

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

**USO DO MÉTODO DO TRABALHO ESSENCIAL DE FRATURA (EWF) PARA
AVALIAR A TENACIDADE DE BLENDAS POLIMÉRICAS**

Roberto Seiji Yamakawa

**São Carlos – SP
2005**

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

**USO DO MÉTODO DO TRABALHO ESSENCIAL DE FRATURA (EWF) PARA
AVALIAR A TENACIDADE DE BLENDS POLIMÉRICAS**

Roberto Seiji Yamakawa

**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 - SP

2005

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

Y19um

Yamakawa, Roberto Seiji.

Uso do método do trabalho essencial de fratura (EWF) para avaliar a tenacidade de blendas poliméricas / Roberto Seiji Yamakawa. -- São Carlos : UFSCar, 2005.
166 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2005.

1. Mecânica da fratura. 2. EWF. 3. Tenacificação. 4. Poliamidas (nylon 6). 5. Policarbonatos. I. Título.

CDD: 620.1126 (20^a)

DEDICATÓRIA

À minha noiva Neiva pelo carinho, incentivo e dedicação em todos os momentos.

Aos meus pais Yoshiaki e Midori pelo carinho e incentivo demonstrados em todos esses anos.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Engenharia de Materiais pela UFSCar (2000), Engenheiro de Materiais pela UFSCar (1997).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE

ROBERTO SEIJI YAMAKAWA

**APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 11 DE MARÇO DE 2005.**

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Elias Hage Júnior
Orientador
DEMa-UFSCar

Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli
DEMa-UFSCar

Prof. Dr. Walter Libardi
DEMa-UFSCar

Dr. Gerson Luiz Mantovani
IFSC-USP

Prof. Dr. Waldek Wladimir Bose Filho
EESC-USP

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Elias Hage Júnior e ao meu co-orientador Prof. Dr. Carlos Alberto Flávio Correa, pela disposição em me orientar, pela dedicação, pela amizade e principalmente pela confiança depositada em mim.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais pela oportunidade do doutorado, pelas facilidades e infra-estrutura disponibilizada para a realização da etapa experimental.

Aos meus irmãos Cláudio e Marcos pela lealdade ao nosso sentimento fraterno.

Aos meus padrinhos Júlio e Fátima pela presença contínua nos momentos mais importantes da minha vida.

Aos meus tios Tatu e Mitiko pelos conselhos e incentivos.

A Dona Antonia e ao Sr. Constantino por me acolherem como filho.

À Dona Geni e ao Sr. Marcos por me acolherem em São Carlos e principalmente pela amizade.

Às minhas cunhadas Adriana e Eliana e às minhas sobrinhas Gabriela, Amanda, Clara e Natália pelo apoio e pela colaboração dentro da nossa família.

Agradecimento especial aos amigos Carlos do Amaral Razzino e Eliton Souto de Medeiros pela grande colaboração neste trabalho.

Ao Edson e à Zeni pela presença marcante nesta fase da minha vida.

Aos amigos Clodoaldo e Jorge pelo apoio que garantiu minha dedicação completa durante a escrita da tese.

À Daniela Becker pelo auxílio na síntese do compatibilizante.

A todos os colegas da pós-graduação de que forma direta ou indireta colaboraram através de discussões e sugestões dedicadas a este trabalho e pela amizade.

À Malu pelo auxílio nos assuntos de ordem administrativa e pela amizade.

Aos técnicos Mário, Carlinhos e Lourival, pela colaboração nos laboratórios.

À Bayer Polímeros S. A. pela doação do material ABS H-300L, à Basf Polymers S.A. pela doação do material Náilon 6 B3K e a Polyform pela doação dos materiais Náilon 6 B3K e Policarbonato FNH-1900.

Ao MCT/FINEP que, através do Programa Pronex concedido ao Núcleo de Reologia e Processamento de Polímeros (NRPP) do DEMa/UFSCar, concedeu recursos financeiros e facilidades para a realização dos ensaios em laboratório.

Agradecimento especial à FAPESP, pela bolsa de estudo e pelo apoio financeiro, sem o qual seria impossível a realização deste trabalho.

RESUMO

Inicialmente foi realizado um estudo criterioso sobre o método do trabalho essencial de fratura (EWF) utilizando-se a poliamida 6, pois este polímero apresenta grandes dificuldades quanto à avaliação de sua tenacidade. A poliamida 6 é um polímero semicristalino, portanto, suas propriedades mecânicas são altamente influenciadas pelas condições de processamento dos corpos de prova. Apresenta também alta susceptibilidade ao entalhe necessitando, portanto, um estudo da influência das condições de confecção do entalhe e da pré-trinca. Nesta etapa inicial, verificaram-se também as dimensões ideais dos corpos de prova para garantir a condição de estado de tensão plana no ensaio de tração uniaxial. Este estudo permitiu determinar a melhor condição de obtenção de corpos de prova para a aplicação do método EWF. Na etapa seguinte utilizou-se o método EWF para a avaliação da tenacidade de blendas poliméricas com matriz semicristalina (PA6/ABS) e com matriz amorfa (PC/ABS), e também a eficiência do compatibilizante MMA-MA na tenacificação da blenda PA6/ABS. Os resultados obtidos permitiram concluir que a aplicação do método EWF para a avaliação da tenacidade das blendas em relação aos polímeros puros foi altamente satisfatória, bem como, a avaliação do efeito do compatibilizante na tenacidade da blenda PA6/ABS. A etapa final foi dedicada para avaliação de influência de variáveis que poderiam afetar os valores dos parâmetros de fratura do método EWF. Foram realizados estudos da influência da espessura do corpo de prova, da taxa de deformação e das condições de moldagem por injeção através da velocidade de injeção e temperatura do molde. Os resultados obtidos permitiram concluir que todas as variáveis afetaram os valores da tenacidade à fratura, através de mudanças nos valores do trabalho essencial de fratura específico, w_e , enquanto que o trabalho específico não-essencial ou plástico, βw_p , apresentou-se independente das variáveis, com exceção da PA6 à alta taxa deformacional e PA6 e da blenda PA6/ABS/MMA-MA em diferentes espessuras.

THE USE OF ESSENTIAL WORK OF FRACTURE (EWF) METHOD TO EVALUATE THE TOUGHNESS OF POLYMERIC BLENDS

ABSTRACT

Initially it was made a well elaborated study on the essential work of fracture method (EWF) using the polyamide 6 (PA6) because this polymer shows high difficult to evaluate its toughness. The PA6 is a semi-crystalline polymer, so its mechanical properties are highly affects by the specimen processing conditions. This material is also highly susceptible to the notch, so it is necessary to study how the conditions to obtain the notch and pre-crack can affect the applicability of the EWF method. The best specimen dimension to work in plane stress condition was determined for the uniaxial tensile test. This first study allowed determining the best specimen condition to apply the EWF method. The EWF method was used to evaluate the toughness of polymeric blends. One of the blend was prepared with a semi-crystalline matrix (PA6/ABS) and other with amorphous matrix (PC/ABS). It was also studied the efficiency of the MMA-MA compatibilizer on the PA6/ABS blend toughness. The results allowed concluding that the EWF method was able to verify the improvement of toughness in the blends when compared with the pure polymers as well as the improvement of toughness when the compatibilizer is added to the blend. It was also studied the influence of specimen thickness, strain rate and injection molding conditions like injection speed and mold temperature on the parameters of EWF method. The results allowed concluding that all variables affected the specific essential work of fracture, w_e , while the specific non-essential work of fracture, βw_p , was not affect by that variables, except in the highest test speed for PA6 and in the different thickness for the PA6 and PA6/ABS/MMA-MA blend.

PUBLICAÇÕES

- CORREA, C.A., YAMAKAWA, R.S., RAZZINO, C.A., PAUL, D.R., HAGE JR, E. A first attempt to apply the essential work of fracture method to polyamide 6/ABS reactive blends. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS, 14., 2000, Águas de São Pedro - SP. **Resumo** CD-ROM;
- YAMAKAWA, R.S, CORREA, C.A., HAGE JR., E. Efeito da Camada Superficial de Corpos Injetados e do Tipo de Entalhe sobre o Trabalho Essencial de Fratura (EWF). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 6., 2001, Gramado - RS. **Resumo** CD-ROM;
- YAMAKAWA, R.S., RAZZINO, C.A., CORREA, C.A., PAUL, D.R., HAGE JR, E. O efeito do tipo de processamento e da pré-trinca em corpos de prova sobre o Trabalho Essencial de Fratura (EWF) em Poliamida 6. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS, 15., 2002, Natal - RN. **Resumo** CD-ROM;
- RAZZINO, C.A., YAMAKAWA, R.S., CORREA, C.A., PAUL, D.R., HAGE JR, E. Estudo da influência da espessura do corpo de prova e da taxa de deformação na aplicação do método EWF (Trabalho Essencial de Fratura) para avaliar a tenacidade da Poliamida 6. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS, 15., 2002, Natal - RN. **Resumo** CD-ROM;
- YAMAKAWA, R.S, RAZZINO, C.A, CORREA, C.A., HAGE JR., E. o efeito das condições de moldagem por injeção sobre a tenacidade à fratura de poliamida 6 avaliada pelo método do Trabalho Essencial de Fratura (EWF). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 7, 2003, Porto Alegre. **Resumo** CD-ROM;
- YAMAKAWA, R.S., CORREA, C.A., HAGE JR., E. Influence of ABS morphology and san content on the fracture behavior of ABS/SAN

blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 92, p. 2606-2611, 2004.

- YAMAKAWA, R.S., RAZZINO, C.A., CORREA, C.A., HAGE JR., E. Influence of notching and molding conditions on determination of EWF parameters in polyamide 6. **Polymer Testing**, v. 23, p. 195-202, 2004.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

| | Pág. |
|---|-------------|
| BANCA EXAMINADORA: | i |
| AGRADECIMENTOS | iii |
| RESUMO | v |
| ABSTRACT | vii |
| PUBLICAÇÕES | ix |
| ÍNDICE DE ASSUNTOS | xi |
| ÍNDICE DE TABELAS | xv |
| ÍNDICE DE FIGURAS | xvii |
| ABREVIACÕES, SÍMBOLOS E NOMENCLATURAS | xxv |
| 1 INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 FUNDAMENTOS BÁSICOS | 5 |
| 2.1 Tenacificação de Polímeros | 5 |
| 2.2 Mecanismos de tenacificação [12] | 6 |
| 2.2.1 Microescoamento sob cisalhamento (Shear Yielding) [12] | 7 |
| 2.2.2 Microfibrilamento múltiplo sob tensão (Crazing) [12] | 9 |
| 2.2.3 Microfibrilamento múltiplo sob tensão (Crazing) com microescoamento sob cisalhamento (Shear Yielding) [12] | 10 |
| 2.3 Mecânica de fratura | 11 |
| 2.3.1 Mecânica de fratura elástica linear (LEFM) | 12 |
| 2.3.2 Mecânica de fratura não linear (NLFM) | 18 |
| 2.3.3 Método do Trabalho Essencial de Fratura (EWF) | 22 |
| 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 29 |
| 4 MATERIAIS E MÉTODOS | 47 |
| 4.1 Materiais | 47 |
| 4.2 Obtenção do compatibilizante MMA-MA | 48 |
| 4.3 Extrusão das blendas | 50 |
| 4.4 Moldagem por injeção | 50 |
| 4.5 Moldagem por compressão | 52 |
| 4.6 Confecção de entalhe e pré-trinca | 53 |

| | | |
|-------|--|----|
| 4.7 | Ensaio mecânicos utilizados para avaliar o método EWF | 54 |
| 4.7.1 | Ensaio de tração uniaxial | 54 |
| 4.7.2 | Ensaio de flexão em três pontos | 56 |
| 4.7.3 | Impacto sob tração | 56 |
| 4.7.4 | Cálculo do Trabalho de Essencial de Fratura Específico (w_e) e do Trabalho Não-essencial de Fratura Específico (βw_p) | 59 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 61 |
| 5.1 | Avaliação do método EWF | 62 |
| 5.1.1 | Ensaio preliminares em PA6 | 62 |
| 5.1.2 | Estudo da influência da camada superficial orientada em corpos prova moldados por injeção de PA6..... | 66 |
| 5.1.3 | Estudo da influência do tipo de entalhe em corpos prova moldados por injeção de PA6 | 68 |
| 5.1.4 | Estudo da influência do tipo de processamento sobre o método EWF | 70 |
| 5.1.5 | Estudo da influência da forma de confecção da pré-trinca sobre o método EWF | 73 |
| 5.2 | Uso do método EWF para a avaliação da tenacificação em blendas poliméricas | 76 |
| 5.2.1 | Blenda polimérica com matriz semicristalina (PA6/ABS)..... | 76 |
| 5.2.2 | Compatibilização da blenda PA6/ABS através da incorporação do compatibilizante MMA-MA..... | 79 |
| 5.2.3 | Blenda polimérica com matriz amorfa (PC/ABS)..... | 82 |
| 5.3 | Estudo da influência da espessura dos corpos de prova sobre os parâmetros do método EWF | 85 |
| 5.3.1 | PA6 e PA6/ABS/MMA-MA..... | 86 |
| 5.3.2 | PC e PC/ABS | 89 |
| 5.4 | Estudo da influência da taxa de deformação sobre os parâmetros do método EWF | 94 |
| 5.4.1 | PA6 e PA6/ABS/MMA-MA..... | 94 |
| 5.4.2 | PC e PC/ABS | 98 |

| | | |
|---------|--|-----|
| 5.5 | Estudo da influência das condições de moldagem por injeção sobre os parâmetros do método EWF | 103 |
| 5.5.1 | Velocidade de injeção | 103 |
| 5.5.1.1 | PA6 e PA6/ABS/MMA-MA | 103 |
| 5.5.1.2 | PC e PC/ABS | 107 |
| 5.5.2 | Temperatura do molde | 111 |
| 5.5.2.1 | PA6 e PA6/ABS/MMA-MA | 111 |
| 6 | CONCLUSÕES | 117 |
| 7 | SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS | 119 |
| 8 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 121 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | Pág. |
|---|-------------|
| Tabela 2.1 – Parâmetros de tenacidade sob fratura para vários polímeros [28]. | 16 |
| Tabela 4.1 - Principais propriedades da PA6, PC e ABS..... | 47 |
| Tabela 4.2 – Valores de Massa Molar e Distribuição de Massa Molar do compatibilizante MMA-MA obtidos por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC). | 49 |
| Tabela 5.1 – Resultados obtidos do gráfico das Figura 5.4 para o PA 6. w_e é obtido pela intersecção com o eixo das ordenadas; βw_p é a inclinação da reta e R é o coeficiente de correlação linear. | 68 |
| Tabela 5.2 – Resultados obtidos do gráfico da Figura 5.5 para o PA6. w_e é obtido pela intersecção com o eixo das ordenadas; βw_p é a inclinação da reta e R é o coeficiente de correlação linear. | 70 |
| Tabela 5.3 – Parâmetros do método EWF obtidos do gráfico da Figura 5.6 para o PA6..... | 72 |
| Tabela 5.4 – Resultados obtido do gráfico das figura 4 para o Náilon 6. w_e é obtido para o intersecção com o eixo das ordenadas; βw_p é a inclinação da reta e R é o coeficiente de correlação linear. | 75 |
| Tabela 5.5 - Parâmetros de fratura do método EWF obtidos para PA6 e PA6/ABS. | 79 |
| Tabela 5.6 - Parâmetros de fratura do método EWF obtidos para PA6, PA6/ABS e PA6/ABS/MMA-MA..... | 82 |
| Tabela 5.7 - Parâmetros de fratura do método EWF obtidos para PC e PC/ABS. | 84 |
| Tabela 5.8 - Parâmetros de fratura do método EWF obtidos para PA6 e para a blenda PA6/ABS/MMA-MA em ensaio de tração uniaxial à velocidade de 5mm/min para corpos de prova com espessuras de 1,6 e 3,2 mm. | 89 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 5.9 - Parâmetros de fratura do método EWF obtidos para PC e para a blenda PC/ABS em ensaio de tração uniaxial à velocidade de 5mm/min para corpos de prova com espessuras de 1,6 e 3,2 mm. | 92 |
| Tabela 5.10 - Parâmetros de fratura do método EWF obtidos para diferentes taxas de deformação e diferentes espessuras de corpos de prova para a PA6 e para a blenda PA6/ABS/MMA-MA. | 97 |
| Tabela 5.11- Parâmetros de fratura do método EWF obtidos para diferentes velocidades de ensaio para o PC e para a blenda PC/ABS | 103 |
| Tabela 5.12 - Parâmetros de fratura do método EWF obtidos para diferentes velocidades de injeção com velocidade de ensaio de 5 mm/min para o PA6 e para blenda PA6/ABS/MMA-MA. | 107 |
| Tabela 5.13 - Parâmetros de fratura do método EWF obtidos para diferentes velocidades de injeção com velocidade de ensaio de 5 mm/min para o PC e para blenda PC/ABS..... | 111 |
| Tabela 5.14 - Parâmetros de fratura do método EWF obtidos para diferentes temperaturas de molde e diferentes espessuras de corpos de prova com velocidade de ensaio de 5 mm/min para a blenda PA6/ABS/MMA-MA..... | 115 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | Pág. |
|---|-------------|
| Figura 2.1 – Representação esquemática de uma banda de cisalhamento formada na direção de cisalhamento máximo [1]. | 8 |
| Figura 2.2 – Mecanismo de três estágios de microfibrilamento múltiplo: (a) estágio 1: concentração de tensão e iniciação da formação de <i>craze</i> nas partículas de borracha; (b) estágio 2: superposição de campos de tensão e formação de uma extensa banda de <i>craze</i> ; (c) estágio 3: crescimento de trinca sendo impedido pelas partículas de borracha [98]. | 10 |
| Figura 2.3 - Trinca planar central em uma placa larga sujeita a uma tensão uniaxial. [27] | 14 |
| Figura 2.4 - Transferência de energia deformacional na região em torno da extremidade da trinca. | 19 |
| Figura 2.5 - Esquema de um corpo de prova SENB mostrando as dimensões da relação a/W . | 20 |
| Figura 2.6 - Esquema de amostras de fratura dúctil apresentando a zona de processo de fratura (FPZ) e a zona plástica. | 22 |
| Figura 2.7 - Esquema da zona de processo (a) em polímero vítreo (b) em polímero dúctil. | 23 |
| Figura 2.8 - Contorno esquemático usado na definição de w_e na Eq. 2.23. | 24 |
| Figura 2.9 - Gráfico esquemático da relação entre w_f e l . | 25 |
| Figura 2.10 - Gráfico esquemático de w_f versus l , mostrando as regiões de estado de tensão plana e estado de deformação plana. | 26 |
| Figura 2.11 - 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)[39]. | 28 |
| Figura 3.1 - w_e em função da espessura para copolímero em bloco etileno-propileno. [49]. | 29 |

| | |
|---|----|
| Figura 3.2 – Determinação da transição dúctil-frágil utilizando w_e em função da temperatura de ensaio [54]. | 32 |
| Figura 3.3 – w_e e βw_p em função da taxa de deformação obtidos das curvas de w_f versus ligamento para o PP isotático. [55]. | 32 |
| Figura 3.4 - w_e e w_p em função do teor de compatibilizante EVA para blenda PET/PE. [61]. | 34 |
| Figura 3.5 – Curvas de w_f versus ligamento, para PA modificada com 25% de borracha, obtidas em ensaios de impacto Izod e Charpy. [88] | 44 |
| Figura 4.1 - Unidade de repetição do copolímero MMA-MA utilizado como compatibilizante a blenda PA6/ABS. | 48 |
| Figura 4.2 – Esquema da placa obtida por injeção com indicação do gate de entrada do material e posições de onde foram retirados os corpos de prova para os ensaios de EWF. | 52 |
| Figura 4.3 – Barras para ensaio de flexão em três pontos com entalhe segundo norma ASTM D6068 e ASTM D256. | 53 |
| Figura 4.4 – Esquema da forma de confecção da pré-trinca (a) com lâmina e (b) com fresa. | 54 |
| Figura 4.5 – Esquema do equipamento para ensaio de tração uniaxial (figura obtida do manual do equipamento modelo 5569 da Instron). | 55 |
| Figura 4.6 – Esquema do ensaio de flexão em três pontos. | 56 |
| Figura 4.7 – Configuração do equipamento para ensaio de impacto sob tração instrumentado. (a) vista geral; (b) martelo em direção a travessa; vista superior da fixação do corpo de prova e (d) vista frontal da fixação do corpo de prova. | 57 |
| Figura 4.8 – Gráfico típico de ensaio de impacto instrumentado para um poliestireno de alto impacto. | 58 |
| Figura 4.9 – Curva de Força versus Deslocamento, evidenciando a área correspondente ao Trabalho de Fratura Total (W_f). | 60 |
| Figura 5.1 – Organograma apresentando a seqüência lógica dos resultados. A primeira etapa refere-se a avaliação do Método EWF; a segunda etapa refere-se ao uso do Método EWF e a terceira etapa refere-se | |

- ao estudo de condições que podem afetar os parâmetros do Método EWF. 61
- Figura 5.2 Efeito da espessura da amostra e da velocidade de ensaio para amostras SEN-3PB de PA6 com as seguintes dimensões: (a) 4,0 mm de espessura x 10,0 mm de largura; (b) 6,4 mm de espessura x 12,7 mm de largura. As linhas pontilhadas indicam o critério de limite inferior, $3t$, para a transição de estado de tensão plana para deformação plana, segundo o protocolo ESIS. 63
- Figura 5.3 - Efeito da espessura da amostra e da velocidade de ensaio para amostras DENT de náilon 6 com as seguintes dimensões: (a) 4,0 mm de espessura x 10,0 mm de largura; (b) 6,4 mm de espessura x 12,7 mm de largura. As linhas pontilhadas indicam o critério de limite inferior, $3t$, para a transição de estado de tensão plana para deformação plana, segundo o protocolo ESIS. 64
- Figura 5.4 - Esquema do corpo de prova usinado para retirar a camada superficial (skin). 66
- Figura 5.5 – Curvas de w_f em função do ligamento de Náilon 6: ■ corpos de prova usinados para retirar camada superficial; △ corpos de prova injetados. 67
- Figura 5.6 – Curvas de w_f em função do ligamento de PA6: ■ corpos de prova injetados com entalhe ASTM D256; △ corpos de prova injetados com entalhe ASTM D6068. 69
- Figura 5.7 – Curvas de w_f em função do ligamento de PA6: □ corpos de prova obtidos por compressão; ▽ corpos de prova injetados (corpos de prova com comportamento dúctil); ◇ continuação dos corpos de prova injetados (corpos de prova com comportamento dúctil, com mudança na inclinação da curva) e ◁ corpos de prova (corpos de prova com comportamento frágil). Corpos de prova DENT com 35,0 mm de largura por 3,2 mm de espessura. Velocidade do ensaio de 5 mm/min. 71

- Figura 5.8 – Curvas de w_f em função do ligamento de PA6: ○ corpos de prova injetados e com a pré-trinca confeccionada com fresa; △ continuação dos corpos de prova injetados e com a pré-trinca confeccionada com fresa (mudança na inclinação da curva); ▽ corpos de prova injetados e com a pré-trinca confeccionada com lâmina (corpos de prova com comportamento dúctil); ◇ continuação dos corpos de prova injetados e com a pré-trinca confeccionada com lâmina (corpos de prova com comportamento dúctil, com mudança na inclinação da curva) e ◁ corpos de prova injetados e com a pré-trinca confeccionada com lâmina (corpos de prova com comportamento frágil). 74
- Figura 5.9 - Curvas de Força (N) versus Deslocamento (mm) obtidas de ensaios de tração uniaxial à velocidade de 5 mm/min para: (a) a PA6, (b) a blenda PA6/ABS. 77
- Figura 5.10 – Trabalho Específico de Fratura em função do comprimento de ligamento para a PA6 e para a blenda PA6/ABS. Corpos de prova com espessura de 3,2 mm. 78
- Figura 5.11 - Curvas de Força (N) versus Deslocamento (mm) obtidas de ensaios de tração uniaxial à velocidade de 5 mm/min para a blenda PA6/ABS/MMA-MA. 80
- Figura 5.12 – Trabalho Específico de Fratura em função do comprimento de ligamento para a PA6, para a blenda PA6/ABS e para a blenda PA6/ABS/MMA-MA. Corpos de prova com espessura de 3,2 mm. 81
- Figura 5.13 - Curvas de Força (N) versus Deslocamento (mm) obtidas de ensaios de tração uniaxial à velocidade de 5 mm/min, para o (a) PC e para a (b) blenda PC/ABS. 83
- Figura 5.14 – Trabalho Específico de Fratura em função do comprimento de ligamento para a PC e para a blenda PC/ABS. Corpos de prova com espessura de 3,2 mm. 84
- Figura 5.15 - Curvas de Força (N) versus Deslocamento (mm) obtidas de ensaios de tração uniaxial à velocidade de 5 mm/min, para o PA6. Corpos de prova com espessura de (a) 1,6 mm e (b) 3,2mm. 86

- Figura 5.16 - Curvas de Força (N) versus Deslocamento (mm) obtidas de ensaios de tração uniaxial à velocidade de 5 mm/min, para o PA6/ABS/MMA-MA. Corpos de prova com espessura de (a) 1,6 mm e (b) 3,2mm. 87
- Figura 5.17 – Trabalho Específico de Fratura em função do comprimento de ligamento para a PA6 e para a blenda PA6/ABS/MMA-MA. Corpos de prova com espessura de 1,6 e 3,2 mm. 88
- Figura 5.18 - Curvas de Força (N) versus Deslocamento (mm) obtidas de ensaios de tração uniaxial à velocidade de 5 mm/min, para o PC. Corpos de prova com espessura de (a) 1,6 mm e (b) 3,2mm. 90
- Figura 5.19 - Curvas de Força (N) versus Deslocamento (mm) obtidas de ensaios de tração uniaxial à velocidade de 5 mm/min, para o PC/ABS. Corpos de prova com espessura de (a) 1,6 mm e (b) 3,2mm. 91
- Figura 5.20 – Trabalho Específico de Fratura em função do comprimento de ligamento para a PC e para a blenda PC/ABS. Corpos de prova com espessura de 1,6 e 3,2 mm. 92
- Figura 5.21 - Curvas Força vs Deslocamento para o PA6, velocidade de ensaio de (a) 5 mm/min, (b) 50 mm/min e (c) 500 mm/min 94
- Figura 5.22 - Curvas Força vs Deslocamento para o PA6/ABS/MMA-MA, velocidade de ensaio de (a) 5 mm/min, (b) 50 mm/min e (c) 500 mm/min..... 95
- Figura 5.23 – Trabalho Específico de Fratura em função do comprimento de ligamento para a blenda PA6 em diferentes velocidades de ensaio. A velocidade de 3,7 m/s corresponde ao ensaio de impacto sob tração. 96
- Figura 5.24 – Trabalho Específico de Fratura em função do comprimento de ligamento para a blenda PA6/ABS/MMA-MA em diferentes velocidades de ensaio..... 97
- Figura 5.25 - Curvas Força vs Deslocamento para o PC, velocidade de ensaio de tração uniaxial de (a) 5 mm/min, (b) 50 mm/min e (c) 500 mm/min..... 99

- Figura 5.26 – Trabalho Específico de Fratura em função do comprimento de ligamento para o Policarbonato injetado a uma vazão de $20 \text{ cm}^3/\text{s}$, espessura de 3,2 mm e três diferentes velocidades de ensaio. .. 100
- Figura 5.27 - Curvas Força vs Deslocamento para o PC/ABS, velocidade de ensaio de (a) 5 mm/min, (b) 50 mm/min e (c) 500 mm/min. 101
- Figura 5.28 – Trabalho Específico de Fratura em função do comprimento de ligamento para a Blenda PC/ABS injetada a uma vazão de $20 \text{ cm}^3/\text{s}$, espessura de 3,2 mm e três diferentes velocidades de ensaio. 102
- Figura 5.29 - Curvas Força vs Deslocamento para a blenda PA6, corpos de prova injetados a uma vazão de (a) $20 \text{ cm}^3/\text{s}$ e (b) $50 \text{ cm}^3/\text{s}$, espessura de 3,2 mm e velocidade de ensaio de 5 mm/min. 104
- Figura 5.30 - Curvas Força vs Deslocamento para a blenda PA6/ABS/MMA-MA, corpos de prova em vários comprimentos de ligamento (l), injetados a uma vazão de (a) $20 \text{ cm}^3/\text{s}$ e (b) $50 \text{ cm}^3/\text{s}$, espessura de 3,2 mm e velocidade de ensaio de 5 mm/min..... 105
- Figura 5.31 – Trabalho Específico de Fratura em função do comprimento de ligamento para o PA6 e para a Blenda PA6/ABS/MMA-MA injetada a vazões de 20 e $50 \text{ cm}^3/\text{s}$ 106
- Figura 5.32 - Curvas Força vs Deslocamento para o PC, corpos de prova injetados a vazão de (a) $20 \text{ cm}^3/\text{s}$ e (b) $60 \text{ cm}^3/\text{s}$, espessura de 3,2 mm e velocidade de ensaio de 5 mm/min..... 108
- Figura 5.33 - Curvas Força vs Deslocamento para a blenda PC/ABS, corpos de prova injetados a vazão de (a) $20 \text{ cm}^3/\text{s}$ e (b) $60 \text{ cm}^3/\text{s}$, espessura de 3,2 mm e velocidade de ensaio de 5 mm/min..... 109
- Figura 5.34 – Trabalho Específico de Fratura em função do comprimento de ligamento para o PC e para a Blenda PC/ABS injetada a vazões de 20 e $60 \text{ cm}^3/\text{s}$ 110
- Figura 5.35 - Curvas Força vs Deslocamento para a blenda PA6, corpos de prova injetados com temperatura do molde de (a) 40°C e (b) 80°C , espessura de 3,2 mm e velocidade de ensaio de 5 mm/min. 112

- Figura 5.36 - Curvas Força vs Deslocamento para a blenda PA6/ABS/MMA-MA, corpos de prova injetados com temperatura do molde de (a) 40°C e (b) 80°C, espessura de 3,2 mm e velocidade de ensaio de 5 mm/min..... 113
- Figura 5.37 – Trabalho Específico de Fratura em função do comprimento de ligamento para o PA6 e para a Blenda PA6/ABS/MMA-MA, com espessura de 3,2 mm, velocidade de ensaio de 5 mm/min e temperaturas do molde de 40 e 80°C..... 114

ABREVIACÕES, SÍMBOLOS E NOMENCLATURAS

- ABS - Acrilonitrila-Butadieno-Estireno
- AES – Acrilonitrila-EPDM-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 Européia
- EFW – trabalho essencial de fratura
- FPZ – zona de processo de fratura
- EBR – borracha de etileno-butileno
- EPDM - borracha de etileno-propileno-monômero diênico
- EPR – borracha de etileno-propileno
- GPC - cromatografia de permeação em gel
- PEAD - polietileno de alta densidade
- HDT - temperatura de deflexão térmica
- HIPS - Poliestireno de alto impacto
- IM – modificador de impacto
- LCP – cristal líquido polimérico
- LDPE - polietileno de baixa densidade
- LEFM - mecânica de fratura elástica linear
- MEV - microscopia eletrônica de varredura
- MMA-GMA – copolímero de metacrilato de metila – metacrilato de glicidila
- MMA-MA – copolímero de metacrilato de metila – anidrido maleico
- NLFM - mecânica de fratura não linear
- PA6 – poliamida 6
- PB – polibutadieno

PBT – poli (tereftalato de butileno)

PC – policarbonato

PEEK – poli (éter-éter cetona)

PEN – poli (naftalato de etileno)

PET – poli (tereftalato de etileno)

PETG – poli (tereftalato de etileno glicol)

PP – polipropileno

PPE – poli (fenileno de éter)

PVC – Poli (cloreto de vinila)

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

S - estireno

TGA - análise termogravimétrica

TOL – tolueno

UHMWPE – polietileno de ultra alto peso molecular

a_0 – comprimento de trinca original

A - área

b - largura do corpo de prova, m

B - largura de corpos de prova

d - altura do corpo de prova, m

D - espessura de corpos de prova de homopolimerização

e_y - Deformação longitudinal

e_x - Deformação transversal na largura

e_z - Deformação transversal na espessura

F_m - carga máxima

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_{Ic} , - fator de intensidade de tensão crítico ou tenacidade à fratura

- l - distância entre garras
 L - distância entre apoios
 l – comprimento de ligamento
 m - massa do martelo
 \overline{M}_n - massa molar numérica média
 \overline{M}_v - massa molar viscosimétrica média
 \overline{M}_w - massa molar ponderal média
 P - carga, N
 r_1 e r_2 - razão de taxas de propagação
 r_p - raio da zona de deformação plástica
 R - constante dos gases
 S - tensão máxima
 t - espessura
 $\tan \delta$ - Tangente de perda ou amortecimento
 T_g - 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 no estado de deformação plana
 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

ϕ_{ap} - fração de fases aparente

γ - energia superficial

η_e e η_p - fatores de correção de geometria para cálculo de integral J

$[\eta]$ - viscosidade intrínseca

ν - coeficiente ou razão de Poisson

v_0 - velocidade inicial de impacto do martelo

σ - tensão

σ_y - tensão de escoamento

$\bar{\sigma}$ - tensão verdadeira

1 INTRODUÇÃO

A grande evolução científica e tecnológica em blendas poliméricas criou novas fronteiras para a pesquisa em técnicas de caracterização de fratura para os materiais multifásicos elásticos e elasto-plásticos, pois grande parte das blendas é desenvolvida com o objetivo de tenacificar plásticos frágeis. Sendo assim necessário caracterizar a tenacidade destas blendas de forma mais aprofundada indo além dos testes convencionais de impacto, ou seja, utilizando a mecânica de fratura.

A fim de possibilitar o desenvolvimento e ampliar a aplicação das blendas poliméricas torna-se necessário estabelecer uma relação entre o comportamento de fratura macroscópico e a morfologia de fases das blendas. A mecânica de fratura apresenta-se como um fundamento sólido para se correlacionar com a morfologia de blendas poliméricas. Em oposição às técnicas usadas comumente para avaliar a tenacidade tais como os ensaios de impacto Izod e Charpy, queda de dardo, deformação para quebra e trabalho necessário para falha, a mecânica de fratura é estabelecida em mecânica contínua e análise de energia absorvida em função da taxa de deformação. Isto diferencia a fratura elástica da plástica e separa as fases de iniciação e propagação da tenacidade total obtida. Embora a medida padronizada de resistência ao impacto sob entalhe seja comumente aceita pelas indústrias de plástico, Jancar e Dibenedeto segundo Mai [1] mostraram que para a maioria dos polipropilenos, modificados com cargas particuladas e borrachas, a tenacidade avaliada por testes de impacto Charpy/Izod não se correlacionam com as variáveis do material. Somente os parâmetros baseados em mecânica de fratura medidos em solitação de impacto podem separar os efeitos devido à geometria do corpo de prova daqueles devido a propriedades intrínsecas do material. Desta forma, Vu-Khahn [2] enfatiza que a comparação da tenacidade sob impacto em corpos de prova entalhados para diferentes materiais poliméricos não proporciona uma indicação confiável de sua tenacidade à fratura e é de pequeno valor como um parâmetro para seleção de materiais.

Os mecanismos de falha que são característicos de polímeros tenacificados e blendas poliméricas, em geral, são mais bem descritos pela

mecânica de fratura. Por exemplo, tenacificação iniciada pela cavitação das partículas da fase elastomérica dispersa [3,4,5,6,7], que subsequente promovem o microescoamento por bandas de cisalhamento, pode gerar grande deformação plástica em torno da extremidade da trinca. Os parâmetros de mecânica de fratura, tais como os obtidos pelo método da *J-integral* e/ou pelo método do *Trabalho Essencial de Fratura (EWF)*, podem fornecer os valores de tenacidade à iniciação sob estados de tensão bem definidos e os mecanismos associados com a fase de propagação podem ser quantificados usando a curva de resistência à propagação da trinca.

Um número significativo das patentes registradas durante o desenvolvimento de blendas poliméricas clamam pelo aumento da tenacidade de plásticos frágeis. Em 1995, este número atingiu 38% das patentes de ligas e blendas poliméricas desenvolvidas [8]. Portanto, as blendas tenacificadas formam uma classe importante de novos materiais que necessitam de avaliação da tenacidade à fratura em ensaios de alta velocidade e diferentes espessuras de corpos de prova. Entretanto o procedimento atual para medir a tenacidade, através de J-integral, é restrito, somente, ao carregamento quase-estático.

É de grande dificuldade acessar a tenacidade à fratura sob impacto de um polímero usando o método de J-integral [9]. Além disso, o procedimento da ASTM (American Society for Testing and Materials) para caracterizar a tenacidade à fratura por J-integral, geralmente, envolve medidas trabalhosas de crescimento de trinca. Desta forma torna-se necessário buscar uma metodologia mais acessível que permita caracterizar a tenacidade de polímeros dúcteis [10], especialmente em estados de tensão plana. Mais recentemente, o método do “*trabalho essencial de fratura*” (essential work of fracture – EWF) [48] surgiu como alternativa para superar as dificuldades do método da J-integral. No início desta tese, o método EWF apresentava-se como a técnica mais promissora na caracterização de fratura de blendas poliméricas.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a tenacidade de blendas tenacificadas compostas de plásticos semi-cristalinos e amorfos, ou seja, à base de poliamida 6 e policarbonato respectivamente, bem como o efeito do

compatibilizante MMA-MA na blenda PA6/ABS, utilizando o método EWF. Procurou-se avaliar também o efeito de parâmetros importantes, como variáveis geométricas e de processamento dos corpos de prova, de confecção de entalhe e pré-trinca, e de taxa de deformação sobre os parâmetros do método EWF.

2 FUNDAMENTOS BÁSICOS

Neste capítulo, é apresentado o embasamento teórico necessário à análise dos resultados alcançados. Inicialmente são apresentados os fundamentos sobre tenacificação de polímeros, pois a análise dos resultados será realizada em relação a sistemas poliméricos tenacificados. Em seguida, são apresentados os fundamentos sobre mecânica de fratura, mostrando toda a evolução dos métodos utilizados na caracterização da tenacidade à fratura dos materiais, principalmente poliméricos.

2.1 Tenacificação de Polímeros

Diversos polímeros termoplásticos e termofixos apresentam como característica comum a baixa tenacidade, ou seja, baixa capacidade de se deformar sob solicitação mecânica. Grande parte desses polímeros é quebradiça apresentando baixa resistência ao impacto. Esta característica torna-se mais acentuada quando estes polímeros são testados sob impacto, utilizando corpos de prova entalhados. Um dos processos de modificação mais efetivo para melhorar o desempenho destes polímeros sob solicitação mecânica é conhecido como tenacificação. Este procedimento consiste em se incorporar a estes polímeros borrachas ou termoplásticos modificados com borracha para aumentar a capacidade de absorver energia sob deformação mecânica. As abordagens científicas e tecnológicas da modificação de polímeros através deste procedimento fazem parte da área de desenvolvimento de blendas poliméricas. Assim sendo as condições de mistura, sua correlação com a morfologia das fases e a compatibilização entre os componentes da mistura tornam-se aspectos fundamentais sobre a eficiência do processo de tenacificação. O controle adequado destes aspectos otimiza a atuação dos mecanismos responsáveis pelo processo de tenacificação de cada sistema polimérico escolhido. Para atingir tal objetivo, outros aspectos são investigados tais como condições adequadas de mistura, a correlação entre as características morfológicas e as *propriedades mecânicas* e os mecanismos responsáveis pelo processo de tenacificação. Nem sempre, quando se adiciona

borracha ou plástico tenacificado ao plástico frágil obtém-se uma blenda tenacificada. Quando os plásticos são incompatíveis e imiscíveis não ocorre interação entre os mesmos, tornando-os frágeis devido a pobre adesão interfacial. Torna-se necessário um terceiro componente com a função de promover a interação na interface da blenda, o qual é utilizado em quantidades pequenas, denominado compatibilizante. Segundo Araújo [11] a função do compatibilizante é reduzir a tensão interfacial, melhorar a dispersão e a estabilidade morfológica, aumentar a adesão interfacial e a condutividade térmica interfacial. Diversas técnicas são utilizadas para compatibilizar os sistemas poliméricos, entre elas, destacam-se a incorporação de copolímeros em bloco com estrutura molecular similar aos componentes destes sistemas, o uso de componentes tenacificadores funcionalizados para reagirem “in situ” durante o processamento e a modificação química de um dos componentes para proporcionar um maior grau de interação entre as fases na região interfacial.

2.2 Mecanismos de tenacificação [12]

É reconhecido que 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. 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. 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) [12]

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 empescoamento 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 contribuidor para a queda no escoamento nos ensaios de tração em muitos materiais, em adição ao efeito geométrico de empescoamento.

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 (Figura 2.1). 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.

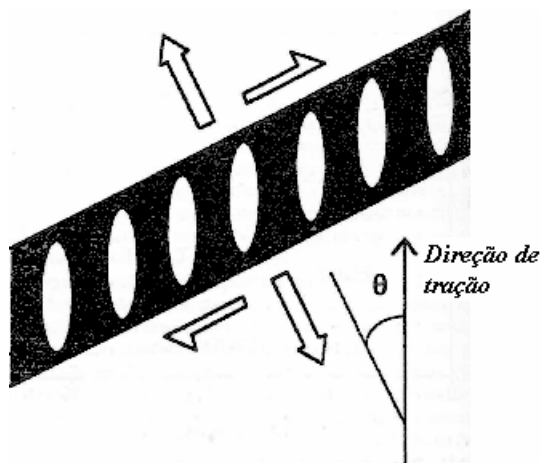


Figura 2.1 – Representação esquemática de uma banda de cisalhamento formada na direção de cisalhamento máximo [1].

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.

Na tentativa de formular critérios de escoamento para polímeros, o ponto de partida óbvio é a teoria de plasticidade desenvolvida para materiais metálicos. O critério mais simples foi desenvolvido por Tresca, e determina que um material escoará quando a tensão máxima de cisalhamento dentro do material alcançar um valor crítico. Outro critério foi proposto por von Mises, onde um material Hookeano, isto é, um material no qual a tensão e a deformação apresentam relação linear, o escoamento ocorrerá quando a densidade de energia de deformação sob cisalhamento alcançar um valor crítico.

2.2.2 Microfibrilamento múltiplo sob tensão (Crazing) [12]

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* (Figura 2.2).

As “*microfibrilas*”, responsáveis pela estabilização dos *crazes*, formam-se somente sob condições de tração hidrostática. Sob compressão hidrostática, 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.

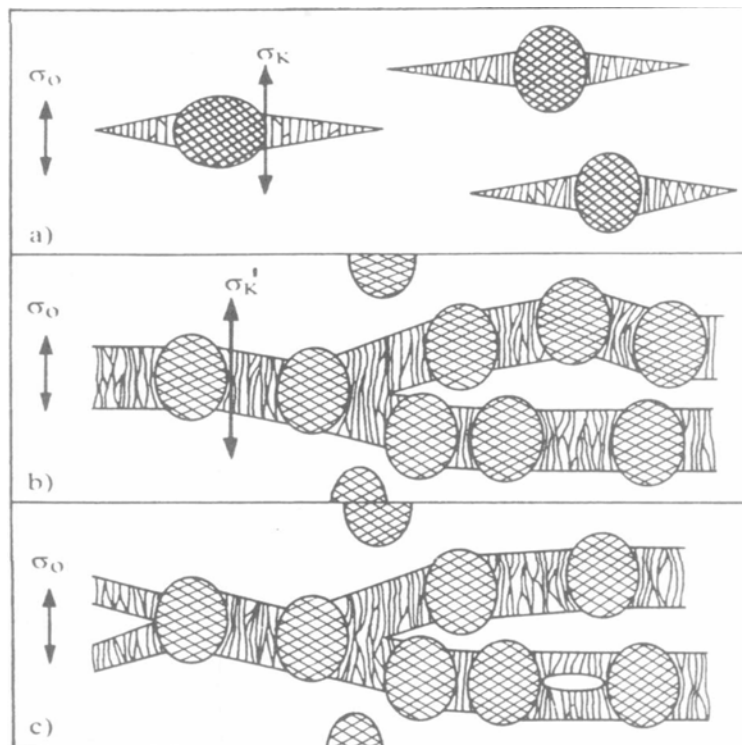


Figura 2.2 – Mecanismo de três estágios de microfibrilamento múltiplo: (a) estágio 1: concentração de tensão e iniciação da formação de *craze* nas partículas de borracha; (b) estágio 2: superposição de campos de tensão e formação de uma extensa banda de *craze*; (c) estágio 3: crescimento de trinca sendo impedido pelas partículas de borracha [98].

2.2.3 Microfibrilamento múltiplo sob tensão (Crazing) com microescoamento sob cisalhamento (Shear Yielding) [12]

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.

2.3 Mecânica de fratura

A avaliação da tenacidade de blendas poliméricas e/ou plásticos tenacificados através de análise do comportamento mecânico em baixa e elevada taxa de deformação, e sua correlação com os aspectos morfológicos, através de microscopia eletrônica de varredura, 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_{Ic} , *fator de intensidade de tensão crítico* ou também conhecido como "*tenacidade à fratura*", e G_{Ic} , *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_{Ic} , *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) 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 [95,76,47,72] e sua independência quanto à geometria dos corpos de prova [40,43]. Mas este método apresenta outra grande vantagem, a aplicação em ensaios de impacto Charpy/Izod [79,81,88] e sob tração instrumentados, permitindo desta forma a avaliação da tenacidade a altíssimas taxas deformacionais.

2.3.1 Mecânica de 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:

$$(W - U) = \gamma A \quad (2.1)$$

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 (2.1) 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):

$$\frac{\partial(W - U)}{\partial a} \geq \gamma \frac{\partial A}{\partial a} \quad (2.2)$$

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:

$$A = 2Ba \quad (2.3)$$

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

$$\partial A = 2B\partial a \quad (2.4)$$

ou melhor:

$$\frac{\partial A}{\partial a} = 2B \quad (2.5)$$

Substituindo a equação (2.5) na equação (2.2) tem-se:

$$\frac{\partial(W - U)}{\partial a} \geq 2B\gamma \quad (2.6)$$

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,

$$\left(\frac{1}{B}\right) \frac{\partial(W - U)}{\partial a} \geq 2\gamma \quad (2.7)$$

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:

$$\left(\frac{1}{B}\right) \frac{\partial(W - U)}{\partial a} \geq G_c \quad (2.8)$$

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 equação 2.9 para uma barra de dimensão infinita.

$$G_c = \frac{\sigma^2 \pi a}{E} \quad (2.9)$$

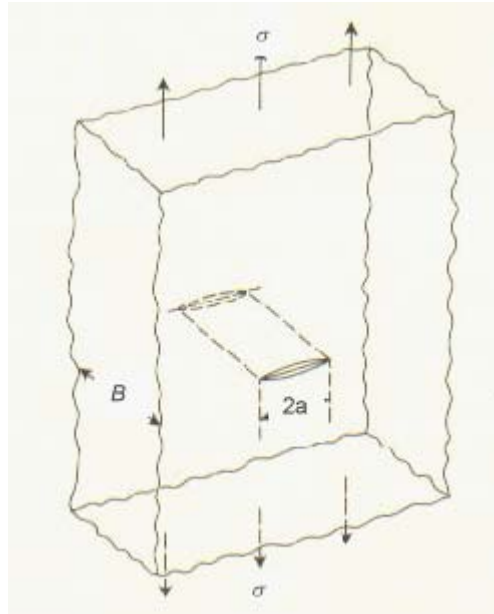


Figura 2.3 - Trinca planar central em uma placa larga sujeita a uma tensão uniaxial. [27]

onde σ é a tensão necessária para provocar o crescimento da trinca com comprimento $2a$ (Figura 2.3) e E é o módulo de elasticidade do material. Portanto G_c está relacionado com uma propriedade essencial do material que é sua rigidez representada por E . A equação (2.9) 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:

$$G_c = \frac{\sigma^2 \pi a}{E} (1 - \nu^2) \quad (2.10)$$

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 é uma medida para a singularidade de tensão na 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 , para um corpo de prova de dimensão infinita, pode ser obtido através da seguinte expressão:

$$K = \sigma(\pi a)^{1/2} \quad (2.11)$$

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

Comparando as equações (2.9), (2.10) e (2.11) é possível relacionar K_c com G_c através da seguinte expressão:

$$(EG_c)^{1/2} = K_c \quad \text{para estado de tensão plana} \quad (2.12)$$

ou ainda

$$\left[\frac{(EG_c)}{(1-\nu^2)} \right]^{1/2} = K_c \quad \text{para estado de deformação plana} \quad (2.13)$$

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 foi determinado por Irwin através da seguinte expressão:

$$r_p = \left(\frac{1}{2\pi} \right) \left(\frac{K}{\sigma_y} \right)^2 \quad (2.14)$$

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.

Tabela 2.1 – Parâmetros de tenacidade sob fratura para vários polímeros [28].

| MATERIAL | G_c (kJ/m ²) | 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 |
| Policarbonato | 0,4-5 | 1-2,6 | 0,4-2,7 |

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).

Em termos de engenharia, grande parte das vezes, é necessário conhecer a tenacidade de um material quando submetido a solicitações

bruscas sob impacto, portanto sob elevadas taxas de deformação. Para materiais poliméricos a caracterização de sua tenacidade sob impacto é essencial, visto que a sua característica viscoelástica proporciona um comportamento mecânico altamente dependente do tempo necessário para a deformação, ou seja, da taxa ou velocidade de deformação.

Apesar do princípio de cálculo de obtenção de G_c ser o mesmo daquele utilizado para ensaios mecânicos de baixa taxa de deformação, a forma de calcular G_c é um pouco diferente. O ensaio mecânico sob impacto mais indicado para tal é o método CHARPY, utilizando corpos de prova entalhados. A expressão mais adequada para a determinação de G_c é mostrada a seguir

$$G_c = \frac{U_c}{(BD\phi)} \quad (2.15)$$

onde U_c é a energia de impacto necessária para romper o corpo de prova cujas espessura e largura são respectivamente B e D , e ϕ é uma função geométrica que depende essencialmente da correlação entre o tamanho do corpo de prova, a distância pré-estabelecida entre apoios durante o ensaio e a profundidade do entalhe realizada no corpo de prova. Os valores de ϕ são encontrados na literatura na forma de tabelas específicas [29]. Na prática a obtenção de G_c é realizada traçando uma curva U_c versus $BD\phi$ e determinando o coeficiente angular da reta obtida.

Conhecendo-se os valores de G_c obtidos sob impacto e do módulo de elasticidade pode se calcular os valores de K_c através das equações (2.12) e (2.13). Assim, é possível conhecer a mudança do comportamento deformacional do material quando a solicitação passa da condição quase-estática para dinâmica, através de ensaios realizados a baixas e altíssimas taxas de deformação. Apesar de ser possível esta verificação, este procedimento é restrito a materiais que obedecem aos conceitos dentro da Mecânica de Fratura Elástica Linear (LEFM), estabelecida por Griffith, ou seja, materiais que possuem uma grande contribuição de comportamento frágil sob fratura. Para materiais que possuem comportamento dúctil sob fratura os princípios anteriores não podem ser diretamente aplicados.

Vu-Khanh [30] estabeleceu um novo procedimento para se obter o parâmetro de tenacidade G_c sob impacto para plásticos tenacificados através de incorporação de elastômeros. Para este sistema foi plotado o gráfico U_c/BD versus BD e o coeficiente angular foi correlacionado com G_c . Foi observado que para plásticos tenacificados a energia de fratura varia com a extensão do entalhe o que altera seu comportamento sob fratura em comparação aos sistemas que obedecem a LEFM.

A determinação de parâmetros de fratura sob impacto do tipo G_c e sua correlação com características do material E e σ_y tornou-se viável após o desenvolvimento da técnica de ensaios sob impacto instrumentado. Isto é possível, pois tanto E como σ_y podem ser obtidos simultaneamente com a energia de fratura sob impacto U_c [31]. Neste tipo de ensaio obtém-se uma curva de energia de impacto e/ou força sob impacto versus tempo de impacto ou deformação sob impacto, após um procedimento de conversão. A curva obtida pode ser comparada a uma curva tensão-deformação, semelhante àquela em ensaios sob tração, compressão ou flexão. A região inicial da curva é linear e representa o comportamento elástico do material sob impacto. À medida que a curva perde a linearidade observa-se o início do fenômeno de escoamento do material sob impacto. A curva atinge um máximo que corresponde ao início de propagação da trinca, ou melhor, do entalhe pré-usinado. Assim, os valores de G_c e K_c podem ser obtidos através do procedimento estabelecido por Vu-Khanh [30], através da inclinação da curva U_c versus $BD\phi$, ou U_c/A versus A , e pelas expressões estabelecidas por LEFM, equações (2.9), (2.10), (2.12) e (2.13).

2.3.2 Mecânica de 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.

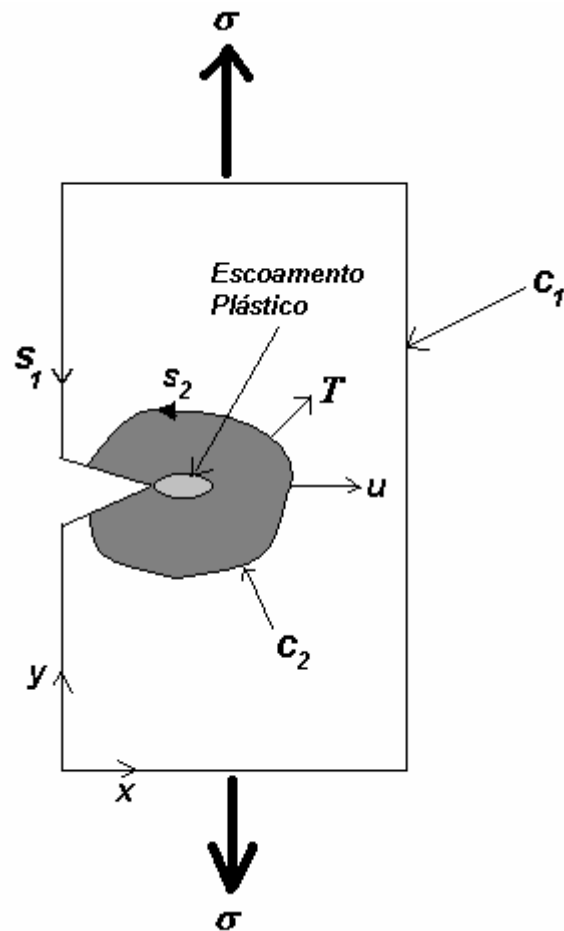


Figura 2.4 - Transferência de energia deformacional na região em torno da extremidade da trinca.

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 [32] 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:

$$J = \int_c \left(w dy - T \frac{\partial u}{\partial x} ds \right) \quad (2.16)$$

onde (x, y) são as coordenadas retangulares normais a frente da trinca, y é perpendicular a superfície de fratura (Figura 2.4); ds é o incremento do

comprimento do arco ao longo do contorno C_2 , T é o tensor tensão e w é a densidade de energia deformacional $\left(= \int_0^{\epsilon_{ij}} \sigma_{ij} d\epsilon_{ij} \right)$.

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 [28]. 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 [33] propuseram que J pode ser separado em uma parte elástica, J_e , e em uma parte plástica, J_p , da seguinte forma:

$$J = J_e + J_p = \frac{\eta_e U_e}{(W - a)B} + \frac{\eta_p U_p}{(W - a)B} \quad (2.17)$$

onde U_e 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 [28,33] 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 ($a/W \geq 0,5$).

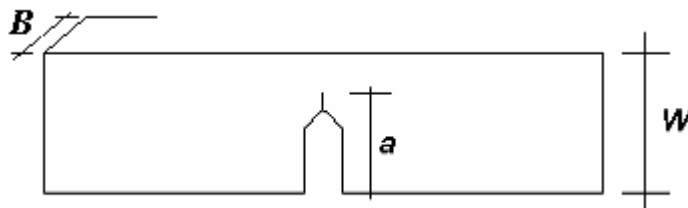


Figura 2.5 - Esquema de um corpo de prova SENB mostrando as dimensões da relação a/W .

Portanto,

$$J = \frac{2U}{Bb} \quad (2.18)$$

onde U é a área total sob a curva carga-deslocamento e $b = (W - a)$. A equação (2.18) 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 (2.18) é refletida no seu uso generalizado na caracterização de tenacidade à fratura de muitos materiais dúcteis baseado na norma ASTM E813 [34]. Para uma geometria CT (Tração compacto), a expressão deve ser multiplicada por um fator de correção geométrica, $f(a/W)$, o qual depende da razão trinca/espessura (a/W):

$$J = \frac{2U}{Bb} f\left(\frac{a}{W}\right) \quad (2.19)$$

onde f e α são definidos por:

$$f\left(\frac{a}{W}\right) = (1 + \alpha) / (1 + \alpha^2) \quad (2.20)$$

$$\alpha = 2\sqrt{(a/b)^2 + a/b + 1/2 - 2(a/b + 1/2)} \quad (2.21)$$

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) [34], a primeira norma destinada especificamente a materiais plásticos surgiu somente em 1996 (ASTM D 6068-96) [35]. 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.

Tanto a ASTM E 813-81, suas atualizações ASTM E 813-87 [36] e 89 [37], e a ASTM E 1737-96 [38] foram desenvolvidas para materiais metálicos, portanto sua aplicação aos materiais plásticos é uma adaptação.

Vu-Khanh [30] utilizou a norma ASTM E 813-81 para caracterizar a tenacidade à fratura de poliamida 66 tenacificada através de ensaios de impacto Charpy e flexão em três pontos a 10 mm/min. Verificou que o valor da tenacidade à fratura é menor nos ensaios de flexão em três pontos, portanto a taxa de deformação tem influência sobre a tenacidade do material. Sob

impacto, a tensão no escoamento é mais alta e o efeito do arredondamento da extremidade da trinca deve ser reduzido, resultando em menor erro na determinação da energia de fratura na iniciação da trinca.

2.3.3 Método do Trabalho Essencial de Fratura (EWF)

Wu e Mai [39] apresentaram a teoria do método EWF onde é proposto (Figura 2.6) 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.

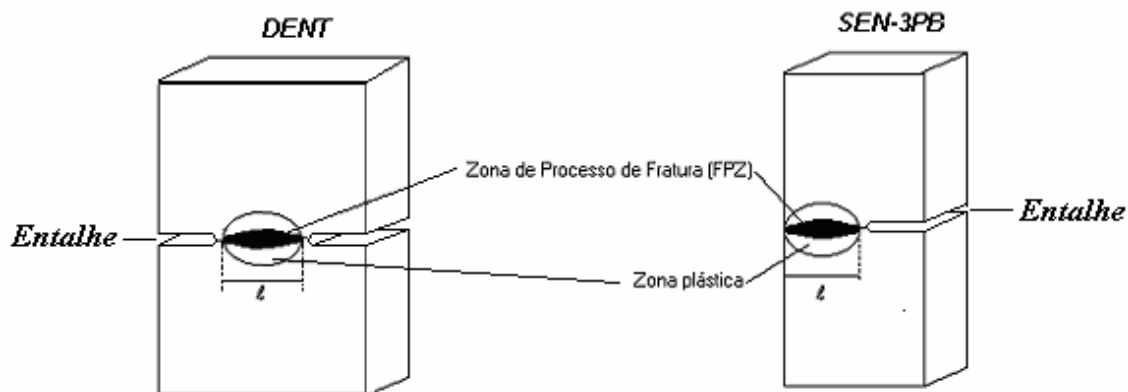


Figura 2.6 - Esquema de amostras de fratura dúctil apresentando a zona de processo de fratura (FPZ) e a zona plástica.

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:

$$W_f = W_e + W_p \quad (2.22)$$

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 2.7a. Em fratura dúctil de polímeros, W_e é consumido para formar, e subsequente, quebrar a zona empescoçada à frente da extremidade da trinca, Figura 2.7b.

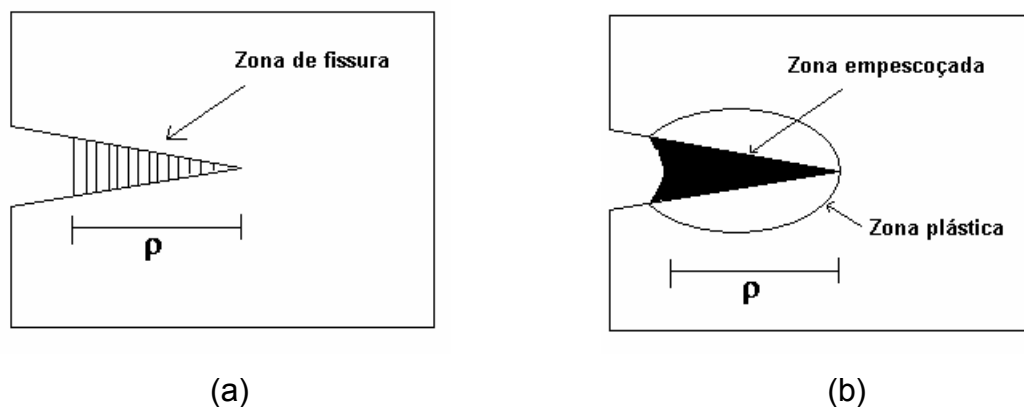


Figura 2.7 - Esquema da zona de processo (a) em polímero vítreo (b) em polímero dúctil.

Teoricamente, o trabalho essencial específico de fratura modo I, como mostrado na Figura 2.8, pode ser definido como [40,41]:

$$w_e = d \int_0^{\bar{\varepsilon}_n} \bar{\sigma} d\bar{\varepsilon} + \int_{\varepsilon_n d}^{\delta_{IC}} \sigma(\Delta_1) d\Delta_1 \quad (2.23)$$

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 .

Obviamente, o primeiro componente da Eq. 2.23 refere-se ao trabalho plástico de empescoçamento e o segundo componente refere-se ao trabalho de fratura do pescoço.

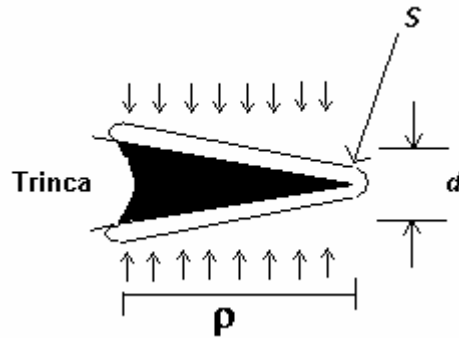


Figura 2.8 - Contorno esquemático usado na definição de w_e na Eq. 2.23.

W_e é essencialmente uma energia superficial, e para uma dada espessura, este é proporcional ao comprimento de ligamento, l , e W_p é uma energia volumétrica e proporcional a l^2 . Portanto o trabalho de fratura total é reescrito da Eq. 2.22 como

$$W_f = w_e t l + \beta w_p t l^2 \quad (2.24)$$

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

$$w_f = \left(\frac{W_f}{t l} \right) = w_e + \beta w_p l \quad (2.25)$$

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 Eq. 2.25, 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 $\beta \cdot w_p$ (Figura 2.9). Mas, se β muda com a geometria da zona de processo [42] 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.

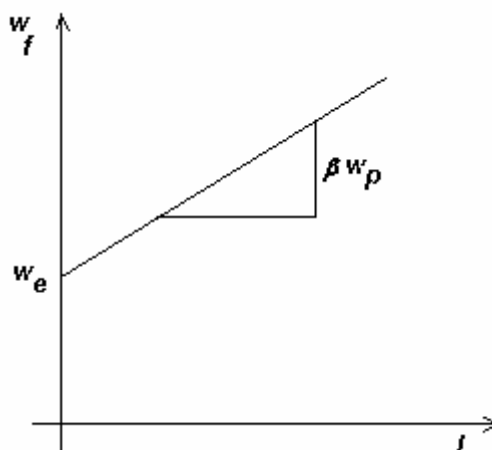


Figura 2.9 - Gráfico esquemático da relação entre w_f e l .

Portanto, se a absorção plástica aumenta com a diminuição do comprimento de ligamento, a condição de estado de deformação plana 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 no estado de tensão plana (w_e) e trabalho essencial específico de fratura no estado de deformação plana (w_{le}). O w_e pode ser obtido se a razão l/t for grande o suficiente para assegurar a condição de estado de tensão plana na área de ligamento, e isto foi provado ser uma constante do material para uma dada espessura do corpo de prova [40,41,43,44]. Com a redução da razão a absorção plástica aumenta e a transição de estado de tensão plana-deformação plana (Figura 2.10) 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

$$B \geq 25 \left(\frac{w_{le}}{\sigma_y} \right) \quad (2.26)$$

então, as condições de estado de deformação plana serão alcançadas com o próximo decréscimo do comprimento de ligamento e o w_{le} pode ser obtido da intersecção (Figura 2.10). Alguns pesquisadores sugerem que o w_{le} é uma constante do material independente da geometria da amostra [40,41,43,44].

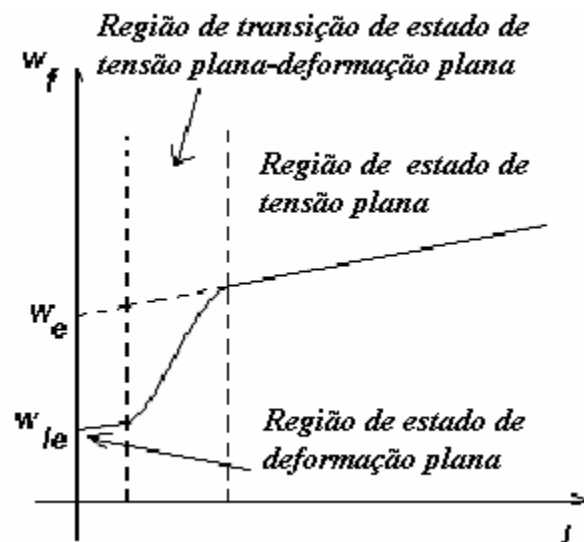


Figura 2.10 - Gráfico esquemático de w_f versus l , mostrando as regiões de estado de tensão plana e estado de deformação plana.

Saleemi e Nairn [45] 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.

Posteriormente, Wu e Mai [38] testaram filmes de polietileno de baixa densidade linear (LLDPE) com espessura de 0,285 mm e descobriram que σ_n

aumentou rapidamente em $l \leq 14t$, o que indica que a transição de estado de tensão plana-deformação plana ocorreu muito antes do esperado. Hashemi [46] também mostrou que a transição ocorreu em um comprimento de ligamento muito maior do que $5t$ em filmes poliméricos com espessura de 0,125 mm. Porém, Karger-Kocsis e colaboradores [47] 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 [39,48] 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 no estado de tensão plana. O protocolo da ESIS para medições de EWF sugere um gráfico de σ_n versus l para assegurar a validade de dados experimentais no estado de tensão plana.

O limite superior para se obter medidas válidas de EWF no estado de tensão plana é determinado pelas condições em que o ligamento deve estar completamente escoado antes da iniciação da trinca [44] 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 no estado de tensão plana [39]. Mas resultados mostrados por Karger-Kocsis e colaboradores [44,47] 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. Hashemi [46] apresentou descobertas similares. Parece que a perda de linearidade na região superior não mantém relação com o mínimo de $W/3$ ou $2r_p$. O protocolo da ESIS recomenda um máximo arbitrário de 15 mm para corpos de prova de tração entalhados duplamente nas faces opostas (DENT) (Figura 2.11a).

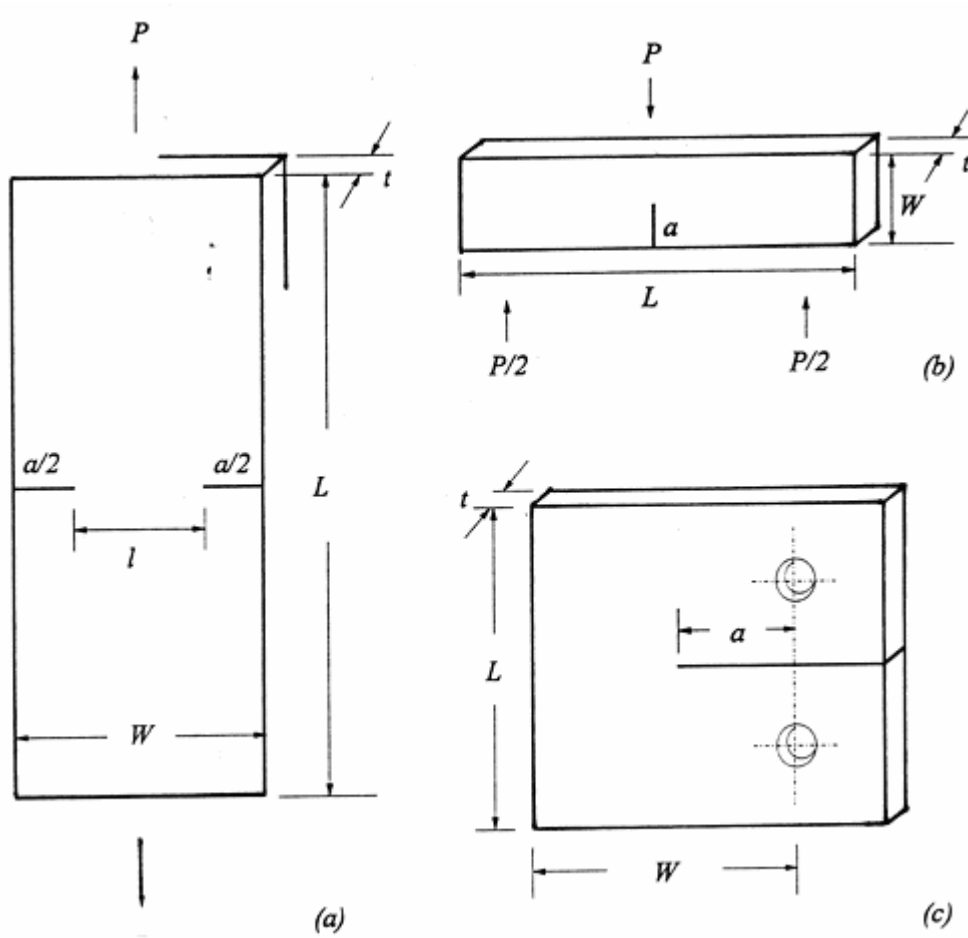


Figura 2.11 - Exemplos de corpos de prova: a) DENT (tração entalhado duplamente), b) SEN-3PB (flexão em três pontos com entalhe único) e c) CT (tração compacto)[39].

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica reúne artigos que complementam a fundamentação teórica e os mais recentes trabalhos que mostram o grande interesse da comunidade científica quanto ao método EWF.

Mai e Powell [40] utilizaram amostras DENT e DCNT (tração com entalhe passante central, o ligamento é dividido nas duas bordas do corpo de prova) e obtiveram valores de w_e idênticos para um PEAD (polietileno de alta densidade). Confirmando a independência do w_e em função da geometria dos corpos de prova em ensaios de tração uniaxial.

Maspoch e colaboradores [49] caracterizaram copolímeros em bloco de etileno-propileno usando o método EWF. Utilizaram corpos de prova injetados em três diferentes espessuras e foram realizados ensaios tanto na direção longitudinal como na direção transversal ao fluxo de injeção. Na direção transversal ao fluxo de injeção, praticamente, não há diferença no valor de w_e para as três diferentes espessuras, mas na direção longitudinal ao fluxo pode-se observar grande aumento de w_e com a diminuição da espessura como mostra a Figura 3.1. Tal aumento é justificado pela camada superficial (skin) com grande orientação molecular. Quanto menor a espessura maior o cisalhamento do fundido em relação às paredes do molde e, portanto, maior orientação molecular. A propagação da trinca torna-se mais difícil na direção transversal à orientação molecular, aumentando a tenacidade à fratura.

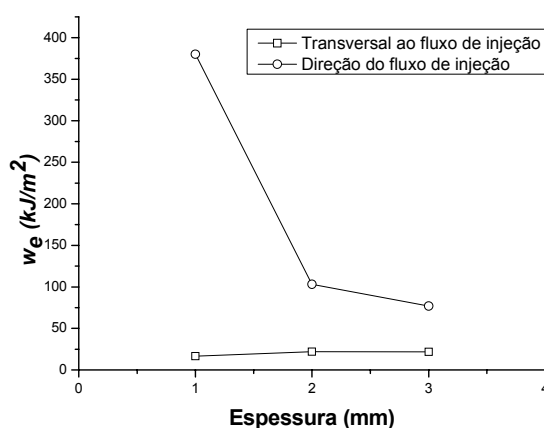


Figura 3.1 - w_e em função da espessura para copolímero em bloco etileno-propileno. [49]

Yokoyama e Ricco [50] estudaram a influência do tipo de modificador de impacto sobre o comportamento de fratura em PP. Foram utilizados dois tipos diferentes de elastômeros como modificador de impacto, o elastômero de etileno-propileno (EPR) e o elastômero de etileno-buteno (EBR) com diferentes massas molares. Verificaram que o comportamento do w_e , qualitativamente, confirma os resultados obtidos nos ensaios de fratura sob impacto, embora os diferentes métodos pareçam apresentar diferente sensibilidade tanto em relação ao tipo de elastômero quanto em relação à massa molar.

Fasce e colaboradores [51] estudaram a aplicação do método EWF em ABS e PP sob impacto e verificaram que os valores de energia de impacto para a geometria DENT foram maiores do que os obtidos para a geometria SENB para uma mesma espessura. Mas um fato importante foi observado, o valor de w_e é o mesmo para as duas geometrias, confirmando que w_e é uma propriedade do material não afetada pela geometria em condições de impacto. Os valores de βw_p obtidos foram mais altos para a geometria DENT, o que foi considerado consistente com as maiores zonas de deformação plástica externas quando comparadas com a geometria SENB para um mesmo comprimento de ligamento. Foi observado, também, um grande espalhamento dos dados experimentais para a geometria DENT devido a grande dificuldade em se conseguir um perfeito alinhamento dos entalhes e às tensões introduzidas pelas garras do equipamento. Desta forma, concluíram que o método EWF pode ser aplicado a ensaios de impacto de alta taxa deformacional desde que o ligamento apresente escoamento completo; o trabalho essencial seja proporcional ao comprimento de ligamento e o trabalho não-essencial ao quadrado do comprimento de ligamento.

Ferrer-Balas e colaboradores [52] estudaram a influência da temperatura sobre o comportamento de fratura em filmes de polipropileno utilizando estudos de fractografia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para explicar resultados obtidos pelo método EWF. As imagens obtidas por MEV permitiram explicar o comportamento de fratura de polipropileno homopolímero e copolímero baseado nos mecanismos de microdeformação. Nos copolímeros

foi possível observar, que para temperaturas abaixo da transição vítrea das duas fases (-40°C), a presença de vazios de formato esférico, os quais não se deformam mesmo dentro da zona de processo de fratura. A 0°C já é possível observar deformação dos vazios na direção da sollicitação e um aumento da densidade dos vazios. A 50°C não se observa vazios nem embranquiamento sob tensão o que foi explicado pelo fato das duas fases estarem acima de suas Tg's permitindo uma deformação homogênea caracterizando a ocorrência de microescoamento sob cisalhamento. Assim pode-se concluir que em temperaturas onde a fase dispersa (fase de polietileno) encontra-se acima de sua Tg e a fase matriz (fase de polipropileno) encontra-se abaixo de sua Tg ocorre diferença na capacidade de deformação na interfase acompanhada de cavitação com vazios esféricos. Assim, a queda nos valores de w_e , para os polipropilenos copolímeros, a partir de 50°C pode ser explicada baseado na fractografia de MEV.

Karger-Kocsis e Bárány [53] estudaram o efeito da porcentagem de cristalinidade e da taxa de deformação sobre os parâmetros de fratura do método EWF em PP sindiotático e verificaram que o w_e aumenta levemente com o aumento da cristalinidade, mas é pouco afetado pela taxa de deformação. O w_p é igualmente afetado pela cristalinidade e diminui com a taxa de deformação.

Fayolle e colaboradores [54] estudaram a influência da temperatura sobre os parâmetros do método EWF em filmes de PP e determinaram a transição dúctil-frágil através da variação de w_e em função da temperatura (Figura 3.2).

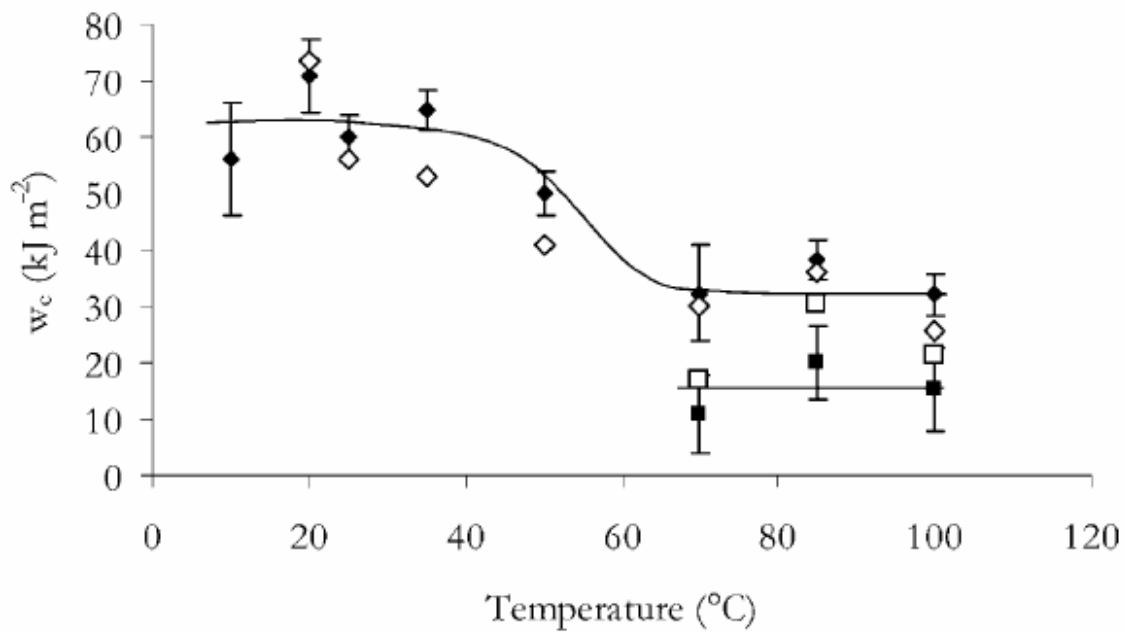


Figura 3.2 – Determinação da transição dúctil-frágil utilizando w_e em função da temperatura de ensaio [54].

Grein e colaboradores [55] estudaram a influência da taxa de deformação sobre a tenacidade à fratura de PP isotático e blenda PP/EPR em uma grande faixa de velocidades de ensaio. w_e e w_p são, altamente, correlacionados com a natureza dos mecanismos de tenacificação associados com a fratura. Por outro lado, w_e também é sensível à velocidade de ensaio, mas pouco representativo no comportamento global.

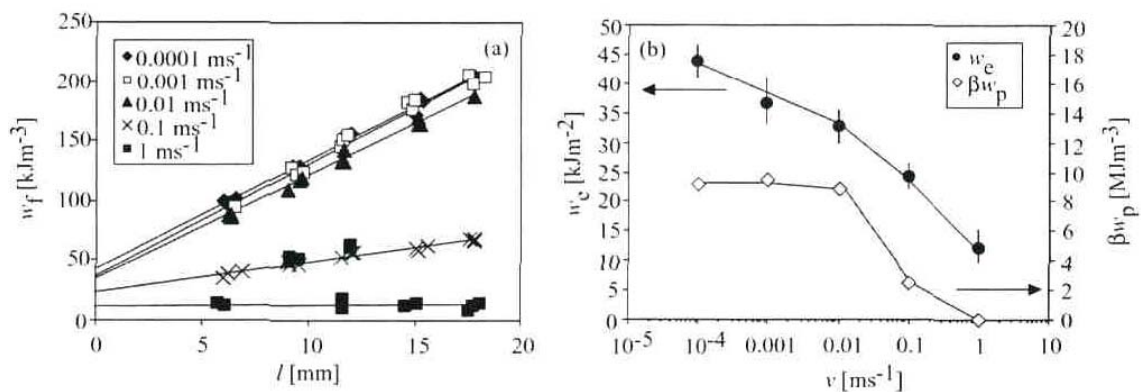


Figura 3.3 – w_e e βw_p em função da taxa de deformação obtidos das curvas de w_f versus ligamento para o PP isotático. [55]

Karger-Kocsis e Moskala [56] estudaram a influência da massa molar de filmes amorfos de PEN sobre w_e e w_p usando amostras DENT e verificaram que o EWF aplica-se para os PEN's porque eles apresentaram escoamento completo do ligamento antes do crescimento da trinca. Observando o escoamento na curva carga-deslocamento foi possível dividir entre partes essencial específica e não-essencial do trabalho de fratura necessário para escoamento ($w_{e,y}$ e $w_{p,y}$) e para empescoçamento ($w_{e,n}$ e $w_{p,n}$). A massa molecular não influenciou $w_{e,y}$, o que sugere que este é um parâmetro material real. Eles argumentam que a resposta ao EWF do PEN é governada pela densidade da rede de emaranhamentos.

Hashemi [57] estudou o efeito do tamanho e da geometria do corpo de prova na determinação dos parâmetros de EWF em filmes de PBT. Ele usou duas geometrias diferentes para o ensaio sob tração: SENT (tração com entalhe único) e DENT. Ele verificou que o w_e é independente da espessura, e para corpos de prova com larguras maiores que 20 mm, também é independente da largura. O w_p aumenta com o aumento da espessura, mas não mostra variação significativa com a largura do corpo de prova, principalmente quando a largura torna-se maior do que 20 mm. Foi encontrada boa conformidade entre os valores de w_e obtidos pelas diferentes geometrias de corpo de prova. Entretanto, corpos de prova do tipo SENT, consistentemente, proporcionaram um w_p maior. Apesar dos corpos de prova DENT e SENT apresentarem, aproximadamente, o mesmo w_e , o autor manifestou preferência pelos corpos de prova DENT. A razão é que o βw_p é menor na geometria DENT e, portanto resulta numa inclinação menor, o que torna a extrapolação da curva mais fácil e, portanto a obtenção de uma interseção mais precisa.

Larocca [58] observou na literatura que o compatibilizante MMA-GMA (poli-[metacrilato de metila – metacrilato de glicidila]) obtido por polimerização em massa, apesar de permitir um menor controle das condições da reação é mais eficiente porque permite a obtenção de uma massa molar menor permitindo maior mobilidade das moléculas do compatibilizante na interface da blenda PBT/AES. Como a polimerização em massa permite quase 100% de

conversão, ocorre também uma densidade maior de grupos reativos. A polidispersividade na polimerização em massa é maior do que na polimerização em solução, o que também é interessante, pois as moléculas maiores permitem uma maior adesão interfacial. E além destas vantagens e do alto rendimento da reação, não há necessidade de utilização de solvente com posterior necessidade de extração do mesmo.

Mouzakis e colaboradores [59] em seus estudos com blendas de PET com elastômero poliolefínico modificado com metacrilato de glicidila observaram também que as blendas com 10% em peso de modificador apresentaram grande sensibilidade em relação às condições de injeção. A razão para tal efeito encontra-se no comportamento de cristalização do PET, o que foi comprovado com análises de DSC e DMTA.

Recentemente, Wong e colaboradores [60] começaram estudos de aplicabilidade do método EWF em outro tipo de ensaio mecânico, o ensaio de rasgamento em filmes de PETG (poli-tereftalato de etileno glicol), PP homopolímero e copolímero, e obtiveram resultados satisfatórios.

Li e colaboradores [61] estudaram o efeito da compatibilização em blendas PET/PE e verificaram que w_e e w_p aumentam, significativamente, com a adição do compatibilizante (Figura 3.4). Também acham que o limite superior para o comprimento de ligamento de $W/3$, sugerido pela ESIS/EWF é muito restritivo.

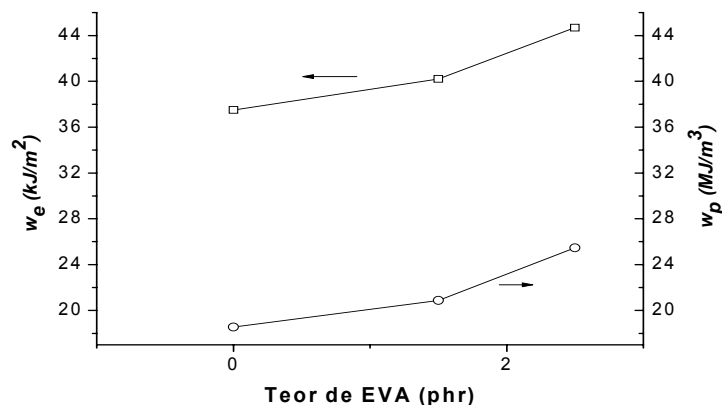


Figura 3.4 - w_e e w_p em função do teor de compatibilizante EVA para blenda PET/PE. [61]

Chen e colaboradores [62] estudaram a influência de diferentes estruturas moleculares do PET e da taxa de deformação sobre os parâmetros do método EWF e verificaram que tanto w_e quanto w_p sofrem forte influência da estrutura molecular do PET. Os parâmetros sofrem, também, influência da taxa de deformação devido, segundo os autores, à competição de dois mecanismos: fragilização devido a taxa de deformação e aquecimento adiabático.

Kim e Karger-Kocsis [63] estudaram a possibilidade de aplicar o método EWF ao ensaio de rasgamento em PET e PETG e verificaram ser possível obter tanto o w_e quanto w_p , apesar de acharem necessários mais trabalhos para melhorar a precisão dos resultados.

Barany e colaboradores [64] estudaram o efeito do envelhecimento sob temperatura e umidade em PET. Os ensaios foram realizados a várias temperaturas. Verificaram que o w_e diminui com o aumento da temperatura após o envelhecimento, comportamento inverso ao do material antes do envelhecimento. Os autores explicam que este comportamento ocorre devido à viscoplasticidade do PET antes do envelhecimento e devido ao efeito plastificante da água após o envelhecimento.

Arkhireyeva e Hashemi [65] estudaram a influência da temperatura de ensaio e da espessura de corpos de prova de filmes de PVC não plastificado sobre o w_e . Foram utilizados corpos de prova DENT. Obtiveram uma relação linear entre w_f e o comprimento de ligamento e os valores de w_e apresentaram-se independentes da temperatura, mas apresentaram um acréscimo linear com o aumento da espessura nas diferentes temperaturas. Baseado no pico de carga máxima, a curva força versus deslocamento pode ser dividida em trabalho de fratura específico para escoamento (w_y) e trabalho de fratura específico para empescoçamento/rasgamento (w_{nt}). Uma relação linear foi encontrada para cada termo como uma função do comprimento de ligamento a partir dos quais o trabalho essencial específico [$(w_{e,y})$, $(w_{e,nt})$] e o trabalho não-essencial [$(\beta_y w_{p,y})$, $(\beta_{nt} w_{p,nt})$] foram determinados. Os resultados mostraram que $(w_{e,y})$ e $(w_{e,nt})$ aumentam linearmente com a espessura. Entretanto, enquanto

($w_{e,y}$) diminui, ($w_{e,nt}$) aumenta com o aumento da temperatura para cada espessura.

Maspoch e colaboradores [66] estudaram o efeito da espessura e da taxa de deformação sobre os parâmetros de EWF em filmes de PVC não plastificado. Observaram que w_e e βw_p não variam na faixa de espessura entre 0,25 e 0,5 mm. w_e e βw_p são independentes da taxa de deformação em condições de carregamento quase-estática (velocidade de ensaio < 100 mm/min) e w_e diminui, drasticamente, devido ao carregamento dinâmico (velocidade de ensaio = 1,2 m/s).

Luna e colaboradores [67] estudaram a aplicabilidade do método EWF em corpos de prova SEN-3PB de ABS no estado de deformação plana. Segundo os autores nem sempre foi possível atingir a condição de escoamento totalmente desenvolvido anterior à propagação da trinca, mas mesmo assim foi possível obter ótimos resultados de parâmetros de fratura do método EWF. À temperatura de 80°C, o w_{Ie} praticamente não variou com a espessura e os valores de espessura mínima para aplicabilidade do método também foi praticamente igual. Para uma mesma espessura, a variação de 20 para 80°C afetou de forma considerável o w_{Ie} (de 3,4-4,7 para 6,3 kJ/m²) e a espessura mínima para aplicação do método varia de 7,1 mm para 2,8 mm.

Hashemi [68] utilizou o método EWF para caracterizar a tenacidade à fratura de filmes de poliestireno de alto impacto (HIPS) com corpos de prova tipo DENT e SENT em diferentes temperaturas. O autor verificou que w_e e βw_p são maiores para tipo SENT. Observou também que w_e não é sensível à taxa de deformação, enquanto βw_p aumenta com o aumento da taxa de deformação. Os parâmetros foram, consistentemente, maiores quando a trinca propagou-se na direção normal a direção de extrusão do que na direção de extrusão.

Plucknett e Normand [69] estudaram a aplicação do EWF no estado de tensão plana para compósitos de gel biopolímero pseudo-dúcteis. Utilizaram amostras tipo DENT para obter as contribuições plástica e elástica do crescimento de trinca durante a fratura. Observaram uma transição do estado de tensão plana para o estado de transição de tensão plana-deformação plana

quando o comprimento de ligamento original diminui abaixo de aproximadamente 8 a 9 vezes a espessura do corpo de prova. Este fato pôde ser observado através de um gráfico de trabalho total absorvido versus comprimento de ligamento, onde se observa a presença de duas regiões lineares marcando a transição. Os valores dos parâmetros de EWF puderam ser obtidos das curvas de trabalho total versus comprimento de ligamento, apesar de apresentarem alto valor de desvio padrão.

Musto e colaboradores [70] estudaram a aplicação do método EWF para avaliar a tenacidade em poliimidas reforçadas com partículas de sílica. Concluíram que o método foi capaz de verificar o aumento da tenacidade em função da incorporação de partículas de sílica. Verificaram também que os parâmetros do método EWF variam linearmente com a temperatura.

Arkhireyeva e Hashemi [71] estudaram o efeito da temperatura de ensaio sobre os parâmetros do método EWF em filmes de PEEK – poli(éter-éter cetona) e verificaram que w_e diminui com o aumento da temperatura e βw_p aumenta com o aumento da temperatura.

Hashemi [72] estudou a influência da temperatura e da taxa de carregamento sob o trabalho essencial de fratura em filmes de PC. Os resultados obtidos em corpos de prova de geometria SENT mostraram que o w_e de filme de PC é aproximadamente independente tanto da temperatura quanto da taxa de carregamento. Por outro lado, βw_p varia com a temperatura, mas não mostra variação sistemática com a taxa de carregamento. O valor de βw_p aumenta linearmente com a temperatura interceptando o valor zero em -23°C .

Karger-Kocsis e Ferrer-Balas [73] estudaram a influência da taxa de deformação sobre os parâmetros do método EWF em placas de copoliéster amorfo e verificaram que nos ensaios dinâmicos de impacto sob tração fornecem valores de trabalho essencial de fratura em estado de deformação plana, pois a superfície fraturada do corpo de prova é completamente dúctil, a zona plástica desenvolvida é bem limitada e como consequência os valores de w_e no escoamento e total são praticamente os mesmos. De acordo com a aproximação proposta neste trabalho, o trabalho essencial específico de fratura

no estado de deformação plana pode ser aproximado pelo valor do trabalho essencial específico de fratura no escoamento no estado de tensão plana, o qual pode ser obtido facilmente nos ensaios quase-estáticos.

Ho e Vu-Khanh [74] estudaram o efeito do tempo de envelhecimento sobre os parâmetros do método EWF e verificaram que os mesmos diminuem continuamente com o tempo de envelhecimento para o PC em estudo.

Wildes e colaboradores [75] estudaram a influência de espessura, compatibilizante e tipos e teores diferentes de modificadores de impacto em blendas PC/ABS. Verificaram que w_e , praticamente, não varia com a espessura, mas varia com o tipo e teor de modificador de impacto e com a presença de compatibilizante.

Inberg and Gaymans [76,77,78] fizeram um estudo bem completo do comportamento de fratura do PC e PC/ABS apresentado nesta seqüência de artigos. No primeiro artigo eles estudaram o efeito da taxa de deformação [76] e comentaram a dificuldade em encontrar dados experimentais para PC e PC/ABS sobre uma faixa de velocidades de ensaio, incluindo deformação em alta velocidade, na literatura. Eles explicitam a importância de se estudar uma grande faixa de velocidades de ensaio, uma vez que é evidente que o comportamento a altas velocidades não pode ser considerado uma extrapolação do comportamento a baixas taxas deformacionais, isto é, não se deve entender o comportamento no ensaio dinâmico como uma extrapolação dos ensaios quase-estáticos. Como já observado, pode ocorrer a mudança de estado de tensão na extremidade da trinca em função da velocidade de ensaio mudando totalmente o comportamento de fratura do material. Outra observação interessante deste artigo foi a verificação de um comportamento de fratura do PC inesperado, onde se esperava uma fratura de forma mais frágil com o aumento da velocidade de ensaio, ocorreu o oposto e o motivo foi a combinação de uma tensão de fratura maior e uma deformação de fratura levemente menor resultando em um comportamento mais dúctil do material. Para a blenda PC/ABS, esta se mostrou insensível à velocidade de ensaio. Num segundo artigo [77] os mesmos autores estudaram a sensibilidade ao entalhe do PC e do PC/ABS e observaram que a utilização da lâmina para

confeção de pré-trinca resulta em deformação plástica na região ao redor da extremidade da trinca antes do ensaio e pode influenciar os resultados do ensaio. A reprodutibilidade dos resultados quando se usa a lâmina é também um problema freqüente. Também citam que em função da agudez do entalhe pode se alterar o estado de tensão na extremidade da trinca. A principal razão para adicionar o ABS ao PC é diminuir a sensibilidade ao entalhe do PC e os resultados por eles obtidos confirmam este papel do ABS na blenda. Num terceiro artigo [78] mostram a importância da influência da espessura no estado de tensão no interior do material no estudo do comportamento de fratura. Os resultados mostram que o PC é afetado mais negativamente pelo aumento da espessura que a blenda PC/ABS, sendo este outro objetivo de se adicionar o ABS ao PC, isto é, aumentar a espessura de transição do estado de tensão plana para o estado de deformação plana.

Wu e Mai [39] estudaram o efeito da geometria no EWF em duas blendas poliméricas, ABS/PC e PC/PBT/IM e observaram através dos resultados apresentados nos gráficos de w_f versus l que para as blendas ABS/PC ocorreu boa linearidade e nenhuma transição de estado de tensão plana para deformação plana clara pode ser detectada, portanto, o w_e no estado de tensão plana obtido é independente da geometria da amostra. Entretanto, para as blendas PC/PBT/IM observou-se uma transição característica de estado de tensão plana para deformação plana em $l = 3t$ com retas ajustadas acima e abaixo deste ponto. O w_e não foi afetado pela geometria da amostra também. Mas os resultados indicam que o limite de ligamento inferior para avaliação de w_e no estado de tensão plana é dependente do material. Outros pesquisadores [46] também verificaram que w_e é independente da geometria do corpo de prova.

Ching e colaboradores [79] estudaram a influência da geometria do corpo de prova e da taxa de carregamento sobre os parâmetros de fratura EWF no estado de tensão plana (w_e) e no estado de deformação plana (w_{le}) de ABS e UHMWPE (Polietileno de ultra alto peso molecular). Verificaram que os valores de w_{le} são independentes da geometria do corpo de prova para ambos os materiais. Mas a geometria SENB não é ideal para o UHMWPE devido ao

trabalho de indentação plástica no lado que sofre esforço de compressão e, desta forma a fratura não pode ser completa sob flexão em três pontos. Para o ABS foram obtidos valores iguais de w_{Ie} tanto para geometria DENT como para SENB independente da espessura da amostra. Para corpos de prova de ABS com largura de 50 mm, o w_e apresentou o dobro do valor de w_{Ie} para uma velocidade de ensaio de 10 mm/min. Os dois polímeros apresentaram comportamento distintos em relação a taxa de deformação. Para o UHMWPE, observou-se um efeito da taxa de deformação negativo. Mas para o ABS, observou-se um efeito relativamente positivo. O w_{Ie} obtido para o ABS mostrou-se estar totalmente na condição “plane-strain”. Isto é confirmado pelos valores de espessura mínima, t_{min} , além de os valores de w_{Ie} apresentarem-se os mesmos independente da espessura. Os autores citam que uma possível razão para tal distinção no comportamento de fratura dos dois materiais está relacionada com o estado de tensão na extremidade da trinca e que outra possível razão está relacionada aos mecanismos de fratura, que podem influenciar a dependência da taxa de deformação. Pois, já é bem difundido, que ABS apresenta mecanismos de fratura que incluem microfibrilamento múltiplo sob tensão, microcisalhamento difuso e cavitação de partículas borrachosas, enquanto o UHMWPE apresenta predominantemente microescoamento sob cisalhamento.

Sui e colaboradores [80] utilizaram o método EWF para verificar a eficiência da presença de fibras de vidro curtas em náilon 6,6 tenacificado com borracha. Os resultados permitiram concluir que quando a adição de fibras de vidro é realizada na moldagem por injeção diretamente, ou seja, sem a mistura prévia em uma extrusora, a tenacificação é superior porque mantém um comprimento de fibra maior o que favorece o ancoramento e “pull out” das fibras como mecanismos primários de fratura, os quais absorvem uma quantidade grande de energia quando ocorre a abertura da trinca.

Tjong e colaboradores [81] estudaram o efeito do teor de fibra de vidro em poliamida 6,6 tenacificada com SEBS-g-MA e verificaram com o aumento no teor de fibra de vidro aumenta a rigidez do material e conseqüentemente, diminui a capacidade de absorver energia deformacional plástica (w_p). O

trabalho essencial de fratura específico (w_e) aumenta com o aumento do teor de fibra de vidro de 5-15%. Acima de 20% o w_e começa a diminuir. O aumento da tenacidade à fratura entre 5-15% de fibra de vidro é explicado em termos do aumento de extremidades de fibra que aumentam a plasticidade na região da extremidade da trinca quando as fibras estão proximamente espaçadas. Quanto ao decréscimo da tenacidade à fratura acima de 20% de fibra de vidro é devido a grande presença de fibra de vidro que restringe a deformação da matriz, uma vez que o escoamento da matriz e o descolamento de fibras são os principais mecanismos de absorção de energia nestas blendas.

Pisharath e colaboradores [82] estudaram o efeito da incorporação de cristal líquido polimérico (LCP) e fibras de vidro na tenacificação do PA 6,6 através dos métodos integral-J e EWF. Verificaram que os resultados do método EWF são consistentes com integral-J. Apesar das dimensões de espessura e largura não serem as mais apropriadas para aplicação do método EWF, os resultados permitiram obter boa linearidade na curva w_f vs l .

Chiou e colaboradores [83] utilizaram o método EWF para caracterizar a tenacidade de blenda náilon 6 (PA6) e poli(éter-fenileno) (PPE) e verificaram que w_e aumenta com a temperatura do ensaio e com o teor de borracha para uma dada espessura. A caracterização morfológica da superfície fraturada permitiu verificar a presença de dois tipos diferentes de mecanismos de fratura: o microescoamento sob cisalhamento da matriz de PA6 e o “pull out” das partículas da segunda fase de PPE. Os dois mecanismos competem entre si. O microescoamento sob cisalhamento é predominante na fratura dúctil e o “pull out” de partículas é predominante na fratura frágil, portanto uma correlação entre a morfologia da superfície fraturada e os parâmetros de fratura do método de EWF pode ser obtida.

Okada e colaboradores [84] aplicaram o método de EWF a blendas de náilon 6 com elastômeros de etileno-propileno e observaram que as blendas eram frágeis ou estavam na eminência de se tornarem tenazes para um comprimento de ligamento de 10 mm (espessura de 6,35 mm), enquanto que as mesmas blendas eram inesperadamente dúcteis para um comprimento de ligamento de 2 mm. Estes resultados sugerem que uma transição dúctil-frágil

ocorre devido à mudança do comprimento de ligamento para estas blendas. Entretanto, estas mudanças ocorrem de forma semelhante à transição de condições de estado de tensão plana para deformação plana. Mas esta mudança ocorre de forma oposta aos resultados apresentados por Wu e Mai segundo Okada, que também têm apresentado uma transição com o comprimento de ligamento, entretanto eles encontraram comportamento dúctil (estado de tensão plana) em grandes comprimentos de ligamento e comportamento frágil (estado de deformação plana) em pequenos comprimentos de ligamento. Também observaram que as blendas com menos de 37,5 % de elastômero e com tamanho de partícula borrachosa maior ou igual a $0,75 \mu\text{m}$ apresentaram maior sensibilidade à dimensão da amostra, configuração do teste e a posição ao longo do corpo de prova, pois se tratavam de amostras injetadas.

Laura e colaboradores [85] estudaram o efeito do teor de fibra de vidro e borracha de etileno-propileno com anidrido maleico nos parâmetros de fratura sob impacto do náilon 6. A análise dos resultados permitiu verificar que a incorporação da borracha somente levou a um aumento nos parâmetros de fratura w_e e w_p e que o aumento de w_p é bem acentuado para um teor de 15% em peso de borracha o que coincide com uma transição dúctil-frágil. A incorporação de fibra de vidro somente levou ao aumento da carga máxima do náilon 6 sem decréscimo significativo da deformação do corpo de prova, portanto, energias maiores de fratura foram encontradas para os materiais reforçados com fibra de vidro. O náilon 6 puro apresentou um comportamento frágil, o que pode ser confirmado pelo valor de $w_p = 0$. Com a incorporação de fibra de vidro o náilon 6 continuou a apresentar comportamento frágil, mas o valor de w_e aumentou com o teor de fibra de vidro, mostrando uma melhora na tenacidade à fratura. Quando foram incorporados borracha e fibra de vidro ao náilon 6 foi verificado que em grandes ligamentos, o material contendo 20% em peso de borracha e sem fibra, tem uma energia de fratura muito alta e em comprimentos de ligamento menores, o material contendo 20% em peso de borracha e 20% em peso de fibra de vidro apresenta energia de fratura mais alta. Concluíram que a geometria da amostra tem um importante papel nas

tendências observadas e a seleção do material precisa ser cuidadosamente considerada no projeto de peças. Neste trabalho também se observou a grande dispersão dos pontos em relação ao valor médio, ou seja, alto desvio padrão. Mas com menos preocupação, pois a diferença nos parâmetros de fraturas foi bem evidente e praticamente não ocorreu sobreposição dos intervalos de desvio padrão.

Laura e colaboradores [86] estudaram o efeito do tratamento superficial de fibra de vidro sobre as propriedades de fratura do método EWF em náilon 6 tenacificado com 20 % em peso de EPR-g-MA. Foi verificado que a utilização de tratamento superficial da fibra de vidro pode aumentar como diminuir a energia total de fratura. Utilizando fibra de vidro com tratamento superficial que aumenta a adesão fibra-matriz polimérica observa-se que com o aumento no teor de fibra ocorre um aumento na energia total de fratura, pois ocorre aumento na tensão de escoamento e na deformação do material. Quando o tratamento superficial da fibra de vidro dificulta a adesão fibra de vidro-matriz polimérica ocorre o oposto, ou seja, com o aumento no teor de fibra de vidro ocorre uma diminuição na tensão de escoamento e na deformação do material.

Ching e colaboradores [87] estudaram o efeito da incorporação de fibras de vidro sobre a tenacidade em PA6/SEBS em ensaios quase-estático e dinâmico. Para os ensaios com carregamento quase-estático foram utilizados corpos de prova do tipo DENT e SENB e para os ensaios em carregamento dinâmico foram utilizados corpos de prova tipo SENB. Os resultados mostraram que os efeitos da incorporação das fibras foram diferentes para os diferentes carregamentos. Sob carregamento quase-estático, a incorporação de 10% em peso de fibras de vidro promoveu um aumento na tenacidade à fratura e uma diminuição com as subseqüentes adições de fibras de vidro. Sob carregamento sob impacto, a tenacidade à fratura diminuiu com a adição de 10% em peso de fibras de vidro e aumentou drasticamente com as subseqüentes adições de fibra de vidro.

Lievana e colaboradores [88] estudaram a aplicação do método EWF em ensaios de impacto Izod e Charpy em PA6 tenacificado com borracha. Utilizaram corpos de prova que permitiram obter o w_{Ie} . O w_{Ie} , praticamente, não

se altera com o tipo de ensaio, ou seja, Izod ou Charpy (Figura 3.5), mas o w_p é maior no ensaio Izod. Verificaram também a influência da camada superficial em corpos de prova com 6 mm de espessura para os maiores comprimentos de ligamento. Observaram a ocorrência de transição dúctil-frágil em função do comprimento de ligamento e da camada superficial (skin) em corpos de prova injetados. Foi possível determinar a tenacidade à fratura sempre que a similaridade geométrica das curvas Força vs Deslocamento foi observada, mostrando ser esse um pré-requisito importante para a aplicação do método EWF.

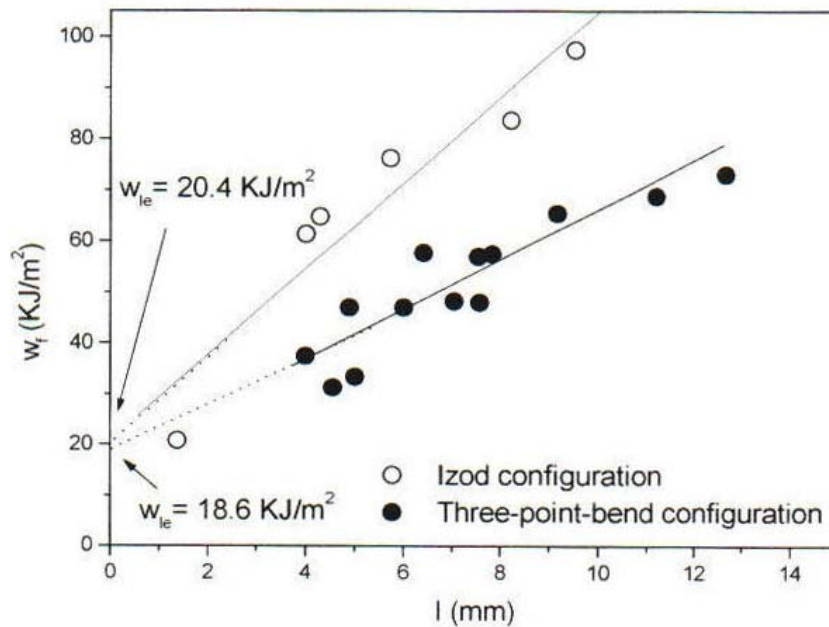


Figura 3.5 – Curvas de w_f versus ligamento, para PA modificada com 25% de borracha, obtidas em ensaios de impacto Izod e Charpy. [88]

Kudva e colaboradores [89] estudaram o comportamento de fratura de blendas de náilon 6 e ABS compatibilizados com polímero acrílico imidizado (IA), utilizando corpos de prova do tipo SEN-3PB em ensaios de impacto por queda de dardo. Foi observada uma dualidade no modo de fratura semelhante à transição dúctil-frágil em ensaios de impacto IZOD próximo à temperatura ambiente (20% em peso de ABS). A fratura dúctil ocorreu em amostras com pequenos comprimentos de ligamento, enquanto que as amostras com maiores ligamentos deformaram de maneira frágil. O comprimento de ligamento crítico

em que ocorreu a transição dúctil-frágil mostrou-se dependente da espessura da amostra. As amostras com menores espessuras apresentaram-se dúcteis numa maior faixa de ligamentos, o que pode ser raciocinado em termos de transição “plane-strain” para “plane-stress” nestes materiais. Quanto ao compatibilizante, um aumento no seu teor não causou grandes mudanças em sua energia específica de fratura para um dado comprimento de ligamento, entretanto a análise estatística sugere que estas pequenas diferenças são estatisticamente significativas. As zonas esbranquiçadas por tensão das amostras dúcteis mostraram-se geometricamente similares e independentes do comprimento de ligamento original da amostra. Entretanto, quando comparadas amostras dúcteis diferentes, a quantidade de energia absorvida durante a deformação plástica não se apresentou simplesmente proporcional ao tamanho de zona esbranquiçada por tensão em todos os casos. De forma geral, blendas compatibilizadas contendo alto teor de náilon 6 absorveram mais energia por unidade de material esbranquiçado sob tensão do que as composições ricas em ABS e este comportamento parece estar relacionado às diferenças nos mecanismos de deformação que podem ocorrer nestas blendas. Outro ponto importante deste trabalho está relacionado ao problema de diferença de morfologia encontrada nas amostras injetadas, causadas pelo gradiente de cisalhamento da superfície para o centro do corpo de prova. Desta forma, eles usinaram uma barra de 6,35 mm de espessura até a medida de 3,18 mm e compararam os resultados de energia específica de fratura com uma barra injetada com 3,18 mm de espessura e observaram que o efeito da camada superficial tem pouca influência no comportamento de fratura para estas blendas.

Pressly e colaboradores [90] estudaram a influência da temperatura sobre o comportamento de fratura de blendas náilon 6/ABS através do método EWF. Utilizaram corpos de prova SEN-3PB em ensaios de impacto Charpy instrumentado. Verificaram que w_e e w_p decrescem com o decréscimo da temperatura de forma aproximadamente linear para o ABS, enquanto que para a blenda náilon 6/ABS, o w_p diminuí com o decréscimo da temperatura devido à perda da habilidade da amostra em dissipar a energia por trabalho plástico,

mas o w_e mantém-se constante com a variação da temperatura, mostrando uma melhora na tenacidade à fratura. Apesar da tendência mostrada pelos pontos experimentais através de valores médios, o valor do desvio padrão mostra-se preocupante, pois ocorre sobreposição de valores ficando difícil garantir que os valores são distintos. Outra importante observação deste trabalho foi a verificação da existência de uma transição dúctil-frágil em função do comprimento de ligamento do corpo de prova e esta transição ocorre em comprimentos de ligamento maiores quanto se utiliza um sistema de amortecimento mecânico para diminuir a vibração do martelo no ensaio de impacto Charpy.

Araújo [11] estudou a compatibilização da blenda PA6/ABS através do copolímero acrílico MMA-MA e mostrou a eficiência do mesmo através de caracterização mecânica e morfológica. O compatibilizante foi obtido pela polimerização em solução e em massa e os resultados das propriedades mecânicas permitem concluir que o compatibilizante obtido por polimerização em massa é mais eficiente.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho foram o polímero termoplástico Policaprolactama ou Poliamida 6, PA6 Ultramid B3K produzido pela Basf, o polímero termoplástico Policarbonato Bisfenol A, PC FNH-1900 produzido pela Policarbonatos do Brasil S.A., o terpolímero Poli(acrilonitrila-butadieno-estireno), ABS H-300L e produzido pela Bayer Polímeros S.A., e o copolímero metacrilato de metila-anidrido maleico sintetizado em laboratório especialmente para este trabalho. As principais propriedades dos materiais utilizados encontram-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Principais propriedades da PA6, PC e ABS.

| Propriedades | PA6* | PC** | ABS*** |
|---|-------------|-------------|---------------|
| Resistência ao impacto IZOD (ASTM D-256) (J/m) | 31,9 | 640 | 396,3 |
| Resistência à tração no escoamento (ASTM D-638) (MPa) | 72,4 | 63 | 14,6 |
| Módulo de elasticidade (ASTM D-638) (GPa) | 2,9 | 2,3 | 1,0 |
| Temperatura de deflexão térmica (ASTM D - 648) (HDT-1,8 MPa) (°C) | 54,8 | 128 | 62,9 |

*Dados retirados da referência (11); **Dados retirados do catálogo do fabricante (Policarbonatos do Brasil S/A); ***Dados retirados da referência (97).

Os plásticos poliamida 6 e policarbonato, a partir de agora denominados PA6 e PC respectivamente, são plásticos de engenharia produzidos na forma de pellets, utilizados em largas escalas na fabricação de peças de engenharia.

O ABS H-300L, a partir de agora denominado ABS, é um material de alto teor de borracha (polibutadieno), produzido na forma de pó, utilizado como

tenacificador de plásticos de engenharia e também na produção de ABS's de menor teor de borracha através de blendas com SAN em extrusoras.

O metacrilato de metila-anidrido maleico, a partir de agora denominado MMA-MA, é um copolímero obtido por copolimerização em massa, na forma de um bloco, posteriormente moído em moinho criogênico. É utilizado como compatibilizante em blendas poliméricas de PA6/ABS.

4.2 Obtenção do compatibilizante MMA-MA

O copolímero MMA-MA foi obtido a partir da copolimerização em massa do MMA e MA, utilizando azobisisobutironitrila (AIBN) como iniciador, e o acrilato de etila (EA) como comonômero auxiliar para impedir a degradação térmica tipo “unzipping” do copolímero durante o processamento [74]. A Figura 4.1 apresenta um esquema da estrutura molecular do copolímero MMA-MA.

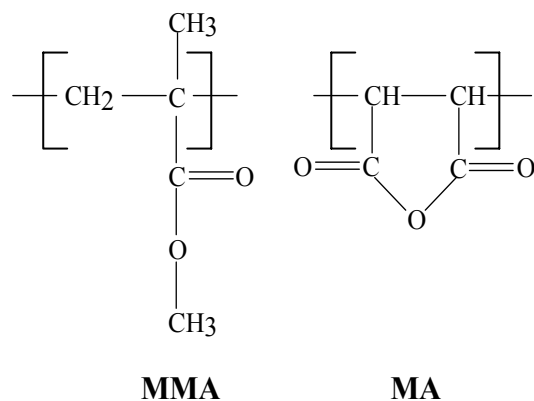


Figura 4.1 - Unidade de repetição do copolímero MMA-MA utilizado como compatibilizante a blenda PA6/ABS.

Inicialmente, foram preparados os comonômeros. O MMA e o EA foram destilados sob pressão reduzida para remover o inibidor. Em seguida colocou-se todos os monômeros dentro de uma garrafa de 500 mL de PET – poli(tereftalato de etileno) juntamente com 5,0 g de AIBN e 2% em peso de EA para cada 100 g de monômero. A proporção entre os monômeros para obtenção do copolímero MMA-MA foi de 3% em peso de MA. As garrafas de PET foram submersas em um banho à temperatura de 60°C, tomando-se o cuidado de liberar os gases a cada 20 minutos, através da tampa da garrafa,

até o início da polimerização. No momento que se verificava o início da polimerização, através do aumento da viscosidade e da formação de bolhas, a garrafa era transferida para um banho a temperatura ambiente para controlar a temperatura devido à reação ser altamente exotérmica. Depois de controlada a reação, retornava-se a garrafa para o banho até o consumo total dos monômeros. O copolímero obtido foi moído em moinho criogênico e seco em estufa a 60 °C por 24 horas antes de ser utilizado na blenda PA6/ABS.

Foram obtidas seis bateladas do compatibilizante MMA-MA e as massas molares foram determinadas através de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), conforme Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Valores de Massa Molar e Distribuição de Massa Molar do compatibilizante MMA-MA obtidos por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).

| Amostra | Mn* | MP* | Mw* | Mz* | Mz/Mw | Polidispersão |
|---------|-------|--------|--------|---------|-------|---------------|
| 1 | 56673 | 127726 | 326916 | 4023642 | 12,3 | 5,8 |
| 2 | 12145 | 18930 | 58918 | 198112 | 3,4 | 4,8 |
| 3 | 12387 | 15940 | 57671 | 157821 | 2,8 | 4,6 |
| 4 | 12032 | 60928 | 66392 | 302748 | 4,6 | 5,5 |
| 5 | 10880 | 49986 | 51919 | 138446 | 2,7 | 4,8 |
| 6 | 9030 | 14267 | 40021 | 106524 | 2,7 | 4,4 |

*Valores obtidos em Dalton.

Os valores obtidos, com exceção da amostra 1, são menores que os valores observados na literatura [11], o que já era esperado, uma vez que se utilizou uma quantidade maior iniciador na polimerização, resultando em um maior número de moléculas de massa molar menor. A polimerização em massa apresenta melhor rendimento, mas o controle da reação é mais difícil, o que pode ser confirmado através da polidispersão que é bem maior do que os valores da literatura [11]. Larocca [58] fez um estudo comparativo quanto à eficiência do compatibilizante MMA-GMA obtido pela polimerização em massa e em solução e concluiu que a polimerização em massa apresentou melhores

resultados. As seis bateladas foram misturadas e homogeneizadas antes de ser adicionada a blenda PA6/ABS.

4.3 Extrusão das blendas

O PA6 foi, inicialmente, seco em estufa a vácuo por 24 horas a 80°C, em seguida desligou-se o aquecimento da estufa, mas manteve-se o vácuo até que a estufa atingisse a temperatura ambiente, para evitar a oxidação do material. O material foi acondicionado em um dessecador até o momento da extrusão. O ABS e o PC foram secos em estufa ventilada à 70°C por 12 horas antes da extrusão e levados diretamente a extrusora.

As blendas de PA6/ABS, PA6/ABS/MMA-MA e PC/ABS foram preparadas em uma extrusora de dupla rosca de 30 mm, marca Werner & Pfleiderer, modelo ZSK-30, com três alimentadores automáticos, sistema de degasagem, semi-industrial.

Para a blenda PA6/ABS foi utilizada a composição de 70% em peso de PA6 e 30% em peso de ABS e na blenda PA6/ABS/MMA-MA foram substituídos 5 % em peso de ABS por MMA-MA. Utilizou-se o seguinte perfil de temperatura, variando da zona de alimentação para a matriz: 200/220/220/220/230°C, rotação de 150 RPM e alimentação de 5 kg/h.

Para a blenda PC/ABS foi utilizada a composição de 50% em peso de cada componente. Utilizou-se o seguinte perfil de temperatura, variando da zona de alimentação para a matriz: 235/260/265/265/265°C, rotação de 150 RPM e alimentação de 5 kg/h.

As composições escolhidas foram baseadas em estudos anteriores [11,77] em que as blendas apresentaram a melhor performance quanto à tenacificação.

4.4 Moldagem por injeção

Os corpos de prova foram obtidos por moldagem por injeção em uma injetora, de marca Arburg Allrounder 270V, com força de fechamento de 30 toneladas, utilizando os materiais previamente secos e armazenados em um dessecador.

Para os ensaios preliminares foram injetados corpos de prova no formato de barra com as seguintes dimensões:

- 4,0 mm de espessura x 10,0 mm de largura x 120 mm de comprimento;
- 6,4 mm de espessura x 12,7 mm de largura x 120 mm de comprimento.

Para a moldagem dos corpos de prova de PA6 e respectivas blendas utilizou-se a seguinte condição padrão: perfil de temperatura: 230/240/240/240/245°C, velocidade de injeção de 20 cm³/s e temperatura de molde de 40°C. Para avaliar a influência das condições de moldagem por injeção sobre os parâmetros do Método EWF foram alteradas a velocidade de injeção e temperatura do molde para 50 cm³/s e 80°C respectivamente.

Para a moldagem dos corpos de prova de PC e respectiva blenda utilizou-se a seguinte condição padrão: perfil de temperatura: 280/285/290/290/290°C, velocidade de injeção de 20 cm³/s e temperatura de molde de 70°C. Para avaliar a influência das condições de moldagem por injeção sobre os parâmetros do Método EWF foi alterada a velocidade de injeção para 60 cm³/s. Não foi possível verificar a influência da temperatura do molde para o PC e respectiva blenda porque temperaturas menores que 70°C levavam a presença de “rechupes” no corpo de prova e temperaturas maiores que 70°C ocorria a adesão do corpo de prova na cavidade do molde não permitindo a sua extração.

Os resultados obtidos com esses corpos de prova mostraram que estas dimensões não satisfaziam as condições para se trabalhar no estado de tensão plana, pois a alta espessura destes corpos de prova não pode ser desprezada em relação aos comprimentos de ligamento utilizados. Segundo o protocolo ESIS/EWF o comprimento de ligamento mínimo deve ser o triplo da espessura. Neste caso, o triplo da espessura é maior do que a própria largura dos corpos de prova.

Desta forma, utilizamos outro molde para obter novos corpos de prova. Suas dimensões são 3,2 mm de espessura por 70 mm de largura. A partir desta placa foi possível obter 4 corpos de prova, mas somente os corpos de

prova que ficam na região mais afastada do gate da cavidade foram utilizados, ou seja, os corpos de prova das posições 3 e 4 da Figura 4.2.

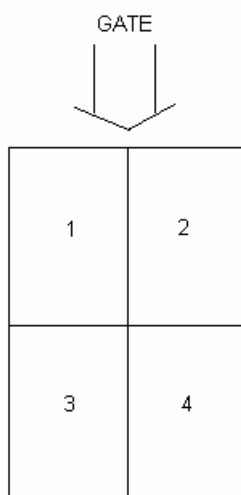


Figura 4.2 – Esquema da placa obtida por injeção com indicação do gate de entrada do material e posições de onde foram retirados os corpos de prova para os ensaios de EWF.

A placa foi dividida em quatro partes iguais, pois na região central da placa ficavam as impressões dos pontos de extração da mesma, inviabilizando a utilização como um único corpo de prova.

Para os ensaios posteriores foi utilizado outro molde que permitiu a obtenção de corpos de prova nas seguintes medidas: 22 mm de largura por 3,2 mm de espessura e 22 mm de largura por 1,6 mm de espessura. Com estes corpos de prova foram conseguidos os melhores resultados quanto à reprodutibilidade e que melhor satisfizeram os pré-requisitos do método do Trabalho Essencial de Fratura.

4.5 Moldagem por compressão

O PA6 foi, inicialmente, seco em estufa a vácuo por 24 horas a 80°C, em seguida desligou-se o aquecimento da estufa, mas manteve-se o vácuo até que a estufa atingisse a temperatura ambiente, para evitar a oxidação do

material. O material foi acondicionado em um dessecador até o momento da moldagem por compressão.

A prensagem do material foi realizada em uma prensa hidráulica Nowak com capacidade de 15 toneladas a uma temperatura de 235°C mantendo uma carga de 5 toneladas até a fusão completa do material. Em seguida desligou-se o sistema de aquecimento e iniciou-se o processo de resfriamento com água.

Como as placas obtidas na moldagem por injeção tinham a espessura de 3,2 mm, então se decidiu que a espessura das chapas moldadas por compressão deveria ser a mesma, pois o objetivo desta etapa do trabalho foi verificar a influência do processamento sobre os parâmetros de fratura do método EWF. Destas placas foram tirados os corpos de prova DENT para os ensaios de tração uniaxial.

4.6 Confeção de entalhe e pré-trinca

Foram utilizados dois tipos diferentes de entalhe. Um seguindo a norma ASTM D256 e o outro a ASTM D6068 como mostra a Figura 4.3.

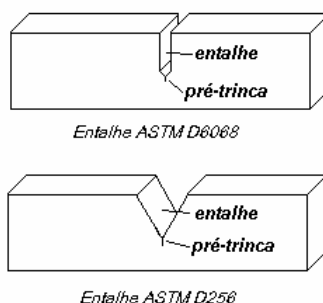


Figura 4.3 – Barras para ensaio de flexão em três pontos com entalhe segundo norma ASTM D6068 e ASTM D256.

A pré-trinca foi confeccionada de duas formas: com lâmina e com fresa. A pré-trinca confeccionada com a lâmina foi realizada de forma manual e individualmente em cada corpo de prova, enquanto a pré-trinca confeccionada com a fresa foi realizada em um equipamento com controle digital do avanço com precisão de três casas decimais e permitindo também a confecção da pré-

trinca de um lote completo de corpos de prova simultaneamente, conforme mostra a Figura 4.4.

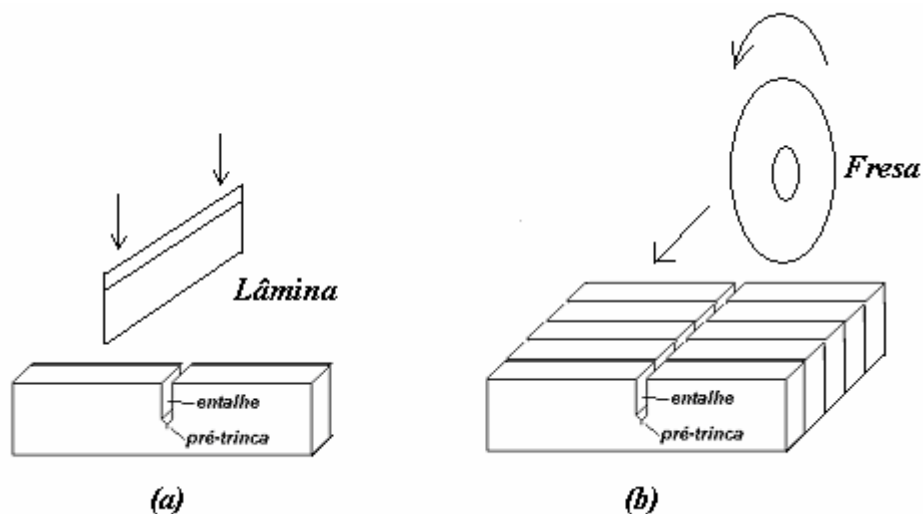


Figura 4.4 – Esquema da forma de confecção da pré-trinca (a) com lâmina e (b) com fresa.

4.7 Ensaios mecânicos utilizados para avaliar o método EWF

4.7.1 Ensaio de tração uniaxial

Os corpos de prova foram condicionados no ambiente em que foram realizados os ensaios a uma temperatura de 23°C e umidade relativa de 55% por 48 horas. Utilizou-se uma máquina de ensaio universal com controle mecânico Instron (Figura 4.5), modelo 5569 e a aquisição e o tratamento dos dados foi realizado pelo Software Merlin II da Instron.

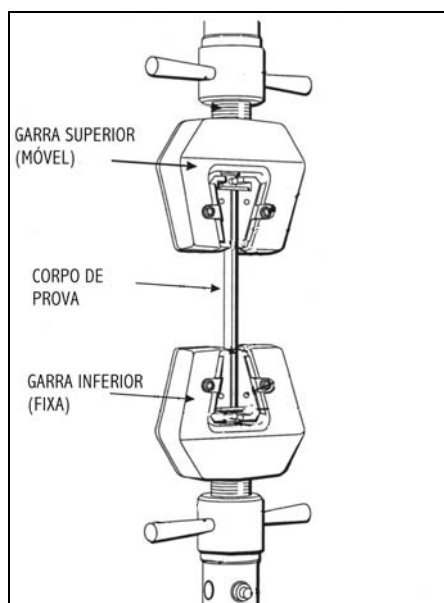


Figura 4.5 – Esquema do equipamento para ensaio de tração uniaxial (figura obtida do manual do equipamento modelo 5569 da Instron).

A máquina foi programada para operar nas seguintes velocidades: 2,54, 5, 50 e 500 mm/min; para que fosse possível verificar a influência da taxa de deformação sobre os parâmetros do método EWF. A distância entre garras foi de 50 mm.

Foi utilizado um mínimo de 3 corpos de prova para cada comprimento de ligamento.

Os corpos de prova, na forma de barras retangulares, mudaram de dimensão durante o desenvolvimento deste trabalho. Inicialmente foram utilizados os mesmos corpos de prova do ensaio de flexão conforme as normas ASTM e ISO para materiais rígidos, ou seja, 6,3 mm de espessura x 12,7 mm de largura e 4,0 mm de espessura por 10,0 mm de largura respectivamente. A seguir foram utilizados corpos de prova com 3,2 mm de espessura x 30,0 mm de largura e finalmente corpos de prova com 3,2 e 1,6 mm de espessura x 22 mm de largura.

4.7.2 Ensaio de flexão em três pontos

Os ensaios de flexão em três pontos para obtenção da energia de fratura total foram realizados em uma máquina de ensaio universal, modelo 5569 da Instron às velocidades de ensaio de 2,54, 50 e 500 mm/min e uma distância entre apoios de 60 mm, conforme o esquema da Figura 4.6.

Os corpos de prova seguiram as normas ASTM e ISO para materiais rígidos, ou seja, 6,3 mm de espessura x 12,7 mm de largura e 4,0 mm de espessura por 10,0 mm de largura respectivamente.

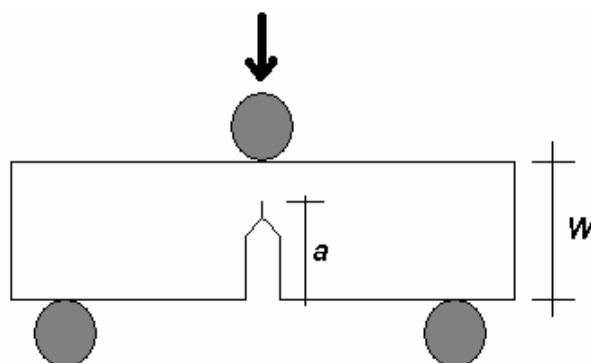


Figura 4.6 – Esquema do ensaio de flexão em três pontos.

4.7.3 Impacto sob tração

O ensaio de impacto instrumentado tem como principal vantagem em relação ao impacto convencional obter informações detalhadas acerca do comportamento frágil-dúctil do material durante o início e propagação da trinca através do monitoramento da força aplicada sobre o transdutor piezoelétrico [91], fixado na base onde se fixa uma das extremidades do corpo de prova (Figura 4.7), e da deformação do corpo de prova após o choque. Estas quantidades são determinadas em tempo real com base nas relações físicas descritas a seguir.

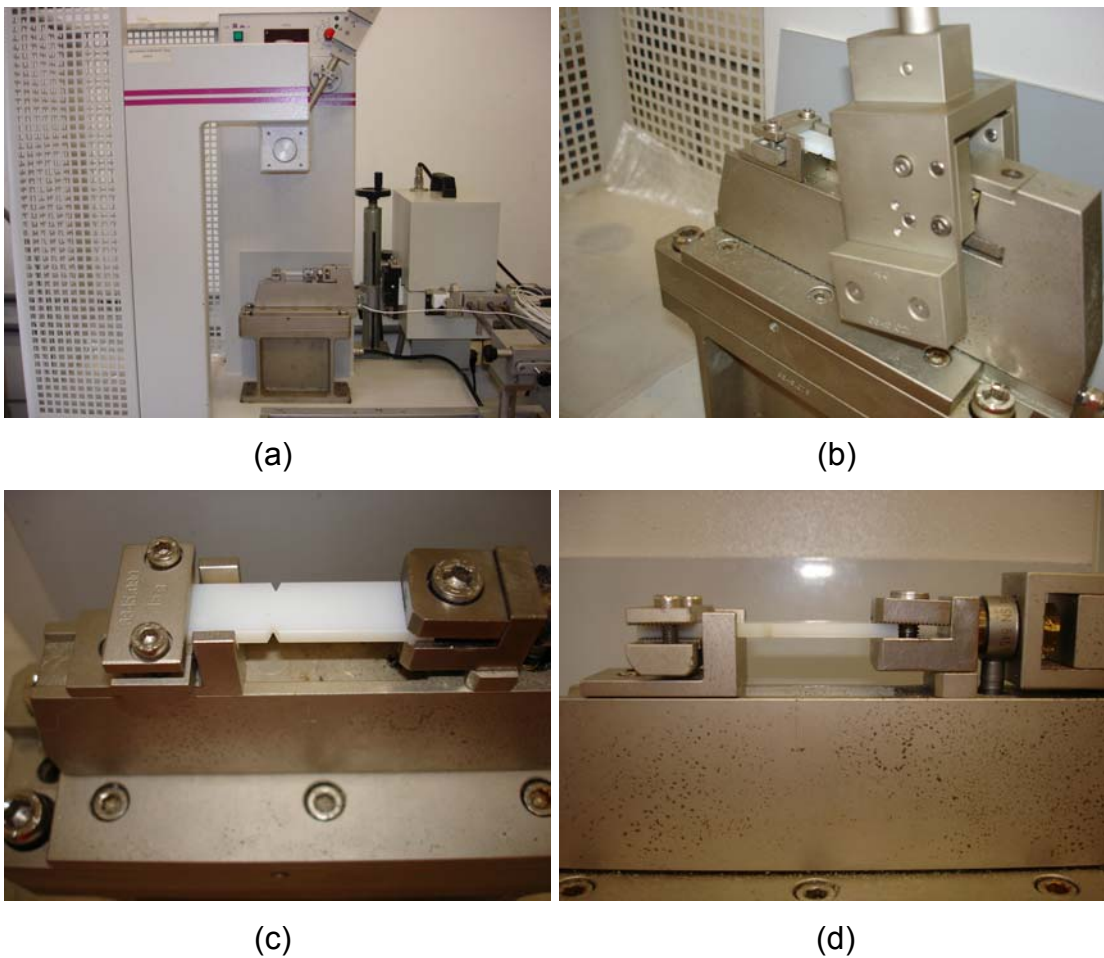


Figura 4.7 – Configuração do equipamento para ensaio de impacto sob tração instrumentado. (a) vista geral; (b) martelo em direção a travessa; vista superior da fixação do corpo de prova e (d) vista frontal da fixação do corpo de prova.

A velocidade do martelo $v(t)$ pode ser obtida pela integração do sinal $F(t)$ fornecido pelo sensor piezoelétrico utilizando a lei de Newton para conservação de energia:

$$v(t) = v_0 - \left(\frac{1}{m} \right) \int_0^t F(t) dt \quad (4.1)$$

onde: v_0 = velocidade inicial de impacto do martelo;
 m = massa do martelo; t = tempo de ensaio.

A deformação do corpo de prova $s(t)$ pode ser determinada pela integração do sinal de velocidade do martelo $v(t)$

$$s(t) = \int_0^t v(t) dt \quad (4.2)$$

A partir dos parâmetros de ensaio $v(t)$ e $s(t)$, a energia absorvida pelo corpo de prova durante a fratura pode ser calculada. Assim, a energia total de fratura E_T bem como as energias parciais podem ser determinadas por impacto instrumentado conforme ilustrado no diagrama $F(t)$ - $E(t)$ da Figura 4.8:

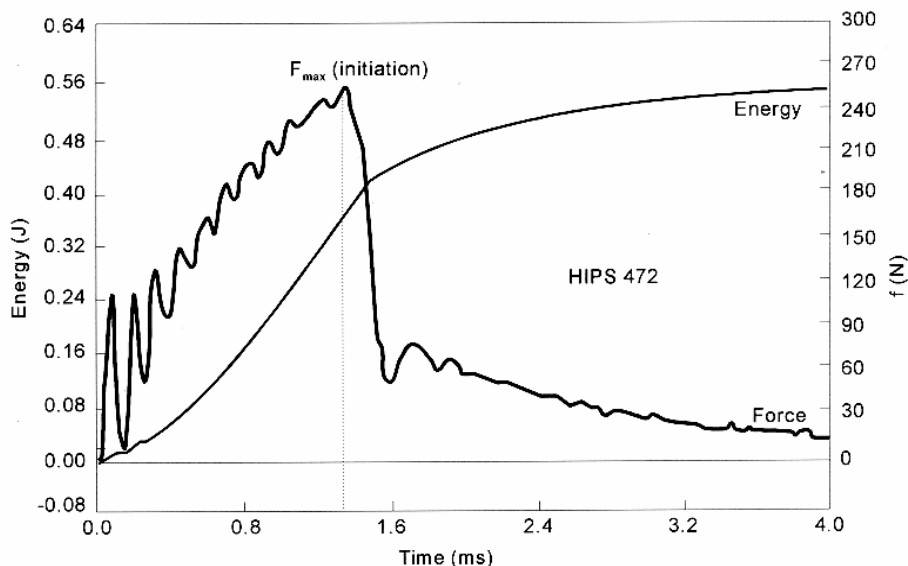


Figura 4.8 – Gráfico típico de ensaio de impacto instrumentado para um poliestireno de alto impacto.

A energia absorvida no impacto ou energia de fratura $E(v)$ é determinada pela integração da curva de força-tempo $F(t)$ pela variação de momento do martelo

$$E(v) = m.v_0 - m.v_t = \int_0^t F(t) dt \quad (4.3)$$

ou

$$E(v) = \frac{1}{2} m(v_0^2 - v_t^2) \quad (4.4)$$

onde: v_t = velocidade do martelo ao término da fratura (t_f)

Alternativamente, a energia de impacto pode ser calculada em termos da variação do sinal de força com a posição do martelo durante a fratura, $F(s)$:

$$E(s) = \int_0^s F(s) ds \quad (4.5)$$

onde $s = 0$ no início da fratura e $s = s$ para $t = t_f$.

Para a realização destes ensaios os corpos de prova foram condicionados no mesmo ambiente onde foram realizados os ensaios a uma temperatura de 23°C e uma umidade relativa de 55%; os ensaios foram realizados em uma máquina de impacto com base instrumentada, modelo Resil 25, sistema de aquisição de dados DAS4000, software de tratamento de dados D4EXTWIN também da CEAST S.p.A.; os corpos de prova foram fixados na base instrumentada em uma das extremidades e fixou-se a travessa a outra extremidade do corpo de prova para receber o impacto do martelo; liberou-se o martelo; o sinal do dispositivo piezoelétrico foi captado pelo sistema de aquisição que o envia para o microcomputador PC para posterior tratamento; os resultados são apresentados na forma de curvas de Carga vs. Deslocamento do martelo e posterior cálculo estatístico do valor da energia absorvida por espessura do corpo de prova.

4.7.4 Cálculo do Trabalho de Essencial de Fratura Específico (w_e) e do Trabalho Não-essencial de Fratura Específico (βw_p)

Inicialmente obtém-se o Trabalho de Fratura Total, W_f , através da área abaixo da curva de Força versus Deslocamento obtida nos ensaios mecânicos realizados até a fratura completa do corpo de prova como mostra a Figura 4.9.

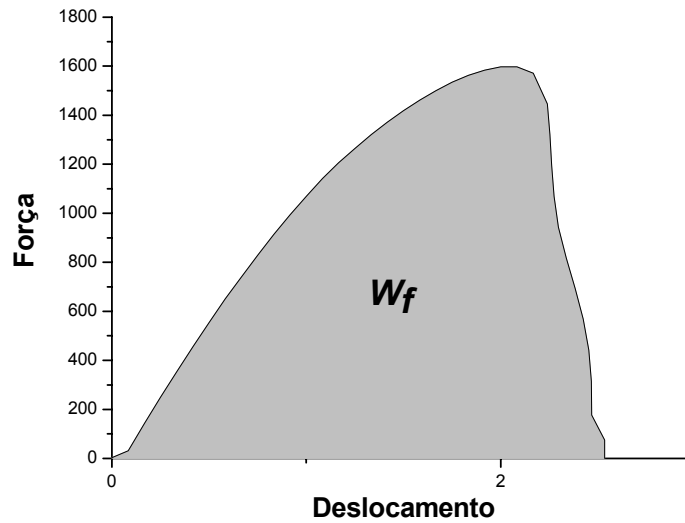


Figura 4.9 – Curva de Força versus Deslocamento, evidenciando a área correspondente ao Trabalho de Fratura Total (W_f).

Dividindo-se o valor de W_f pela espessura (t) e pelo comprimento de ligamento (l), obtém-se o Trabalho de Fratura Total Específico (w_f).

Plotando-se w_f versus comprimento de ligamento (l), obtém-se w_e da intersecção da curva com o eixo y e o βw_p da inclinação da curva conforme a Figura 2.9.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O organograma abaixo apresenta a seqüência dos resultados que serão apresentados neste capítulo.

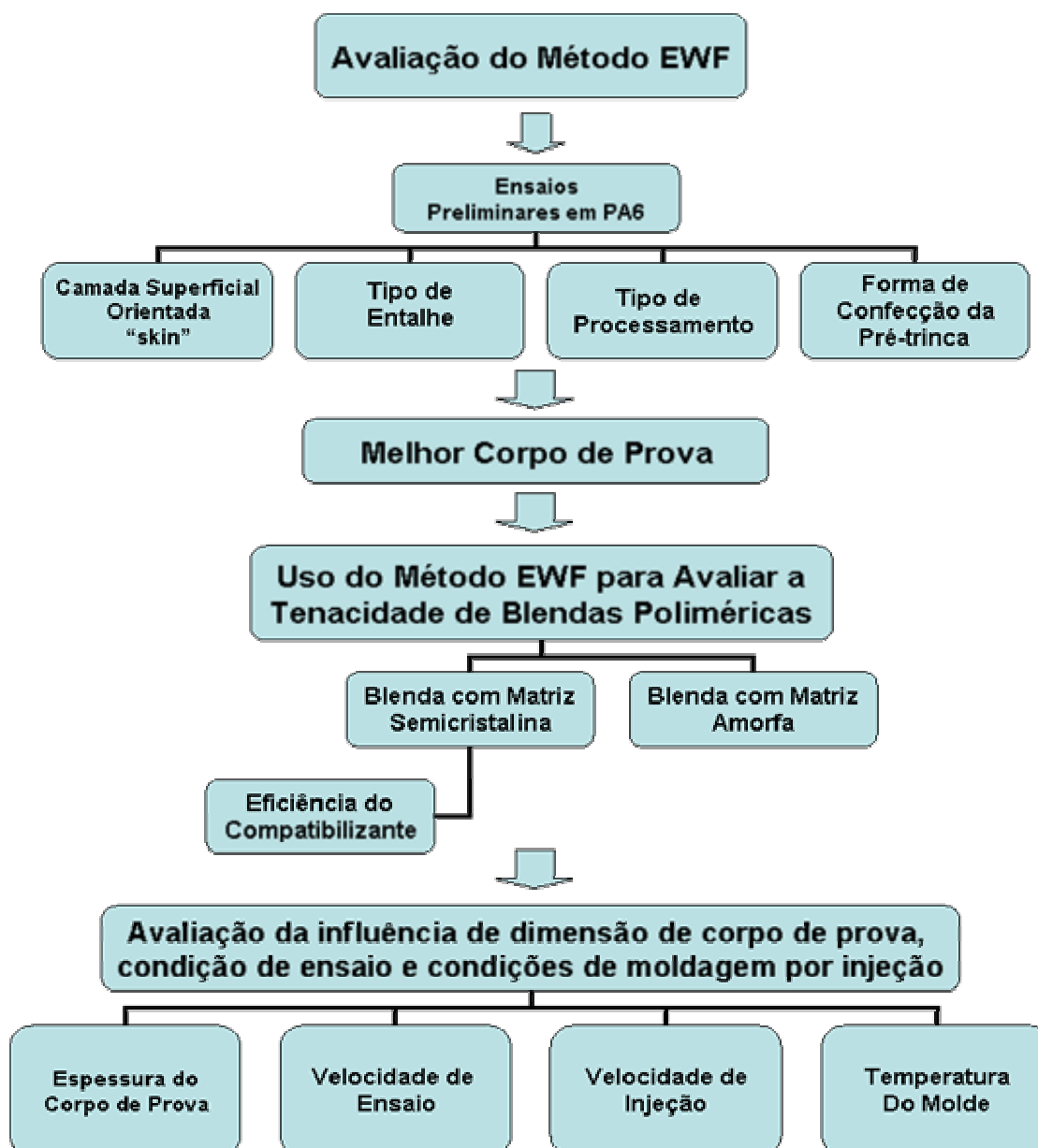


Figura 5.1 – Organograma apresentando a seqüência lógica dos resultados. A primeira etapa refere-se a avaliação do Método EWF; a segunda etapa refere-se ao uso do Método EWF e a terceira etapa refere-se ao estudo de condições que podem afetar os parâmetros do Método EWF.

5.1 Avaliação do método EWF

5.1.1 Ensaio preliminares em PA6

Para uma primeira avaliação do uso do método EWF para quantificar a tenacidade de plásticos de engenharia, foram realizados ensaios preliminares com o objetivo de investigar a dependência do trabalho de fratura total específico, w_f , em relação ao comprimento de ligamento, l , em PA6. Procurou-se investigar a influência de diferentes geometrias (DENT e SEN-3PB) e conseqüentemente, diferentes condições de ensaio. Foram testados corpos de prova com diferentes espessuras (4 e 6,4 mm) e foram utilizadas diferentes velocidades de ensaio (2,54; 50 e 500 mm/min). O PA6 foi selecionado para os ensaios preliminares por ser um polímero de grande dificuldade quanto à avaliação de sua tenacidade devido a problemas de processamento em moldagem por injeção e susceptibilidade a entalhe.

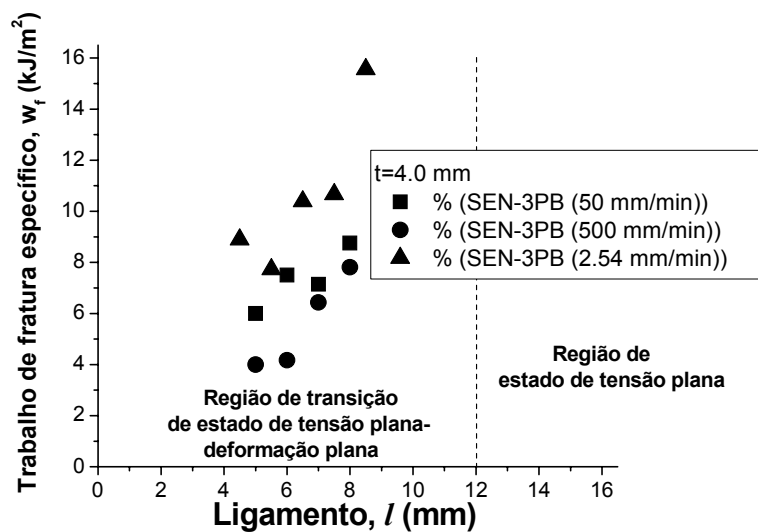
Os resultados são apresentados nas Figura 5.2 e Figura 5.3 e indicam que independente da geometria da amostra, os dados experimentais não satisfazem as condições para a aplicação do método EWF na condição de estado de tensão plana.

De acordo com o protocolo ESIS/EWF, para que a condição de estado de tensão plana seja alcançada o comprimento de ligamento, l , deve ser maior ou igual a $3t$, onde t é a espessura do corpo de prova.

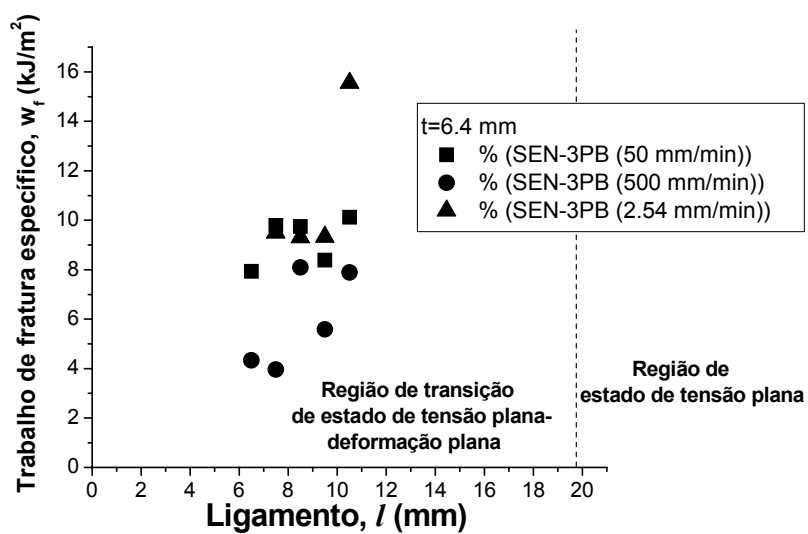
Para corpos de prova com $t = 4,0$ mm e $l \geq 12,0$.

Para corpos de prova com $t = 6,4$ mm e $l \geq 19,2$.

Como já citado anteriormente, estes limites são muito polêmicos em sua aplicação, mas foram utilizados como referência para estes ensaios preliminares.

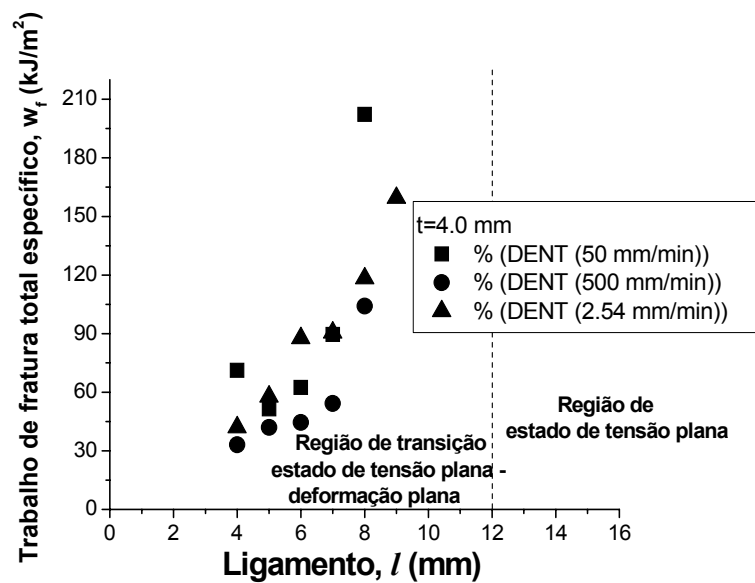


(a)

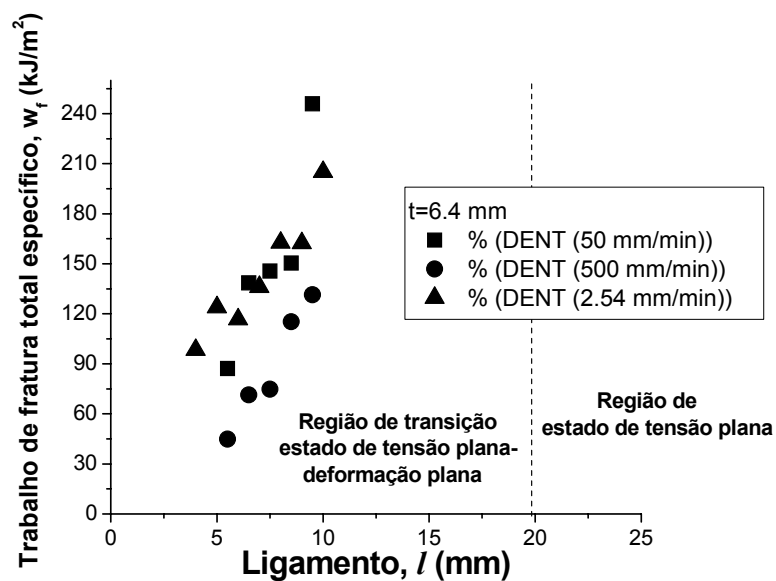


(b)

Figura 5.2 Efeito da espessura da amostra e da velocidade de ensaio para amostras SEN-3PB de PA6 com as seguintes dimensões: (a) 4,0 mm de espessura x 10,0 mm de largura; (b) 6,4 mm de espessura x 12,7 mm de largura. As linhas pontilhadas indicam o critério de limite inferior, $3t$, para a transição de estado de tensão plana para deformação plana, segundo o protocolo ESIS.



(a)



(b)

Figura 5.3 - Efeito da espessura da amostra e da velocidade de ensaio para amostras DENT de náilon 6 com as seguintes dimensões: (a) 4,0 mm de espessura x 10,0 mm de largura; (b) 6,4 mm de espessura x 12,7 mm de largura. As linhas pontilhadas indicam o critério de limite inferior, $3t$, para a transição de estado de tensão plana para deformação plana, segundo o protocolo ESIS.

Os resultados indicam claramente que alguns pontos experimentais estão na região de transição de estado de tensão plana-deformação plana e outros podem estar na região de estado de deformação plana [39], sendo impossível verificar uma relação linear entre w_f e l quando se utiliza todos os pontos experimentais. Se utilizados apenas os pontos experimentais para os menores ligamentos, pode-se observar uma relação linear entre w_f e l nas curvas das figuras Figura 5.2a, Figura 5.2b e Figura 5.3a semelhante a região de estado de deformação plana da Figura 2.10, enquanto que os dados experimentais da Figura 5.3b apresentam um comportamento mais semelhante a região de transição de estado de tensão plana-deformação plana da Figura 2.10.

Alguns pesquisadores [73,95] extrapolam a aplicação do método EWF para a região de estado de deformação plana e calculam o trabalho essencial de fratura específico, w_{Ie} , apesar do método EWF ter sido desenvolvido para a condição de estado de tensão plana.

Os valores de w_f diminuíram com o aumento da velocidade de ensaio e, de forma mais acentuada para a velocidade de 500 mm/min. A velocidade de ensaio também influenciou a posição do limite entre as regiões de estado de deformação plana e transição de estado de tensão plana-deformação plana.

Outras condições relacionadas à preparação de corpos de prova também não foram atendidas, como o tipo de entalhe e forma de confeccionar a pré-trinca [92]. Foram confeccionados entalhe conforme a norma ASTM D256, o qual não é recomendado para os estudos de mecânica de fratura que utiliza a norma ASTM D6068. A confecção da pré-trinca foi, manualmente, realizada com uma lâmina. Este procedimento não permitia obter uma profundidade uniforme das pré-trincas, sendo, portanto outra fonte erro nos resultados [77].

As dificuldades encontradas nestes ensaios preliminares mostraram a grande importância dos corpos de prova para a aplicação do método EWF e tornaram-se objetos de estudo dos seguintes sub-capítulos.

5.1.2 Estudo da influência da camada superficial orientada em corpos prova moldados por injeção de PA6

Através dos resultados dos ensaios preliminares, pôde-se observar que os principais problemas no estudo do comportamento de fratura de materiais dúcteis pelo método EWF estão relacionados à preparação de corpos de prova, tais como entalhe, pré-trinca, transições dúctil-frágil dependentes da geometria do corpo de prova (espessura e comprimento do ligamento) [40,41,51] e efeitos das condições de moldagem dos corpos de prova que afetam a qualidade dos mesmos [42,53,89].

O objetivo desta etapa foi estudar o efeito da camada superficial orientada (“skin”) de corpos de prova moldados por injeção sobre os parâmetros do método EWF.

Foram injetados barras com duas dimensões diferentes de largura e espessura: 12,7 mm x 6,4 mm e 10,0 mm x 4,0 mm. Os corpos de prova de 12,7 mm x 6,4 mm foram usinados para a mesma medida de 10,0 mm x 4,0 mm com objetivo de retirar a camada superficial dos mesmos. (Figura 5.4)

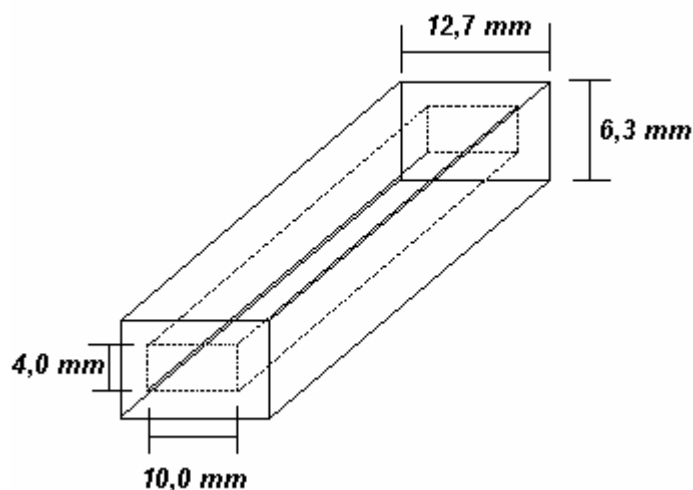


Figura 5.4 - Esquema do corpo de prova usinado para retirar a camada superficial (skin).

O entalhe foi confeccionado segundo a norma ASTM D6068 como mostra a Figura 4.3. A pré-trinca foi confeccionada manualmente com uma lâmina.

Os ensaios de flexão em três pontos para obtenção da energia de fratura total foram realizados à velocidade de ensaio de 2,54 mm/min e com distância entre apoios de 60 mm.

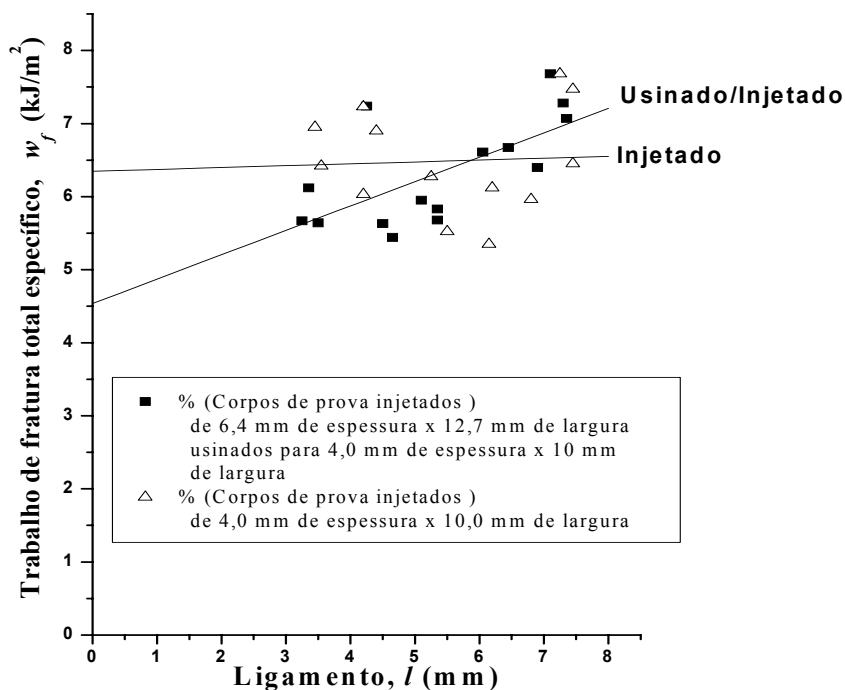


Figura 5.5 – Curvas de w_f em função do ligamento de Náilon 6: ■ corpos de prova usinados para retirar camada superficial; △ corpos de prova injetados.

A Figura 5.5 mostra a grande influência da camada superficial orientada sobre os parâmetros de fratura do método EWF para o PA6. O valor do w_{Ie} (Figura 5.2) para o corpo de prova somente injetado, ou seja, com a presença da camada superficial orientada é 40% maior do que no corpo de prova sem a camada superficial orientada, enquanto que a energia dissipada na zona plástica apresenta um valor 10 vezes menor e tendendo para zero, ou seja, comportamento de material frágil. A camada superficial orientada aumentou a tenacidade à fratura do corpo de prova injetado, mas por outro lado diminuiu a capacidade de absorção de energia plástica em relação ao corpo de prova usinado/injetado. Este aumento em w_e devido à camada

superficial orientada também foi observado por Heino e colaboradores [42] em blenda de PA6/PP. Por outro lado, Kudva e colaboradores [89] não encontraram diferenças significativas nos parâmetros de EWF para blenda PA/ABS/IA, ou seja, o efeito da camada superficial orientada é desprezível.

Tabela 5.1 – Resultados obtidos do gráfico das Figura 5.5 para o PA 6. w_e é obtido pela intersecção com o eixo das ordenadas; βw_p é a inclinação da reta e R é o coeficiente de correlação linear.

| Corpo de Prova /Entalhe | w_e (kJ/m ²) | βw_p (MJ/m ³) | R |
|----------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|-------|
| Injetado/D6068 | 6,35 | 0,025 | 0,052 |
| Usinado/D6068 | 4,54 | 0,33 | 0,66 |

Os resultados obtidos para o corpo de prova usinado mostraram melhor conformidade com o método do EWF como pode ser observado pelo coeficiente de correlação linear das curvas (Tabela 5.1), apesar de ainda estar muito distante do ideal.

Apesar dos resultados ainda não serem os melhores, pode-se concluir que a camada superficial orientada tem influência significativa sobre os parâmetros do método EWF para o PA6.

Possivelmente outras formas de moldagem de corpos de prova, como o processamento por compressão ou por extrusão de chapas pode ser uma alternativa que ajude a evitar o efeito da camada superficial.

5.1.3 Estudo da influência do tipo de entalhe em corpos prova moldados por injeção de PA6

Nos ensaios preliminares foram utilizados entalhes conforme a norma ASTM D256 e conforme já citado, este tipo de entalhe não é o recomendado para os ensaios de mecânica de fratura e sim o entalhe segundo a norma ASTM D6068. Nesta etapa verificamos quanto o tipo de entalhe pode influenciar os parâmetros do método EWF.

A Figura 5.6 mostra a influência do tipo de entalhe sobre os parâmetros de fratura do método EWF em corpos injetados de PA6. Foi possível verificar que com a mudança do tipo de entalhe do tipo ASTM D6068 para ASTM D256 o material mudou seu comportamento de frágil para dúctil, ou seja, houve um aumento nos valores da componente de deformação plástica, βw_p . (Tabela 5.2).

O valor de tenacidade à fratura dos corpos de prova entalhados segundo ASTM D256, w_{fe} , apresentou uma queda de aproximadamente 33%, mas os resultados mostraram uma melhor conformidade com o método do EWF como mostra o coeficiente de correlação linear (R), como pode ser observado na Tabela 5.2. Mas estes valores de coeficiente de correlação linear, ainda apresentaram-se muito distantes do ideal para a linearidade da curva, ou seja, R igual a 1.

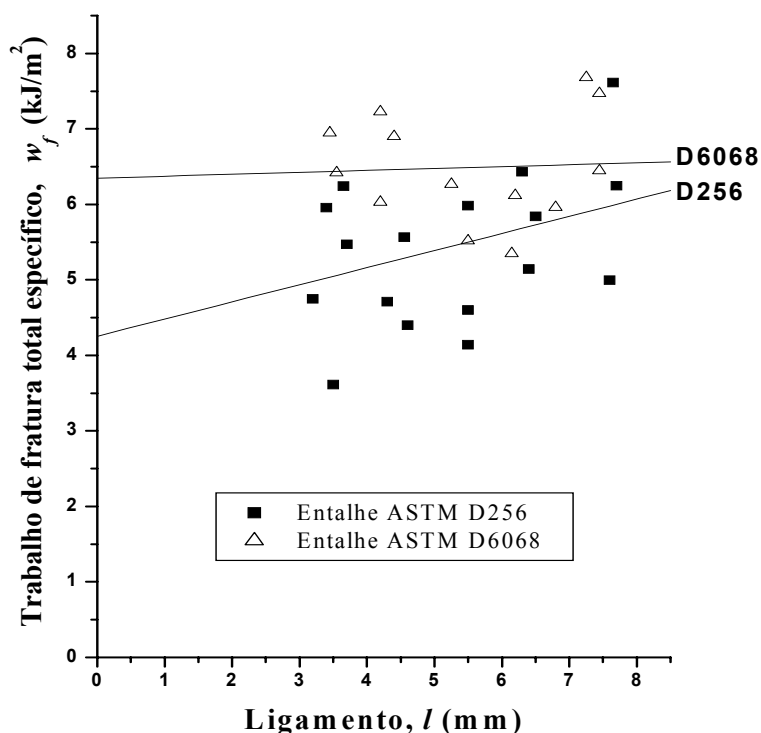


Figura 5.6 – Curvas de w_f em função do ligamento de PA6: ■ corpos de prova injetados com entalhe ASTM D256; △ corpos de prova injetados com entalhe ASTM D6068.

Provavelmente, o formato do entalhe deve ter alterado o estado de tensão na extremidade da trinca e conseqüentemente facilitado o escoamento do ligamento levando ao aumento da zona plástica externa a FPZ.

Tabela 5.2 – Resultados obtidos do gráfico da Figura 5.6 para o PA6. w_e é obtido pela intersecção com o eixo das ordenadas; βw_p é a inclinação da reta e R é o coeficiente de correlação linear.

| Corpo de Prova /Entalhe | w_e (kJ/m ²) | βw_p (MJ/m ³) | R |
|----------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|-------|
| Injetado/D6068 | 6,35 | 0,025 | 0,052 |
| Injetado/D256 | 4,25 | 0,23 | 0,37 |

Através dos resultados pode-se concluir que o tipo de entalhe tem influência sobre os parâmetros de mecânica de fratura do método EWF.

5.1.4 Estudo da influência do tipo de processamento sobre o método EWF

No item 5.1.1 foi verificado que a camada superficial orientada tem grande influência sobre os parâmetros do método EWF, então nesta etapa procurou-se comparar os parâmetros obtidos em corpos de prova moldados por compressão com os parâmetros obtidos em corpos de prova moldados por injeção.

Além tentativa de evitar os efeitos da camada superficial orientada, também se utilizou corpos de prova com dimensões que permitiram acessar os parâmetros do método EWF na condição de estado de tensão plana (3,2 mm de espessura x 35,0 mm de largura). Os entalhes seguiram a norma ASTM D6068 e a pré-trinca foi feita manualmente com uma lâmina.

Inicialmente, uma primeira avaliação visual das placas moldadas por compressão a quente e por injeção já permitiu notar uma grande diferença quanto à cor. A placa obtida por compressão é mais opaca.

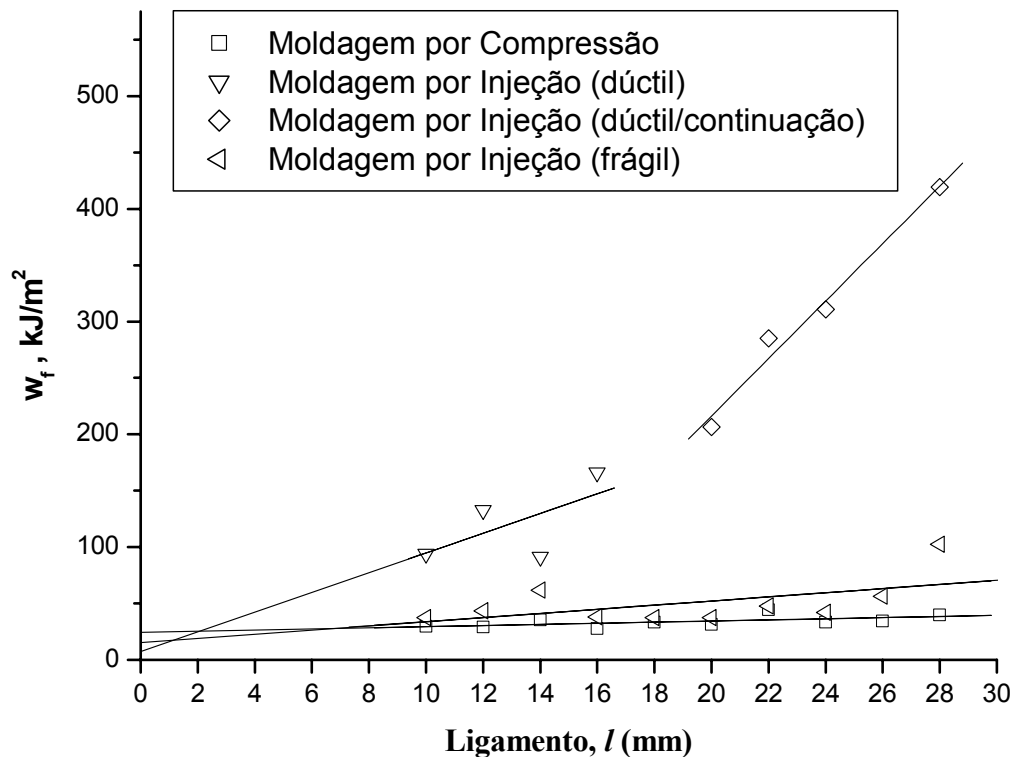


Figura 5.7 – Curvas de w_f em função do ligamento de PA6: □ corpos de prova obtidos por compressão; ▽ corpos de prova injetados (corpos de prova com comportamento dúctil); ◇ continuação dos corpos de prova injetados (corpos de prova com comportamento dúctil, com mudança na inclinação da curva) e ◁ corpos de prova (corpos de prova com comportamento frágil). Corpos de prova DENT com 35,0 mm de largura por 3,2 mm de espessura. Velocidade do ensaio de 5 mm/min.

Ao se tentar flexionar as placas manualmente, foi possível notar que a placa moldada por compressão era mais rígida, provavelmente a esta diferença está relacionada com a diferença na porcentagem de cristalinidade, pois as placas obtidas por moldagem por compressão passaram por etapa de resfriamento mais lento. E este resultado é confirmado na prática quando se observa as curvas de Força (N) versus Deslocamento (mm). As curvas dos

corpos de prova obtidos por compressão são, de forma geral, características de material frágil, enquanto que os corpos de prova injetados com pré-trinca feita com lâmina apresentaram um comportamento misto, onde alguns corpos de prova rompiam de forma frágil e outros de forma dúctil, não permitindo desta forma a aplicação do método EWF. Desta forma, foi necessário separar os resultados em corpos de prova com comportamento dúctil e corpos de prova com comportamento frágil (Figura 5.7). Esta diferença de comportamento fica bem evidenciada quando se analisa os dados da Tabela 5.3. Basta observar a diferença dos valores de βw_p que é a medida da contribuição do trabalho plástico, ou seja, quanto maior este valor maior é a capacidade do material em absorver energia deformacional plástica durante a propagação da trinca.

Não foi possível encontrar na literatura trabalhos similares com enfoque na moldagem por compressão.

Tabela 5.3 – Parâmetros do método EWF obtidos do gráfico da Figura 5.7 para o PA6.

| Corpo de Prova | Parâmetros de EWF | | |
|---|-------------------------------|-------------------------------------|------|
| | w_e (kJ/m ²) | βw_p (MJ/m ³) | R |
| Compressão c/ pré-trinca c/ lâmina | 24,37 | 0,5 | 0,60 |
| Injeção c/ pré-trinca c/ lâmina (comportamento frágil) | 15,48 | 1,83 | 0,55 |
| Injeção c/ pré-trinca c/ lâmina (comportamento dúctil) | 7,39 | 8,74 | 0,64 |

Quando o PA6 apresentou comportamento dúctil, observou-se uma certa dependência em relação ao comprimento de ligamento do corpo de prova como já observado por Cotereil segundo Paton [93]. Para corpos de prova DENT deve-se utilizar comprimentos de ligamento menores do que um terço da largura, aproximadamente, podendo ter alguma variação em função do material. Este limite é utilizado para evitar os efeitos de borda do corpo de

prova. Para o PA6 avaliado neste trabalho, verificou-se que este valor é um pouco maior (Figura 5.8), 18 mm quando o esperado pelo protocolo ESIS/EWF seria de 11 mm. A partir deste valor fica evidente a mudança de inclinação da curva, não sendo possível a aplicação do EWF, pois obteríamos valores negativos de trabalho essencial específico de fratura, w_e , o que fisicamente é impossível.

Os dados obtidos para a moldagem por injeção com comportamento dúctil apresentaram melhor conformidade com o método EWF do que a moldagem por compressão. Isto pode ser explicado pelo fato da moldagem por injeção permitir melhor reprodutibilidade dos corpos de prova, pois na moldagem por compressão não possível a obtenção de placas com espessura uniforme por toda a sua extensão.

5.1.5 Estudo da influência da forma de confecção da pré-trinca sobre o método EWF

Nos itens anteriores verificou-se que todas as variáveis estudadas têm influência sobre os parâmetros do método EWF, mas podemos observar que apesar da melhora, ainda não foi atingida uma conformidade satisfatória na aplicação do método EWF como pode ser observado pelos valores do coeficiente de correlação linear.

Nesta etapa foi estudada a influência da forma de confecção da pré-trinca. Devido à alta susceptibilidade do PA6 ao entalhe [96] era de se esperar que a falta de reprodutibilidade da pré-trinca poderiam estar afetando os resultados dos ensaios mecânicos. E esta suspeita foi confirmada pelos resultados que se seguem.

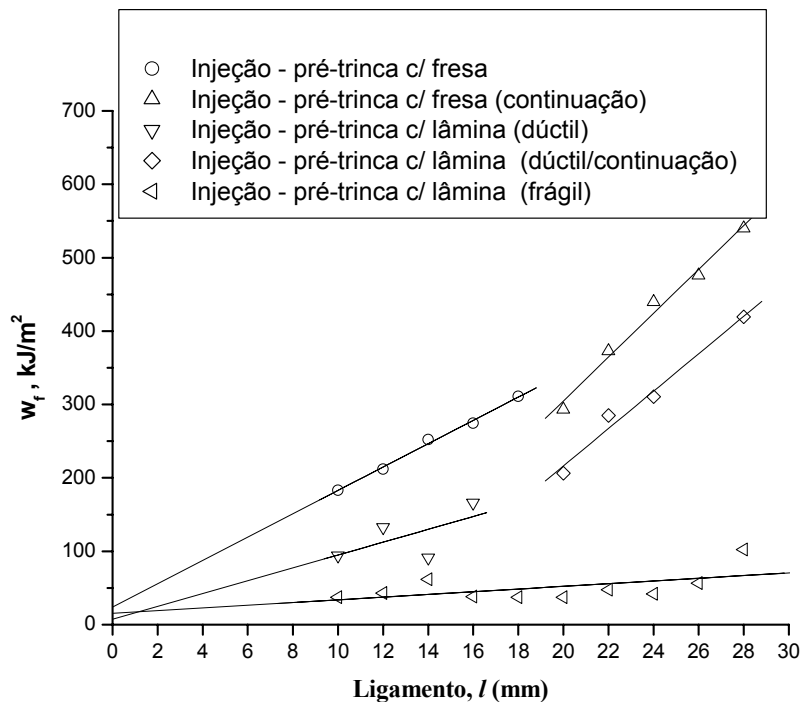


Figura 5.8 – Curvas de w_f em função do ligamento de PA6: ○ corpos de prova injetados e com a pré-trinca confeccionada com fresa; △ continuação dos corpos de prova injetados e com a pré-trinca confeccionada com fresa (mudança na inclinação da curva); ▽ corpos de prova injetados e com a pré-trinca confeccionada com lâmina (corpos de prova com comportamento dúctil); ◇ continuação dos corpos de prova injetados e com a pré-trinca confeccionada com lâmina (corpos de prova com comportamento dúctil, com mudança na inclinação da curva) e ◁ corpos de prova injetados e com a pré-trinca confeccionada com lâmina (corpos de prova com comportamento frágil).

Observando todos os resultados obtidos com corpos de prova com pré-trinca (feita manualmente com lâmina de corte), mesmo nas placas obtidas por compressão, onde as influências de processamento são mínimas (Tabela 5.3), notou-se uma razoável conformidade com o método EWF e percebemos que a pré-trinca feita manualmente poderia estar afetando os resultados, por isso

resolvemos realizar um teste somente com a pré-trinca feita pela fresa, a qual permite a obtenção de uma extremidade de entalhe bem agudo. Como cada lote com diferentes comprimentos de ligamento é fresado de uma só vez, garante-se que todos os corpos do lote possuem a mesma medida do entalhe e da profundidade do entalhe e da pré-trinca. Enquanto que a pré-trinca com lâmina é realizada em cada corpo de prova e de forma manual, não havendo garantia de igualdade na profundidade da pré-trinca.

Tabela 5.4 – Resultados obtido do gráfico das figura 4 para o Náilon 6. w_e é obtido para o intersecção com o eixo das ordenadas; βw_p é a inclinação da reta e R é o coeficiente de correlação linear.

| Corpo de Prova | Parâmetros de EWF | | |
|--|-------------------------------|-------------------------------------|-------------|
| | w_e (kJ/m ²) | βw_p (MJ/m ³) | R |
| Injeção (pré-trinca c/ fresa) | 24,01 | 15,9 | 0,99 |
| Injeção (pré-trinca c/ lâmina) (comportamento frágil) | 15,48 | 1,83 | 0,55 |
| Injeção (pré-trinca c/ lâmina) (comportamento dúctil) | 7,39 | 8,74 | 0,64 |

Para o PA6 isto se torna mais crítico uma vez que este material mostra uma alta susceptibilidade ao entalhe. Observando as curvas de F (N) versus Deslocamento (mm) notou-se uma melhora. Visualmente, também foi possível verificar o total escoamento da região de processo de fratura. O valor do coeficiente de correlação linear (R) também é uma evidência de que os resultados se relacionaram bem melhor com a teoria do EWF (Tabela 5.4) do que os corpos de prova com pré-trinca feita manualmente com lâmina.

Os resultados destes ensaios preliminares permitiram determinar que os corpos de prova devem ser produzidos por moldagem por injeção, com entalhe conforme a norma ASTM D6068, e com a pré-trinca confeccionada com a fresa em lotes de corpos de prova para cada ligamento. Devem-se também, utilizar

condições de moldagem por injeção que minimizem o efeito da camada superficial orientada.

5.2 Uso do método EWF para a avaliação da tenacificação em blendas poliméricas

A partir desta etapa iniciou-se a aplicação do método EWF para a avaliação da tenacificação do PA6 através da blenda PA6/ABS (matriz semicristalina) com e sem compatibilizante, e do PC através da blenda PC/ABS (matriz amorfa).

Os corpos de prova do tipo DENT foram moldados por injeção nas dimensões de 22,0 mm de largura x 3,2 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.

5.2.1 Blenda polimérica com matriz semicristalina (PA6/ABS)

As curvas de Força versus Deslocamento para a PA6 e para a blenda PA6/ABS (Figura 5.9), 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 outros pesquisadores [42,81].

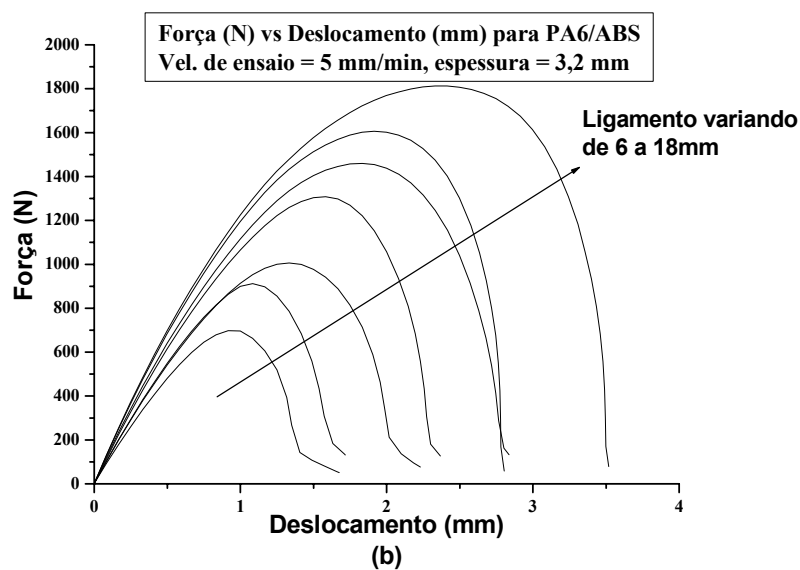
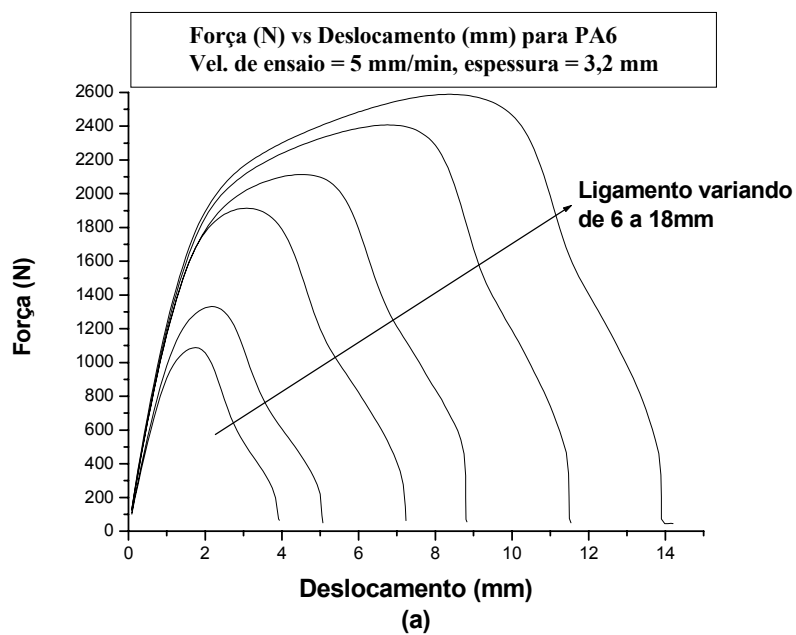


Figura 5.9 - Curvas de Força (N) versus Deslocamento (mm) obtidas de ensaios de tração uniaxial à velocidade de 5 mm/min. para: (a) a PA6, (b) a blenda PA6/ABS.

A aplicabilidade do método EWF para a avaliação da tenacidade da PA6 e da blenda PA6/ABS foi confirmada pelas curvas de w_f versus comprimento de

ligamento, l , da Figura 5.10, que apresentaram excelente linearidade, comprovado pelos coeficientes de linearidade da Tabela 5.5.

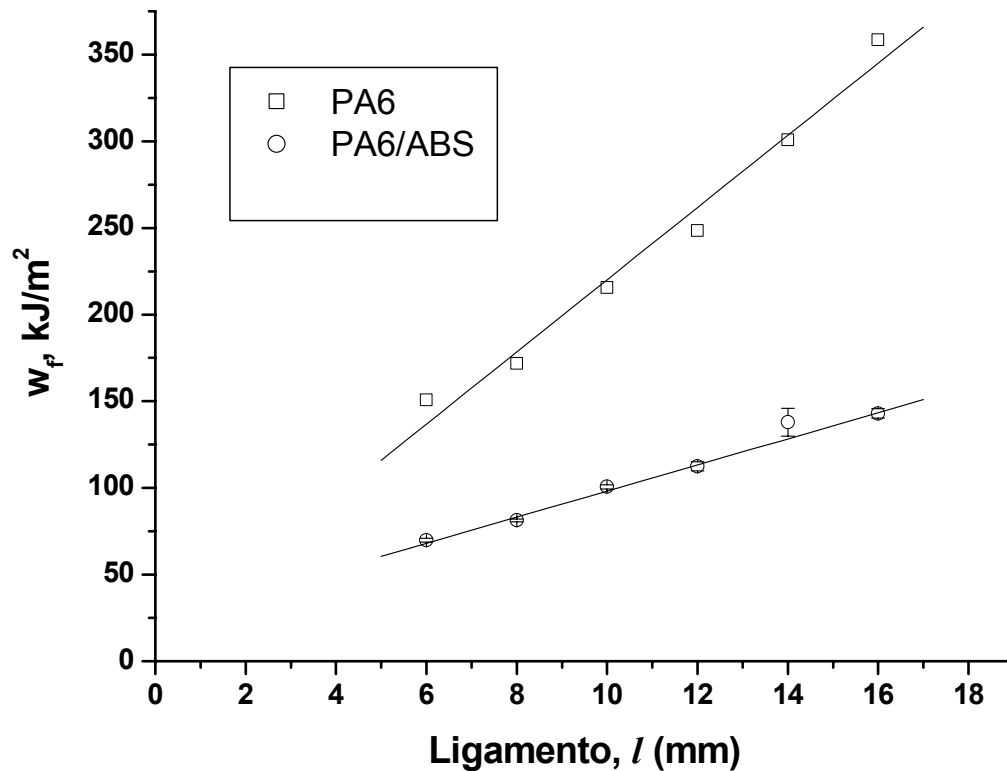


Figura 5.10 – Trabalho Específico de Fratura em função do comprimento de ligamento para a PA6 e para a blenda PA6/ABS. Corpos de prova com espessura de 3,2 mm.

Os valores de w_e mostraram que a adição de ABS à PA6 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 melhora na tenacidade à fratura também foi observada por Howe segundo Araújo [11] e atribuiu esta melhora a redução da sensibilidade ao entalhe da PA6 com a adição do ABS. Quanto a perda da capacidade de absorção de energia plástica, esta pode ser explicada pela incompatibilidade

entre a PA6 e o ABS, conforme estudos de Araújo [11]. Os valores de resistência ao impacto obtidos por Araújo também apresentaram uma melhora na tenacidade na mesma proporção dos resultados de w_e obtidos neste trabalho.

Outra visão para a queda na capacidade de absorção de energia plástica é dada por Kudva e colaboradores [89] em função dos mecanismos de tenacificação presente em blendas de PA6/ABS, em que o principal mecanismo deformacional 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 (estado de deformação plana) e os ensaios realizados neste trabalho ocorreram no estado de tensão plana devido às dimensões dos corpos de prova.

Assim pode-se concluir que o método EWF é eficaz na avaliação da tenacificação da PA6 através da adição de ABS, sendo os resultados coerentes com os encontrados na literatura [11,89].

Tabela 5.5 - Parâmetros de fratura do método EWF obtidos para PA6 e PA6/ABS.

| <i>Material</i> | Parâmetros de EWF | | |
|-----------------|-------------------------------|-------------------------------------|----------|
| | w_e (kJ/m ²) | βw_p (MJ/m ³) | <i>R</i> |
| PA6 | 11,81 | 20,83 | 0,98993 |
| PA6/ABS | 22,93 | 7,52 | 0,99301 |

5.2.2 Compatibilização da blenda PA6/ABS através da incorporação do compatibilizante MMA-MA

As curvas de Força versus Deslocamento obtidas do ensaio de tração uniaxial para a blenda compatibilizada PA6/ABS/MMA-MA apresentaram ótima similaridade e visível ocorrência de escoamento anterior a propagação da trinca, satisfazendo desta forma os pré-requisitos para a aplicação do método EWF.

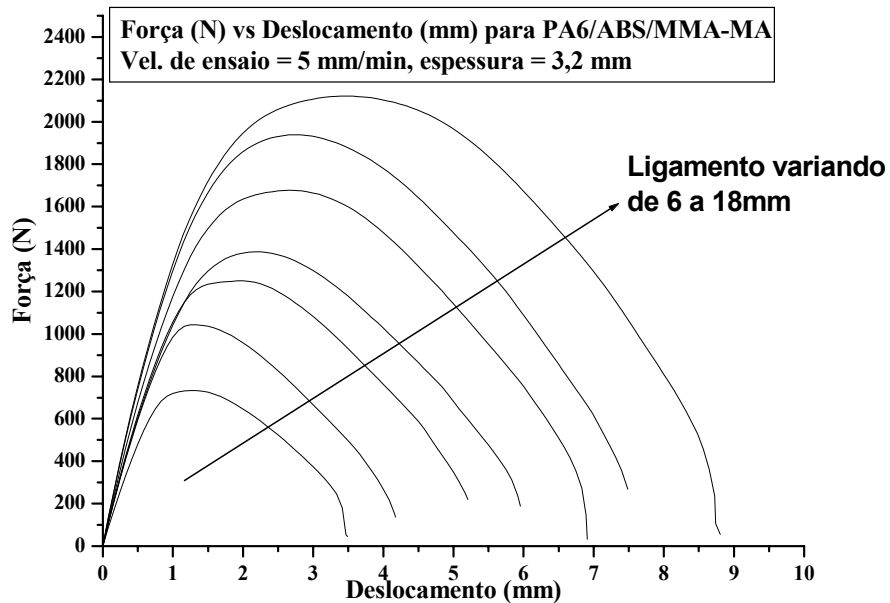


Figura 5.11 - Curvas de Força (N) versus Deslocamento (mm) obtidas de ensaios de tração uniaxial à velocidade de 5 mm/min para a blenda PA6/ABS/MMA-MA.

A aplicabilidade do método EWF também foi confirmada pelos coeficientes lineares (Tabela 5.6) das curvas de w_f versus comprimento de ligamento (Figura 5.12).

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. De acordo com Pressly e colaboradores [90] o compatibilizante tem a função de melhorar a dispersão da fase ABS e a adesão da mesma à matriz PA6 proporcionando aumento na tenacidade.

Araújo [11] encontrou valor de resistência ao impacto para a blenda compatibilizada PA6/ABS/MMA-MA de 810,7 J/m e 31,9 J/m para a PA6 pura. Tal diferença de tenacidade não é observada quando comparado com os valores obtidos pelo método EWF. Kudva e colaboradores [89] encontraram para a blenda compatibilizada PA6/ABS/Acrílico Imidizado valores de

resistência ao impacto de 851 J/m e 50 J/m para a PA6 pura, mas encontraram valores de w_e de 7,2 kJ/m² para a PA6 pura e 20,9 kJ/m² para a blenda PA6/ABS/Acrílico Imidizado. Estes valores são coerentes com os valores aqui apresentados.

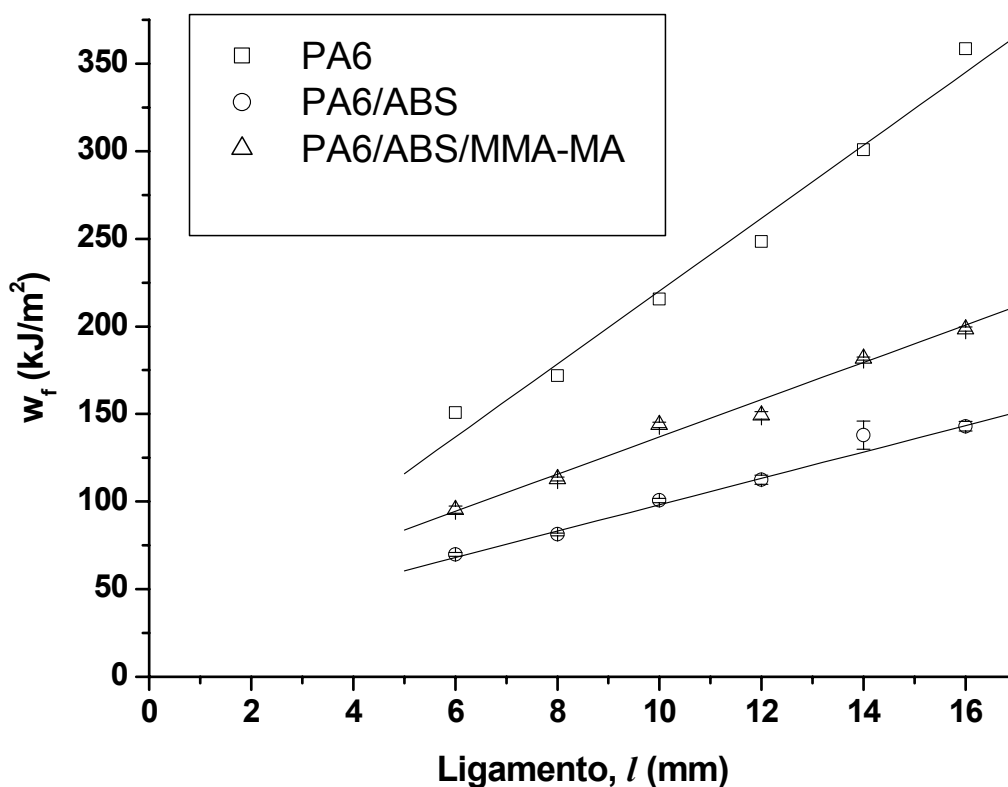


Figura 5.12 – Trabalho Específico de Fratura em função do comprimento de ligamento para a PA6, para a blenda PA6/ABS e para a blenda PA6/ABS/MMA-MA. Corpos de prova com espessura de 3,2 mm.

Kudva e colaboradores [89] ainda comentam que a incorporação do compatibilizante permite que as condições de estado de tensão plana fiquem mais prevalentes de maneira similar a diminuição da espessura de corpos de prova, resultando no aumento da tenacidade.

Tabela 5.6 - Parâmetros de fratura do método EWF obtidos para PA6, PA6/ABS e PA6/ABS/MMA-MA.

| Material | Parâmetros de EWF | | |
|-----------------|-------------------------------|-------------------------------------|----------|
| | w_e (kJ/m ²) | βw_p (MJ/m ³) | R |
| PA6 | 11,81 | 20,83 | 0,98993 |
| PA6/ABS | 22,93 | 7,52 | 0,99301 |
| PA6/ABS/MMA-MA | 30,56 | 10,64 | 0,99387 |

Assim pode-se concluir que o método EWF é eficaz na avaliação da compatibilização da blenda PA6/ABS através da incorporação do compatibilizante MMA-MA, sendo os resultados coerentes com os encontrados na literatura.

5.2.3 Blenda polimérica com matriz amorfa (PC/ABS)

As curvas de Força versus Deslocamento tanto para o PC quanto para a blenda PC/ABS apresentaram ótima similaridade, garantindo a similaridade deformacional durante o processo de fratura [39]. O escoamento antes da propagação da trinca também é visível garantindo a aplicabilidade do método EWF. A ótima linearidade da curva w_e versus comprimento de ligamento (Figura 5.14) confirmam o supracitado.

As curvas de Força versus Deslocamento mostraram que o PC apresentou comportamento dúctil, o que ocorre quando se utiliza espessuras do corpo de prova finas o suficiente para garantir o estado de tensão plana [78].

Como na blenda PA6/ABS, a principal função da adição de ABS ao PC é de diminuir a sensibilidade ao entalhe, aumentando a tenacidade à fratura. Os resultado de w_e (Tabela 5.7) comprovaram a eficiência do ABS em melhorar a tenacidade à fratura do PC. O valor de βw_p para a blenda PC/ABS apresentou uma leve queda em relação ao PC. Inberg e Gaymans [77] também observaram esta deficiência da fase ABS em promover a absorção de energia deformacional plástica e atribuíram tal fato ao estado de tensão plana que não

favorece a cavitação de partículas. Desta forma, a blenda PC/ABS comporta-se como a blenda PC/SAN, ou seja, com baixa capacidade de absorver deformação plástica durante o processo de fratura.

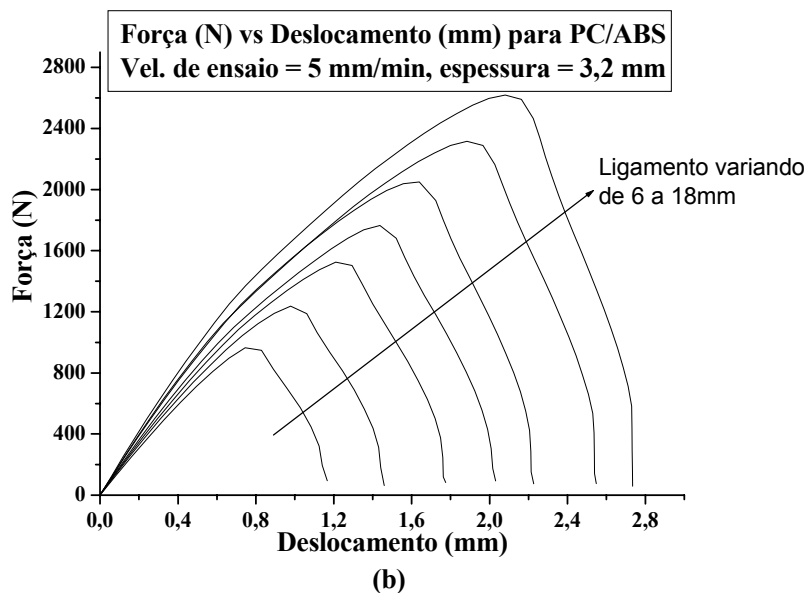
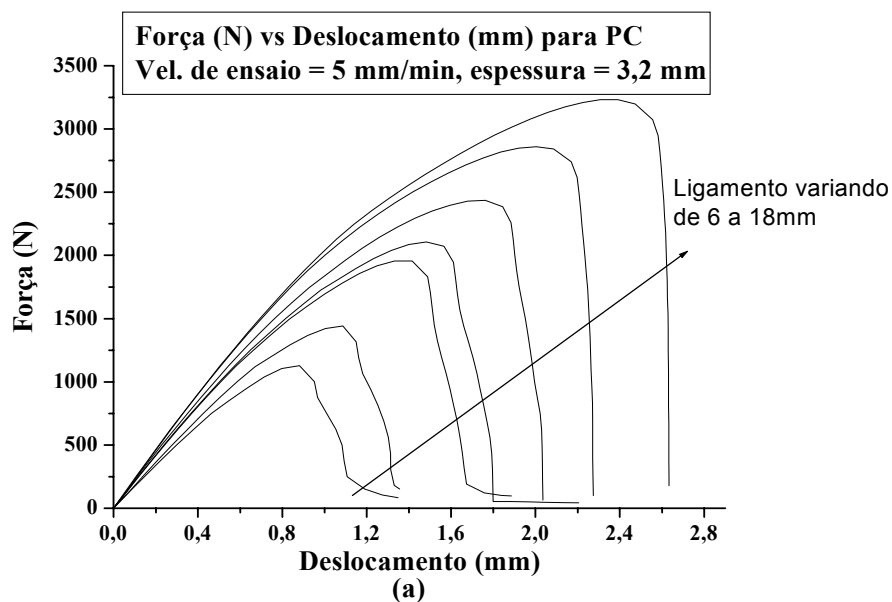


Figura 5.13 - Curvas de Força (N) versus Deslocamento (mm) obtidas de ensaios de tração uniaxial à velocidade de 5 mm/min, para o (a) PC e para a (b) blenda PC/ABS.

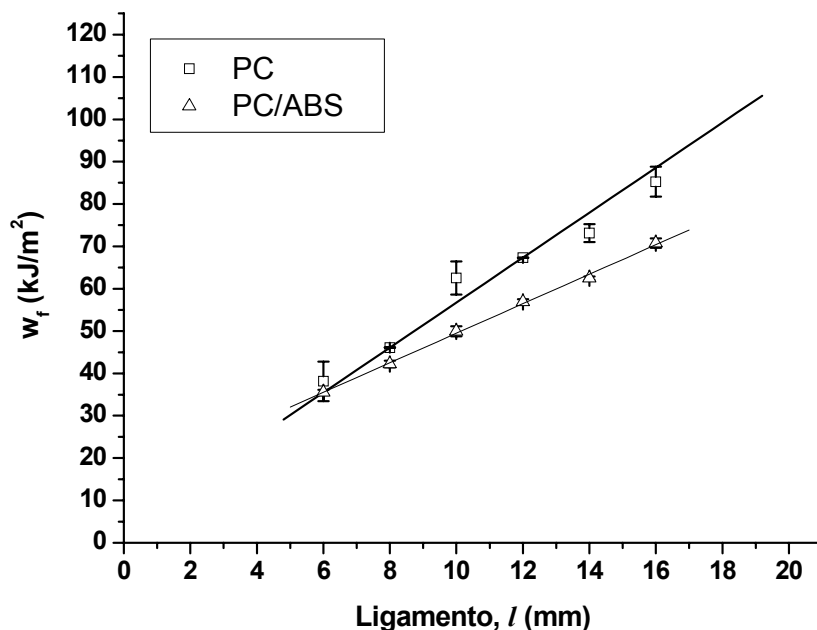


Figura 5.14 – Trabalho Específico de Fratura em função do comprimento de ligamento para a PC e para a blenda PC/ABS. Corpos de prova com espessura de 3,2 mm.

Santana e colaboradores [95] obtiveram valores menores os parâmetros do método EWF em relação aos aqui apresentados, mas esta diferença pode ser explicada pelo fato de utilizarem o método no estado de deformação plana, como os próprios pesquisadores citam.

Tabela 5.7 - Parâmetros de fratura do método EWF obtidos para PC e PC/ABS.

| Material | Parâmetros de EWF | | |
|-----------------|--|--|----------|
| | w_e (kJ/m²) | βw_p (MJ/m³) | R |
| PC | 11,53 | 4,59 | 0,98703 |
| PC/ABS | 14,64 | 3,48 | 0,99912 |

5.3 Estudo da influência da espessura dos corpos de prova sobre os parâmetros do método EWF

Um dos principais fatores que influenciam os valores dos parâmetros de EWF em relação às espessuras de corpos de prova, é a mudança microestrutural do polímero devido ao processamento, sobretudo em polímeros semicristalinos. Variando-se a espessura ocorre variação na taxa de cisalhamento do material levando a uma variação no grau de orientação molecular da camada superficial [96] e também com alterações na cristalinidade gerada sob tensão durante o preenchimento do molde. Portanto, as propriedades de fratura variam em função da orientação molecular da camada superficial e do grau de cristalinidade [53].

Osswald e Menges [96] explicam que a orientação molecular em termoplásticos moldados por injeção é induzida pela deformação do polímero fundido durante o processamento. As cadeias moleculares flexíveis são estiradas e por causa de seus emaranhamentos não conseguem relaxar de forma rápida suficiente antes que a peça resfrie e solidifique-se. O principal mecanismo que leva ao alto grau de orientação da camada superficial em peças moldadas por injeção como os corpos de prova utilizados neste trabalho é o efeito de fluxo de “*fountain*”. Este efeito é causado pela condição do polímero fundido não deslizar sobre a parede do molde que se encontra a baixa temperatura durante o preenchimento. O fundido forçado contra as paredes do molde solidifica-se com alta orientação molecular.

A orientação molecular desta camada superficial possibilita o aumento da tenacidade à fratura, como também observado por Luna e colaboradores [67]. A orientação molecular tem o mesmo efeito do reforço de fibras orientadas na direção de injeção.

Outro fator importante está relacionado ao estado de tensão que se altera em função da espessura do corpo de prova. Como citado por Inberg e Gaymans [77], em materiais como o PC a mudança do estado de tensão plana para estado de deformação plana significa uma mudança de comportamento deformacional dúctil para frágil, inviabilizando a aplicação do método EWF. Para matérias tenacificados com borracha, esta variação de espessura, e

conseqüentemente, variação do estado de tensão, pode favorecer o mecanismo de cavitação de partículas, fundamental para a absorção de energia deformacional.

5.3.1 PA6 e PA6/ABS/MMA-MA

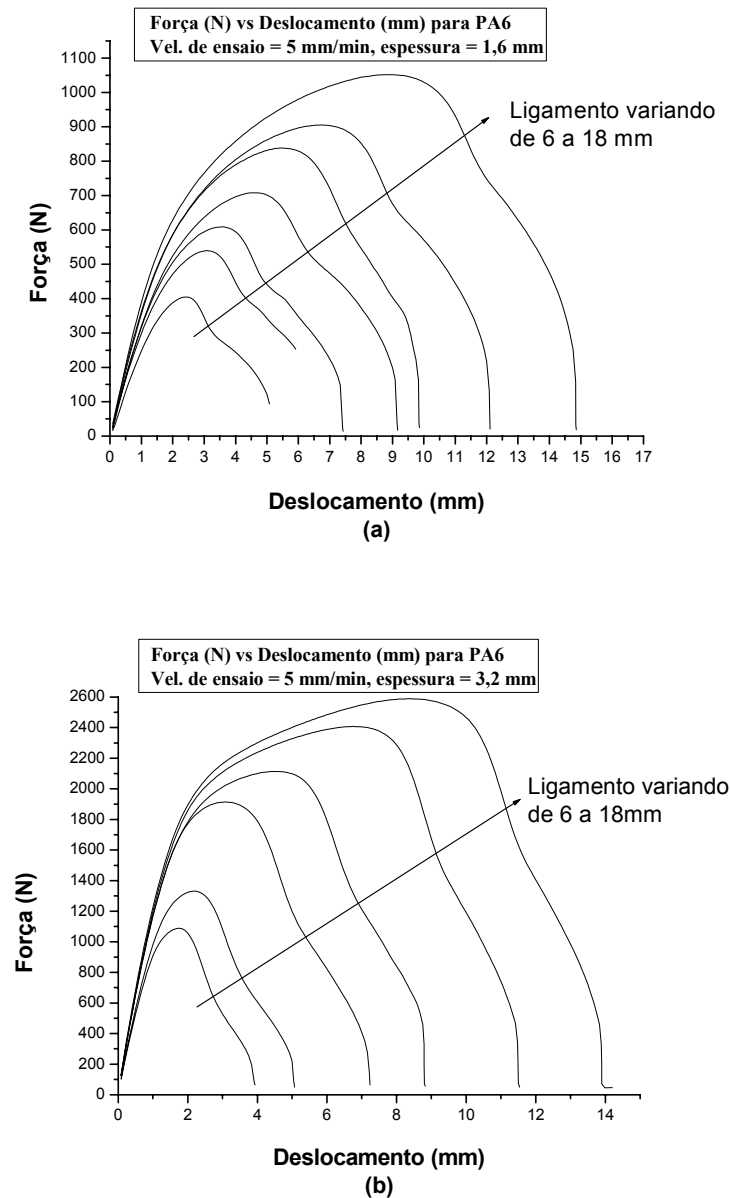


Figura 5.15 - Curvas de Força (N) versus Deslocamento (mm) obtidas de ensaios de tração uniaxial à velocidade de 5 mm/min, para o PA6. Corpos de prova com espessura de (a) 1,6 mm e (b) 3,2mm.

A aplicação do método EWF também é garantida pela ótima linearidade das curvas apresentada na Figura 5.17 e confirmada pelo coeficientes de correlação linear apresentados na Tabela 5.8.

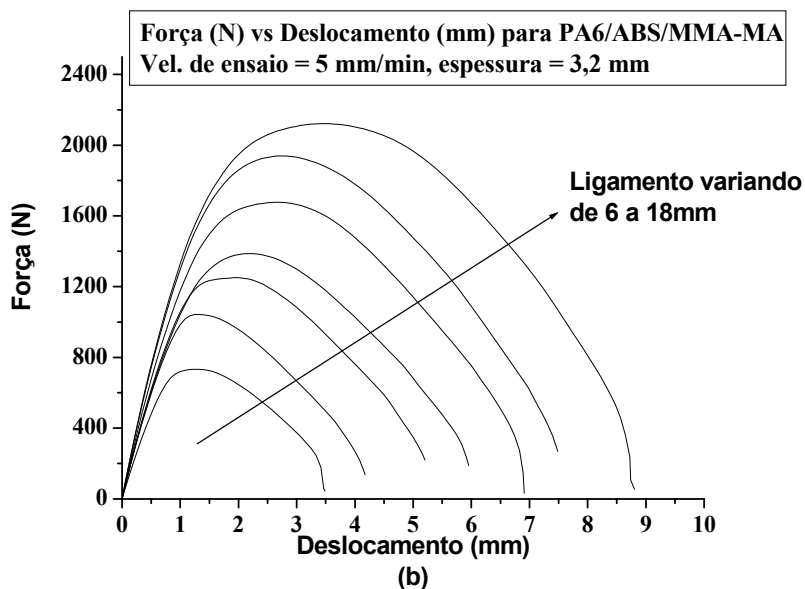
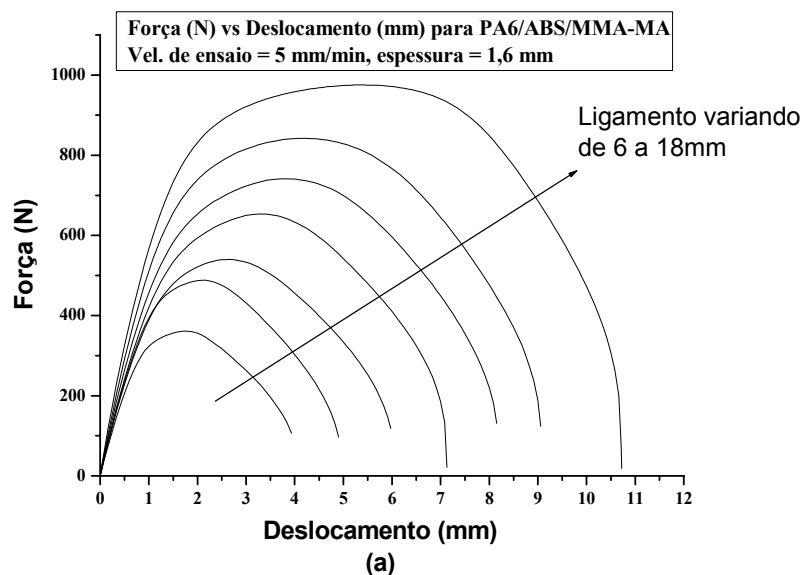


Figura 5.16 - Curvas de Força (N) versus Deslocamento (mm) obtidas de ensaios de tração uniaxial à velocidade de 5 mm/min, para o PA6/ABS/MMA-MA. Corpos de prova com espessura de (a) 1,6 mm e (b) 3,2mm.

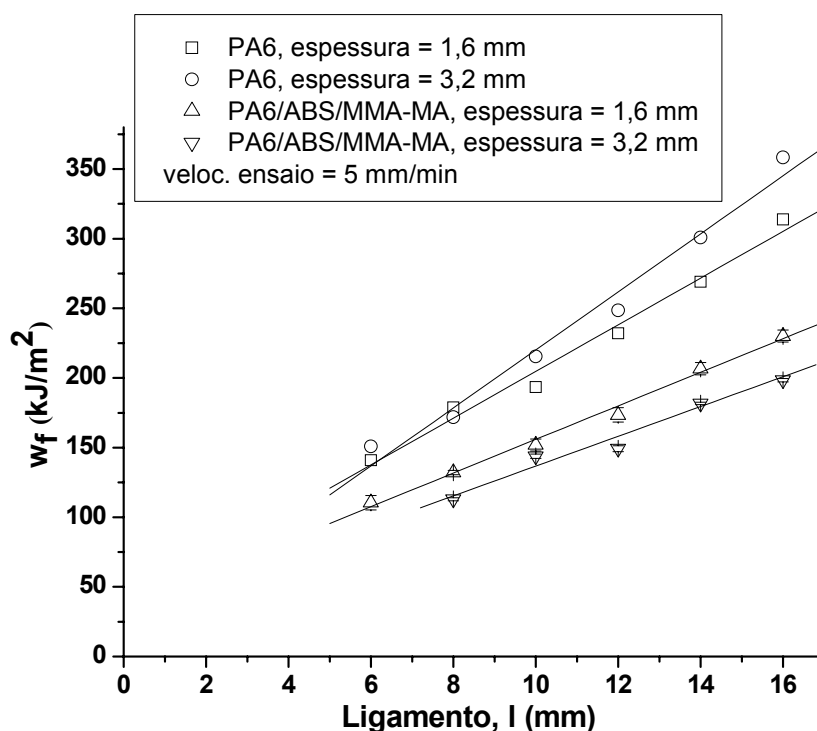


Figura 5.17 – Trabalho Específico de Fratura em função do comprimento de ligamento para a PA6 e para a blenda PA6/ABS/MMA-MA. Corpos de prova com espessura de 1,6 e 3,2 mm.

Os valores de w_e diminuem com o aumento da espessura tanto para a PA6 pura como para a blenda PA/ABS/MMA-MA. O maior valor de w_e para espessura de 1,6 mm é devido a soma da contribuição do estado de tensão (estado de tensão plana) e das propriedades microestruturais (orientação molecular da camada superficial e cristalinidade) geradas durante a moldagem por injeção dos corpos de prova.

Os valores de βw_p apresentaram um aumento com o aumento da espessura para a PA6 pura comprovando que o W_p é uma propriedade proporcional ao volume da área ao redor da FPZ [39]. No caso da blenda PA6/ABS/MMA-MA ocorre uma leve queda no valor de βw_p quando se aumenta a espessura, podendo-se concluir que a blenda, praticamente não sofre influência nesta faixa de espessura.

Tabela 5.8 - Parâmetros de fratura do método EWF obtidos para PA6 e para a blenda PA6/ABS/MMA-MA em ensaio de tração uniaxial à velocidade de 5mm/min para corpos de prova com espessuras de 1,6 e 3,2 mm.

| <i>Material</i> | <i>Espessura do corpo de prova (mm)</i> | Parâmetros de EWF | | |
|-----------------|---|----------------------------|----------------------------------|----------|
| | | w_e (kJ/m ²) | βw_p (MJ/m ³) | <i>R</i> |
| PA6 | 1,6 | 36,94 | 16,77 | 0,99208 |
| PA6 | 3,2 | 11,82 | 20,83 | 0,98993 |
| PA6/ABS/MMA-MA | 1,6 | 35,28 | 12,06 | 0,99773 |
| PA6/ABS/MMA-MA | 3,2 | 29,90 | 10,68 | 0,99209 |

5.3.2 PC e PC/ABS

As curvas de Força versus Deslocamento para o PC e para a blenda PC/ABS apresentaram ótima similaridade em função do comprimento de ligamento tanto para a espessura de 1,6 mm (Figura 5.18) como para 3,2 mm (Figura 5.19). O escoamento anterior à propagação da trinca também é claramente observado. Além de cumprir os pré-requisitos, a ótima linearidade (Tabela 5.9) das curvas de w_f versus comprimentos de ligamento (Figura 5.20) confirma a aplicabilidade do método EWF.

Comparando-se as curvas de Força versus Deslocamento para as diferentes espessuras pode-se observar que não há mudança no comportamento deformacional tanto para ao PC quanto para a blenda PC/ABS.

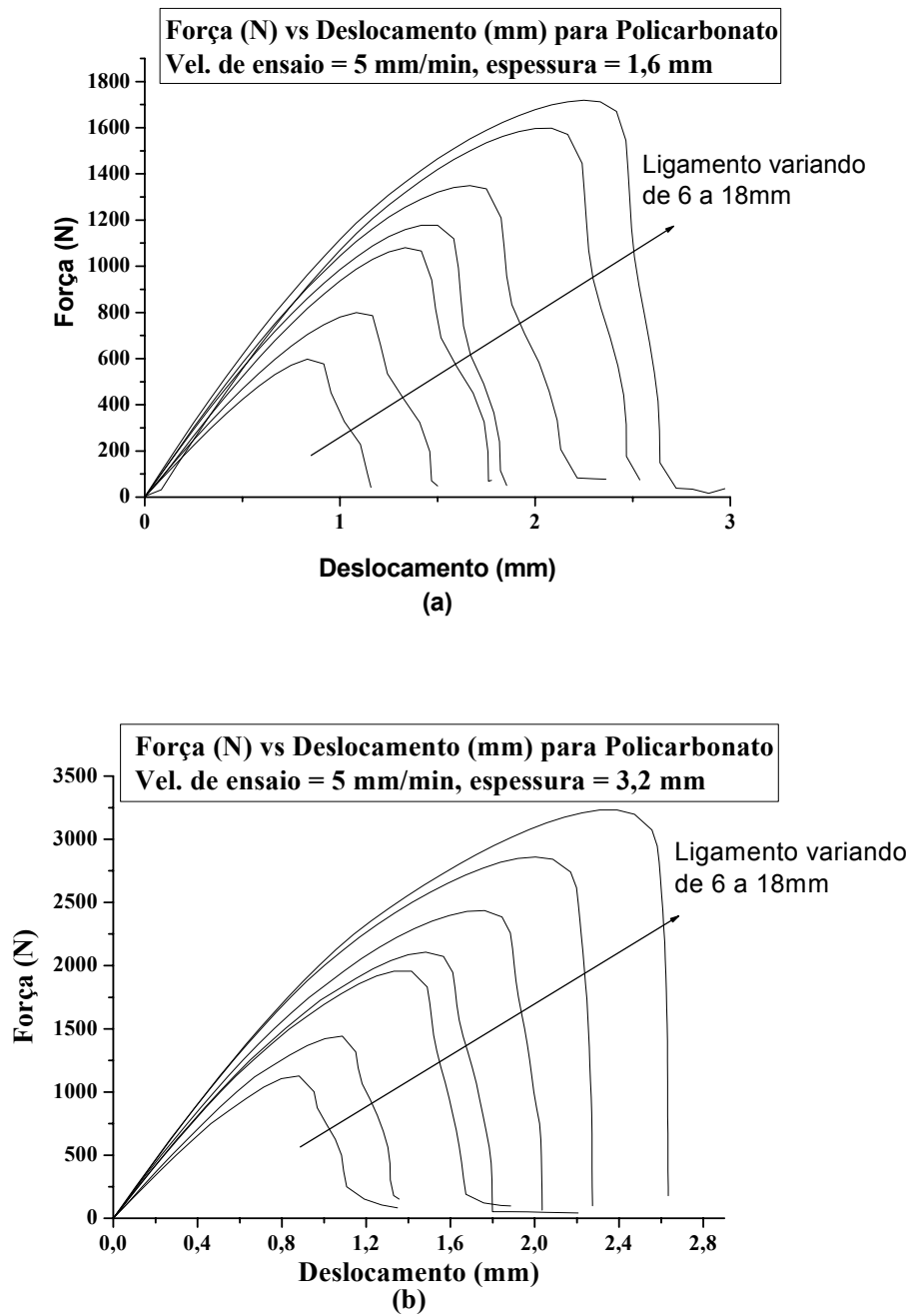


Figura 5.18 - Curvas de Força (N) versus Deslocamento (mm) obtidas de ensaios de tração uniaxial à velocidade de 5 mm/min, para o PC. Corpos de prova com espessura de (a) 1,6 mm e (b) 3,2mm.

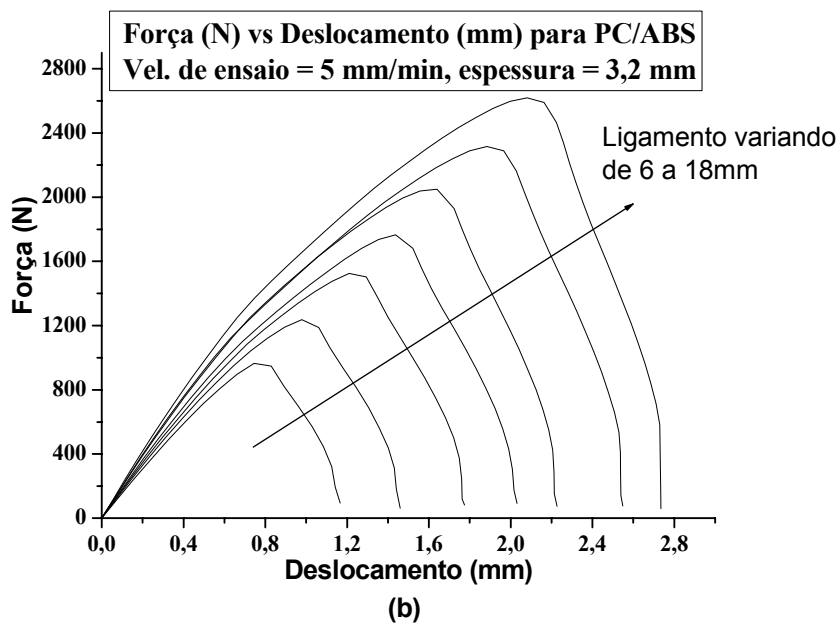
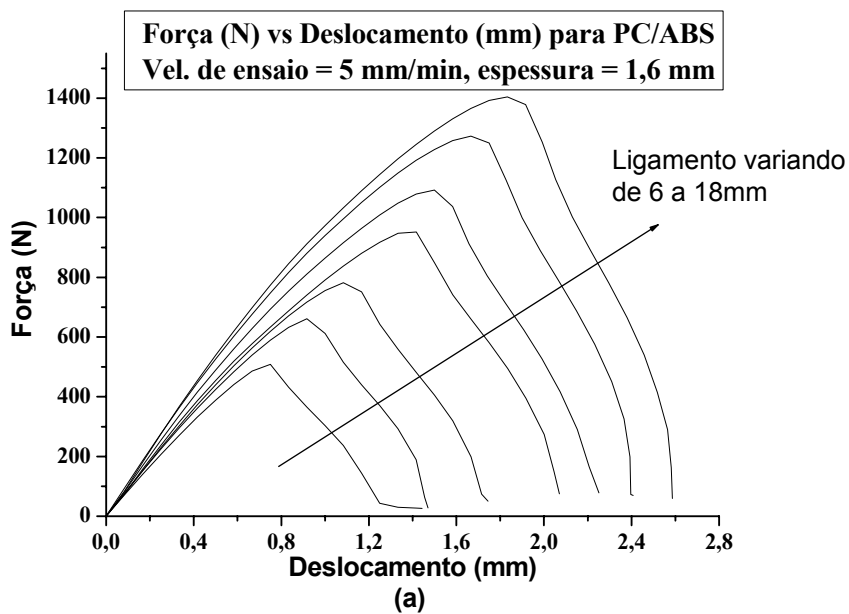


Figura 5.19 - Curvas de Força (N) versus Deslocamento (mm) obtidas de ensaios de tração uniaxial à velocidade de 5 mm/min, para o PC/ABS. Corpos de prova com espessura de (a) 1,6 mm e (b) 3,2mm.

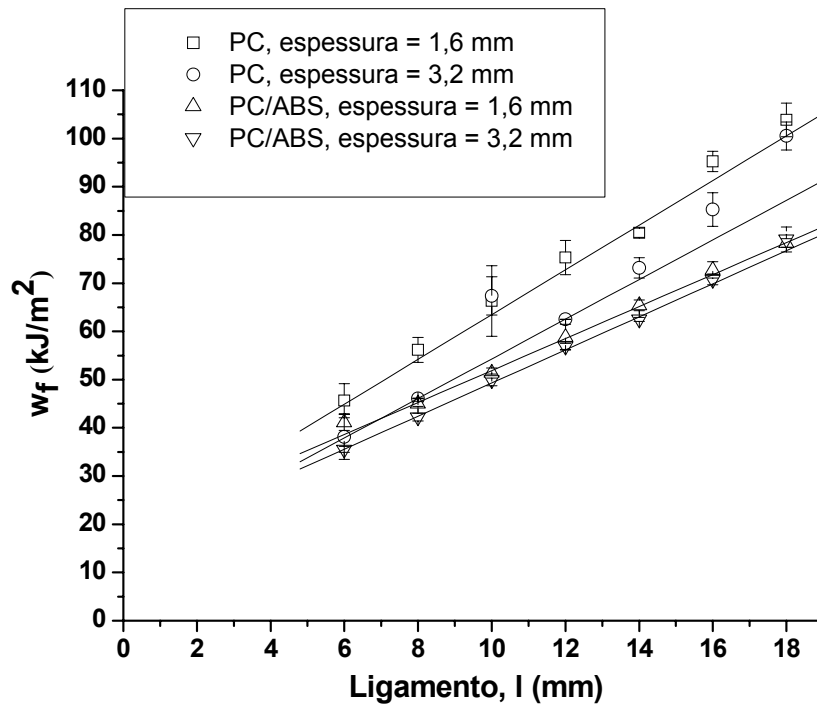


Figura 5.20 – Trabalho Específico de Fratura em função do comprimento de ligamento para a PC e para a blenda PC/ABS. Corpos de prova com espessura de 1,6 e 3,2 mm.

Tabela 5.9 - Parâmetros de fratura do método EWF obtidos para PC e para a blenda PC/ABS em ensaio de tração uniaxial à velocidade de 5mm/min para corpos de prova com espessuras de 1,6 e 3,2 mm.

| <i>Material</i> | <i>Espessura do corpo de prova (mm)</i> | Parâmetros de EWF | | |
|-----------------|---|----------------------------|----------------------------------|----------|
| | | w_e (kJ/m ²) | βw_p (MJ/m ³) | <i>R</i> |
| PC | 1,6 | 17,09 | 4,64 | 0,98491 |
| PC | 3,2 | 13,22 | 4,11 | 0,99990 |
| PC/ABS | 1,6 | 18,73 | 3,32 | 0,99878 |
| PC/ABS | 3,2 | 14,98 | 3,43 | 0,99872 |

Não se deve generalizar o comportamento de fratura avaliado pelo método EWF para materiais amorfos ou semicristalinos em relação à

espessura do corpo de prova, pois na literatura, alguns pesquisadores, mostram tendências diferentes em relação aos resultados aqui apresentados. Karger-Kocsis e colaboradores [47] estudaram a influência da espessura do corpo de prova em copoliéster amorfo e os resultados mostraram que w_e não varia em função da espessura na faixa de 0,54 a 6,05 mm enquanto que βw_p aumenta com o aumento da espessura. Maspoch e colaboradores [66] em estudos com PVC não plastificado mostraram que nem o w_e e nem βw_p variam com a espessura em condições de ensaio quase-estático.

Desta forma, pode-se concluir que a dependência da espessura é uma característica individual de cada material.

5.4 Estudo da influência da taxa de deformação sobre os parâmetros do método EWF

5.4.1 PA6 e PA6/ABS/MMA-MA

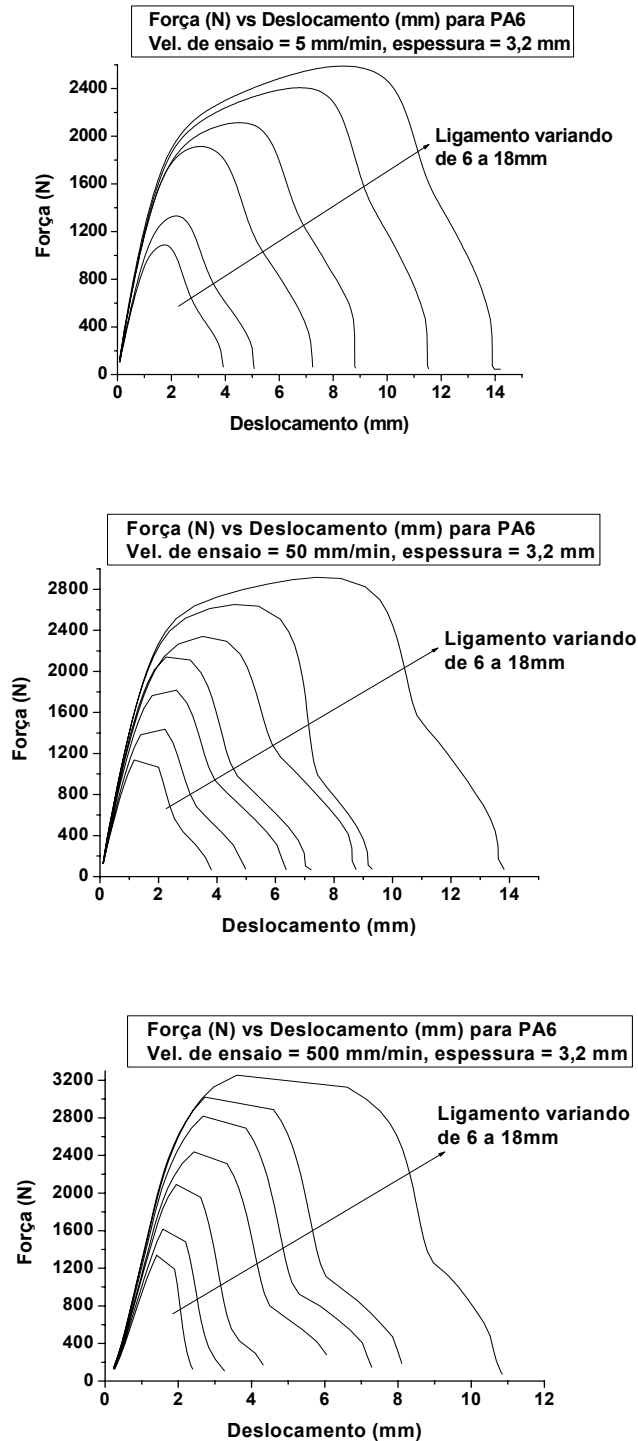


Figura 5.21 - Curvas Força vs Deslocamento para o PA6, velocidade de ensaio de (a) 5 mm/min, (b) 50 mm/min e (c) 500 mm/min

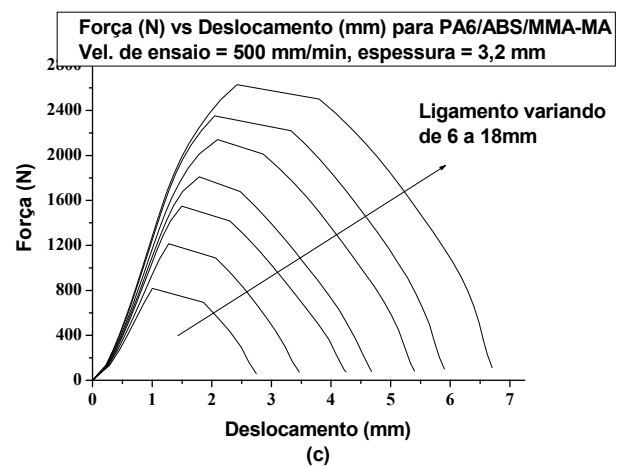
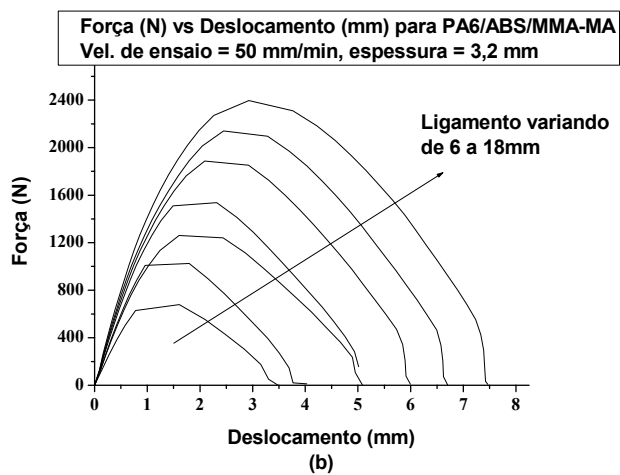
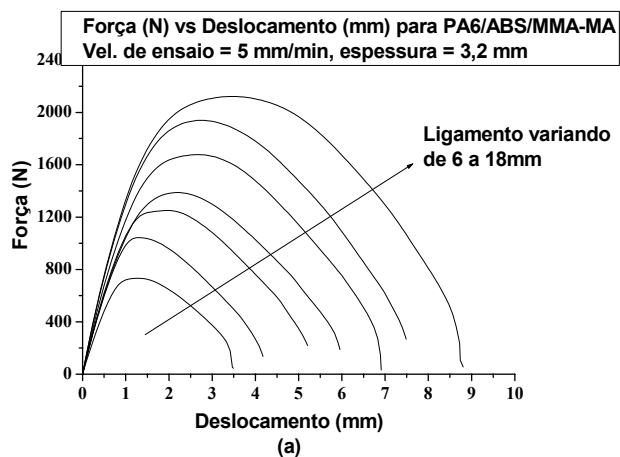


Figura 5.22 - Curvas Força vs Deslocamento para o PA6/ABS/MMA-MA, velocidade de ensaio de (a) 5 mm/min, (b) 50 mm/min e (c) 500 mm/min.

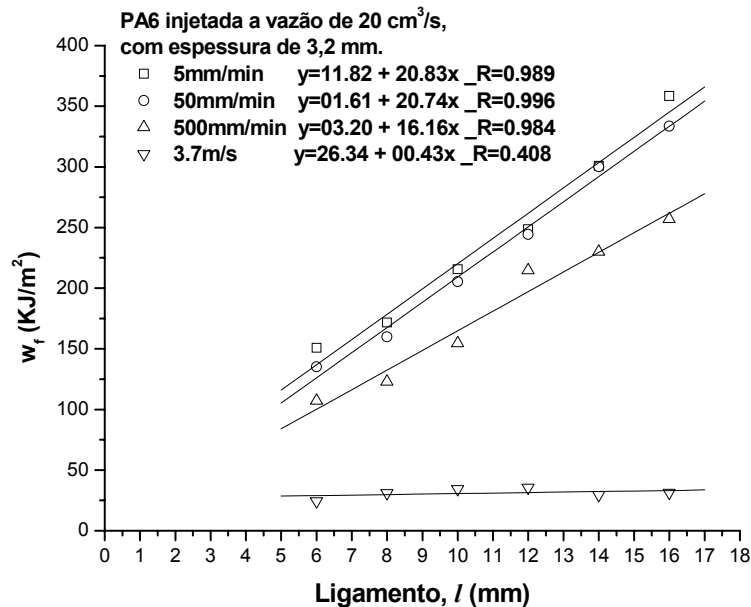


Figura 5.23 – Trabalho Específico de Fratura em função do comprimento de ligamento para a blenda PA6 em diferentes velocidades de ensaio. A velocidade de 3,7 m/s corresponde ao ensaio de impacto sob tração.

As curvas de Força versus Deslocamento apresentaram ótima similaridade em função do comprimento de ligamento para cada velocidade de ensaio utilizada com visível escoamento anterior à propagação de trinca, atendendo ao pré-requisitos para a aplicação do método EWF (Figura 5.21 e Figura 5.22). Mas quando comparado o perfil das curvas em função da velocidade de ensaio é possível verificar a mudança no comportamento deformacional tanto para a PA6 quanto para a blenda PA6/ABS/MMA-MA.

A aplicabilidade do método EWF foi verificada também pela ótima linearidade das curvas w_f versus comprimento de ligamento (Figura 5.23) confirmado pelos valores dos coeficientes de correlação linear da Tabela 5.10.

Ching e colaboradores [79] 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.

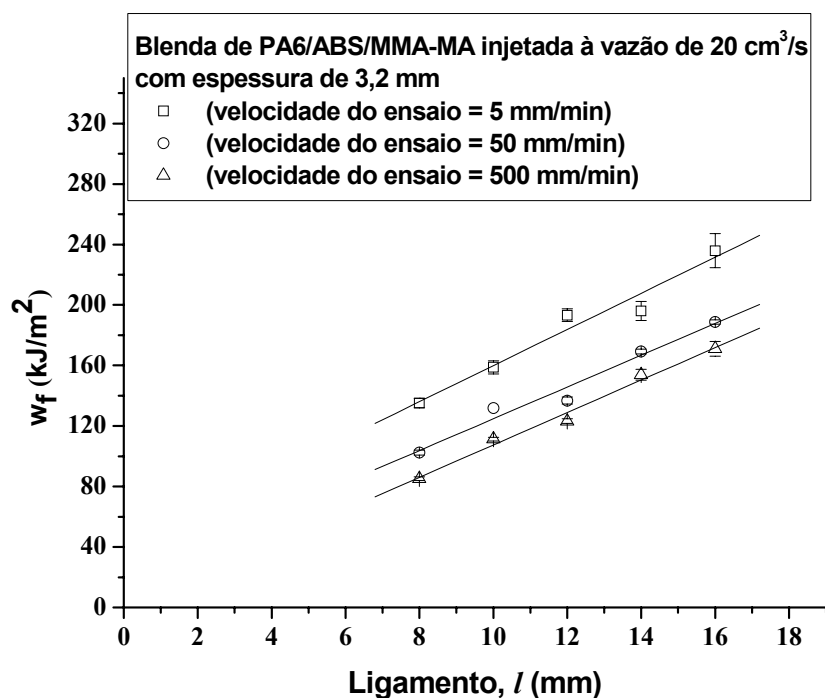


Figura 5.24 – Trabalho Específico de Fratura em função do comprimento de ligamento para a blenda PA6/ABS/MMA-MA em diferentes velocidades de ensaio.

Tabela 5.10 - Parâmetros de fratura do método EWF obtidos para diferentes taxas de deformação e diferentes espessuras de corpos de prova para a PA6 e para a blenda PA6/ABS/MMA-MA.

| Material | Velocidade de Ensaio (mm/min) | Parâmetros de EWF | | |
|--------------------|-------------------------------|----------------------------|----------------------------------|---------|
| | | w_e (kJ/m ²) | βw_p (MJ/m ³) | R |
| PA6 | 5 | 11,82 | 20,83 | 0,989 |
| | 50 | 1,61 | 20,74 | 0,996 |
| | 500 | 3,20 | 16,16 | 0,984 |
| Impacto sob tração | 3,7 m/s | 26,34 | 0,43 | 0,408 |
| PA6/ABS/MMA-MA | 5 | 40,53 | 11,94 | 0,97902 |
| | 50 | 19,77 | 10,50 | 0,98437 |
| | 500 | 0,24 | 10,72 | 0,99351 |

Portanto, a queda nos valores de w_e com o aumento da velocidade de ensaio podem estar ocorrendo devido à aproximação da região de transição de estado de tensão plana-deformação plana tanto para a PA6 quanto para a blenda PA6/ABS/MMA-MA. Mas a PA6 para a velocidade de 500 mm/min apresenta um aumento no valor de w_e e este valor aumenta acentuadamente para o ensaio dinâmico de impacto sob tração (3,7 m/s). Chen e colaboradores [62] também observaram este comportamento em copoliéster amorfo e atribuíram tal comportamento às altas taxas deformacionais que afetam os parâmetros do método EWF através da competição de dois mecanismos, a fragilização pela taxa de deformação (viscoelasticidade) e o aquecimento adiabático. Observaram também a presença de cristalização induzida por deformação a altas taxas deformacionais (500 e 1000 mm/min) que estariam contribuindo para o aumento de w_e .

Estes mecanismos podem explicar a alta tenacidade à fratura encontrada para o ensaio dinâmico de impacto sob tração. Santana e colaboradores [95] também citam o mecanismo de aquecimento adiabático como fator para o aumento da tenacidade a altas taxas deformacionais. O aquecimento adiabático proporciona uma diminuição na tensão de escoamento local aumenta a quantidade de energia necessária para a propagação da trinca.

O βw_p não sofreu influência da taxa deformacional para os ensaios quase-estáticos, mas para o ensaio dinâmico seu valor mostrou um comportamento de material frágil.

5.4.2 PC e PC/ABS

As curvas de Força versus Deslocamento para o PC apresentaram ótima similaridade em função do comprimento de ligamento para as velocidades de ensaio de 5 e 50 mm/min, com visível escoamento anterior a propagação da trinca. Para a velocidade 500 mm/min não foi possível verificar a similaridade do comportamento deformacional, provavelmente, devido a instabilidades na extremidade da trinca causadas pela mudança de estado de tensão devido a alta taxa deformacional [79].

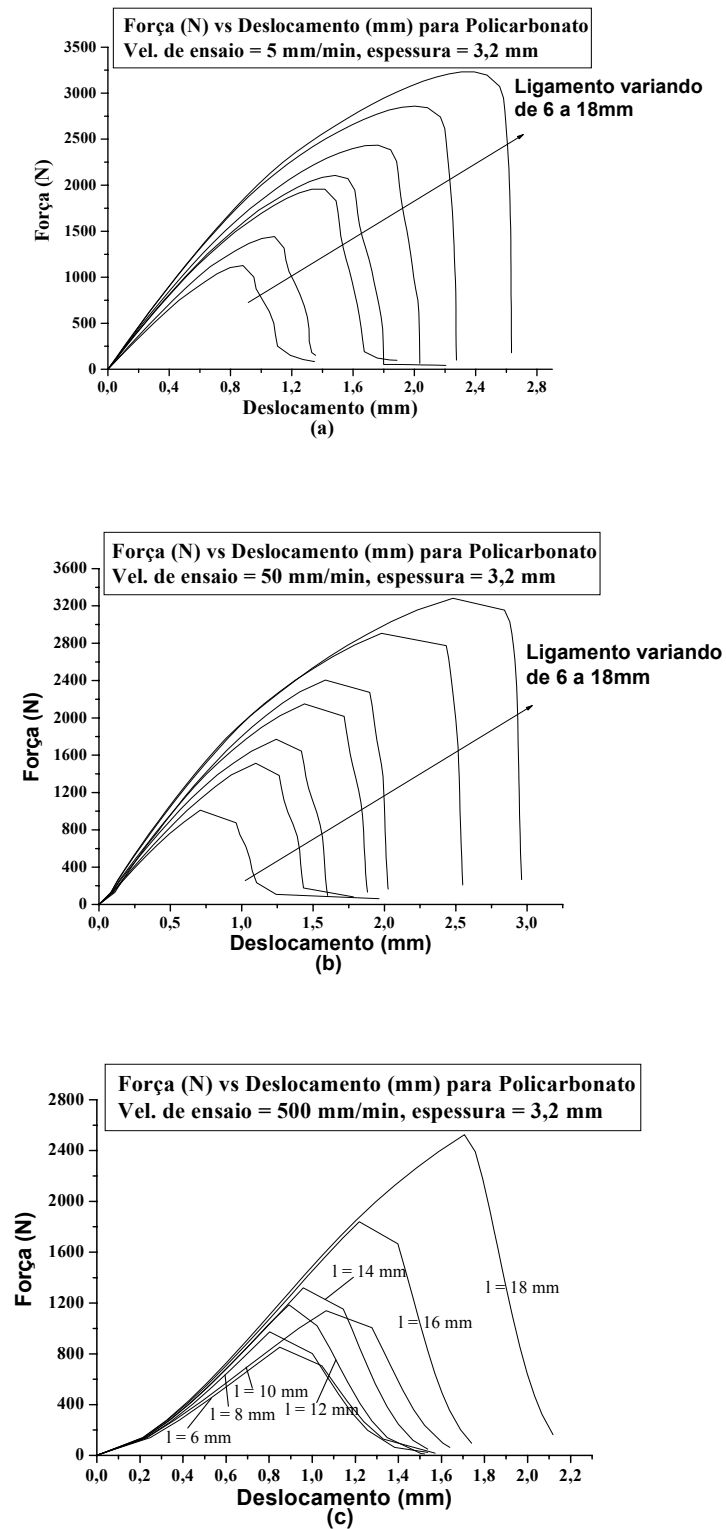


Figura 5.25 - Curvas Força vs Deslocamento para o PC, velocidade de ensaio de tração uniaxial de (a) 5 mm/min, (b) 50 mm/min e (c) 500 mm/min.

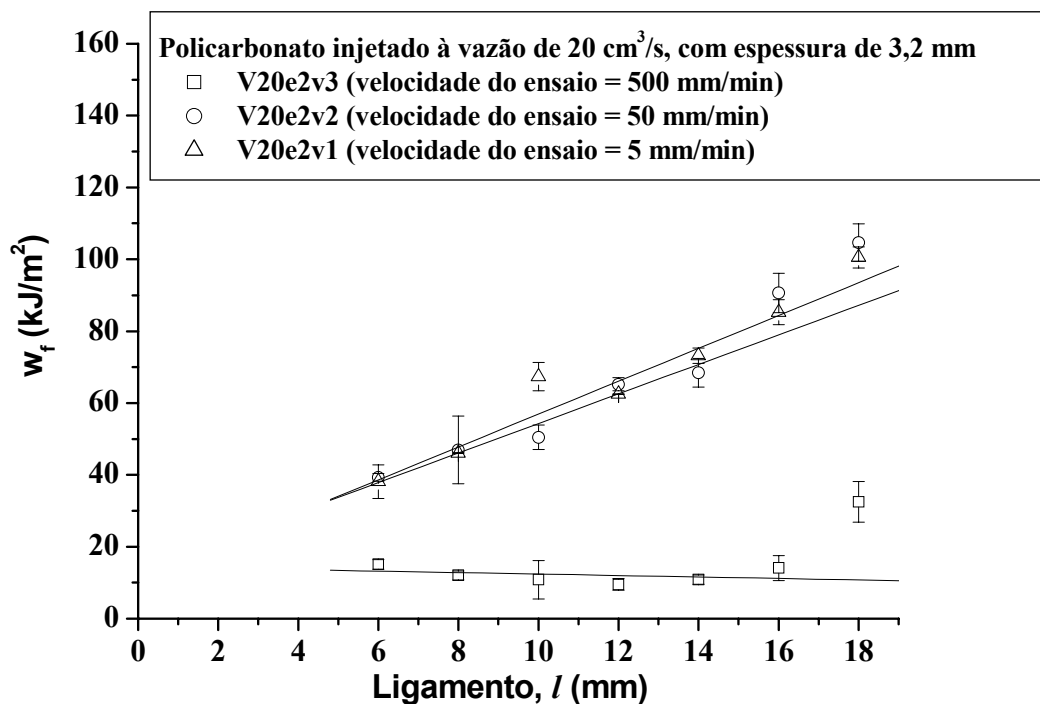


Figura 5.26 – Trabalho Específico de Fratura em função do comprimento de ligamento para o Policarbonato injetado a uma vazão de 20 cm³/s, espessura de 3,2 mm e três diferentes velocidades de ensaio.

O gráfico da Figura 5.26 confirma a aplicabilidade do método EWF para as velocidades de 5 e 50 mm/min e a inaplicabilidade em relação à velocidade de 500 mm/min. Os parâmetros obtidos nestas condições são fisicamente incorretos, ou seja, valor de βw_p negativo. Para se obter valor dos parâmetros de EWF nesta taxa deformacional é necessário à utilização de corpos de prova com espessuras menores para garantir a condição de estado de tensão plana.

Os valores w_e apresentam uma pequena queda quando se aumenta a velocidade de ensaio de 5 para 50 mm/min para o PC e para a blenda PC/ABS devido provavelmente à fragilização por alta taxa deformacional (viscoelasticidade) [62].

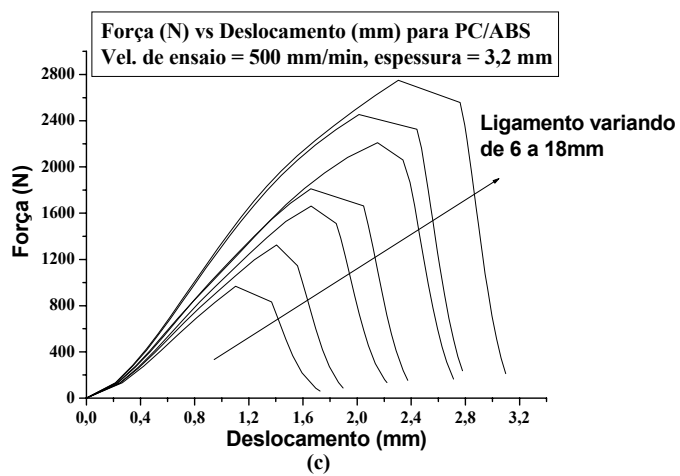
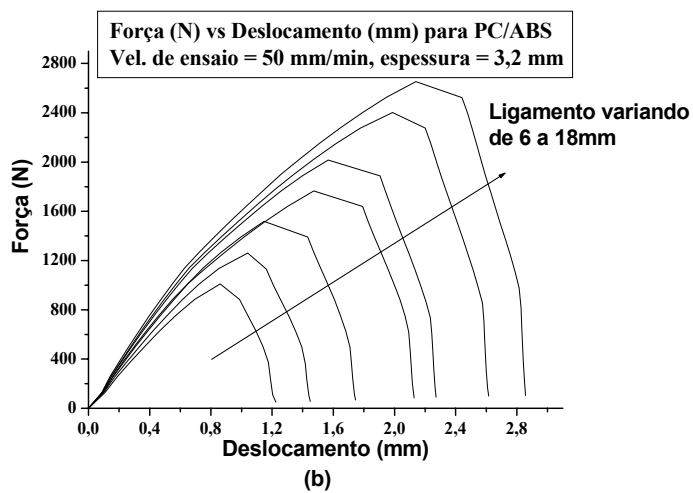
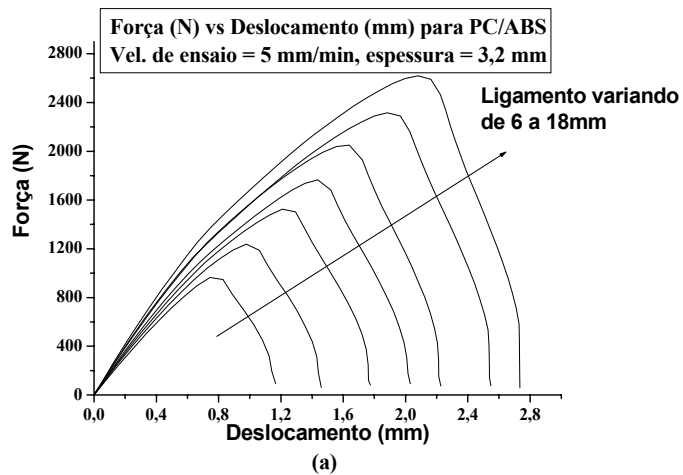


Figura 5.27 - Curvas Força vs Deslocamento para o PC/ABS, velocidade de ensaio de (a) 5 mm/min, (b) 50 mm/min e (c) 500 mm/min.

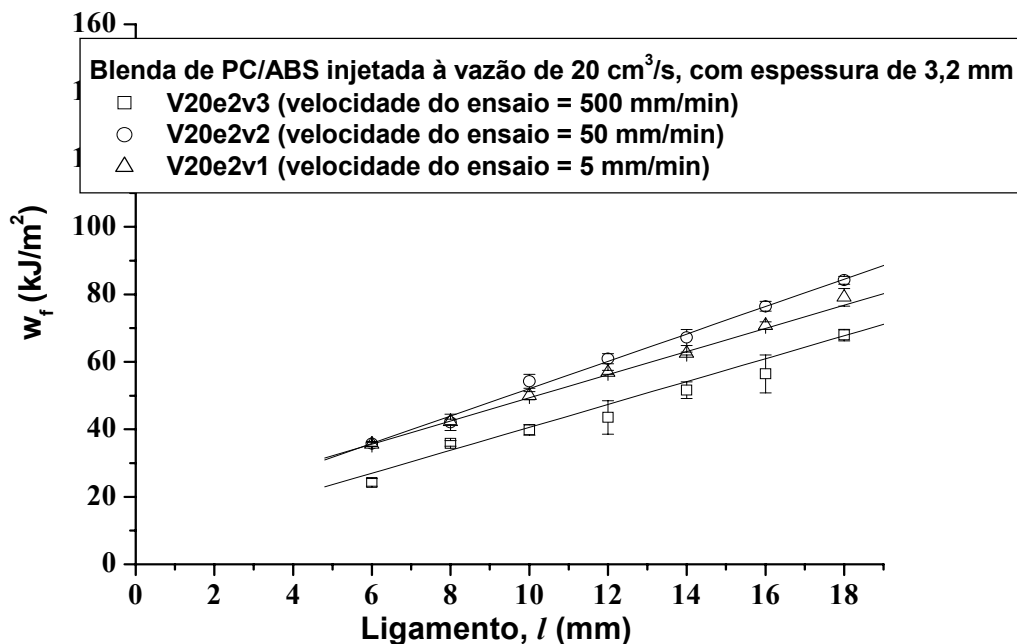


Figura 5.28 – Trabalho Específico de Fratura em função do comprimento de ligamento para a Blenda PC/ABS injetada a uma vazão de 20 cm³/s, espessura de 3,2 mm e três diferentes velocidades de ensaio.

A presença do ABS permitiu que a blenda PC/ABS mantivesse um comportamento deformacional similar em função do comprimento de ligamento à velocidade de 500 mm/min o que pode ser confirmado tanto pela curva da Figura 5.27 como pelo coeficiente linear da Tabela 5.11, mas o valor de w_e apresentou uma queda considerável em relação as menores velocidades de ensaio, devido a fragilização por alta taxa deformacional e, provavelmente, uma aproximação do estado de tensão da região de transição de estado de tensão plana-deformação plana forçada pela alta taxa deformacional.

O βw_p , praticamente não variou com o aumento da velocidade de ensaio.

Tabela 5.11- Parâmetros de fratura do método EWF obtidos para diferentes velocidades de ensaio para o PC e para a blenda PC/ABS

| <i>Material</i> | <i>Veloc. de Ensaio</i> (mm/min) | Parâmetros de EWF | | |
|-----------------|-------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|----------|
| | | w_e (kJ/m ²) | βw_p (MJ/m ³) | R |
| PC | 5 | 13,22 | 4,11 | 0,9999 |
| | 50 | 11,15 | 4,57 | 0,9814 |
| | 500 | 14,46 | -0,20 | -0,23123 |
| PC/ABS | 5 | 14,98 | 3,43 | 0,99872 |
| | 50 | 11,47 | 4,05 | 0,99933 |
| | 500 | 6,64 | 3,39 | 0,98509 |

5.5 Estudo da influência das condições de moldagem por injeção sobre os parâmetros do método EWF

A presença da camada superficial orientada em corpos de prova moldados por injeção aumenta a tenacidade à fratura, como já mostrado no item 5.3. Portanto condições de injeção que favoreçam a formação da camada superficial orientada melhoram a tenacidade à fratura dos corpos de prova. Para os materiais semicristalinos tem-se também a influência da cristalinidade que pode melhorar a tenacidade, como mostra os estudos feitos por Karger-Kocsis e Bárány [53] com polipropilenos sindiotáticos de várias porcentagens de cristalinidades.

5.5.1 Velocidade de injeção

5.5.1.1 PA6 e PA6/ABS/MMA-MA

As curvas de Força versus Deslocamento (Figura 5.29 e Figura 5.30) apresentaram ótima similaridade em função do comprimento de ligamento para ambas as velocidades de injeção tanto para a PA6 quanto para a blenda

PA6/ABS/MMA-MA e escoamento anterior à propagação da trinca cumprindo os pré-requisitos para a aplicação do método EWF.

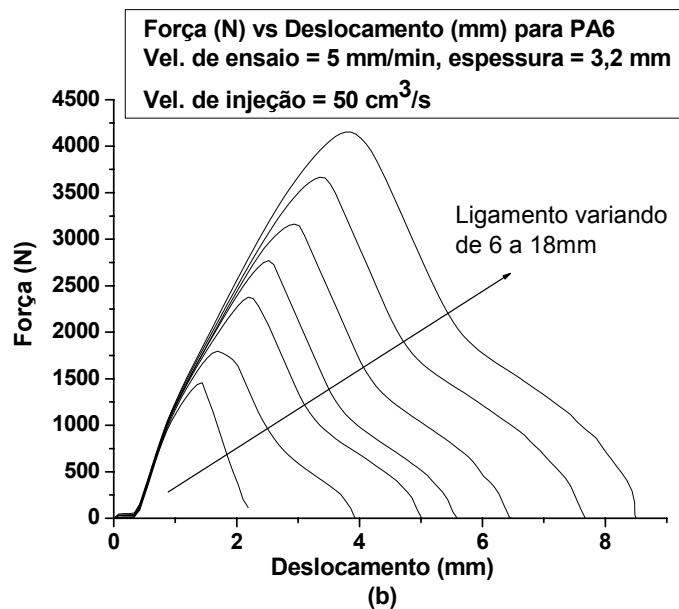
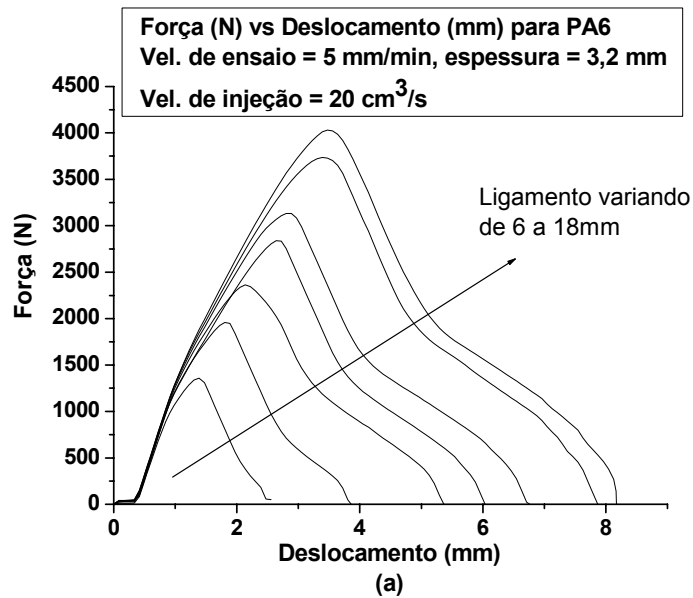


Figura 5.29 - Curvas Força vs Deslocamento para a blenda PA6, corpos de prova injetados a uma vazão de (a) 20 cm³/s e (b) 50 cm³/s, espessura de 3,2 mm e velocidade de ensaio de 5 mm/min.

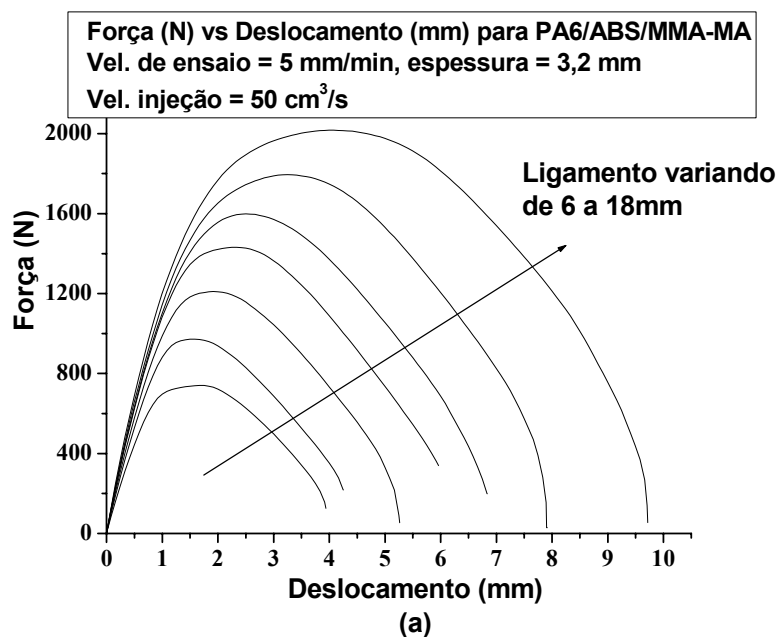
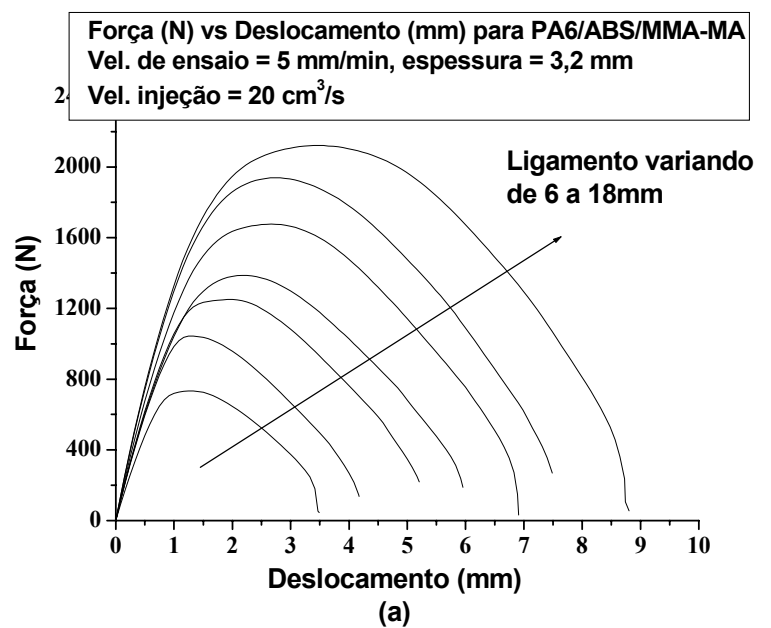


Figura 5.30 - Curvas Força vs Deslocamento para a blenda PA6/ABS/MMA-MA, corpos de prova em vários comprimentos de ligamento (l), injetados a uma vazão de (a) 20 cm³/s e (b) 50 cm³/s, espessura de 3,2 mm e velocidade de ensaio de 5 mm/min.

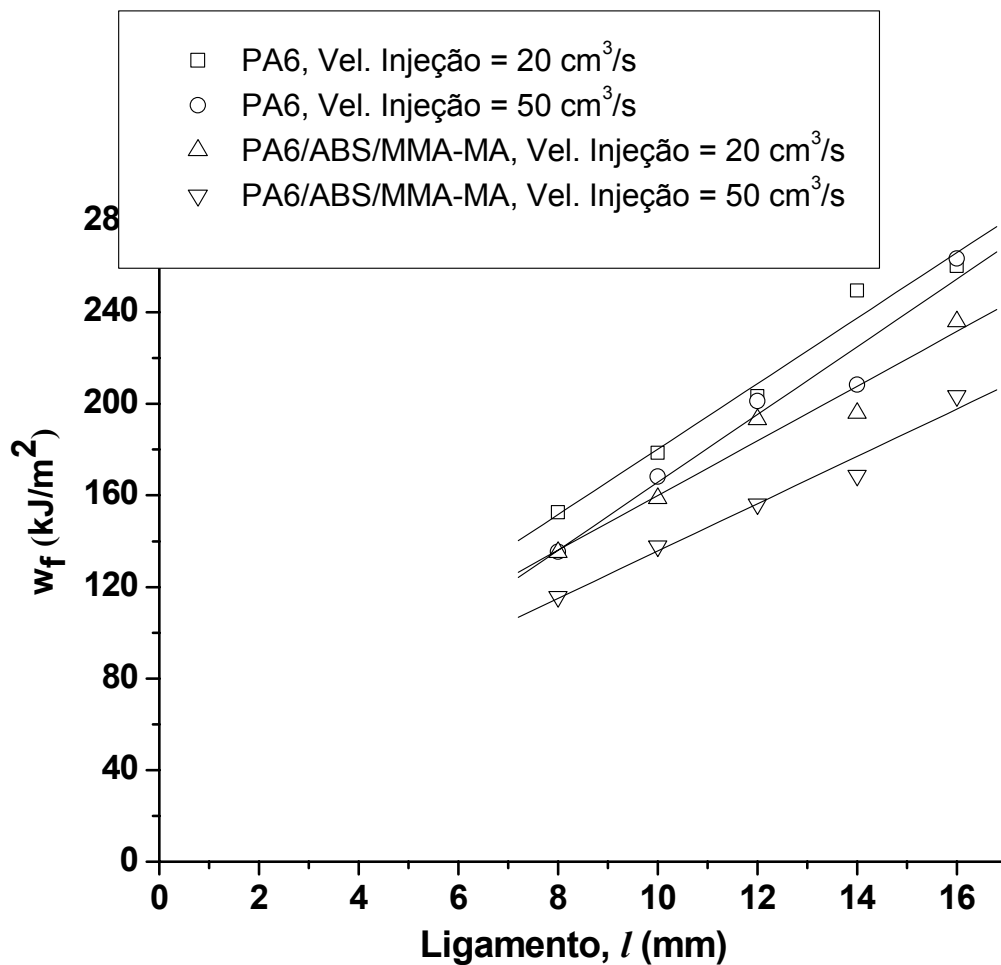


Figura 5.31 – Trabalho Específico de Fratura em função do comprimento de ligamento para o PA6 e para a Blenda PA6/ABS/MMA-MA injetada a vazões de 20 e 50 cm³/s.

A similaridade das curvas de Força versus Deslocamento também foi verificada em função da velocidade de injeção mostrando que não houve mudança de comportamento deformacional em função desta variável da moldagem dos corpos de prova.

A aplicabilidade do método EWF também foi verificada pela ótima linearidade das curvas da Figura 5.31 e pelos coeficientes de linearidade da Tabela 5.12.

Comparando-se as curvas Força versus Deslocamento da PA6 (Figura 5.29) com a blenda PA6/ABS/MMA-MA (Figura 5.30) observou-se diferença no comportamento deformacional, o que pode ser confirmado pelos valores de w_e . A tenacificação da PA6 mostrou-se eficaz quando se aumenta a velocidade de injeção, enquanto a PA6 apresenta uma perda maior que 50% na tenacidade à fratura, a blenda PA6/ABS/MMA-MA apresenta uma perda de aproximadamente 20%.

Tabela 5.12 - Parâmetros de fratura do método EWF obtidos para diferentes velocidades de injeção com velocidade de ensaio de 5 mm/min para o PA6 e para blenda PA6/ABS/MMA-MA.

| <i>Material</i> | <i>Velocidade de Injeção (vazão) (cm³/s)</i> | Parâmetros de EWF | | |
|-----------------|---|----------------------------|----------------------------------|----------|
| | | w_e (kJ/m ²) | βw_p (MJ/m ³) | <i>R</i> |
| PA6 | 20 | 37,22 | 14,30 | 0,98713 |
| PA6 | 50 | 17,57 | 14,81 | 0,97821 |
| PA6/ABS/MMA-MA | 20 | 40,53 | 11,94 | 0,97902 |
| PA6/ABS/MMA-MA | 50 | 32,36 | 10,33 | 0,98768 |

Os valores de w_e diminuíram com o aumento da velocidade de injeção. O aumento da temperatura do fundido gerado pela alta taxa de cisalhamento permitiu um tempo maior para que as moléculas orientadas retornassem ao estado original diminuindo a orientação molecular na camada superficial e a cristalização induzida por fluxo. O βw_p não sofreu influência da velocidade de injeção nem para a PA6 nem para a blenda PA6/ABS/MMA-MA.

5.5.1.2 PC e PC/ABS

As curvas de Força versus Deslocamento para o PC (Figura 5.32) e para a blenda PC/ABS (Figura 5.33) apresentaram ótima similaridade em função do comprimento de ligamento e o escoamento anterior à propagação da trinca foi

claramente visível. A velocidade de injeção não afetou o comportamento deformacional nem do PC e nem da blenda PC/ABS.

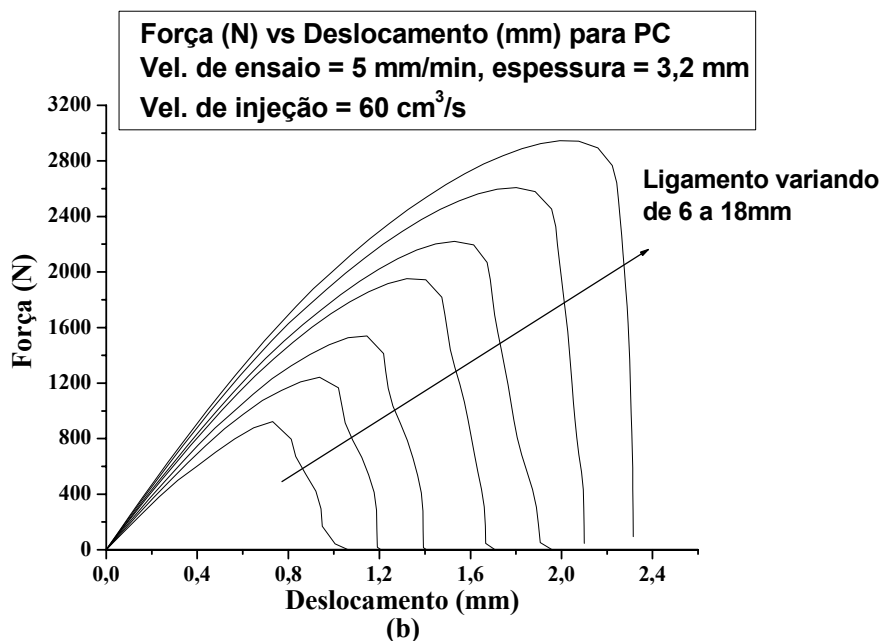
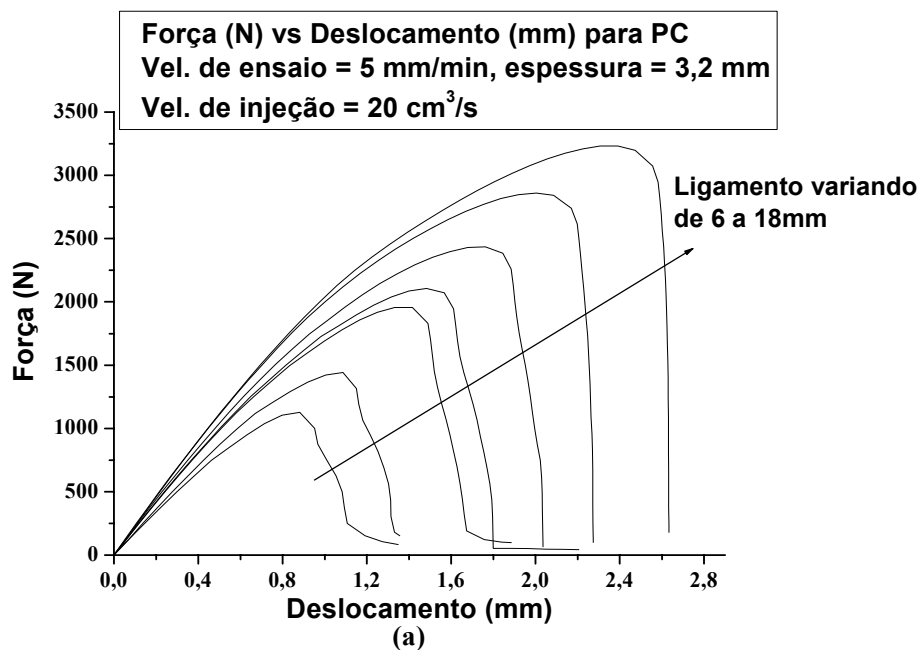


Figura 5.32 - Curvas Força vs Deslocamento para o PC, corpos de prova injetados a vazão de (a) 20 cm³/s e (b) 60 cm³/s, espessura de 3,2 mm e velocidade de ensaio de 5 mm/min.

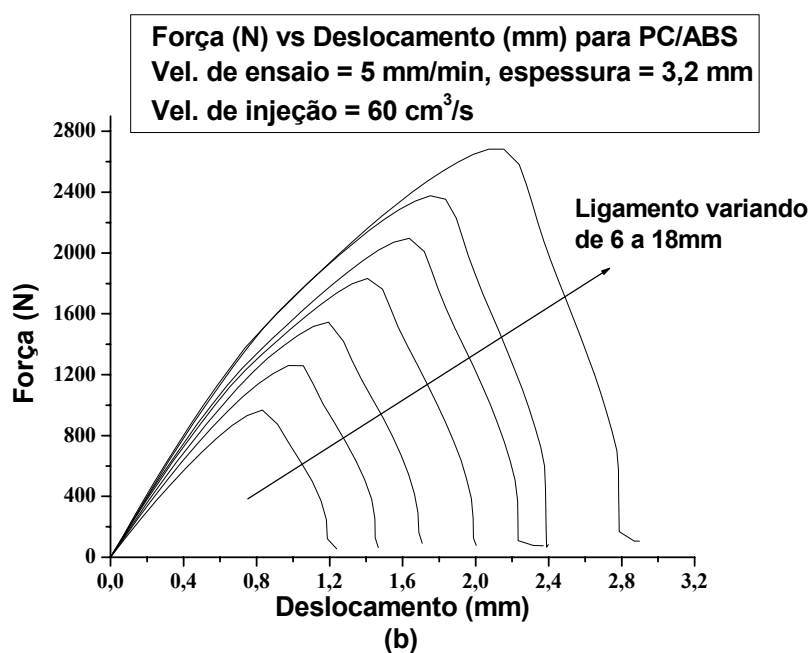
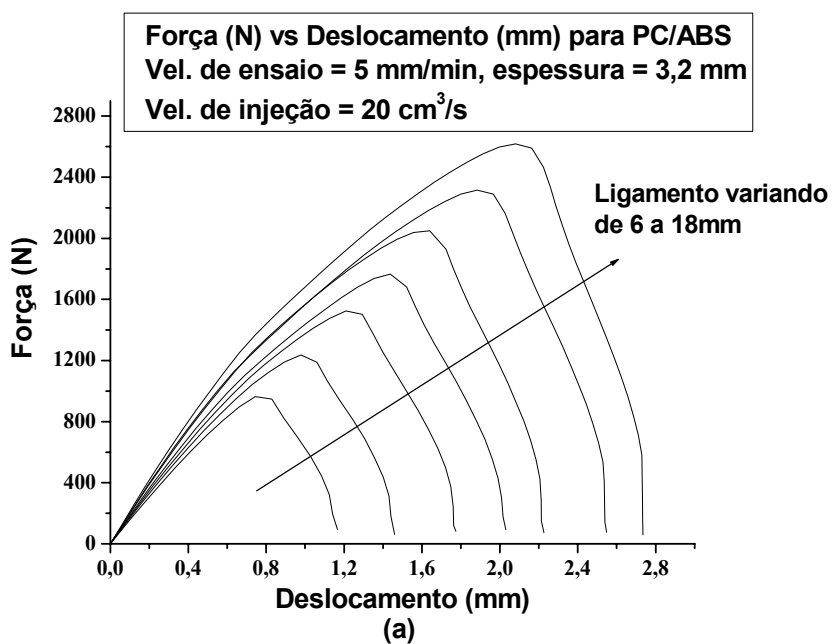


Figura 5.33 - Curvas Força vs Deslocamento para a blenda PC/ABS, corpos de prova injetados a vazão de (a) 20 cm³/s e (b) 60 cm³/s, espessura de 3,2 mm e velocidade de ensaio de 5 mm/min.

A aplicabilidade do método EWF foi confirmada pela alta linearidade das curvas do gráfico da Figura 5.34 e dos coeficientes lineares apresentados na Tabela 5.13.

Comparando-se as curvas de Força versus Deslocamento do PC (Figura 5.32) e da blenda PC/ABS (Figura 5.33) pode-se observar a diferença de comportamento deformacional.

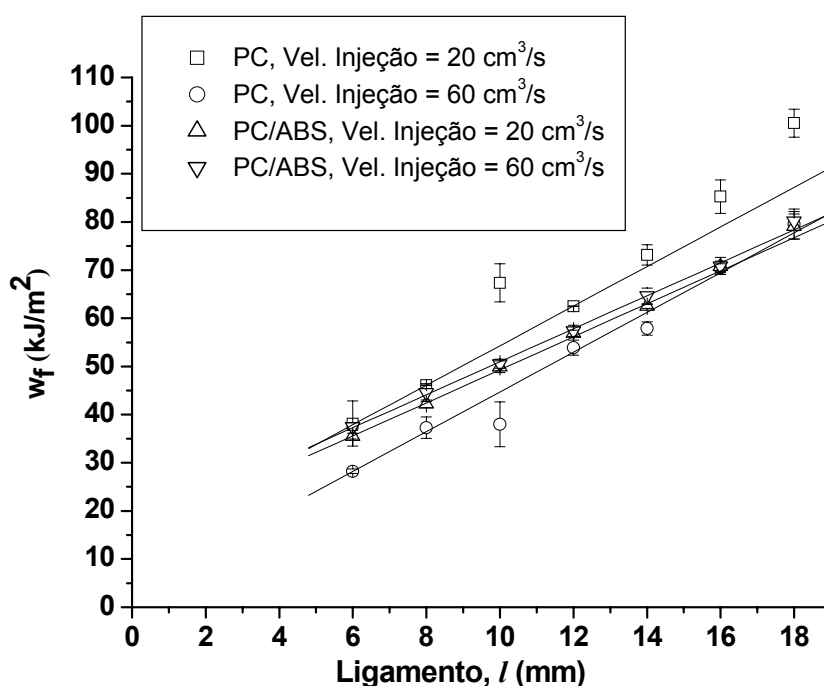


Figura 5.34 – Trabalho Específico de Fratura em função do comprimento de ligamento para o PC e para a Blenda PC/ABS injetada a vazões de 20 e 60 cm^3/s .

Os resultados dos valores de w_e confirmam a observação da diferença no comportamento deformacional entre o PC e a blenda PC/ABS. A presença do ABS, além de aumentar a tenacidade à fratura, eliminou a influência da velocidade de injeção. A independência do βw_p em relação à velocidade de injeção foi mantida.

A queda da tenacidade à fratura no PC com o aumento da velocidade de injeção deve-se principalmente ao alto nível de tensões residuais causado pela alta taxa de cisalhamento, característica de materiais amorfos [96].

Tabela 5.13 - Parâmetros de fratura do método EWF obtidos para diferentes velocidades de injeção com velocidade de ensaio de 5 mm/min para o PC e para blenda PC/ABS.

| <i>Material</i> | <i>Velocidade de Injeção (vazão)</i> <i>(cm³/s)</i> | Parâmetros de EWF | | |
|-----------------|---|---|--|----------|
| | | <i>w_e</i> <i>(kJ/m²)</i> | <i>βw_p</i> <i>(MJ/m³)</i> | <i>R</i> |
| PC | 20 | 13,22 | 4,11 | 0,99990 |
| PC | 60 | 3,39 | 4,13 | 0,99764 |
| PC/ABS | 20 | 14,98 | 3,43 | 0,99872 |
| PC/ABS | 60 | 16,72 | 3,42 | 0,99907 |

5.5.2 Temperatura do molde

5.5.2.1 PA6 e PA6/ABS/MMA-MA

O aumento da temperatura do molde não afeta o comportamento deformacional para o PA6 e para a blenda PA6/ABS/MMA-MA como pode ser observado pela similaridade das curvas da Figura 5.35 e da Figura 5.36.

O aumento da temperatura do molde permitiu que parte das moléculas da camada superficial orientada relaxasse para seu estado original, reduzindo o valor de w_e tanto da PA6 quanto da blenda PA6/ABS/MMA-MA. A cristalinidade induzida por fluxo durante a injeção também deve ter reduzido, sendo outro fator para a queda da tenacidade à fratura [96].

Os valores de βw_p também mostraram independência em relação à variação de temperatura do molde.

O aumento da temperatura do molde apresenta tem o mesmo efeito do aumento da velocidade de injeção sobre os parâmetros do método EWF para a PA6 e para a blenda PA6/ABS/MMA-MA.

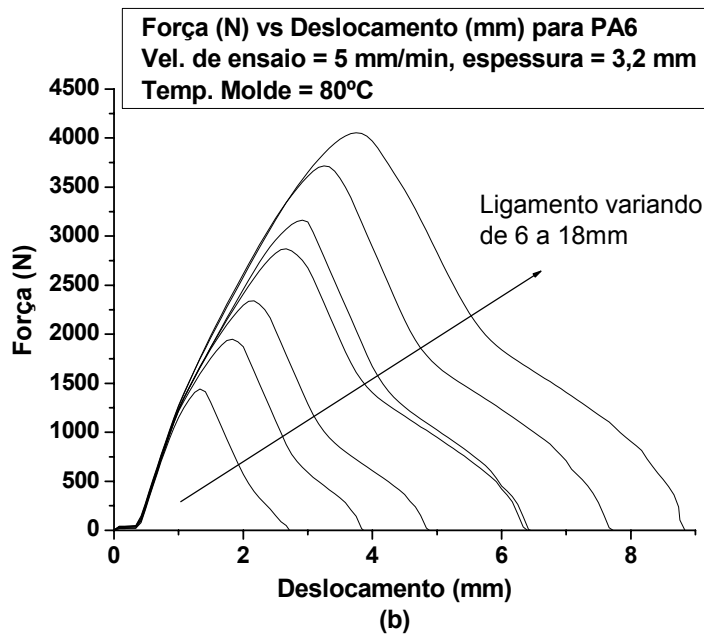
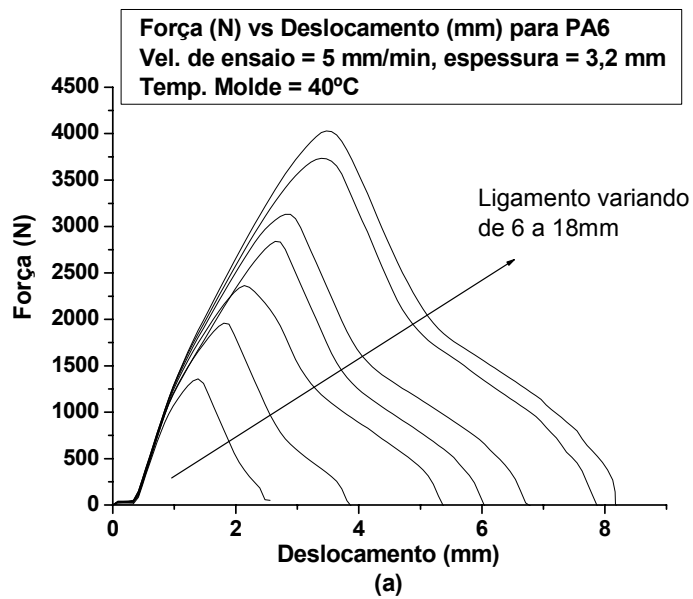


Figura 5.35 - Curvas Força vs Deslocamento para a blenda PA6, corpos de prova injetados com temperatura do molde de (a) 40°C e (b) 80°C, espessura de 3,2 mm e velocidade de ensaio de 5 mm/min.

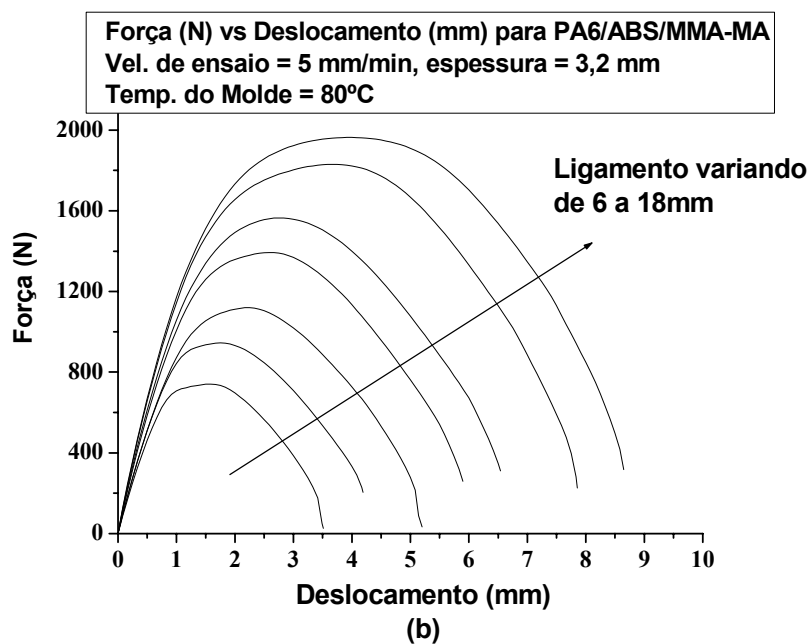
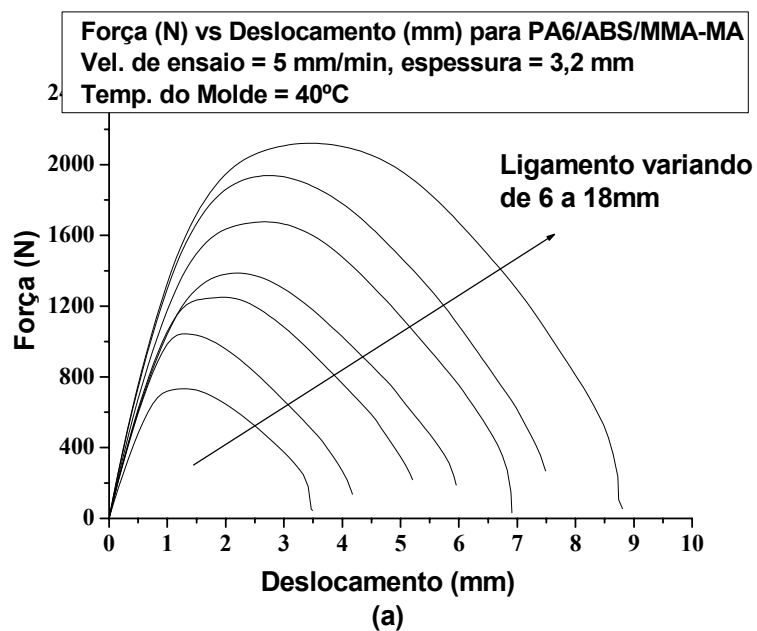


Figura 5.36 - Curvas Força vs Deslocamento para a blenda PA6/ABS/MMA-MA, corpos de prova injetados com temperatura do molde de (a) 40°C e (b) 80°C, espessura de 3,2 mm e velocidade de ensaio de 5 mm/min.

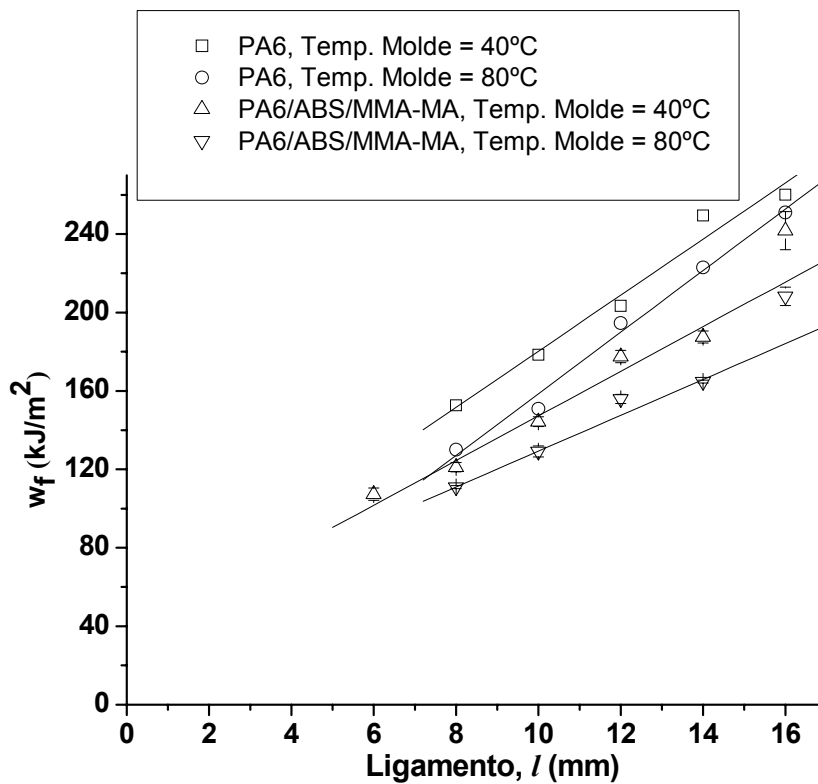


Figura 5.37 – Trabalho Específico de Fratura em função do comprimento de ligamento para o PA6 e para a Blenda PA6/ABS/MMA-MA, com espessura de 3,2 mm, velocidade de ensaio de 5 mm/min e temperaturas do molde de 40 e 80°C.

Não foi verificada a influência da temperatura do molde para o PC e sua blenda PC/ABS porque pequenas variações da temperatura do molde para materiais amorfos geram grandes dificuldades quanto à extração dos corpos de prova da cavidade do molde. Temperaturas menores do que a temperatura utilizada neste trabalho (70°C) gera alta contração no corpo de prova e em temperaturas maiores os corpos de prova aderem a superfície do molde dificultando a extração.

Tabela 5.14 - Parâmetros de fratura do método EWF obtidos para diferentes temperaturas de molde e diferentes espessuras de corpos de prova com velocidade de ensaio de 5 mm/min para a blenda PA6/ABS/MMA-MA.

| <i>Material</i> | <i>Temperatura do molde (°C)</i> | Parâmetros de EWF | | |
|-----------------|----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|----------|
| | | w_e (kJ/m ²) | βw_p (MJ/m ³) | <i>R</i> |
| PA6 | 40 | 34,81 | 12,05 | 0,99632 |
| PA6 | 80 | 21,07 | 12,93 | 0,97814 |
| PA6/ABS/MMA-MA | 40 | 40,53 | 11,94 | 0,97902 |
| PA6/ABS/MMA-MA | 80 | 15,66 | 11,51 | 0,97863 |

6 CONCLUSÕES

Através da análise dos resultados pode-se concluir que:

A camada superficial orientada, o tipo de entalhe, o tipo de processamento do corpo de prova e a forma de confecção da pré-trinca são fatores importantes que afetam criticamente a aplicabilidade do Método EWF.

O Método EWF foi satisfatoriamente aplicado sempre que os pré-requisitos de escoamento do ligamento anterior à propagação da trinca e similaridade das curvas Força versus Deslocamento foram cumpridos.

O Método EWF mostrou-se capaz de avaliar coerentemente a tenacidade de blendas poliméricas com matriz semicristalina e matriz amorfa, bem como a eficiência do compatibilizante utilizado na blenda PA6/ABS.

A espessura do corpo de prova, velocidade de ensaio, velocidade de injeção e temperatura do molde são fatores que afetam significativamente os valores do trabalho essencial de fratura específico, w_e , enquanto que os valores do trabalho não-essencial específico de fratura, βw_p , não são afetados, exceto pelas altas velocidades de ensaio nos polímeros puros.

No ensaio dinâmico de impacto sob tração mostrou-se uma continuação da tendência apresentada para o ensaio quase-estático a 500 mm/min.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Estudo da tenacidade das blendas PA6/ABS/MMA-MA e PC/ABS em condições de estado de deformação plana.

Estudo microrreológico para estudar as correlações da morfologia e dos mecanismos de tenacificação com os parâmetros do método EWF utilizando outras técnicas que permitam quantificar grau de cristalinidade e grau de orientação molecular.

Estudo comparativo dos parâmetros do método EWF em ensaios dinâmicos em flexão em três pontos (Charpy), viga engastada (Izod) e sob tração.

Estudo da influência da temperatura de ensaio sobre os parâmetros do método EWF e verificar possível correlação com a influência da velocidade de ensaio.

Desenvolvimento de um software que forneça os parâmetros do método EWF através da alimentação dos valores de trabalho específico de fratura total e comprimento de ligamento.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PAUL, D. R., BUCKNALL, C. B. **Polymer Blends. Vol. 2: Performance.** John Wiley & Sons, 2000.
2. VU-KHAHN, T. The Impact Fracture of Polymers: Unanswered Questions. **Trends in Polymer Science**, v. 5, p. 356-360, 1997.
3. DONALD, A. M.; KRAMER, E. J., Plastic deformation mechanisms in poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) (ABS). **J. Mater. Sci.** v. 17, p. 1765-1772, 1982.
4. PEARSON, R. A.; YEE, A. F. Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies. 2. Microscopy studies. **J. Mater. Sci.**, v. 21, p. 2475-2488, 1986.
5. SUE, H.-J.; YEE, A. F. Toughening mechanisms in multi-phase alloy of nylon 6,6/polyphenylene oxide. **J. Mater. Sci.**, v. 24, p. 1447-1457, 1989.
6. PARKER, D. S.; SUE, H.-J.; YEE, A. F. Toughening mechanisms in core shell rubber modified polycarbonate. **Polymer**, v. 31, p. 2267-2277, 1990.
7. MAJUMDAR, B.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Deformation mechanisms in nylon 6 / ABS blends. **J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.**, v. 32, p. 2127-2133, 1994.
8. UTRAKI, L. A., **Polymer Alloys and Blends**, Hanser, Munich, 1989, p.10.
9. MARTINATTI, F.; RICCO, T. High-rate fracture toughness of polypropylene-based, hybrid, particulate composites. **J. Mater. Sci.**, v.29, p. 442-448 1994.

10. KARGER-KOCSIS, J. For what kind of polymer is the toughness assessment by the essential work concept straightforward?. **J. Polym. Bull.**, v. 37, p. 119-126, 1996.
11. ARAÚJO, E. M., **Tese de Doutorado**. PPG-CEM/UFSCar (2001).
12. BUCKNALL, C. B. **Toughened Plastics**. 1. ed. London: Applied Science, 1977.
13. CORREA, C.A. Structure-Property Relationships in Rubber Toughened Polystyrene. Cranfield, 1993. **Tese (Doutorado em Engenharia)** – School of Industrial and Manufacturing Science, Cranfield Institute of Technology.
14. BERNAL, C.R., FRONTINI, P.M., SFORZA, M., BIBBÓ, M.A. Microstructure, Deformation, and Fracture Behavior of Comercial ABS Resins. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 58, p. 1-10, 1995.
15. ECHE, A. **Rubber Toughened Plastics**. 1. ed. Washington: C. K. Riew, 1989.
16. LENZ, R.W., **Organic Chemistry of Synthetic High Polymers**. New York: Interscience Publishers, 1967.
17. CORREA, C. A., SOUSA, J.A.; Rubber particle size and cavitation process in hips blends. **Journal of Materials Science**, v. 32, p. 6539-6547, 1997.
18. BUCKNALL, C. B.; CORREA, C.A.; SOARES, V.L.; ZHANG, X.C. Role of rubber particle in rubber toughened polystyrene. **In International Conference on Deformation, Yield and Fracture of Polymers**, v.9., 1994, Cambridge. Proceedings p. 9/1 a 9/3, 1994.

19. LAZZERI, A. E BUCKNALL, C.B. Dilatational bands in rubber-toughened polymers. **Journal of Materials Science**, v. 28, p. 6799-6808, 1993.
20. BUCKNALL, C. B.; KARPODINIS, A.; ZHANG, X.C. A model for particle cavitation in rubber-toughened plastics. **Journal of Materials Science**, v. 29, p. 3377-3383, 1994.
21. BUCKNALL, C. B. & AYRE, D. Effects of rubber particle cavitation on dilatational yielding and fracture in toughened plastics. **In International Conference on Deformation, Yield and Fracture of Polymers**, 10., 1997, Cambridge. Proceedings. p. 78/1-78/4, 1997.
22. MCCRUM, N. G.; BUCKLEY, C. P.; BUCKNALL, C. B. **Principles of Polymer Engineering**. 1. ed., Oxford, Oxford University Press, 1988.
23. VAN DER WAL, A.; GAYMANS, R.J., Polypropylene-rubber blends: 3. The effect of the test speed on the fracture behaviour. **Polymer**, v. 40, p. 6045-6055, 1999.
24. VAN DER WAL, A.; NIJHOF, A.; GAYMANS, R.J., Polypropylene-rubber blends: 2. The effect of the rubber content on the deformation and impact behaviour. **Polymer**, v. 40, p. 6031-6044, 1999.
25. WANG, Z.; ZHOU, Y.; XIA, Y., Effect of strain rate on behaviour of Fe₃Al under tensile impact. **Journal of Materials Science**, v. 32, p. 2387-2390, 1997.
26. BANTHIA, N.; CHOKRI, K.; OHAMA, Y.; MINDESS, S., Fiber-reinforced cement based composites under tensile impact. **Advanced Cement Based Materials**, v. 1, p. 131-141, 1994.

27. KINLOCH, A.J.; YOUNG, R.J., **Fracture Behaviour of Polymers**. 1. ed. New York, Elsevier, 1993.
28. ATKINS, A. G.; MAI, Y.-W. **Elastic and Plastic Fracture**, Chicester, Ellis Horwood, 1985.
29. CRAWFORD, R. J., **Plastics Engineering**, 3a ed, Oxford, Butterworth-Heinemann, 1998.
30. VU-KHANH, T., Determination of the impact fracture parameters in ductile polymers. **Polymer**, v. 29, p. 1979-1984, 1988.
31. CORREA, C.A., YAMAKAWA, R.S., HAGE JR., E. Determinação de temperatura de transição dúctil-frágil de plásticos através de testes de impacto instrumentado. **Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Ano IX, No 1, p. 76-84, 1999.
32. 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.
33. SUMPTER, J. D. G.; TURNER, C. E., **ASTM STP 601**, 3, Philadelphia, PA, 1976.
34. **ASTM E 813-81**. Standard Test Method for J_{1c}, a Measure of Fracture Toughness, Philadelphia, PA, 1981.
35. **ASTM D 6068-96**. Standard Test Method for Determining J-R Curves of Plastics Materials, Philadelphia, PA, 1996.
36. **ASTM E 813-87**. Standard Test Method for J_{1c}, a Measure of Fracture Toughness, Philadelphia, PA, 1987.

37. **ASTM E 813-89**. Standard Test Method for JIc, a Measure of Fracture Toughness, Philadelphia, PA, 1989.
38. **ASTM E 1737**. Standard Test Method for J-Integral Characterization of Fracture Toughness, Philadelphia, PA, 1996.
39. 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.
40. 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.
41. MAI, Y.-W. On the plane-stress essential fracture work in plastic failure of ductile materials. **Int. J. Mech. Sci.**, v. 35, p. 995-1005, 1993.
42. 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.
43. 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.
44. KARGER-KOCSIS, J.; CZIGÁNY, T. On the essential and non-essential work of fracture of biaxial-oriented filled PET film. **Polymer**, v. 37, p. 2433-2438, 1996.

45. 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
46. HASHEMI, S. Fracture toughness evaluation of ductile polymeric films. **J. Mater. Sci.**, v. 32, p. 1563-1573, 1997.
47. KARGER-KOCSIS, J.; CZIGÁNY, T.; MOSKALA, E.J. Thickness dependence of work of fracture parameters of an amorphous copolyester. **Polymer**, v. 38, p. 4587-4593, 1997.
48. **Test Protocol for Essential Work of Fracture** (Version 5), European Structural Integrity Society, 5 October, 1997.
49. MASPOCH, M. L., GÁMEZ-PÉREZ, J., GORDILLO, A., SÁNCHEZ-SOTO, M., VELASCO, J. I. Characterisation of inject EPBC plaques using the essential work of fracture (EWF) method. **Polymer**, v. 43, p. 4177-4183, 2002.
50. YOKOYAMA, Y.; RICCO, T. Toughening of polypropylene by different elastomeric systems. **Polymer**, v. 39, p. 3675-3681, 1998.
51. FASCE, L.; BERNAL, C.; FRONTINI, P.; MAI, Y-W. On the impact essential work of fracture of ductile polymers. **Polim. Eng. Sci.**, v. 41, p. 1-14, 2001.
52. FERRER-BALAS, D., MASPOCH, M. L., MAI, Y-W. Fracture behaviour of polypropylene films at different temperatures: fractography and deformation mechanisms studied by SEM. **Polymer**, v.43, p. 3083-3091, 2002.
53. KARGER-KOCSIS, J., BÁRÁNY, T. Plane-stress fracture behavior of syndiotactic polypropylenes of various crystallinity as assessed by the

- essential work of fracture method. **Polym. Eng. Sci.**, v. 42, p. 1410-1419, 2002.
54. FAYOLE, B., TCHARKHTCHI, A., VERDU, J. Temperature and molecular weight dependence of fracture behavior of polypropylene films. **Polymer Testing**, v. 23, p. 939-947, 2004.
55. GREIN, C., PLUMMER, C.J.G., GERMAIN, Y., KAUSCH, H.H., BEGUELIN, P. Essential work of fracture of polypropylene and polypropylene blends over a wide range of test speeds. **Polym. Eng. Sci.**, v. 43, p. 223-233, 2003.
56. KARGER-KOCSIS, J.; MOSKALA, E.J. Molecular dependence of the essential and non-essential work of fracture of amorphous films of poly(ethylene-2,6-naphthalate)(PEN). **Polymer**, v. 41, p. 6301-6310, 2000.
57. HASHEMI, S. Determination of the fracture toughness of polybutylene terephthalate (PBT) film by the essential work method: Effect of specimen size and geometry. **Polym. Eng. Sci.**, v. 40, p. 798-808, 2000.
58. LAROCCA, N. M., **Tese de Doutorado**. PPG-CEM/UFSCar (2004).
59. MOUZAKIS, D.E.; PAPKE, N.; WU, J.S.; KARGER-KOCSIS J. Fracture toughness assessment of poly(ethylene terephthalate) blends with glycidyl methacrylate modified polyolefin elastomer using essential work of fracture method. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 79, p. 842-852, 2001.
60. WONG, J.S.S., FERRER-BALAS, D., LI, R.K.Y., MAI, Y-W., MASPOCH, M.L., SUE, H.-J. On tearing of ductile polymer films using the essential work of fracture (EWF) method. **Acta Mat.**, v. 51, p. 4929-4938, 2003.
61. LI, Z.M., XIE, B.H., HUANG, R., FANG, M.P., YANG, M. Influences of hot stretch ratio on essential work of fracture of in-situ microfibrillar

- poly(ethylene terephthalate)/polyethylene blends. **Polym. Eng. Sci.**, v. 44, p. 2165-2173, 2004.
62. CHEN, H.B., KARGER-KOCSIS, J., WU, J.S. Effects of molecular structure on the essential work of fracture of amorphous copolyesters at various deformation rates. **Polymer**, v. 45, p. 6375-6382, 2004.
63. KIM, H.S., KARGER-KOCSIS, J. Tearing resistance of some co-polyester sheets. **Acta Materialia**, v. 52, p. 3223-3133, 2004.
64. BARANY, T., KARGER-KOCSIS, J., CZIGANY, T. Effect of hygrothermal aging on the essential work of fracture response of amorphous poly(ethylene terephthalate) sheets. **Polym. Degrad. Stability**, v. 82, p. 271-278, 2003.
65. ARKHIREYEVA, A.; HASHEMI, S. Combined effect of temperature and thickness on work of fracture parameters of unplasticized PVC film. **Polym. Eng. Sci.**, v.42, p. 504-520, 2002.
66. MASPOCH, M.L., GAMEZ-PEREZ, J., KARGER-KOCSIS, J. Effects of thickness, deformation rate and energy partitioning on the work of fracture parameters of uPVC films. **Polym. Bulletin**, v. 50, p. 279-286, 2003.
67. LUNA, P., BERNAL, C., CISILINO, A., FRONTINI, P., COTTERELL, B., MAI, Y.-M. The application of the essential work of fracture methodology to the plane strain fracture of ABS 3-point bend specimens. **Polymer**, v. 44, p. 1145-1150, 2003.
68. HASHEMI, S. Work of fracture of high impact polystyrene (HIPS) film under plane stress conditions **J. Mater. Sci.**, v. 38, p. 3055-3062, 2003.

69. PLUCKNETT, K.P.; NORMAND, V. Plane stress essential work of fracture of “pseudo-ductile” gelatin/maltodextrin biopolymer gel composites. **Polymer**, v. 41, p. 6833-6841, 2000.
70. MUSTO, P., RAGOSTA, G., SCARINZI, G., MASCIA, L. Toughness enhancement of polyimides by in situ generation of silica particles. **Polymer**, v. 45, p. 4265-4274, 2004.
71. ARKHIREYEVA, A., HASHEMI, S. Effect of temperature on work of fracture parameters in poly (ether-ether ketone) (PEEK) film. **Eng. Fract. Mech**, v. 71, p. 789-804, 2004.
72. HASHEMI, S. Temperature and deformation rate dependence of the work of fracture in polycarbonate (PC) film. **J. Mat. Sci.**, v. 35, p. 5851-5856, 2000.
73. KARGER-KOCSIS, J., FERRER-BALAS, D. on the plane-strain essential work of fracture of polymer sheets. **Polymer Bulletin**, v. 46, p. 507-512, 2001.
74. HO, C.H., VU-KHANH, T. Physical aging and time-temperature behavior concerning fracture performance of polycarbonate. **Theoretical Appl. Fract. Mech.**, V. 41, p.103-114, 2004.
75. WILDES, G.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. Fracture characterization of PC/ABS blends: effect of reactive compatibilization, ABS type and rubber concentration. **Polymer**, v. 40, p. 7089-7107, 1999.
76. INBERG, J.P.F., TAKENS, A., GAYMANS, R.J. Strain rate effects in polycarbonate and polycarbonate/ABS blends. **Polymer**, v. 43, p. 2795-2802, 2002.

77. INBERG, J.P.F., GAYMANS, R.J. Polycarbonate and co-continuous polycarbonate/ABS blends: influence of notch radius. **Polymer**, v. 43, p. 4197-4205, 2002.
78. INBERG, J.P.F., GAYMANS, R.J. Polycarbonate and co-continuous polycarbonate/ABS blends: influence of specimen thickness. **Polymer**, v. 43, p. 3767-3777, 2002.
79. CHING, E.C.Y.; POON, W.K.Y.; LI, R.K.Y.; MAI, Y-W. Effect of strain rate on the fracture toughness of some ductile polymers using the essential work of fracture (EWF) approach. **Polim. Eng. Sci.**, v. 40, p. 2558-2568 (2000).
80. SUI, G.; WONG, S-C; YUE, C-Y. Effect of extrusion compounding on the mechanical properties of rubber-toughened polymers containing short glass fibers. **J. Mat. Proc. Tech.**, v. 113, p. 167-171, 2001.
81. TJONG, S. C., XU, S.-A., LI, R. K.-Y., MAI, Y.-W. Short glass fiber-reinforced polyamide 6,6 composites toughened with maleated SEBS. **Comp. Sci. Tech**, v. 62, p. 2017-2027, 2002.
82. PISHARATH, S., WONG, S.C., HU, X. Fracture behavior of nylon hybrid composites. **J. Mat. Sci.**, v. 39, p. 6529-6538, 2004.
83. CHIOU, C-C; CHANG, MAI, F-C; Y-W. Impact Specific essential work of fracture of compatibilized polyamide-6 (PA6)/Poly(phenylene ether) (PPE) blends. **Polym. Eng. Sci.**, vol. 41, p. 1007-1018, 2001.
84. OKADA, O.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. Fracture toughness of nylon 6 blends with maleated ethylene/propylene rubbers. **Polymer**, v. 41, p. 8061-8074, 2000.

85. LAURA, D.M.; KESKKULA, H.; BARLOW, J.W.; PAUL, D.R. Effect of glass fiber and maleated ethylene-propylene content on the impact fracture parameters of nylon 6. **Polymer**, v. 42, p. 6161-6172, 2001.
86. LAURA, D. M., KESKKULA, H., BARLOW, J. W., PAUL, D. R. Effect of glass fiber surface chemistry on the mechanical properties of glass fiber reinforced, rubber-toughened nylon 6. **Polymer**, v. 43, p. 4673-4687, 2002.
87. CHING, E.C.Y., LI, R.K.Y., TJONG, S.C., MAI, Y-W. Essential work of fracture (EWF) analysis for short glass fiber reinforced and rubber toughened nylon 6. **Polym. Eng. Sci.**, v. 43, p. 558-569, 2003.
88. LIEVANA, E., BERNAL, C., FRONTINI, P. Essential work of fracture of rubber-modified polyamide 6 in impact. **Polym. Eng. Sci.**, v. 44, p. 1707-1715, 2004.
89. KUDVA, R.A.; KESKKULA, H. E PAUL, D.R. Fracture behavior of nylon 6/ABS blends compatibilized with an imidized acrylic polymer. **Polymer**, v. 41, p. 335-349, 2000.
90. PRESSLY, T.G.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. Temperature dependence of the fracture behavior of nylon 6/ABS blends. **Polymer**, v. 42, p. 3043-3055, 2001.
91. FISHER, W.F.C., HILLS, D.A. The development of an instrumented impact test machine. **Eng. Fract. Mech.**, v. 16, p. 287-294, 1982.
92. YAMAKAWA, R.S., RAZZINO, C.A., CORREA, C.A, HAGE, E. Influence of nothcing and molding conditions on determination of EWF parameters in polyamide 6. **Polymer Testing**, v. 23, p. 195-202, 2004.

93. PATON, C.A.; HASHEMI, S. Plane-stress essential work of ductile fracture for polycarbonate. **J. Mat. Sci.**, v. 27, p. 2279-2290, 1992.
94. KARGER-KOCSIS, J.; CZIGÁNY, T.; MOSKALA, **Polymer**, v. 39, p. 3939- , 1997.
95. SANTANA, O.O., MASPOCH, M.LL., MARTINEZ, A.B. Plane strain essential work of fracture in SENB geometry at low and high strain rates of PC/ABS blends. **Polym. Bulletin**, v. 39, p. 511-518, 1997.
96. OSSWALD, T.A., MENGES, G. **Materials Science of Polymers for Engineers**. Hanser Publishers. 1995.
97. YAMAKAWA, R.S. **Dissertação de Mestrado**. PPG-CEM/UFSCar, 2000.
98. RIEW, C.K.; KINLOCH, A.J. **Toughened Plastics II – Novel Approaches in Science and Engineering**. Washington, American Chemical Society, 1996.