

Tenacidade à Fratura de Blendas PA 6/ABS Avaliada através do Método EWF (Trabalho Essencial de Fratura) – Parte A: Avaliação do Efeito do Compatibilizante

Carlos A. Correa

Laboratório de Blendas e Compósitos Termoplásticos, USF

Roberto S. Yamakawa, Carlos A. Razzino, Elias Hage Junior

Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar

Resumo: A poliamida 6 (PA6) é um polímero termoplástico semicristalino que apresenta alta susceptibilidade ao entalhe quando solicitado mecanicamente. Apesar de apresentar um comportamento dúctil sob deformação e sob fratura quando solicitado sem entalhes, torna-se essencialmente frágil e quebradiço quando entalhado. Assim, o comportamento pseudo-dúctil dessas poliamidas requer cuidados especiais na confecção do entalhe e da pré-trinca para análise de seu comportamento mecânico. Devem ser observadas ainda as dimensões ideais dos corpos de prova para garantir a condição de *estado de tensão plana* no ensaio de tração uniaxial para aplicação do método EWF (Trabalho Essencial de Fratura). Neste trabalho, o método EWF foi utilizado para a avaliação da tenacidade à fratura de blendas poliméricas com uma matriz PA6 modificada com ABS e também a eficiência de um compatibilizante acrílico reativo (MMA-MA) sintetizado em laboratório, na tenacificação da blenda PA6/ABS. Através da aplicação do método observou-se que a simples incorporação do ABS à poliamida aumenta o termo relativo ao trabalho específico de fratura e reduz a sensibilidade ao entalhe da blenda embora com perda na capacidade de absorção de energia plástica. A incorporação do copolímero MMA-MA à blenda refletiu-se nos acréscimos do trabalho específico e recuperação da capacidade de absorção de energia plástica em relação à blenda não-compatibilizada. Os resultados ilustram a aplicabilidade do método EWF para determinação da tenacidade à fratura de blendas poliméricas em relação aos polímeros puros, bem como a avaliação do efeito do compatibilizante reativo na tenacidade da blenda PA6/ABS.

Palavras-chave: *Blendas poliméricas, poliamida 6, método EWF, tenacidade, compatibilização.*

Fracture Toughness of PA 6/Abs Evaluated by the EWF Method (Essential Work of Fracture) – Part A: On the Effect of the Compatibilizer

Abstract: Polyamide 6 or polycaprolactam is a semi-crystalline thermoplastic whose toughness is very notch sensitive and consequently the material presents extreme susceptibility to stress concentrations. Thus, although such polyamides may fracture on a typical ductile manner on mechanical testing without notches, it will become brittle after being notched. The pseudo-ductile behavior in polyamides poses a task on notch and pre-crack preparation, for accurate assessment of their toughness. Furthermore, it must be observed the ideal specimen dimensions to guarantee plane stress conditions on tensile testing for application of the EWF (Essential Work of Fracture) method. In the present work, the EWF method was employed to evaluate the fracture toughness of PA6 blends modified with ABS and also to assess the efficiency of a self-made reactive acrylic compatibilizer (MMA-MA), on the toughness of the PA6/ABS blend. The EWF parameters have shown that by simply melt blending ABS with PA6 it increases the specific work of fracture owing to reduced notch sensitivity of the blend, although at the expenses of the blend capacity to absorb plastic energy. The addition of the compatibilizer MMA-MA to the blend has been reflected on increments of the specific work of fracture and recovery of the blend capacity to absorb plastic energy. The results have illustrated the applicability of the EWF method for determination of the fracture toughness parameters of polymer blends as well as evaluation of the effect of the reactive MMA-MA compatibilizer on the toughness of the PA6/ABS blend.

Keywords: *Polymer blends, polyamide 6, EWF method, toughness, compatibilizers.*

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, tornou-se 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. Em oposição às técnicas tradicionalmente empregadas para avaliar a tenacidade tais como: os ensaios de impacto Izod e Charpy, queda de dardo, tração sob impacto dentre outras técnicas baseadas na energia total absorvida para fratura do material, a mecânica de fratura fundamenta-se na mecânica do contínuo e na 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 normatizada de resistência ao impacto sob entalhe seja comumente aceita como método comparativo de avaliação de tenacidade em materiais plásticos, alguns autores têm demonstrado que no caso de polipropilenos modificados com cargas particuladas e borrachas, a tenacidade medida nos testes de impacto Charpy/Izod não pode ser correlacionada diretamente com propriedades intrínsecas do material^[1]. Somente os parâmetros definidos através da mecânica de fratura e medidos sob condições de impacto podem separar os efeitos decorrentes da geometria do corpo de prova (relação espessura/comprimento) daqueles relacionados às propriedades intrínsecas do material. Desta forma, tem-se observado que a simples comparação da tenacidade sob impacto entre corpos de prova entalhados para diferentes materiais poliméricos não proporciona uma indicação confiável de sua tenacidade à fratura e é de abrangência restrita como critério para seleção de materiais^[2].

De maneira geral, os mecanismos de fratura característicos de polímeros tenacificados e blendas poliméricas são melhor descritos pela mecânica de fratura. A exemplo da tenacificação iniciada pela cavitação das partículas da fase elastomérica dispersa em matrizes poliméricas dúcteis^[3-7], estas promovem o microescoamento subsequente por bandas de cisalhamento, podendo gerar excessiva 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 etapa de propagação podem ser quantificados usando a curva de resistência à propagação da trinca^[1,8,9].

Nas últimas décadas, tem-se observado que um número significativo de patentes registradas durante o desenvolvi-

mento de blendas poliméricas estão relacionadas ao aumento da tenacidade de materiais plásticos com susceptibilidade à fratura frágil. Em 1995, este número representava cerca de 38% das patentes de ligas e blendas poliméricas desenvolvidas^[10]. Atualmente, as blendas tenacificadas formam uma classe importante de novos materiais e necessitam de métodos específicos para avaliação da tenacidade à fratura em ensaios de altas velocidades e diferentes geometrias de corpos de prova. Entretanto o procedimento atual para medir a tenacidade, através de *J-integral*, é restrito, somente, ao carregamento quase-estático. Desta forma, avaliar a tenacidade à fratura sob impacto de um polímero usando o método de *J-integral* nem sempre tem-se mostrado uma tarefa trivial^[11]. Além disso, o procedimento da ASTM (*American Society for Testing and Materials*) para caracterizar a tenacidade à fratura por *J-integral*^[9] foi adaptado de materiais metálicos e geralmente envolve medidas trabalhosas de crescimento de trinca. Estas medidas nem sempre são precisas devido ao escoamento e esbranquiçamento decorrente da dissipação plástica na extremidade do entalhe. Desta forma, tem-se buscado novas metodologias mais simples e acessíveis que permitam caracterizar a tenacidade de polímeros dúcteis, especialmente sob estados de tensão plana^[12]. Mais recentemente, o método do “*trabalho essencial de fratura*” (*Essential Work of Frature – EWF*) tem sido apresentado como alternativa para superar as dificuldades de aplicação do método da *J-integral* aos materiais poliméricos^[8].

Método do trabalho essencial de fratura (EWF)

Wu e Mai^[13] apresentaram a teoria do método EWF onde propõe-se que quando um sólido dúctil fraturado, como uma blenda de polímero tenacificado, é submetido a uma solicitação mecânica, o processo de fratura e a deformação plástica ocorrem em duas regiões distintas, assim denominadas: zona de processo de fratura (FPZ) e zona plástica externa à FPZ conforme ilustrado na Figura 1.

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_p , 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

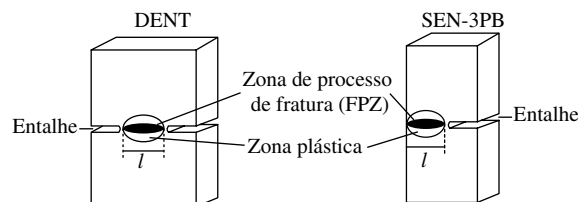


Figura 1. Esquema de amostras de fratura dúctil apresentando a zona de processo de fratura (FPZ) e a zona plástica. Corpo de prova DENT (tração duplamente entalhado); SEN-3PB (flexão em três pontos com entalhe único)^[11].

é a energia dissipada na zona plástica. O trabalho de fratura total é, portanto, dado por:

$$W_f = W_e + W_p \quad (1)$$

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 estirar e, em seguida, quebrar as microfibrilas na zona de fissura formada na extremidade da trinca, como mostrado na Figura 2a. Por outro lado, na fratura dúctil de polímeros, W_e é consumido para formar, e subseqüentemente, quebrar a zona de empescoamento à frente da extremidade da trinca, Figura 2b.

Teoricamente, o trabalho essencial específico de fratura em modo I, como mostrado na Figura 3, pode ser definido como^[13,14]:

$$w_e = d \int_0^{\bar{\epsilon}_n} \bar{\sigma} d\bar{\epsilon} + \int_{\epsilon_{e,d}}^{\delta_{IC}} \sigma(\Delta_1) d\Delta_1 \quad (2)$$

onde: d é a largura da zona de processo de fratura e é da ordem da espessura do corpo de prova; $\bar{\sigma}$ e $\bar{\epsilon}$ são tensão e deformação verdadeiras; $\bar{\epsilon}_n$ e ϵ_n são deformações do empescoamento 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; e δ_{IC} é o valor de modo I crítico de Δ_1 .

O primeiro componente da Equação 2 refere-se ao trabalho plástico de empescoamento e o segundo componente refere-se ao trabalho de fratura na zona de empescoamento.

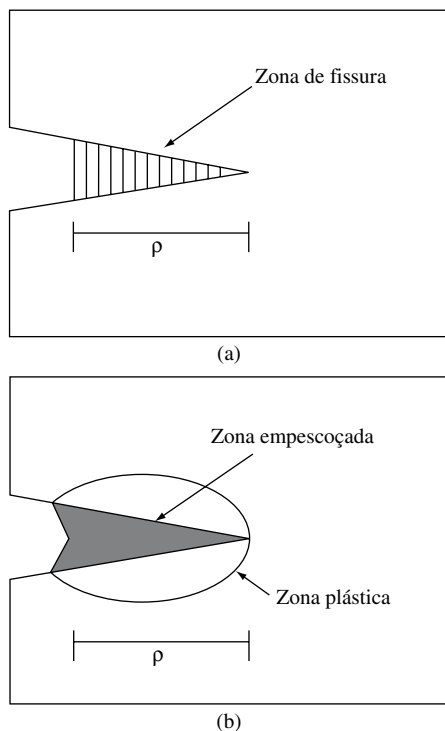


Figura 2. Esquema da zona de processo (a) em polímero vítreo; e (b) em polímero dúctil.

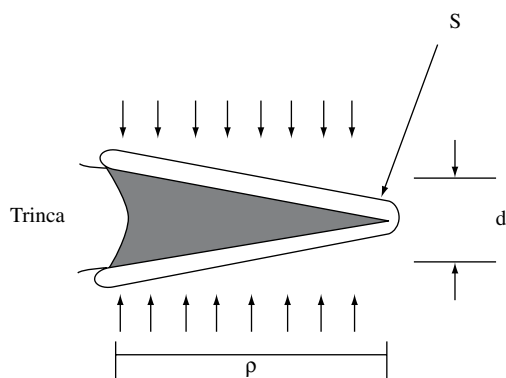


Figura 3. Contorno esquemático usado na definição de w_e na Equação 2

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 Equação 1 como:

$$W_f = w_e t l + \beta w_p t l^2 \quad (3)$$

E o trabalho de fratura total específico, w_f , é dado por:

$$w_f = \left(\frac{W_f}{t l} \right) = w_e + \beta w_p l \quad (4)$$

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; e t é a espessura do corpo de prova.

Se assumirmos que w_e é uma constante do material e que w_p e β são independentes de l , então, quando w_f é posto em um gráfico em função de l de acordo com a Equação 4, 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 βw_p (Figura 4). Mas, se β muda com a geometria da zona de processo (FPZ) e o comprimento inicial de trinca, uma relação linear entre w_f e l somente poderá ser obtida se

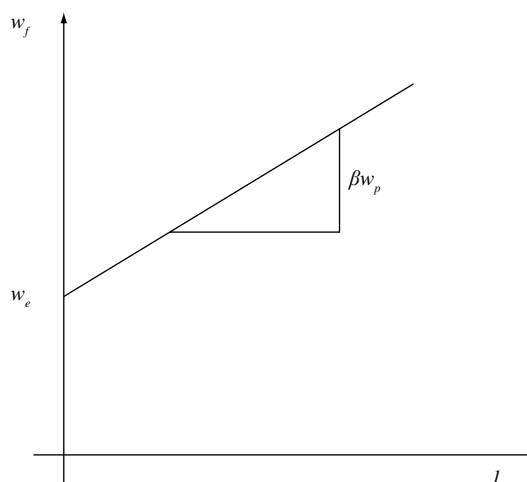


Figura 4. Gráfico esquemático da relação entre w_f e l para determinação do trabalho essencial de fratura, w_e .

a similaridade geométrica for mantida para todos os comprimentos de ligamento^[15].

Portanto, se a absorção plástica aumenta com a diminuição do comprimento de ligamento, a condição de *estado de deformação plana* deve ser alcançada quando o comprimento de ligamento for reduzido. Portanto, de acordo com o estado de tensão da área de ligamento, há dois tipos disponíveis de trabalho essencial específico de fratura: o 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^[13,14,16,17]. Com a redução da razão a absorção plástica aumenta e a transição de *estado de tensão plana-deformação plana* (Figura 5) 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, nem sempre ocorre. Entretanto, se a espessura da amostra satisfizer o mesmo critério de tamanho para medidas válidas de J_{IC} , onde

$$B \geq 25 \left(\frac{w_{le}}{\sigma_y} \right) \quad (5)$$

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 5). Alguns pesquisadores sugerem que o w_{le} é uma constante do material independente da geometria da amostra.

Existem inúmeras controvérsias na literatura sobre a relação entre o comprimento do ligamento e a espessura do corpo de prova que determinam a transição no estado de tensão. Saleemi e Nairn^[18] observaram um limite de $l \geq 3 - 5t$ em seus estudos em poliamidas tenacificadas com borracha. Eles verificaram que a tensão, σ_n (tensão no ponto de escoamento), aumenta acentuadamente após $l \leq 3t$, indicando uma absor-

ção plástica crescente com a diminuição do comprimento de ligamento.

Posteriormente, Wu e Mai^[13] haviam testado filmes de polietileno linear de baixa densidade (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^[19] 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^[20] sugeriram que o limite inferior dado por $l \geq 3t$ era muito conservador para corpos de prova de copoliéster amorfo com espessura variando de 0,5 a 3 mm, pois ainda observou-se boa linearidade com dados obtidos abaixo do limite inferior.

Estas controvérsias indicam que não deve haver 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 (*European Structural Integrity Society*) para medições de EWF sugere apenas um gráfico de σ_n vs. l para assegurar a validade de dados experimentais no estado de tensão plana^[8]. O limite superior para se obter medidas válidas de EWF no *estado de tensão plana* deve ser determinado pelas condições em que o ligamento deve estar completamente escoado antes da iniciação da trinca^[17] 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*^[9]. Mas resultados mostrados por Karger-Kocsis e colaboradores^[20,21] 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^[19] 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 6a).

Além dos fatores relacionados acima, estudos recentes em nossos laboratórios têm mostrado que a aplicabilidade do método EWF à poliamidas depende fortemente do método de preparação do entalhe e das condições de moldagem do corpo de prova^[22].

Tenacificação da PA6 através da compatibilização reativa com ABS

A PA6 é um polímero semicristalino que tem boa resistência química, baixa viscosidade no estado fundido e é muito atrativo para aplicações de engenharia. No entanto, a sua sensibilidade à propagação de trinca, alta absorção de umidade, estabilidade dimensional pobre, temperaturas de deflexão térmica relativamente baixas e fragilidade em temperaturas sub-ambientes comprometem o seu uso em algu-

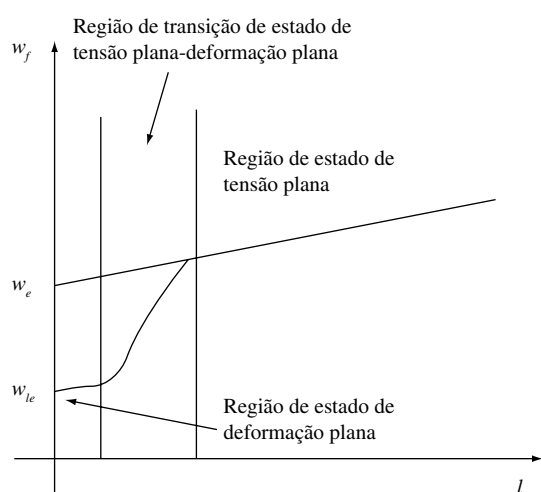


Figura 5. Gráfico esquemático de w_f vs. l , mostrando as regiões de estado de tensão plana e estado de deformação plana. (adaptado da ref. 1).

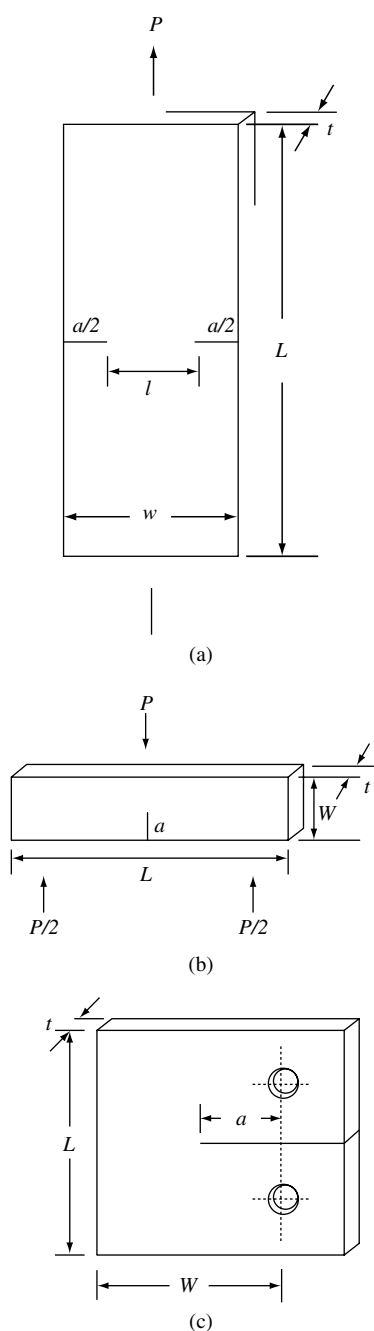


Figura 6. Exemplos de corpos de prova: a) DENT (tração duplamente entalhado); b) SEN-3PB (flexão em três pontos com entalhe único); e c) CT (tração compacto)^[9].

mas aplicações onde estes aspectos tornam-se críticos. Essas deficiências podem ser minimizadas através da mistura com outros termoplásticos como poli(óxido de fenileno) (PPO), ABS, poliolefinas ou policarbonato ou com borrachas como EPDM (borracha etileno-propileno-monômero diênico) ou copolímeros de etileno, SEBS e etc. Entretanto, as blendas de poliamida com modificadores de impacto à base de elastômeros apresentam limitações em função da elevada razão de viscosidade, o que dificulta a dispersão e homogeneização dos componentes na mistura durante o processamento. Desta forma o ABS, um termoplástico modificado com borracha

tem sido utilizado na tenacificação de poliamidas em decorrência da sua elevada tenacidade e propriedades intrínsecas de termoplástico, além de oferecer várias possibilidades de tenacificação^[23].

A incorporação do terpolímero ABS pode melhorar a resistência ao impacto sob entalhe da PA6, pois sua fase elastomérica, à base de polibutadieno, apresenta um enorme potencial para aumentar a tenacidade da mistura final, bem como, diminuir a elevada absorção de umidade da PA. Todavia, a blenda polimérica PA6/ABS, pode ser considerada incompatível e deve ser compatibilizada de forma a manter as propriedades desejáveis de cada componente da blenda. Majumdar e colaboradores^[7,24,25] publicaram uma sequência de estudos a respeito da compatibilização da blenda PA/ABS. Nestes trabalhos, os autores utilizaram a microscopia eletrônica de transmissão (MET) para examinar as morfologias das blendas compatibilizadas com os copolímeros SMA (poli [estireno-co-(anidrido maleico)]) e um polímero acrílico imidizado e concluíram que existe um limite no tamanho dos domínios de ABS para tenacificar PA6 e que domínios muito pequenos não são efetivos para tenacificá-la.

Kudva e colaboradores^[26] estudaram o efeito do tipo de ABS na tenacidade da poliamida 6 utilizando o copolímero MMA-GMA como compatibilizante da blenda e observaram que o grupo epóxi do copolímero compatibilizante reage quimicamente com a amina da poliamida e solubiliza-se na fase SAN do ABS, entretanto pode reagir também com o grupo terminal ácido carboxílico da poliamida. Esta reação é indesejável e provoca a reticulação da estrutura, resultando numa blenda muito rígida, não melhorando as propriedades de impacto. Em outros trabalhos, estes autores também observaram o efeito do tipo de compatibilizante e do processamento nas propriedades deste sistema e aplicaram técnicas de mecânica de fratura para avaliar a tenacidade da blenda^[27,28].

Em trabalhos mais recentes desenvolvidos por nosso grupo de pesquisa procurou-se obter um novo compatibilizante, o copolímero MMA-MA (poli [(metacrilato de metila)-co-(anidrido maleico)]) que pudesse reagir apenas com o grupo terminal amina da poliamida, resultando em uma blenda menos rígida, aumentando assim a tenacidade da mesma^[23]. Os resultados obtidos foram excelentes, pois a compatibilização das blendas de PA6/ABS obtidas apresentaram ótimo desempenho sob impacto, permanecendo dúcteis em temperaturas sub-ambientais e super-tenazes na temperatura ambiente, conforme trabalhos publicados por Araújo e colaboradores^[29-32]. O acréscimo de tenacidade foi atribuído a uma morfologia de partículas bem dispersas e adequadamente distribuídas na matriz, evidenciando a presença efetiva do copolímero MMA-MA como agente de compatibilização específico para este sistema.

Neste trabalho procurou-se aplicar do método EWF para determinação da tenacidade à fratura da PA6 bem como avaliar a eficiência da tenacificação da blenda de poliamida com o ABS compatibilizada com o copolímero poli(metacrilato de metila-co-anidrido maléico) (MMA-MA).

Tabela 1. Principais propriedades da PA6 e do ABS.

Propriedades	PA6*	ABS**
Resistência ao impacto IZOD (ASTM D-256) (J.m ⁻¹)	32	396
Resistência à tração no escoamento (ASTM D-638) (MPa)	72	15
Módulo de elasticidade (ASTM D-638) (GPa)	2,9	1,0
Temperatura de deflexão térmica (ASTM D – 648/1,8 MPa) (°C)	55	63
Massa Molar Numérica Média (Mn) obtida por análise química dos grupos terminais de cadeia (g.mol ⁻¹)	21.000	-
Composição química do ABS: (1) Acrilonitrila (AN) obtido por análise elementar CHNS-O; (2) Polibutadieno (PBd) obtido por análise de índice de Iodo; e (3) Estireno (S) obtido por exclusão.	-	AN = 12% PBd = 55% S = 32%

*Dados retirados da referência^[23]; **Dados retirados da referência^[33].

Materiais e Métodos

Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho foram o polímero termoplástico Policaprolactama ou Poliamida 6, PA6 Ultramid B3K produzido pela Basf e o terpolímero Poli(acrilonitrila-butadieno-estireno), ABS H-300L e produzido pela Bayer Polímeros S.A., e o copolímero poli(metacrilato de metilaceto-anidrido maléico) (MMA-MA) sintetizado em laboratório especialmente para este trabalho. As principais propriedades dos materiais utilizados encontram-se na Tabela 1.

Preparação 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 final durante o processamento. Os co-monômeros foram devidamente pesados, selados e imersos em banho termostatizado a 60 °C, por duas horas. 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. A síntese e a caracterização dos copolímeros foram descritos detalhadamente na referência^[23].

A Figura 7 apresenta um esquema da estrutura molecular do copolímero MMA-MA sem a presença do EA.

Foram obtidas seis bateladas do compatibilizante MMA-MA e as massas molares foram determinadas através de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), conforme Tabela 2.

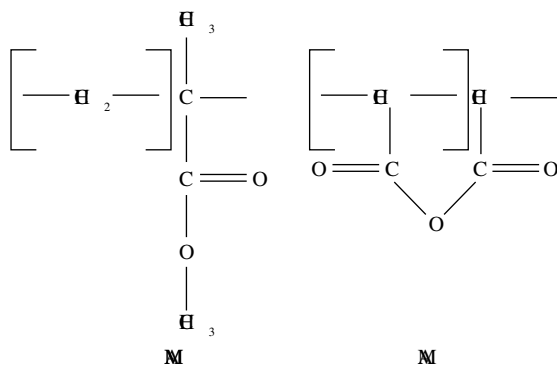


Figura 7. Unidades de repetição do copolímero MMA-MA utilizado como compatibilizante a blenda PA6/ABS^[23].

Tabela 2. Valores de Massa Molar e Distribuição de Massa Molar do compatibilizante MMA-MA obtidos por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).

Amostra	Mn*	Mw*	Polidispersão
1	56673	326916	5,8
2	12145	58918	4,8
3	12387	57671	4,6
4	12032	66392	5,5
5	10880	51919	4,8
6	9030	40021	4,4

*Valores obtidos em g/mol

As seis amostras relacionadas na Tabela 2 foram misturadas e homogeneizadas antes de serem adicionadas à blenda PA6/ABS.

Preparação das misturas

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 foi seco em estufa ventilada à 70 °C por 12 horas antes da extrusão.

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. As seleções das composições para o presente trabalho baseou-se na tenacidade apresentada por essas blendas em estudos anteriores^[23,30,32].

As blendas de PA6/ABS e PA6/ABS/MMA-MA 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. 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.

Confecção dos corpos de prova

Os corpos de prova foram obtidos por moldagem por injeção em uma injetora, de marca Arburg Allrounder 270 V, com força de fechamento de 30 toneladas, utilizando os materiais previamente secos e armazenados em um dessecador. Para a moldagem dos corpos de prova das blendas PA6/ABS com e

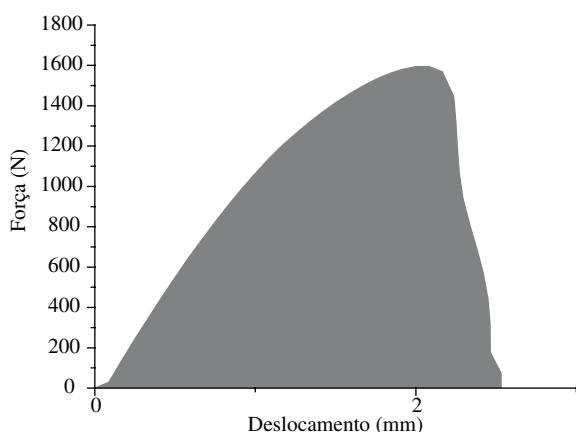


Figura 8. Curva de Força vs. Deslocamento, evidenciando a área correspondente ao Trabalho de Fratura Total (w_f).

sem compatibilizante 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.

Os corpos de prova do tipo DENT (Figura 6) 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. Todos os corpos de prova foram ensaiados sob tração uniaxial e obtidas curvas de força vs. alongamento (Figura 8), a partir das quais foram determinados os parâmetros EWF.

Resultados e Discussão

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

O Trabalho de Fratura Total, W_f , é calculado a partir da área abaixo da curva de força vs. deslocamento, obtida nos ensaios mecânicos realizados sob tração até a fratura completa do corpo de prova como mostra a Figura 8.

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 vs. 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 ilustrado na Figura 4.

Determinação dos parâmetros para a blenda PA6/ABS

As curvas de força vs. deslocamento para a PA6 e para a blenda PA6/ABS (Figura 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^[16,34].

A aplicabilidade do método EWF para a avaliação da tenacidade da PA6 e da blenda PA6/ABS foi confirmada pelas curvas de w_f vs. comprimento de ligamento, l , da

Figura 10, que apresentaram excelente linearidade, comprovado pelos coeficientes de linearidade (R^2) da Tabela 3.

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 há duas décadas por Howe^[35] que havia atribuído esta melhora à 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 atribuída simplesmente à incompa-

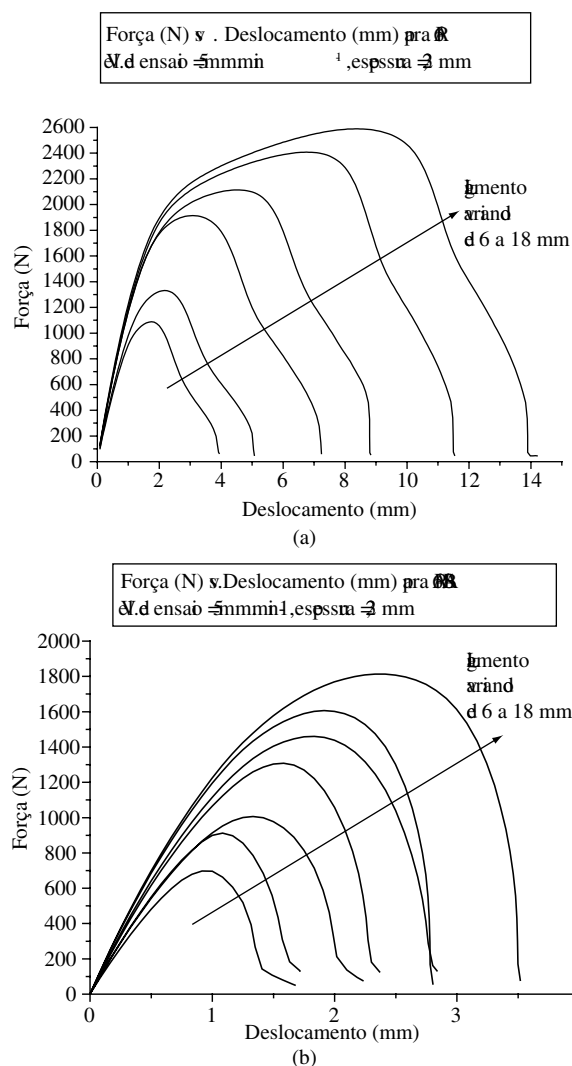


Figura 9. Curvas de Força (N) vs. Deslocamento (mm) obtidas de ensaios de tração uniaxial à velocidade de 5 mm/min. para: (a) a PA6; e (b) a blenda PA6/ABS.

Tabela 3. Parâmetros de fratura do método EWF obtidos para PA6 e PA6/ABS.

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

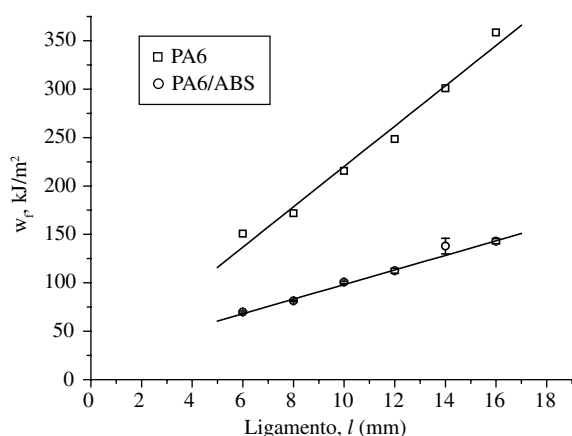


Figura 10. Trabalho Específico de Fratura em função do comprimento de ligamento para a PA6 e para a blenda PA6/ABS. Corpos de prova com espessura de 3,2 mm.

tibilidade entre a PA6 e o ABS. Os valores de resistência ao impacto obtidos por Araújo^[23,30] também apresentaram uma melhora na tenacidade na mesma proporção dos resultados de w_e obtidos no presente trabalho.

Outra possibilidade para a queda na capacidade de absorção de energia plástica foi apresentada por Kudva e colaboradores^[27] em função dos mecanismos de tenacificação presente em blendas de PA6/ABS, nas quais o principal mecanismo deformacional é a cavitação de partículas de borracha com subsequente microescoamento sob cisalhamento da matriz. Todavia, 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 afirmar que o método EWF é eficaz na avaliação da tenacificação da PA6 através da adição de ABS, sendo os resultados coerentes com aqueles encontrados em trabalhos anteriores^[23,27].

Avaliação da eficiência do compatibilizante MMA-MA em blendas PA6/ABS

As curvas de força vs. 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, conforme observado na Figura 11, satisfazendo desta forma os pré-requisitos para a aplicação do método EWF.

A aplicabilidade do método EWF também foi confirmada pelos coeficientes lineares (Tabela 4) das curvas de w_f vs. comprimento de ligamento (Figura 12). Observa-se que

Tabela 4. 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 ²
PA6	11,81	20,83	0,98993
PA6/ABS	22,93	7,52	0,99301
PA 6 / A B S / MMA-MA	30,56	10,64	0,99387

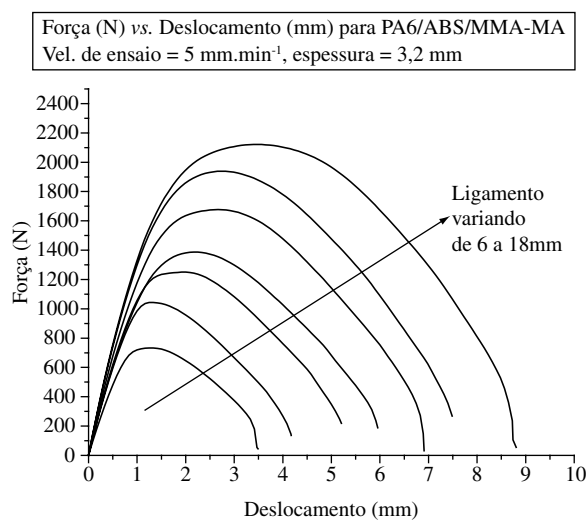


Figura 11. Curvas de Força (N) vs. Deslocamento (mm) obtidas de ensaios de tração uniaxial à velocidade de 5 mm/min para a blenda PA6/ABS/MMA-MA.

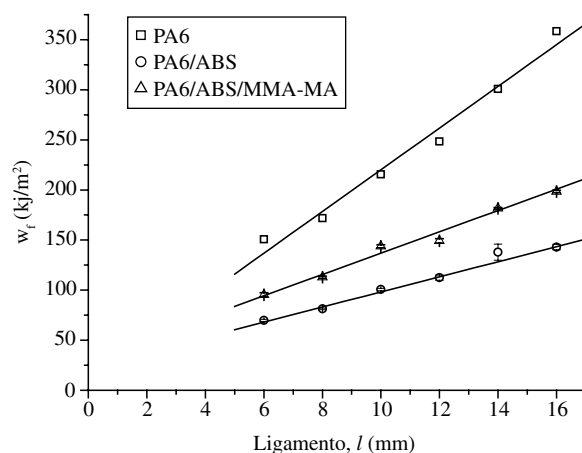


Figura 12. Trabalho Específico de Fratura em função do comprimento de ligamento para a PA6, para a blenda PA6/ABS e para a blenda PA6/ABS/MMA-MA. Corpos de prova com espessura de 3,2 mm.

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^[36] 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^[23,30] encontrou valores de resistência ao impacto de 810,7 J/m e 31,9 J/m para a blenda compatibilizada PA6/ABS/MMA-MA para a PA6 pura, respectivamente. Tal diferença de tenacidade não é observada quando comparado com os valores obtidos pelo método EWF. Kudva e colaboradores^[27] 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 estão coerentes com os valores aqui apresentados.

Os autores enfatizaram 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.

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 corroborados por aqueles encontrados na literatura. Recentes aplicações do método EWF indicam que os parâmetros de tenacidade à fratura determinados conforme o procedimento descrito no presente trabalho ainda podem ser fortemente influenciados pelas condições de moldagem dos corpos de prova e pelas condições de ensaio^[37-38].

Conclusões

O método EWF apresenta-se como alternativa aos testes convencionais de medidas de tenacidade em materiais plásticos, proporcionando uma clara distinção entre os processos dissipativos e não dissipativos que ocorrem na zona de fratura e que contribuem para a tenacidade à fratura e absorção de energia plástica. As vantagens em relação ao método da J-Integral são evidentes pela simplicidade de aplicação do método e obtenção dos parâmetros intrínsecos sem a necessidade de medidas tediosas e imprecisas de crescimento de trinca.

Os limites para medidas válidas de EWF no *estado de tensão plana* foram estabelecidos garantindo-se um completo escoamento do ligamento antes da iniciação da trinca e que a zona plástica deve estar livre de interferências dos efeitos de borda do corpo de prova. O método foi satisfatoriamente aplicado sempre que os pré-requisitos de escoamento do ligamento anterior à propagação da trinca e similaridade das curvas força vs. deslocamento obtidas nos ensaios de tração uniaxial foram cumpridos, embora nem sempre atendendo todas as recomendações do protocolo ESIS para aplicação do método.

O método EWF mostrou-se capaz de avaliar consistentemente a tenacidade à fratura da poliamida pura e das blendas poliméricas PA6/ABS, bem como a eficiência do compatibilizante utilizado. Observou-se que embora a simples incorporação do ABS à poliamida produza aumento de tenacidade através da redução da sensibilidade ao entalhe, estes acréscimos são acompanhados por queda na capacidade de absorção de energia plástica pela blenda obtida. A compatibilização da blenda com o copolímero reativo MMA-MA observou-se além do aumento na tenacidade, uma recuperação na capacidade de absorção de energia plástica do material na zona de fratura.

Agradecimentos

Agradecimentos à Basf Polymers S.A. e a Polyform S.A. pela doação do material Náilon 6 B3K e à Bayer Polímeros S.A. pela doação do material ABS H-300L. Agradecimento especial à FAPESP, pela bolsa de estudo e 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.

Referências Bibliográficas

1. May, Y. W.; Wong, S. C. & Chen, X. H. - "Application of Fracture Mechanics for Characterization of Toughness of Polymer Blends" in: Polymer Blends. Vol. 2: Performance, cap. 20, Paul, D. R. & Bucknall, C. B. (ed.), John Wiley & Sons, New York (2000).
2. Vu-Khahn, T. The - Trends in Polymer Science, **5**, p.356 (1997).
3. Donald, A. M. & Kramer, E. J. J. Mater. Sci., **17**, p.1765 (1982).
4. Pearson, R. A. & Yee, A. F. - J. Mater. Sci., **21**, p.2475 (1986).
5. Sue, H. J. & Yee, A. F. - J. Mater. Sci., **24**, p.1447 (1989).
6. Parker, D. S.; Sue, H. J. & Yee, A. F. - Polymer, **31**, p.2267 (1990).
7. Majumdar, B.; Keskkula, H. & Paul, D. R. - J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys., **32**, p.2127 (1994).
8. Test Protocol for Essential Work of Fracture (Version 5), European Structural Integrity Society, 5 October, 1997.
9. ASTM E 1737. Standard Test Method for J-Integral Characterization of Fracture Toughness, Philadelphia, PA, 1996.
10. Utraki, L. A. - "Polymer Alloys and Blends", Hanser, Munich (1989).
11. Martinatti, F. & Ricco, T. - J. Mater. Sci., **29**, p.442 (1994).
12. Karger-Kocsis, J. - J. Polym. Bull., **37**, p.119 (1996).
13. Wu, J. & Mai, Y.-W., - Polim. Eng. Sci., **36**, p.2275 (1996).
14. Mai, Y.-W & Powell, P. - J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys., **29**, p.785 (1991).
15. Mai, Y.-W. On - Int. J. Mech. Sci., **35**, p.995 (1993).
16. Heino, M.; Hietaoja, P.; Seppälä, J.; Harmia, T. & Friedrich, K. - J. Appl. Polym. Sci., **66**, p.2209 (1997).
17. Mai, Y.-W. & Cotterell, B. - Eng. Fract. Mech., **21**, p.123 (1985).
18. Saleemi, A. S. & Nairn, J. A. - Polym. Eng. Sci., **30**, p.211 (1990).
19. Hashemi, S. - J. Mater. Sci., **32**, p.1563 (1997).
20. Karger-Kocsis, J.; Czigány, T. & Moskala, E.J. - Polymer, **38**, p.4587 (1997).
21. Karger-Kocsis, J. & Czigány, T. - Polymer, **37**, p.2433 (1996).

22. Yamakawa, R. S.; Razzino, C.A.; Correa, C. A. & Hage JR, E. - Polymer Testing, **23**, n.2, p. 195 (2004).
23. Araújo, E. M. - “*Tenacificação da poliamida 6 com ABS por meio de técnica de compatibilização in situ com o uso de copolímeros acrílicos reativos*”, Tese de Doutorado. PPG-CEM/UFSCar (2001).
24. Majundar, B.; Keskula, H. & Paul, D.R. – Polymer, **35**, p.5453 (1994).
25. Majundar, B.; Keskula, H. & Paul, D.R. - Polymer, **35**, p.3164 (1994).
26. Kudva, R.A.; Keskula, H. & Paul, D.R. - Polymer, **41**, p.225 (2000).
27. Kudva, R.A.; Keskula, H. & Paul, D.R.- Polymer, **41**, p.239 (2000).
28. Kudva, R.A.; Keskula, H. & Paul, D.R. - Polymer, **41**, p.335 (2000).
29. Araújo, E. M.; Carvalho, A. J. F. & Hage JR, E - Polímeros: Ciência e Tecnologia, **13**, n. 3, p.205 (2003).
30. Araújo, E. M.; Carvalho, A. J. F. & Hage JR, E - J. Appl. Polym. Sci., **87**, p.842 (2003).
31. Araújo, E. M.; Carvalho, A. J. F. & Hage JR, E - J. Appl. Polym. Sci., **90**, p.2643 (2003).
32. Araújo, E. M.; Carvalho, A. J. F. & Hage JR, E - J. Mat. Sci., **38**, p.3515 (2003).
33. Yamakawa, R.S. - “*Estudos de Tenacificação de terpolímeros ABS através de misturas com copolímeros SAN*”, Dissertação de Mestrado, PPG-CEM/UFSCar (2000).
34. Tjong, S. C.; Xu, S.-A.; Li, R. K.-Y. & Mai, Y.-W. - Comp. Sci. Tech, **62**, p.2017 (2002).
35. Howe, D.V. & Wolkowicz, M.D - Polym. Eng. Sci., **27**, p.1582 (1987).
36. Pressly, T.G.; Keskula, H. & Paul, D.R. - Polymer, **42**, p.3043 (2001).
37. Yamakawa, R. S.; Correa C. A.; Hage JR. E. - “*Effects of Molding Conditions On The Toughness Of Nylon 6/ABS Blends: Evaluated By The Method Of Essential Work For Fracture*”, in: anais do PPS-2005, Polymer Processing Society – Americas Regional Meeting, CD-ROM, Quebec/Canada, Agosto (2005).
38. Yamakawa, R. S. - “*Uso do Método do Trabalho Essencial de Fratura (EWF) Para Avaliar a Tenacidade de Blendas Poliméricas*”. Tese de Doutorado. PPG-CEM/UFSCar, (2005).

Enviado: 08/08/06

Aceito: 20/10/06