trabalhos de Thomason et al [23]. e Jones et al. [25] é apresentada a técnica de XPS como uma ferramenta para rápida caracterização do *sizing* de fibras de vidro. Por meio do desenvolvimento de um protocolo apropriado para relacionar as concentrações atômicas medidas, a análise de XPS se mostrou eficiente para fornecer informações sobre a natureza química da camada de *sizing* presentes nas fibras de vidro [23].

2.4.4 Mecanismo de Transferência de Tensão em Compósitos com Fibras Curtas

Em compósitos, o carregamento não é aplicado diretamente às fibras e sim à matriz polimérica que transfere a carga para as fibras através de suas extremidades e/ou através da superfície cilíndrica próxima às extremidades. Quando o comprimento da fibra é muito maior que o necessário para ocorrência de transferência de tensão, os efeitos da extremidade podem ser desprezados e a fibra pode ser considerada contínua.

No caso de compósitos com fibras curtas, os efeitos da extremidade não podem ser desprezados e as propriedades do compósito são dependentes do comprimento das fibras. Portanto, para um bom entendimento das propriedades dos compósitos com fibras curtas é necessário entender o mecanismo de transferência de tensão da matriz para o reforço (fibras curtas).

Considerando o caso no qual temos um compósito de fibras curtas com alto módulo elástico e uma matriz com baixo módulo. Assumindo perfeita

adesão entre fibra e matriz; matriz e fibra com o mesmo coeficiente de Poisson e mesma orientação para todas as fibras, quando se carrega o compósito longitudinalmente, isto é, segundo a direção das fibras, localmente, fibra e matriz vão apresentar deslocamentos axiais diferentes devido à diferença dos módulos elásticos, conforme ilustra a Figura 2.9.

Deslocamentos axiais diferentes na fibra e na matriz significam que deformações cisalhantes estão sendo produzidas na matriz, em planos paralelos ao eixo da fibra e segundo a direção de seu eixo.

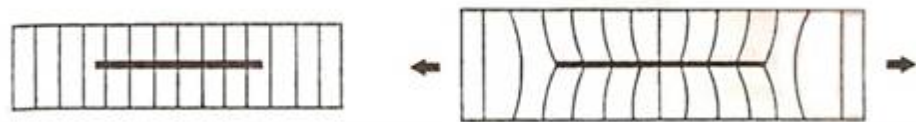


Figura 2.9 Fibra de alto módulo incorporada em uma matriz de baixo módulo. (a) Antes da deformação; (b) Deformada.

2.4.4.1 Análise Aproximada da Transferência de Tensão [26]

A distribuição de tensão ao longo do comprimento da fibra entendida de uma maneira simples se considerarmos o equilíbrio em um elemento de comprimento infinitesimal, dz , conforme ilustrado na Figura 2.10 e representado na Equação 2.1, onde σ_f é a tensão da fibra na direção axial (direção do carregamento), τ é a tensão de cisalhamento na interface cilíndrica fibra-matriz e r é o raio da fibra.

$$(\pi r^2)\sigma_f + (2\pi r dz)\tau = (\pi r^2)(\sigma_f + d\sigma_f) \text{ ou } \frac{d\sigma_f}{dz} = \frac{2\tau}{r} \quad (2.1)$$

A Equação 2.1 indica que para uma fibra de raio uniforme, a taxa de aumento de tensão na fibra é proporcional à tensão de cisalhamento na interface e pode ser integrada para se obter a tensão da fibra em uma secção transversal a uma distancia z da extremidade da fibra, conforme Equação 2.2, abaixo.

$$\sigma_f = \sigma_{f_0} + \frac{2}{r} \int_0^z \tau dz \quad (2.2)$$

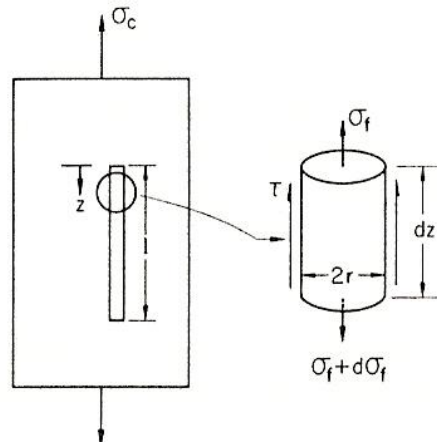


Figura 2.10 Equilíbrio um elemento de comprimento infinitesimal da fibra, alinhada paralelamente ao carregamento.

O termo σ_{f_0} que representa a tensão na extremidade da fibra, pode ser desprezado, devido ao escoamento da matriz adjacente a extremidade ou ao descolamento da fibra, ambos devido a grande concentração de tensão nas extremidades da fibra. Dessa forma podemos reescrever a Equação 2.2, obtendo-se a Equação 2.3, a seguir.

$$\sigma_f = \frac{2}{r} \int_0^z \tau dz \quad (2.3)$$

O lado direito da Equação 2.3 pode ser avaliado se a variação da tensão de cisalhamento ao longo do comprimento da fibra é conhecida. Entretanto, para se obter soluções analíticas são assumidas algumas condições, tais como:

A tensão de cisalhamento na interface no meio do comprimento da fibra e a tensão normal nas extremidades da fibra são nulas.

O material da matriz em torno das fibras é um sólido rígido e perfeitamente plástico, sendo assim a tensão de cisalhamento na interface é constante ao longo do comprimento da fibra e igual à tensão de escoamento da matriz, τ_y e dessa forma temos, pela Equação 2.4:

$$\sigma_f = \frac{2\tau_y z}{r} \quad (2.4)$$

Para fibras curtas, a máxima tensão na fibra ocorre no meio, isto é, $z=l/2$. Portanto, temos, de acordo com a Equação:

$$(\sigma_f)_{\max} = \frac{\tau_y l}{r} \quad (2.5)$$

Um comprimento crítico da fibra, l_c , independente da tensão aplicada pode ser definido como o mínimo comprimento da fibra no qual a máxima tensão permissível na fibra (resistência máxima da fibra), σ_{fu} , pode ser atingida, conforme Equação 2.6.

$$\frac{l_c}{d} = \frac{\sigma_{fu}}{2\tau_y} \quad (2.6.)$$

2.5 Mecanismos de tenacificação de compósitos termoplásticos

Quando um sólido é submetido a qualquer tipo de carregamento, estático ou dinâmico, ele pode absorver energia por dois mecanismos básicos: (1) Deformação do material e (2) criação de novas superfícies. A deformação do material ocorre primeiramente. Se o carregamento fornece uma quantidade suficiente de energia, uma trinca inicia e propagada, criando novas superfícies. A deformação do material continua na frente da ponta da trinca, durante a sua propagação. Dessa forma, a capacidade de absorção de energia ou tenacidade do material compósito pode ser aumentada pelo incremento de sua capacidade de deformação plástica ou pelo aumento da criação de novas superfícies durante a fratura [26].

Os principais mecanismos de tenacificação presentes nos compósitos envolvem tanto os mecanismos de deformação da matriz (*Crazing*, *Cavitation*, *Shear yielding*) quanto os eventos relacionados à fratura das fibras (*Pull-*

Out, "Bridging" Debonding) [5], conforme ilustrado na figura 1.1, no capítulo introdutório deste texto.

Nesta seção serão descritos os principais mecanismos relacionados às fibras (*Pull-Out, Debonding*), sendo que os mecanismos referentes à matriz já foram descritos nas seções anteriores.

Durante o processo de fratura, as fibras podem se separar da matriz por meio de trincas paralelas a elas ("*debonding cracks*"). Neste processo, ligações químicas primárias ou secundárias entre as fibras e a matriz são quebradas. Este tipo de fissuramento ocorre quando as fibras são resistentes e a interface fibra-matriz é fraca. Uma trinca de descolamento pode propagar-se na interface ou na região adjacente da matriz dependendo de suas resistências relativas. Em qualquer um dos casos, uma nova superfície é criada e, portanto, se ocorrer um extensivo *Debonding*, ocorrerá um significativo aumento na tenacidade à fratura [26].

Pull-Out ocorre quando fibras frágeis ou descontínuas estão envolvidas por uma matriz tenaz. As fibras rompem em sua seção mais fraca, que não necessariamente coincide com o plano de fratura do compósito. A concentração de tensão na matriz produzida pela quebra das fibras é aliviada pelo escoamento da matriz, prevenindo assim a fratura da matriz, o que pode ocasionar a fratura de fibras em diferentes pontos. Em todo caso, a fratura é procedida pela quebra das fibras que são arrancadas da matriz.

Debonding ocorre quando a trinca na matriz é incapaz de propagar através da fibra, enquanto que *Pull-Out* é resultado da incapacidade de uma trinca iniciada pela quebra da fibra se propagar em uma matriz tenaz. *Pull-Out* é geralmente acompanhado por uma extensiva deformação plástica da matriz, a qual é inexistente em *Debonding*.

Portanto, estes dois mecanismos parecem ser fenômenos similares devido ao fato de ambos ocorrerem na interface fibra-matriz, mas são causados por condições mutuamente exclusivas [26].

2.6 Compostagem de Termoplásticos Reforçados

O desenvolvimento de materiais compósitos está intimamente relacionado com o seu método de fabricação (compostagem) e a maneira com que os diferentes componentes são combinados, que depende dos métodos e dos processos de fabricação e conformação.

A otimização da compostagem pela variação dos parâmetros de processo, pode assegurar as propriedades mecânica do compósito, uma vez que é na etapa de compostagem que são obtidas as principais características que determinam uniformidade do material, no caso de compósitos com fibras curtas, a dispersão e a distribuição das fibras, assim como a manutenção do seu comprimento acima do l_c (comprimento crítico).

O uso de extrusoras dupla rosca (*twin-screw*) modulares permitem um bom controle e uma grande variação dos parâmetros de processo durante a compostagem, sendo que nestas extrusoras, duas roscas giram lado a lado dentro de um barril de furo interno na forma de um “oito deitado” e, normalmente, as roscas estão intercaladas (isto é, a hélice ou filete de uma está dentro do canal da outra). As roscas podem ambas girar no mesmo sentido (corrotacional) ou no sentido oposto (contra-rotacional). Com a intercalação das roscas, o movimento relativo do filete de uma rosca no canal da outra, funciona como uma pá que empurra o material de forma positiva para frente, alternando de uma rosca para outra e de um canal para outro [27].

A ação de mistura na extrusora de dupla-rosca é mais intensa que na extrusora simples, visto que na região de intercalação (junção) das roscas, boa parte do fluxo do fundido polimérico é dividida e transferida de um canal da rosca para o canal da outra rosca. Esta ação de mistura é mais eficiente no caso das roscas corrotacionais que nas contra-rotacionais, devido à maior alternância de fluxo de uma rosca para outra. Também uma quantia maior do polímero é exposta às paredes aquecidas do barril em função do fundido polimérico contornar todo o canal da rosca de um lado para depois alternar da mesma forma no canal da rosca adjacente a um passo adiante, fornecendo assim maior aquecimento térmico que no caso da extrusora simples.

As características de uma extrusora dupla rosca (TSE) podem ser mais bem entendidas por meio de uma análise comparativa das diferenças principais entre estas e as extrusoras de rosca simples (única) (SSE). Uma diferença importante é o tipo de transporte que ocorre em cada um dos tipos de extrusora.

O transporte de um polímero na extrusora de rosca simples é do tipo fluxo induzido por arraste, ou seja, arraste sob fricção de sólidos na zona de alimentação da rosca e arraste viscoso na zona de dosagem do polímero fundido na rosca. Por outro lado, o transporte na extrusora de rosca dupla com filetes penetrantes é um tipo de transporte com deslocamento positivo. A eficiência deste transporte positivo depende somente de quão bem o filete de uma rosca fecha o canal da outra rosca.

Outra diferença principal entre SSE e TSE é o perfil de velocidades nas respectivas máquinas. O perfil de velocidades na SSE é mais simples, ou seja, o polímero fundido faz um movimento em zig-zag dentro do canal da zona de dosagem, em direção à saída da rosca. Os padrões de fluxo mais complexos que ocorrem em TSE apresentam uma série de vantagens, tais como, boa qualidade de mistura, boa transferência de calor, maior capacidade de fusão, boa capacidade de devolatilização e bom controle de temperatura do material dentro da extrusora [27].

As extrusoras dupla rosca podem ainda ser uniformes ou modulares, sendo que nas com geometrias modulares utiliza-se além dos elementos que trabalham no sentido de empurrar o material (*right handed*), também elementos que freiam o fluxo (*left handed*) e também elementos especiais que controlam a fusão e a mistura (malaxadores ou "*kneading Blocks*"), ilustrados nas laterais da Figura 2.11[27].



Figura 2.11 Elementos de uma extrusora dupla-rosca modular

A Figura 2.12 mostra o esquema de uma extrusora dupla-rosca (TSE), modular, onde podem ser observados os diferentes elementos que podem constituir a rosca, além das entradas superiores e laterais ao longo do barril, para a adição das fibras e a Figura 2.13 mostra um exemplo das características dos elementos de roscas “*Kneading Blocks*” em função de uma melhor mistura, cisalhamento ou transporte do fundido.

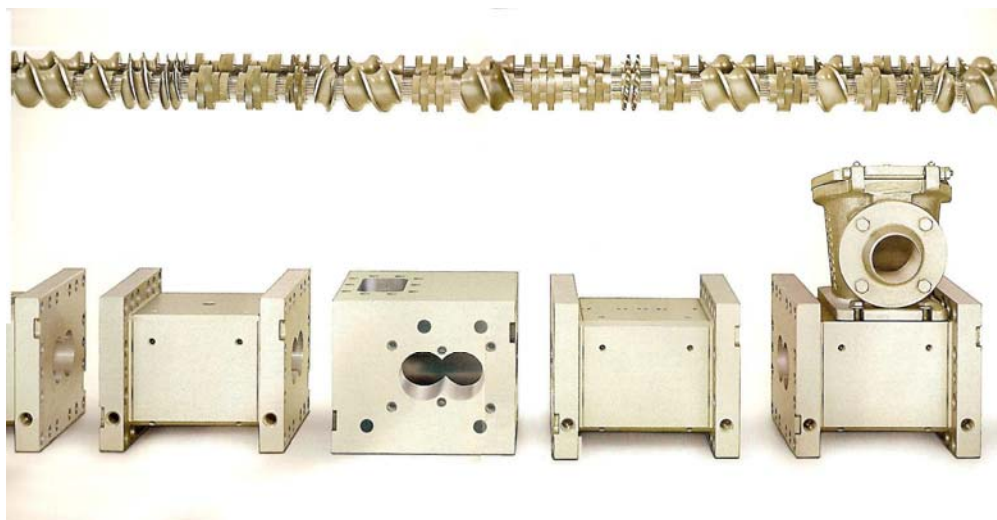


Figura 2.12 Esquema de uma extrusora dupla-rosca modular.

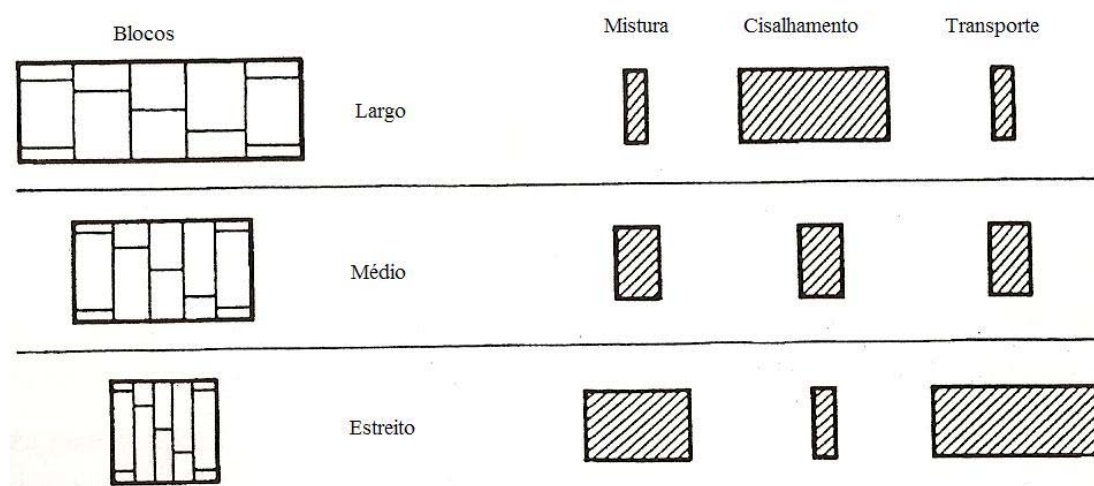


Figura 2.13 Características dos elementos de roscas “*Kneading Blocks*” em função de uma melhor mistura, cisalhamento ou transporte do fundido [28].

2.7 Mecânica da Fratura

A avaliação da tenacidade de blendas poliméricas e/ou plásticos tenacificados através de análise do comportamento mecânico à baixa e elevada taxa de deformação, e sua correlação com os aspectos morfológicos, através de microscopia eletrônica, é de suma importância para caracterizar estes sistemas.

A avaliação da tenacidade através de métodos convencionais, como resistência ao impacto Izod/Charpy, queda de dardo, medida de deformação na ruptura em ensaios quase estáticos, e outros, não é suficiente para caracterizar o comportamento mecânico de sistemas tenacificados. Desta forma, para se caracterizar o comportamento mecânico destes materiais torna-se necessário a utilização de técnicas aplicadas em mecânica de fratura. A mecânica de fratura estuda como uma falha se propaga num material sob tensão.

A primeira técnica de mecânica de fratura aplicada em polímeros foi a determinação dos parâmetros K_c , *fator de intensidade de tensão crítico* ou também conhecido como “*tenacidade à fratura*”, e G_c , *taxa de liberação de energia elástica crítica* ou simplesmente “*tenacidade*”. Baseados na mecânica de fratura elástica linear (LEFM), desenvolvida por Griffith para aplicação em materiais frágeis, estes parâmetros não são capazes de caracterizar os materiais que apresentam comportamento dúctil, tais como determinados metais e os plásticos tenacificados. Estes materiais não satisfazem as hipóteses consideradas na LEFM.

Assim foi desenvolvido o método da *integral-J* em mecânica de fratura não-linear (NLFM), inicialmente aplicada a metais, e depois estendida aos plásticos dúcteis. Este método, por sua vez, envolve medidas muito trabalhosas de deslocamento da trinca e, o parâmetro de fratura J_c , *taxa de liberação de energia elástica crítica*, é afetado pelas altas taxas deformacionais, como as apresentadas nos ensaios sob impacto, dificultando bastante a obtenção deste parâmetro através deste tipo de ensaio.

Frente às dificuldades apresentadas pelo método da *integral-J*, apresenta-se como melhor alternativa o método do trabalho essencial de

fratura (EWF) [29], que pode ser aplicado tanto para LEFM como NLFM e, em trabalhos recentes, vem mostrando a sua crescente aplicação em ensaios de tração uniaxial e flexão em três pontos a várias taxas de deformação e sua independência quanto à geometria dos corpos de prova.

2.7.1 Mecânica da Fratura Elástica Linear (LEFM)

Quando uma força é aplicada a um material frágil observa-se um trabalho realizado sobre o mesmo visto que a força aplicada provoca um deslocamento entre átomos e/ou moléculas, representando a deformação do material. Este trabalho é convertido em energia elástica (recuperável) absorvida pelo material e em energia superficial absorvida na criação de novas superfícies neste material, por exemplo, durante o crescimento de trincas. O material sofrerá o processo de fratura se a diferença de energia entre o trabalho realizado (W) e a energia elástica absorvida (U) superar a energia absorvida na criação de novas superfícies (γA) neste material. Em termos matemáticos esta relação pode ser representada pela expressão a seguir:

$$(W - U) = \gamma A \quad (2.7)$$

onde γ é a energia superficial do material por unidade de área e A é a área da nova superfície criada. Considerando que o processo de fratura do material é originado durante o crescimento de uma trinca (falha) com um certo comprimento a , o balanço de energia mostrado na equação (2.7) também variará com o tamanho da trinca. Esta variação pode ser representada pela expressão a seguir (a desigualdade mostra a existência de um valor limite de taxa de energia necessária para a propagação da trinca):

$$\frac{\partial(W - U)}{\partial a} \geq \gamma \frac{\partial A}{\partial a} \quad (2.8)$$

A representação física destas expressões pode ser realizada considerando uma placa de material frágil com uma certa espessura B e com

uma trinca de comprimento a em crescimento. Neste caso a área superficial durante o surgimento da trinca pode ser escrita como:

$$A = 2Ba \quad (2.9)$$

A variação da área superficial A com o crescimento da trinca de comprimento a pode ser representada por:

$$\partial A = 2B\partial a \quad (2.10)$$

ou melhor:

$$\frac{\partial A}{\partial a} = 2B \quad (2.11)$$

Substituindo a equação (2.11) na equação (2.8) tem-se:

$$\frac{\partial(W - U)}{\partial a} \geq 2B\gamma \quad (2.12)$$

Rearranjando esta expressão obtém-se uma correlação que estabelece a ocorrência ou não do crescimento da trinca em relação a um parâmetro, γ , que representa uma característica do material, assim,

$$\left(\frac{1}{B}\right) \frac{\partial(W - U)}{\partial a} \geq 2\gamma \quad (2.13)$$

No contexto de mecânica de fratura o termo 2γ é geralmente substituído por G_c de tal forma que a condição para que ocorra fratura passa a ser escrita como:

$$\left(\frac{1}{B}\right) \frac{\partial(W - U)}{\partial a} \geq G_c \quad (2.14)$$

onde G_c é uma propriedade do material conhecida como “*taxa de liberação de energia elástica crítica*”, ou mais simplesmente, “*tenacidade*”. Este parâmetro representa efetivamente a energia necessária para aumentar o comprimento da trinca por uma unidade de comprimento num pedaço do material de largura unitária. Sua unidade é J/m^2 . Isto pode ser melhor entendido pela *hipótese de Griffith*, comumente usado como um critério de fratura, em que propõe: “para que um trinca aumente em tamanho, a taxa de queda da energia elástica armazenada deve ser maior ou igual a taxa na qual a energia superficial é criada durante o crescimento da trinca.

Existem diferentes maneiras de se caracterizar a tenacidade do material através de G_c . Uma delas é através da expressão

$$G_c = \frac{\sigma^2 \pi a}{E} \quad (2.15)$$



Figura 2.14 Trinca planar central em uma placa larga sujeita a uma tensão uniaxial.

A Figura 2.14 ilustra uma trinca planar central em uma placa larga sujeita a uma tensão uniaxial σ , necessária para provocar o crescimento da trinca com comprimento $2a$. G_c está relacionado com uma propriedade essencial do material que é sua rigidez representada por E . na equação (2.15), que é adequada para determinar o valor de G_c em um estado de tensões biaxial, ou seja, num plano. Quando a espessura é suficientemente grande para transformar o estado de tensão em triaxial, esta expressão transforma-se em:

$$G_c = \frac{\sigma^2 \pi a}{E} (1 - \nu^2) \quad (2.16)$$

onde ν é o coeficiente ou razão de Poisson do material, ou seja mais uma propriedade do material.

Os aspectos de tenacidade de um material também estão relacionados com outro parâmetro conhecido como “*fator de intensidade de tensão*”, K . Este parâmetro caracteriza a distribuição de tensões elásticas nas proximidades da extremidade da trinca. O estado de tensões em torno da extremidade da trinca

é responsável pela possibilidade de que a tensão principal atinja um certo valor para iniciar o crescimento da trinca. O fator K pode ser obtido através da seguinte expressão:

$$K = \sigma(\pi a)^{1/2} \quad (2.17)$$

Assim, se a aplicação da tensão σ exceder um certo valor crítico, σ_c , para um comprimento de trinca pré-estabelecido de 2^a o material entrará em falha catastrófica. Portanto, existe um valor crítico de K referido como K_c , “*fator de intensidade de tensão crítica*”, e muitas vezes conhecido como “*tenacidade à fratura*”.

Comparando as equações (2.15), (2.16) e (2.17) é possível relacionar K_c com G_c através da seguinte expressão:

$$(EG_c)^{1/2} = K_c \quad \text{para estado biaxial de tensões (plane stress)} \quad (2.18)$$

ou ainda

$$\left[\frac{(EG_c)}{(1-\nu^2)} \right]^{1/2} = K_c \quad \text{para estado triaxial de tensões (plane strain)} \quad (2.19)$$

Além de G_c e de K_c existe um outro parâmetro importante para caracterizar os aspectos de tenacidade de um material, principalmente, polimérico, ou seja, a sensibilidade do material à agudez da extremidade da trinca. Geralmente para se medir os parâmetros G_c e K_c é necessário criar artificialmente a trinca com o comprimento pré-estabelecido e este procedimento é realizado através de usinagem padronizada do corpo de prova.

Assim, a agudez da extremidade da trinca dependerá da ferramenta e do processo de corte. Determinados polímeros são mais sensíveis do que outros em relação à agudez da ponta da trinca ou do entalhe. Por exemplo, policarbonato, poliamidas e PVC passam de comportamento dúctil para frágil, sob impacto, dependendo da agudez do ângulo na extremidade da trinca. A principal razão para este comportamento anômalo é a sensibilidade à concentração de tensão em torno da ponta do entalhe. Em materiais com comportamento dúctil existe uma região em torno da ponta da trinca delimitada por um raio r_p que determina até onde o material possui uma zona de

deformação plástica, ou seja, até onde sofre escoamento. Este raio pode ser determinado através da seguinte expressão:

$$r_p = \left(\frac{1}{2\pi} \right) \left(\frac{K}{\sigma_y} \right)^2 \quad (2.20)$$

onde σ_y é a tensão de escoamento do material e K o fator intensidade de tensão. Assim, quanto maior for o valor de r_p maior será a resistência do material ao crescimento da trinca, ou seja, maior será a tenacidade do material.

O material sofrerá fratura somente se o valor de K superar o seu valor crítico K_c . Desta forma a expressão $(K_c/\sigma_y)^2$ pode ser utilizada para representar a tenacidade de polímeros dúcteis. Este parâmetro é conhecido como “*fator de ductilidade*”. A Tabela 2-1 mostra os valores de G_c , K_c e $(K_c/\sigma_y)^2$ para vários polímeros. Deve ser ressaltado que estes parâmetros são obtidos através de ensaios realizados sob baixas taxas de deformação (tração uniaxial ou flexão em três pontos).

Tabela 2-1 – Parâmetros de tenacidade sob fratura para vários polímeros [30].

MATERIAL	G_c (Kj/m²)	K_c (MN/m^{3/2})	$(K_c/\sigma_y)^2$ (mm)
ABS	5	2-4	17
Poliestireno	0,3-0,8	0,7-1,1	0,4
LDPE	6,5	1	16
HDPE	3,5-6,5	0,5-5	5-100
PP copolímero	8	3-4,5	22-40
PVC	1,3-1,4	1-4	1,1-18
Poliamida 6,6	0,25-4	3	3,6
Polycarbonato	0,4-5	1-2,6	0,4-2,7

2.7.2 Mecânica da Fratura Não Linear (NLFM)

Sabendo que os plásticos tenacificados e as blendas poliméricas dificilmente satisfazem as condições da LEFM foi necessário desenvolver uma forma de avaliar a mecânica sob fratura de polímeros dúcteis que apresentam um comportamento não-linear.

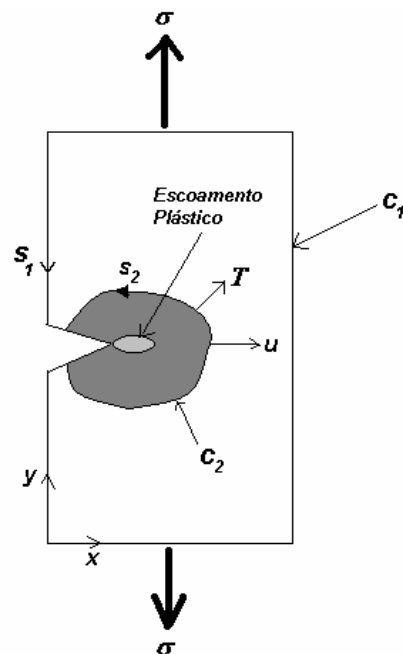


Figura 2.15 Transferência de energia deformacional na região em torno da extremidade da trinca.

Desta necessidade surgiu a *J-integral* que é uma integral de contorno, independente do caminho, que descreve as tensões, deformações e deslocamentos, de qualquer caminho de uma trinca isolada com deformação elástica linear ou não-linear, que precedem o crescimento da trinca. Rice [31] foi o primeiro aplicar a *J-integral* nos materiais elasto-plásticos e desenvolveu os conceitos como um meio de analisar os problemas de fratura. Para uma trinca bidimensional, a *J-integral* é dada por:

$$J = \int_C \left(w dy - T \frac{\partial u}{\partial x} ds \right) \quad (2.21)$$

onde (x, y) são as coordenadas retangulares normais a frente da trinca, y é perpendicular a superfície de fratura (Figura 2.15), ds é o incremento do

comprimento do arco ao longo de um contorno C , e w é a densidade de energia

deformacional $\left(= \int_0^{\varepsilon_{ij}} \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} \right)$.

Para tornar o conceito de *J-integral* útil e relevante para caracterização de fratura em laboratórios, é necessário buscar uma interpretação energética da integral de contorno. Matematicamente, J pode ser considerada como uma taxa de liberação de energia elástica não-linear equivalente a G no caso elástico linear [30]. Isto é, J é relacionado à taxa de liberação de energia potencial associada com o movimento ou deslocamento da trinca em um material elástico linear e/ou não-linear.

Para fratura elástica linear, $J_c = G_c$. Para fratura elasto-plástica, Sumpter e Turner [32] propuseram que J pode ser separado em uma parte elástica, J_e , e em uma parte plástica, J_p , da seguinte forma:

$$J = J_e + J_p = \frac{\eta_e U_e}{(W-a)B} + \frac{\eta_p U_p}{(W-a)B} \quad (2.22)$$

onde Eu e U_p são as componentes de energia elástica e plástica da energia total; η_e e η_p são os correspondentes fatores de correção de geometria, respectivamente. Além disso, descobriu-se [30, 32] que $\eta_e \approx \eta_p \approx 2$ para geometria SENB (corpo de prova para flexão em três pontos com entalhe simples) para pré-trinca profunda ($a/W \geq 0,5$), conforme ilustrado na figura 2.16.

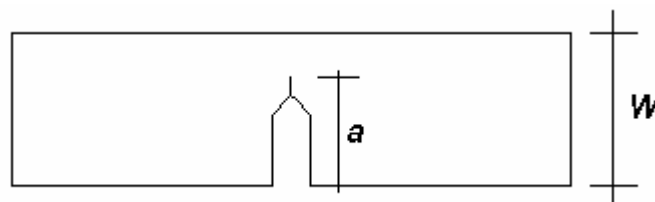


Figura 2.16 Esquema de um corpo de prova SENB mostrando as dimensões da relação a/W .

Portanto,

$$J = \frac{2U}{Bb} \quad (2.23)$$

onde U é a área total sob a curva carga-deslocamento e $b = (B - a)$.

A equação (2.23) simplificou grandemente a análise teórica necessária para determinar o valor crítico de J , J_c , no início do crescimento da trinca. A importância da equação (2.23) é refletida no seu uso generalizado na caracterização de tenacidade à fratura de muitos materiais dúcteis baseado na norma ASTM E813 [33]. Para uma geometria CT (Tensão compacto), a expressão deve ser multiplicada por um fator de correção geométrica, $f(a/W)$, o qual depende da razão trinca/espessura (a/W):

$$J = \frac{2U}{Bb} f\left(\frac{a}{W}\right) \quad (2.24)$$

onde f e α são definidos por:

$$f\left(\frac{a}{W}\right) = (1 + \alpha) / (1 + \alpha^2) \quad (2.25)$$

$$\alpha = 2\sqrt{(a/b)^2 + a/b + 1/2} - 2(a/b + 1/2) \quad (2.26)$$

O método da *J-integral* envolve medidas tediosas do crescimento de trinca e raramente é possível sua aplicação em ensaios de impacto, impossibilitando a caracterização do comportamento sob fratura a altíssimas taxas deformacionais.

Apesar da existência de uma norma ASTM para determinação da “tenacidade à fratura”, J_c , em 1981 (ASTM E 813-81) [33], a primeira norma destinada especificamente a materiais plásticos surgiu somente em 1996 (ASTM D 6068-96) [34]. Esta norma apresenta um procedimento para a determinação de curvas J-R, mas não existe ainda um procedimento específico para a determinação da tenacidade à fratura, J_c , para materiais plásticos.

2.8 Conceito e Aplicação do Método *EFW* (*Trabalho Essencial de Fratura*)

Wu e Mai [35] apresentaram a teoria do método *EFW* onde é proposto conforme Figura 2.17, que quando um sólido dúctil fraturado, como uma blenda de polímero tenacificado, está sendo solicitado, o processo de fratura e a

deformação plástica ocorrem em duas regiões distintas, denominadas, zona de processo de fratura (FPZ) e zona plástica externa à FPZ.

Durante a propagação da trinca, o trabalho de fratura dissipado na zona plástica não é diretamente associado com o processo de fratura. Somente aquele trabalho absorvido dentro da zona de processo de fratura é uma constante do material. Portanto, o trabalho de fratura total, W_f , deve ser separado em duas partes, isto é, trabalho essencial de fratura (W_e) e trabalho não-essencial de fratura (W_p). O trabalho essencial de fratura é a energia dissipada na zona de processo de fratura, enquanto que o trabalho não-essencial de fratura é a energia dissipada na zona plástica. O trabalho de fratura total é, portanto, dado por:

$$W_f = W_e + W_p \quad (2.27)$$

Fisicamente, W_e é o trabalho necessário para criar duas novas superfícies e é consumido no processo de fratura envolvido. Em fratura frágil de polímeros vítreos, W_e é usado para esticar e, em seguida, quebrar as fibrilas da fissura na zona de fissura na extremidade da trinca, como mostrado na Figura 2.18a. Em fratura dúctil de polímeros, W_e é consumido para formar, e subsequente, quebrar a zona empescoçada à frente da extremidade da trinca, Figura 2.18b.

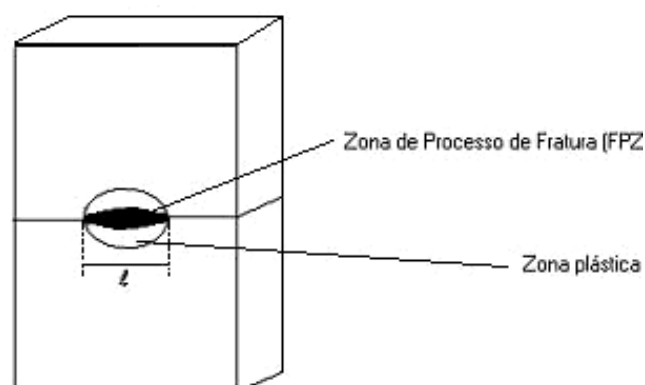


Figura 2.17 Esquema de amostras de fratura dúctil apresentando a zona de processo de fratura (FPZ) e a zona plástica.

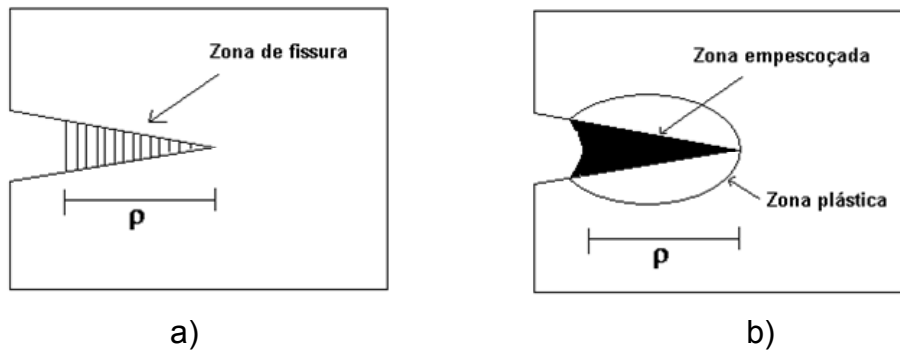


Figura 2.18 Esquema da zona de processo (a) em polímero vítreo (b) em polímero dúctil.

Teoricamente, o trabalho essencial específico de fratura modo I, como mostrado na Figura 2.17, pode ser definido como [36-37]:

$$w_e = d \int_0^{\bar{\varepsilon}_n} \bar{\sigma} d\bar{\varepsilon} + \int_{\varepsilon_n d}^{\delta_{IC}} \sigma(\Delta_1) d\Delta_1 \quad 2.28$$

onde:

d é a largura da zona de processo de fratura e é da ordem da espessura do corpo de prova

$\bar{\sigma}$ e $\bar{\varepsilon}$ são tensão e deformação verdadeiras

$\bar{\varepsilon}_n$ e ε_n são deformações do empescoçamento verdadeira e de engenharia

σ e Δ_1 são a tensão e o deslocamento da abertura da extremidade da trinca dentro da zona de processo de fratura

δ_{IC} é o valor de modo I crítico de Δ_1 .

O primeiro componente da Equação 2.29 refere-se ao trabalho plástico de empescoçamento e o segundo componente refere-se ao trabalho de fratura do pescoço, conforme ilustrado na Figura 2.19.

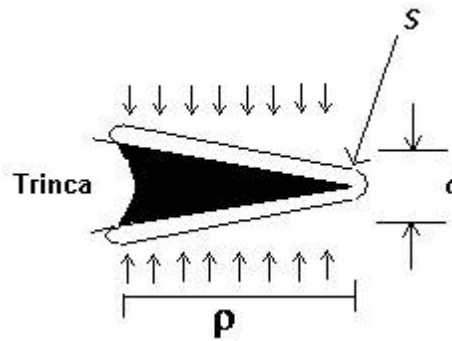


Figura 2.19 Contorno esquemático usado na definição de w_e na 2.29.

W_e é essencialmente uma energia superficial, e para uma dada espessura, este é proporcional ao comprimento de ligação, l , e W_p é uma energia volumétrica e proporcional a l^2 . Portanto o trabalho de fratura total é reescrito da Equação 3.1 como:

$$W_f = w_e t l + \beta w_p t l^2 \quad 2.29$$

e o trabalho de fratura total específico, w_f , é dado por

$$w_f = \left(\frac{W_f}{t l} \right) = w_e + \beta w_p l \quad 2.30$$

onde:

w_e e w_p são o trabalho essencial específico de fratura e trabalho não-essencial específico de fratura (ou trabalho plástico específico) respectivamente

β é o fator de forma da zona plástica

t é a espessura do corpo de prova.

Se assumirmos que w_e é uma constante do material e que w_p e β são independentes de l , então, quando w_f é posto em um gráfico em função de l de acordo com a Equação 2.30, deve existir uma relação linear entre w_f e l . Pela extrapolação desta reta para comprimento de ligamento igual a zero, w_e pode ser determinado da intersecção no eixo Y, e a inclinação desta reta fornece $\beta.w_p$ (Figura 2.20). Mas, se β muda com a geometria da zona de processo [38] e o comprimento inicial de trinca, uma relação linear entre w_f e l

somente poderá ser obtida se a similaridade geométrica for mantida para todos os comprimentos de ligamento.

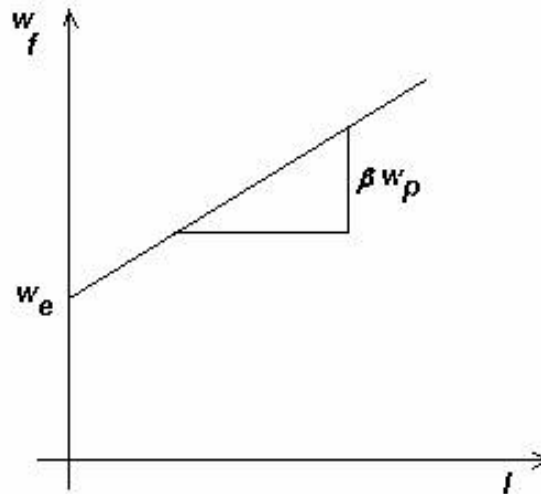


Figura 2.20 Gráfico esquemático da relação entre w_f e l .

Portanto, se a absorção plástica aumenta com a diminuição do comprimento de ligamento, a condição de “plane strain” deve aproximar-se quando o comprimento de ligamento é reduzido. Portanto, de acordo com o estado de tensão da área de ligamento, há dois tipos disponíveis de trabalho essencial específico de fratura, trabalho essencial específico de fratura em “plane stress” (w_e) e trabalho essencial específico de fratura em “plane strain” (w_{le}).

O w_e pode ser obtido se a razão l/t for grande o suficiente para assegurar a condição de “plane stress” na área de ligamento, e isto foi provado ser uma constante do material para uma dada espessura do corpo de prova [36-37, 39-40]. Com a redução da razão a absorção plástica aumenta e a transição de fratura “plane stress-plane strain” (Figura 2.21) pode ocorrer em uma certa razão l/t . Previamente, foi proposto que a transição geralmente ocorre em uma razão de $l/t = 3-5$ para muitos materiais dúcteis. Uma relação linear na região de transição, geralmente, pode não ocorrer. Entretanto, se a espessura da amostra satisfizer o mesmo critério de tamanho para medidas válidas de J_{IC} , onde

$$B \geq 25 \left(\frac{w_{le}}{\sigma_y} \right) \quad (2.31)$$

então, as condições de “plane strain” serão alcançadas com o próximo decréscimo do comprimento de ligamento e o w_{le} pode ser obtido da intersecção (Figura 2.21). Alguns pesquisadores sugerem que o w_{le} é uma constante do material independente da geometria da amostra [36-37, 39-40].

Saleemi et al [41] confirmaram o limite de $l \geq 3-5t$ em seus estudos em náilons tenacificados com borracha. Eles verificaram que a tensão, σ_n (tensão no ponto de escoamento total), aumenta acentuadamente após $l \leq 3t$, indicando uma absorção plástica crescente com a diminuição do comprimento de ligamento.

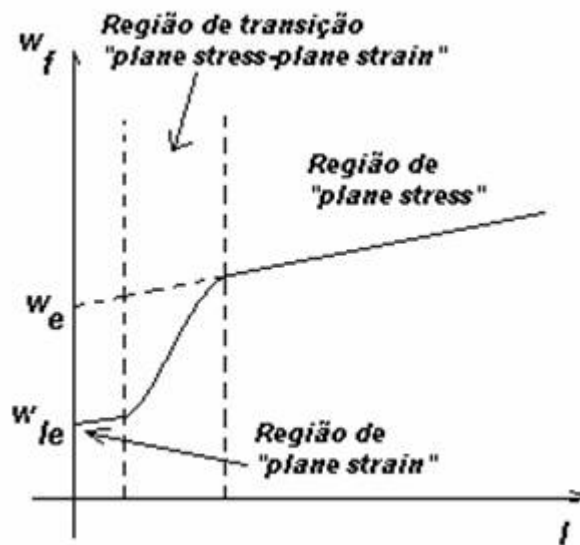


Figura 2.21 Gráfico esquemático de w_f versus l , mostrando as regiões de “plane stress” e “plane strain”.

Karger-Kocsis e colaboradores [42] sugeriram que o limite inferior dado por $l \geq 3t$ é muito conservador para corpos de prova de copoliéster amorfo com espessura variando de 0,5 a 3 mm, pois ainda foi observada boa linearidade com dados tomados abaixo do limite inferior. Assim sugere-se que não há um limite inferior universal de comprimento de ligamento em relação à espessura da amostra para a determinação do trabalho essencial de fratura em

“plane stress”. O protocolo da ESIS [43] para medições de EWF sugere um gráfico de σ_n versus l para assegurar a validade de dados experimentais em “plane stress”.

O limite superior para se obter medidas válidas de EWF em “plane stress” é determinado pelas condições em que o ligamento deve estar completamente escoado antes da iniciação da trinca [30] e que a zona plástica, r_p , deve estar livre de interferências de efeitos de borda do corpo de prova. Geralmente, é aceito que quando l é menor do que o mínimo de $W/3$ ou $2r_p$ podem ser obtidos dados de trabalho de fratura válidos sob “plane stress” [30]. Mas resultados mostrados por Karger-Kocsis e colaboradores. [37] indicam que o limite superior de ligamento é muito restrito também, pois se encontram boa linearidade e similaridade geométrica da zona de processo em comprimentos de ligamento maiores.

O protocolo da ESIS [43] recomenda um máximo arbitrário de 15 mm para corpos de prova de tração entalhados duplamente nas faces opostas (DENT), Figura 2.22a

A aplicação do método EWF ainda tem sido refinada e pesquisadores importantes na área, tem se dedicado a normalizar a aplicação do método e desenvolver modelos para melhor descrever a relação dos parâmetros calculados e a microestrutura do material.

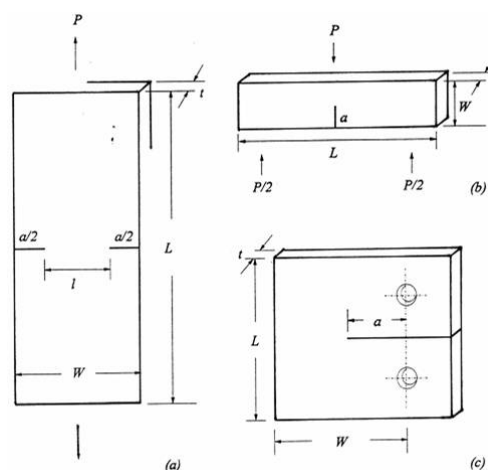


Figura 2.22 Exemplos de corpos de prova: a) DENT (tração entalhado duplamente), b) SEN-3PB (flexão em três pontos com entalhe único) e c) CT (tração compacto) [35].

Pettarin et. al. [44] apresentam uma análise estatística da confiança dos parâmetros de fratura de polímeros calculados pelo método do trabalho essencial de fratura (EWF) sob condições de impacto. Parâmetros de tenacidade à fratura, trabalho essencial, w_e , e não-essencial de fratura, w_p , foram obtidos a partir da relação experimental entre trabalho total específico de fratura, w_f , e o comprimento ligamento, l , das amostras testadas.

Os valores de w_e são obtidos da interseção da reta com o eixo y e w_p a partir do coeficiente angular do gráfico de w_f versus l em casos nos quais um ajuste linear é satisfatório. A distribuição dos comprimentos de ligamento de um número fixo de amostras testadas sob condições de impacto foi determinada para minimizar a incerteza dos parâmetros calculados quando uma redução linear dos dados é assumida.

A aproximação estatística aplicada a dois diferentes polímeros mostrou que uma distribuição uniforme de comprimento de ligamento, ao longo do intervalo de variação dos ligamentos, não é a ótima. É proposta uma ótima distribuição de comprimentos de ligamento a ser testada que depende da distribuição dos desvios padrão das medidas do trabalho de fratura ao longo do eixo l .

No trabalho de Williams et al [45] é apresentada uma breve revisão e a descrição da aplicação do método de teste trabalho essencial de fratura (EWF), como é determinado e sua relação com testes de J-integral. Sendo proposto um esquema padrão, esboçando uma norma para aplicação do método. Também são apresentados critérios para excluir pontos de dados baseado em cálculos de tensões e divergências dos ajustes lineares.

Sendo sugerido que critérios como um entalhe de agudez 20 μm e um valor máximo de S (Desvio padrão médio) ou um valor de coeficiente de correlação (R^2) de 0,98 precisam ser impostos para dar um procedimento satisfatório.

Wu et al [46] em seu estudo considera que o método do trabalho essencial de fratura (EWF) é extensamente usado na caracterização experimental da tenacidade à fratura de filmes finos de polímero. Porém, as considerações físicas subjacentes deste método e os parâmetros de EWF não

são entendidos completamente. Neste trabalho foram investigadas as correlações entre os parâmetros de EWF e as estruturas moleculares de polímero amorfo e flexíveis.

Um modelo físico que descreve o método de EWF em nível molecular foi construído. Com este modelo, as variações dos parâmetros de EWF com fatores extrínsecos e intrínsecos sob a condição de tensão plana foram explicados prosperamente; os valores teóricos calculados dos parâmetros de EWF com algumas suposições e aproximações concordam satisfatoriamente com o experimental.

Tendo sido, segundo o autor, o primeiro modelo teórico na história do desenvolvimento do método de EWF que dá significados físicos seguros dos parâmetros de EWF. A descrição precisa da estrutura molecular e relações da tenacidade à fratura, dadas por este modelo, podem prover também diretrizes para o design molecular de novos polímeros com alta tenacidade.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 APLICAÇÃO DO MÉTODO EWF NA CARACTERIZAÇÃO DE BLENDA POLIMÉRICAS TENAZES REFORÇADAS

O levantamento bibliográfico a respeito das pesquisas que estão sendo feitas sobre blendas tenazes e reforçadas com fibra indica de fato a relevância do assunto, pois este vem sendo estudado e pelos principais pesquisadores na área de blendas e mecânica de fratura aplicada a polímeros, como os grupos de pesquisa liderados por D.R. Paul na Universidade do Texas, por Y.W Mai na Universidade de Sydney e por J. Karger-Kocsis na Universidade de Kaiserslautern.

Karger-Kocsis [5] chama a atenção sobre a discrepância encontrada entre os números de estudos tecnológicos e a literatura científica até 2000, sobre o campo de blendas poliméricas reforçadas, salientando que pouca informação a respeito deste assunto é encontrada em *handbooks*, em contraste com a abundância de patentes e literatura técnica (catálogos, datasheets etc.).

A pesquisa bibliográfica dos principais trabalhos sobre blendas tenazes reforçadas e aplicação do método de EWF, mostrou que estes assuntos continuam sendo bastante explorados e ainda não existe nada a respeito dos sistemas estudados neste trabalho PBT/ABS/Fibra de vidro ou PBT/ABS/MMA-GMA/Fibra de vidro.

Mai et al. em diversos trabalhos [47-50] estudaram a aplicação do método EWF no estudo da tenacidade à fratura de blendas de poliamida 6 e 6,6 tenacificadas com SEBS-g-MA e reforçadas com fibras curtas de vidro. Nestes estudos, avaliaram a influência de diferentes quantidades de fibra e presença do elastômero SEBS no comportamento mecânico das blendas. Encontraram uma boa linearidade entre o trabalho específico de fratura w_f e o comprimento de ligamento l em corpos de provas ensaiados em flexão em três pontos com entalhe único.

Os parâmetros de fratura J_c e w_f foram comparados, apresentando-se em concordância. Sinergismo dos efeitos de deformação plástica da matriz e *pull-out* ocorrido com as fibras contribuíram para aumentar a tenacidade. Também foi estudado o efeito da formação da morfologia *skin-core* resultante do processo de injeção dos corpos de prova e observou-se sua influência sobre o parâmetro w_f .

Paul et al. [51] compararam o efeito do uso de ABS e EPR-g-MA em blendas de PA6 reforçadas com fibra de vidro e conseguiram um balanço entre as propriedades de rigidez/resistência à tração e tenacidade. Como compatibilizante para o sistema PA6/Fibra de vidro/ABS utilizaram um polímero acrílico imidizado e obtiveram, com a adição de 15% em massa de fibra e 45% de ABS em PA6, um aumento de 24% no módulo e 300% em resistência ao impacto em relação a PA6 pura.

Em uma série de trabalhos Paul et al. [52-55] estudaram a blenda de PA6 tenacificada e reforçada com fibra de vidro. Primeiramente, analisaram o efeito da quantidade de fibra e de EPR-g-MA sobre as propriedades mecânicas sob tração e sob impacto. Em seguida, aplicaram o método EWF modificado para analisar a tenacidade à fratura da blenda. Também investigaram o efeito de tratamentos químicos da superfície das fibras com diferentes silanos e observaram que o módulo é independente do tipo de silano usado, enquanto as resistências à tração e ao impacto são dependentes. Por fim, estudaram o efeito do tipo e do tamanho das partículas de borracha, nas propriedades mecânicas, utilizando EPR/EPR-g-MA e SEBS/SEBS-g-MA.

Karger-Kocsis et al. [56] estudaram as propriedades de fratura de blendas de PBT, com e sem fibras de vidro. Avaliaram o efeito do tipo de elastômero, utilizado como modificador de impacto e da taxa de deformação nas propriedades mecânicas. Dois elastômeros comerciais, etileno-co-metacrilato de glicidila -co-metacrilato de metila (AX8900) e uma borracha acrílica (EXL2314), foram utilizados; sendo que o uso do último apresentou um melhor balanço de propriedades rigidez/tenacidade nas blendas reforçadas com fibra.

Wong et al. [57-58] estudaram blendas de PA 6,6 com EPDM e reforçadas com fibra de vidro, aplicando o método EWF para avaliar as propriedades de fratura. Analisaram também o efeito do processamento nas propriedades finais, através da incorporação das fibras em extrusora dupla rosca e diretamente na injetora. As misturas feitas diretamente na injetora apresentaram melhores propriedades mecânicas, devido a manutenção do tamanho das fibras que passaram apenas por uma fase de processamento.

Na área de blendas tenazes reforçadas, verificou-se que a aplicação do método de EWF tem sido uma ferramenta bastante útil e também que além da fibra de vidro, uma tendência é a utilização de reforços particulados, inclusive de nano partículas, em sistemas compostos com blendas tenazes. A seguir são apresentados alguns destes trabalhos a respeito.

No estudo de Bayram et. al. [59], ABS e blendas de ABS/PA6 foram reforçados com fibras curtas de vidro (SGFs). Tendo sido examinados os efeitos da concentração de SGF e das condições do processo de extrusão em extrusora dupla rosca, como a velocidade de rotação da rosca e o perfil de temperatura do barril, nas propriedades mecânicas dos compósitos. Aumentando a concentração de SGF na matriz de ABS de 10 % para 30 % resultou no aumento da resistência à tração, no módulo elástico sob tração e sob flexão, mas abaixou drasticamente a deformação na ruptura e a resistência ao impacto. O comprimento médio das fibras de vidro diminuiu com o aumento da concentração de fibras. O aumento da velocidade de rotação da rosca diminuiu o comprimento médio das fibras de vidro, e então a resistência sob tração, módulo elástico sob tração e sob flexão e a resistência ao impacto foram afetados negativamente e a deformação na ruptura positivamente. O aumento na temperatura de extrusão diminuiu a degradação do comprimento das fibras e então a resistência à tração, módulo elástico sob tração e sob flexão e a resistência ao impacto aumentaram. Em temperaturas mais altas a matriz de ABS degradou e a resistência mecânica dos compósitos diminuiu. Para obter uma melhor interação interfacial, poliamida-6 (PA6) foi adicionada em concentrações variadas nos compósitos ABS/30% em peso de fibra de vidro. A incorporação e o aumento da quantidade de PA6 nos compósitos

alargaram a distribuição dos comprimentos das fibras devido à baixa viscosidade do fundido da PA6.

Valores de resistência à tração, módulo elástico sob tração e sob flexão e a resistência ao impacto aumentaram com um aumento do conteúdo de PA6 nos sistemas ABS/PA6/SGF devido à melhora na adesão interfacial, o que foi confirmada pela relação entre a resistência à tração e a resistência à flexão como um parâmetro de adesão. Estes resultados também foram corroborados pelas micrografias de MEV dos compósitos de ABS/PA6/SGF, as quais exibiram uma melhor adesão na interface entre as fibras de vidro (SGF) e a matriz de ABS/PA6.

TJONG et. al. [60] desenvolveram o estudo de nanocompositos de Poliamida-6 (PA6)/montmorilonita (MMT) tenacificados com SEBS-g-MA que foram preparados em extrusora dupla rosca. Antes da intercalação por fusão, MMT foi tratada com um agente surfactante orgânico. Testes de resistência à tração e ao impacto revelaram que os nanocompositos de PA6/4% de MMT fraturaram de modo frágil. Os efeitos de adição de SEBS-g-MA nas propriedades de tração e impacto do nanocompósito de PA6/4% MMT foram investigados. Os resultados mostraram que a adição de SEBS-g-MA melhorou a ductilidade sob tração e a resistência ao impacto, mas reduziu a resistência à tração e rigidez. O método EWF sob condições de impacto por queda de dardo foi usado avaliar a tenacidade à fratura sob impacto dos nanocompositos tenacificados com borracha. Resultados das medidas de EWF indicaram que a adição de SEBS-g-MA aumentou a tenacidade à fratura dos nanocompositos de PA6/4% MMT.

Mai et. al. [61] em seu trabalho fizeram considerações a respeito da análise da superfície de fratura de compósitos com fibras curtas de vidro uma vez que a morfologia de superfície de fratura de termoplásticos reforçados com fibras curtas (SFRTs) tem sido utilizada freqüentemente para avaliar qualitativamente o grau de adesão interfacial fibra-matriz. Propriedades mecânicas como resistência à tração, tenacidade à fratura e deformação na ruptura, etc. são correlacionadas com esta morfologia. Superfícies de fratura que mostram fibras envolvidas por uma quantidade grande de material da

matriz geralmente são consideradas como indicação de forte adesão interfacial fibra-matriz enquanto fibras lisas são características de fraca adesão interfacial. Seus diversos resultados experimentais foram interpretados e mostraram, segundo suas considerações, que tais interpretações, a respeito da adesão interfacial fibra-matriz, estão geralmente incorretas. Além disso, a quantidade de material da matriz não provê uma medida quantitativa da adesão. Blendas de poliamida 6,6 com polipropileno (PA 6,6/PP) reforçadas com fibras curtas de vidro e tenacificadas com SEBS ou SEBS-g-MA foram utilizadas como exemplos para SFRTs, variando a concentração de PA 6,6 na matriz. Sendo demonstrado que a morfologia da superfície de fratura de tais compósitos é dependente da adesão interfacial da fibra-matriz e também da resistência ao escoamento por cisalhamento da matriz.

Mai et. al. [62] estudaram as propriedades de tração e energia de impacto Charpy entalhado das blendas de PA6,6/PP tenacificadas com borracha e reforçadas com fibras curtas de vidro, sendo o conteúdo de fibras fixado em 40 % em peso. As formulações foram feitas contendo várias relações de PA6,6 /PP, mais uma mistura de 10 % em peso de SEBS ou SEBS-g-MA. Dois tipos de fibras de vidro foram usados para examinar a influência da relação de PA 6,6 /PP no comprimento médio das fibras e comprimento crítico das fibras (ou na adesão interfacial fibra-matriz) e seu efeito nas propriedades mecânicas. Foi constatado que a relação PA6,6 /PP tem efeitos significativos no comprimento médio das fibras e comprimento crítico das fibras das amostras finais, e conseqüentemente nas propriedades mecânicas. A resistência à tração dos compósitos aumentou, enquanto o módulo elástico diminuiu com o aumento da relação PA6,6/PP. Os valores de deformação na ruptura sob tração foram maiores para as blendas tenacificadas com SEBS/SEBS-g-MA e reforçadas com fibras de vidro, do que para os compósitos de PA6,6 e PP. A energia de impacto charpy entalhado das blendas reforçadas e com uma relação de (75/25) de PA6,6/PP também foi maior em relação aos compósitos de PA6,6 e PP. Portanto, foi concluído que controle da relação de PA6,6/PP seria um modo efetivo para produzir compósitos com ótima combinação de propriedades mecânicas .

O comportamento de deformação plástica e as propriedades de fratura sob o estado plano de tensão de compósitos de PP/(CaCO₃), com e sem PP-g-MA incorporado, foram estudados usando o método EWF por Xie et. al. [63]. A influência da composição na capacidade de deformação, o desenvolvimento de zona plástica e a absorção de energia plástica foram investigadas em detalhes. Foi mostrado que a temperatura ambiente e baixa velocidade de ensaio (5 mm/min), PP puro, compósitos de PP/CaCO₃ e de PP/CaCO₃/PP-g-MA se comportaram de maneira dútil, o ligamento sofreu completo escoamento e a trinca teve propagação estável. Além disso, duas zonas plásticas ao redor do processo de fratura, com diferentes extensões de "stress whitened", puderam ser observadas para todos os corpos de prova DDENT das diferentes composições. A altura da zona plástica foi exatamente medida aumentando-se a intensidade de luz nesta região, assim os valores do fator forma da zona plástica, β , e trabalho plástico específico, w_p foram determinados.

O trabalho essencial específico de fratura, w_e , dos compósitos PP/CaCO₃, deram apreciavelmente abaixo do que o do PP puro, enquanto a deformação até a ruptura e a dissipação de energia plástica total, βw_p , diminuiu notadamente com o aumento da concentração de CaCO₃. Ao mesmo tempo, foi observado que o decréscimo de w_p foi mais pronunciado que o de β com o aumento do conteúdo de CaCO₃. Para os compósitos de PP/CaCO₃ modificados com PP-g-MA nos quais, a relação em massa de PP para CaCO₃ foi fixada em 80/20, w_e aumentou notavelmente a princípio, diminuindo com o aumento da quantidade de PP-g-MA, enquanto a deformação até ruptura diminuiu consideravelmente em relação ao PP/CaCO₃ (80/20). Todos os valores de βw_p dos compósitos com quantidades diferentes de PP-g-MA também deram mais baixos que os compósitos de PP/CaCO₃ assim como β diminuiu com o aumento de PP-g-MA, enquanto os valores de w_p foram aumentados.

Tjong et. al. [64] estudaram nanocompositos de HDPE/nano-argila tenacificados com borracha (SEBSg-MA) preparados em extrusora dupla rosca. O método EWF sob tração e sob impacto foi usado para avaliar a tenacidade à fratura dos nanocompositos de HDPE/Org-MMT com e sem borracha.

Resultados de EWF sob tração mostraram que este modelo não pode ser usado para descrever o comportamento de fratura do HDPE puro HDPE e seu nanocompositos a temperatura ambiente devido à ausência de escoamento e empescoamento dos corpos de prova. Por conseguinte, teste de EWF sob tração foi aplicado a 70°C, satisfazendo as condições de aplicação do método. Além disso, adições de SEBS-g-MA exibiram efeito benéfico, aumentando o trabalho essencial específico de fratura de HDPE/2%Org-MMT e nanocompositos de HDPE/4%Org-MMT. Tal aumento de tenacidade à fratura foi atribuído a deformação plástica da matriz, por "shear yielding". A aplicação do método de EWF sob impacto revelou que os nanocompositos de HDPE/4%Org-MMT exibiram menor tenacidade à fratura. Um aumento de quase o dobro em tenacidade à fratura sob impacto do HDPE/2%Org-MMT e nanocompósitos de HDPE/4%Org-MMT foi alcançado adicionando-se 10%SEBS-g-MA.

Em outro trabalho também de Tjong et. al. [65] foram estudados nanocompósitos PP/montmorillonita (Org-MMT) tenacificados com SEBS-g-MA) preparados em extrusora dupla rosca. Difração de raios-X (XRD) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram utilizadas para avaliar os efeitos do Org-MMT e adições de SEBS-g-MA na estrutura dos nanocompositos. Foi observado o desenvolvimento de uma estrutura mista com argila intercalada e esfoliada na matriz de polipropileno nos nanocompósitos. Os testes de EWF sob impacto foram usados para avaliar a tenacidade à fratura dos nanocompositos tenacificados com borracha. Os resultados mostraram que as adições de SEBS-g-MA aumentaram os trabalhos essencial e não-essencial de fratura dos nanocompósitos.

No trabalho de Bernal et. al. [66] foi investigado o comportamento mecânico do poliestireno de alto impacto (HIPS) reforçado com fibras curtas de sisal. Ensaio de tração e testes de fratura foram executados sob condições de carregamento quasi-estático e sob impacto. A partir dos ensaios de tração uniaxial, observou-se uma tendência crescente do módulo elástico com conteúdo de fibra e uma diminuição da resistência à tração e deformação na ruptura. Por outro lado, em testes de fratura os materiais exibiram não

linearidade nas curvas de carga-deslocamento com "*stress whitened*" das superfícies de fratura. Dessa forma, foram adotadas técnicas de Mecânica de Fratura Elástica Não Linear para caracterizar comportamento de fratura nestes materiais. Valores mais altos de tenacidade à fratura foram exibidos pelas composições em comparação à matriz pura até um conteúdo de fibra de cerca de 10 % em massa de sisal. Reciprocamente, a adição de fibras de sisal na matriz de HIPS resultou em propriedades de fratura sob impacto inferiores. O método EWF também pode ser uma ferramenta útil para caracterizar o comportamento de fratura para compósitos de fibra naturais sob impacto. Uma diminuição significativa da tenacidade à fratura sob impacto foi encontrada para as composições em comparação à matriz pura, o que pode ser devido ao efeito combinado da fragilização da matriz sob impacto e a restrição das fibras para o escoamento da matriz.

Bureau et. al. [67] estudaram o comportamento de fratura de nanocompósitos poliméricos (PNCs) de polipropileno com argilas modificadas e com diferentes agentes de acoplamento foi estudado por meio de EWF. A microestrutura do PNC foi caracterizada pela dispersão das partículas de argila em micro escala ($>1 \mu\text{m}$) e sub-micro escala (200 nm até $1 \mu\text{m}$), com boa intercalação e esfoliação parcial ($<100 \text{ nm}$). Ensaio de tração mostrou melhorias significativas (+25–50%) correspondendo ao efeito de reforço das nanopartículas. Superfícies de fratura revelaram que a fratura aconteceu através de iniciação de vazios em torno das partículas de argila maiores, seguida pelo crescimento dos vazios e pela coalescência destes na matriz durante o estiramento dos ligamentos. Melhorias nos parâmetros de EWF (+20%) foram notadas para PNCs que tiveram menos partículas em micro escala e foi observado melhorias nas propriedades sob tração. O aumento de tenacidade foi atribuído as maiores tensões para formação de vazios e o aumento da resistência de matriz devido a partículas de argila menores e orientadas.

No estudo de Arencón et. al. [68] o método EWF foi aplicado prosperamente à caracterização da tenacidade à fratura de compósitos de PP carregado com micro esferas de vidro. Blendas de PP/PET moldadas por

injeção e carregadas com micro esferas de vidro (50% em massa), com e sem tratamento superficial com silano, foram estudadas para verificar a influência da composição do material nos parâmetros de EWF. Além disso, também foi estudado o efeito da espessura dos corpos de prova. Os resultados indicaram que a metodologia de EWF pode ser aplicada a este tipo de compósito particulado sempre que é desenvolvida plasticidade alta na frente de trinca antes da propagação de fratura. A adição de PET notadamente reduziu a tenacidade à fratura e o trabalho de plástico de fratura, das amostras com micro esferas de vidro tratadas e sem tratamento com silano. A respeito das dimensões dos corpos de prova, uma queda notável na tenacidade à fratura foi encontrada em amostras mais espessas, enquanto que o trabalho plástico de fratura mostrou uma tendência oposta.

Mai et. al. [69] utilizaram SEBS-g-MA e monômero de epóxi, individualmente ou em combinação, para tenacificar compósitos de poliamida com fibra de vidro. O monômero de epóxi aumentou a interação entre poliamida 6 e fibra de vidro. Borracha de SEBS-g-MA está uniformemente espalhada em poliamida 6 matriz causada pela reação de compatibilização entre o grupo anidrido da borracha e o grupo terminal amina da poliamida 6. A adição de epóxi não afeta a boa dispersão de SEBS-g-MA. Compósitos binários de Poliamida 6/fibra de vidro são frágeis e a adição de monômero de epóxi sozinho não muda este comportamento. Semelhantemente, na ausência de monômero de epóxi, a adição 20 % de SEBS-g-MA em poliamida 6/fibra de vidro não aumentou significativamente a ductilidade. Apenas quando SEBS-g-MA e monômero de epóxi estão presentes concomitantemente, os compósitos de poliamida 6/fibra de vidro mostram características flexíveis proeminentes, como "*stress-whitening*" e empescoçamento. Este sinergismo, apresentado pelo monômero de epóxi e SEBS-g-MA também resultou em maiores resistência ao impacto de amostras entalhadas dos compósitos ternários poliamida 6/SEBS-g-MA/fibra de vidro.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os materiais utilizados para preparação das blendas foram os seguintes: ABS Cicolac[®] 36360 e PBT Valox[®] 315, fabricados pela GE Plastics South América.

O PBT possui um índice de fluidez igual a 6,3 gramas/10 minutos, quando medido a 250°C sob uma carga de 1,20 Kg. Sua massa molar numérica média medida por viscosimetria é de 41 666 g/mol [69] e o ABS foi sintetizado por polimerização em emulsão e possui a fase borrachosa de polibutadieno enxertada em SAN, tendo sido caracterizado em estudos anteriores por ultracentrifugação e análise elementar [70] mostrou possuir aproximadamente 50% em massa de fase borrachosa rica em polibutadieno, 12% em massa de acrilonitrila e 38% de estireno.

O compatibilizante (MMA-GMA) foi sintetizado no laboratório do DEMa /UFSCar e as fibras curtas de vidro, com diâmetro ($d_f = 13 \mu\text{m}$) e comprimento inicial ($l_i = 4,5\text{mm}$) dos tipos 952 (Fv1) e 983 (Fv2) fornecidas pela Vetrotex com diferentes enzimagens (*sizing*) que inclui diferentes tipos de silanos, sendo a Fv2 indicada para reforçamento de poliamidas e a Fv1 indicada para ser utilizada como reforço em poliésteres, segundo informações e indicações do fabricante.

4.2 Procedimento Experimental

No diagrama ilustrado na figura 4.1 são apresentadas as principais etapas e atividades desenvolvidas no projeto de pesquisa, destacando-se que na primeira etapa foi analisado principalmente o efeito do tipo de fibra de vidro

e na segunda etapa o efeito das condições de extrusão na morfologia e nas propriedades mecânicas da blenda PBT/ABS reforçada com Fv.

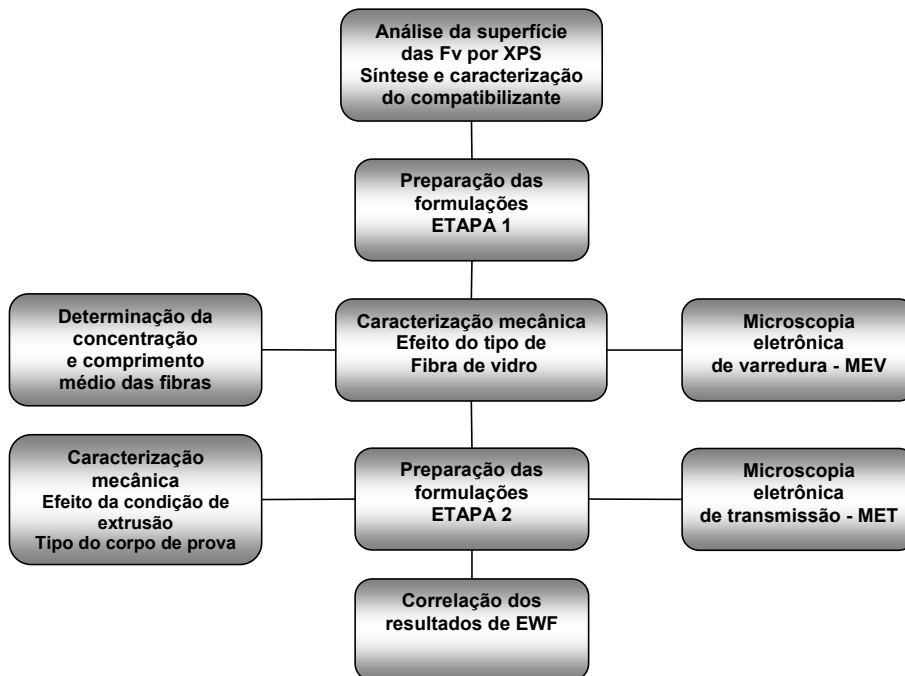


Figura 4.1 Principais etapas e atividades desenvolvidas no projeto de pesquisa.

4.3 Análise da Superfície de Fibras de Vidro por Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

A análise foi feita pela espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), empregando-se o espectromicroscópio de superfícies (Kratos XSAM HS) disponível no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM), instalado na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

A análise foi realizada em ambiente de ultra-alto vácuo (pressão de $6,5 \times 10^{-9}$ Torr), empregando-se a radiação $K\alpha$ do alumínio como fonte excitadora, com energia de 1486,6 eV e potência de 60 W, dada pela voltagem de 12 kV e emissão de 5 mA. Como referência de energia de ligação foi usado o valor 284,8 eV para a linha fotoelétrica C 1s associada a C-C e/ou C-H. O ajuste dos picos foi feito usando-se o programa fornecido pelo fabricante do

equipamento, com curvas gaussianas, subtração de background pelo método de Shirley e a rotina de mínimos quadrados.

4.4 Síntese do Compatibilizante (MMA-GMA)

Neste trabalho foram utilizados terpolímeros sintetizados a partir dos monômeros metacrilato de metila, metacrilato de glicidila e acrilato de etila, conforme procedimento adotado por Mantovani [13] e Larocca [71]. O monômero metacrilato de metila (MMA), fornecido pela Resarbras, foi bi-distilado sob vácuo, em temperatura de 35°C (de modo a se evitar uma auto-polimerização por meio de alta temperatura), secado com sulfato de sódio anidro e armazenado em congelador em vidros âmbar. O monômero acrilato de etila (EA) foi também destilado nestas condições. O monômero metacrilato de glicidila (GMA) foi utilizado como fornecido, por ter pureza elevada (>97%) e porcentagem muito baixa de estabilizador (0,005% em massa). Além disso, sua porcentagem na massa total de monômeros foi no máximo de 15% em massa. O iniciador azobisisobutironitrila (AIBN), fornecido pela BAYER, foi purificado por recristalização em etanol absoluto.

Nas copolimerizações, a proporção mássica de monômeros foi 88% de MMA, 10% de GMA e 2% de EA, misturados em sacos de polipropileno, onde também adicionou 3,5% do iniciador AIBN. O saco foi então selado por aquecimento e introduzido dentro de outro saco, também selado, de modo a garantir que não houvesse vazamentos. Após um breve período de agitação manual, essa mistura foi mergulhada em um banho de água a 60 ± 1 °C, onde a polimerização prosseguiu por 1,5 horas. O polímero formado, obtido na forma de bolachas, foi então retirado do saco plástico e pré-seco em capela de ar circulante por 24 horas. Após estas etapas, o polímero foi moído em moinho criogênico e posteriormente seco, inicialmente em estufa de ar circulante a 50 °C por 24 horas e depois em estufa a vácuo a 50 °C por 5 dias.

4.4.1 Determinação da Distribuição de Massa Molar do Compatibilizante

A distribuição da massa molar do compatibilizante foi analisada por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) em equipamento WATERS, modelo 410. As amostras foram solubilizadas em temperatura de 40°C em tetrahidrofurano (grau HPLC), o mesmo solvente utilizado como fase móvel, e as soluções filtradas em filtro de 0,45µ. As características da análise são:

-Curva de calibração realizada com 10 padrões de Polimetacrilato de metila (Polymer Standard), volume de injeção: 100µL, vazão : 1mL/min, -Temperatura: 40°C e Detector: Refractômetro.

4.5 Preparação da Blenda PBT/ABS e dos Compósitos PBT / ABS / Fibra de Vidro

As blendas (70% PBT / 30% ABS, em massa) e (65% PBT / 30% ABS / 5% MMA-GMA, em massa) e estas blendas reforçadas com 30% de fibra (em massa) (Compósitos com 70% matriz / 30% reforço), foram preparadas em uma extrusora dupla rosca 30 mm, marca Werner & Pfleiderer, modelo ZSK-30, com alimentador lateral automático. Neste equipamento, os polímeros foram primeiramente, fundidos e devidamente misturados com o compatibilizante, em seguida adicionaram-se as fibras, através de alimentação forçada por um alimentador lateral ao barril da extrusora. O perfil de rosca utilizado é apresentado na Figura 4.2, a seguir.

Duas condições diferentes foram utilizadas para a obtenção das blendas e dos compósitos, sendo que na condição 1, o PBT foi alimento na forma de *pellets* e na condição 2, foi alimento na forma de pó, tendo sido obtido por moagem criogênica dos *pellets*.

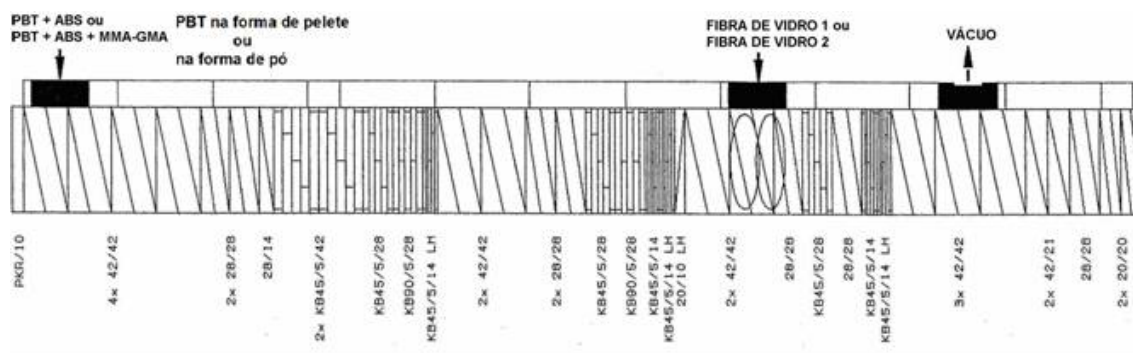


Figura 4.2 Perfil de rosca utilizado na produção das blindagens PBT/ABS (70/30 %) ou PBT/ABS/MMA-GMA (65/30/5 %) e seus compósitos com 30 % de fibra de vidro.

Na Tabela 4.1 são apresentadas as formulações utilizadas neste estudo, sendo preparadas na primeira etapa blindagens e compósitos com as diferentes fibras de vidro e na etapa seguinte utilizou-se a fibra que apresentou os melhores resultados nas propriedades mecânicas.

Tabela 4-1 Tabela das formulações.

PBT	Valox [®] 315
PBT/Fv1	Compósito com 30% em massa de Fibra de vidro 1 (Fv1)
PBT/Fv2	Compósito com 30% em massa de Fibra de vidro 2 (Fv2)
PBT/ABS	Blenda (70/30) com 70% PBT e 30% ABS em massa.
PBT/ABS/Fv1	Compósito com 30% em massa de Fv1 na Blenda (70/30)
PBT/ABS/Fv2	Compósito com 30% em massa de Fv2 na Blenda (70/30)
PBT/ABS/MGE	Blenda (65/30/5) com 65% de PBT, 30% de ABS e 5% MMA-GMA em massa.
PBT/ABS/MGE/Fv1	Compósito com 30% em massa de Fv1 na Blenda (65/30/5).
PBT/ABS/MGE/Fv2	Compósito com 30% em massa de Fv2 na Blenda (65/30/5).

4.6 Obtenção dos corpos de prova para ensaios mecânicos convencionais (tração e impacto Izod) e para ensaios de *EFW*.

Os corpos-de-prova de tração, impacto Izod e placas com dimensões de 3 mm de espessura e 25 mm de largura, para ensaios de *EFW* foram

confeccionados em uma injetora ARBURG Modelo 270V. As condições de injeção foram as seguintes:

- Perfil de Temperatura: 250°C/260°C/260°C/260°C/260°C
- Temperatura do Molde: 50°C
- Pressão de Injeção: 600 bar e contra-pressão: 20 bar
- Tempo de resfriamento: 30 segundos.

Os ensaios de tração e impacto Izod com entalhe foram realizados respectivamente em uma máquina de ensaio universal INSTRON, modelo 5569, e o tratamento dos dados através dos softwares Merlin e Resil 25, da Ceast. SPA.

Os corpos de prova do tipo DENT (Tração Duplamente Entalhado), para os ensaios de *EWF*, Figura 4.3, foram moldados por injeção ou usinados a partir de amostras extrudadas, Figura 4.4, nas dimensões de 20 mm de largura x 3 mm, de espessura com entalhe conforme norma ASTM D6068 e pré-trinca confeccionada por fresa. Os ensaios de tração uniaxial foram realizados à velocidade de 5 mm/min.

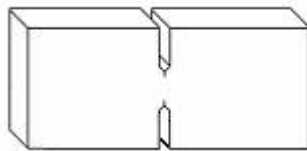


Figura 4.3 Corpos de prova do tipo DENT (Tração Duplamente Entalhado), para os ensaios de *EWF*.



Figura 4.4 Cabeçote e Matriz para obtenção de placas 3 mm x 20mm para ensaios de *EWF*, desenvolvido por Ambrósio [73].

4.7 Determinação da Concentração e dos Comprimentos Médios das Fibras de Vidro (FV) nos Compósitos

Após a queima de cada amostra (extrudada ou injetada), em forno microondas à 620°C, durante 1/2 hora, o comprimento médio das fibras foi determinado por meio de microscopia ótica com analisador de imagem, utilizando uma contagem de 600 fibras.

4.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) nas Superfícies Crio-Fraturadas dos Compósitos

A morfologia das superfícies de fraturada foi observada em microscópio eletrônico de varredura alocado no Laboratório de Caracterização Estrutural LCE / DEMa - UFSCar, sendo avaliada qualitativamente a adesão na interface polímero – Fibra de vidro em superfícies de amostras crio-fraturadas de corpos de prova de tração, previamente submetidos a uma tensão de 60% da sua resistência à tração.

4.9 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As amostras observadas no MET foram obtidas a partir do centro da seção transversal das fitas extrudadas e das placas injetados, ambos na região perpendicular ao fluxo de polímero fundido.

As amostras tanto das blendas puras quanto das reforçadas com Fv foram seccionadas em um ultramicrotomo da marca Leica tipo REICHERT ULTRACUT S, através de uma faca diamantada da marca Diatome modelo CRYO 45°, com velocidade de corte de 0,5 mm/s e espessura de amostra de cerca 50 nm, e temperatura de corte de -60°C.

O tingimento das amostras foi realizado em vapor de uma solução aquosa 0,5% (massa/volume) de tetróxido de ósmio durante 24 horas. Neste

ataque químico as duplas ligações do polibutadieno do ABS são oxidadas pelo tetróxido de ósmio, sendo que a matriz de PBT e o SAN não são atacados.

Para observação da morfologia das blendas foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão da marca Phillips modelo CM120, com uma voltagem de aceleração de 120 kV e as fotomicrografias foram obtidas digitalmente por de um *software* de aquisição de imagens.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos pelos métodos experimentais descritos anteriormente. As discussões serão realizadas relacionando os resultados dos ensaios com os objetivos desta tese de doutorado e as informações levantadas na fundamentação teórica e revisão bibliográfica. No transcorrer das discussões serão apresentadas breves conclusões com o propósito de facilitar o entendimento da conclusão final.

Na primeira etapa do trabalho foram utilizadas duas diferentes fibras de vidro (Fv) e na seqüência do estudo foi utilizada a Fv que apresentou melhores resultados nas propriedades mecânicas sob tração e melhor adesão interfacial.

As propriedades mecânicas e os parâmetros de *EFW* foram avaliados de acordo com os dados obtidos em relação à condição de processamento das blendas reforçadas, da utilização do compatibilizante e das diferentes fibras de vidro em relação ao seu tratamento superficial, o qual foi analisado por XPS.

O comprimento médio (l_n) das fibras de vidro (Fv) foi determinado experimentalmente e a adesão interfacial fibra-matriz avaliada qualitativamente por meio de análises da superfície de fratura por MEV.

A morfologia das fases presentes tanto nas blendas puras quanto nos compósitos (blendas reforçadas com Fv) foi analisada por MET, observando-se o efeito das condições de extrusão, da utilização do compatibilizante e da presença das fibras de vidro no tamanho dos domínios de ABS na blenda PBT/ABS.

5.1 Massa Molar do Compatibilizante (MMA-GMA)

Foram feitas análises de 4 amostras de MMA-GMA ou MGE coletadas aleatoriamente em um total de 15 kg de material sintetizado e conforme ilustrado na Figura 5.1 e os resultados de GPC apresentados na Tabela 5.1, estas amostras apresentaram uma boa homogeneidade para todo o

compatibilizante, apesar do mesmo ter sido sintetizado em pequenos lotes de 100 gramas.

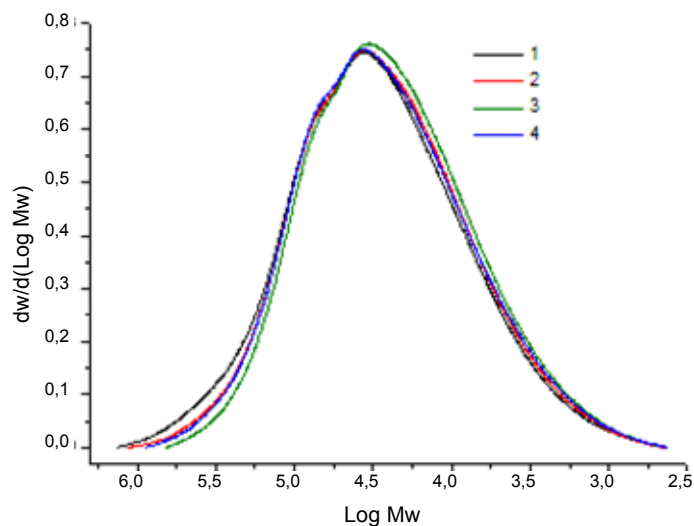


Figura 5.1 Curvas de distribuição da massa molar para 4 amostras do compatibilizante MGE.

Tabela 5-1 Resultados de GPC para 4 amostras do compatibilizante MGE

Amostra	Mn [g/mol]	Mp [g/mol]	Mw [g/mol]	Mz [g/mol]	MZ/Mw	Polidispersividade
1	12.856	36.827	62.349	212.471	3,4	4,8
2	12.267	36.548	54.082	162.866	3,0	4,4
3	11.240	35.996	45.809	117.223	2,6	4,1
4	11.791	36.271	52.097	145.622	2,8	4,4

Mn: massa molar numérica média; Mp: massa molar no pico da curva de distribuição de massas molares; Mw: massa molar ponderal média; Mz: massa molar z-média

Os valores de M_n apresentados na tabela 5.1 estão de acordo com os obtidos e utilizados por Mantovani [13] e tendo sido eficientes para compatibilizar o sistema PBT/ABS.

5.2 Análise da Superfície das Fibras de Vidro por Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS).

As tabelas 5.2 e 5.3 apresentam as energias de ligação (em eV) e as concentrações (em percentagem atômica) de elementos químicos na superfície das fibras de vidro, respectivamente. A precisão nas análises semi-quantitativas é de $\pm 15\%$ do valor; portanto, não há sentido em dois algarismos após a vírgula na tabela 5.2; foram deixados apenas para indicar a tendência.

O pico C 1s foi decomposto em três ou quatro componentes para ambas as fibras. A componente a 284,8 eV corresponde as ligações C-C ou C-H; a componente a pouco mais que 286 eV está associada a ligação C-O; a componente a aproximadamente 288 eV corresponde ao grupo funcional C=O; a componente a aproximadamente 289 eV pode estar associada a presença de grupos funcionais relativos a ácido carboxílico. O pico O 1s foi ajustado com dois ou três componentes. A componente principal, a 532,5-533 eV, corresponde a ligação C-O; o componente a pouco mais de 531 eV corresponde ao grupo funcional C=O; o componente situado a uma maior energia de ligação pode estar associado a presença de água.

Apenas a amostra Fv2 apresentou picos referentes aos elementos silício, nitrogênio e cálcio. O pico Si 2p foi ajustado com apenas um componente, podendo estar associado às ligações Si-O e/ou Si-C. O pico N 1s também foi ajustado com apenas um componente, correspondendo a ligação N-C. O dubleto Ca 2p foi ajustado com um pico para cada componente (2p_{3/2} e 2p_{1/2}).

A análise das tabelas 5.2 e 5.3 nas quais são apresentadas as energias de ligação (em eV) e as concentrações (em percentagem atômica), respectivamente, sugere que o revestimento superficial da fibra de vidro 983 (denominada neste trabalho como fibra de vidro 2 – Fv2) possui o elemento nitrogênio com ligação simples ao carbono da cadeia do agente de acoplamento silano (pico Si 2p). Dessa forma, pode-se inferir que FV2 possui o grupamento amina na sua superfície.

Tabela 5-2 Valores das energias de ligação (em eV) dos componentes dos principais picos fotoelétricos. As porcentagens em parênteses referem-se às quantidades relativas de cada componente de um determinado pico.

Amostra	Energia de Ligação (eV)				
	C 1s	O 1s	N 1s	Si 2p	Ca 2p _{3/2}
Fv1 = 952	284,8 (41 %)	532,9 (69 %)	—	—	—
	286,6 (43 %)	534,6 (31 %)			
	288,3 (16 %)				
Fv2 = 983	284,8 (34 %)	531,1 (23 %)	400,0	102,9	347,9
	286,1 (44 %)	532,6 (63 %)			
	287,4 (17 %)	534,1 (14 %)			
	289,3 (5 %)				

Tabela 5-3 Análise semi-quantitativa.

Amostra	Composições (% atômica).				
	C	O	N	Si	Ca
Fv1 = 952	78,74	21,26	—	—	—
Fv2 = 983	58,0	33,43	2,51	4,90	1,17

Foram detectados apenas C e O na amostra 952 (denominada neste trabalho como fibra de vidro 1 – Fv1), com as seguintes concentrações (% atômica): C= 78,74 e O= 21,26, ou seja, C/O = 3,70. Na amostra Fv2, além de C e O, foram também detectados Si, N e Ca, com as seguintes concentrações (% atômica): C= 58,00; O= 33,43; Si= 4,90; N= 2,51; Ca= 1,17.

Thomason et al. [23] apresentaram vários dados das razões atômicas para várias fibras. No caso da amostra Fv2, as razões atômicas são; C/O = 1,73; O/Si = 6,82; C/Si = 11,84; O/Ca = 28,57; C/Ca = 49,57 e estes valores são coerentes quando comparados com os apresentados no referido artigo.

No trabalho desenvolvido por Jones et al. [25] é descrito que para fibras comerciais com tratamento superficial a base de agentes silanos, somente carbono e oxigênio podem ser detectados, uma vez que a espessura do recobrimento é maior que aquela que pode ser detectada por XPS.

Assim, pode-se concluir que existem diferenças do ponto de vista da estrutura química e espessura do tratamento superficial das fibras de vidro, uma vez que a análise detectou Si e Ca apenas para a fibra Fv2 e seus dados correspondem com os da literatura. Portanto, a fibra Fv2 apresenta um *sizing* com menor espessura e com átomos de nitrogênio na sua superfície. Deve ser ressaltado aqui que os dados de propriedades mecânicas e as micrografias obtidas por MEV, apresentaram diferenças entre as fibras.

5.3 Avaliação do processo de obtenção dos compósitos (Compostagem) e dos corpos de prova da blenda PBT/ABS reforçada com fibra de vidro (Fv)

Durante o processo de extrusão, procurou-se analisar os compósitos obtidos através da qualidade dos extrudados, observando-se o aspecto visual e a textura dos *pellets* ou das placas extrudadas, verificando-se a rugosidade e o afloramento de fibras na superfície do extrudado.

Conforme descrito no procedimento experimental, foi utilizado o mesmo perfil de rosca, a mesma vazão, a mesma rotação de rosca e a mesma seqüência de mistura para as duas condições de extrusão. A diferença na condição de extrusão foi basicamente devido ao uso do PBT na forma de *pellets* no primeiro caso e na forma de pó no segundo caso, o que tornou possível duas temperaturas de processo diferentes, como mostrado na Tabela 5.4. O fator limitante para reduzir a temperatura de processo foi o torque na extrusora e sua redução foi possível quando PBT foi usado em pó, na caso da condição de extrusão 2.

As condições de injeção dos corpos de prova foram as mesmas para todas as formulações, destacando-se o fato de ter sido utilizada uma baixa contra-pressão para minimizar a quebra das fibras de vidro durante o processamento.

Para os corpos de prova para os ensaios de *EWf*, foram utilizadas placas injetadas e placas obtidas diretamente por extrusão, no caso da condição de extrusão 2, não tendo sido alterada nenhuma condição de processo, além do uso da matriz de extrusão para obtenção de placas.

Tabela 5-4 Diferentes condições de extrusão: Duas diferentes temperaturas de processamento.

Condição de extrusão	Temperatura (° C)					Matriz
	1ª Zona (Alimentação e Transporte)	2ª Zona (Mistura dos componentes da blenda)	3ª Zona (Mistura dos componentes da blenda)	4ª Zona (Alimentação lateral - incorporação das fibras de vidro)	5ª Zona (Vácuo e Transporte)	
1	280	285	285	275	275	275
2	260	255	255	250	250	250

5.3.1 Determinação da Concentração e dos Comprimentos Médios das FV nos Compósitos

Todas as formulações apresentaram baixa variação nos teores de fibra incorporados, em relação ao valor nominal estabelecido de 30%. Os valores apresentaram-se bastante uniformes, com uma variação máxima de $\pm 1,4\%$, tanto nas amostras de *pellets* e placas extrudadas, quanto nas amostras injetadas.

Os valores dos comprimentos médios l_n para cada compósito, antes e após injeção dos corpos de prova são apresentados na Tabela 5.5, a seguir, sendo que o comprimento inicial da fibra de vidro conforme recebida é de 4,5 mm.

Constatou-se que para todas as formulações uma redução do tamanho das fibras após o processo de injeção dos corpos de prova, mesmo tendo sido feita a moldagem por injeção utilizando-se baixa contra-pressão.

Ressalta-se que as Fvs foram incorporadas no oitavo barril, próximo ao final da extrusora, com o propósito de minimizar o tempo de residência das Fvs e manter sua integridade e ao mesmo tempo garantir sua dispersão e distribuição e para tanto se utilizou o conjunto de blocos malaxadores após a introdução da Fv na massa polimérica fundida, que por meio de uma interpretação indireta pode-se afirmar que apresentava uma alta viscosidade, pois a extrusora operou em ambas as condições de extrusão no limite de seu

torque relativo. Esta alta viscosidade do fundido intensifica a quebra das Fvs durante o processo de compostagem.

Tabela 5-5 Valores dos comprimentos médios das fibras l_n observados por microscopia ótica.

Formulação	Condição de Extrusão	Tipo de Amostra	Comprimento médio das fibras (μm)	
PBT/Fv1	1	<i>pellets</i>	309 \pm 75	
PBT/Fv1		Corpo de prova injetado	268 \pm 21	
PBT/Fv2		<i>pellets</i>	388 \pm 33	
PBT/Fv2		Corpo de prova injetado	232 \pm 49	
PBT / ABS /Fv1		<i>pellets</i>	340 \pm 46	
PBT / ABS /Fv1		Corpo de prova injetado	281 \pm 23	
PBT / ABS /Fv2		<i>pellets</i>	335 \pm 38	
PBT / ABS /Fv2		Corpo de prova injetado	278 \pm 28	
PBT / ABS / MGE /Fv1		<i>pellets</i>	323 \pm 39	
PBT / ABS / MGE /Fv1		Corpo de prova injetado	271 \pm 33	
PBT / ABS / MGE /Fv2		<i>pellets</i>	346 \pm 42	
PBT / ABS / MGE /Fv2		Corpo de prova injetado	275 \pm 25	
PBT/Fv1		2	<i>pellets</i>	293 \pm 69
PBT/Fv1			Corpo de prova injetado	259 \pm 45
PBT / ABS /Fv1	<i>pellets</i>		303 \pm 95	
PBT / ABS / MGE /Fv1	<i>pellets</i>		312 \pm 113	
PBT / ABS /Fv1	Placa Extrudada		327 \pm 101	
PBT / ABS / MGE /Fv1	Placa Extrudada		333 \pm 102	
PBT / ABS /Fv1	Placa Injetada		294 \pm 88	
PBT / ABS / MGE /Fv1	Placa Injetada		290 \pm 78	
PBT / ABS /Fv1	Corpo de prova injetado		274 \pm 69	
PBT / ABS / MGE /Fv1	Corpo de prova injetado		273 \pm 74	

5.4 Caracterização Mecânica da Blenda PBT/ ABS e dos Compósitos PBT/ABS/FV

O reforço mecânico efetivo em compósitos termoplásticos com fibras curtas de vidro (Fv) é alcançado preservando-se o comprimento médio (l_n) definido na equação 5.1, de acordo com o critério de comprimento mínimo crítico da fibra (l_c), necessário para eficiente transferência de tensão da matriz para as fibras de reforço, segundo a equação 5.2.

As Equações 5.1 e 5.2 apresentadas a seguir são descritas na literatura [56].

$$l_n = \frac{\sum N_i l_i}{\sum N_i} \quad 5.1$$

onde N_i é o número de fibras de comprimento l_i .

$$\left(\frac{l}{d} \right)_c = \frac{\sigma_{uf}}{2\tau_u} \quad 5.2$$

onde σ_{uf} é a tensão máxima suportada pela fibra e τ_u é a resistência ao cisalhamento na interface polímero-fibra ou a resistência ao cisalhamento da matriz polimérica, assumindo-se uma perfeita adesão interfacial.

Considerando-se que o diâmetro da fibra é $d_f = 13 \mu\text{m}$ e considerando $\sigma_{uf} \approx 1500 \text{ MPa}$, e $\tau_u \approx \sigma_{e_matriz}$ (tensão de escoamento da matriz), de acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.6, a seguir, tem-se para os compósitos com PBT, $\sigma_{e_matriz} \approx 50 \text{ MPa}$ e portanto, $l_{c_PBT} \approx 200 \mu\text{m}$ e para os compósitos com a blenda PBT/ABS, $\sigma_{e_matriz} \approx 40 \text{ MPa}$ e $l_{c_PBT/ABS} \approx 250 \mu\text{m}$.

Tabela 5-6 Valores de l_c para o PBT e para blenda PBT/ABS

Matriz	$\tau_u \approx \sigma_{e_matriz}$ (MPa)	l_c (μm)
PBT	50	200
PBT/ABS	40	250

Observando-se os valores apresentados na Tabela 5.5 da seção anterior, verifica-se que para todas as formulações e condições e tipo de processo l_n foi medido e apresentou-se maior que l_c .

Esta constatação, juntamente com o fato que de não houve diferença nos dados de l_n para as diferentes fibras são importantes parâmetros para a discussão dos resultados de propriedades mecânicas e dos ensaios de *EFW* que são apresentados nas seções seguintes.

5.4.1 Influência do Tipo de Fv nas Propriedades Mecânicas sob Tração e sob Impacto

Os resultados dos ensaios mecânicos são apresentados na Tabela 5.7 e ilustrados na Figura 5.2.

A adição de 30% em massa de Fv no PBT promoveu um aumento de aproximadamente 300% no valor de seu módulo elástico sob tração ($E_{\text{tração}}$) e a adição de 30% em massa de ABS promoveu uma redução de aproximadamente 30% no valor de $E_{\text{tração}}$. O uso concomitante de Fv e ABS resultou em um valor intermediário na ordem de 200% maior em relação ao PBT.

Um aspecto importante que deve ser observado é independência do valor do módulo elástico em relação ao tipo de fibra de vidro, mais especificamente em relação ao tipo de *sizing*. Este comportamento era esperado uma vez que o cálculo do valor do $E_{\text{tração}}$ é feito em níveis de deformação tendendo a zero e, portanto, a transferência de esforços da matriz para a fibra ocorre sem um nível elevado de tensão de cisalhamento, não ocorrendo nenhum efeito das possíveis diferenças na adesão interfacial fibra-matriz, em função dos diferentes tipos de *sizings*.

A adição de 30% em massa de ABS não alterou significativamente os valores de deformação na ruptura, uma vez que todas as blendas não reforçadas apresentaram valores superiores a 100% de deformação na ruptura. Já a adição de Fv tanto no PBT puro quanto nas blendas promoveu uma drástica redução no valor da deformação na ruptura, demonstrando que a presença da Fv de vidro restringe a deformação plástica da matriz.

Tabela 5-7 Propriedades Mecânicas sob Tração e sob Impacto dos Compósitos PBT/ABS/Fv.

Formulação	Tensão de Ruptura sob Tração (MPa)	Deformação na Ruptura sob Tração (%)	Módulo Elástico sob Tração (GPa)	Resistência ao Impacto (J/m)
PBT	* 49 ± 1	* 2,9 ± 0,1	2,5 ± 0,1	50 ± 3
PBT / Fv1	128 ± 2	3,1 ± 0,1	9,4 ± 0,2	83 ± 3
PBT / Fv2	112 ± 1	2,2 ± 0,1	9,5 ± 0,1	67 ± 3
PBT / ABS	* 37 ± 1	* 3,2 ± 0,1	1,8 ± 0,1	153 ± 12
PBT / ABS / Fv1	96 ± 1	3,9 ± 0,1	8,0 ± 0,2	132 ± 4
PBT / ABS / Fv2	87 ± 1	2,4 ± 0,2	8,0 ± 0,1	86 ± 3
PBT / ABS / MGE	* 41 ± 1	* 3,4 ± 0,1	2,0 ± 0,1	142 ± 15
PBT / ABS / MGE / Fv1	98 ± 1	3,8 ± 0,1	7,3 ± 0,4	128 ± 4
PBT / ABS / MGE / Fv2	90 ± 2	2,8 ± 0,2	7,7 ± 0,3	88 ± 2

^x corpo de prova obtido a partir da injeção de material na forma original (pellets)

* valores de Tensão e Deformação no Escoamento sob Tração

Entretanto é possível notar uma diferença entre os valores de deformação na ruptura tanto para os compósitos com PBT quanto para os compósitos com as blendas, em função das diferentes fibras de vidro, com valores superiores para a Fv1, sugerindo diferenças e influência da adesão interfacial.

Observando-se os valores de resistência à tração tanto para os compósitos com PBT quanto para os com a blenda, fica evidente a eficiência de reforço mecânico, com a utilização de ambas as fibras, Fv1 e Fv2, mas com uma considerável superioridade da Fv1. Na média a adição de 30% em massa de Fv, resultou em um aumento de aproximadamente 140% no valor da resistência à tração do PBT e de aproximadamente 125% para a blenda, sendo que a Fv1 foi 15% mais eficiente do que a Fv2 para o PBT e 10% mais eficiente do que Fv2 para a blenda.

É importante observar que de acordo com os dados de l_n apresentados na Tabela 5.5, na qual não são observadas diferenças significativas nos valores l_n e os resultados de propriedades mecânicas apresentados na Tabela 5.6, que diferenças significativas de propriedades de tração e impacto podem ser atribuídas aos diferentes tratamentos superficiais da Fv, o que justifica o maior incremento na resistência à tração pela adição da Fv1, devido a esta ser mais efetiva como resultado de uma melhor molhabilidade e adesão interfacial

nos compósitos, fato que é constatado na observação das micrografias de MEV apresentadas nas Figuras 5.3 e 5.4.

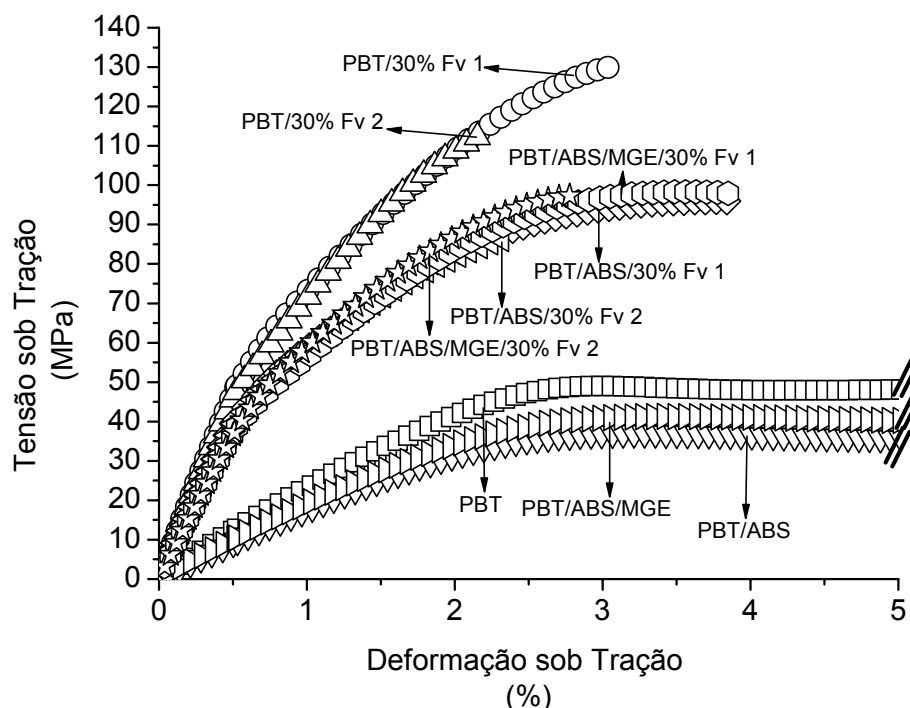


Figura 5.2 Curvas Tensão vs Deformação dos Compósitos PBT/ABS/Fv.

Nos valores de resistência ao Impacto (RI) pode ser verificado que tanto a presença do ABS quando das Fv, promovem seu aumento. Assim como com o ocorrido na resistência à tração, seus valores são dependentes do tipo de *sizing* da Fv e a Fv1 apresentou os melhores resultados, sugerindo que uma adesão interfacial mais forte é desejável para a manutenção da resistência ao impacto, no caso de compósitos com matrizes poliméricas tenazes. Isto é corroborado com o fato de que a diferença entre os valores de RI, devido ao uso das diferentes Fv é maior no caso da blenda reforçada em relação ao PBT puro, sendo cerca de 50% para blenda e 25% para o PBT.

A redução na RI e na deformação na ruptura, devido a adição das Fv, pode ser correlacionado com a redução no tamanho da zona de *stress whitening*, conforme foi observado neste estudo e na literatura [52].

A análise dos resultados foi feita de forma que não se atentou para os sistemas não compatibilizados, uma vez que não foi obtido um efeito

significativo nas propriedades com a adição do compatibilizante nas condições de extrusão 1.

Entretanto, nos resultados apresentados, pode-se constatar que os compósitos com Fv obtidos a partir da blenda PBT/ABS apresentaram um excelente balanço das propriedades de rigidez e tenacidade e observou-se uma forte influência do tipo de tratamento superficial da fibra de vidro (*sizing*) nestas propriedades.

Estes resultados determinaram que na seqüência do trabalho fosse utilizada a Fv1.

5.4.2 Influência do Compatibilizante e das Condições de Extrusão nas Propriedades Mecânicas (Tração e Impacto) da Blenda PBT/ ABS e dos Compósitos PBT/ABS/FV

Os resultados de Propriedades Mecânicas sob Tração e sob Impacto dos Compósitos PBT/ABS/Fv1, obtidos nas duas diferentes condições de extrusão são apresentados na Tabela 5.8.

Tanto o compatibilizante quanto a condição de extrusão não promoveu nenhuma alteração significativa nas propriedades mecânicas sob tração das blendas PBT/ABS e PBT/ABS reforçadas com a Fv1. Entretanto, ambos influenciaram significativamente na RI, tendo sido obtidas blendas super tenazes na condição de extrusão 2, com RI em torno de 700 J/m.

A alta temperatura na qual foram processadas as blendas na condição de extrusão 1, provoca a degradação do PBT reduzindo as propriedades de resistência ao impacto, conforme Hage et al. [12] e também sem a presença do compatibilizante podem ser observados domínios superiores a 0,4 μm não apropriados para tenacificação do PBT [18]

Hale et al. [15] explicaram que a redução de resistência ao impacto a temperatura ambiente é devido a reações de entrecruzamento entre o compatibilizante MMA-GMA e resíduos presentes nos ABS obtidos por emulsão, que ocorrem no sistema PBT/ABS/MMA-GMA durante o processamento, em adição as reações entre os finais de cadeia do PBT com o

grupo epóxi do copolímero. Originando a formação de uma fração gel que reduz a resistência ao impacto na temperatura ambiente.

Tabela 5-8 Propriedades Mecânicas sob Tração e sob Impacto dos Compósitos PBT/ABS/FV1.

Formulação	Condição de Extrusão	Tensão de Ruptura sob Tração (MPa)	Deformação na Ruptura sob Tração (%)	Módulo Elástico sob Tração (GPa)	Resistência ao Impacto (J/m)
PBT	x	* 49 ± 1	* 2,9 ± 0,1	2,5 ± 0,1	50 ± 3
PBT / Fv1	1	128 ± 2	3,1 ± 0,1	9,4 ± 0,2	83 ± 3
PBT / ABS		* 37 ± 1	* 3,2 ± 0,1	1,8 ± 0,1	153 ± 12
PBT / ABS / Fv1		96 ± 1	3,9 ± 0,1	8,0 ± 0,2	132 ± 4
PBT / ABS / MGE		* 41 ± 1	* 3,4 ± 0,1	2,0 ± 0,1	142 ± 15
PBT / ABS / MGE / Fv1		98 ± 1	3,8 ± 0,1	7,3 ± 0,4	128 ± 4
PBT / Fv1		2	125 ± 4	2,8 ± 0,2	8,9 ± 0,3
PBT / ABS	* 37 ± 1		* 3,2 ± 0,1	1,8 ± 0,1	709 ± 14
PBT / ABS / Fv1	87 ± 1		3,6 ± 0,1	7,3 ± 0,1	149 ± 9
PBT / ABS / MGE	* 40 ± 1		* 3,4 ± 0,1	1,8 ± 0,1	579 ± 24
PBT / ABS / MGE / Fv1	92 ± 1		3,3 ± 0,1	7,1 ± 0,2	155 ± 12

^x corpo de prova obtido a partir da injeção de material na forma original (pellets)

* valores de Tensão e Deformação no Escoamento sob Tração

Da mesma forma que na condição 1, a redução na RI devido a adição das Fv, pode ser correlacionado com a redução no tamanho da zona de *stress whitening*, conforme foi observado neste estudo e na literatura [52].

Na condição de extrusão 2, independentemente do uso de compatibilizante, foram obtidos excelentes resultados em relação ao balanço rigidez versus tenacidade, uma vez que foram obtidos compósitos com módulo elástico em torno de 7,0 GPa, mantendo uma RI em torno de 700 J/m.

5.5 Análise Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das Superfícies Crio-Fraturadas dos Compósitos

A morfologia das superfícies de amostras fraturadas foi observada, sendo avaliada qualitativamente a adesão na interface polímero-fibra de vidro em superfícies de amostras crio-fraturadas de corpos de prova de tração, previamente submetidos a uma tensão de 60% da sua resistência à tração. As

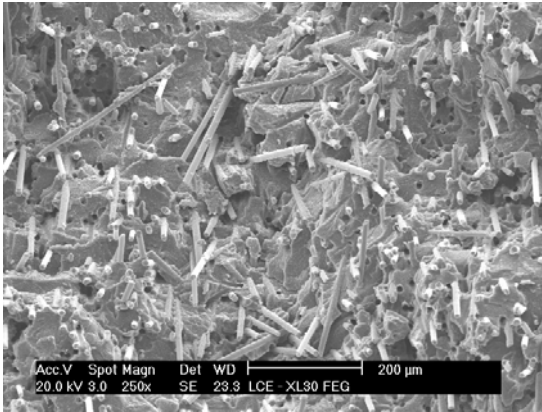
micrografias de MEV dos compósitos de PBT/Fv e PBT/ABS/Fv são apresentadas nas Figuras 5.3 e 5.4.

Nos compósitos se pode verificar uma boa molhabilidade das fibras pela matriz polimérica, para ambos os tipos de fibras. As micrografias que apresentam fibras envolvidas com uma camada superficial sugerem que no caso da Fv1 ocorreu uma maior interação com a matriz, estando de acordo com os resultados de propriedades mecânicas apresentados.

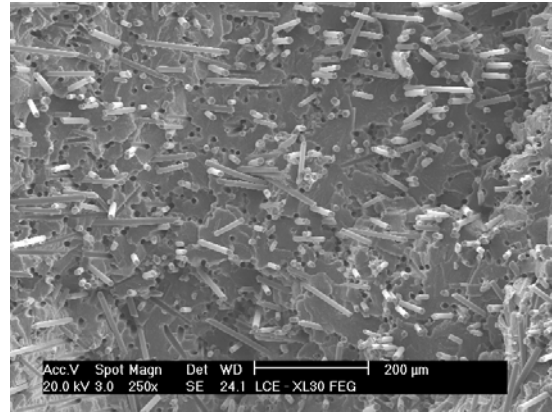
Nas figuras 5.5 a 5.7 são apresentadas as fotomicrografias das blendas PBT/ABS (70/30) e dos compósitos destas blendas com 30% de Fibra de vidro, com e sem compatibilizante MMA-GMA (MGE), processados em diferentes condições de extrusão e obtenção de corpos de prova.

Observa-se que há dispersão dos domínios escuros de ABS na matriz clara de PBT e esta dispersão foi melhorada pela presença do compatibilizante, independentemente da presença e do tipo de fibra de vidro. Independente das condições de preparação das blendas a presença do compatibilizante proporcionou uma dispersão muito eficiente da fase ABS na matriz de PBT.

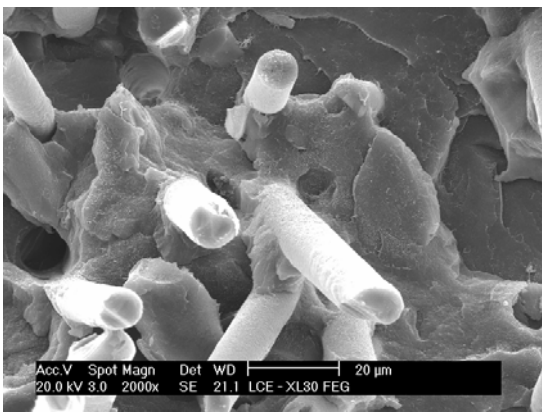
A Figura 5.5 mostra o efeito do compatibilizante na morfologia da blenda PBT/ABS e apresenta um estado bimodal de dispersão de partículas, onde se pode observar partículas muito pequenas misturadas com uma fração significativa de partículas maiores. Este mesmo efeito foi observado por Mantovani[18] e foi atribuído a tecnologia de fabricação de ABS, onde se adiciona emulsões de borracha com partículas maiores durante a sua síntese para fornecer algum balanço de propriedades ao ABS. Apesar da melhor dispersão dos domínios de ABS na matriz de PBT observada, esta não modificou o comportamento da resistência ao impacto das blendas observado na Tabela 5.6.



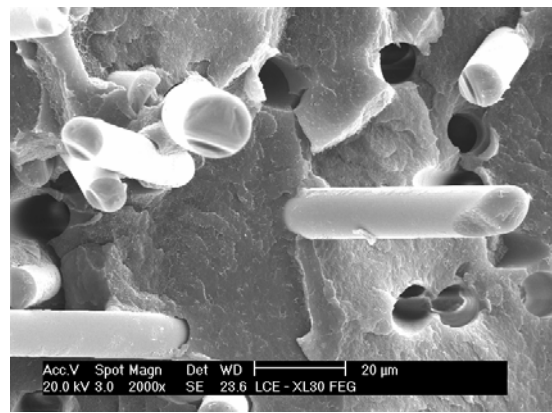
5.3_(1)



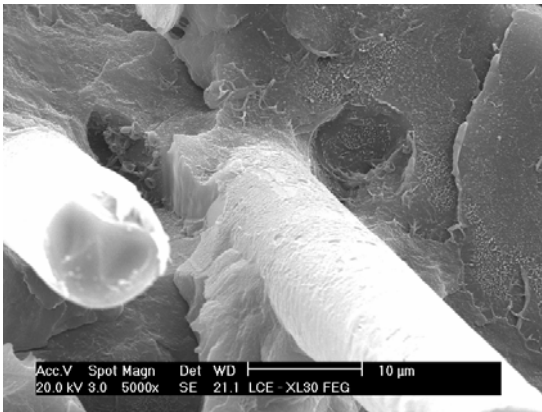
5.3_(2)



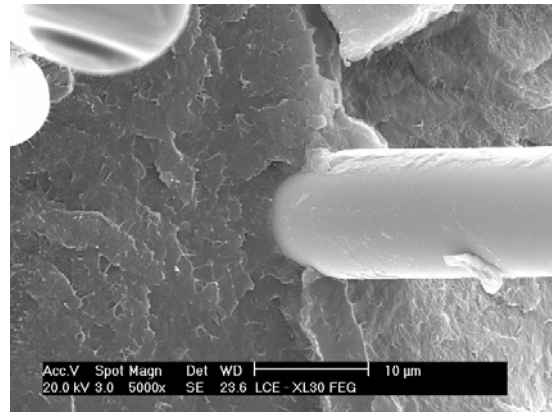
5.3_(3)



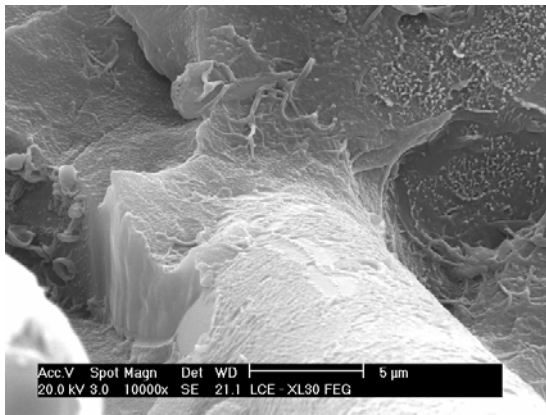
5.3_(4)



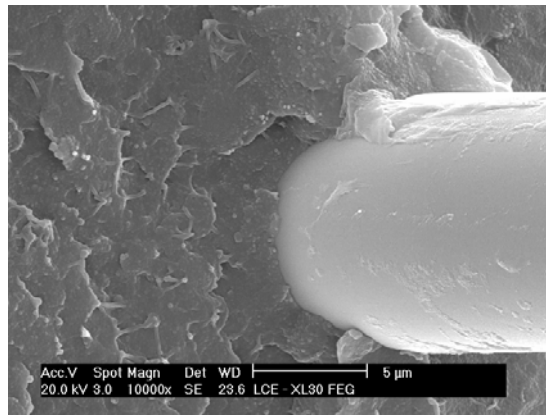
5.3_(5)



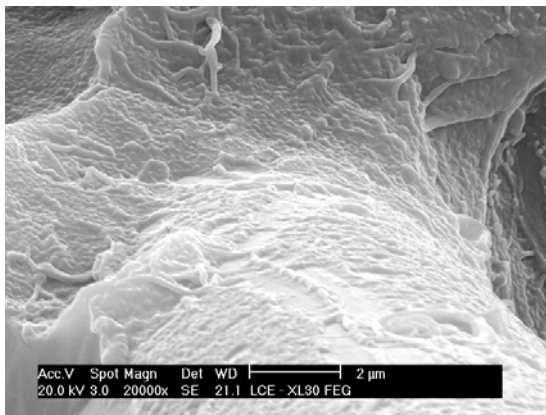
5.3_(6)



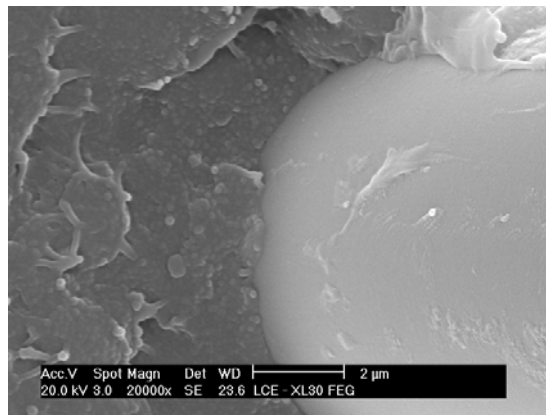
5.3_(7)



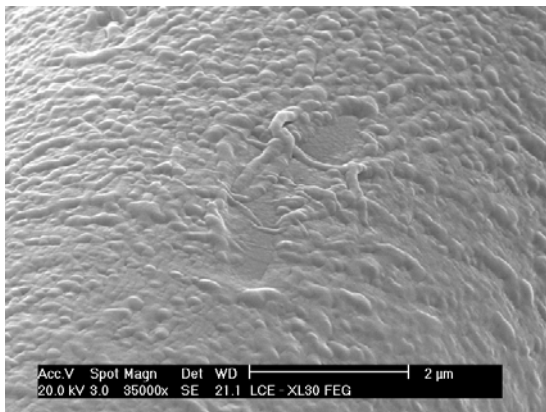
5.3_(8)



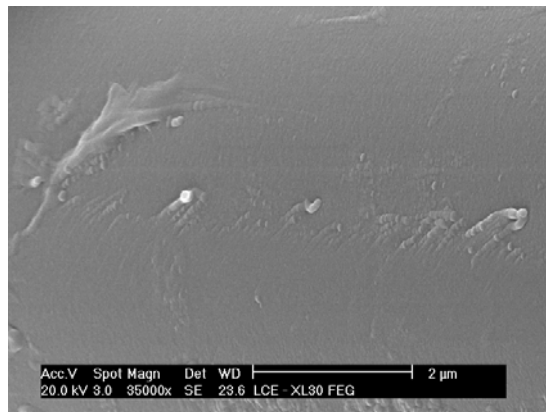
5.3_(9)



5.3_(10)

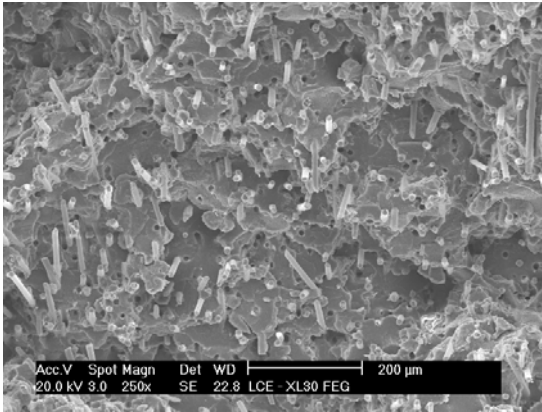


5.3_(11)

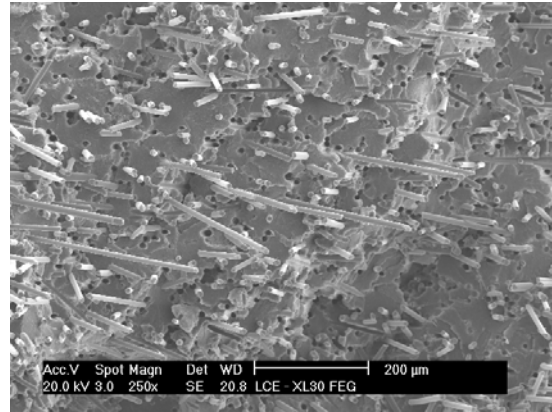


5.3_(12)

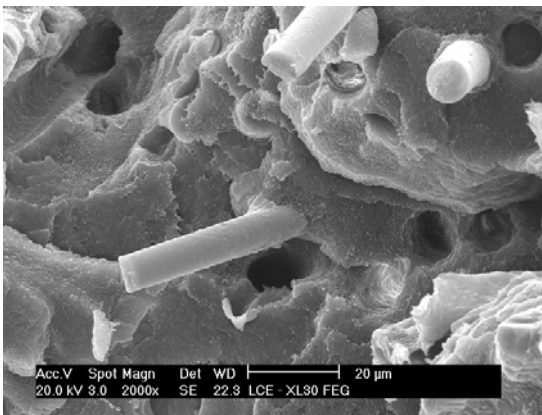
Figura 5.3 Micrografias dos Compósitos de PBT com Fibra de vidro (Coluna da esquerda – números ímpares = Fibra de vidro 1 – Fv 1 e coluna da direita – números pares = Fibra de vidro 2 – Fv 2) obtidas por MEV



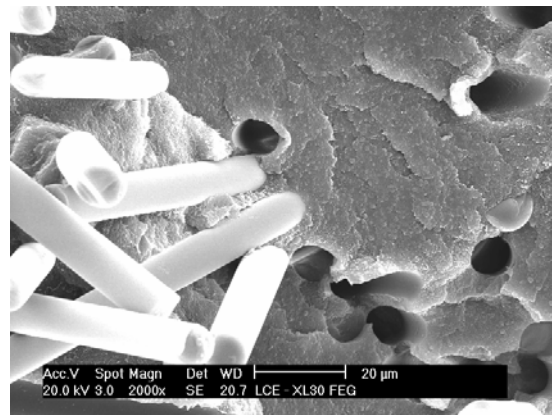
5.4_(1)



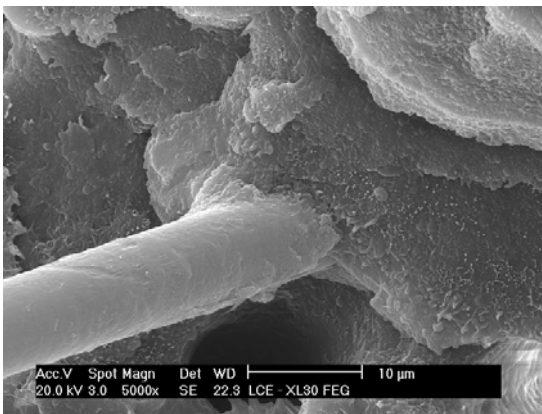
5.4_(2)



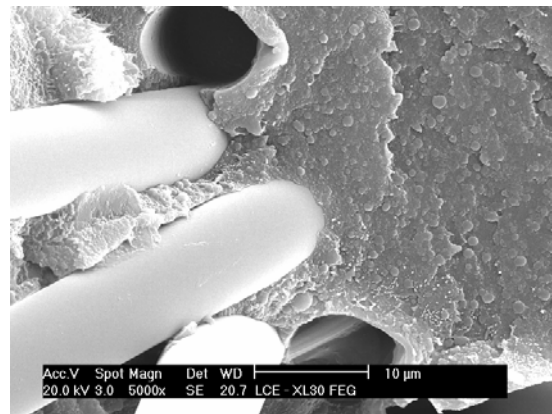
5.4_(3)



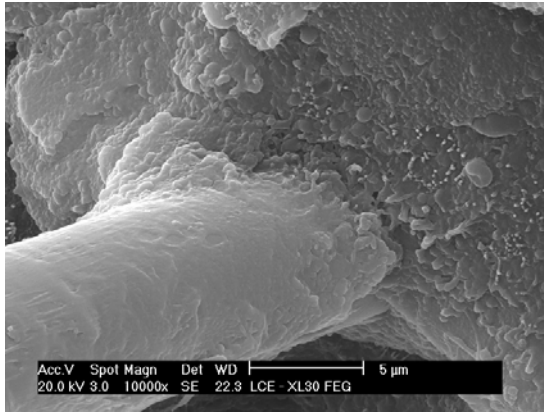
5.4_(4)



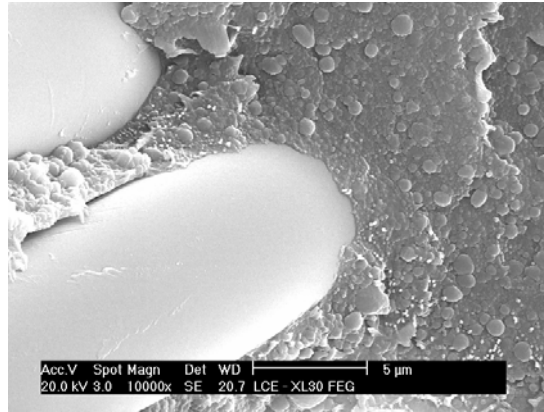
5.4_(5)



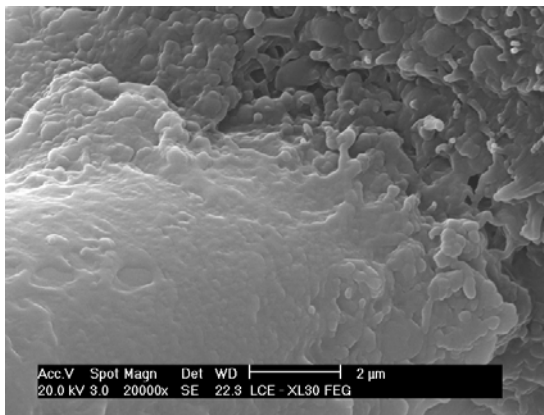
5.4_(6)



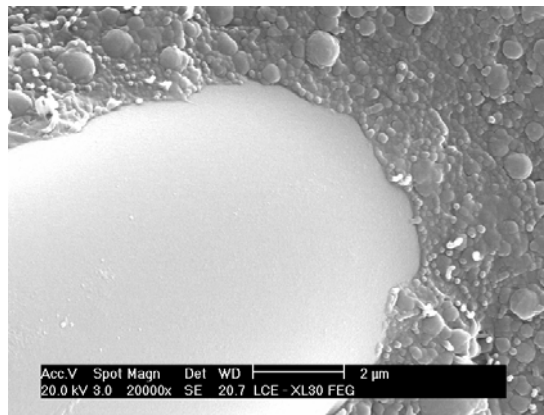
5.4_(7)



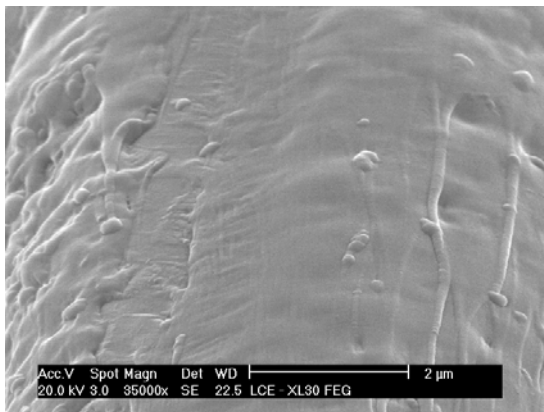
5.4_(8)



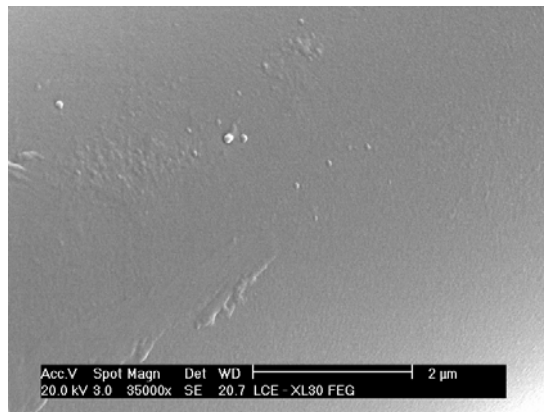
5.4_(9)



5.4_(10)



5.4_(11)



5.4_(12)

Figura 5.4 Micrografias dos Compósitos da blenda PBT /ABS com Fibra de vidro (Coluna da esquerda – números impares = Fibra de vidro 1 – Fv 1 e coluna da direita – números pares = Fibra de vidro 2 – Fv 2) obtidas por MEV.

5.6 Análise Morfológica por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) das Blendas e dos Compósitos

Micrografias obtidas por Microscopia eletrônica de Transmissão da blenda PBT/ABS e Compósitos com e sem MMA-GMA (MGE), obtidos em diferentes condições de extrusão e tipo de processamento do corpo de prova.

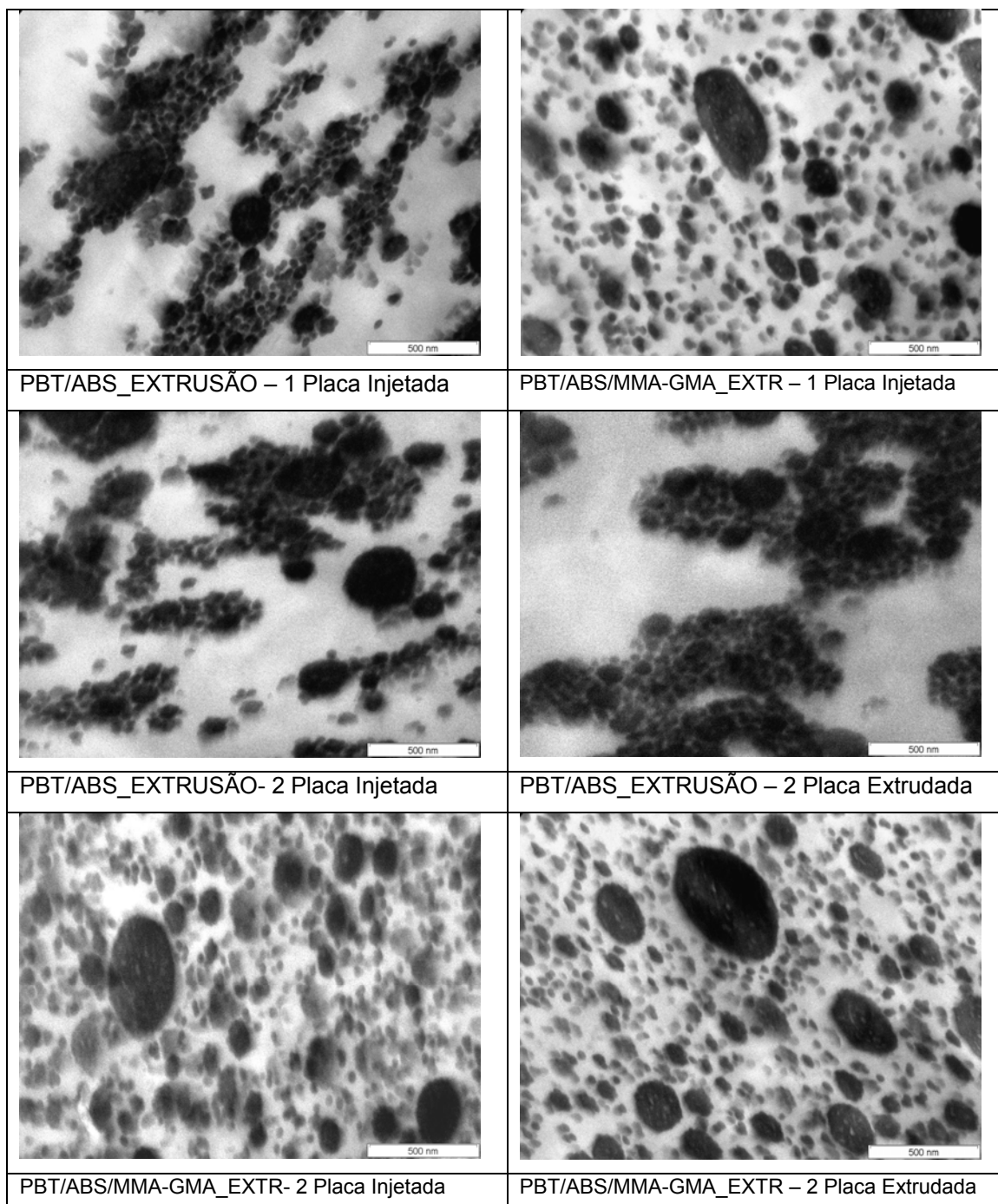
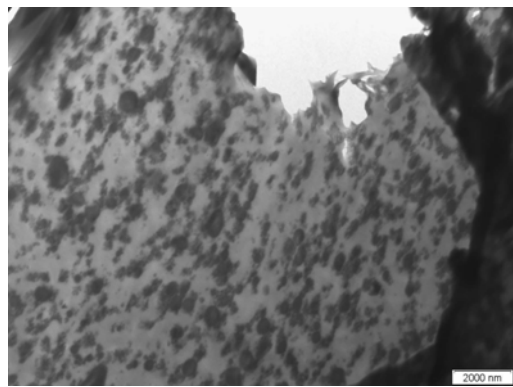
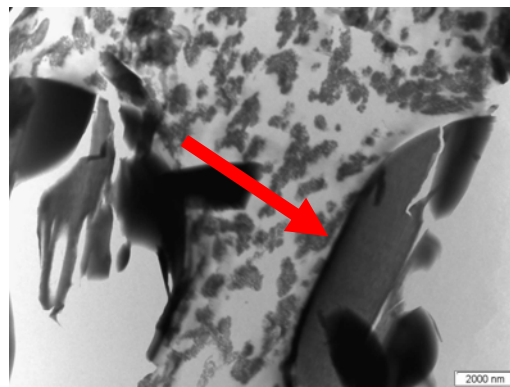


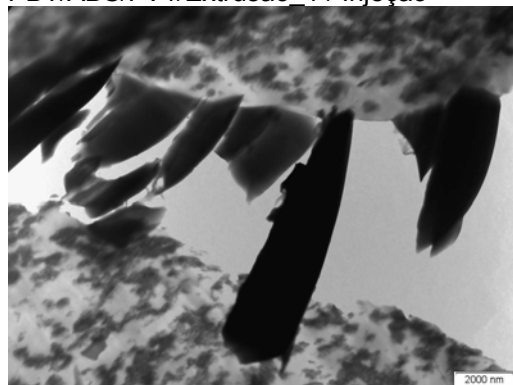
Figura 5.5 Fotomicrografias obtidas por MET das blendas PBT/ABS. Tingimento com OsO₄. As barras de escala correspondem a 0,5 µm.



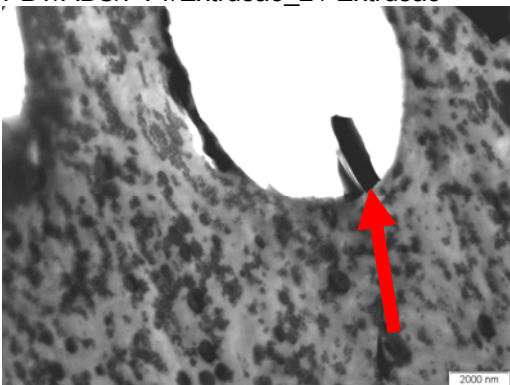
PBT/ABS/FV1/Extrusão_1 / Injeção



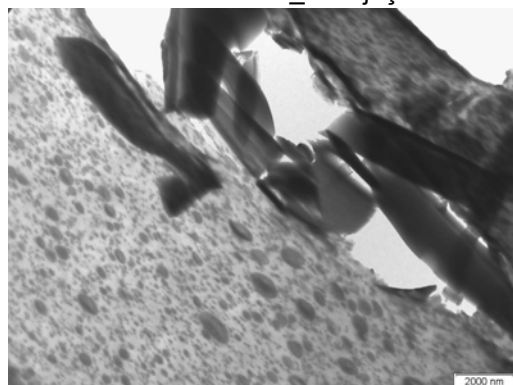
PBT/ABS/FV1/Extrusão_2 / Extrusão



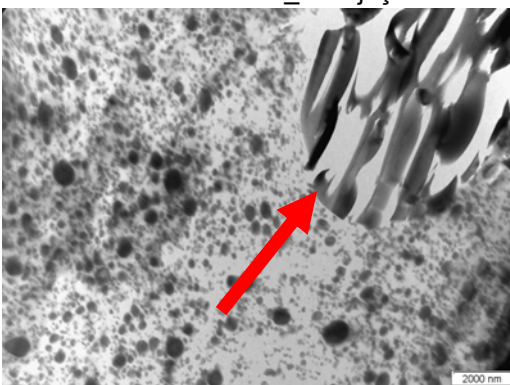
PBT/ABS/FV1/Extrusão_2 / Injeção



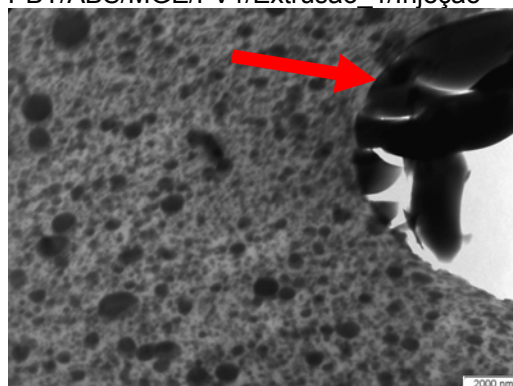
PBT/ABS/FV2/Extrusão_1 / Injeção



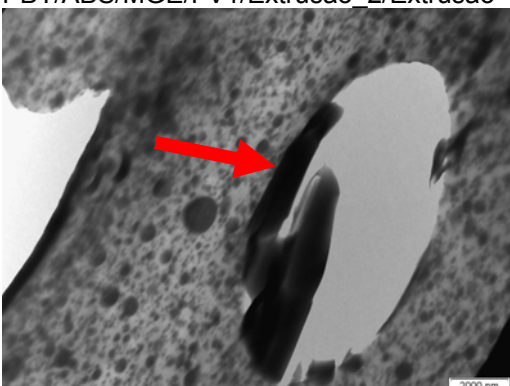
PBT/ABS/MGE/FV1/Extrusão_1/Injeção



PBT/ABS/MGE/FV1/Extrusão_2/Extrusão

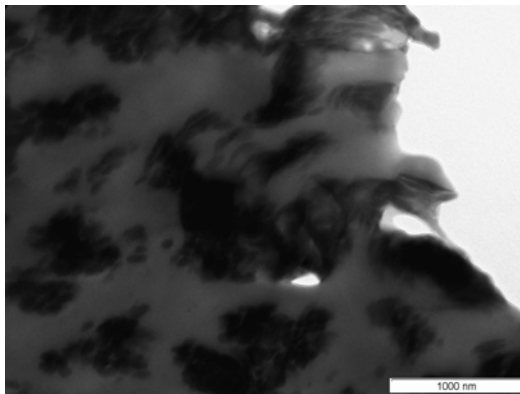


PBT/ABS/MGE/FV1/Extrusão_2 / Injeção

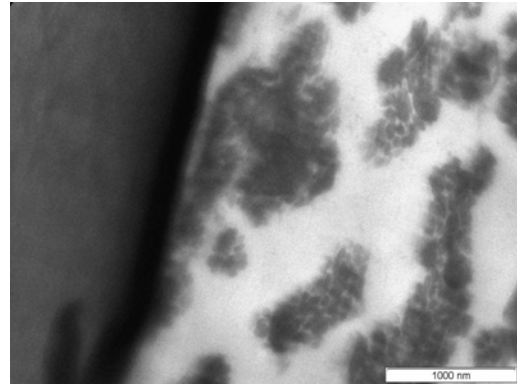


PBT/ABS/MGE/FV2/Extrusão_1 / Injeção

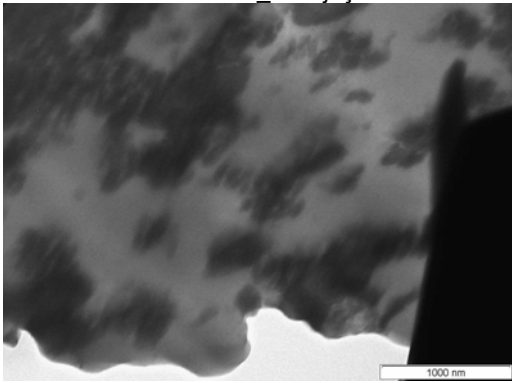
Figura 5.6 Fotomicrografias obtidas por MET dos compósitos PBT/ABS/Fv. Tingimento com OsO₄. As barras de escala correspondem a 2 µm.



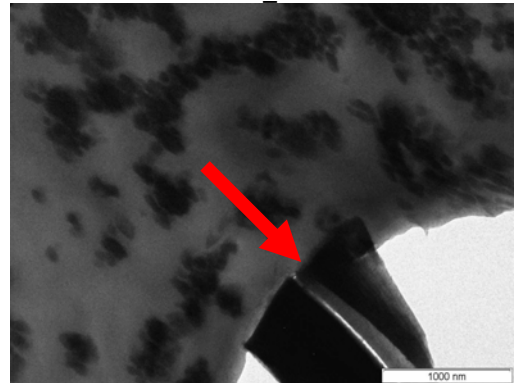
PBT/ABS/FV1/Extrusão_1 / Injeção



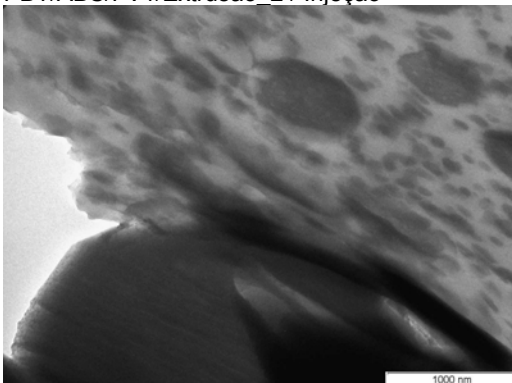
PBT/ABS/FV1/Extrusão_2 / Extrusão



PBT/ABS/FV1/Extrusão_2 / Injeção



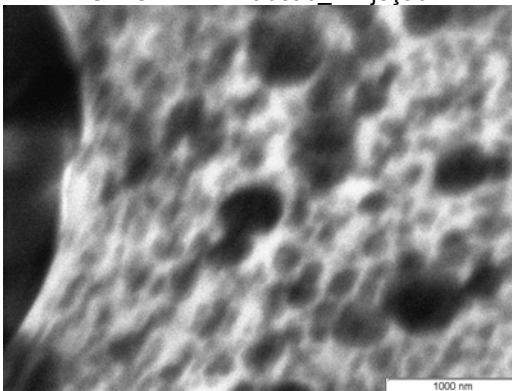
PBT/ABS/FV2/Extrusão_1 / Injeção



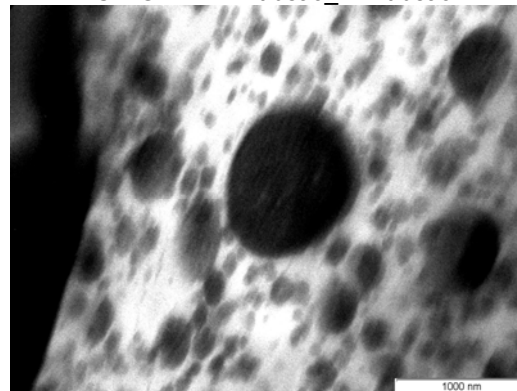
PBT/ABS/MGE/FV1/Extrusão_1/Injeção



PBT/ABS/MGE/FV1/Extrusão_2/Extrusão



PBT/ABS/MGE/FV1/Extrusão_2 / Injeção



PBT/ABS/MGE/FV2/Extrusão_1 / Injeção

Figura 5.7 Fotomicrografias obtidas por MET dos compósitos PBT/ABS/FV. Tingimento com OsO_4 . As barras de escala correspondem a 1 μm .

A presença da Fv parece não ter alterado o efeito do compatibilizante na morfologia das blendas, conforme observado nas figuras 5.6 e 5.7. A dispersão dos domínios de ABS parece semelhante a blenda PBT/ABS compatibilizada sem reforço. As setas indicam a possível região interfacial entre as fibras e a matriz constituída pela blenda. Não é possível observar uma alteração significativa da morfologia da matriz próximo a interface. Mesmo com aumentos maiores (Figura 5.7) a morfologia da matriz parece indiferente a presença da fibra. Deve ser mencionado que o compatibilizante foi adicionado junto com os componentes da blenda PBT/ABS no funil de alimentação principal da extrusora, antes da incorporação da Fv, conforme observado na Figura 4.2. Assim, a morfologia foi estabelecida antes da blenda receber a Fv através da alimentação lateral da extrusora.

Também pode ser observado nas fotomicrografias das blendas reforçadas com fibra de vidro, que os compósitos com ambas as fibras apresentaram uma ótima adesão na interface fibra-matriz, sem a presença de vazios, conforme foi também observado nas fotomicrografias obtidas por MEV. Tendo sido inclusive possível observar que algumas fibras foram cortadas pela lâmina de diamante do ultramicrotomo, sendo fraturadas sem descolar da matriz polimérica, conforme é indicado pelas setas na Figura 5.6.

5.7 Avaliação da Tenacidade à Fratura através do Método *EFW*

O método *EFW* foi aplicado para avaliar a tenacidade das blendas PBT/ABS com e sem compatibilizante (MMA-GMA) e reforçadas com de fibra de vidro. O cálculo de w_f foi realizado através da integração das curvas de Carga versus deslocamento, obtidas nos ensaios mecânicos através dos *softwares* de tratamento de dados.

Os valores de w_f obtidos foram colocados em um gráfico em função do comprimento de ligamento, l , para se obter o trabalho essencial de fratura, w_e , através da intersecção da reta com o eixo Y, e o trabalho plástico, w_p , através da inclinação desta reta, sendo verificada a influência do tipo de fibra de vidro, da presença do compatibilizante e da condição de extrusão e sobre valores de w_e e w_p .

No caso de compósitos reforçados com fibras, tanto as fibras quanto a matriz, que em se tratando de uma blenda tenacificada com borracha apresenta uma fase elastomérica e, portanto, tanto as fibras quanto as partículas de borracha são responsáveis pela tenacificação do sistema.

Os mecanismos de tenacificação das fibras surgem a partir de *debonding* e *pull-out* relacionados à área superficial criada durante o processo de propagação da trinca, enquanto que os mecanismos de tenacificação surgem simultaneamente na área de processo da fratura e no volume da zona plástica, conforme ilustrado na Figura 5.8.

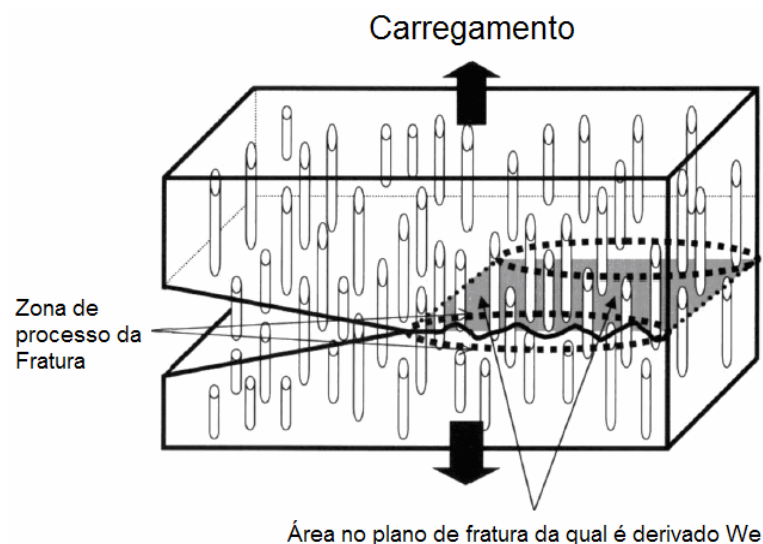


Figura 5.8 Esquema mostrando o trabalho de fratura derivado do plano de propagação da trinca [58].

Dessa forma, como w_e representa um parâmetro de resistência à propagação da trinca, sendo essencialmente um parâmetro de energia superficial e proporcional ao comprimento do ligamento l , está relacionado aos mecanismos de tenacificação pelas fibras. Enquanto que w_p representa um parâmetro de energia volumétrica, proporcional a l^2 e relacionado aos mecanismos de tenacificação pela matriz.

5.7.1 Avaliação do Efeito do Tipo de Fibra de Vidro nos Parâmetros de EWF

As curvas de Força versus Deslocamento para o PBT e para a blenda PBT/ABS, Figura 5.9 assim como para os compósitos, apresentaram boa similaridade em função do comprimento de ligamento e visível escoamento antes da propagação da trinca, satisfazendo os pré-requisitos para aplicação do método EWF, como observado também por Mai et al. [50], em trabalhos com blendas reforçadas.

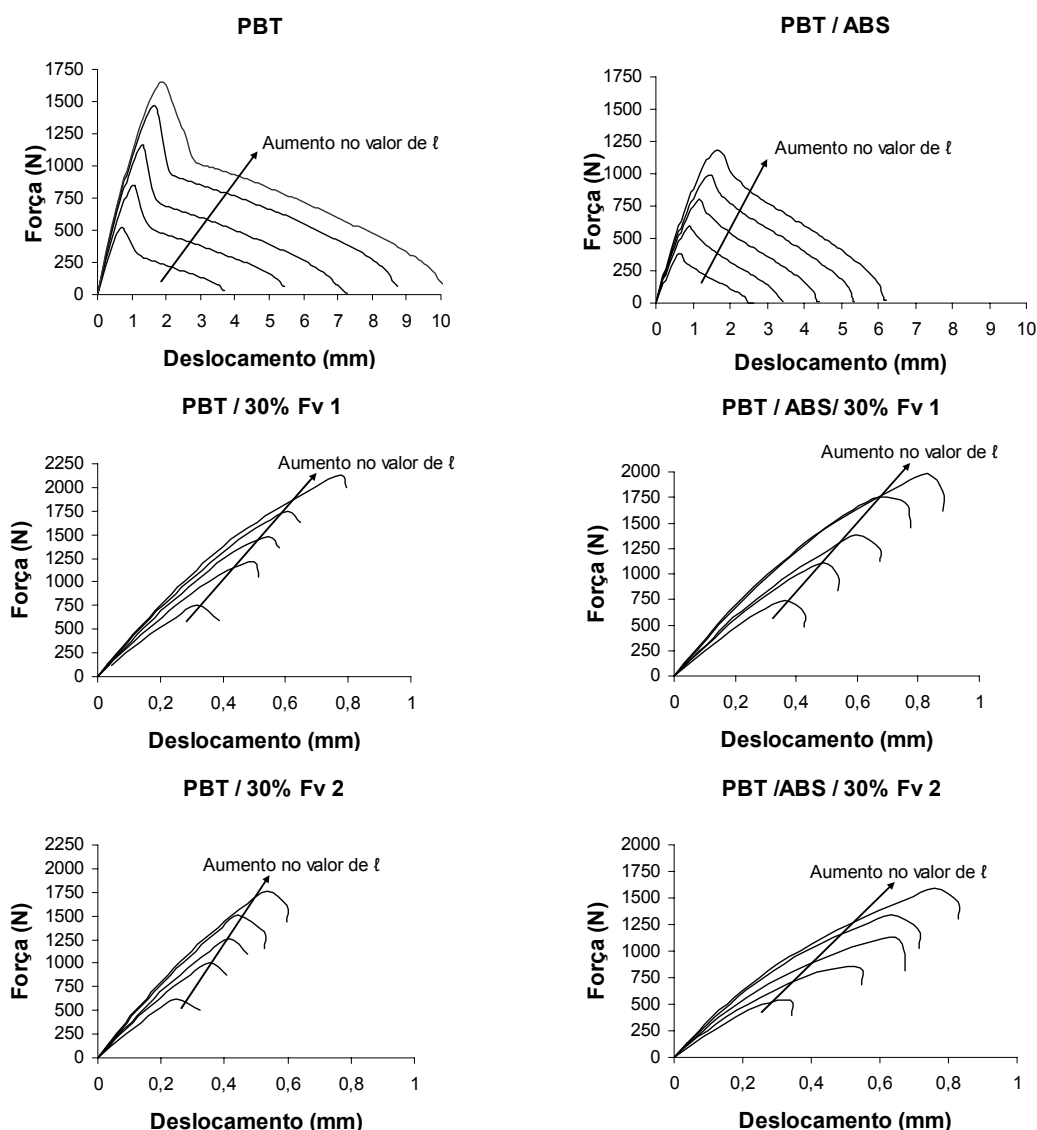


Figura 5.9 Curvas de Força (N) versus Deslocamento (mm) obtidas de ensaios de tração uniaxial à velocidade de 5 mm/min para o PBT e para os compósitos PBT/Fv para a obtenção dos parâmetros de EWF.

A aplicabilidade do método EWF também foi confirmada pelos coeficientes lineares das curvas de w_f versus comprimento de ligamento, $R^2 \geq 0,90$ para todas as formulações analisadas, conforme os valores da Tabela 5.8 e ilustrados na Figura 5.10 e de acordo com sugestões encontradas na literatura, referente a normalização do método EWF [45].

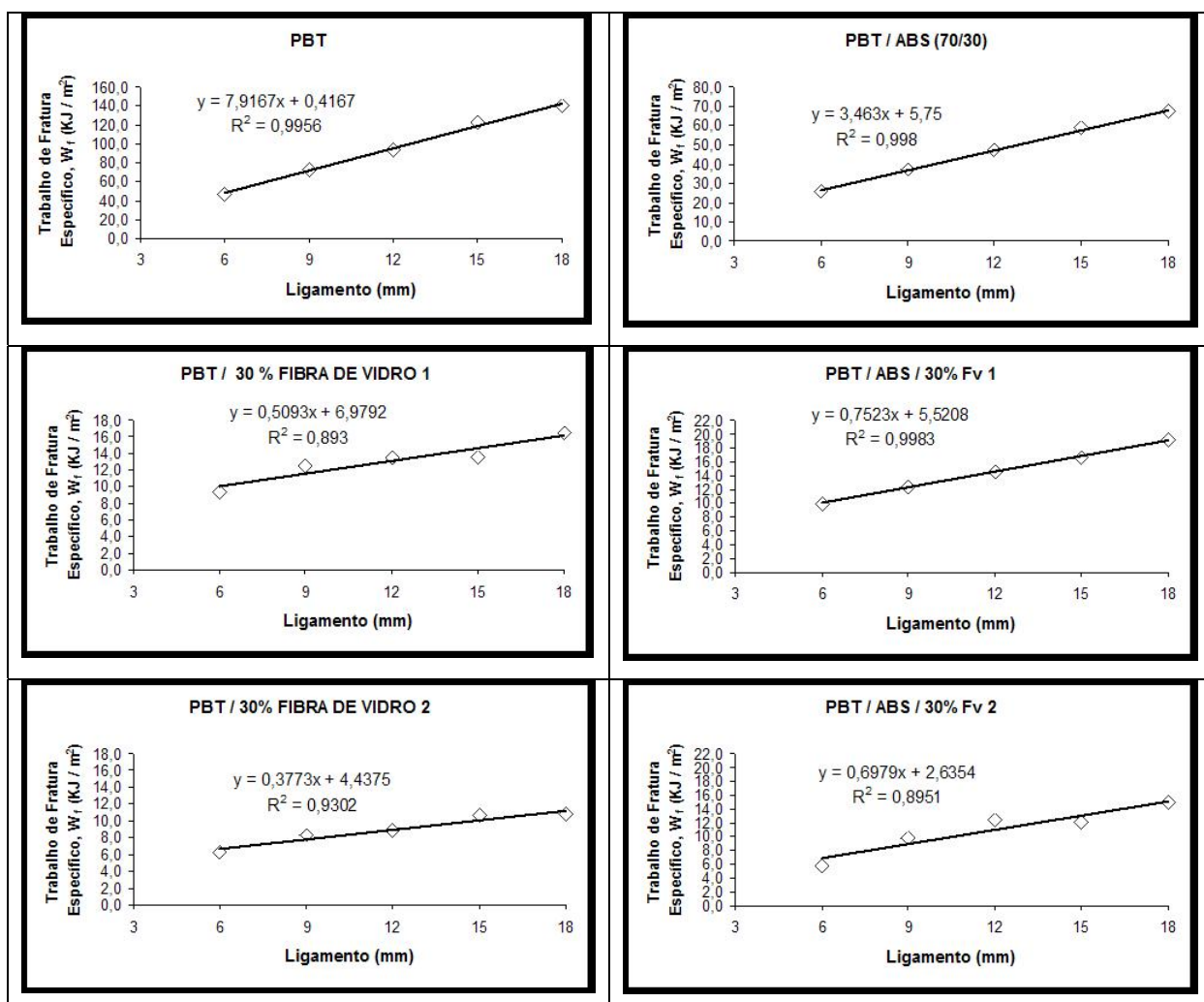


Figura 5.10 Curvas de w_f versus comprimento de ligamento

Tabela 5-9 Parâmetros de fratura do método *EFW* obtidos para o PBT, blenda PBT/ ABS e compósitos.

Material	Parâmetros de <i>EFW</i>		
	W_e (KJ/m ²)	βW_p (MJ/m ³)	R^2 (Coeficiente de ajuste linear da reta)
PBT	0,4	7,9	0,988
70% PBT / 30% Fv 1	7,0	0,5	0,893
70% PBT / 30% Fv 2	4,5	0,4	0,930
PBT/ABS	5,8	3,5	0,998
PBT/ABS / 30% Fv 1	5,5	0,8	0,998
PBT/ABS / 30% Fv 2	2,6	0,7	0,895

Os valores de w_e mostraram que a adição tanto de ABS, quanto de fibra de vidro ao PBT fez com que a tenacidade à fratura aumentasse consideravelmente, mas houve perda da capacidade de absorção de energia plástica, como pode ser observado pela queda dos valores de βw_p .

A queda na capacidade de deformação plástica encontra-se de acordo com os resultados de propriedades mecânicas sob tração e impacto, anteriormente apresentados, e fundamentalmente com o fato da diminuição da zona de *stress whitening* tanto nos corpos de prova de impacto quanto aqueles utilizados para ensaios de *EFW*, devido à presença das fibras.

Portanto, nos compósitos tanto com PBT puro quanto com a blenda PBT/ABS, predominam os mecanismos de tenacificação originados da presença das fibras, assim o aumento da tenacidade pode ser explicado pela contribuição dos mecanismos de dissipação de energia presentes em compósitos, *debonding* e *pull-out*.

Também pode ser observada a influência do *sizing* nos parâmetros de *EFW*, corroborando com os resultados de resistência à tração e impacto, nos quais a Fv1 apresentou em todas as circunstâncias, melhores resultados. Observando-se os valores de w_e verifica-se que a Fv1 apresentou um desempenho 55% maior que Fv2, quando utilizada no PBT e 110% maior quando utilizada na blenda.

Estes resultados permitem afirmar que adesão interfacial fraca em compósitos com matriz pseudodúctil, caso do PBT e PBT/ABS, com fibras frágeis, não promovem um aumento de densidade energia dissipativa no compósito, conforme também observado por Paul et al. [55].

Conforme proposto por Mai e colaboradores [49], a execução de ensaios de EWF em baixas e altas taxas deformacionais (Impacto), pode esclarecer melhor a contribuição do modificador de impacto e da fibra, na dissipação de energia durante o processo de fratura nestes sistemas.

5.7.2 Avaliação do Efeito do Compatibilizante e da Condição de Extrusão dos Compósitos nos Parâmetros de EWF

Tabela 5-10 Efeito do compatibilizante e da condição de extrusão nos parâmetros de fratura do método EWF obtidos para blenda PBT/ ABS e compósitos.

Formulação	Condição de Extrusão	Parâmetros de EWF		
		W_e (KJ/m ²)	βW_p (MJ/m ³)	# R ²
PBT	x	0,4	7,9	0,996
PBT / FV1	1	7,0	0,5	0,893
PBT / ABS	1	5,8	3,5	0,998
PBT / ABS / FV1	1	5,5	0,8	0,998
PBT / ABS	2	3,1	6,3	0,968
PBT / ABS / FV1	2	1,4	3,5	0,979
PBT / ABS / MMA-GMA	2	12,8	6,9	0,952
PBT / ABS / MMA-GMA / FV1	2	2,2	3,6	0,976

(Coeficiente de ajuste linear da reta)

Os valores de w_e mostraram que a adição de ABS ao PBT fez com que a tenacidade à fratura aumentasse, consideravelmente, mas houve perda da capacidade de absorção de energia plástica, como pode ser observado pela queda dos valores de βw_p , principalmente na condição de extrusão 1.

Enquanto que na condição de extrusão 2, mais apropriada para este sistema conforme já discutido, grande parte da capacidade de deformação plástica foi recuperada, correspondendo ao considerável aumento na RI, pois

mesmo não compatibilizada, a presença do ABS na blenda, favoreceu o aumento da capacidade de deformação plástica, devido aos mecanismos de deformação *crazing* e *shear yielding*, que foram favorecidos pela morfologia das fases obtidas na condição 2, observadas por MET.

Mesmo na condição 1 e sem compatibilizante a melhora na tenacidade à fratura pode ser atribuída à redução da sensibilidade ao entalhe do PBT com a adição do ABS. Quanto à perda da capacidade de absorção de energia plástica, esta pode ser explicada pela incompatibilidade entre o PBT e o ABS.

Os valores de resistência ao impacto obtidos apresentaram uma melhora na tenacidade na mesma proporção dos resultados de w_e obtidos.

A queda na capacidade de absorção de energia plástica é devido ao fato de que um dos principais mecanismos de tenacificação presente nestes sistemas é a cavitação de partículas de borracha com subsequente microescoamento sob cisalhamento da matriz. A cavitação de partículas é favorecida pela presença de estado de tensão triaxial (“plane strain”) e os ensaios realizados neste trabalho ocorreram em “plane stress” devido às dimensões dos corpos de prova.

Os valores de w_e e βw_p aumentaram com a incorporação do compatibilizante, mostrando a eficiência do método EWF em avaliar o efeito da compatibilização. Sendo que o compatibilizante tem a função de melhorar a dispersão da fase ABS, aumentando βw_p , e a adesão da mesma à matriz PBT proporcionando aumento na tenacidade, w_e .

Os resultados dos ensaios de *EFW* corroboram com os resultados dos ensaios mecânicos convencionais, que indicam um balanço na manutenção das propriedades de rigidez e tenacidade.

5.7.3 Avaliação do Efeito do Tipo de Processamento para Obtenção do Corpo de Prova nos Parâmetros de EWF

Os valores de w_e não sofreram influência significativa do tipo de processamento do corpo de prova, entretanto os valores de βw_p aumentaram nas amostras extrudadas, em todas as formulações. Isto pode ser explicado

peelo fato de que no processo de extrusão ocorre menor orientação molecular e, portanto o material possui uma maior capacidade de sofrer estiramento e consequentemente maior capacidade de deformação plástica, aumentando βW_p .

Tabela 5-11 Efeito do tipo de processamento para obtenção do corpo de prova nos parâmetros de fratura do método EWF obtidos para a blenda PBT/ ABS e compósitos.

Formulação	Corpo	Parâmetros de EWF		
	de	W_e	βW_p	# R^2
	Prova	(KJ/m^2)	(MJ/m^3)	
PBT / ABS	Placa Injetada	3,1	6,3	0,968
PBT / ABS	Placa Extrudada	1,2	7,2	0,967
PBT / ABS / FV1	Placa Injetada	1,4	3,5	0,979
PBT / ABS / FV1	Placa Extrudada	1,1	4,5	0,992
PBT / ABS / MMA-GMA	Placa Injetada	12,8	6,9	0,952
PBT / ABS / MMA-GMA	Placa Extrudada	13,5	8,5	0,965
PBT / ABS / MMA-GMA / FV1	Placa Injetada	2,2	3,6	0,976
PBT / ABS / MMA-GMA / FV1	Placa Extrudada	2,8	5,2	0,978

(Coeficiente de ajuste linear da reta)

6 CONCLUSÕES

Considerando-se que este trabalho atingiu seus principais objetivos, chegam-se as seguintes conclusões:

- **Quanto à influência do tipo de fibra de vidro nas propriedades mecânicas sob tração e sob impacto**

Os compósitos com Fv obtidos a partir da blenda PBT/ABS apresentaram um excelente balanço das propriedades de rigidez e tenacidade e observou-se uma forte influência do tipo de tratamento superficial da fibra de vidro (*sizing*) nestas propriedades.

A redução na RI devido à adição das Fv, pode ser correlacionado com a redução no tamanho da zona de *stress whitening*, conforme foi observado neste estudo e na literatura.

As micrografias obtidas por MEV que apresentam fibras envolvidas com uma camada superficial sugerem que em uma das diferentes fibras de vidro estudadas (Fv1), ocorreu uma maior interação com a matriz, estando de acordo com os resultados de propriedades mecânicas.

- **Quanto à influência do Compatibilizante e das Condições de Extrusão nas Propriedades Mecânicas (Tração e Impacto) da Blenda PBT/ ABS e dos Compósitos PBT/ABS/FV**

A temperatura de extrusão influenciou drasticamente na Resistência ao Impacto das blendas e compósitos e na condição de extrusão 2 (com menores temperaturas), independentemente do uso de compatibilizante, foram obtidos excelentes resultados em relação ao balanço rigidez versus tenacidade, uma vez que foram obtidos compósitos com módulo elástico em torno de 7,0 GPa, mantendo uma RI em torno de 700 J/m.

A dispersão dos domínios escuros de ABS na matriz clara de PBT foi melhorada pela presença do compatibilizante, independentemente da presença e do tipo de fibra de vidro. Independente das condições de preparação das blendas a presença do compatibilizante proporcionou uma dispersão muito

eficiente da fase ABS na matriz de PBT, conforme observado nas micrografias obtidas por MET.

- **Quanto à avaliação da Tenacidade à Fratura das blendas PBT/ABS e PBT/ABS/Fv através do Método *EWF***

Os pré-requisitos para aplicação do método *EWF* foram satisfeitos, sendo que as curvas de Força versus Deslocamento apresentaram boa similaridade em função do comprimento de ligamento e visível escoamento antes da propagação da trinca e os coeficientes lineares das curvas de w_f versus comprimento de ligamento, $R^2 \geq 0,90$ para todas as formulações analisadas.

Os valores de w_e mostraram que a adição tanto de ABS, quanto de fibra de vidro ao PBT fez com que a tenacidade à fratura aumentasse consideravelmente, mas houve perda da capacidade de absorção de energia plástica, como pode ser observado pela queda dos valores de βw_p .

Adesão interfacial fibra-matriz fraca em compósitos com matriz pseudodúctil, caso do PBT e PBT/ABS, com fibras frágeis, não promovem um aumento de densidade energia dissipativa no compósito.

Os valores de w_e e βw_p aumentaram com a incorporação do compatibilizante, mostrando a eficiência do método *EWF* em avaliar o efeito da compatibilização. Sendo que o compatibilizante tem a função de melhorar a dispersão da fase ABS, aumentando βw_p , e a adesão da mesma à matriz PBT proporcionando aumento na tenacidade, w_e .

Os resultados dos ensaios de *EWF* corroboram com os resultados dos ensaios mecânicos convencionais, que indicam um balanço na manutenção das propriedades de rigidez e tenacidade.

- **Conclusão Geral:**

Como conclusão deste estudo tem-se que principal objetivo foi alcançado, tendo sido obtidos compósitos, a partir de uma blenda tenaz (PBT/ABS) e fibra de vidro, com um balanço de rigidez x tenacidade e o método *EWF* mostrou-se eficiente para promover um melhor entendimento das

contribuições dos mecanismos de tenacificação da matriz e dos mecanismos de tenacificação provenientes das fibras nas propriedades finais destes materiais.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Para dar continuidade ao estudo aqui desenvolvido, sugere-se:

- Estudar a influência de diferentes tipos de PBT e ABS na composição da blenda, assim como de outros tipos de reforços, como, por exemplo, reforços nano-particulados para o desenvolvimento destes compósitos.
- Estudar a influência de diferentes concentrações de fibras nos compósitos, assim como de ABS nas blendas, no comportamento mecânico.
- Estudar a otimização dos parâmetros de compostagem destes compósitos (perfil de rosca, ordem de mistura, rotação da rosca, etc.)
- Analisar mais profundamente o efeito do compatibilizante nas blendas reforçadas e obtidas em condições otimizadas de processo, por exemplo, estudar da transição frágil-dúctil dos compósitos.
- Avaliar o comportamento mecânico dos compósitos em função do grau de orientação das fibras.
- Como principal sugestão propõe-se detalhar os estudos sobre a aplicação do método *EFW* nestes sistemas, estudar a aplicação do método em condições mais severas, como por exemplo, em corpos de prova mais espessos sob condições de *plane strain*, em ensaios dinâmicos em flexão em três pontos (Charpy) ou em baixas temperaturas.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PAUL, D.R. AND BUCKNALL, C.B. *Preface* In: PAUL, D.R. AND BUCKNALL, C.B. **Polymer Blends Volume 1: Formulation**. New York, John Wiley & Sons, 2000.
2. PAUL, D.R. AND BUCKNALL, C.B. *Introduction* In: PAUL, D.R. AND BUCKNALL, C.B. **Polymer Blends Volume1: Formulation**. New York, John Wiley & Sons, 2000.
3. UTRACKI, L. A. **Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology**. New York; Hanser; 1990, 356p.
4. GAYMANS, R.J. *Toughening semicrystalline thermoplastics*. In: PAUL, D.R. AND BUCKNALL, C.B. **Polymer Blends Volume 2: Performance**. New York, John Wiley & Sons, 2000.
5. KARGER-KOCSIS J. *Reinforced Polymer Blends*. In: PAUL, D.R. AND BUCKNALL, C.B. **Polymer Blends Volume 2: Performance**. New York, John Wiley & Sons, 2000.
6. MAI YW, WONG SC, CHEN XH, ' *Application of Fracture Mechanics for Characterization of Toughness of Polymer Blends*' In: PAUL, D.R. AND BUCKNALL, C.B. **Polymer Blends Volume2: Performance**. New York, John Wiley & Sons, 2000.
7. HAGE JR, E.; "Blendas Poliméricas e Compósitos" **Apostila** do Instituto Latino Americano de Tecnologia, Campinas. (1989).
8. BUCKNALL, C. B. **Toughened Plastics**. 1^a ed. London: Applied Science, 1977.
9. COLLYER, A. A., **Rubber Toughened Engineering Plastics**. 1^a ed. Chapman & Hall, 1994.
10. FERREIRA, L.A.S. 'Comportamento térmico, mecânico e termomecânico de blendas poliméricas constituídas de polibutadieno tereftalato (PBT) e copolímero acriloniitrila-butadieno-estireno (ABS)'. São Carlos, DEMa – UFSCar, **Dissertação de Mestrado**, 1995, 113p.
11. HAGE, E.; HALE, W.R.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. *Impact modification of PBT by ABS materials*. **Polymer**, v.38, 3237-3250, 1997.

12. HAGE, E.; FERREIRA, L.A.S.; MANRICH, S.; PESSAN, L. A., *Crystallization Behavior of PBT/ABS Polymer Blends*, **J. Appl. Polym. Sci.**, v.71, 423-430, 1999.
13. HALE, W.R.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. *Compatibilization of PBT/ABS blends by methyl methacrylate – glycidyl methacrylate – ethyl acrylate terpolymers*. **Polymer**, v.40, 365-377, 1999.
14. HALE, W.R.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. *Effect of crosslinking reactions and order of on properties of compatibilized PBT/ABS blends*. **Polymer**, v.40, 3665-3676, 1999.
15. HALE, W.R.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. *Fracture behavior of PBT-ABS blends compatibilized by methyl methacrylate-glycidyl methacrylate-ethyl acrylate terpolymers*. **Polymer**, v.40, 3353-3365, 1999.
16. HALE, W.R.; LEE, J.H.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. *Effect of PBT melt viscosity on the morphology and mechanical properties of compatibilized and uncompatibilized blends with ABS*. **Polymer**, v.40, 3621-3629, 1999.
17. HALE, W.R.; PESSAN, L.A.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. *Effect of compatibilization and ABS type on properties of PBT/ABS blends*. **Polymer**, v.40, 4237-4250, 1999.
18. MANTOVANI, G.L. *Compatibilização por Extrusão Reativa de Blendas Poliméricas PBT/ABS e Estudo da Estabilização da Morfologia de Fases*. DEMa-UFSCar, **Tese de Doutorado**, 2002, 241p.
19. ITO, E.N.; COVAS, J. A.; PESSAN, L. A.; HAGE JR., E. - *Analysis of the morphological development of PBT/ABS blends during the twin screw extrusion and injection molding processes* - International Polymer Processing, vol. 18, série 4, pp 376, 2003.
20. ZHANG H.X., SUN S.L., XU X.Y., YANG H.D., *Toughening of poly(butylene terephthalate) with epoxy-functionalized acrylonitrile–butadiene–styrene*, **Polymer**, 46, 7632–7643, 2005.
21. RABELLO M. S., “**Aditivação de Polímeros**”, SP, Artliber Editora 2000.
22. HULL D., CLYNE T. W. “**An Introduction to Composite Materials**” Cambridge University Press, 1996.

23. THOMASON J. L.; DWIGHT D.W *The use of XPS for characterization of glass fibre coatings. Composites: Part A* v. 30, 1401-1413, 1999.
24. NASCENTE P. A. P. *Análise da Superfície de Fibras de Vidro por Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X* in: CANEVAROLO S. V. “**Técnicas de Caracterização de Polímeros**” Artliber, São Paulo, 2003.
25. JONES F. R., BERG J. *The role of sizing resins, coupling agents and their blends on the formation of the interphase in glass fibre composites Composites: Part A* v.29A, 1261-1272, 1998.
26. AGARWAL B. D., BROUTMAN L. J., CHANDRASHEKHARA K. **Analysis and performance of fiber composites** 3^a ed. John Wiley & Sons, New Jersey, 2006.
27. SOUSA, J.A.; HAGE Jr, E.; “*Extrusão de Termoplásticos*” – **Apostila** do Curso de Aperfeiçoamento em Tecnologia de Plásticos – São Carlos, DEMa-UFScar. 2003.
28. RAUWENDAAL C. **Mixing in Polymer Processing** New York, Marcel Dekker,1991.
29. MAI, Y. -W, WONG, S. -C, CHEN, X. -H, Application of Fracture Mechanics for Characterization of Toughness of Polymer Blends In: PAUL, D.R. AND BUCKNALL, C.B. **Polymer Blends Volume 2: Performance**. New York, John Wiley & Sons, 2000.
30. ATKINS, A. G.; MAI, Y.-W. **Elastic and Plastic Fracture**, Chicester, Ellis Horwood, 1985.
31. RICE, J. R. “*An examination of fracture mechanics energy balance from point of view of continuum mechanics*”. **International Journal of Fracture Mechanics**, v. 2, p. 369, 1966.
32. SUMPTER, J. D. G.; TURNER, C. E., **ASTM STP 601**, 3, Philadelphia, PA, 1976.
33. **ASTM E 813-81**. Standard Test Method for JIc, a Measure of Fracture Toughness, Philadelphia, PA, 1981.
34. **ASTM D 6068-96**. Standard Test Method for Determining J-R Curves of Plastics Materials, Philadelphia, PA, 1996.

35. WU, J.; MAI, Y.-W., *The essential fracture work concept for toughness measurement of ductile polymers*. **Polim. Eng. Sci.**, v. 36, p. 2275-2288, 1996.
36. MAI, Y.-W.; POWELL, P. *Essential work of fracture and J-integral measurements for ductile polymers*. **J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.**, v. 29, p. 785-793, 1991.
37. MAI YW, 'On the plane-stress Essential Fracture Work in Plastic Failure of Ductile Materials' **Int. J. Mech. Sci.**, v.35, 995-1005, 1993.
38. HEINO, M.; HIETAOJA, P.; SEPPÄLÄ, J.; HARMIA, T.; FRIEDRICH, K. *Studies on fracture behavior of tough PA6/PP blends*. **J. Appl. Polym. Sci.**, v.66, p. 2209-2220, 1997.
39. MAI, Y.-W.; COTTERELL, B. *Effect of specimen geometry on the essential work of plane stress ductile fracture*. **Eng. Fract. Mech.**, v. 21, p. 123-128, 1985.
40. KARGER-KOCSIS, J.; CZIGÁNY, T. *On the essential and non-essential work of fracture of poxy n-oriented filled PET film*. **Polymer**, v. 37, p. 2433-2438, 1996.
41. SALEEMI, A. S., NAIRN, J. A. *The plane-strain essential work of fracture as a measure of the fracture toughness of ductile polymers*. **Polym. Eng. Sci.**, v. 30, p. 211-218, 1990.
42. KARGER-KOCSIS, J.; CZIGÁNY, T.; MOSKALA, E.J. *Thickness dependence of work of fracture parameters of amorphous copolyester*. **Polymer**, v. 38, p. 4587-4593, 1997.
43. *Test Protocol for Essential Work of Fracture (Version 5)*, **ESIS - European Structural Integrity Society**, 5 October, 1997.
44. PETTARIN V., FRONTINI P. M., ELIÇABE G. E., *Optimal ligament lengths in impact fracture toughness estimation by the essential work of fracture method*, **Polymer Testing**, 24, 189–196, 2005.
45. WILLIAMS J.G.; RINK M.; *The standardization of the EWF test*, **Engineering Fracture Mechanics**, 74, 1009–1017, 2007.
46. WU J., CHEN H., *Understanding the Underlying Physics of the Essential Work of Fracture on the Molecular Level*, **Macromolecules**, 40, 4322-4326, 2007.

47. MAI YW, WONG SC, *Essential fracture work of short fiber reinforced polymer blends*, **Polym. Eng. Sci.**, 39,356, 1999.
48. MAI YW, LI K-Y R., XU SA, TJONG SC., '*Short glass fiber reinforced polyamide 6,6 composites toughened with maleated SEBS*' **Compos. Sci. Technol.**, 62, 2017-2027, 2002.
49. MAI YW, XU SA, TJONG SC., '*Impact fracture toughness of short glass fiber reinforced polyamide 6,6 hybrid composites containing elastomer particles using essential work of fracture concept*', **Mater. Sci. Eng.**, A347, 338-345, 2003.
50. MAI YW, LI K-Y R., TJONG SC., CHING C.Y.E., '*Essential Work of Fracture Analysis for Short Glass Fiber Reinforced and Rubber Toughened Nylon 6*' **Polym. Eng. Sci.**, 33, 558, 2003.
51. PAUL, D.R., AND CHO, J.W. '*Glass Fiber Reinforced Polyamide Composites Toughened With ABS And EPR-g-MA*' **J. Appl. Polym. Sci.**, 80, 484-497, 2001.
52. PAUL, D.R., BARLOW, J.W., KESKULA, H., LAURA, D.M. '*Effect of glass fiber and maleated ethylene-propylene rubber content on tensile and impact properties of Nylon 6*' **Polymer**, 41, 7165-7174, 2000.
53. PAUL, D.R., BARLOW, J.W., KESKULA, H., LAURA, D.M. '*Effect of glass fiber and maleated ethylene-propylene rubber content on the impact fracture parameters of Nylon 6*' **Polymer**, 42, 6161-6172, 2001.
54. PAUL, D.R., BARLOW, J.W., KESKULA, H., LAURA, D.M. '*Effect of glass fiber surface chemistry on the mechanical properties of glass fiber reinforced, rubber-toughened Nylon 6*' **Polymer**, 43, 4673-4687, 2002.
55. PAUL, D.R., BARLOW, J.W., KESKULA, H., LAURA, D.M. '*Effect of rubber particle size and rubber type on the mechanical properties of glass fiber reinforced, rubber-toughened Nylon 6*' **Polymer**, 44, 3347-3361, 2003.
56. KARGER-KOCSIS J., ISHAK M.Z.A., ISHIAKU U.S., YOW, B. N. '*Fracture behavior o rubber-modified injection molded Poly(Butylene Terephthalate) with and without short glass fiber reinforcement*' **J. Appl. Polym. Sci**, v.84, 1233-1244, 2002.

57. WONG S.C., YUE C.Y., SUI G.X., 'Effect of extrusion compounding on the mechanical properties of rubber-toughened polymers containing short glass fibers' **J. Mater. Process. Tech.**, 113, 167-171, 2001.
58. WONG S.C., YUE C.Y., SUI G.X., 'The effect of fiber inclusions in toughened plastics-part 1: fracture characterization by essential fracture work' **Comp. Sci. Tech.**, 61, 2481-2490, 2001.
59. BAYRAM G.; OZKOC G.; BAYRAMLI E., *Short Glass Fiber Reinforced ABS and ABS/PA6 Composites: Processing and Characterization*, **Polymer Composites**, 26, 745–755, 2005.
60. TJONG S.C., BAO S.P., *Impact Fracture Toughness of Polyamide-6/Montmorillonite Nanocomposites Toughened with a Maleated Styrene/Ethylene Butylene/Styrene Elastomer*, **Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics**, 43, 585–595, 2005.
61. MAI Y.W., FU S.Y., LAUKE B., ZHANG Y.H., *On the post-mortem fracture surface morphology of short fiber reinforced thermoplastics*, **Composites Part A**, 36, 987–994, 2005.
62. MAI Y.W., FU S.Y., LAUKE B., LI R.K.Y., *Effects of PA6,6/PP ratio on the mechanical properties of short glass fiber reinforced and rubber-toughened polyamide 6,6/polypropylene blends*, **Composites Part B**, 37, 182–190, 2006.
63. XIE B. H., GONG G., YANG W., LI Z. M., LAI S. M., YANG M. B., *Plastic deformation behavior of polypropylene/calcium carbonate composites with and without maleic anhydride grafted polypropylene incorporated using the essential work of fracture method*, **Polymer Testing**, 25, 98–106, 2006.
64. TJONG S.C., BAO S.P., *Fracture toughness of high density polyethylene/SEBS-g-MA/montmorillonite nanocomposites*, **Composites Science and Technology**, 67, 314–323, 2007.
65. TJONG S.C., BAO S.P., *Impact essential work of fracture of polypropylene/montmorillonite nanocomposites toughened with SEBS-g-MA elastomer*, **Composites Part A**, 38, 378–387, 2007.
66. BERNAL C., ANTICH P., VÁZQUEZ A., MONDRAGON I., *Mechanical behavior of high impact polystyrene reinforced with short sisal fibers*, **Composites Part A**, 37, 139–150, 2006.

67. BUREAU M.N., TON-THAT M., PERRIN-SARAZIN F., *Essential work of fracture and failure mechanisms of polypropylene–clay nanocomposites*, **Engineering Fracture Mechanics**, 73 , 2360–2374, 2006.
68. ARENCÓN D., VELASCO J.I., REALINHO V., ANTUNES M., MASPOCH M.LL., *Essential work of fracture analysis of glass microsphere-filled polypropylene and polypropylene/poly (ethylene terephthalate-co-isophthalate) blend-matrix composites* **Polymer Testing**, 26, 761–769, 2007.
69. MAI Y.W., XIE X. L., YU Z. Z., ZHANG Q. X., ZHENG G.W., *Synergistic Effect of SEBS-g-MA and Epoxy on Toughening of Polyamide 6/Glass Fiber Composites*, **Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics**, 45, 1448–1458, 2007.
70. ITO, E. N.; Análise do desenvolvimento morfológico da blenda polimérica PBT/ABS durante as etapas de mistura por extrusão e moldagem por injeção - **Dissertação de mestrado**, PPG-CEM/UFSCar, São Carlos; 2003.
71. PORCEL, F. S. - Influência dos parâmetros de processamento e de composição na morfologia de resinas ABS - **Dissertação de mestrado**, PPG-CEM/UFSCar, São Carlos; 2004.
72. LAROCCA, N. M., Tenacificação do PBT através da incorporação da incorporação de Acrilonitrila – EPDM – Estireno (AES) e de compatibilizantes reativos - **Tese de Doutorado**. PPG-CEM/UFSCar, 2004.
73. AMBRÓSIO J. D, Análise da Influência das Condições de Processamento sobre as Características da Blenda PBT/ABS preparada por Extrusão em Rosca Dupla - **Tese de Doutorado**. PPG-CEM/UFSCar, 2007.

APÊNDICE A

Influência do compatibilizante (MMA-GMA) na resistência ao impacto em temperatura sub e supra ambiente da blenda PBT/ABS extrudada na condição 1.

Temperatura (° C)	Resistência ao Impacto (J/m)			
	10	23	35	50
PBT	50,4 ± 1,0	52,9 ± 1,4	51,5 ± 1,2	69,1 ± 0,7
PBT / ABS	140,7 ± 30,7	184,2 ± 10,5	177,3 ± 8,1	197,5 ± 6,9
PBT / ABS / MMA-GMA	153,2 ± 7,1	149,8 ± 4,5	400,4 ± 13,6	592,9 ± 37,9

Observando-se as micrografias de MET da seção pode ser verificado o efeito do compatibilizante na morfologia da blenda. A mudança na morfologia influenciou nos resultados de Resistência ao Impacto acima da temperatura ambiente logo aos 35 °C. O fato de não ter ocorrido um aumento significativo da tenacidade à temperatura ambiente não significa que não houve compatibilização, conforme mencionado na seção. O compatibilizante estabilizou a morfologia da blenda além de ter deslocado a temperatura de transição de baixa resistência ao impacto para alta resistência ao impacto.

APÊNDICE B

AVALIAÇÃO DO EFEITO DA VELOCIDADE DE ENSAIO NOS PARÂMETROS DE EWF

Efeito da velocidade de ensaio nos parâmetros de fratura do método EWF obtidos para a blenda PBT/ ABS e compósitos.

Formulação	Corpo	Parâmetros de EWF		
	de	W_e	βW_p	# R^2
	Prova	(KJ/m^2)	(MJ/m^3)	
		<i>1 mm/min</i>		
PBT / ABS	Placa Injetada	7,6	4,2	0,984
PBT / ABS	Placa Extrudada	2,9	5,5	0,992
PBT / ABS / FV1	Placa Injetada	3,2	3,0	0,989
PBT / ABS / FV1	Placa Extrudada	9,3	3,6	0,992
PBT / ABS / MMA-GMA	Placa Injetada	6,5	6,8	0,982
PBT / ABS / MMA-GMA	Placa Extrudada	3,5	9,0	0,985
PBT / ABS / MMA-GMA / FV1	Placa Injetada	1,0	3,7	0,989
PBT / ABS / MMA-GMA / FV1	Placa Extrudada	3,1	5,2	0,973

(Coeficiente de ajuste linear da reta)

A aplicabilidade do método EWF foi verificada também pela ótima linearidade das curvas w_f versus comprimento de ligamento confirmado pelos valores dos coeficientes de correlação linear da Tabela.

Ching e colaboradores citam que o estado de tensão na extremidade da trinca pode mudar com a mudança da taxa de deformação e que esta mudança torna-se mais crítica quando se utiliza corpos de prova com maiores espessuras.

Na Tabela pode ser observado que o termo βw_p sofreu pouca influência da velocidade de ensaio (taxa deformacional), mas ocorreu uma tendência de queda nos valores de w_e com o aumento da velocidade de ensaio, que pode estar ocorrendo devido à aproximação da região de transição de “plane stress-plane strain” o PBT.

APÊNDICE C

HISTOGRAMAS DAS DISTRIBUIÇÕES DOS COMPRIMENTOS DAS FIBRAS NOS COMPÓSITOS DE PBT / FIBRA DE VIDRO E PBT_ABS / FIBRA DE VIDRO

