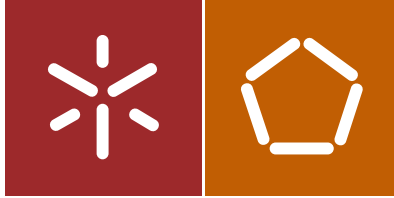




Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Ana Sofia Costa Ribeiro

Análise da Fratura em
Fissuras de Estofos de PVC



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Ana Sofia Costa Ribeiro

Análise da Fratura em
Fissuras de Estofos de PVC

Dissertação de Mestrado
Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao
Grau de Mestre em Engenharia de Polímeros

Trabalho efetuado sob a orientação de
Professora Doutora Olga Machado de Sousa Carneiro
Professor Doutor Júlio César Machado Viana
Engenheira Alexandrina Martins

DECLARAÇÃO

Nome: Ana Sofia Costa Ribeiro

Endereço eletrónico: ana.sofiacosta.ribeiro@gmail.com Telefone: 914208851

Bilhete de Identidade/Cartão do Cidadão: 14380739

Título da dissertação: Análise da Fratura em Fissuras de Estofos de PVC

Orientadores:

Professora Doutora Olga Carneiro

Professor Doutor Júlio Viana

Engenheira Alexandrina Martins

Ano de conclusão: 2016

Designação de Mestrado: Mestrado Integrado em Engenharia de Polímeros

DE ACORDO COM A LEGISLAÇÃO EM VIGOR, NÃO É PERMITIDA A REPRODUÇÃO DE QUALQUER PARTE DESTA TESE

Universidade do Minho, ____/____/____

Assinatura:

AGRADECIMENTOS

Este documento reflete um caminho percorrido durante a dissertação de mestrado, que não teria sido o mesmo sem a presença de algumas pessoas. Gostaria de agradecer e reconhecer então os seguintes indivíduos.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à Doutora Isabel Furtado e à Engenheira Elizabete Pinho que me permitiram realizar este projeto na TMG.

A Alexandrina, que me orientou durante todo o percurso e me ensinou acerca de muito mais do que tecidos plastificados.

Aos meus professores, Olga Carneiro e Júlio Viana, que sempre se disponibilizaram para me ajudar e ensinar.

As minhas colegas de estágio, a Diana e a Isabel, que tornaram o percurso muito mais agradável.

Aos colaboradores da TMG Automotive, agradeço a facilidade com que me receberam, a boa disposição de todos os dias e a ajuda constante que me prestaram quando precisava.

Aos meus amigos, Rita, Elisa, Cláudia e Jorge, que contribuíram no projeto como contribuem todos os dias na minha vida, tornando-a mais leve.

À Alexandra e à Rita gostava de agradecer aquele carinho especial de toda a vida. A vossa amizade tem um sabor especial.

Finalmente, quero agradecer à minha família, o Bernardino, a Adelina, o Hélder, o Simão e a Luísa. Obrigada por, de mais formas do que as que me são possíveis registar, permitirem que cá chegasse. O vosso esforço e carinho, guardo-os para sempre.

RESUMO

A fratura de estofos de PVC é um problema de grande relevância que tem ganhado cada vez mais atenção pelos fabricantes.

No decorrer da dissertação, estudou-se a fractografia do ponto de vista mecânico, com o objetivo de determinar um parâmetro de fratura capaz de distinguir diferentes artigos de acordo com o seu comportamento no terreno.

A aplicabilidade do trabalho essencial de fratura como parâmetro de fratura foi avaliada para 4 artigos diferentes: três com base de PVC e um híbrido PVC/PU.

Os artigos foram testados segundo três condições: à temperatura ambiente, após a extração de plastificante por contacto com óleos e a -10°C . Os resultados obtidos foram comparados com métodos internos de teste aos materiais.

Os resultados obtidos e as conclusões da dissertação são expostos no presente documento.

Palavras-Chave: Estofos de PVC; Fractografia; Trabalho Essencial de Fratura;

ABSTRACT

The fracture of PVC based upholstery is a problem of great relevance and has gained increasing attention by manufactures.

During the development of the dissertation, the study was focused on fracture from a mechanical point of view, with the aim of finding a fracture parameter capable of discerning the different materials, in accordance with their behavior on the field.

The applicability of the essential work of fracture as such parameter was assessed for four different materials: three with a PVC base and one hybrid PVC/PU.

Materials were tested in three different conditions: room temperature, after plasticizer extraction by contact with oils, and at -10°C .

The results and conclusions drawn from the dissertation's work are exposed in the present document.

Key-words: PVC upholstery; Fractography; Essential work of Fracture.

ÍNDICE

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	vii
Lista de Figuras.....	xi
Lista de Tabelas.....	xv
Lista de Abreviaturas, Siglas e Acrónimos.....	XVII
1. Introdução.....	1
1.1 Problema.....	1
1.2 PVC.....	3
1.2.1 Gelificação do PVC.....	5
1.3 Processo de Produção de estofos.....	7
1.4 Motivação.....	10
1.5 Organização da tese.....	10
2. Estado de Arte e Conceitos Teóricos.....	11
2.1 Caso de Estudo.....	11
2.2 Fractografia.....	15
2.2.1 Mecânica da Fratura.....	17
2.3 Fadiga.....	21
2.4 Trabalho Essencial de Fratura.....	25
2.5 Estratégia de Investigação.....	28
3. Materiais e procedimentos.....	31
3.1 Materiais Utilizados.....	31
3.2 Ensaio mecânicos.....	33
3.2.1 Trabalho Essencial de Fratura.....	33
3.2.2 Tração.....	37
4. Apresentação e discussão de resultados.....	41
4.1 Extração de Plastificante por contacto com óleos.....	41
4.2 Tração.....	42

4.3	Trabalho Essencial de Fratura	48
5.	Conclusão	61
	Trabalhos Futuros.....	64
	Bibliografia	65
	Apêndice I – Diagrama de Ishikawa	71
	Apêndice II – Imagens sem dos métodos estudados	72
	Apêndice III – método laboratorial de Produção de filmes plastificados	73
	Apêndice IV – Determinação da T_g por DSC	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Em a) assento do carro com as zonas mais comuns de aparecimento de fissuras destacadas a vermelho, a zona 2, e preto, a zona 1. Em b) alguns materiais apresentando fissuras. Adaptado de [1].	1
Figura 2 - Monómero Cloreto de Vinilo, em a) e polímero poli (cloreto de vinilo) em b). Adaptado de [45].	3
Figura 3 - Imagem de microscopia eletrónica de varrimento de uma partícula secundária de PVC, ampliada 5000x. Na imagem, notam-se as partículas primárias agregadas numa estrutura maior. Adaptado de [6].....	5
Figura 4 - Esquema do processo de gelificação [3].	6
Figura 5 – Construção de um artigo Pelgon.	7
Figura 6 – Esquema da máquina de recobrir utilizada na TMG. [1].....	8
Figura 7 – Artigo de Pelgon, no fim do ciclo de produção.	9
Figura 8 - Em a) imagem SEM da superfície de um estofa fraturado em serviço onde se nota abrasão; em b)Imagem SEM, ampliada 1000x estofa fraturado em serviço, onde se pode ver estrias típicas de fadiga.....	11
Figura 9 – Representação esquemática do equipamento desenvolvido para o método interno TMG 346, representando as diferentes solitação de um ciclo.	12
Figura 10 – Imagem SEM de uma superfície de fratura após ensaios no equipamento TMG 346, ampliada 1000x.	14
Figura 11 - – Vários modos de falha observados por SEM. Em a) fissuração sob tensão de Policarbonato [27], em b) tração de PEEK [26] e c) impacto de resina de Poliéster [51]......	15
Figura 12 – Imagens SEM de materiais fraturados por fadiga apresentando estrias. Em a) uma resina polimérica reforçada com fibra de vidro (adaptado de [22]) e em b) uma liga de aço [48]......	17
Figura 13 – Representação esquemática de três modos de falha. Adaptado de [52].	18
Figura 14 - Caminhos de contorno à volta da fenda, para determinação do integral J. Adaptado de [36].	20
Figura 15 - Mecanismo de abertura e fecho da fissura, que provoca o aparecimento de estrias. Em a) tem-se a fissura fechada, antes da aplicação do ciclo; A aplicação da carga máxima promove a abertura	

da fissura em B) até ao máximo, em c); quando a carga é retirada, a fissura começa a fechar, em d) até fechar completamente em e); em f) é o início de um novo ciclo de aplicação de carga [26].	22
Figura 16 - Estrias presentes numa superfície de fratura por fadiga [54].	22
Figura 17 – Curvas de Whöler para um aço 1045 [28].	24
Figura 18 – Curva representativa da Lei de Paris para um aço 1045 [28].	24
Figura 19 – Representação das zonas de progresso da fratura (em a)) e plástica (em b)) de um provete do tipo DDENT Adaptado de [34].	26
Figura 20 – Ensaio ao material P2, captando o crack tip blunting.	29
Figura 21 – Provetes utilizados para testar o tamanho. O provete A é o original, o provete B tem 20 mm de largura e 100 mm de altura entre amarras (área limitada pelos traços cinzentos) e o provete c tem 20 mm de largura e 30 mm de altura entre as amarras.	35
Figura 22 – Curva típica tensão vs deformação para um comportamento mecânico dúctil. Adaptado de [39].	38
Figura 23 - Gráfico Tensão vs. Deformação obtido para o material P1, na direção teia.	42
Figura 24 – Gráfico Tensão vs Deformação obtido para o material P4, na direção trama.	43
Figura 25 – Imagens das direções da malha, teia e trama. Como se pode ver, existem mais fibras alinhadas na direção teia que na trama.	45
Figura 26 - Imagem da lupa para um provete do material P1.	49
Figura 27 - Gráfico w_f vs l para o material P1T, com a reta de ajuste dos dados, após a eliminação de dois pontos.	49
Figura 28 – Gráfico σ_n vs l , para o material P3, após óleos. A linha contínua representa o parâmetro $1,15\sigma_y$ e a dispersão o valor da tensão específica.	52
Figura 29 - Gráfico σ_n vs l , para o material P1_SM. A linha contínua representa a tensão de cedência e a dispersão o valor da tensão específica.	53
Figura 30 – Provette do material P4T, com sinais de cedência do ligamento.	54
Figura 31 – Zona do ligamento dos provetes produzidos em laboratório.	56
Figura 32 – Diagrama de Ishikawa do problema das fissuras em estofos de PVC.	71
Figura 33 - Imagem SEM de um material testado pelo Método 1. Em a) a superfície do material, ampliada 400x e em b) a superfície de fratura, ampliada 1000x.	72
Figura 34 - Imagem SEM de um material testado pelo Método 3.. Em a) a superfície do material, ampliada 400x; em b) a superfície de fratura, ampliada 1000x.	72

Figura 35 - Imagem SEM de um material testado pelo Método 2. Em a) a superfície do material, ampliada 400x; em b) a superfície de fratura, ampliada 1000x. 72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores de algumas propriedades de diferentes compostos de PVC de acordo com a quantidade de plastificante. Adaptado de [3].	4
Tabela 2 - Artigos utilizados durante o trabalho e características principais.	31
Tabela 3 - Condições selecionadas para os ensaios de tração.	39
Tabela 4 – Perdas de peso das amostras testadas dos artigos P1, P2 e P4, no ensaio de resistência a óleos.	41
Tabela 5 – Resultados de módulo de elasticidade, E , e tensão de cedência, σ_v , obtidos nos ensaios de tração.	43
Tabela 6 – Determinação da energia total de fratura por unidade de área.	48
Tabela 7 – Resultados de trabalho essencial de fratura, w_e , e trabalho plástico, β_{wp} , obtido nos ensaios de trabalho essencial de fratura.	50
Tabela 8 – Tamanhos de ligamento para cada material utilizado.	51
Tabela 9 – Determinação da tensão específica, para o material P3T após óleos.	52
Tabela 10 – Determinação de β de acordo com a geometria da zona plástica [34].	55
Tabela 11 – Resultados reais de trabalho essencial de fratura e não essencial de fratura.	56
Tabela 12 – Temperaturas de transição vítrea dos artigos utilizados.	59
Tabela 13 – Massas das amostras para DSC:	74

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÓNIMOS

E Módulo de Elasticidade ou Módulo de Young

ESIS Sociedade Europeia de Integridade Estrutural

DDEN-T Provete de tração duplamente entalhados

F-d Curvas Força-deslocamento

IR Radiação infravermelha.

IUPAC União Internacional de Química Pura e Aplicada

ISO Organização internacional para padronização

PU Poliuretano

PVC Poli (cloreto de vinilo);

OEM Original Equipment Manufacturer;

SEM Microscopia Eletrónica de Varrimento;

SEN-T Provete de traço com um entalhe lateral

VDA Verband der Automobilindustrie

w_e Trabalho essencial de fratura

w_p Trabalho não essencial de fratura

VDA Verband der Automobilindustrie. Associação Alemão de Industria Automóvel

ε_r Deformação à rotura

σ_y Tensão de Cedência

1. INTRODUÇÃO

1.1 Problema

O trabalho desenvolvido durante esta dissertação em ambiente industrial, prossegue o estudo de fissuras em estofos de PVC desenvolvido pela TMG Automotive – Tecidos Plastificados para a Indústria Automóvel SA. A TMG Automotive é uma empresa portuguesa produtora de revestimentos têxteis e plastificados em PVC, TPE e PU para a indústria automóvel.

O aparecimento de fissuras é um problema em estofos de PVC e tem vindo a ser profundamente estudado pela TMG Automotive.

As fissuras surgem mais comumente na zona lateral do assento do banco, como mostra a Figura 1 [1].



Figura 1 – Em a) assento do carro com as zonas mais comuns de aparecimento de fissuras destacadas a vermelho, a zona 2, e preto, a zona 1. Em b) alguns materiais apresentando fissuras. Adaptado de [1].

As fissuras que surgem nas zonas delimitadas na Figura 1.a) têm origem na sequência de ações de sentar, permanecer sentado e levantar, do utilizador e serão potencializadas pelo seu peso.

A entrada do utilizador no carro promove a flexão do material na zona 1. O seu peso promove a compressão do material em flexão. A ação combinada destes esforços promove a formação de um vinco na zona 1. Enquanto sentado no carro, o peso do utilizador exerce compressão do estofo na zona 2 contra a peça de suporte do banco. Ao sair, o utilizador contraria o esforço conjunto de flexão e compressão na zona 1, exercendo tração nessa zona.

Pela natureza do carregamento mais agressivo, a zona 1 é favorável para o aparecimento de fissuras.

As fissuras descritas anteriormente, têm o aspeto das fissuras representadas na Figura 1.b).

1.2 PVC

O PVC – Poli (cloreto de Vinilo) – é um polímero termoplástico, sintetizado através de monómeros de cloreto de vinilo [2]. As estruturas químicas do polímero e do monómero estão representadas na Figura 2.

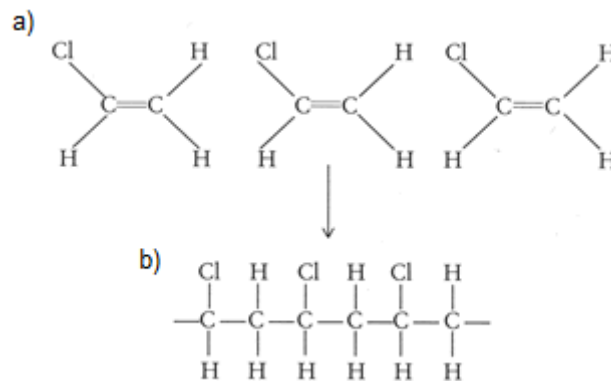


Figura 2 - Monómero Cloreto de Vinilo, em a) e polímero poli (cloreto de vinilo) em b). Adaptado de [45].

A existência de aniões cloro extremamente eletronegativos e catiões hidrogênio ao longo da cadeia de PVC induz a formação de ligações de van der Waals do tipo dipolo-dipolo, entre aniões de uma cadeia a catiões de outra cadeia vizinha. Como consequência, o PVC é um polímero naturalmente rígido [3].

O PVC está disponível no mercado em diferentes formas para inúmeros fins, que vão desde a produção de tubos rígidos, brinquedos ou filmes flexíveis [3].

No caso de estofos, o PVC utilizado é fornecido em forma de pó, produzido por emulsão ou suspensão [4].

Uma das maiores vantagens industriais do PVC é a sua versatilidade. Na realidade, a estrutura química do PVC torna-o um polímero compatível com inúmeros aditivos, sendo possível obter uma miríade de produtos diferentes. Os aditivos mais comuns são ajudantes de processamento e lubrificantes

(para diminuir a viscosidade e facilitar o movimento de moléculas), plastificantes, estabilizantes, cargas (para reduzir o custo do composto) e pigmentos (para dar cor ao composto). [3]

Para a produção de estofos de PVC, os aditivos mais importantes são os plastificantes, uma vez que permitem a transformação de um PVC naturalmente rígido em flexível.

A IUPAC define plastificante como sendo uma substância incorporada em plásticos ou elastômeros com o objetivo de melhorar a sua processabilidade, flexibilidade ou ductilidade. Assim, um plastificante pode reduzir a viscosidade, módulo elástico ou Tg do polímero ao qual é adicionado [5].

Existem duas teorias principais para explicar o mecanismo de atuação de um plastificante: a teoria da lubrificação e a teoria de gel.

Segundo a teoria da lubrificação, o plastificante atua durante o processamento do polímero como um lubrificante, ou seja, reduz a viscosidade do polímero facilitando o movimento das moléculas umas em relação às outras.

A teoria de gel defende que as moléculas de plastificante ligam-se às cadeias de polímero, aumentando a sua distância e diminuindo a força das ligações de van der Waals. A diminuição das forças de van der Waals faz diminuir a rigidez do polímero. A Tabela 1 resume algumas propriedades de diferentes tipos de compostos de PVC.

Tabela 1 – Valores de algumas propriedades de diferentes compostos de PVC de acordo com a quantidade de plastificante. Adaptado de [3].

Rigidez dos Compostos de PVC	Qantd. Plastificante (%)	Peso Específico (20°C, g/cm ³)	Módulo de Elasticidade (MPa)
Rígido	0	1,40	>9000
Flexível	33	1,22	12
Altamente Flexível	86	1,02	<1

1.2.1 Gelificação do PVC

Os estofos de PVC fabricados na *TMG Automotive* são produzidos através de plastissois – ou pastas – de PVC.

Um plastissol de PVC consiste numa dispersão de partículas de PVC em plastificante [6].

O PVC para a produção de napas é sintetizado por emulsão. As partículas de monómero (que funcionam como um óleo) são emulsionadas numa fase tipicamente aquosa, com ajuda de um surfactante. A polimerização ocorre dentro de micelas de monómero, com a inserção no sistema de um iniciador solúvel em água. Estas micelas formam pérolas de polímero, rodeadas pelo surfactante, evitando a coalescência [7].

Estes *grades* de PVC contêm dois tipos diferentes de partículas, as primárias e secundárias, como mostra a Figura 3.

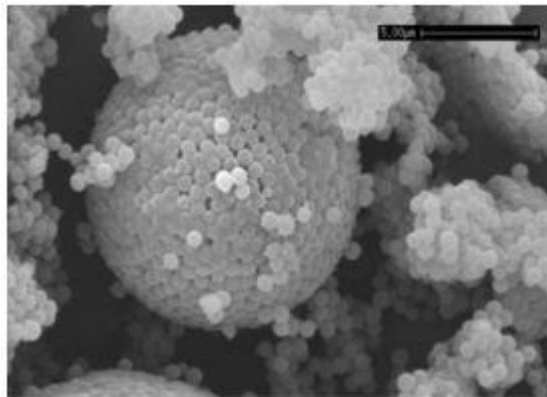


Figura 3 - Imagem de microscopia eletrônica de varrimento de uma partícula secundária de PVC, ampliada 5000x. Na imagem, notam-se as partículas primárias agregadas numa estrutura maior. Adaptado de [6].

As partículas primárias são partículas de dimensões reduzidas que se agregam em estruturas maiores: partículas secundárias [2]. A gelificação corresponde ao processo de impregnação das partículas primárias com o plastificante, formando um gel viscoso, esquematizado na Figura 4 [3].

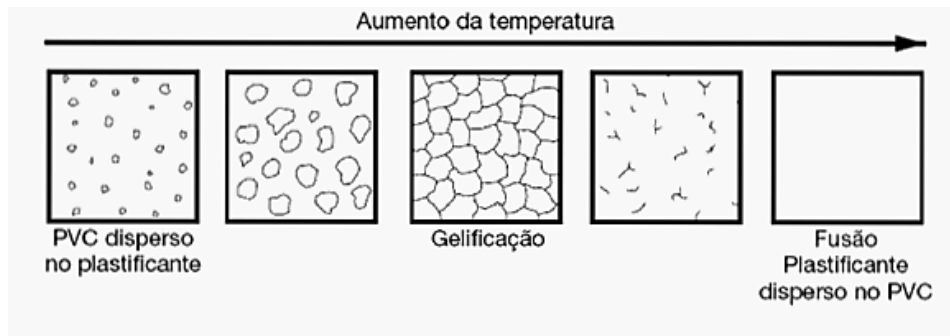


Figura 4 - Esquema do processo de gelificação [3].

Inicialmente, as partículas secundárias são partidas em partículas primárias, pela ação de taxas de corte e temperatura, deixando as partículas primárias dispersas no plastificante [3].

As partículas primárias absorvem depois o plastificante, aumentando de tamanho, até ao limite, em que todo o plastificante foi absorvido. A viscosidade aumenta durante este processo; o composto torna-se um gel viscoso contudo pouco coeso, sem interesse do ponto de vista prático [3].

A contínua ação da temperatura e taxas de corte promovem o início da fusão. As fronteiras das partículas primárias gelificadas fundem e há coalescência do material. Forma-se uma fase de polímero fundido, idealmente homogêneo, quando a fusão termina. A viscosidade do composto diminui e as propriedades mecânicas melhoram significativamente [3].

1.3 Processo de Produção de estofos

A técnica de processamento utilizada na produção de PVC plastificado para utilização em estofos é o recobrimento. Esta técnica consiste em depositar uma pasta de PVC sobre um papel, com a ajuda de uma faca e gelificar dentro de uma estufa [3].

O tipo de material de maior interesse neste trabalho (na TMG chamado de Pelgon) é constituído por 3 camadas de PVC, uma de malha textil e uma camada de acabamento denominada laca. A primeira camada de PVC chama-se compacta e é a camada superficial; a segunda camada é uma espuma de PVC e finalmente a terceira camada de PVC é uma colagem que permite a adesão da malha. A camada de laca é colocada sobre a camada compacta. A construção do artigo está presente na Figura 5.

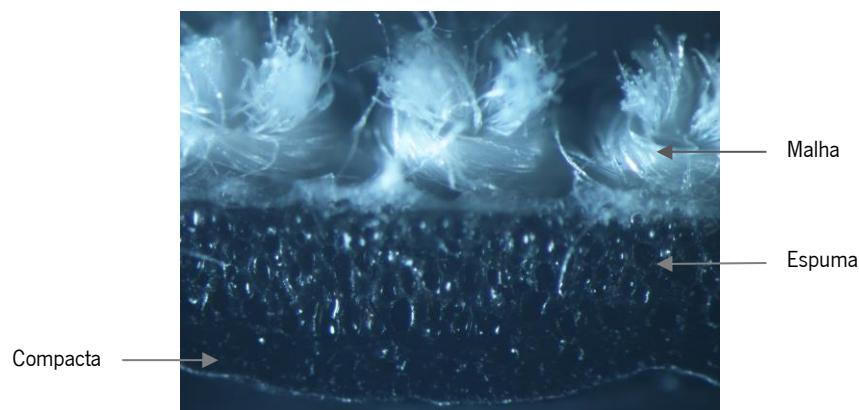


Figura 5 – Construção de um artigo Pelgon.

A produção de Pelgon começa pela produção das pastas.

O primeiro passo é a produção de concentrados (em pasta) a partir de aditivos em pó. Este processo consiste na adição de plastificantes aos pós, sendo transformados em pastas para posteriormente serem incorporados na pasta de PVC. Como são pós muito finos e usados em quantidades diminutas, este passo facilita a sua incorporação e dispersão no composto de PVC.

O aditivo é adicionado ao plastificante e fica em repouso durante 24 horas antes de ser moído. O tempo de repouso e a moagem garantem que todos os pós estão completamente molhados pelo plastificante.

Com todos os componentes preparados, é então produzida a pasta de PVC.

A mistura da pasta é feita num misturador intensivo. A geometria das pás depende do fabricante e do tipo de pasta a ser misturada [3].

Terminada a mistura, algumas pastas são colocada sob efeito de vácuo de modo a eliminar o ar preso (na camada compacta), gerado durante a mistura, reduzindo assim os defeitos que possam ser originados pela presença de ar.

Terminada a produção das pastas é produzido o artigo. O Pelgon é produzido por recobrimento, passando depois por um processo de lacagem para dar acabamento. Por último é gravado para conferir o efeito estético pretendido.

O primeiro processo é o recobrimento. Este processo é feito numa máquina de recobrir de três cabeças, exemplificado na Figura 6.

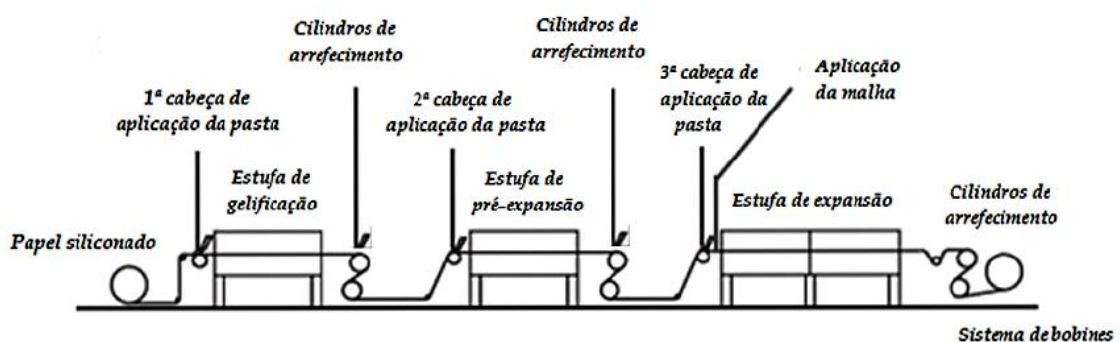


Figura 6 – Esquema da máquina de recobrir utilizada na TMG. [1]

O equipamento é composto por três cabeças de aplicação sequencial de pastas, onde se depositam, sequencialmente, as três camadas de pasta e a malha: primeiro a compacta, de seguida a espuma e por último a colagem e a malha.

Após cada cabeça de aplicação estão estufas e calandras de arrefecimento. A primeira estufa gelifica a camada compacta; a segunda estufa faz a pré-expansão da espuma e a terceira estufa expande a espuma e faz a colagem, terminando a gelificação de todos os compostos. As calandras de arrefecimento arrefecem o artigo e evitam a degradação térmica.

No equipamento existe ainda um sistema de rolos que desloca o papel (o substrato onde são depositadas as pastas). Este papel é separado do artigo no final do processo.

Após o processo de recobrimento, o artigo passa pela lacagem. A lacagem deposita várias camadas de laca que protegem a camada compacta, melhorando algumas propriedades tal como a resistência à abrasão, às limpezas, e conferem o brilho pretendido para cada artigo.

Para além do brilho, é também definido pelo cliente um determinado padrão de gravação. Neste processo, o artigo é aquecido com radiação IR e um rolo com o negativo do padrão marca o artigo, imprimindo a gravação. No final de todos os processos, os artigos têm o aspeto apresentado na Figura 7.



Figura 7 – Artigo de Pelgon, no fim do ciclo de produção.

1.4 Motivação

O aparecimento de fissuras em estofos de PVC é um problema transversal à indústria de tecidos plastificados, sendo o seu aparecimento em artigos de base PVC inevitável, apesar de indesejável. O seu aparecimento depende largamente da formulação das pastas que dão origem ao estofos e das condições de utilização. Contudo, ainda não se consegue controlar o seu aparecimento.

As fissuras surgem por fratura do polímero após utilizações sucessivas. A pouca informação sobre a fratura em materiais plásticos (quando comparado com metais), principalmente em materiais em PVC flexíveis produzidos por emulsão torna o estudo das fissuras mais difícil.

Ao longo do tempo, a TMG tem vindo a estudar profundamente este tema, incidindo na formulação da pasta e na solicitação de serviço. Contudo, a parte mecânica da fratura do estofos ainda não está clara.

Assim, a necessidade de estudar a fratura pelo ponto de vista mecânico, de modo a distinguir os artigos utilizados através de um parâmetro de fratura deu origem ao trabalho da presente dissertação.

1.5 Organização da tese

Ao longo do documento, introduz-se o problema, no Capítulo 1. De seguida, será apresentado o estado da arte sobre fractografia e o trabalho desenvolvido pela TMG sobre fissuras dos estofos, no Capítulo 2. Os materiais e os procedimentos utilizados no trabalho experimental da dissertação serão apresentados no Capítulo 3 e a análise de resultados no Capítulo 4. As conclusões da dissertação serão expostas no Capítulo 5, bem como a sugestão para trabalhos futuros.

2. ESTADO DE ARTE E CONCEITOS TEÓRICOS

2.1 Caso de Estudo

O estudo do aparecimento de fissuras em estofos de PVC incide sob vários parâmetros, tanto de formulação, processamento, construção do artigo e condições de serviço, de acordo com o Diagrama de Ishikawa representado no Apêndice 1.

As causas mais estudadas são a formulação do PVC e as condições de serviço. No que diz respeito à formulação, o parâmetro estudado que mais influencia o aparecimento ou a propagação de fissuras e o tipo e teor de plastificante [1].

Tendo em conta o trabalho apresentado anteriormente na unidade curricular Projeto Final, sabe-se que a fadiga é o modo de falha que mais influencia o aparecimento das fissuras observadas, de acordo com a Figura 8, que representa uma imagem SEM (*Scanning Electron Microscopy*) de um estofa fraturado em serviço, e onde se podem observar, na superfície de fratura, estrias típicas de materiais fraturados sob fadiga. O modo de falha apresenta ainda abrasão de superfície.

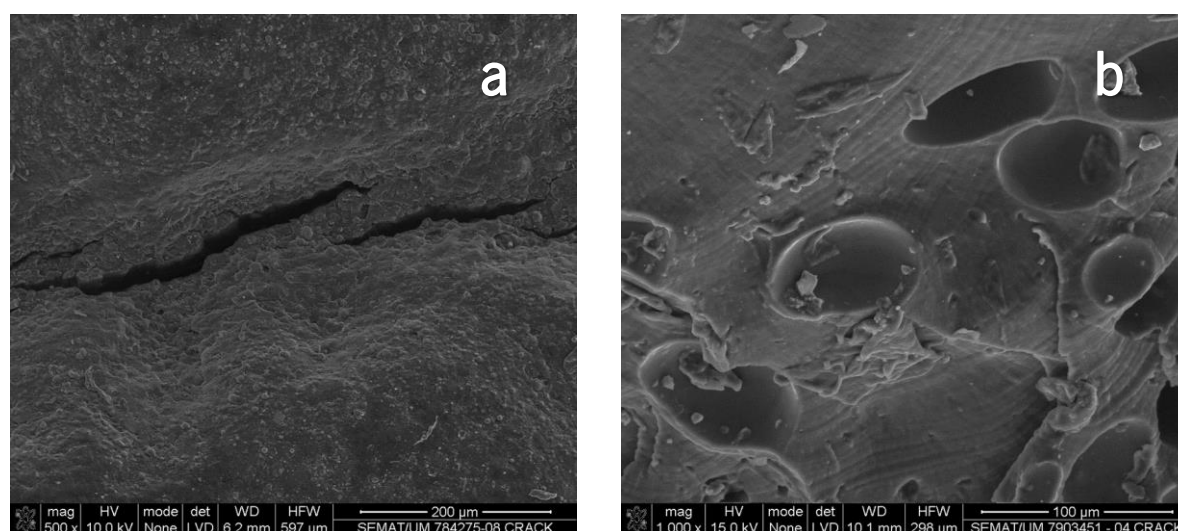


Figura 8 - Em a) imagem SEM da superfície de um estofa fraturado em serviço onde se nota abrasão; em b) Imagem SEM, ampliada 1000x estofa fraturado em serviço, onde se pode ver estrias típicas de fadiga.

Conhecendo estes fatores, desenvolveu-se um equipamento, representado esquematicamente na Figura 9, capaz de representar as condições de serviço. O ciclo típico a que o equipamento submete o material em teste é tração, seguida de flexão do material até formar um vinco, seguido de compressão do vinco, como mostra o esquema da Figura 9. A aplicação sucessiva do ciclo replica o modo de falha, de forma mais fiel.

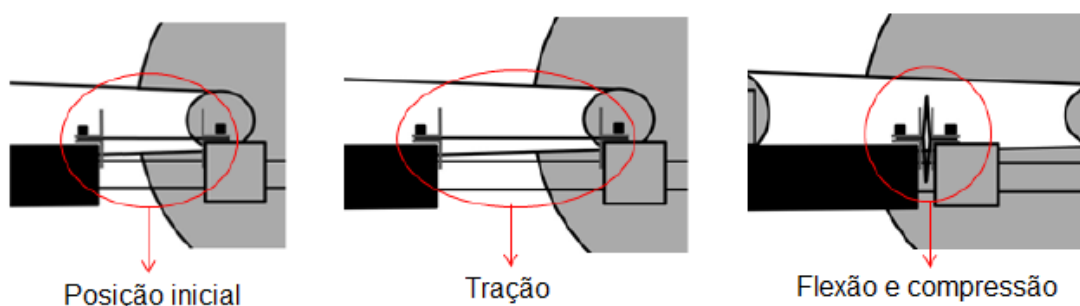


Figura 9 – Representação esquemática do equipamento desenvolvido para o método interno TMG 346, representando as diferentes sollicitação de um ciclo.

O teste realizado no equipamento de fadiga tem cinco parâmetros que precisam de ser definidos para cada o ensaio:

- Estiramento (%);
- Carga extra (N);
- Temperatura (°C);
- Número de ciclos;
- Velocidade (ciclos/minuto)

Ao montar o material no equipamento, escolhe-se o estiramento desejado. O estiramento utilizado atualmente foi o resultado da investigação de uma OEM, que determinou a deformação média sofrida por um estofo. No entanto, pode variar, de acordo com o objetivo do teste.

A carga extra é determinada por um peso colocado na amarra móvel do equipamento, que se pode utilizar ou não e pode variar entre os 5, 10 e 15 N.

A temperatura é um parâmetro muito importante do teste, principalmente quando se fala de temperaturas negativas. A escolha de temperaturas negativas, além de acelerar o processo de fratura, permite uma distinção entre artigos com diferentes plastificantes, já que uns apresentam uma maior resistência ao frio do que outros [5].

A velocidade do teste corresponde ao número de solicitações, por minuto, a que é sujeito o provete. A velocidade é um fator importante uma vez que está relacionada com a energia transferida para o material: quanto maior a velocidade, mais energia é fornecida ao material. Aumentar ou diminuir a quantidade de energia no material faz antecipar ou retardar a ocorrência de fissuras.

O número de ciclos determina a duração do ensaio, e deve ser escolhido de modo a que a fratura ocorra durante o curso do mesmo. No entanto, o número de ciclos não contribui para acelerar ou retardar a fratura do material em ensaio, apenas permite observar ou não a fratura completa do material.

A superfície de fratura dos provetes testados neste equipamento são observadas posteriormente por SEM e comparadas com superfícies de fratura de estofos fraturados em serviço, também observadas por SEM.

Tipicamente, nas condições standard do ensaio, não são visíveis as estrias comuns de fadiga que se observam na Figura 8, antes têm o aspeto ilustrado na Figura 10.

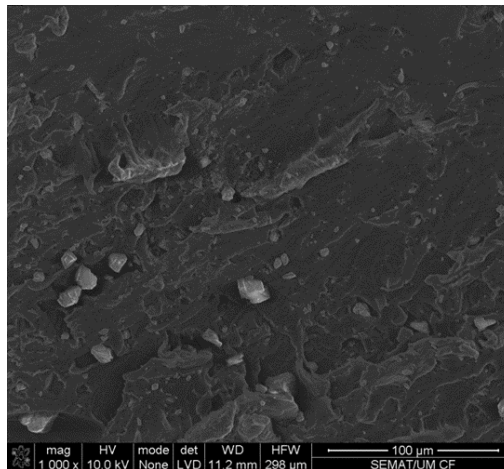


Figura 10 – Imagem SEM de uma superfície de fratura após ensaios no equipamento TMG 346, ampliada 1000x.

De modo a tentar reproduzir o modo de falha presente nos estofos fraturados em serviço, estudou-se o efeito de dois novos métodos de ensaio, que foram comparados ao método tradicional (M1).

O primeiro método alternativo consistiu em alterar a carga extra do equipamento, em ciclos de 10 minutos, entre 0 e 20 N, sequencialmente (M2); o segundo método alternativo consistiu em alterar a carga extra também em ciclos de 10 minutos, desta vez entre 0, 10, 0 e 20 N, sequencialmente (M3). As fraturas produzidas por estes métodos são apresentadas no Apêndice 2.

Viu-se que os métodos M2 e M3 são mais eficazes na reprodução do modo de falha que o método M1, uma vez que produzem algumas estrias. Porém, estas estrias ainda são diferentes das encontradas nos estofos fraturados em serviço; mais, o modo de falha não está completamente representado, uma vez que a superfície não apresenta abrasão.

2.2 Fractografia

A fractografia é uma ferramenta utilizada na análise de peças fraturadas e permite tanto a observação da superfície de fratura como a determinação das solicitações aplicadas para a iniciação das fissuras e o seu crescimento. Uma aplicação específica dessa ferramenta é a construção de curvas da taxa de propagação de fendas, no caso da fadiga. Estas curvas mostram a evolução do tamanho da fenda com o número de ciclos de aplicação de tensão ao qual a peça é sujeita [8].

A solicitação numa peça pode originar fissuras microscópicas. Quando a energia disponível na peça, resultante da solicitação, é suficiente para que surjam novas superfícies de fratura, as fissuras podem crescer até se transformarem numa fratura macroscópica, levando à falha da peça [8].

Defeitos existentes na peça, como por exemplo, vazios, podem estimular a iniciação e crescimentos de fissuras, uma vez que a distribuição de tensão na zona do defeito é alterada [9], [8].

Por observação de superfícies de fratura, sabe-se que diferentes mecanismos de falha deixam marcas diferentes nas superfícies fraturadas [8].

A Figura 11 mostra três superfícies de fratura correspondentes a três mecanismos de falha comuns em plásticos: a) fissuração sob tensão; b) tração; e c) impacto [10]. Os três mecanismos de fratura deixaram morfologias diferentes na superfície de fratura.

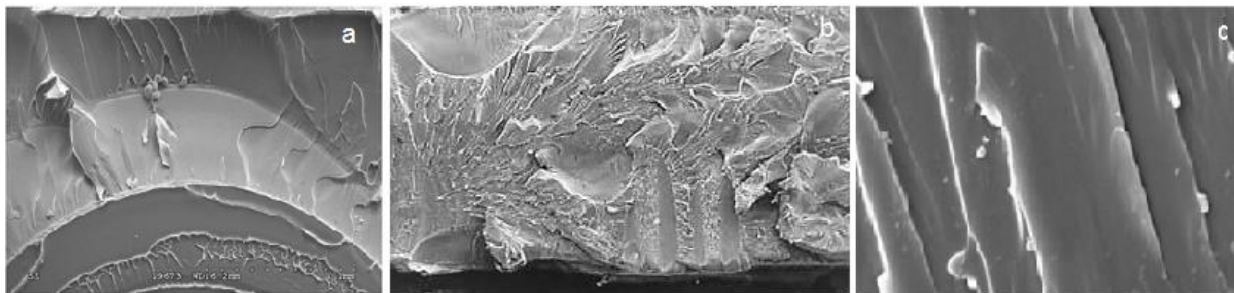


Figura 11 - – Vários modos de falha observados por SEM. Em a) fissuração sob tensão de Policarbonato [27], em b) tração de PEEK [26] e c) impacto de resina de Poliéster [51].

As morfologias das superfícies de fratura podem ser facilmente observadas por SEM. O SEM permite obter uma imagem microscópica detalhada da superfície de fratura, tornando possível assim relacionar diferentes modos de falha com diferentes morfologias [11].

A facilidade em distinguir modos de falha em peças fraturadas fez da fractografia uma prática comum na avaliação de peças metálicas, sendo esta a principal área da sua aplicação [12].

No passado a análise de peças metálicas fraturadas ajudou a construir a teoria da mecânica de fratura – uma análise mecânica ao problema da fratura, que ajuda a prever a carga necessária para a formação de uma fissura, a taxa de crescimento da fissura ao longo da peça, bem como a variação do estado de tensão na peça com o número de ciclos de solitação, no caso da fadiga [12].

Assim, torna-se possível ainda durante o projeto de uma peça metálica, simular com bastante facilidade a solitação necessária para que ocorra formação de fissuras, bem como minimizar a sua ocorrência [8].

Apesar das diferenças entre materiais poliméricos e metálicos, a informação escassa sobre o assunto em relação aos materiais poliméricos obriga a que se estipulem correlações entre o comportamento dos dois tipos de materiais em relação à origem, crescimento e propagação de fendas. Esta dificuldade é agravada no caso de materiais poliméricos flexíveis [8]. Contudo, sabe-se que alguns fenómenos são iguais quando se falam em plástico ou metais, como por exemplo o aparecimento de estrias de fadiga na superfície de fratura de peças fraturadas sob fadiga, como se vê na Figura 12.

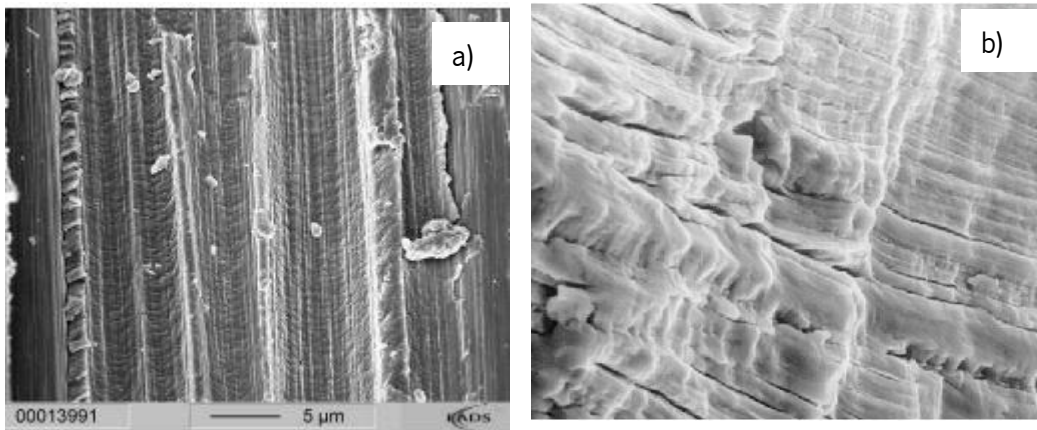


Figura 12 – Imagens SEM de materiais fraturados por fadiga apresentando estrias. Em a) uma resina polimérica reforçada com fibra de vidro (adaptado de [22]) e em b) uma liga de aço [48].

No caso das fraturas em estofos de PVC, o material sofre o efeito de cargas cíclicas, que são aplicadas quando o utilizador se senta e se levanta. A esta solicitação chama-se fadiga.

2.2.1 Mecânica da Fratura

As fraturas podem ser frágeis ou dúcteis.

Fraturas frágeis são o resultado de uma propagação catastrófica da fenda e não mostram deformação inicial. O material utiliza toda a energia armazenada na formação de novas superfícies de fratura, daí a fratura rápida [13].

Por outro lado, fraturas dúcteis mostram sinais de deformação inicial. O material passa pelo regime plástico antes da ocorrência de fratura. Nestes casos, o material utiliza muito pouco da sua energia armazenada na formação de novas superfícies de fratura, fazendo com que a propagação de fendas seja mais controlada [13].

Tipicamente, são consideradas três modos de falha na literatura, correspondentes ao Modo I, Modo II e Modo III da Figura 13.

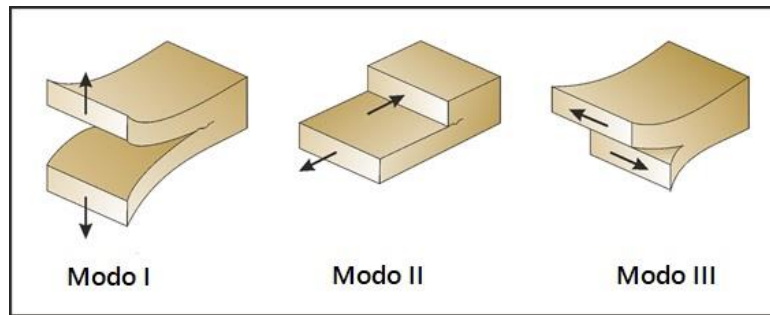


Figura 13 – Representação esquemática de três modos de falha. Adaptado de [52].

O modo I representa a abertura no plano, o Modo II representa corte no plano e o Modo III corte fora do plano [14]. Cada um destes modos representam solicitações diferentes que são abordadas de maneira diferente quando se faz a análise mecânica da fratura.

Os primeiros passos de mecânica de fratura foram dados por Griffith, que estudou o comportamento à fratura de fibras de vidro [15]. O balanço energético de Griffith é a base da Mecânica de Fratura Linear Elástica e é aplicada sempre que um material exibe um comportamento linear elástico [8].

Griffith considerou a fratura como sendo um mecanismo energético. Assim, foi definido um parâmetro G como sendo a taxa de liberação de energia, dependente da energia interna do material e da energia mecânica fornecida ao material, por unidade de tamanho da fenda e da espessura da peça [16].

O trabalho original de Griffith foi desenvolvido para materiais frágeis (utilizando fibras de vidro), logo não acomoda fenômenos plásticos do material [8].

Contudo, fazendo G_{crit} a taxa crítica de liberação de energia como a taxa de liberação de energia de um material, que acomoda todas as transformações energéticas num material, associadas à fratura (tanto plásticas como elástica), torna-se possível considerar fenômenos existentes em materiais dúcteis, não previstos no trabalho original de Griffith [13].

Em alternativa à abordagem energética de Griffith, é ainda possível olhar o problema da fratura pelo ponto de vista da tensão.

Para fazer uma análise de acordo com os modos de abertura de fendas é necessário o parâmetro K – o fator de intensidade de tensão. Este parâmetro é largamente utilizado quando se analisa a fratura de materiais, e está relacionado com o estado de tensão na extremidade da fenda [17].

A dependência de K de muitos outros fatores torna complexa a determinação deste parâmetro. A análise numérica é uma forma de determinar o valor de K para cada modo de abertura de fenda [18].

O crescimento da fenda é possível sempre que K atinge um valor crítico – K_{crit} , ou resistência à fratura [19].

O parâmetro K foi, mais uma vez, pensado para materiais que apresentem um comportamento elástico (sem cedência). Assim, apenas pode ser utilizado quando a zona dúctil na extremidade da fenda é pequena ao ponto de interagir com as outras dimensões da peça, o que significa que o comprimento deve ser muito superior à zona plástica da extremidade da fenda [8].

Quando isto não acontece, utiliza-se a mecânica elastoplástica, ou não linear.

Na abordagem elastoplástica, o parâmetro mais utilizado para avaliar a fratura de materiais é o integral J , que é equivalente ao fator de intensidade de tensão para muitos materiais elásticos.

O integral J é um integral de caminho à volta da fenda, e depende do estado de tensão da deformação perto da extremidade da fenda [20].

A Figura 14 mostra um caminho de contorno à volta da fenda, onde é definido o integral J . A natureza da definição do integral J torna este parâmetro independente do caminho de integração. O seu valor corresponde à variação de energia potencial com a extensão da fenda [21].

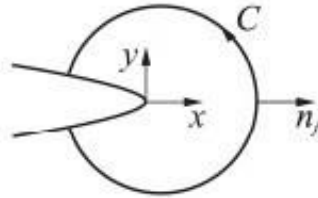


Figura 14 - Caminhos de contorno à volta da fenda, para determinação do integral J . Adaptado de [36].

Analogamente a K_{crit} , a fenda cresce quando J é superior a um valor crítico, J_c [8].

O J_c pode ser determinado facilmente pelo método *locus*. Um conjunto de provetes do tipo SENT (*single edge notch – tensile*) com diferentes tamanhos de entalhes, é testado segundo um ensaio de tração normal. Seguidamente, anota-se nas curvas F-d (força vs deslocamento) de cada provete, o ponto de iniciação da propagação da fenda. Juntando todas as curvas num só gráfico, os pontos de iniciação da propagação de cada provete deve dar uma reta mais ou menos vertical – linha locus. Fazendo a área da curva de cada provete, desde o início até à interseção com a linha locus, por unidade de espessura do material, representa-se em função do tamanho do entalhe de cada provete. O módulo do declive da reta que ajusta os dados corresponde ao valor de J_c [22].

A vantagem da utilização de J_c como parâmetro de fratura é a utilização de um parâmetro similar ao K_c ou até ao G_c , para materiais tanto elásticos como plásticos [20].

2.3 Fadiga

A fadiga define-se como uma solitação cíclica (um valor de tensão, temperatura, etc. que varia com o tempo). Quando aplicada pontualmente, nenhuma carga pode ser suficiente para provocar a falha do material, contudo, a aplicação conjunta e variável no tempo pode levar à falha prematura da peça [23].

A crescente utilização de materiais plásticos em aplicações de engenharia exige uma melhor compreensão sobre a sua resistência a este género de solitações. Contudo, ainda é necessário um conhecimento mais profundo da influência de parâmetros como a amplitude de tensão, o intervalo de fator de intensidade de tensão, a frequência, a temperatura, a estrutura do polímero ou as suas características viscoelásticas, por exemplo [24].

Uma fratura por fadiga dá-se em três estágios diferentes: nucleação e crescimento da fissura, propagação da fissura e, por último, a falha da peça, com a fratura.

Durante o primeiro estágio, a aplicação inicial da carga, a existência de heterogeneidades na matriz (como vazios ou defeitos) ou defeitos na superfície promovem a nucleação das fendas. A contínua aplicação da carga promove, durante o segundo estágio, a propagação (ao longo da peça) da fissura. Quando a resistência à fratura, K , atinge um valor máximo, a fenda cresce descontroladamente, no último estágio, levando à falha da peça [25].

Uma fratura por fadiga tem geralmente início na superfície da peça e deixa quase sempre na superfície de fratura marcas irrefutáveis: estrias.

Estas marcas microscópicas, representadas na Figura 15, marcam o progresso da fissura ao longo da peça. A sua geometria circular tem centro no ponto de iniciação da fenda [23].

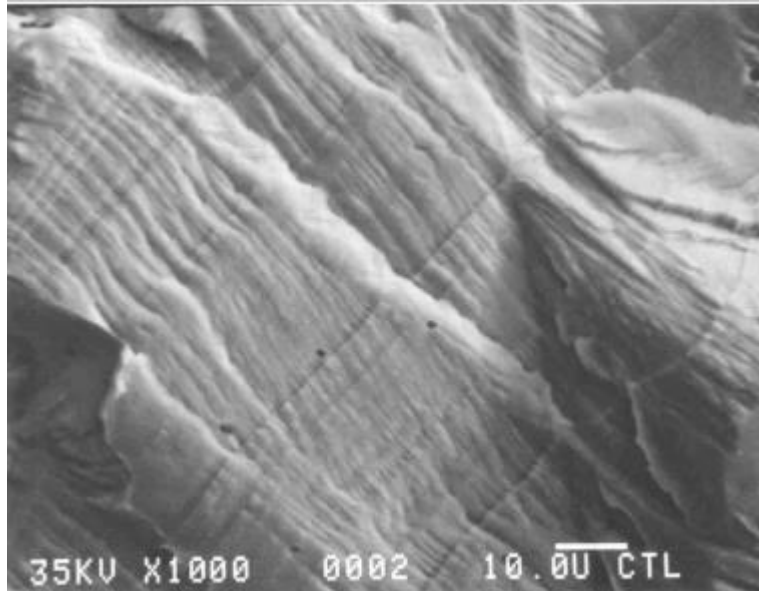


Figura 16 - Estrias presentes numa superfície de fratura por fadiga [54].

Após a nucleação de uma fissura microscópica no material, a aplicação de uma carga cíclica faz com que esta fissura abra (para a carga máxima) e feche (quando a carga é retirada). Este mecanismo está explícito na Figura 16.

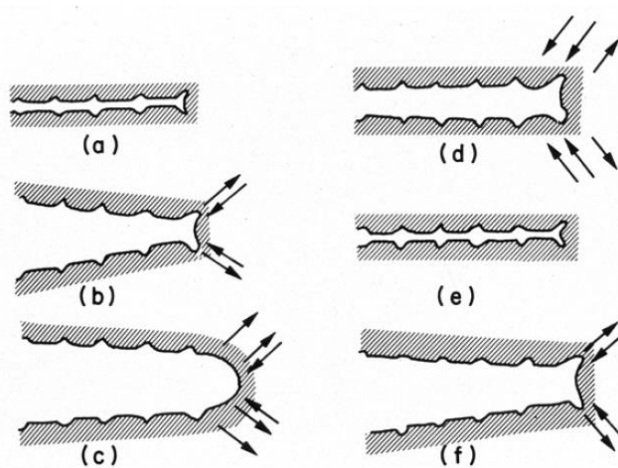


Figura 15 - Mecanismo de abertura e fecho da fissura, que provoca o aparecimento de estrias. Em a) tem-se a fissura fechada, antes da aplicação do ciclo; A aplicação da carga máxima promove a abertura da fissura em B) até ao máximo, em c); quando a carga é retirada, a fissura começa a fechar, em d) até fechar completamente em e); em f) é o início de um novo ciclo de aplicação de carga [26].

A abertura da fissura promove deformação plástica do material à volta da sua extremidade. Com a inversão da carga a fissura fecha, mas a deformação plástica mantém-se. Quando a carga máxima é aplicada de novo, a fissura abre de novo e propaga-se ao longo do material, deixando para trás a

deformação anterior. Estas deformações correspondem às estrias que se observam microscopicamente [26].

O tamanho das estrias e o espaçamento entre as mesmas estão relacionados com o carregamento imposto e com o comportamento mecânico da fratura (dúctil ou frágil). As fraturas por fadiga podem também apresentar um comportamento frágil ou dúctil [27].

Quando se fala de uma fratura frágil, observa-se na superfície fratura uma zona de propagação pequena e uma zona de crescimento caótico (zona em que a fissura se torna numa fratura macroscópica) maior. Uma fratura dúctil, apresenta uma zona de propagação da fenda maior e uma zona pequena de crescimento rápido e caótico [26].

Enquanto que para alguns materiais frágeis é possível estabelecer uma relação direta na zona de propagação, entre o número de estrias e o número de ciclos para baixas taxas de propagação, nos polímeros esta relação não é trivial. Como os polímeros tendem a ter uma capacidade de dissipação de energia maior, é natural que apenas um ciclo não seja suficiente para provocar deformação permanente no material [27].

O efeito da temperatura na vida à fadiga (mecânica) de polímeros ainda não é claro: enquanto alguns polímeros parecem diminuir a resistência à fratura e aumentar a taxa de propagação de fissuras por fadiga com o aumento de temperaturas, noutros parece não haver qualquer relação [24].

Quando se quer determinar o comportamento de uma peça sem fraturas à fadiga, podem utilizar-se as curvas de Whöler, representadas na Figura 17. Num ensaio de fadiga, registando os valores de amplitude de tensão aplicada, $\Delta\sigma$, em função do número de ciclos até à fratura, para diferentes valores de $\Delta\sigma$, é possível obter um gráfico como o da Figura 17. Neste gráfico há uma assíntota, quando $\Delta\sigma = \Delta\sigma_0$. Este valor chama-se limite de fadiga. Abaixo deste valor de amplitude de tensão, o material não fratura, independentemente do número de ciclos de solitação [24].

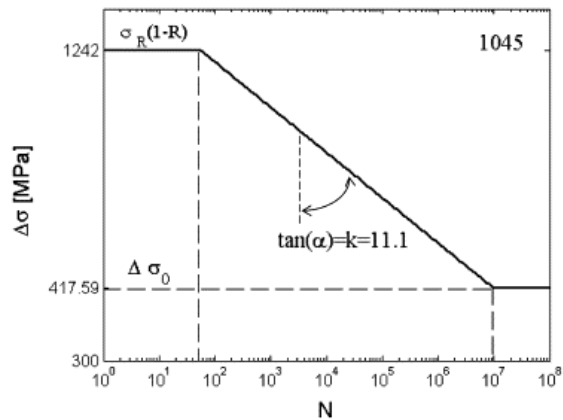


Figura 17 – Curvas de Wohler para um aço 1045 [28].

Quando o objetivo é prever a taxa de crescimento de fendas por fadiga, numa peça que apresenta uma fissura, utiliza-se a Lei de Paris. Um gráfico tipo destas situações está apresentado na Figura 18 [28].

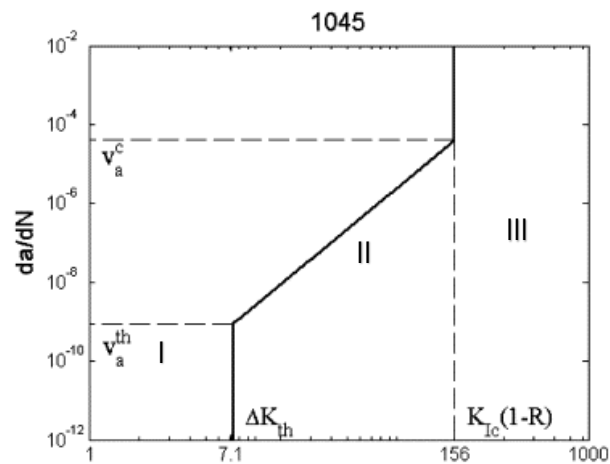


Figura 18 – Curva representativa da Lei de Paris para um aço 1045 [28].

A lei de Paris descreve a taxa de crescimento de uma fissura (em função do número de ciclos) – da/dN – em função da variação do factor de intensidade de tensão - ΔK , conforme a Equação 1 [29]:

$$\frac{da}{dN} = C(\Delta K)^m$$

Equação 1 – Lei de Paris

onde C e m correspondem a parâmetros da Lei de Paris que dependem do material, estado de tensão, temperatura, etc. [29].

O gráfico da Figura 18 corresponde à representação $\log (da/dN)$ vs. $\log (\Delta K)$ da Lei de Paris, e é possível reconhecer três zonas de crescimento de fendas: a zona I da nucleação; a zona II da propagação; e a zona III da fratura [30].

A zona I corresponde à nucleação da fissura, logo não existe propagação (da/dN é zero). Esta zona é limitada pelo valor ΔK_m (fator limiar de propagação, *threshold*). Quando ΔK atinge este valor, dá-se a propagação da fissura, na zona II. Esta zona mostra uma relação linear entre $\log (da/dN)$ e $\log (\Delta K)$, e denomina-se região de Paris. Quando ΔK atinge o valor ΔK_c - ou a resistência à fratura – dá-se a fratura da peça, na zona III, quando a taxa de propagação da fissura aumenta para valores muito elevados [30], [24], [17].

2.4 Trabalho Essencial de Fratura

O trabalho essencial de fratura é um método para avaliar a fratura de materiais dúcteis, como filmes plásticos dúcteis, baseado na repartição de energia de fratura [31]. Esta teoria defende que a zona de fratura de um provete (por exemplo, do tipo DDENT apresentado na Figura 19) à qual corresponde uma energia total de fratura, pode ser dividida em duas partes: uma zona de progresso da fratura e a zona plástica [32].

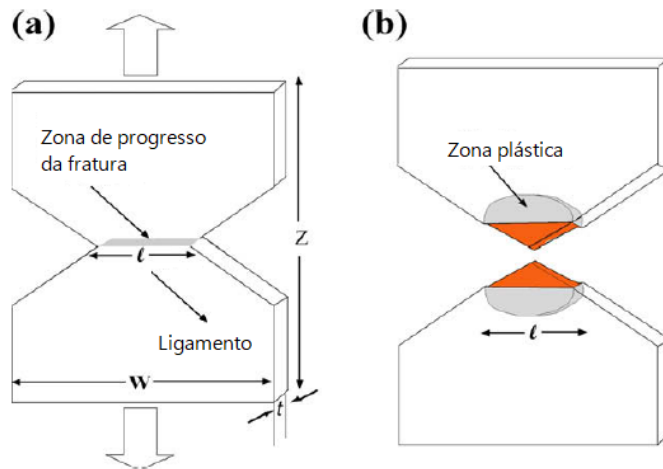


Figura 19 – Representação das zonas de progresso da fratura (em a)) e plástica (em b)) de um provete do tipo DDENT Adaptado de [34].

A zona de progresso da fratura corresponde à zona interior da fratura, ao longo do ligamento (zona central do provete, entre os entalhes). A esta zona estão associados os fenómenos de formação de novas superfícies de fratura. Já na zona plástica, ocorrem todos os fenómenos energéticos que, não estando diretamente associados à formação de novas superfícies de fratura, continuam a existir numa fratura dúctil, como por exemplo deformação plástica. A estas duas zonas estão associadas quantidades energéticas. À zona de progresso está associado o trabalho essencial de fratura (W_e) e à zona plástica está associado o trabalho plástico ou não essencial (W_p). O trabalho total de fratura será dado pela soma das duas quantidades, de acordo com a Equação 2 [33].

$$W_f = W_e + W_p$$

Equação 2

O valor do trabalho essencial de fratura depende da secção do ligamento e o valor do trabalho plástico depende do volume da zona deformada durante a fratura. Assim, é possível reescrever a Equação 3 [31]:

$$W_f = w_e \cdot lt + \beta w_p \cdot l^2 t$$

Equação 3

em que l corresponde ao tamanho do ligamento do provete, t à espessura do provete e β corresponde ao fator geométrico que descreve a forma da zona plástica. Fazendo o trabalho total de fratura específico igual ao trabalho total de fratura por unidade de área do ligamento (W_f/l), a Equação 3 é simplificada [31]:

$$w_f = w_e + \beta w_p l$$

Equação 4

O método de aplicação do trabalho essencial de fratura é simples. A área das curvas Força-deslocamento (F-d), resultantes de ensaio de tração a um provete, corresponde ao trabalho total de fratura específico. Registrando, num gráfico w_f vs. l , os valores do trabalho total de fratura específico, para um conjunto de provetes com tamanhos de ligamento diferentes, é possível ajustar os dados numa reta de acordo com a Equação 4. O trabalho essencial de fratura será a ordenada na origem da reta de ajuste e βw_p será o seu declive. Sabendo o valor de β , calculado de acordo com a zona de deformação, é possível determinar o trabalho plástico [31], [34], [35].

Apesar da facilidade de aplicação do método, a determinação do trabalho essencial de fratura exige requisitos para a aplicação. Estes são [31] [34] [32]:

- Cedência completa do ligamento antes do início da propagação da fissura;
- Similaridade das curvas F-d entre si para todos os tamanhos de ligamento;
- Predominância de condições de estado plano de tensão durante a deformação;

Os tamanhos de ligamentos que permitem a cedência completa e o estado plano de tensão podem ser previstos pelo seguinte limite [32]:

$$\max(3 - 5t, 5 \text{ mm}) \leq l \leq \min(W/3, 2r_p)$$

Equação 5

em que w é a largura total do provete e r_p corresponde ao raio da zona plástica do provete, e pode ser calculado através da Equação 6 [31].

$$2r_p = \frac{1}{\pi} \left(\frac{E w_e}{\sigma_y^2} \right)$$

Equação 6

onde E corresponde ao módulo de elasticidade do material e σ_y à tensão de cedência.

2.5 Estratégia de Investigação

Tendo em conta o estado de arte sobre as fissuras em estofos de PVC e sobre a fractografia, foi decidida uma nova abordagem ao tema, pelo ponto de vista do trabalho essencial de fratura. Sendo um parâmetro que permite determinar a energia necessária para um material fraturar, tipicamente utilizado em materiais poliméricos [36], seria teoricamente um bom método para distinguir diversos artigos produzidos pela TMG. Foi escolhido este método em detrimento dos explicados acima (Lei de Paris, curvas de Whöler, ou determinação de J_c) uma vez que a aplicação da Lei de Paris é mais apropriada para matérias elásticas (pela utilização de ΔK) e o teste de fadiga disponível (do equipamento TMG 346) não permite quantificar a variação de tensão, $\Delta\sigma$, das curvas de Whöler. A determinação de J_c exige destacar o momento em que a fissura começa a propagar, num ensaio semelhante ao do trabalho essencial de fratura. Contudo, como se pode ver na Figura 20, esta não é uma tarefa fácil, uma vez que ocorre um fenómeno chamado *crack tip blunting*, onde a extremidade da fissura a propagar arredonda, perdendo definição.



Figura 20 – Ensaio ao material P2, captando o crack tip blunting.

Assim, ficou definido como objetivo do trabalho de dissertação determinar um parâmetro de fratura que permitisse discriminar diferentes artigos, após a revisão ao estado de arte sobre fractografia, modelos de crescimento de fissuras e parâmetros de fratura.

3. MATERIAIS E PROCEDIMENTOS

3.1 Materiais Utilizados

Para o desenvolvimento do trabalho, foram testados quatro tipos de artigos: três de PVC (P1, P2 e P3) e um material híbrido PVC/PU (P4).

A diferença mais significativa entre os artigos de PVC é o tipo e o teor de plastificante e a existência de uma carga, sendo que aqui, apenas o material P1 difere dos outros, com a introdução da referida carga na sua formulação. O modo de produção de P1, P2 e P3 segue o processo explicado em 1.3; o processo de produção do material P4 está ao abrigo de patente.

As características mais relevantes para o problema estão resumidas na Tabela 2.

Tabela 2 - Artigos utilizados durante o trabalho e características principais.

Material	P1	P2	P3	P4
Construção	PVC	PVC	PVC	PVC/PU
Tipo de Plastificante	Linear C1012/Ramificado C10	Linear C1012	Linear C1012	Linear C1012/Polimérico
Conteúdo de plastificante*	Y	Y	X	X
Valor K PVC	70	70	70	70
Carga	Sim	Não	Não	Não
Malha	63/35 PES/CO	63/35 PES/CO	63/35 PES/CO	63/35 PES/CO
Resistência à fadiga a -10°C**	0%	40%	75%	100%

* O conteúdo de plastificante está ao abrigo de confidencialidade. As quantidades X e Y são utilizadas para comparar qualitativamente o conteúdo de plastificante, sendo que $X > Y$.

**A percentagem apresentada é meramente informativa e mostra a diferença dos artigos à fissuração em fadiga, pelo método apresentado em 2.1: 0% o artigo apresenta a resistência mínima; 100% o artigo apresenta a resistência máxima à fissuração em fadiga.

As amostras utilizadas para a execução dos testes descritos foram retiradas da produção. Além de amostras de produto acabado, para os artigos descritos na Tabela 2, foram utilizadas amostras do material P1 de fases diferentes do processo de recobrimento. Uma amostra foi retirada antes de colar a malha – amostra P1_SM; a outra amostra foi retirada no final do processo de recobrimento (sem laca e sem gravado) – amostra P1_REC.

3.2 Ensaio mecânicos

3.2.1 Trabalho Essencial de Fratura

Os testes do trabalho essencial de fratura foram realizados para determinar um parâmetro de fratura de cada artigo e fazer uma avaliação comparativa entre os diversos artigos.

O objetivo era relacionar o valor obtido como trabalho essencial de fratura de cada material com o número de ciclos que o material suporta no equipamento TMG 346, até fraturar.

Para que os ensaios realizados fossem o mais semelhantes possível ao ensaio realizado no equipamento TMG 346, utilizaram-se duas condições comuns daquele equipamento: ensaio a frio (-10°C) e após ensaios de extração de plastificante por contacto com óleos.

Além destas duas condições, realizaram-se ainda ensaios à temperatura ambiente, que apesar de não ser utilizada no ensaio de fadiga, foi seleccionada para estes testes.

Assim, pela informação obtida anteriormente para os ensaios de fadiga, seria de esperar que o material que apresenta maior trabalho essencial de fratura, ou seja, que o material que precisasse que uma maior quantidade de energia para fraturar, fosse o P4, seguido do P3, depois o P2 e por último, com o menor trabalho essencial de fratura, o P1, nos ensaios a frio. Nos ensaios após extração de plastificante por contacto com óleos, era esperado que a hierarquia entre artigos se mantivesse (já que o mesmo se verifica nos ensaios de fadiga) baixando apenas o valor do trabalho essencial de fratura para cada material, ou seja, que após extração de plastificante por contacto com óleos, os materiais necessitassem de uma menor energia para fraturar, visto que aguentam um menor número de ciclos no equipamento TMG 346.

O método adotado para a execução dos testes segue as recomendações do comité técnico 14 do ESIS [37].

Foram utilizados provetes do tipo DDENT, representados na Figura 21.a). Inicialmente, foram cortados, nas duas direções de malha (sempre que aplicável), teia e trama, com um x-ato, provetes com 200 mm e 60 mm de altura e comprimento, respetivamente, e foi medida a espessura de cada provete. Os ligamentos foram cortados no meio da altura dos provetes, também com um x-ato, e os tamanhos variaram entre 6 e 24 mm. O tamanho dos provetes foi selecionado de acordo com recomendações bibliográficas [38].

O ensaio foi realizado no equipamento Shimadzu Autograph AG-X com célula de carga de 5 kN, com distância entre amarras de 90 mm e velocidade de 2 mm/min. O provete foi montado no equipamento e o ensaio decorreu como um ensaio de tração comum: o provete foi tracionado até fraturar, ponto em que o ensaio terminou.

Contudo, os ensaios preliminares mostraram alguns problemas.

Em primeiro lugar, era utilizada uma grande quantidade de material (em cada direção, uma área de 600 x 200 mm); em segundo lugar, a velocidade de 2 mm/min tornava o ensaio moroso. Outro problema observado estava no corte dos provetes. A natureza do material torna difícil fazer 2 cortes laterais perfeitamente alinhados com o x-ato (a malha tem tendência a deslocar o provete após o primeiro corte).

Assim, foram testados provetes com tamanhos menores, velocidades diferentes e um único corte lateral, ou seja, um provete do tipo SENT.

Os provetes foram escolhidos de acordo com os utilizados anteriormente em aplicações semelhantes [22]. Os provetes testados estão ilustrados na Figura 21.



Figura 21 – Provetes utilizados para testar o tamanho. O provete A é o original, o provete B tem 20 mm de largura e 100 mm de altura entre amarras (área limitada pelos traços cinzentos) e o provete c tem 20 mm de largura e 30 mm de altura entre as amarras.

Destes testes, viu-se que os provetes SENT com 100 mm de altura e 20 mm de largura com 50 mm/min produziam resultados semelhantes aos obtidos anteriormente.

Depois de selecionado o tamanho para os provetes, efetuaram-se os testes, como descrito anteriormente, e foram registados os valores de força e deslocamento, ao longo do teste, e o valor da energia de fratura que corresponde à área completa abaixo da curva F-d.

Após terminado o ensaio, procurou-se, em cada provete, a zona de deformação, e anotou-se o comprimento efetivo do ligamento, para corrigir resultados.

O ligamento foi medido com uma lupa estereoscópica Olympus, para que a medida fosse exata.

Para comparar os valores do trabalho essencial de fratura, foram escolhidas três condições, para os testes de tração: A) temperatura ambiente, B) após contacto com óleos e C) -10°C.

A. Temperatura Ambiente

Os ensaios no equipamento TMG 346 não costumam ser realizados à temperatura ambiente, já que a norma interna especifica que o ensaio decorra a temperaturas negativas (geralmente, -10°C).

Contudo, como o ensaio para determinação do trabalho essencial de fratura são realizados como ensaios de tração, a fratura do artigo acontece muito mais depressa do que nos ensaios de fadiga.

Assim, realizaram-se ensaios à temperatura ambiente para determinar o trabalho essencial de fratura de cada material, à temperatura ambiente.

B. Após contacto com óleos

Os ensaios após contacto com óleos têm um interesse especial neste caso, uma vez que investigam a influência da perda de plastificante por contacto com óleos. Esta característica medida em laboratório está relacionada com a perda de plastificante que se pode observar nos assentos, quando estão em contacto com a pele do utilizador, ao mesmo tempo que sujeito às condições atmosféricas.

A quantidade de plastificante perdido após este ensaio depende do tipo de plastificante e do teor de plastificante da formulação. O ensaio seguiu a norma alemã VDA 230-225.

Estes ensaios foram realizados aos artigos P1, P3 e P4. Pela Tabela 2 sabe-se que os artigos P3 e P4 têm uma quantidade semelhante de plastificante na sua formulação, contudo, os plastificantes utilizados são diferentes. O plastificante polimérico utilizado em P4 apresenta uma melhor resistência à extração por óleos que o plastificante Linear C1012 utilizado no material P3. Também a estrutura especial do material P4 dá maior resistência à extração de plastificante por contacto com óleos. O material P1 apresenta uma quantidade menor de plastificante na sua formulação, com plastificantes também diferentes.

Para realizar o ensaio, colocou-se, numa amostra de artigo previamente pesada, uma quantidade de óleo dependente da área da amostra em teste. Foi colocado na superfície de teste um tecido de algodão embebido numa mistura de óleo de babaçu, óleo de jojoba e óleo de esqualeno, em partes

iguais. A amostra com óleo e tecido foi colocada entre dois vidros e levada à estufa durante 72 horas, a 40°C.

Passadas as 72 horas, a amostra foi limpa dos óleos com uma solução aquosa de 0,5% (v/v) de Texapon, e deixada durante 24 horas à temperatura ambiente.

Passados 24 horas, a amostra foi novamente limpa, desta vez com um pano seco e finalmente pesada para determinar a percentagem de perda de óleo.

Após determinar a percentagem de perda de óleo da amostra, são cortados os provetes de acordo com o método adotado.

Os provetes são ensaiados segundo o método do trabalho essencial de fratura e temperatura de $-10 \pm 1^\circ\text{C}$.

C. -10°C

Uma das diferenças entre os diversos plastificantes utilizados nas formulações está no seu desempenho quando submetido a temperaturas negativas.

Por exemplo, o plastificante ramificado C10 utilizado na formulação do material P1 e o plastificante polimérico utilizado na formulação do material P4 apresentam pior desempenho quando solicitado a temperaturas negativas do que o plastificante linear C1012 utilizado nas restantes formulações.

Assim, realizaram-se ensaios do trabalho essencial de fratura aos artigos, com temperatura de ensaio de $-10 \pm 1^\circ\text{C}$. Os provetes foram cortados de acordo com o método adotado.

3.2.2 Tração

Os ensaios de tração foram utilizados para extrair informações acerca do módulo de elasticidade e da tensão de cedência dos materiais, segundo as três condições utilizadas (temperatura ambiente, após resistência à extração por óleos e a -10°C).

Este ensaio consiste na aplicação de uma carga de tração uniaxial a um provete em teste até que este atinja rotura. Durante o teste é avaliada a força aplicada ao provete em função do deslocamento do provete. Tipicamente, os resultados de um teste de tração são apresentados sob a forma de curvas de tensão vs. deformação, apresentadas na Figura 22 [39].

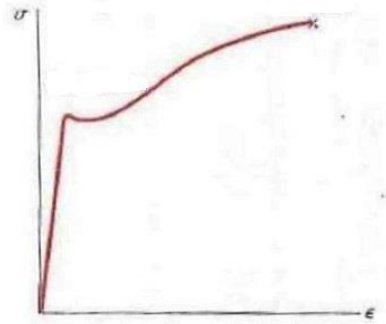


Figura 22 – Curva típica tensão vs deformação para um comportamento mecânico dúctil. Adaptado de [39].

A tensão é obtida dividindo a força aplicada pela área em teste do provete; a deformação é obtida dividindo o deslocamento do provete pelo comprimento inicial da amostra [39].

Destes gráficos é possível obter informação sobre o ponto de cedência do material (quando existente), o ponto de rotura e o módulo de elasticidade, que corresponde à zona linear inicial e está relacionado com a rigidez do material [39]. Para o caso em estudo, foram retirados valores da tensão de cedência, deformação à rotura e módulo de elasticidade.

Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ISO/DIS 1421:2015 [40].

Os provetes foram cortados de acordo com as medidas selecionadas (apresentadas na Tabela 3), nas duas direções da malha (sempre que aplicável).

Os provetes foram montados no equipamento e deu-se início ao teste. No final, aquando da rotura do provete, recolheram-se os dados para uma análise posterior.

No caso dos ensaios realizados a -10°C , a câmara climática foi previamente montada no equipamento, e a temperatura negativa selecionada era obtida através de fluxo de azoto para dentro da câmara climática. Neste caso, os provetes eram montados no equipamento e ficavam a climatizar enquanto a temperatura da câmara estabilizava (cerca de 15 minutos). Quando a temperatura da câmara estivesse estável, o ensaio prosseguia normalmente.

As condições de ensaio estão sumarizadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Condições selecionadas para os ensaios de tração.

Material	Velocidade (mm/min)	Largura (mm)	Altura (mm)
P1	50	20	100/80 (RT/ -10°C)
P2			100/80 (RT/ -10°C)
P3			100/80 (RT/ -10°C)
P4			10
P1_SM			100
P1_REC			100

A diferença entre os valores da distância entre amarras em cada ensaio é explicada pela limitação do aparelho.

A distância entre amarras inicialmente selecionado foi de 100 mm, e foram ensaiados os artigos P1, P2, P3, P1_SM e P1_REC, à temperatura ambiente. Quando foram executados os ensaios dentro da câmara, verificou-se que 100 mm de distância entre amarras não era suficiente para que os provetes na direção trama fraturassem. Assim, uma vez que a altura entre amarras não é um parâmetro de grande influência nos valores de módulo de elasticidade e tensão de cedência [41], selecionou-se uma altura inicial de 80 mm.

No caso do artigo P4, a sua capacidade de deformação é muito superior à dos restantes. Assim, com uma altura inicial de 100 mm não era possível atingir a rotura dentro da capacidade de deslocamento da amarra do aparelho. Então, foi-se diminuindo a altura até chegar ao valor de 10 mm, em que o provete fraturava, dentro da capacidade do aparelho.

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

4.1 Extração de Plastificante por contacto com óleos

A extração de plastificante por contacto com óleos foi utilizada para medir a perda de plastificante das amostras. A Tabela 4 mostra a perda de massa média, em percentagem, para os artigos testados.

Tabela 4 – Perdas de peso das amostras testadas dos artigos P1, P3 e P4, no ensaio de resistência a óleos.

Material	Perda de massa média (%)
P1	4,30
P3	4,97
P4	2,54

Apesar de terem quantidades e tipos diferentes de plastificantes na sua formulação, os artigos P1 e P3 apresentam uma percentagem de perda de peso semelhante sendo 4,30% para o material P1 e 4,97% para o material P3. Já o material P4 apresenta uma percentagem de perda de peso após contacto com óleos bastante menor, cerca de 2,54%. A razão para a baixa perda de plastificante neste material está não só na construção especial do material, que impede que o plastificante seja extraído, como também na utilização de um plastificante diferente na formulação (plastificante polimérico), que apresenta uma maior resistência à extração por óleos [3].

4.2 Tração

Terminados os ensaios de tração, foram analisados os gráficos para avaliação. A forma dos gráficos de Tensão vs Deformação obtidos variam de acordo com o material e com a condição do teste, mostrando comportamentos mecânicos diferentes. Na Figura 23 está representado o gráfico obtido para o material P1, à temperatura ambiente.

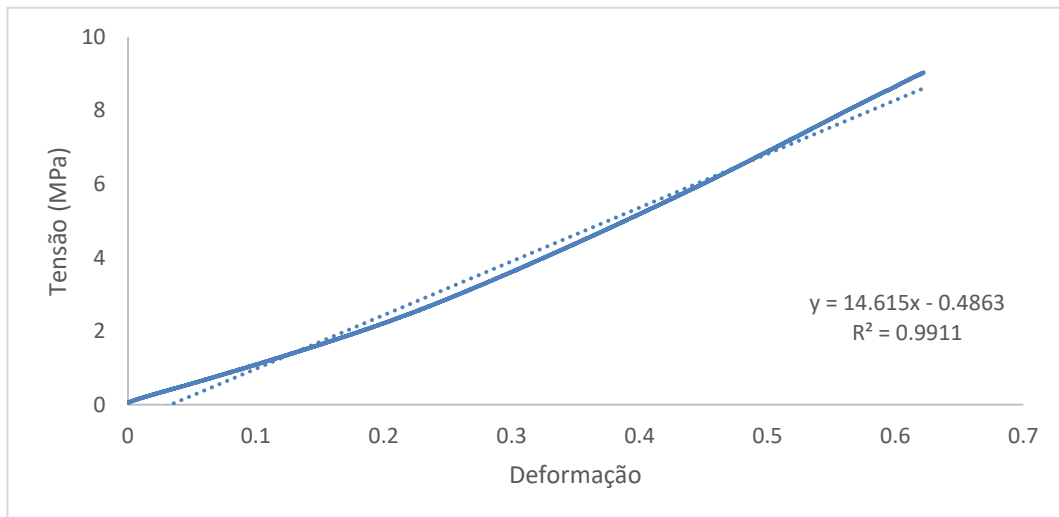


Figura 23 - Gráfico Tensão vs. Deformação obtido para o material P1, na direção teia.

Para obtenção de módulo de elasticidade neste tipo de gráficos delineou-se uma reta tangente a toda a extensão da curva, e considerou-se o módulo como o declive dessa reta. Como tensão de cedência considerou-se o ponto de tensão máxima do gráfico.

Um outro tipo de gráfico obtido dos ensaios de tração está representado na Figura 24. Neste caso, utilizou-se o método da interseção de duas retas para a extração da tensão de cedência e do módulo de elasticidade. Este método consiste em desenhar duas retas tangentes ao gráfico, uma na zona elástica inicial e noutra na zona plástica, como mostra a Figura 24. O ponto de interseção das duas retas corresponde ao valor da tensão de cedência e o declive da primeira reta (tangente à zona elástica) corresponde ao módulo de elasticidade. Nos dois casos, a deformação à rotura corresponde ao valor de deformação para o qual acontece rotura do provete.

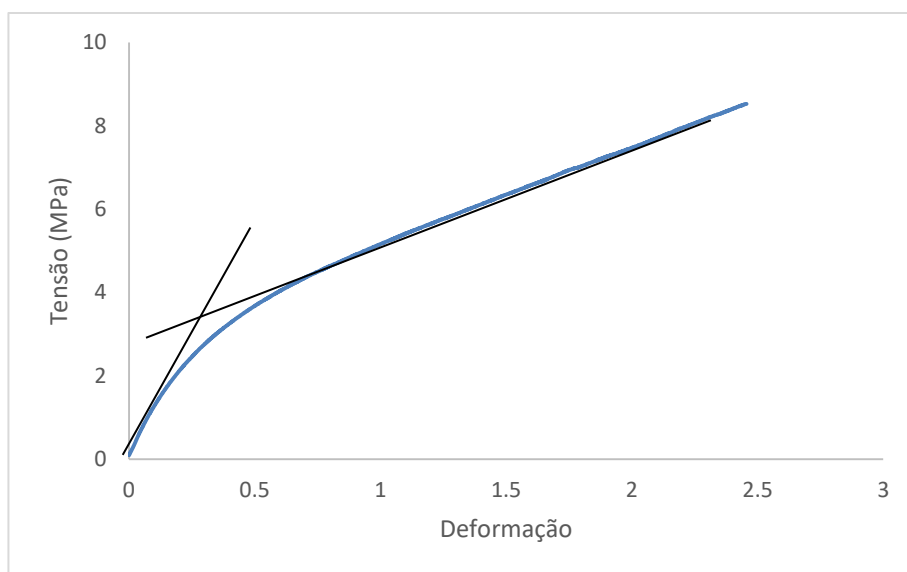


Figura 24 – Gráfico Tensão vs Deformação obtido para o material P4, na direção trama.

Os resultados obtidos para o módulo de elasticidade, E , e para a tensão de cedência, σ_y e deformação à rotura, após os ensaios de tração estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Resultados de módulo de elasticidade, E , e tensão de cedência, σ_y , obtidos nos ensaios de tração.

Material	Temperatura ambiente			Contacto com óleos			-10°C		
	σ_y (MPa)	E (MPa)	ϵ_{rot}	σ_y (MPa)	E (MPa)	ϵ_{rot}	σ_y (MPa)	E (MPa)	ϵ_{rot}
P1 T	9,07	14,56	0,62	11,96	21,69	0,53	11,62	17,41	0,65
P1 Tr	5,97	3,94	1,46	2,39	41,84	0,93	—	—	—
P2 T	8,14	12,33	0,67	—	—	—	10,64	13,85	0,77
P2 Tr	5,65	3,25	1,70				—	—	—
P3 T	7,63	15,07	0,49	11,16	19,34	0,55	9,59	18,07	0,52
P3 Tr	5,47	4,11	1,37	1,94	31,47	0,91	—	—	—
P4 T	4,89	17,83	13,57	7,42	25,83	1,28	6,56	27,97	0,13
P4 Tr	3,75	6,99	9,04	4,89	33,39	2,34	—	—	—
P1_SM	0,64	2,96	2,86	—	—	—			
P1_REC T	9,50	15,52	0,60						
P1_REC Tr	7,36	5,24	1,27						

- Efeito dos artigos P1 a P4

Da Tabela 5 é possível perceber que o módulo de elasticidade é superior quando o teste é realizado a uma temperatura de -10°C e é ainda superior quando o teste é realizado após extração de plastificante.

Este comportamento é normal, uma vez que o módulo de elasticidade diminuiu com o aumento da temperatura. [22].

O aumento do módulo de elasticidade para temperaturas mais baixas é acompanhado pelo aumento da tensão de cedência e diminuição da deformação à rotura. Enquanto que o aumento da tensão de cedência é normal, o aumento da deformação à rotura é contrário ao que se esperava. Aquando da diminuição da temperatura, o polímero torna-se mais rígido e aumentam o módulo de elasticidade e a tensão necessário para fraturar o polímero, e diminui a capacidade de deformação do polímero.

Contudo, o material P4 mostra um comportamento diferente dos restantes (e mais de acordo com o esperado), a -10°C , apresentando diminuição da deformação à rotura.

- Efeito da Extração de plastificante por contacto com óleos

Este fenómeno do aumento da rigidez também acontece quando a quantidade de plastificante diminui. Ou seja, quando o plastificante é extraído, por exemplo, por contacto com óleos, o polímero torna-se mais rígido, aumentando o módulo de elasticidade [3]. Daí os valores do módulo de elasticidade registados para os provetes testados após a extração de plastificante serem tão elevados, quando comparados com os provetes testados à temperatura ambiente. Neste caso, a deformação à rotura diminui. O polímero torna-se muito rígido e não permite deformações tão elevadas [2].

- Efeito da malha

Nos ensaios de tração nota-se que o efeito da malha é muito grande. Tanto o módulo de elasticidade como a tensão de cedência aumentam com a presença da malha (comparando P1T e P1Tr com P1_SM). Contudo, a ausência de malha provoca aumento na deformação à rotura. Isto significa que a malha, apesar de aumentar a rigidez do polímero (aumentando o módulo de elasticidade), diminuiu a capacidade do material se deformar.

Comparando os resultados de cada material nos dois sentidos de malha, vê-se que, à temperatura ambiente, os resultados em trama (Tr) apresentam tensão de cedência e módulo de elasticidade menor e deformação à rotura maior do que em teia (T). Isto significa que na trama, o polímero é menos rígido, mas tem uma capacidade de deformar maior. Observando a Figura 25, que mostra as duas direções da malha, percebe-se que há um número maior de fibras orientadas na direção teia, que contribuem para o aumento da rigidez e diminuição da capacidade de deformação nesse sentido.

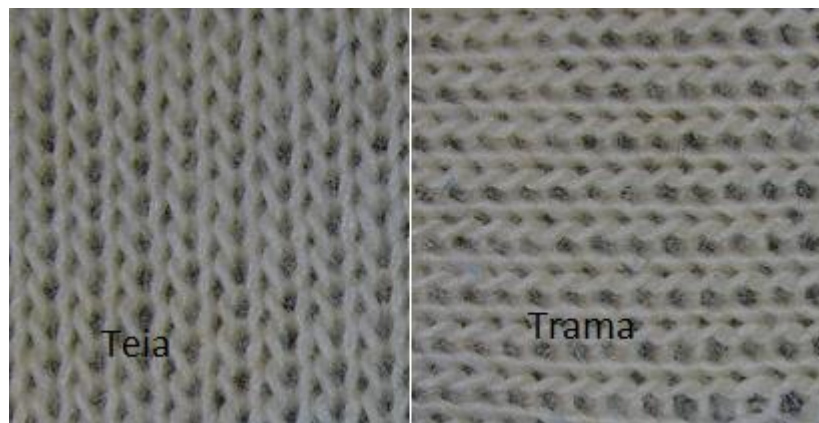


Figura 25 – Imagens das direções da malha, teia e trama. Como se pode ver, existem mais fibras alinhadas na direção teia que na trama.

Contudo, para o material P4 na direção trama, a capacidade de deformação diminui. Mais uma vez, o material P4 apresenta um comportamento diferente dos restantes. A construção diferente do

material pode estar na origem das diferenças apresentadas, contudo não se conseguiu determinar uma razão específica.

Após a extração de plastificante por contacto com óleos também se notam comportamentos diferentes para diferentes direções de malha, contudo a direção com maior rigidez é a trama e a maior capacidade de deformação à rotura é também na trama. O material P3 apresenta um ligeiro aumento de deformação à rotura não observado nos restantes artigos, após extração de plastificante. Contudo, é muito pouco quando comparado com as restantes variações (cerca de 12%) pelo que não deve ser considerado.

É também possível notar uma tendência à temperatura ambiente. Para os artigos P1, P2, P3, P4 e P1_REC, a diferença entre as direções da malha são semelhantes para cada propriedade, ou seja, a variação do módulo de elasticidade (por exemplo), para todos os artigos, é entre 60-70%, e da tensão de cedência é cerca de 20-30%. Contudo para a deformação à rotura, a variação é maior (de 60-90%). Esta similaridade da diferença entre a teia e a trama para todos os artigos, na tensão de cedência e no módulo de elasticidade, pode fazer sentido, uma vez que o tipo de malha é semelhante em todos os artigos. Na deformação à rotura, as diferenças podem estar no modo como o provete fratura durante o ensaio, já que algum fio da malha pode demorar mais tempo a fraturar.

Para as propriedades após a extração de plastificante por contacto com óleos, o mesmo não se verifica. Para esta condição, a variação das propriedades não apresenta nenhuma tendência.

- [Efeito do processo](#)

Relativamente ao processamento dos artigos, é possível observar-se que os processos de lacagem e gravação fazem aumentar a rigidez do polímero, aumentando a tensão de cedência e o módulo de elasticidade e diminuindo a deformação à rotura, comparando P1 com P1_REC. Contudo, o aumento

da rigidez não é igual para as duas direções de malha. Enquanto que à teia notam-se aumentos pequenos (cerca de 5%), à trama, o aumento da rigidez é maior (cerca de 18%).

Apesar do aumento da rigidez entre P1 e P1_REC, a relação entre teia e trama observada para o artigo P1 mantém-se: à trama, o artigo é mais rígido.

4.3 Trabalho Essencial de Fratura

Para determinar o valor do trabalho essencial de fratura aplicou-se o método descrito acima (Capítulo 3.2.1).

Em primeiro lugar, avaliou-se a semelhança entre as curvas de força vs deslocamento de cada material. No caso de haver alguma curva que não fosse semelhante às restantes, retirava-se esse provete do ajuste final.

Para determinar o trabalho essencial de fratura começou-se por calcular o trabalho total de fratura por unidade de área, w_f . Para isso, começou-se por dividir a energia de fratura (que corresponde à área abaixo da curva F-d, obtida através do software do dinamómetro) pela área da secção transversal do ligamento, de cada provete (lt), de acordo com a Tabela 6, para o material P1T.

Tabela 6 – Determinação da energia total de fratura por unidade de área.

	Provete	l (mm)	t (mm)	lt (mm ²)	E fratura (J)	w_f (J/mm ²)
P1 Teia	5	14.849	1.33	19.749	2.296	0.116
	6	14.485	1.32	19.120	1.925	0.101
	7	13.060	1.31	17.109	1.717	0.100
	8	11.101	1.33	14.764	1.500	0.102
	9	10.946	1.32	14.449	1.307	0.090
	10	9.350	1.33	12.436	1.056	0.085
	11	9.956	1.32	13.142	1.075	0.082
	12	7.056	1.32	9.314	0.880	0.094
	13	7.409	1.32	9.780	0.688	0.070
	14	6.501	1.33	8.646	0.599	0.069

Para que os resultados do trabalho essencial de fratura correspondessem o mais possível à realidade, mediu-se a distância entre ligamentos com uma Lupa Estereoscópica Olympus SZ-PT, com ampliação de $0,67 \times 1,67 = 3,12x$. Na Figura 26 está uma imagem obtida pela lupa. O ligamento de cada provete foi medido e o seu tamanho real foi utilizado nos cálculos.

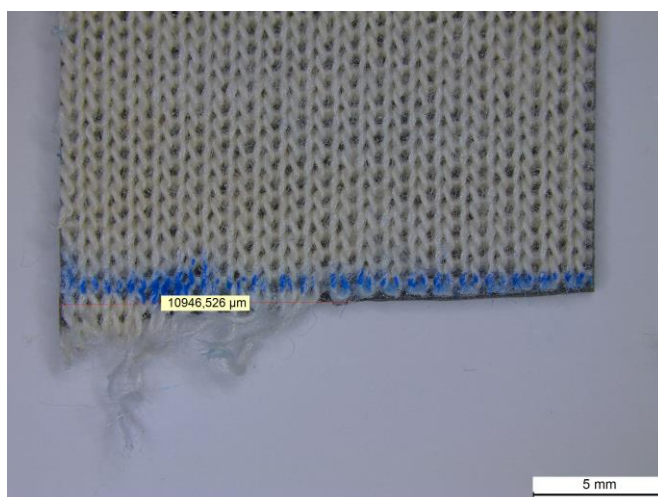


Figura 26 - Imagem da lupa para um provete do material P1.

Medidas todos os provetes, representou-se os valores do trabalho de fratura específico em função do tamanho do ligamento, para todos os ensaios. A dispersão de pontos foi então ajustada por uma reta. Quando a reta não ajustava perfeitamente os pontos (havia uma grande dispersão), os pontos mais longe da reta foram retirados, para que o R^2 do ajuste melhorasse. No final, os gráficos tinham o aspeto do ilustrado na Figura 27.

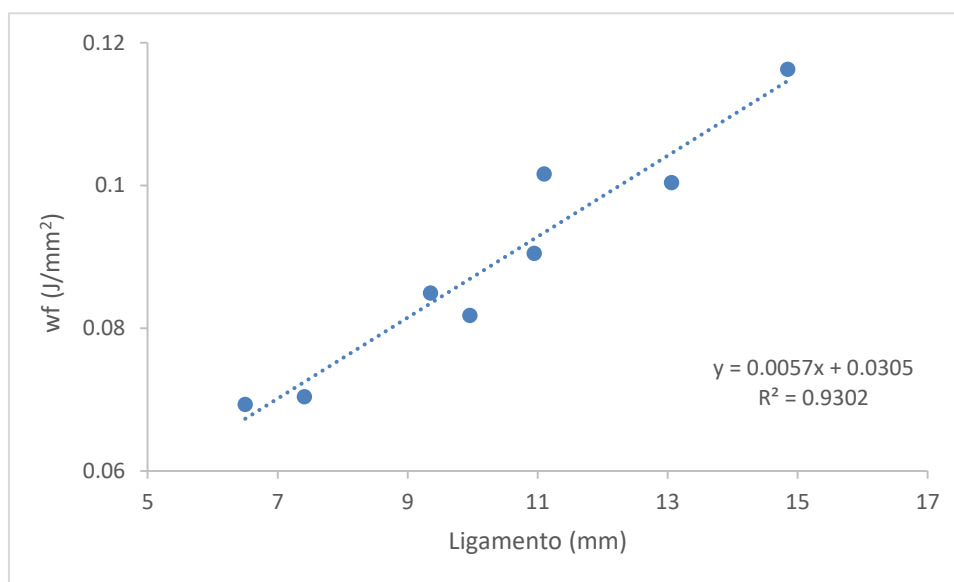


Figura 27 - Gráfico wf vs l para o material PIT, com a reta de ajuste dos dados, após a eliminação de dois pontos.

Os resultados de w_e obtidos após os ensaios de determinação do trabalho essencial de fratura estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Resultados de trabalho essencial de fratura, w_e , e trabalho plástico, β_{wp} , obtido nos ensaios de trabalho essencial de fratura.

Material	Temperatura ambiente		Após óleos		-10°C	
	w_e (kJ/m ²)	β_{wp} (kJ/m ³)	W_e (kJ/m ²)	β_{wp} (kJ/m ³)	w_e (kJ/m ²)	β_{wp} (kJ/m ³)
P1 T	30,5	57	25,5	100	30,7	66
P1 Tr	-36,2	240	-144,3	260	—	
P2 T	44,2	69	—		30,8	61
P2 Tr	30,2	170			—	
P3 T	33,0	40	61,0	49	54,0	44
P3 Tr	39,2	120	56,6	130	—	
P4 T	76,2	39	52,0	68	30,0	120
P4 Tr	-43,7	410	73,0	150	—	
P1_SM	8,9	32	—			
P1_REC T	19,9	90				
P1_REC Tr	73,5	153				

Após calcular os primeiros valores de trabalho essencial de fratura, calculou-se o intervalo de ligamentos que garante a predominância de condições de estado plano de deformação, de acordo com a Equação 5. Os resultados do tamanho de ligamento obtidos estão representados na Tabela 8.

Tabela 8 – Tamanhos de ligamento para cada material utilizado.

Material	Temperatura ambiente		Após óleos		-10°C	
	Máximo (mm)	Mínimo (mm)	Máximo (mm)	Mínimo (mm)	Máximo (mm)	Mínimo (mm)
P1 T	2,12	5	1,40	5	1,55	5
P1 Tr	-1,57	5	-411,50	5	—	
P2 T	3,23	5	—		1,48	5
P2 Tr	1,21	5	—		—	
P3 T	3,11	5	3,72	5	2,31	5
P3 Tr	2,11	5	3,02	5	—	
P4 T	6,67	5	6,67	5	6,67	5
P4 Tr	-8,43	5	6,67	5	—	
P1_SM	6,67	5	—		—	
P1_REC T	1,34	5	—		—	
P1_REC Tr	2,79	5	—		—	

Os tamanhos de ligamentos calculados e apresentados na Tabela 8 são muito restritos para os artigos analisados e não se adequam. Por vezes, isto pode acontecer [31]. Nestes casos, utiliza-se a tensão específica, que se obtém dividindo a força máxima de cada provete pela área da secção transversal do provete, segundo a Equação 7 [31], como parâmetro de avaliação do tamanho do ligamento, em vez dos limites calculados acima.

$$\sigma_n = \frac{F_{max}}{A_{st}}$$

Equação 7 – Determinação da tensão específica.

A tensão específica de cada provete é comparada com um $1,15\sigma_y$. Este chama-se o critério de Hill para fratura. O valor da tensão específica é traçado num gráfico em função do tamanho do ligamento.

Sempre que o valor da tensão específica do provete for inferior a $1,15\sigma_y$, a fratura do provete acontece no estado plano de tensão, e o trabalho essencial de fratura é válido [42].

Assim, para cada material foi calculada a tensão específica, de acordo com a Tabela 9.

Tabela 9 – Determinação da tensão específica, para o material P3T após óleos.

P3T óleos	l (mm)	t (mm)	lt (mm ²)	F _{máx} (N)	σ_{net} (MPa)
	14.950	1.27	18.987	127.966	6.740
	12.670	1.28	16.218	125.555	7.742
	11.980	1.26	15.095	112.196	7.433
	11.500	1.27	14.605	88.530	6.062
	9.650	1.28	12.352	87.663	7.097
	8.940	1.29	11.533	84.187	7.300
	8.320	1.28	10.650	72.726	6.829
	7.920	1.26	9.979	70.980	7.113
	6.610	1.29	8.527	63.551	7.453
5.090	1.28	6.515	52.721	8.092	

Com os dados da tabela, contruiu-se um gráfico com a tensão específica em função do tamanho do ligamento e a tensão de cedência delimitada, como mostra na Figura 28.

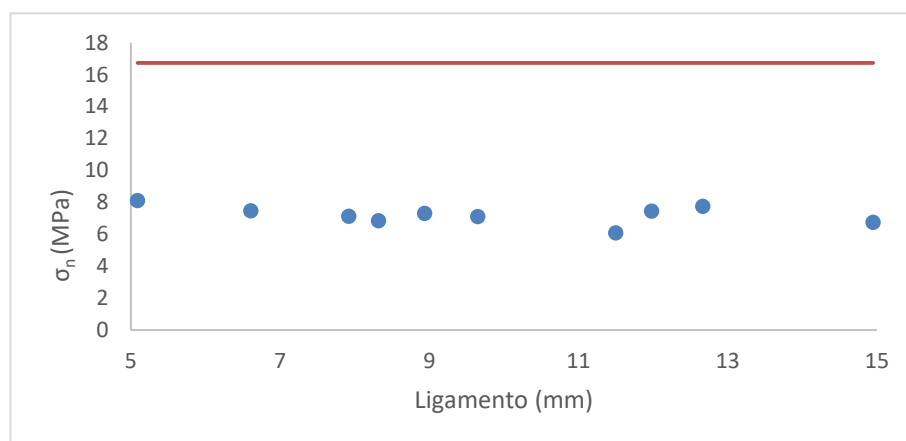


Figura 28 – Gráfico σ_n vs l, para o material P3, após óleos. A linha contínua representa o parâmetro $1,15\sigma_y$, e a dispersão o valor da tensão específica.

O material P3T após a extração de plastificante por contacto com óleos apresenta uma tensão de cedência de 11,16 MPa. Pela Figura 28, todos os valores de tensão específica para os ligamentos utilizados são inferiores a $1,15\sigma_c$, Logo, segundo a teoria de fratura de Hill, a fratura acontece num estado plano de tensão e trabalho essencial de fratura é válido.

Contudo, para o material P1_SM, representado na Figura 29, isto não acontece.

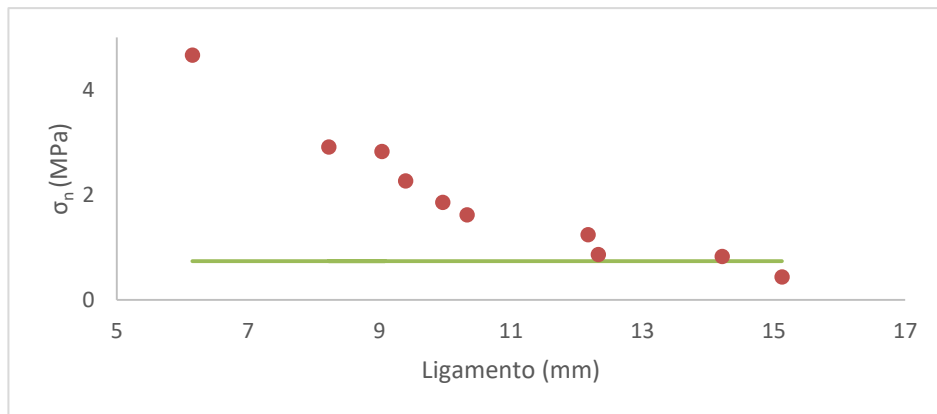


Figura 29 - Gráfico σ_n vs l , para o material P1_SM. A linha contínua representa a tensão de cedência e a dispersão o valor da tensão específica.

Neste caso, os pontos da tensão específica são quase todos superiores a $1,15\sigma_c$, sendo que apenas provetes com ligamentos superiores a 15 mm asseguram que a fratura se dá em estado plano de tensão [43]. Assim, os valores do material P1_SM não podem ser considerados.

O mesmo acontece para o material P4T e P4Tr.

Para o material P4 contudo, nos provetes testados notam-se sinais de cedência completa do ligamento, como se vê pela Figura 30.



Figura 30 – Provete do material P4T, com sinais de cedência do ligamento.

Assim, para bem da discussão, pode considerar-se estes provetes como válidos, com cautela [44].

Todos os restantes artigos avaliados apresentam validade nos tamanhos de ligamento, segundo este critério. A Tabela 6 permanece válida, eliminando apenas os valores para o material P1_SM.

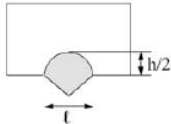
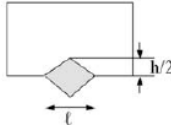
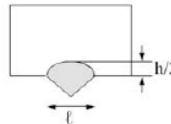
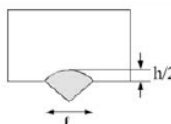
Após determinado o valor do trabalho essencial de fratura, tentou determinar-se o valor do trabalho não essencial de fratura, dado por:

$$w_p = \frac{\beta w_p}{\beta}$$

Equação 8 – Determinação do trabalho não essencial de fratura.

Para isto, procurou-se, em cada provete, na zona do ligamento, a forma da zona de deformação plástica, para o cálculo do parâmetro β de acordo com a Tabela 10:

Tabela 10 – Determinação de β de acordo com a geometria da zona plástica [34].

		β
Circular		$\beta = \frac{\pi}{4}$
Diamante		$\beta = \frac{\pi \cdot h}{2 \cdot \ell}$
Elipse		$\beta = \frac{\pi \cdot h}{4 \cdot \ell}$
Parabólica		$\beta = \frac{h}{k \cdot \ell}$

Contudo, nos artigos analisados não se conseguiu notar zona de deformação clara, para serem retiradas as dimensões da zona plástica.

Na tentativa de perceber qual seria a forma aparente da zona de deformação do ligamento, ainda de provetes tipo DDENT, fizeram-se, em laboratório, filmes das pastas do material P1, sem pigmento e sem malha. Os filmes foram produzidos de acordo com a metodologia presente no Apêndice III.

Após a produção, cortaram-se provetes, que se ensaiaram de acordo com os restantes provetes DDENT. Após o ensaio, procurou-se em cada provete a zona de deformação. Contudo, a zona de deformação de cada provete não era claro nem durante o ensaio, nem após, como se vê pela Figura 31.

Assim, não se conseguiu determinar o β , para isolar o trabalho não essencial de fratura. Esta quantidade será comparada sempre como βw_p .

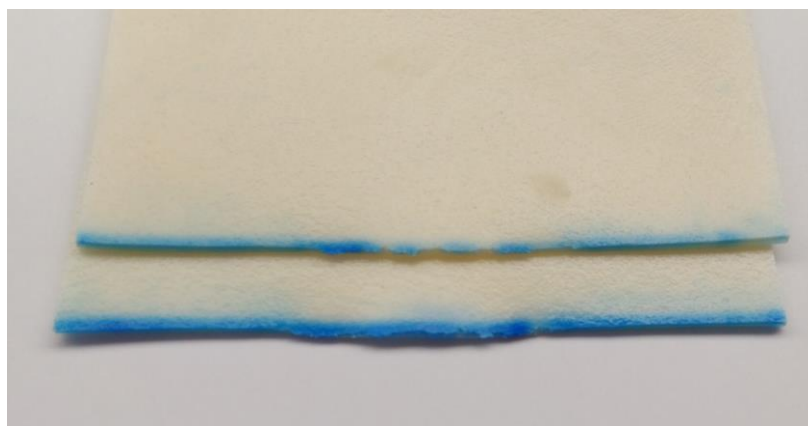


Figura 31 – Zona do ligamento dos provetes produzidos em laboratório.

Os resultados finais do trabalho essencial de fratura estão resumidos na Tabela 11.

Tabela 11 – Resultados finais de trabalho essencial de fratura e não essencial de fratura.

Material	Temperatura ambiente		Após óleos		-10°C	
	we (kJ/m ²)	β_{wp} (kJ/m ³)	we (kJ/m ²)	β_{wp} (kJ/m ³)	we (kJ/m ²)	β_{wp} (kJ/m ³)
P1 T	30,5	57	25,5	100	30,7	66
P1 Tr	—	240	—	260	—	
P2 T	44,2	69	—		30,8	61
P2 Tr	30,2	170			—	
P3 T	33,0	40	61,0	49	54,0	44
P3 Tr	39,2	120	56,6	130	—	
P4 T	76,2	39	52,0	68	30,0	120
P4 Tr	—	410	73,0	150	—	
P1_REC T	19,9	90	—			
P1_REC Tr	73,5	153				

O resultado da Tabela 11 que salta primeiro à vista é a inexistência de valores a quantificar o trabalho necessário para um material fraturar. Especificamente, o valor dos artigos P1 Tr, P4 Tr à temperatura ambiente, e P1 Tr após extração de plastificante por contacto com óleos. Estes artigos não

foram considerados porque o valor de trabalho essencial de fratura era negativo, significando que existe uma mudança de estado de tensão durante o ensaio, de estado plano de tensão para estado plano de deformação [34].

Efetivamente, o tamanho dos provetes para o material P4, na direção trama mostra-se inadequado, uma vez que o resultado indica mudança do estado de tensão, ou seja, a fratura não ocorre no estado plano de tensão, mas sim num estado plano de deformação, ou, em modo misto. Isto pode acontecer porque os tamanhos do ligamento não cumprem os requisitos. Contudo, o tamanho dos provetes do material P1 foi aprovado pelo fator $1,15\sigma$, e o resultado do trabalho essencial de fratura indica mudança de estado de tensão.

É de notar que este fenómeno acontece apenas para a direção de malha trama, pelo que deve estar associado às características da construção da malha. Contudo, não foi determinada uma razão/característica específica que justifique estes resultados. Logo, estes resultados não serão considerados na análise.

Observando para os resultados à temperatura ambiente, na direção teia, o material P4 é claramente mais resistente que os restantes: o trabalho essencial de fratura necessário para que o material fracture é superior. Este resultado está de acordo com o que seria esperado tendo em conta os resultados obtidos nos ensaios de fadiga (em que o material P4 é o mais resistente) e com os resultados obtidos para a tensão de cedência e módulo de elasticidade obtidos. O material que apresenta maior rigidez é o material que necessita de maior energia para fraturar. Comparando os artigos com a mesma base de PVC (P1, P2, P3 e P1_REC), nota-se que o material P2 necessita de mais energia para fraturar que os restantes de PVC, na direção teia. O material que precisa de menos energia é o P1_REC (em teia) e os restantes dois não apresentam diferenças muito significativas (cerca de 8%). Isto significa que a lacagem e a gravação aumentam a quantidade de energia que é necessário fornecer ao material para partir. A gravação consiste em fazer indentações microscópicas no material, fazendo a área em teste

diminuir. Como o ensaio do trabalho essencial de fratura é feito em tração, menor área da secção corresponde a uma maior energia para fraturar o material (uma vez que a tensão aumenta, como se pode verificar nos resultados dos ensaios de tração).

Entre os artigos P2 e P3 na direção teia (e lembrando que em fadiga o material P3 é mais resistente que o P2), o material P2 necessita de mais energia para fraturar. Olhando para os valores da tensão de cedência e da deformação à rotura, estes são maiores para o material P2 que para o P3. O aumento destes valores faz com que a área da curva força vs deslocamento aumente, fazendo aumentar a energia necessária para fraturar. O material P1 apresenta o menor valor de energia necessária para fraturar, como era esperado.

Nas tramas contudo, a energia necessária para fraturar aumenta em todos os artigos, quando comparando com a teia. A construção intrincada da malha, aliada ao corte do entalhe lateral no provete pode estar na origem destas discrepâncias, já que o corte pode apanhar uma zona de entrelaçamentos das fibras mais ou menos densa que faça aumentar ou diminuir a energia necessária para fratura.

No que diz respeito aos ensaios após extração de plastificante, nota-se que para os artigos P1 e P4, o trabalho essencial de fratura diminui, contudo aumenta para o material P3. A diferença entre os valores está na perda de plastificante de cada um dos artigos. Infelizmente, o tipo e teor de plastificante de cada material torna difícil traçar uma comparação entre as percentagens de perda de peso de cada material e o valor obtido para o trabalho essencial de fratura. Por exemplo, o material P3 tem uma maior percentagem de plastificante que o material P1, que advém da utilização de plastificantes diferentes. O material P4, apesar de utilizar, mais uma vez, plastificantes diferentes, tem uma percentagem de perda de peso menor que os restantes e o trabalho essencial de fratura diminuiu mais neste caso do que no caso do material P1 (em P4 a diminuição do trabalho é cerca de 31% e em P1 é cerca de 23%), enquanto que o material P4 aumenta o trabalho necessário para fraturar (cerca de 80%).

No caso da resistência ao frio (condição c.), o material P4 torna a destacar-se como o material que necessita de mais energia para fraturar. Os restantes artigos P1, P2 e P3 não apresentam diferenças significativas entre si. Quando comparados com os testes à temperatura ambiente, o material P2, P3 e P4 diminuem o trabalho essencial de fratura e a variação do material P1 não é muito significativa.

Estes resultados são confusos, uma vez que o material P1 utiliza na sua formulação um plastificante com um desempenho menor ao frio do que os artigos P2 e P3.

Como tanto o ensaio do trabalho essencial de fratura, após a extração do plastificante, como os ensaios de resistência ao frio, decorrem a uma temperatura de cerca de -10°C , determinou-se, por DSC (de acordo com o método no Apêndice IV), a temperatura de transição vítrea dos artigos, na Tabela 12.

Tabela 12 – Temperaturas de transição vítrea dos artigos utilizados.

T_g ($^{\circ}\text{C}$)	P1	P2	P3	P4
Acabado	-52,39	-57,04	-58,04	-55,71
Após óleos	-59,32	—	-59,94	-55,00

Pelos resultados do DSC, pode ver-se que as temperaturas de transição vítrea dos artigos (em produto acabado) rondam os -50°C , e não sofrem grandes alterações após a extração de plastificante por contacto com óleos (a diferença entre a T_g do material P1 deve estar relacionada com os limites definidos para cálculo da T_g).

Portanto, os ensaios de resistência a frio não são efetuados a temperaturas perto da T_g dos artigos, e os resultados não serão influenciados por ela.

Relativamente ao trabalho plástico de fratura, β_{w_p} , não se destacam diferenças substanciais, com exceção do material P4T a -10°C e do material P1T, após extração de plastificante por contacto com óleos.

Na teia existe maior dissipação de energia em processos plásticos do que na trama, uma vez que β_{w_p} é maior.

5. CONCLUSÃO

Ao longo do trabalho da dissertação há um conjunto de conclusões que se puderam retirar acerca do trabalho realizado.

Em primeiro lugar, pode concluir-se que a malha aumenta a rigidez dos artigos, uma vez que o módulo de um artigo sem malha, quando comparado com um artigo com malha é muito inferior. Contudo, quando o objetivo é explorar a resistência mecânica dos artigos, a sua presença pode trazer incerteza aos resultados.

Dos ensaios de tração é possível concluir que o artigo P4 apresenta maior capacidade de deformação que os restantes. Como a deformação exigida é maior comparada com os valores de tensão aplicados, o artigo P4 é realmente melhor para ser utilizado em estofos.

Esta conclusão é cimentada pelo trabalho essencial de fratura, que se apresenta maior para o material P4, quando é utilizado na direção teia, do que os restantes.

A -10°C , a mesma coisa acontece e o P4 é o artigo com maior valor de trabalho essencial de fratura.

Do trabalho essencial de fratura é ainda possível concluir que o artigo acabado, depois de passar nas três fases de processamento e quando é utilizado à temperatura ambiente, apresenta uma maior energia necessária para fraturar, tornando o artigo completo mais adequado para a utilização.

Apesar de algumas conclusões fazerem sentido prático, o método do trabalho essencial de fratura também gerou algumas conclusões que podem limitar a sua utilização.

Uma delas é a ordenação dos artigos através do método.

Por exemplo, à temperatura ambiente, na direção teia, o material que precisa de mais energia para fraturar é o P4. Logo de seguida vem o P2, depois o P3, o P1 e por fim o P1_REC. Estes resultados

não estão de acordo com os obtidos nos testes de fadiga, onde se verifica que o P3 resiste a muitos mais ciclos que o P2. Já na direção trama, o P1_REC parece ser o melhor artigo – que precisa de mais energia para a fratura. Mais uma vez, esta conclusão não é esperada, já que, apesar de haverem diferenças entre a teia e a trama na fadiga, nunca são tão grandes como neste caso.

Após a extração de plastificante, pode concluir-se que, no geral, os artigos necessitam de menos energia para fraturarem. Contudo, o artigo P3 apresenta um aumento da energia necessária para fraturar. Mais uma vez, de acordo com outros ensaios, após a extração de plastificante, a fratura ocorre mais cedo em todos os artigos.

A -10°C , com a exceção do P4, os restantes artigos apresentam um valor para a energia necessária para fraturar semelhante. Isto quer dizer que os artigos se comportam da mesma forma a -10°C , o que mais uma vez não faz sentido.

De acordo com todas estas conclusões, a aplicação do método nos artigos em questão não é adequada, uma vez que não reproduz resultados concordantes, nem entre si, nem com o que se sabia *à priori* acerca do comportamento dos artigos à fadiga.

Existem duas razões maiores para a discrepância de resultados. Uma, está na complexidade do material em estudo. De facto, o material em estudo é constituído por várias camadas com composições e estruturas diferentes, coladas a uma malha. Esta construção introduz muitas variáveis no sistema, principalmente no que diz respeito à malha.

Uma outra razão pode estar na diferença entre solicitações. O método do trabalho essencial de fratura solicita o material em tração até à rotura. Nos estofos, para além da solicitação à tração, verificam-se outras solicitações, como compressão e flexão, por exemplo. Logo, a diferença entre as solicitações aplicadas em cada caso pode estar na origem da diferença entre resultados.

Assim, apesar da revisão bibliográfica à fratura e modos de a prever em diferentes materiais ter mostrado que o trabalho essencial de fratura pudesse ser uma solução, objetivo de determinar um parâmetro de fratura para os artigos observados não foi atingido.

Trabalhos Futuros

As conclusões do trabalho essencial de fratura não foram favoráveis à sua utilização como um parâmetro de fratura para os artigos e pensa-se que a razão principal esteja na complexidade dos artigos.

Assim, e como ainda não se determinou um parâmetro de fratura para os artigos, podem ser efetuados outros tipos de testes, utilizando a mesma metodologia.

E primeiro lugar recomenda-se extrapolar a metodologia do trabalho essencial de fratura para o equipamento interno TMG 346. Isto significa fazer testes nesse equipamento a provetes com entalhes e verificar se o número de ciclos varia e como, com diferentes tamanhos de ligamentos.

Em segundo lugar, recomenda-se que sejam efetuados testes a matérias sem malha. Apesar de ser utilizada a mesma malha em todos os artigos (65/35 PES/CO) a construção da malha e a forma como os entalhes são cortados podem estar a gerar dificuldades no processo de obtenção de um valor característico dos materiais. Apesar de todos os artigos fornecidos pela TMG apresentarem malha na sua construção, sugere-se que se explore os artigos sem malha, para facilitar a obtenção de resultados.

Relativamente aos métodos desenvolvidos, sugere-se que sejam explorados mais profundamente, para reproduzir completamente o modo de falha encontrado nos estofos. Por exemplo, fazer testes de abrasão superficial (que é parte do modo de falha dos estofos) em combinado com os intervalos de carregamento e avaliar a sua influência no modo de falha. Sugere-se também a avaliação de outros parâmetros do equipamento, que podem estar relacionados com o modo de falha (por exemplo, estiramento).

BIBLIOGRAFIA

- [1] B. Martins, “Fissuras em PVC plastificado para estofos: Caraterização dos modos de falha e suas interações,” Universidade do Minho , Guimarães, 2014.
- [2] W. V. Titow, PVC Technology, Surrey: Elsevier Applied Science Publishers, 1984.
- [3] A. Rodolfo Jr, L. R. Nunes e W. Ormanji, Tecnologia do PVC, São Paulo: Braskem S.A., 2006.
- [4] PVC Today, “The PVC production process explained,” 2011. [Online]. Available: <http://www.pvc.org/en/>.
- [5] C. E. Wilkes, C. A. Daniels e J. W. Summers, PVC Handbook, Ohio: Hanser, 2005.
- [6] M. G. Rasteiro, A. Tomás, L. Ferreira e S. Figueiredo, “PVC Past Rheology: Study of Process Dependencies,” *Journal of Applied Polymer Science*, pp. 2809-2821, 2009.
- [7] C.-S. Chern, Principles and Applications of Emulsion Polymerization, New Jersey: John Wiley and Sons, Inc, 2008.
- [8] D. i. P. Schreurs, Fracture Mechanics - Lecture notes, Eindhoven, 2011.
- [9] P. V. Gama, “Estruturas Aeroespaciais II,” 2014.
- [10] “Failure Analysis,” The Madison Group, [Online]. Available: www.madisongroup.com. [Acedido em 1 Dezembro 2015].
- [11] L. Froyen e R. Wouters, “Scanning Electron Microscopy Fractography in Failure Analysis of Steels,” 1996.
- [12] J. F. Knott, “The inter-relationship: Material sciences - solid Mechanics,” em *MEchanisms of Deformation and Fracture*, Pergamon Press.
- [13] D. Roylance, “Introduction to Fracture Mechanics,” Cambridge.
- [14] P. J. P. Chambel, “Propagação de fendas por fadiga quando sujeitas a carregamentos em Modo I ou Modo III,” Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2014.

- [15] A. A. Griffith, "The Phenomenon of Rupture and Flow in Solids," *Philosophical Transactions of the Royal Society A - Mathematical Physical and Engineering Sciences*, pp. 163-198, 26 Fevereiro 1920.
- [16] A. C. d. O. Martins, "Propagação de trincas por fadiga em geometrias 2D complexas sob cargas cíclicas variáveis," Pontifícia Universidade Católica Do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.
- [17] A. Liu, "Summary of Stress-Intensity Factors," *ASM Handbook*, vol. 19, pp. 980-1000, 1996.
- [18] J. Pereira, "Extração de Fatores de Intensidade de Tensão Utilizando a Solução do Métodos Elementos Finitos Generalizados," 2004.
- [19] J. J. Mecholsky, "Fracture Mechanics Principles," *Dental Materials*, vol. 11, p. 1122.112, 1995.
- [20] J. A. Begley e J. D. Landes, "The J Integral as a Fracture Criterion," em *Fracture Toughness: Part II*, ASTM, 1972.
- [21] W. Brostow e R. Corneliussen, *Failure of Plastics*, New York: Hanser Publishers, 1986.
- [22] C.-S. Ha, Y. Kim, W.-K. Lee, W.-J. Cho e Y. Kim, "Fracture toughness and properties of plasticized PVC and thermoplastic polyurethane blends," *Polymer*, vol. 20, n° 20, pp. 4765-4772, 1998.
- [23] J. Scheirs, *Compositional and Failure Analysis of Polymers A practical Approach*, Sussex: John Wiley & Sons, 2000.
- [24] J. Sauer e G. Richardson, "Fatigue of Polymers," *International Journal of Fracture*, vol. 16, n° 6, pp. 499-532, 1980.
- [25] Total Materia , "Linear Elastic Fracture Mechanics (LEFM): Part Two," Total Materia, Dezembro 2010. [Online]. Available: <http://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=kts&NM=299>. [Acedido em 10 Dezembro 2015].
- [26] P. Milella, *Fatigue and Corrosion in Metals*, Rome: Springer, 2013.
- [27] C. O. F. T. Ruckert, A. A. M. Filho, W. W. B. Filho, D. Spinelli e J. R. Tarpani, "Load Ratio Estimation Through Striation Height and Spacing Analysis of an Aerospace Al Alloy 7475-T7351," *JOURNAL OF MATERIALS ENGINEERING AND PERFORMANCE*, vol. 20, n° 3, pp. 382-389, 2011.

- [28] N. Pugno, M. Ciavarella, P. Cornetti e A. Carpinteri, "A generalized Paris' law for fatigue crack growth," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 54, n° 7, pp. 1333-1349, 2006.
- [29] R. Branco, F. Antunes, J. M. Ferreira e J. Silva, "Determination of Paris law constants with a reverse engineering technique," *Engineering Failure Analysis*, vol. 16, pp. 631-638, 2009.
- [30] A. Fatemi, "Fundamentals of LEFM and Applications to Fatigue Crack Growth," University of Toledo, 2016.
- [31] T. Bárány, T. Czigáni e J. Karger-Kocsis, "Application of the essential work of fracture (EWF) concept for polymers, related blends and composites: A review," *Progress in Polymer Science*, pp. 1257-1287, 2010.
- [32] M. MasPOCH, E. Franco-Urquiza, J. Gámez-Pérez, M. Sanchez-Soto, J. Velasco, O. Santana e A. Martínez, "Aplicación de la Mecánica de la fractura Post.cedencia a Polímeros," *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, vol. 30, n° 2, pp. 101-118, 2010.
- [33] A. Martínez, A. Segovia, J. Gamez-Perez e M. MasPOCH, "Essential work of fracture analysis of the tearing of a ductile polymer film," *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 77, pp. 2654-2661, 2010.
- [34] A. B. Martinez, J. Gamez-Perez, M. Sanchez-Soto, J. I. Velasco, O. O. Santana e M. L. MasPOCH, "The Essential Work of Fracture (EWF) method - Analysing the Post-Yielding Fracture Mechanics of polymers," *Engeneering Failure Analysis*, n° 16, 2009.
- [35] J. Karger-Kocsis, "For what kind of polymers is the toughness assessment by the essential work concept straightforward?," *Polymer Bulletin*, vol. 37, pp. 119-126, 1996.
- [36] T. Bárány, T. Czigány e J. Karger-Kocsis, "ESSENTIAL WORK OF FRACTURE CONCEPT IN POLYMERS," *Periodica Polytechnica Mechanical Engineering*, vol. 47, n° 2, pp. 91-102, 2003.
- [37] J. J. Sánchez, O. O. Santana, A. Gordillo, M. L. MasPOCH e A. B. Matínez, "Essential Work of Fracture of Injection Moulded Samples of PET and PET/PC Blends," em *3rd International Conference on Fracture of Polymers, Composites and Adhesives*, Les Diablerets, 2002.
- [38] D. Arencón, M. Antunes, A. Antunes e J. Velasco, "Study of the fracture behaviour of flexible polypropylene foams using the Essential Work of Fracture (EWF)," *Polymer Testing*, pp. 217-225, Abril 2014.

- [39] F. Beer, E. R. Johnston e J. DeWolf, *Resistência dos Materiais*, Mcgraw-Hill, 2006.
- [40] ISO, *Rubber- or plastics-coated fabrics – Determination of tensile strength and elongation at break*, Geneva: ISO, 2015.
- [41] M. Rund, R. Procházka, P. Konopík, J. Džugan e H. Folgar, “Investigation of sample-size influence on tensile test results at different strain rates,” *Procedia Engineering*, vol. 114, pp. 410-415, 2015.
- [42] M. Maspoch, D. Ferrer, A. Gordillo, O. Santana e A. Martinez, “Effect of the Specimen Dimensions and the Test Speed on the Fracture Toughness of iPP by the Essential Work of Fracture (EWF) Method,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 73, pp. 177-187, 1999.
- [43] P. Luna, P. Frontini, A. Csilino, C. Bernal, B. Cotterell e Y.-W. Mai, “ON THE APPLICABILITY OF THE ESSENTIAL WORK OF FRACTURE METHOD TO THICK ABS SE(B)-SPECIMENS,” em *International Congress of Fracture 10*, Honolulu, 2001.
- [44] Mason Technology, “UserCom 11: Information for Users of METTLER TOLEDO Thermal Analysis Systems,” 2000.
- [45] A. Esser, “PVC,” 2001. [Online]. Available: <http://www.bris.ac.uk/chemistry/>.
- [46] J. C. Radon, “Fatigue Crack Growth in Polymers,” *Journal of Fracture*, vol. 16, n° 6, 1979.
- [47] W. Bestenbostel e K. Friedrich, “The Appearance of Fatigue Striations in the SEM,” 2009.
- [48] M. Moser, “Fractography with the SEM (Failure Analysis),” em *Electron Microscopy in Solid State Physics*, Berlin, Elsevier, 1982, pp. 366-385.
- [49] S. M. Stevens, “Structure/property relationships in polyetheretherketone vibration welds,” em *SPE/ANTEC 1999 Proceedings (Society of Plastics Engineers Annual Technical Conference and Exhibit//Antec)*, New York, 1999.
- [50] M. Sepe, “The Materials Analyst, Part 114: The challenge of bonding plastic components in medical devices,” 17 Fevereiro 2010. [Online]. Available: <http://www.plasticstoday.com/>. [Acedido em Nobembro 2015].
- [51] A. d. S. Ferreira, F. P. D. Lopes, S. N. Monteiro e K. G. Satyanarayana, “Charpy impact resistance of alkali treated curaua reinforced polyester composites,” *Matéria*, vol. 5, n° 2, 2010.

- [52] S. Philipp, F. Sar e A. Gudmundsson, "Effects of mechanical layering on hydrofracture emplacement and fluid transport in reservoirs," *Frontiers in Earth Science*, vol. 1, 2013.
- [53] T. D. Araújo, D. Roehl e L. F. Martha, "An adaptive strategy for elastic-plastic analysis of structures with cracks," *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, vol. 3, n° 4, 2008.
- [54] Corrosion Testing Laboratories, Inc, "Fatigue Failure," Corrosion Testing Laboratories, Inc, 2007. [Online]. Available: <http://www.corrosionlab.com/>. [Acedido em September 2016].

APÊNDICE I – DIAGRAMA DE ISHIKAWA

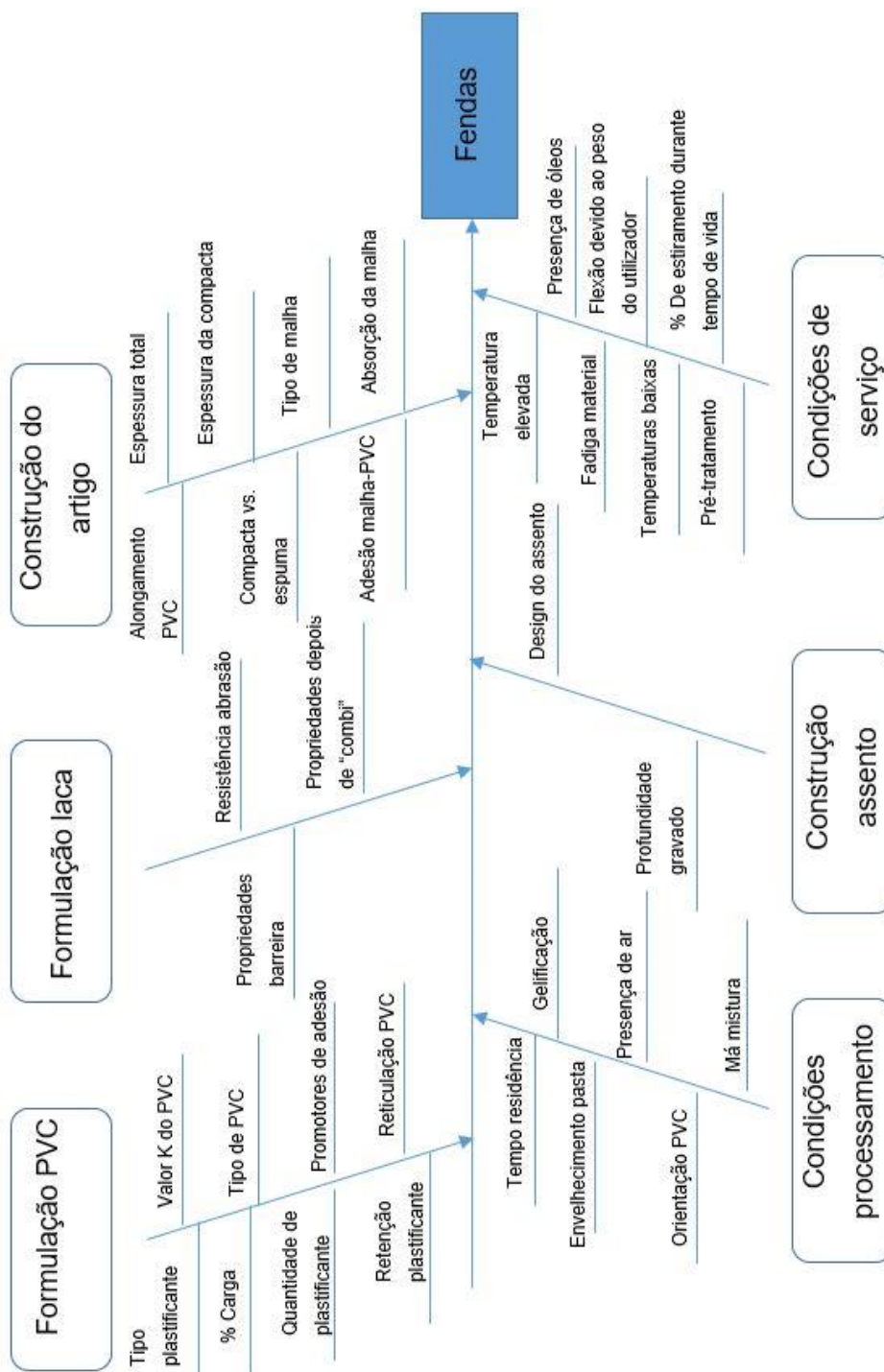


Figura 32 – Diagrama de Ishikawa do problema das fissuras em estofos de PVC.

APÊNDICE II – IMAGENS SEM DOS MÉTODOS ESTUDADOS

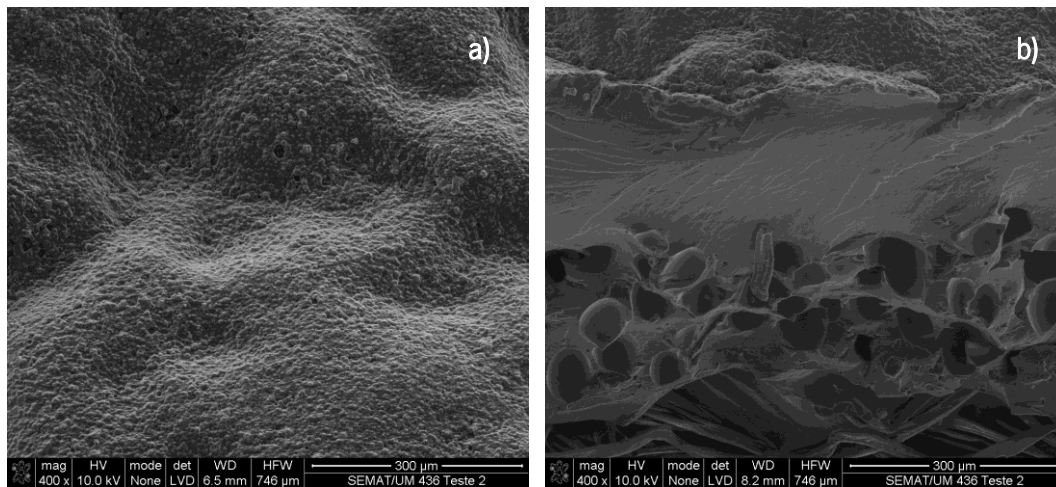


Figura 35 - Imagem SEM de um material testado pelo Método 2. Em a) a superfície do material, ampliada 400x; em b) a superfície de fratura, ampliada 1000x.

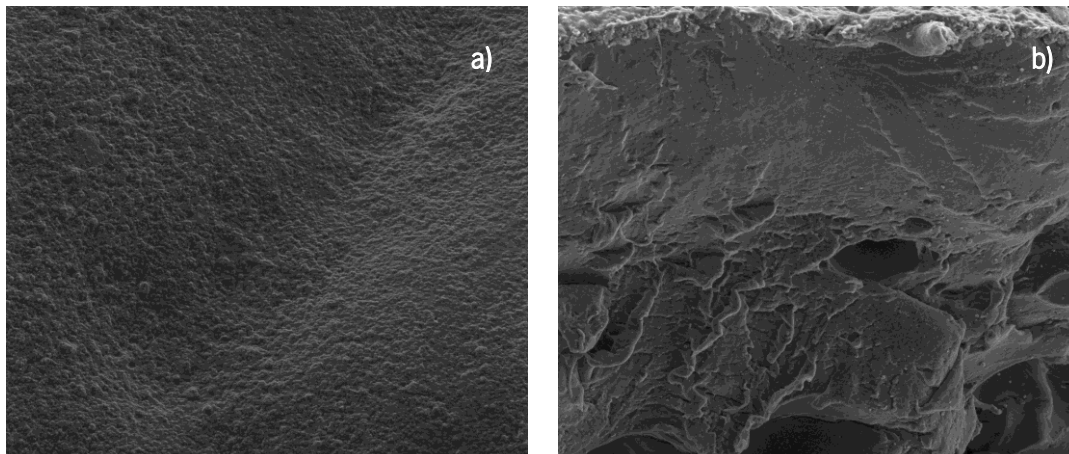


Figura 34 - Imagem SEM de um material testado pelo Método 3.. Em a) a superfície do material, ampliada 400x; em b) a superfície de fratura, ampliada 1000x.

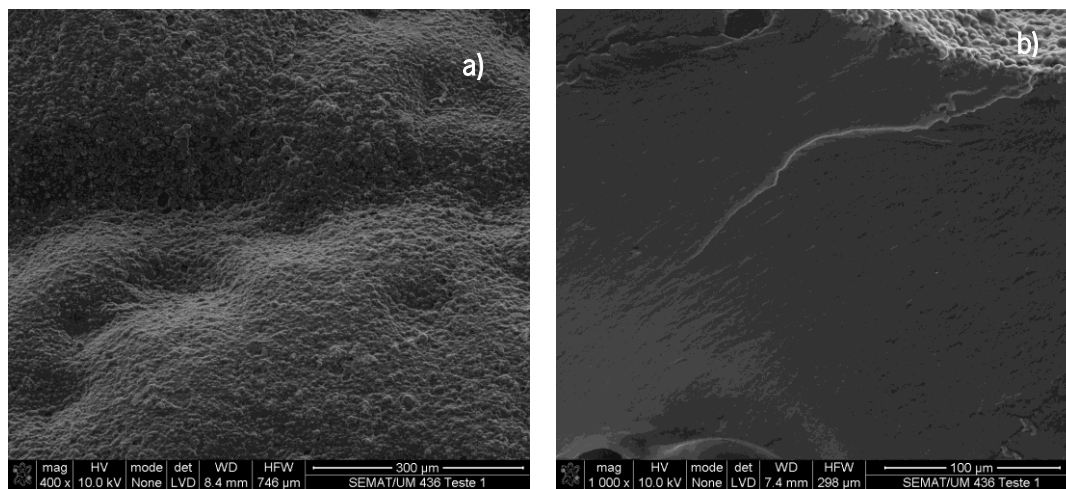


Figura 33 - Imagem SEM de um material testado pelo Método 1. Em a) a superfície do material, ampliada 400x e em b) a superfície de fratura, ampliada 1000x.

APÊNDICE III – MÉTODO LABORATORIAL DE PRODUÇÃO DE FILMES PLASTIFICADOS

O método de produção de pastas em ambiente segue o procedimento indicado abaixo.

1. Pesou-se, para um copo, todos os componentes necessários à mistura.
2. Misturou-se, com um misturador, a pasta, até que a mistura se encontra-se sem grumos e com aspeto homogéneo.
3. Submeteu-se (sempre que necessário) a pasta a vácuo, para que fosse eliminado o ar incorporado durante a mistura.

Uma vez produzida a pasta, fazem-se os filmes, de tamanho A4 com o peso e espessura determinada na formulação.

1. Acertaram-se os pesos e espessuras dos filmes, no tabuleiro da estufa de gelificação, com um suporte de papel.
2. Colocou-se a uma camada de pasta no papel do tabuleiro e gelificou-se. Este ponto foi repetido à última camada do filme, onde se aplicou a malha (sempre que necessário).
3. Deixou-se o filme arrefecer e retirou-se do tabuleiro, de modo a seguir a produção de filmes.

APÊNDICE IV – DETERMINAÇÃO DA T_g POR DSC

Para o ensaio de DSC, começou-se por cortar uma amostra de material, à qual se retirou a malha, com massa entre 5 e 10 mg. As massas utilizadas estão apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13 – Massas das amostras para DSC:

Massa (mg)	Material	P1	P2	P3	P4
	Acabado	9,66	9,13	9,27	9,26
Após óleos	9,32	—	9,10	7,47	

Seguidamente, as amostras foram colocadas dentro de capsulas de alumínio, que foram seladas com uma prensa.

A cápsula foi colocada no aparelho de DSC, que fez uma varredura de temperatura, dos -90°C aos 150°C , com aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

No final, para calcular a temperatura de transição vítrea, que corresponde à primeira transição de segunda ordem, e se apresenta no termograma como uma rampa, definiu-se o ponto inicial e final da rampa e traçou-se uma reta entre os dois pontos. A temperatura de transição vítrea corresponde ao ponto média da reta [44].

