

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO - CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

Compósitos Híbridos de Poli (Tereftalato de Etileno) (PET) / Fibra de Vidro (FV) /
Modificador de Impacto (E-MA-GMA)

Autor : André Luis Ferrari de Moura Giraldi
Orientador : Prof(a) Dr(a) Lúcia H. Innocentini Mei
Co-Orientador : Prof. Dr. José Alexandrino de Sousa

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos
requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo

Fevereiro / 2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

G441c Giraldi, André Luis Ferrari de Moura
Compósitos híbridos de Poli (Tereftalato de Etileno)
(PET) / fibra de vidro (FV) modificador de impacto (E-
MA-GMA) / André Luis Ferrari de Moura Giraldi. --
Campinas, SP: [s.n.], 2008.

Orientadores: Lucia Helena Innocentini Mei, José
Alexandrino de Sousa.

Tese de Doutorado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Compositos polimericos. 2. Elastômeros. 3.
Plástico reforçado com fibra. 4. Fibras de vidro. I. Mei,
Lucia Helena Innocentini. II. Sousa, José Alexandrino
de. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade
de Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Hybrid composites of PET / modifier of impact (E-MA-
GMA) / fibre glass

Palavras-chave em Inglês: Polymeric composites, Elastomer, Fiber
reinforced plastics, Glass fibers

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Elias Hage Junior, Sergio Persio Ravagnani, Marcos
Akira d'Ávila, Cesar Mariano de Carvalho

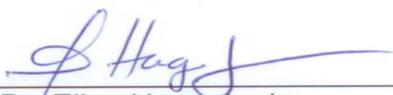
Data da defesa: 21/02/2008

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

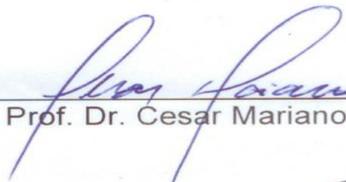
Dissertação de Tese de Doutorado defendida por André Luis Ferrari de Moura Giraldi e aprovada em 21 de fevereiro de 2008 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dra. - Lucia Helena Innocentini Mei



Prof. Dr/ Elias Hage Junior



Prof. Dr. Cesar Mariano de Carvalho



Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani



Prof. Dr. Marcos Akira d'Ávila

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química.



Prof Dra Lucia Helena Innocentini Mei

Dedico esta Tese de Doutorado aos meus amados pais, pelo amor incondicional, presença constante e apoio total em os momentos da minha vida e, a minha querida irmã Karin e minhas sobrinhas Izabela e Letícia, pelo carinho e confiança depositados.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho se deve à contribuição, ajuda e apoio de várias pessoas e instituições, sem os quais, dificilmente teria chegado ao fim. Agradeço:

À Prof(a) Dr(a) Lúcia Helena Innocentini Mei, pela paciente orientação, confiança e amizade durante todas as etapas deste trabalho.

Ao Prof Dr. José Alexandrino de Sousa, pelas valiosas discussões que tanto enriqueceram o trabalho e também pela co-orientação.

Aos doutorandos Gustavo Almeida, Maria Trindade, Pilar Mariani, do programa de pós-graduação da FEQ - Unicamp pela ajuda prestada nos laboratórios.

À Katlen, técnica do Laboratório de Polímeros, pela ajuda e comentários durante todo este trabalho e também as técnicas do LUC – FEQ – Unicamp pela ajuda nas análises

Ao Prof. Dr. Sérgio Persio Ravagnani e Dr. Marcos Akira D'avila pelas contribuições e convívio agradável.

Aos técnicos Mario Miranda e Sebastião, laboratório do Núcleo de Reologia e Processamento de Polímeros – DEMa / UFSCar pela ajuda na etapa de processamento e também nos ensaios mecânicos e também aos alunos de doutorado Carlos Razino, Michele e Carolina do programa de pós graduação do curso de Engenharia de Materiais da UFSCar.

Às empresas Saint Gobain (Vetrotex) nas pessoas do Sr. Ferrari, Grupo M&G – Dr. César Mariano pelas amostras cedidas e suas informações técnicas. À empresa Ciba e Arquema Group pelas amostras cedidas.

Aos colegas do departamento de Engenharia Química – UNICAMP, pelo apoio e incentivo.

À Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, pela oportunidade a mim concedida.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, pela autorização em realizar as etapas de processamento e também as caracterizações das amostras estudadas.

Ao CNPQ, pelo apoio financeiro.

A todos a minha profunda gratidão e reconhecimento.

SÚMULA CURRICULAR

André Luis Ferrari de Moura Giraldi

Formação acadêmica

Graduação em Engenharia Química em 2000 pela Universidade Federal de Uberlândia – UFU.

Mestrado em Engenharia Química pelo Departamento de Tecnologia de Polímeros - FEQ – UNICAMP. *Ano de Obtenção: 2003.*

Formação complementar

Extrusão de termoplásticos – Departamento de Engenharia de Materiais – DEMa - UFSCar – ministrados pelos Prof Dr. Elias Hage e Prof Dr. José Alexandrino de Sousa / 2003.

Moldagem por injeção de termoplásticos – Departamento de Engenharia de Materiais – DEMa - UFSCar – ministrado pelo Prof Dr. Joaquim de S. Cintra Filho / 2003.

“20º Introdutório de Microscopia Eletrônica de Transmissão”– Departamento de Entomologia, Fitopatologia e Zoologia Agrícola – Universidade de São Paulo – USP – 2005.

Artigos a serem publicados em periódicos (Completo).

GIRALDI, A. L. F. de M.; BIZARRIA, M. T. M.; CITRÂNGULO, G. F.; VELASCO, J. I.; D’ÁVILA, M. A.; MEI, L. H. I., Effects of Melt-Processing Conditions

on the Quality of virgin PET Nanocomposites and recycled PET Nanocomposites, Journal of Nanotechnology - (*artigo submetido*).

GIRALDI, A. L. F. de M.; CITRÂNGULO, G. F.; D'ÁVILA, M. A. ; MEI, L. H. I., Morphology, Mechanical and Thermal Properties of fibre-reinforced recycled PBT composites, Journal of Thermoplastic Composite Materials- (*artigo submetido*).

GIRALDI, A. L. F. de M.; BIZARRIA, M. T. M.; SILVA, A. A.; MARIANO, C.; VELASCO, J. I.; d'Ávila, M. A.; MEI, L. H. I.; Effect of clay Content and speed screw rotation on the Crystallization and Thermal Behaviors of recycled PET/clay Nanocomposites, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, (*in press*).

GIRALDI, A. L. F. de M.; BIZARRIA, M. T. M.; MARIANO, C.; VELASCO, J. I.; D'ÁVILA, M. A.; MEI, L. H. I.; Effect of Screw Rotation Speed on the Properties of Recycled Poly (ethylene terephthalate)/Organoclay Nanocomposites Prepared by a Twin-Screw Extruder, Journal of Applied Polymer Science - (*in press*).

Artigos publicados em periódicos

BIZARRIA, M. T. M.; GIRALDI, A. L. F. de M.; MARIANO, C.; VELASCO, J. I.; D'ÁVILA, M. A.; MEI, L. H. I.; Morphology and Thermo-Mechanical Properties of Recycled PET-Organoclay Nanocomposites, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 104, 1839–1844 (2007)

GIRALDI, A. L. F. de M.; JESUS, R. C. de; MEI, L. H. I. The influence of extrusion variables on the interfacial adhesion and mechanical properties of recycled PET composites, Journal of Materials Processing Technology, v. 162, n. 163, p. 90-95, 2005

GIRALDI, A. L. F. de M.; BARTOLI, J. R.; VELASCO, J. I.; MEI, L. H. I. Glass Fibre Recycled Poly(Ethylene terephthalate) Composites: Mechanical and Thermal Properties . Polymer Testing, v. 24, p. 507-512, 2005.

GIRALDI, A. L. F. de M. ; Dávila, M. A.; MEI, L. H. I. . Influência das variáveis processamento e interações interfaciais nas propriedades mecânicas de compósitos de PET reciclado. Revista Projeções – Projeções, v. 21/22, p. 59-63, jan./dez. 2003/2004 - Editora USF.

GIRALDI, A. L. F. de M. ; SOUZA, D. H. S. ; BARTOLI, J. R. ; MEI, L. H. I. . *The Effect of Twin Screw Extrusion Process on the Mechanical Properties of Glass Fibre Recycled PET Composites. Chemical Engineering Transactions, Italia, v. 3, p. 1343-1348, 2003.*

Trabalhos apresentados em Congressos e Simpósios.

GIRALDI, A. L. F. de M.; CITRÂNGULO, G. F.; D'ÁVILA, M. A, VELASCO, J. I.; MEI, L. H. I., Glass fiber recycled poly(butylene terephthalate) composites: mechanical properties, 23rd Polymer Processing Society Annual Meeting – PPS – Salvador – 2007 (*aceito*).

GIRALDI, A. L. F. de M.; BIZARRIA, M. T. M.; MARIANO, C.; VELASCO, J. I.; D'ÁVILA, M. A.; MEI, L. H. I.; Effect of screw rotation speed on the thermo-mechanical properties of recycled poly (ethylene terephthalate)/organoclay nanocomposites, 23rd Polymer Processing Society Annual Meeting – PPS – Salvador – 2007.

GIRALDI, A. L. F. de M.; MEI, L. H. I.; SOUSA, J. A. de; Mechanical properties of hybrid composites of PET/poly(ethylene-co-methyl acrylate-co-glycidyl methacrylate) elastomer / glass fiber, 23rd Polymer Processing Society Annual Meeting – PPS – Salvador – 2007.

SILVA, A. A.; GIRALDI, A. L. F. de M.; VELASCO, J. I.; ARENCÓN , D.; MEI, L. H. I.; Influence of transesterification additives on processing, structure and properties of recycled poly(butylene terephthalate)/ poly(ethylene terephthalate) blends, 23rd Polymer Processing Society Annual Meeting – PPS – Salvador – 2007.

BIZARRIA, M. T. M.; GIRALDI, A. L. F. de M.; d'Ávila, M. A.; MEI, L. H. I.; Propriedades térmicas e mecânicas de nanocompósitos de PET reciclado - Anais do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros – Águas de Lindóia – SP- 732-733, 2005.

GIRALDI, A. L. F. de M.; ZOTIN, A.; MEI, L. H. I.; Análise do comportamento interfacial de compósitos de PET reciclado com fibra de vidro por ensaio dinâmico-mecânico - - Anais do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros – Águas de Lindóia – SP- 725-726, 2005.

GIRALDI, A. L. F. de M.; JESUS, R. C. de; MEI, L. H. I. The influence of extrusion variables on the interfacial adhesion and mechanical properties of recycled PET composites. In: The Worldwide Congress on Materials and Manufacturing Engineering and Technology COMMENT'2005, Gliwice, Polônia, 2005.

GIRALDI, A. L. F. de M. ; BARTOLI, J. R. ; MEI, L. H. I. ; SOUZA, D. H. S. . Mechanical Properties of recycled PET reinforced with fibre glass. In: ICS - Unido (Renewable Resources and renewable energy: A global challenge), 2004, Trieste, 2004.

GIRALDI, A. L. F. de M. ; MEI, L. H. I. . Mechanical and Thermal Properties of glass fibre recycled. In: Polymer Processing Society - PPS, 2004, Florianópolis. POLYMER PROCESSING SOCIETY-PPS, 2004.

GIRALDI, A. L. F. de M. ; SOUZA, D. H. S. ; BARTOLI, J. R. ; MEI, L. H. I.. Caracterização das propriedades mecânicas de compósitos de PET reciclado do fibra de vidro. In: 7º Congresso Brasileiro de Polímeros, Belo Horizonte, 2003.

GIRALDI, A. L. F. de M. ; SOUZA, D. H. S. ; BARTOLI, J. R. ; MEI, L. H. I. . The effect of twin screw extrusion process on the mechanical properties of glass fibre recycled PET composites. In: The Sixth Italian Conference on Chemical and Process Engineering, 2003, Pisa, 2003.

GIRALDI, A. L. F. de M.; COELHO, N. M. M. . Química Analítica Qualitativa aplicada à Engenharia Química. In: XII Encontro Regional da SBQ/MG, 1998, Ouro Preto. Química Analítica Qualitativa aplicada à Engenharia Química, 1998.

Experiência Profissional

2008

Direção da FATEC – Faculdade de Tecnologia de Mogi Mirim (Centro Paula Souza) – Mogi Mirim – SP.

2007-2008

Coordenação do curso superior de Tecnologia em Polímeros da Faculdade de Tecnologia Padre Anchieta – UniAnchieta - Jundiaí – SP.

Professor da Disciplina Química Geral no Curso de Tecnologia de Mecânica de Precisão e Sistemas Mecânicos I no Curso de Tecnologia de Projetos da FATEC (Centro de Paula Souza – Mogi Mirim – SP).

Professor da Disciplina Análises Físico Química de Águas no Curso Técnico de Química e Meio Ambiente da Escola Pedro Ferreira Alves (Centro de Paula Souza – Mogi Mirim – SP).

Professor da Disciplina Monitoramento e Controle da Poluição atmosférica no curso superior de Tecnologia em Gerenciamento Ambiental da Faculdade de Tecnologia Padre Anchieta – UniAnchieta - Jundiaí – SP.

RESUMO

Uma aplicação importante do poli (tereftalato de etileno) – PET – pós-consumo a ser considerada, e ainda pouco explorada, diz respeito ao seu reaproveitamento em outros setores diferentes, tais como o de compósitos híbridos de fibra de vidro (FV) com matriz polimérica e modificador de impacto, para aplicações diversas na área de engenharia. Deste modo, se fez necessário um estudo sistemático de compósitos de PET, reforçado com fibra de vidro e modificador de impacto para sua utilização numa aplicação de engenharia. É necessário que este apresente uma boa relação entre propriedades de rigidez e resistência ao impacto, e para isto dois sistemas de reforço foram propostos com dois tipos de fibra de vidro com diferentes tratamentos superficiais (FV 952 e 983). Ensaio de reometria de torque indicaram a reatividade entre os componentes PET e modificador de impacto. Os ensaios mecânicos demonstraram que o módulo elástico e a resistência à tração dos compósitos diminuem conforme se aumenta a concentração de E-MA-GMA em substituição ao PET na matriz. Entretanto, o módulo e a resistência ao impacto aumentaram da ordem de 300 % e 900% respectivamente para as concentrações de 30% de fibra de vidro (FV 952) e 20% de E-MA-GMA. O módulo de elasticidade é independente do tipo de tratamento superficial da fibra de vidro. A resistência a tração e a resistência ao impacto Izod dependem da natureza do tratamento de silano usado.

Palavras Chaves: poli (tereftalato de etileno), fibra de vidro, modificador de impacto, compósitos híbridos

ABSTRACT

An important application of poly(ethylene terephthalate) – PET – to be considered, and still not well explored, is its re-use in other different sectors, such as the obtaintion of PET composites reinforced with fibre glass (FG) and elastomer, for several applications in the engineering area. In this way, it is necessary a systematic study of several PET composites hybrids reinforced with fibre glass and impact elastomer to obtain a good balance between engineering properties such strength, rigidity ans impact resistance, two systems of reinforced were investigated using two types treatment of surface different (FG 952 and 983). Torque rheometry investigations during composite mixing indicated the reactivity between PET and elastomer. Mechanical tensile test on PET / fibre glass / elastomer composites hybrids indicated that the elastic modulus and tensile strength reduce monotonically as higher volume fractions of E-MA-GMA substitute PET in the composite matrix. Composites hybrids with 30 wt% of fibre glass (FG 952) and 20 wt% of elastomer indicates mechanical gains of the order of 300% in modulus e 900 % Izod impact. Tensile modulus is relatively independent of type of silane treatment applied to the glass fibers. Yield strength and Izod impact strength depend on the nature of silane treatment used.

Key words: poly(ethylene terephthalate), fibre glass, elastomer, composites hybrids.

SUMÁRIO

CAPITULO 1 – INTRODUÇÃO.....	15
CAPITULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 Tenacificação de Polímeros.....	18
2.2 Mecanismos de tenacificação.....	19
2.2.1 Mecanismo de deformação por microfibrilação (“crazing”).....	19
2.2.2 Mecanismo de deformação de escoamento por cisalhamento (“shear yielding”).....	21
2.2.3 Mecanismo de deformação por cavitação (“cavitation”).....	22
2.3 Compósitos poliméricos.....	23
2.3.1 Fundamentos Teóricos.....	23
2.3.2 Teoria de Reforçamento Mecânico dos compósitos.....	26
2.3.3 Compósitos poliméricos reforçados com fibras.....	37
2.4 Característica da matriz polimérica de PET.....	49
2.4.1 Características.....	49
2.4.2 Estrutura molecular do PET.....	51
2.4.3 Morfologia.....	52
2.4.4 Polimerização.....	54
2.4.5 Processos de degradação dos poliésteres.....	55
2.5 Compósitos híbridos.....	57
CAPÍTULO 3 - Materiais e Métodos.....	59
3.1 Materiais.....	59
3.1.1 Matriz Polimérica.....	59
3.1.2 Fibra de Vidro.....	60
3.1.3 Modificador de Impacto.....	60
3.2 Análise da Viscosidade Intrínseca da matriz PET.....	62
3.3 Sistemas de tenacificação proposto.....	63
3.4 Reometria de Torque.....	67
3.5 Preparação das amostras de compósitos.....	69
3.6 Preparação dos corpos de prova por moldagem por injeção.....	70
3.7 Controle da concentração real de fibra de vidro nos compósitos.....	71
3.8 Determinação das curvas de distribuição de comprimento de fibras.....	72
3.9 Ensaios mecânicos.....	73
3.10 Ensaios de tração.....	74
3.11 Ensaios de Impacto Izod.....	74
3.12 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	75
CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	78
4 Caracterização da resina PET virgem.....	78
4.1 Viscosidade Intrínseca.....	78
4.2 Reometria de Torque.....	78
4.3 Determinação da concentração real de fibras de vidro no compósito.....	81
4.4 Distribuição e comprimentos médios (l_n) das fibras de vidro (FV).....	82
4.5 Propriedades Físicas e Mecânicas dos Compósitos.....	85
4.6 Resultados de Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	95
CAPÍTULO 5.....	100
CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	100
5.1- Conclusões.....	100
5.2 – Sugestões para trabalhos futuros.....	101

CAPITULO 1 - INTRODUÇÃO

Desde o início do século XX, o desenvolvimento de materiais poliméricos vem se expandindo, o que pode ser observado no nosso dia a dia, através dos inúmeros bens de consumo que nos cercam. Com o domínio de novos processos de polimerização foi possível desenvolver uma grande variedade de resinas poliméricas. No entanto, elas podem ser modificadas química ou fisicamente, para que elas possam ser utilizadas em aplicações de engenharia, onde são necessárias propriedades finais específicas visando uma determinada aplicação que atenda às expectativas de mercado. Assim, muitas pesquisas tem se dedicado à modificação de polímeros já existentes, através da incorporação de agentes de reforço quando o interesse é a obtenção de materiais resistentes [MANSON, 1976].

A aplicação em engenharia de alguns polímeros, como por exemplo, o Poli (tereftalato de etileno) (PET), fica limitada pelas suas características inerentes, levando a um baixo desempenho mecânico (baixa resistência ao impacto, à tração e à fadiga), baixa estabilidade dimensional e baixa resistência à abrasão [CHAWLA, 1987; KAW, 1997]. Quando se considera o fator temperatura, esta situação tende a piorar, principalmente para solicitações onde a temperatura e o tempo de serviço são elevados [KAW, 1997]. Uma maneira de se melhorar as propriedades de um polímero é através da adição de fibras, para se obter compósitos poliméricos. Estes materiais apresentam como estrutura uma matriz polimérica a ser modificada (em maior quantidade da fração em volume) e uma fase constituída por fibras [CALLISTER, 2002; MALLICK, 1993; HYER, 1998; AGARWAL, 1990]. O desempenho mecânico e as características dos materiais resultantes, reforçados com fibras, são funções das propriedades das fases constituintes, das suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa. Desta forma, a natureza das fibras, sua distribuição e sua razão de aspecto (L/D), além de sua orientação e forma influenciam as propriedades finais do novo material produzido [BRYDSON, 1995].

O Poli (tereftalato de etileno) (PET) é um poliéster termoplástico semicristalino, que apresenta excelentes propriedades físicas e químicas; sendo, por isso, cada vez mais utilizado na indústria de embalagens. Ainda considerado um termoplástico de engenharia, devido a suas boas propriedades, o PET também começou a ser utilizado em grande escala na indústria de bebidas carbonatadas (refrigerante) nos anos 80. Com seu uso crescente na

área de embalagens, o PET passou a ser considerado um termoplástico de uso geral (*commodity*) num curto espaço de tempo. Entretanto, quando reciclado o PET apresenta uma queda de algumas propriedades importantes para sua reutilização que necessitam ser melhoradas. Um exemplo é o comportamento mecânico frágil adquirido pelo PET, depois de ser reprocessado várias vezes, cujos motivos serão discutidos mais adiante [CEMPRE, 1999; INTERNET, 2007].

Uma das maneiras de se aproveitar o material virgem, agregando valor significativo e, ao mesmo tempo, aproveitando melhor suas propriedades, consiste na incorporação de um agente reforçante. Com isso, não só as propriedades mecânicas do PET melhoram como também se obtém uma boa estabilidade dimensional e um bom desempenho de trabalho em temperaturas acima da ambiente. Há algumas décadas, termoplásticos reforçados com fibras de vidro vêm sendo utilizados como materiais compósitos para aplicações em engenharia, trazendo consigo algumas vantagens em relação aos termofixos. Uma delas é, por exemplo, o ganho de produtividade em escalas de processo de extrusão e moldagem por injeção [CINTRA, FILHO, J. S., SOUSA, J. A., 2001]. A incorporação de reforços fibrosos em matrizes de poliéster insaturados tem sido muito praticada e estudada; porém, quando nos referimos a utilização de poliéster termoplástico como matriz, pode-se dizer que é ainda hoje objeto de estudos científicos e tecnológicos [GIRALDI, 2005].

Para que se possa obter um compósito híbrido com propriedades desejadas para utilização como termoplástico de engenharia, é importante que seja alcançado um balanço adequado entre a tenacidade sob impacto e as propriedades de rigidez. A tenacidade sob impacto é um dos fatores importantes quando pensamos na utilização de um material em aplicações em engenharia; porém esta pode ser bastante prejudicada pela incorporação de fibra de vidro, por se tratar de um material rígido e com baixa resistência ao impacto, que pode interferir no reprocessamento do material [CINTRA, FILHO, J. S., SOUSA, J. A., 2001].

Elegeram-se os grupamentos epóxi do terpolímero de poli (etileno-co-acrilato de metila-co-acrilato de glicidila (E-MA-GMA) para interagir com grupos finais de cadeia carboxílicos (COOH) e hidroxílicos (OH) do PET, e também com os grupos amina (NH₂), presentes no tratamento superficial da fibra de vidro (FV). Como o terpolímero (E-MA-GMA) contém grupos epóxi aleatórios na cadeia, imaginou-se que ocorreria à reação

simultânea destes grupos com o PET e com a superfície da fibra de vidro, interagindo quimicamente entre os principais componentes do compósito. Sabe-se da dificuldade em se obter estas reações simultâneas, pois apesar de existir a possibilidade do epóxi reagir com os três grupos mencionados acima (COOH, OH e NH₂), existe uma diferença de reatividade entre eles.

Para enriquecer esta pesquisa, foram utilizadas fibras de vidro com diferentes tratamentos superficiais; isto é, um tipo contendo grupo epóxi silano e o outro contendo o grupo amino silano. Teoricamente, as ocorrências das reações previstas deveriam alterar as propriedades mecânicas, principalmente as propriedades de tração e impacto que poderiam ser afetadas pelo encapsulamento da fibra de vidro pelo elastômero. Além das propriedades mecânicas, utilizou-se a reometria de torque para verificar a ocorrência das reações acima mencionadas no sistema de tenacificação da matriz PET pelo modificador de impacto E-MA-GMA, através da variação de viscosidade das misturas. Com as curvas de torque versus tempo de mistura é possível obter indiretamente dados indicativos da ocorrência e da efetividade das possíveis reações.

Para avaliar a influência dos diferentes tratamentos químicos na superfície das fibras de vidro e adição de modificador de impacto nas propriedades mecânicas, foram realizados ensaios mecânicos de curta duração (tração e impacto). Para identificar a molhabilidade da fibra de vidro pela matriz polimérica (PET), foi utilizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV).

CAPITULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, é apresentado o embasamento teórico necessário à análise dos resultados alcançados. Inicialmente são apresentados os fundamentos sobre tenacificação de polímeros e reforço de polímeros. Em seguida, são apresentadas as características da matriz PET.

2.1 Tenacificação de Polímeros

Diversos polímeros termoplásticos e termofixos apresentam características comuns à baixa tenacidade, ou seja, baixa capacidade de se deformar sob solicitação mecânica. Grande parte desses polímeros é quebradiça apresentando baixa resistência ao impacto. Esta característica torna-se mais acentuada quando estes polímeros são estados sob impacto, utilizando corpos de prova entalhados. Um dos processos mais efetivos para melhorar o desempenho destes polímeros sob solicitação mecânica é conhecido como tenacificação. Este procedimento consiste em se incorporar a estes polímeros borrachas ou termoplásticos modificados com borracha para aumentar a capacidade de absorver energia sob deformação mecânica. As abordagens científicas e tecnológicas da modificação de polímeros através deste procedimento fazem parte de área de desenvolvimento de blendas poliméricas. Assim sendo as condições de mistura, sua correlação com a morfologia das fases e a compatibilização entre os componentes das misturas tornam-se aspectos fundamentais sobre a eficiência do processo de tenacificação. O controle adequado destes aspectos otimiza a atuação dos mecanismos responsáveis pelo processo de tenacificação de cada sistema polimérico escolhido. Para atingir tal objetivo, outros aspectos são investigados tais como condições adequadas de mistura, a correlação entre as características morfológicas e as propriedades mecânicas e os mecanismos responsáveis pelo processo de tenacificação. Nem sempre, quando se adiciona borracha pó plástico tenacificado ao plástico frágil obtém-se uma blenda tenacificada. Quando os plásticos são incompatíveis e imiscíveis não ocorre interação entre os mesmos, tornando-se frágeis devido à pobre adesão interfacial. Torna-se necessário um terceiro componente com a função de promover a interação na interface da blenda, o qual é utilizado em quantidades pequenas, denominado compatibilizante. Segundo ARAÚJO (1999) a função do compatibilizante é reduzir a

tensão interfacial, melhorar a dispersão e a estabilidade morfológica, aumentar a adesão interfacial e a condutividade térmica interfacial. Diversas técnicas são utilizadas para compatibilizar os sistemas poliméricos, entre elas, destaca-se a incorporação de copolímeros em bloco com estrutura molecular similar aos componentes destes sistemas, o uso de componentes tenacificados funcionalizados para reagirem “in situ” durante o processamento e a modificação química de um dos componentes para proporcionar um maior grau de interação entre as fases na região interfacial.

2.2 Mecanismos de tenacificação

O uso de polímeros vítreos ou semicristalinos para determinadas aplicações é limitado em decorrência da sua baixa resistência ao impacto em temperaturas subambientais.

Para que os polímeros apresentem uma tenacidade maior, ou seja, melhor resistência ao impacto, alguns procedimentos são normalmente utilizados: a adição de plastificantes, o uso de comonômeros para sintetizar polímeros e a adição de modificadores de impacto. Nesta seção será dada ênfase ao último método, devido ao fato de ser um dos métodos mais empregados para a tenacificação de polímeros.

Tenacidade é a medida da quantidade de energia que um determinado material pode absorver antes de fraturar (GLENN, 1998 & SMITH, 1998). Para que um material apresente comportamento dúctil é necessário que haja uma grande quantidade de deformação antes de ocorrer a fratura. A adição de modificadores de impacto como fase dispersa a polímeros permite que sejam criados mecanismos de deformação capazes de dissipar energia após a tensão aplicada (RABELLO, 2000).

Os principais mecanismos de deformação que proporcionam a tenacificação de polímeros contendo borrachas são: microfibrilação (“crazing”), escoamento por cisalhamento (“shear yielding”) e cavitação (“cavitation”).

2.2.1 Mecanismo de deformação por microfibrilação (“crazing”)

Quando uma tensão é aplicada a um polímero vítreo, o material responde com formação de micro-vazios que se desenvolvem em um plano perpendicular à direção da

tensão. Ao invés desses vazios se propagarem e formarem uma trinca, como acontece com os metais, os mesmos são estabilizados por fibrilas compostas de material polimérico orientado (BUCKNALL, 1977). As fibrilas atravessam os vazios e evitam a formação de uma trinca catastrófica. Esses vazios são chamados de microfibrilações ou *crazes* (Figura 1), e se iniciam em regiões com alta concentração de tensão, como regiões próximas a defeitos estruturais ou regiões próximas a partículas dispersas.

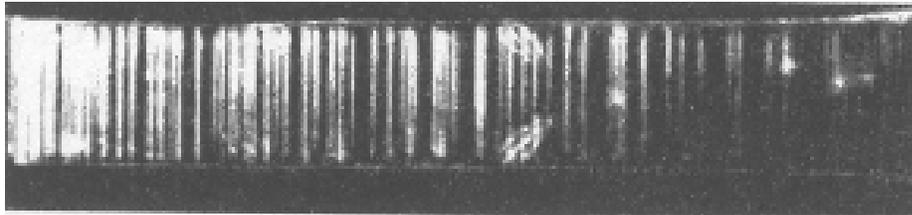


Figura 1. Formação de *crazes* após ensaio de tração (BUCKNALL, 1977).

Basicamente, o processo de deformação e fratura proveniente deste mecanismo pode ser decomposto em três estágios, como ilustrado na Figura 2.

1^o. Estágio (Iniciação e propagação das fibrilas). Cada partícula de borracha concentra a tensão ao seu redor em uma área cujo tamanho depende do diâmetro da partícula. A maior concentração de tensão se localiza nas zonas equatoriais das partículas. Então, as fibrilas se iniciam nessas regiões de tensão localizada e se propagam na direção perpendicular à tensão aplicada. A formação de fibrilas ao redor das partículas dispersas é o mecanismo inicial de deformação.

2^o. Estágio (Terminação). Dependendo da distância interpartículas, pode ocorrer sobreposição desses campos de alta tensão entre as partículas levando à formação de várias bandas de fibrilas.

3^o. Estágio (Propagação da trinca). As partículas de borracha impedem a propagação das trincas formadas dentro das fibrilas, retardando assim a fratura completa do material.

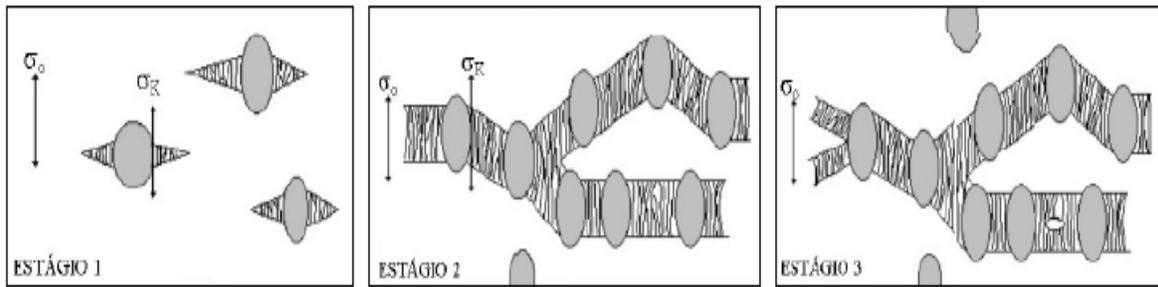


Figura 2. Estágios do mecanismo de deformação por microfibrilação para polímeros tenacificados, onde σ_0 é a tensão aplicada e σ_k é a concentração de tensão (MICHLER, 1996).

A deformação de um determinado material por este mecanismo ocorre com aumento de volume em decorrência da formação de vazios e pode ser o mecanismo predominante em alguns polímeros frágeis como o poliestireno sem partículas (RABELLO, 2000).

Assim, a adição de borracha a polímeros que apresentam comportamento frágil pode desenvolver o mecanismo de microfibrilação, onde as partículas de borracha impedem a propagação das trincas formadas dentro das fibrilas, aumentando o tempo de vida útil do material.

2.2.2 Mecanismo de deformação de escoamento por cisalhamento (“shear yielding”)

Este tipo de mecanismo de deformação em polímeros tenacificados com borracha pode ser explicado baseado em três estágios (Figura 3) (MICHLER, 1996).

1^o. Estágio (Formação das bandas de cisalhamento). A tensão externa aplicada σ_0 é concentrada entre as partículas na forma de tensão elástica σ_k . Nas regiões em que a tensão de cisalhamento é máxima, formam-se bandas de cisalhamento entre as partículas localizadas a 45° em relação à tensão aplicada.

2^o. Estágio (Formação dos vazios). A concentração de tensão aumenta nas partículas e surgem microvazios dentro delas, ou seja, elas cavitam. Este fenômeno resulta em uma maior concentração de tensão local entre os domínios.

3^o. Estágio (Deformação por cisalhamento induzido). Processos de cisalhamento são iniciados nas regiões da matriz que ligam umas partículas às outras, causados por alta tensão local. Esta deformação plástica ocorre simultaneamente em todas as áreas da matriz, sendo esta a etapa em que há maior absorção de energia.

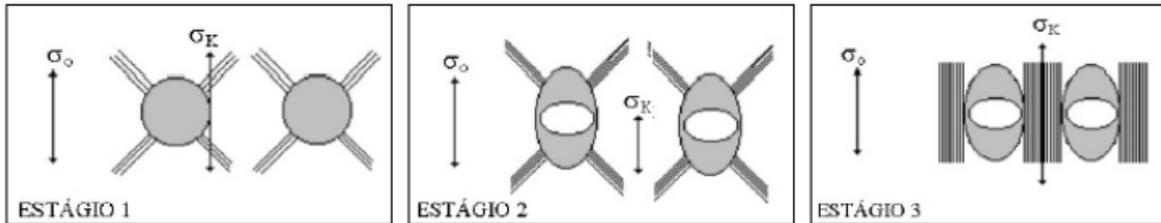


Figura 3. Estágios do mecanismo de escoamento por cisalhamento para polímeros tenacificados, onde σ_0 é a tensão aplicada e σ_k é a concentração de tensão (MICHLER, 1996).

No mecanismo de escoamento por cisalhamento não ocorre mudança de volume com a deformação, ao contrário do microfibrilamento. As bandas de cisalhamento foram inicialmente observadas em testes de compressão de PS, mas elas ocorrem em polímeros considerados dúcteis, como poliamida, ABS e poli (tereftalato de etileno) (PET). A deformação por cisalhamento é preferencialmente desenvolvida quando a tensão para formação das microfibrilações for maior do que a tensão de escoamento do material (RABELLO, 2000 & BUCKNALL, 1977).

Muitas vezes o material se deforma por uma combinação simultânea dos dois mecanismos discutidos. Nestes casos, as bandas de cisalhamento atuam como barreiras para a propagação das microfibrilações e formação das trincas catastróficas, tendo como consequência a redução na velocidade de propagação das microfissuras. Em geral, quando os dois tipos de mecanismos agem conjuntamente, o efeito resultante é sinérgico, obtendo-se um material com elevada tenacidade (RABELLO, 2000).

2.2.3 Mecanismo de deformação por cavitação (“cavitation”)

Acredita-se que a cavitação das partículas seguida de deformação plástica da matriz seja o mecanismo principal de tenacificação em muitos polímeros (BAGHERI, 2000). A formação de vazios (Figura 4) na fase elastomérica é outra maneira de polímeros tenacificados responderem à tensão aplicada, entretanto, a cavitação isoladamente não é considerada um mecanismo de tenacificação.

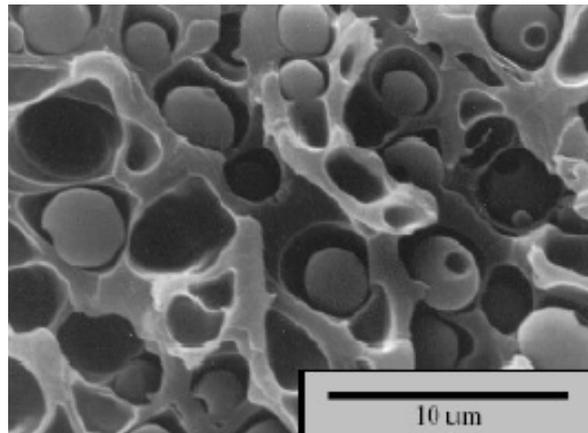


Figura 4. Micrografia eletrônica de varredura mostrando a cavitação de uma partícula de PELBD em blendas de PC/PELBD (COSTA, 2000).

A cavitação atua no sentido de aliviar a tensão triaxial entre as partículas, transformando em um estado de tensão uniaxial e assim permitindo a deformação plástica da matriz. (BAGHERI, 1996; BURGISI, 1997; MARGOLINA, 1988). Segundo BAGHERI (1996) não é possível tenacificar polímeros altamente reticulados com elastômeros; mesmo que haja cavitação das partículas dispersas, não ocorrerá deformação plástica da matriz devido à sua estrutura rígida.

2.3 Compósitos poliméricos

2.3.1 Fundamentos Teóricos

O maior problema quando se pensa em empregar polímeros em aplicações de engenharia, é que eles possuem baixa rigidez e baixa resistência mecânica, quando comparados a materiais utilizados neste tipo de aplicação, como, por exemplo, um material metálico. Outro fator importante é a difícil manutenção das propriedades mecânicas quando o material é submetido a altas temperaturas de serviço. Para minimizar esta deficiência na rigidez e resistência dos polímeros, pode-se utilizar de alguns métodos, dentre eles

adicionando partículas ou fibras reforçantes de altos modulo no polímero, caracterizando um material polimérico (CALLISTER, 2002).

Materiais compósitos poliméricos podem ser definidos, como sendo um material multifásico heterogêneo, tanto na escala microscópica quando na escala macroscópica, resultante de uma combinação onde, um componente descontínuo (reforço) dará a principal resistência ao esforço e, outro componente contínuo (matriz polimérica), o meio de transferência desse reforço.

Geralmente os materiais compósitos são formados pela matriz, fase contínua e de maior fração volumétrica da mistura, e a fase dispersa. Para compósitos poliméricos, a matriz é constituída de um material polimérico e a fase dispersa é formada por um componente que pode ser um agente de reforço ou uma carga de enchimento, e no caso do presente trabalho são PET termoplástico e fibra de vidro respectivamente. O material de reforço é, usualmente, mais duro e resistente que a matriz e sua função é melhorar o desempenho mecânico do polímero, enquanto que a carga de enchimento é usada para modificar as propriedades da matriz polimérica e/ou reduzir custos. A geometria da fase descontínua é um dos principais parâmetros a ser considerado, visto que as propriedades mecânicas destes materiais dependem da forma e das dimensões do reforço. Segundo Ratner et. al., os compósitos podem ser classificados dependendo da morfologia de seus agentes de reforço usados, conforme esquema descrito na Figura 5 (RATNER, 1996).

Quando incorporamos algum tipo de reforço numa matriz polimérica, ocorre: (CALLISTER, 2002):

- Melhorar na resistência mecânica a longo prazo (resistência a fadiga e a fluência, durabilidade).
- Aumento do modulo de elasticidade / rigidez do compósito;
- Aumento expressivo na resistência mecânica (tração, flexão ou compressão) e às vezes nas propriedades de tenacidade/resistência ao impacto do compósito, dependendo do tipo de matriz polimérica e carga em questão;
- Aumento na estabilidade dimensional, encolhimento do moldado e redução da expansão térmica;

- Modificação nas características reológicas, elétricas e de permeabilidade dos compósitos;

- Aumento expressivo na temperatura de distorção térmica (HDT);

O bom desempenho do compósito vai depender essencialmente de (CALLISTER, 2002):

- Propriedades característica individuais dos seus componentes;

- Concentração relativa dos seus componentes e disposição do reforço fibroso (estado de orientação);

- Eficiência do processo de compostagem e transformação final em assegurar uma melhor morfologia no compósito final.

- Natureza de interface polímero / reforço e da região de interface.

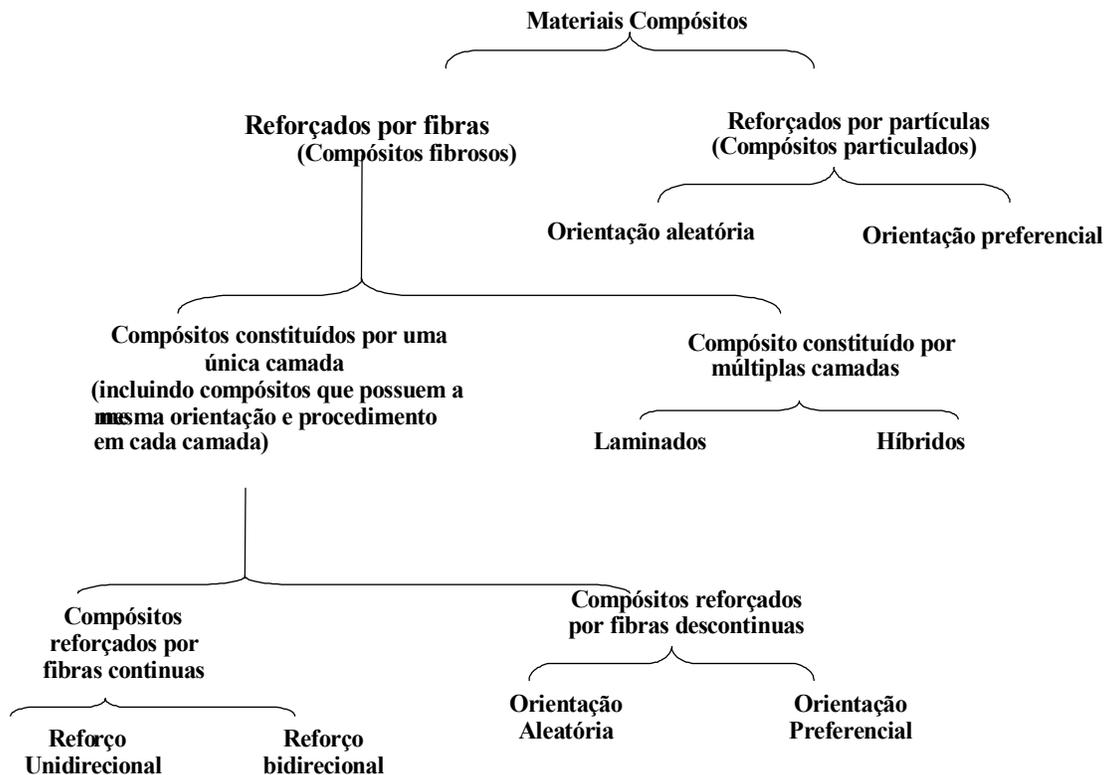


Figura 5. Tipos de materiais compósitos que podem ser obtidos segundo RATNER (1996).

2.3.2 Teoria de Reforçamento Mecânico dos compósitos.

A micromecânica pode ser definida como um estudo detalhado do comportamento mecânico de um material compósito, onde a interação dos materiais ao redor das fibras é examinada numa escala microscópica. Vários aspectos micromecânicos de um compósito fibroso devem ser examinados dentre eles a predição de suas propriedades mecânicas (CHAWLA, 1987).

Em termos de material termoplástico reforçado com fibras de vidro curtas (TPRFVc), o elemento reforçado (FV) é disperso na matriz polimérica. O comportamento termoplástico (matriz) é de baixa resistência e deformável, de mais baixa densidade e maior coeficiente de dilatação térmica que o comportamento reforço que é mais resistente, rígido e frágil, e que contribui normalmente com a resistência térmica e estabilidade dimensional do sistema (LOPES, 1998).

Quando um TPRFVc é solicitado mecanicamente, o reforço é que deve idealmente suportar, tão quanto possível, qualquer carga ou tensão aplicada ao sistema, enquanto a matriz polimérica deve efetivamente transmitir a carga ou tensão para o reforço fibroso. É reconhecido que o máximo benefício derivado da fibra para o reforçamento é quando as condições estão de acordo com estes gerais.

Com base nestes princípios de reforçamento, buscam-se sempre alcançar os mais altos níveis de resistência e rigidez, inerentes aos reforços fibrosos destes compósitos.

Uma aproximação baseada na regra das misturas tem sido estendida na literatura na predição de propriedades, para incluir o caso de fibras descontínuas de comprimento finito. Com estas fibras, a tensão é transferida da matriz para a fibra através do efeito de cisalhamento na interface fibra-polímero, e o comprimento de fibra real, bem como, a adesão interfacial entre a fibra e a matriz tornam-se os parâmetros mais importantes (LOPES, 1998).

Embora os princípios gerais sejam bem apreciados, um tratamento teórico quantitativo das relações e mecanismos envolvidos na predição de propriedades, torna-se difícil pela própria complexidade dos sistemas físicos apresentados pelos TPRFVc. Os tratamentos disponíveis são relatados na sua maioria para certos casos básicos ou sistemas simplificados. As dificuldades são aumentadas ainda mais pelo afastamento das condições ideais dos fatores individuais e pela dependência do tempo e da temperatura das

propriedades da matriz. Os principais fatores envolvidos, como a cristalinidade, o grau de restrição à mobilidade das cadeias poliméricas e à deformabilidade da matriz e da interface fibra-matriz, devem ser levados em consideração, e os efeitos combinados deveriam ser cobertos por qualquer teoria (LOPES, 1998).

As propriedades mecânicas dos compósitos são parâmetros caracterizados pela resposta que os materiais apresentam quando submetidos à esforços de tensões ou deformações. As tensões e as deformações são correlacionadas diretamente através de constantes de proporcionalidade dependentes do tempo, da temperatura e do nível de sollicitação mecânica aplicada, e indiretamente, das alterações físicas e/ou químicas ocorridas na estrutura morfológica, sendo resultantes das condições de processamento e, principalmente, das interações interfaciais alcançadas no compósito.

Dentre as principais propriedades mecânicas a serem analisadas num compósito, destacam-se o seu módulo de elasticidade (E), a sua deformação à ruptura (ϵ) e as suas resistências à tração (RT) e ao impacto (RI). A avaliação dessas propriedades mecânicas pode ser efetuada através de uma sollicitação mecânica estática ou dinâmica em escala de tempo (velocidade) curtíssima, curta ou longa duração. Os ensaios de impacto (tipo Izod) são classificados como de curtíssima duração, enquanto os tradicionais ensaios de tração, flexão e compressão são normalmente executados com cargas estáticas e classificados como de curta duração. Por outro lado, os ensaios de fluência, de fadiga e de relaxação de tensão, caracterizam os comportamentos mecânicos do compósito numa escala de tempo muito maior, podendo ser executados sem atingir a integridade do material ou levá-lo até a sua total destruição.

O principal efeito esperado no reforçamento por fibras é aumentar a rigidez (módulo de elasticidade) e na resistência mecânica do polímero. A regra de misturas é uma ferramenta que considera, além da densidade e expansão térmica, as propriedades mecânicas do compósito como médias ponderadas, em peso ou em volume, das propriedades características de todos os componentes individualmente, com seus tamanhos, distribuição e arranjos geométricos. É influenciada pelos fatores relacionados ao reforço fibroso, como a concentração ou fração volumétrica (Φ_f), para que o polímero seja efetivamente reforçado (CALLISTER, 2002).

Particularmente, um caso simples do uso da regra das misturas é a proposta para predição das propriedades relativamente insensíveis à microestrutura como o módulo de elasticidade (E) dos compósitos. Entretanto, há restrições ao seu uso simplificado para prever a resistência à tração (RT) que é uma propriedade altamente sensível à microestrutura e à interação fibra-polímero.

A relação aproximada resultante, válida para um compósito compreendido de fibras contínuas uniaxialmente orientadas, testado na direção da orientação, simplesmente expressa o módulo do compósito como uma soma dos produtos destes com as frações volumétricas dos dois componentes (matriz polimérica e reforço fibroso):

$$E_C = E_F \cdot \phi_F + E_M \cdot (1 - \phi_F)$$

Onde, E_F e E_M representam os módulos de elasticidade; ϕ_F e ϕ_M são as frações volumétricas do reforço fibroso e da matriz polimérica, respectivamente.

2.3.2.1 Predição de módulos

Considerando um compósito unidirecional, assume-se que as seções planas deste compósito permanecem planas depois da deformação, conforme a Figura 6 abaixo:

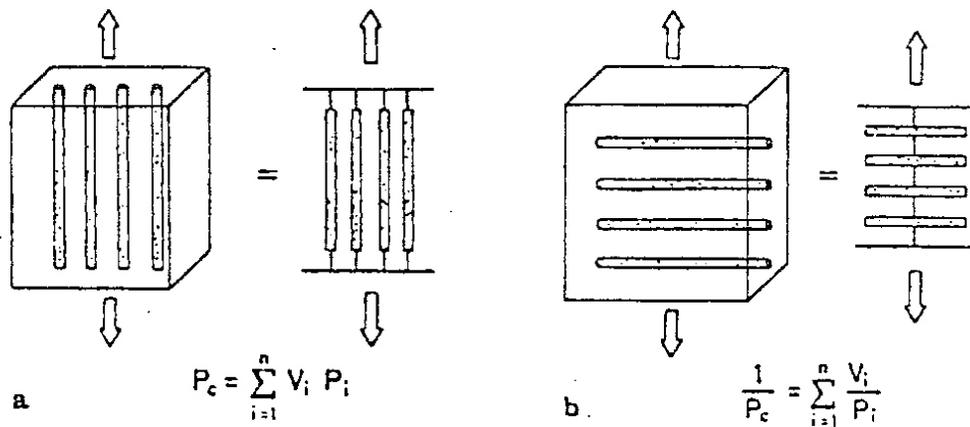


Figura 6 - Modelos de arranjos geométricos em compósitos unidirecionais (CHAWLA, 1987).

(a) Isoleformação ou ação em paralelo (Modelo de Voigt);

(b) Isotensão ou ação em série (Modelos de Reuss).

Ao aplicar uma força (P_c) na direção da fibra, se os dois componentes estão perfeitamente aderidos e possuem a mesma razão de Poisson (razão entre deformação transversal e longitudinal), então cada componente sofrerá a mesma alongação longitudinal (Δl). Assim, a deformação (ε) será constante em cada componente:

$$\varepsilon_f = \varepsilon_m = \varepsilon_{cl} = \frac{\Delta l}{l} \quad (1.1)$$

Onde, ε_{cl} é a deformação no compósito na direção longitudinal.

Essa deformação é chamada de “isodeformação” ou “ação em paralelo”, que foi tratada primeiro por Voigt. Através do modelo em paralelo (Figura 6.a), com as tensões aplicadas em paralelo as orientações das fibras e da matriz, com suposta adesão perfeita entre elas, e que uma fase não pode esticar mais do que a outra durante a solitação, ou seja, estão submetidas a uma deformação constante, encontra-se o limite superior para o módulo elástico do compósito (E). Se ambas as fibras e a matriz são elásticas, pode-se correlacionar a tensão nos dois componentes com a deformação longitudinal (ε_{cl}) pelo módulo elástico:

$$\sigma_f = E_f \cdot \varepsilon_{cl} \quad \text{e} \quad \sigma_m = E_m \cdot \varepsilon_{cl}$$

Considerando A_c como área da seção transversal do compósito, A_m da matriz e A_f de todas as fibras, então do equilíbrio de forças na direção da fibra, pode-se escrever:

$$\begin{aligned} P_c &= P_f + P_m \\ \sigma_{cl} \cdot A_c &= \sigma_f \cdot A_f + \sigma_m \cdot A_m \end{aligned} \quad (1.2)$$

Das equações (1.1) e (1.2), obtemos:

$$\sigma_{cl} \cdot A_c = (E_f \cdot A_f + E_m \cdot A_m) \cdot \varepsilon_{cl}$$

Ou

$$E_{cl} = \frac{\sigma_{cl}}{\varepsilon_{cl}} = E_f \cdot \left(\frac{A_f}{A_c}\right) + E_m \cdot \left(\frac{A_m}{A_c}\right)$$

Para um dado comprimento de compósito, $\frac{A_f}{A_c} = \phi_f$ e $\frac{A_m}{A_c} = \phi_m$. Então, a expressão pode ser simplificada para a equação (1.3), obtendo o valor limite superior do módulo elástico na direção longitudinal da fibra (E_{11}), ou seja:

$$E_{11} = E_{cl} = E_f \cdot \phi_f + E_m \cdot \phi_m \quad (1.3)$$

Expressão similar pode ser obtida para resistência longitudinal do compósito dividindo a equação (1.2) pela área do compósito A_c para um mesmo comprimento:

$$\sigma_{cl} = \sigma_f \cdot \phi_f + \sigma_m \cdot \phi_m = \sigma \quad (1.4)$$

Para as propriedades na direção transversal, representamos o compósito unidirecional por “isotensão” ou “ação em série”, no modelo “Reuss” (Figura 6.b). Através deste modelo em série, onde as tensões aplicadas perpendicularmente as orientações das fibras em qualquer componente ($\sigma_c = \sigma_m = \sigma_f$) e as deformações se somam ($\varepsilon_c = \varepsilon_m + \varepsilon_f$), obtem-se a equação (1.7) que prediz o valor do limite do módulo do compósito na direção transversal as fibras (E_{22}).

Para carregamento transversal a direção da fibra, temos $\sigma_{cl} = \sigma_f = \sigma_m$, enquanto o deslocamento total do compósito na direção da espessura (t_c) é a soma dos deslocamentos dos componentes ($\Delta t_c = \Delta t_m + \Delta t_f$). Obtendo o comprimento da medida de deformação do compósito:

$$\frac{\Delta t_c}{t_c} = \frac{\Delta t_m}{t_c} + \frac{\Delta t_f}{t_c}$$

Como $\frac{\Delta t_c}{t_c} = \varepsilon_{ct}$ é a deformação do compósito na direção transversal, enquanto Δt_m

e Δt_f são iguais as deformações na matriz e na fibra multiplicados por seus respectivos comprimentos medidos, ($\Delta t_m = \varepsilon_m \cdot t_m$) e ($\Delta t_f = \varepsilon_f \cdot t_f$), então:

$$\varepsilon_{ct} = \frac{\Delta t_c}{t_c} = \left(\frac{\Delta t_m}{t_m}\right) \cdot \left(\frac{t_m}{t_c}\right) + \left(\frac{\Delta t_f}{t_f}\right) \cdot \left(\frac{t_f}{t_c}\right)$$

$$\varepsilon_{ct} = \varepsilon_m \cdot \left(\frac{t_m}{t_c}\right) + \varepsilon_f \cdot \left(\frac{t_f}{t_c}\right) \quad (1.5)$$

Para uma dada seção transversal do compósito sob carga aplicada, as frações volumétricas de fibra e matriz são, $\phi_m = \left(\frac{t_m}{t_c}\right)$ e $\phi_f = \left(\frac{t_f}{t_c}\right)$.

Portanto,

$$\varepsilon_{ct} = \varepsilon_m \cdot \phi_m + \varepsilon_f \cdot \phi_f \quad (1.6)$$

Considerando ambos componentes no regime elástico, e que $\sigma_{ct} = \sigma_f = \sigma_m$:

$$\frac{\sigma_{ct}}{E_{ct}} = \left(\frac{\sigma_{ct}}{E_m}\right) \cdot \phi_m + \left(\frac{\sigma_{ct}}{E_f}\right) \cdot \phi_f$$

Dividindo a equação por σ_{ct} :

$$\frac{1}{E_{ct}} = \left(\frac{1}{E_m}\right) \cdot \phi_m + \left(\frac{1}{E_f}\right) \cdot \phi_f = \left(\frac{\phi_m}{E_m}\right) + \left(\frac{\phi_f}{E_f}\right) = \frac{1}{E_{22}}$$

Ou

$$E_{ct} = \frac{E_m \cdot E_f}{(E_m \cdot \phi_f + E_f \cdot \phi_m)} = E_{22} \quad (1.7)$$

Em função da concentração de um componente em outro, obtém-se as curvas da variação do módulo elástico do compósito para modelos descritos, conforme mostra a Figura 7. Pode-se prever que o módulo do compósito, a ser ensaiado, estará entre os valores que se situam entre os previstos pelos modelos em serie e em paralelo para uma determinada concentração de fibras (ϕ_f). Se o seu valor estiver abaixo do mínimo, o compósito não apresenta boa adesão e nem bom comportamento mecânico (CHAWLA, 1987).

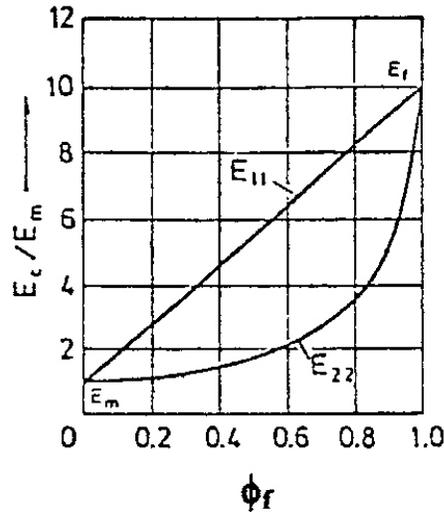


Figura 7. Variação do módulo elástico longitudinal (E_{11}) e do módulo elástico transversal (E_{22}) com a fração volumétrica da fibra (ϕ_f).

Em razão da complexidade e das variáveis envolvidas para representar o comportamento mecânico de um compósito, há dificuldade de se estabelecer equações teóricas para representar o comportamento da realidade é a equação de Kerner (CHAWLA, 1987):

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{G_f \cdot \phi_f [(7 - 5\nu)G_m + (8 - 10\nu) \cdot G_f] + \frac{\phi_m}{15(1-\nu)}}{G_f \cdot \phi_f [(7 - 5\nu)G_m + (8 - 10\nu) \cdot G_f] + \frac{\phi_m}{15(1-\nu)}} \quad (1.8)$$

Onde:

E_c = módulo do compósito sob tração;

E_m = módulo da matriz polimérica sob tração;

G_f = módulo do reforço sob cisalhamento;

G_m = módulo da matriz polimérica sob cisalhamento;

ϕ_f = fração volumétrica do reforço;

ϕ_m = fração volumétrica de matriz polimérica;

ν = coeficiente de Poisson da matriz.

A maior parte das equações estabelecidas para o módulo de elasticidade em compósitos poliméricos é derivada da equação de Kerner (CHAWLA, 1987). Tsai modificou a regra das misturas, introduzindo o efeito do desalinhamento das fibras na direção longitudinal (LOPES, 2001).

$$E_c = K \cdot (E_f \cdot \phi_f + E_m \cdot \phi_m) \quad (1.9)$$

Onde, K é um fator de desalinhamento experimental ($0,9 \leq K \leq 1$).

Halpin e Tsai desenvolveram empiricamente algumas equações generalizadas, com a finalidade de se predizer as constantes elásticas de um compósito fibroso e fornecem resultados rápidos satisfatórios as outras equações micromecânicas. Essas equações são precisas a baixas frações volumétricas de fibra no compósito e são úteis na determinação das propriedades dos compósitos que contém fibras descontínuas (curtas), orientadas na direção do carregamento (CHAWLA, 1987):

$$\frac{P_c}{P_m} = \frac{(1 + \xi \eta \phi_f)}{(1 - \eta \phi_f)} \quad (1.10)$$

P_c representa o módulo elástico ou de cisalhamento do compósito; P_m e P_f são os módulos correspondentes da matriz e do reforço; ϕ_f é a fração volumétrica da fibra; ξ é um fator empírico para a medida do reforçamento que depende das condições de contorno, isto é, da razão de aspecto das fibras (l/d), da distribuição das fibras, das condições de

carregamento e do coeficiente de Poisson da matriz. O fator η esta relacionado com a razão entre os módulos do reforço e da matriz (P_m/P_f) e com o parâmetro ξ .

$$\eta = \frac{\left(\frac{P_f}{P_m} - 1\right)}{\left(\frac{P_f}{P_m} + \xi\right)}$$

A função η na equação acima é construída de forma que, quando:

$$\phi_f = 0 \Rightarrow P_c = P_m$$

$$\phi_f = 1 \Rightarrow P_c = P_f$$

$$\xi \rightarrow 0 \Rightarrow \frac{1}{P_c} = \left(\frac{\phi_m}{P_m}\right) + \left(\frac{\phi_f}{P_f}\right)$$

$$\xi \rightarrow \infty \Rightarrow P_c = P_f \cdot \phi_f + P_m \cdot \phi_m$$

Assim, valores de ξ entre 0 e ∞ darão uma expressão para P_c entre estes extremos, que limitam as propriedades do compósito sob cisalhamento ou sob tração.

Comparando as expressões acima com soluções exatas de elasticidade, pode-se obter o valor de ξ . Alguns autores (CHAWLA, 1987) sugerem $\xi=1$ ou 2 para E_{22} , dependendo se o arranjo das fibras for hexagonal ou quadrático, e $\xi = 2 (l/d)$ para E_{11} .

As propriedades mecânicas do compósito polimérico podem ser verificadas preliminarmente através da “Regra de Mistura”. O arranjo das fibras na matriz vai influenciar na anisotropia de propriedades no compósito moldado por injeção, e então, o grau de orientação das fibras dependerá da geometria e do tipo de entrada a cavidade do molde, da viscosidade do fundido e das condições do processo (LOPES, 2001).

2.3.2.2 Predição de resistência à tração.

Na abordagem em relação ao cálculo da resistência à tração longitudinal do compósito algumas considerações serão necessárias: perfeita adesão entre matriz e fibra, as

fibras de vidro irão romper todas com uma mesma deformação e a deformação na ruptura da fibra será menor que a da matriz conforme mostra a Figura 8 abaixo:

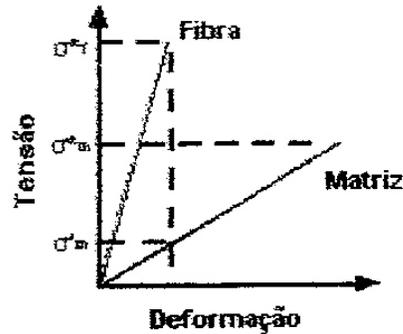


Figura 8. Curvas tensão vs deformação para fibra e matriz (CINTRA & SOUSA, 2001).

Deve-se considerar ainda que, para uma fração volumétrica suficiente, maior que uma fração mínima ($\phi_f > \phi_f \text{ min.}$), quando todas as fibras falharem, a matriz não irá suportar a carga sozinha e o compósito romperá. Pode-se representar isso através da equação da Regra de mistura (CINTRA & SOUSA, 2001).

$$\sigma_{cl}^* = \sigma_f^* \cdot \phi_f + \sigma_m'(1 - \phi_f) \quad (1.11)$$

Onde:

σ_{cl}^* = resistência a tração longitudinal do compósito

σ_f^* = resistência a das fibras

σ_m' = tensão na matriz correspondente a deformação de ruptura das fibras.

Considerando agora a fração volumétrica das fibras no compósito menor que uma fração volumétrica mínima ($\phi_f < \phi_f \text{ mim}$) onde, a matriz estará suportando a maior parte da carga aplicada ao compósito, mesmo depois de todas as fibras terem rompido. Nesse caso o

compósito irá romper quando a tensão aplicada atingir o limite de resistência da matriz. A equação abaixo representa esta situação:

$$\sigma_{cl}^* = \sigma_m^* \cdot (1 - \phi_f) \quad (1.12)$$

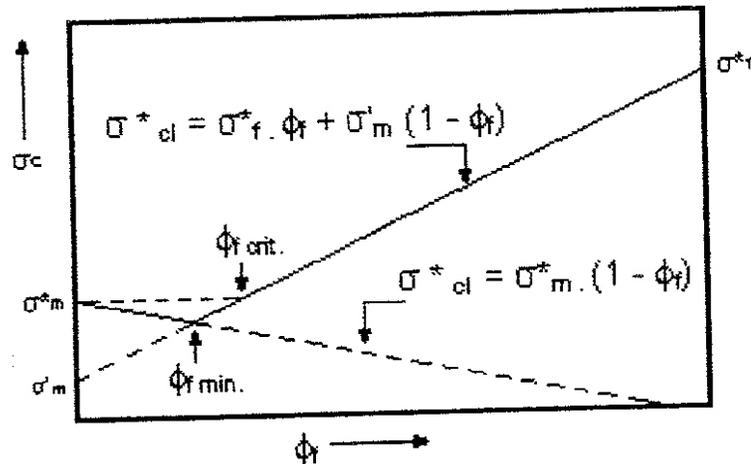
Onde:

σ_{cl}^* = resistência a tração longitudinal do compósito.

σ_m^* = resistência a tração longitudinal da matriz.

A Figura abaixo mostra o gráfico da resistência vs fração volumétrica de fibras volumétricas de fibras que se destacam: fração volumétrica de fibra crítica (ϕ_{crit}) e fração volumétrica de fibra mínima ($\phi_{min.}$)

Fração volumétrica mínima é a fração de fibra que irá trazer a pior resistência à tração do compósito, pior até que a matriz isoladamente como pode notar na Figura 9.



Fração 9. Resistência longitudinal do compósito vs fração volumétrica de fibras (CINTRA & SOUSA, 2001).

Esta fração pode ser calculada se igualarmos as duas equações (1.11 e 1.12) acima, resultando em:

$$\phi_{f \text{ crit}} = \frac{\sigma_m^* - \sigma'_m}{\sigma_f^* - \sigma'_m} \quad (1.13)$$

Em compósitos de matrizes termoplásticas, os valores de fração volumétrica e críticas estão entre 2% e 4% (MANCINI, 1996).

2.3.3 Compósitos poliméricos reforçados com fibras

Os compósitos poliméricos estruturais geralmente utilizam fibras sintéticas ou naturais, como agentes de reforço. O reforço fibroso caracteriza-se pelo seu comprimento ser muito maior do que a dimensão da sua seção transversal (diâmetro). Entretanto, esta relação do comprimento com o diâmetro, conhecida como razão aspecto pode variar consideravelmente. As fibras podem ser contínuas ou descontínuas, alinhadas ou com distribuição aleatória, podendo ser obtidas em uma variedade de formas, conforme esquema ilustrativo da Figura 10.

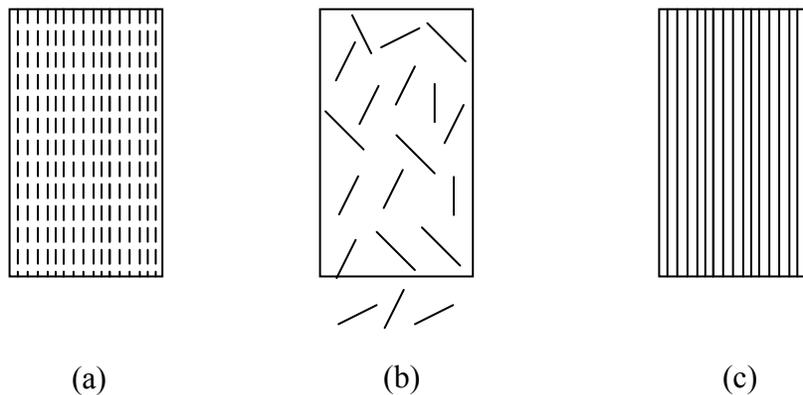


Figura 10. Esquema ilustrativo de compósitos reforçados: (a) por fibras descontínuas unidirecionais, (b) por fibras descontínuas aleatórias e (d) por fibras contínuas unidirecionais (CALLISTER, 2002).

As propriedades mecânicas dos compósitos reforçados com fibras dependem de alguns fatores, tais como orientação das fibras, comprimento, distribuição, interação matriz/fibra, fração volumétrica dos componentes da mistura e composição química da matriz e das fibras. A influência destes parâmetros sobre as propriedades mecânicas finais dos materiais compósitos é representada na Figura 11.

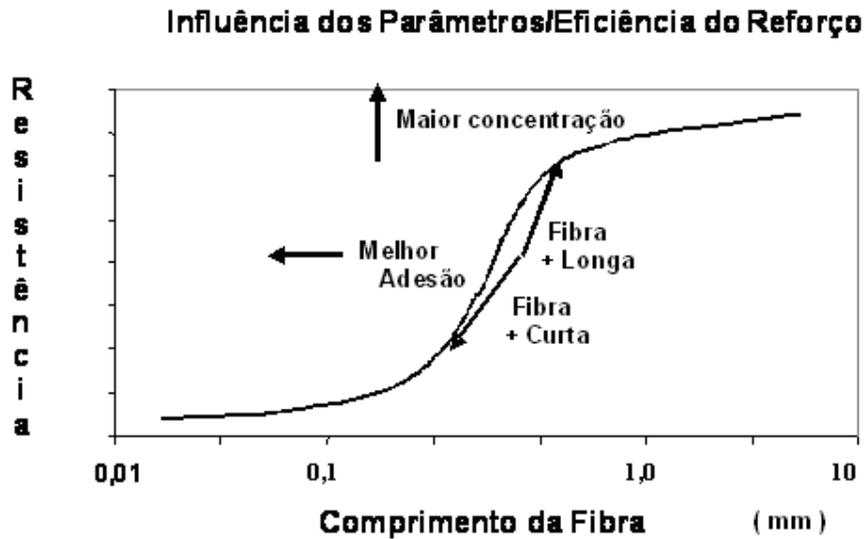


Figura 11. Parâmetros que influenciam nas propriedades mecânicas de compósitos poliméricos reforçados com fibras (CHAWLA, 1987).

Os polímeros reforçados por fibras contínuas constituem os de melhor desempenho mecânico. As propriedades destes compósitos são altamente anisotrópicas, isto é, apresentam alta rigidez e resistência à tração na direção das fibras, porém com baixo desempenho mecânico sob tração na direção transversal às mesmas, e neste caso a sua resistência é controlada pelas propriedades da matriz.

Os compósitos com fibras descontínuas apresentam menor eficiência de reforço do que as fibras contínuas, entretanto, estes materiais oferecem maior facilidade de processamento e menor custo. Nos compósitos com fibras descontínuas o carregamento na fibra é função de seu comprimento, sendo que seus extremos são pontos concentradores de tensão, que induzem tensões cisalhantes na interface, conforme pode ser observada na Figura 12.

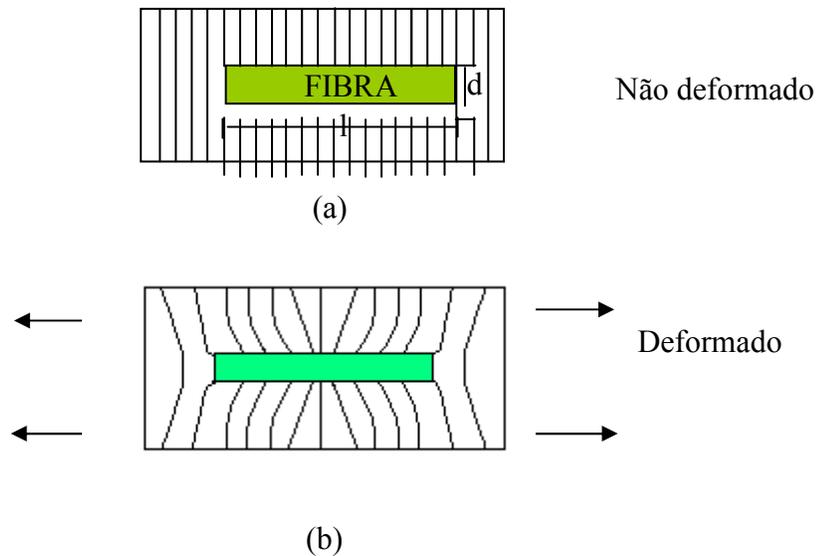


Figura 12. Efeito da deformação ao redor da fibra na matriz sob tensão: (a) fibra descontinua sem deformação e (b) deformada.

Como comentado anteriormente, o comprimento das fibras pode alterar significativamente o desempenho mecânico, bem como outras propriedades do compósito. CALLISTER (2002) define o comprimento crítico da fibra (l_c) como sendo o comprimento mínimo que a fibra deve possuir, por um dado diâmetro, para que esta atue como carga de reforço. O comprimento crítico (l_c) depende do diâmetro da fibra (d) e do limite de resistência à tração (σ_f), bem como da força da ligação entre a fibra e a matriz (τ), conforme a equação 1.14:

$$l_c = \frac{\sigma_f \cdot d}{2 \cdot \tau_f} \quad (1.14)$$

Para comprimento da fibra igual à l_c , tem-se o nível de tensão aplicada na peça totalmente transmitida para a fibra, localizando o máximo de carregamento na sua parte central, conforme mostrado na Figura 13. Com o aumento do comprimento da fibra, isto é, $l > l_c$, a eficiência do reforço aumenta, com máximo carregamento se distribuindo ao longo da fibra (Figura 13 (b)). Já os componentes com fibras abaixo do comprimento crítico ($l < l_c$) apresentam deformações na matriz ao redor das fibras, de modo que não há transferência

efetiva da tensão e conseqüentemente resulta numa baixa eficiência de reforço por parte da fibra (Figura 13 (c)). Se o comprimento da fibra for muito menor a l_c , esta se comportará como carga de reforço particulado.

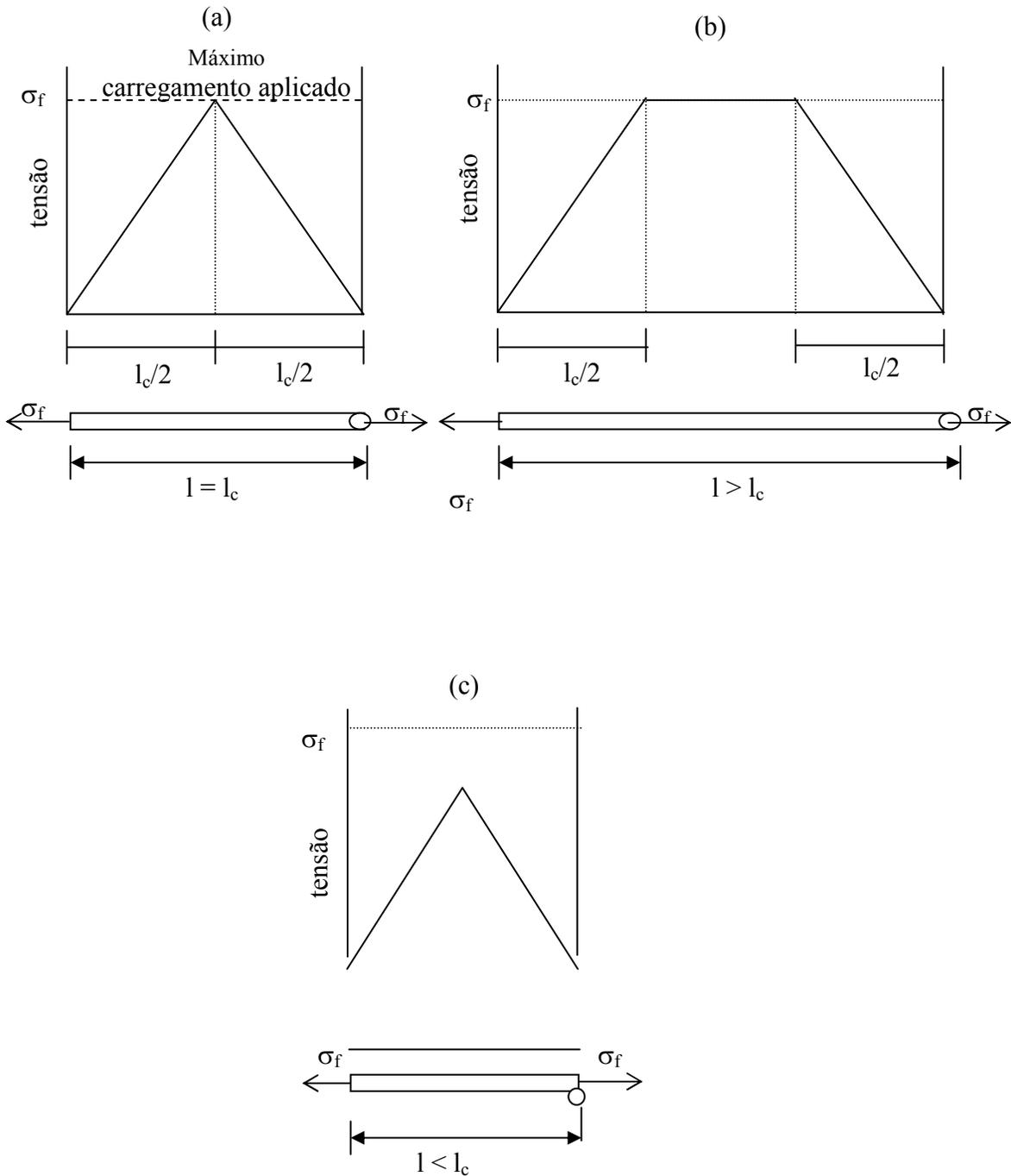


Figura 13. Curvas de tensão x posição quando o comprimento da fibra é: (a) igual ao comprimento crítico, (b) maior do que o comprimento crítico e (c) menor do que o

comprimento crítico para um compósito reforçado com fibras que esteja submetido a uma tensão de tração igual ao limite de resistência à tração da fibra [4].

As fibras longas apresentam comprimentos maiores do que l_c , (normalmente $l > 15.l_c$), enquanto que as fibras curtas apresentam comprimentos menores à l_c . Para várias combinações de matrizes com fibras de carbono ou vidro, o comprimento crítico é da ordem de 1 mm, que varia entre 20 e 150 vezes o diâmetro da fibra.

A escolha da matriz polimérica dependerá das propriedades físicas, mecânicas e térmicas exigidas para uma determinada aplicação, como também do processo de fabricação escolhido e do custo associado. A matriz tem o papel de manter a integridade estrutural do compósito através da ligação simultânea com as fibras em virtude de suas características coesivas e adesivas, além de transferir o carregamento para as fibras e protegê-las contra o ataque ambiental.

Os polímeros mais usados em matrizes de compósitos poliméricos são os termoplásticos e termorrígidos. A principal diferença entre os dois está no comportamento característico quando aquecidos, isto é, os termoplásticos são polímeros capazes de serem moldados várias vezes devido às suas características de se tornarem fluidos sob ação da temperatura e depois se solidificarem quando há um decréscimo de temperatura. Por outro lado, os termofixos não se tornam fluidos devido à presença de ligações cruzadas entre as cadeias macromoleculares (reticulação). Os polímeros termofixos ou termorrígidos são mais utilizados para uso estrutural em materiais compósitos por apresentarem algumas vantagens em relação aos termoplásticos, tais como alta estabilidade térmica, rigidez adequada, alta estabilidade dimensional, boas propriedades de isolamento térmico e elétrico, resistência à fluência e à deformação sob carregamento. Estes materiais podem também ser misturados fisicamente com fibras em métodos de processamento bastante simples e de baixo custo.

2.3.3.1 Fibra de vidro

Devido à variedade de combinações de fibras e matrizes poliméricas utilizadas para a fabricação de compósitos, serão abordados especificamente, neste trabalho, os compósitos poliméricos de matrizes de PET reforçados com fibras de vidro curtas. As principais características destas fibras e do poliuretano serão discutidas nos próximos itens.

As fibras de vidro constituem um dos principais materiais de reforço para matrizes poliméricas devido ao seu baixo custo, densidade, boa resistência química e possibilidade de aumento de resistência mecânica através da manipulação dos seus constituintes. Estes materiais são empregados desde a indústria automobilística, aeronáutica, naval, embalagens até a indústria civil. Conforme discutido no item 3.2, a eficiência de reforço das fibras descontínuas é menor do que as fibras contínuas. Entretanto, os compósitos reforçados com fibras descontínuas estão se tornando cada vez mais importantes no mercado comercial.

As fibras de vidro são silicatos com conteúdo de agentes modificadores que são usados visando redução das temperaturas necessárias para se atingir viscosidades altas o suficiente para se produzir fibras. A produção das fibras de vidro envolve fusão dos reagentes (fonte de borato - Borax, sílica volatilizada, caolim, dolomita, soda em pó) que, em geral, estão na forma de óxidos e carbonatos. Esta fusão ocorre em temperaturas entre 1200 e 1400 °C. Após a fusão é realizado o puxamento através de espineretes (orifícios com pequeno diâmetro) e posterior enrolamento dos filamentos e/ou corte (fibras) dependendo da aplicação do mercado. Normalmente, as fibras são recobertas por substâncias que as protegem da abrasão e/ou de outras fontes de defeitos superficiais que podem ocorrer durante a fabricação. O recobrimento, juntamente com o material que constitui a matriz, promove a formação de uma barreira efetiva entre o ambiente e o agente de reforço (ROSEN, 1993). Além disso, facilita o manuseio, o processamento das fibras de reforço e promove adesão interfacial, conferindo resistência, rigidez e durabilidade ao compósito final (WU, 1997; [PAPAKOSTOPOULOS, 2000]). Normalmente este recobrimento é feito com agentes de acoplamento, como por exemplo, os agentes silanos. A escolha do agente silano dependerá da matriz com a qual a superfície da fibra interagirá. Desta forma, uma larga escala de químicas de superfície existe, sendo representada comercialmente pelas composições E, S-2. Fibras de vidro comerciais geralmente possuem 0.2 a 2 % em peso desta camada de recobrimento, sendo que a sua espessura é irregular nas três dimensões. As formulações típicas de óxidos para as diferentes fibras de vidro estão apresentadas na Tabela 1 e fibra de vidro E será o tipo utilizado neste trabalho.

Tabela 1. Formulação dos óxidos utilizados para confecção dos vidros empregados na produção de reforços de fibra de vidro (THOMAZON, 2001).

Composição dos Componentes (%)	Tipo “E” (%)	Tipo “S” (%)
SiO ₂	54,5	64,0
Al ₂ O ₃	14,5	26,0
MgO	--	10,0
CaO	17,0	--
B ₂ O ₃	8,5	--

2.3.3.2 Modificação química das fibras com agentes de acoplamento

A modificação química da superfície das fibras tem sido o modo mais bem sucedido de unir quimicamente a matriz ao agente de reforço (DINENEDETTO, 2001). Esta modificação é realizada com os agentes de acoplamento, que promovem a união química entre as fases ou altera a energia superficial da fibra, permitindo um molhamento eficiente. Vários tipos de agentes de acoplamento são utilizados para melhorar a interação entre a fibra de vidro e polímeros e os mais conhecidos são os silanos (CALLISTER, 2002; BRYDSON, 1995).

A escolha dos agentes de acoplamento dependerá da estrutura química e composição da fibra a ser modificada e da matriz do compósito. Para fibras, que contém como elemento principal o silício, como por exemplo, fibras de vidro, os agentes de acoplamentos mais usados são os silanos. Os agentes silanos apresentam uma fórmula geral $Y(CH_2)_n Si(OR)_3$. A Figura 3.6 ilustra a ação de acoplamento por um agente silano, onde OR é um grupo sílico-funcional (como $-OCH_3$ ou $-OC_2H_5$), enquanto que Y é um grupo organo-funcional (como $-CH=CH_2$, $-Cl$, $-NH_2$ ou $-N=C=O$). O grupo sílico-funcional reage com as hidroxilas na superfície da fibra enquanto que o grupo organo-funcional interage (ou forma ligações secundárias fortes) com o polímero, melhorando a adesão na interface. É essencial, portanto, que as fibras possuam grupos hidroxilas na sua superfície. Desta forma, a efetividade dos agentes de ligação depende da natureza e do tratamento prévio do

substrato, do tipo de silano utilizado, da espessura da camada de silano formada e do processo pelo qual estes agentes são aplicados.

Além de serem usados como agentes de acoplamento, os silanos encontram outros tipos de aplicações tecnológicas, como, por exemplo, melhorar as propriedades adesivas entre polímeros e outros tipos de superfícies, conferirem uma camada hidrofóbica em vidro e concreto e para atuar como agente de reticulação em poliuretanos, epóxi, polietileno e poliéster.

Uma grande variedade de agentes de ligação silano se encontra disponível, com os grupos funcionais otimizados para uso com diversos polímeros e substratos (agentes de reforço). Agentes de ligação à base de titanato possuem comportamento similar. Os titanatos são bem menos eficientes que os silanos, mas conferem propriedades de impacto superiores (ROSEN, 1993).

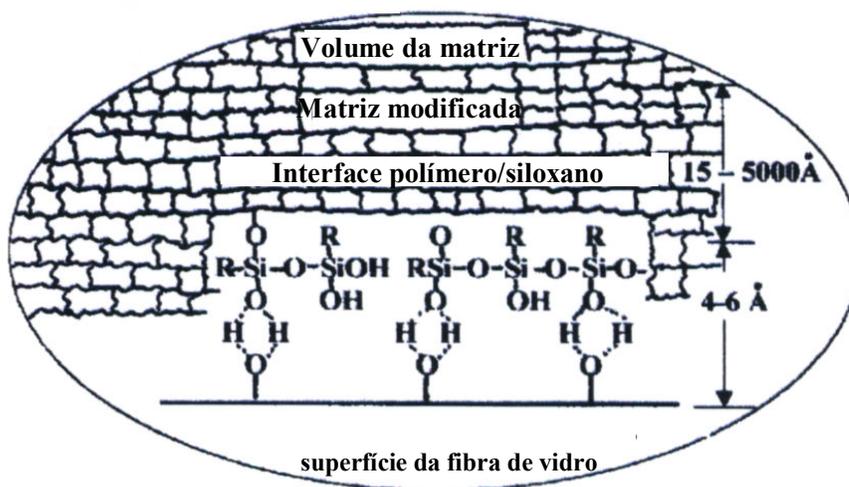


Figura 14. Ligação do silano com a superfície da fibra e com a matriz polimérica (DIBENEDETTO, 2001).

2.3.3.3 Interface fibra/matriz

A estrutura e as propriedades da interface matriz/fibra influenciam significativamente nas propriedades finais do material compósito. A boa adesão interfacial aumenta a transmissão de carga da matriz para a fibra, aumentando o desempenho mecânico do compósito. Caso não haja esta interação, o material estará sujeito a falhas catastróficas, como por exemplo, propagação de trincas em maiores escalas. Este fato influencia diretamente na escolha dos materiais a serem empregados na composição do compósito porque a combinação de quaisquer fases nem sempre resultará na interação da matriz/fibra.

Segundo RABELLO (2000), os mecanismos de adesão entre os constituintes de um compósito são basicamente os seguintes:

- Adsorção e molhamento. O molhamento eficiente da fibra pela matriz remove o ar e recobre toda a superfície da fibra com material polimérico. Este mecanismo dependerá das tensões superficiais dos componentes.
- Interdifusão. A formação de ligações entre a superfície matriz/fibra pode ocorrer quando as fibras são modificadas superficialmente por um determinado polímero antes de serem incorporadas à matriz. A resistência da ligação entre matriz/fibra dependerá do grau de emaranhamento molecular gerado entre o polímero matriz e a superfície da fibra modificada.
- Atração eletrostática. Pode ocorrer quando as duas superfícies possuem cargas elétricas opostas, como nos casos de interações ácido-base e ligações iônicas. A resistência da ligação dependerá da densidade de cargas elétricas.
- Ligação química. Segundo RABELLO (2000) é a forma mais eficiente de adesão em compósitos. Ocorre geralmente com a aplicação de agentes de acoplamento na superfície da carga, que serve como ponte entre o polímero e a fibra. Estes materiais devem conter uma parte de sua estrutura que interage com a superfície da fibra e outra deve conter grupos orgânicos semelhantes às cadeias da matriz polimérica. A resistência mecânica da interface depende do número e tipo de ligações químicas presentes.

A forma mais significativa para obter um aumento da adesão entre matriz/fibra é a adsorção e a ligação química. Devido à falta de afinidade entre o polímero e a fibra, a modificação superficial de uma das fases tem grande importância no desenvolvimento do compósito.

Como comentado no item anterior, existe agora uma nova região entre os dois componentes do compósito (polímero e fibra de vidro). Os silanos são compostos que podem interagir quimicamente e/ou fisicamente com a resina polimérica e esta região pode se apresentar de varias maneiras. Uma delas é simplesmente uma monocamada de silano acoplada de um lado a fibra de vidro e do outro a matriz polimérica, caracterizando uma interface e delimitando apenas as duas fases distintas como ilustrado na Figura 15 . Uma segunda maneira seria que a região de interface teria uma espessura suficiente para ser considerada uma nova fase, com propriedades distintas dos dois componentes principais, caracterizando-se assim região de interfase e duas regiões de interface, como ilustrado na Figura. A terceira maneira seria encontrarmos nesta região uma camada interdifundida e graduada tanto do lado da fibra de vidro (com o silano) quanto com o lado do polímero, como ilustrado na Figura 15.

O tipo desta interação, a espessura desta interfase, bem como as propriedades individuais desta nova fase, irão influenciar diretamente nas propriedades mecânicas do compósito (BILLMEYER JR, 1995; SIMAL, 1992).

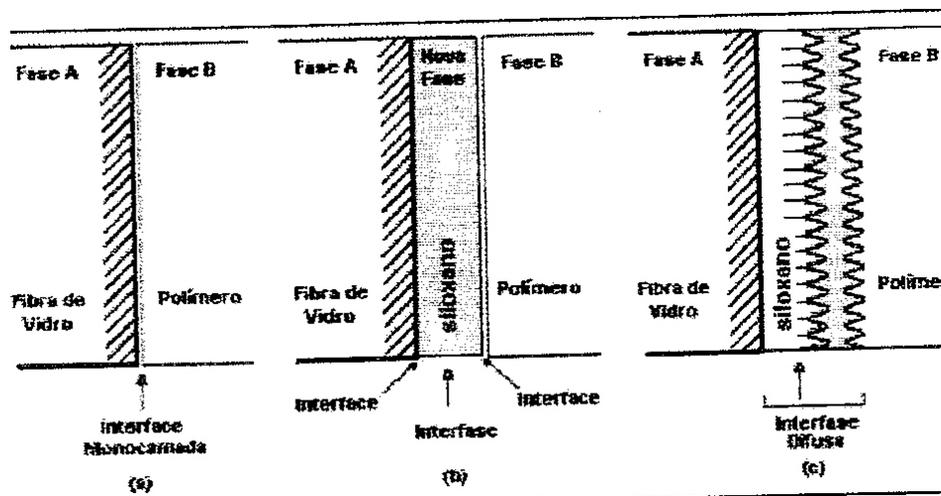


Figura 15. Tipos de regiões interfaciais.

2.3.3.3.1 Estrutura da interfase

Algumas teorias têm tentado prever e entender a estrutura e os mecanismos de adesão entre a matriz polimérica e os silanos presentes nas superfícies da fibra de vidro. No modelo desenvolvido por Plueddemann existem três principais categorias de sistemas de adesão interfacial (SIMAL, 1992).

Na primeira categoria, uma alta densidade de ligações cruzadas é formada entre os silanos acoplados na fibra de vidro, não permitindo que as cadeias poliméricas da matriz se difundam através da camada de interfase, tornando uma fina região de contato entre as superfícies. Este tipo de interação vai depender da energia livre envolvida no sistema e geralmente vai resultar em interações fracas, a menos que existam ligações químicas entre o silano e o polímero.

Na segunda categoria, a matriz polimérica e o silano se interdifundem formando o que chamam de “Estrutura de Interfase Graduada”, e tem a forma como ilustrada na Figura 1.15 (c). Neste caso a força da interação vai depender da miscibilidade entre a matriz e o silano, e geralmente é maior que na primeira categoria. Esta miscibilidade pode ser abordada da mesma forma que em blendas. Muito se vem estudando com relação a espessura da camada formada e sua influencia nas propriedades finais do compósito. Cálculos teóricos propõem uma espessura 1 mm e 100 mm.

A terceira categoria é geralmente associada a compósitos de matriz termofixas, onde primeiro ocorre uma interdifusão polímero-silano e em seguida durante a cura, ira ocorrer ligações cruzadas entre os dois compostos, formando estruturas muito complexas. Este tipo de interação é conhecido com rede polimérica interpenetrante “Interpenetrating Polymer Network” (IPN).

Uma maneira mais fácil de obter fortes ligações numa região interfacial (ou de interfase) foi destacada por Suzuki e Ishida, através de copolimerização entre a matriz polimérica e os silanos, e uma grande atenção tem que ser dada aos fenômenos de ligações cruzadas, interpenetração e interdifusão (BILLMAYER, 1984).

Atualmente, tem se estudado muito em relação à interfase graduada. Esta região de interfase será muito importante, pois não se trata de uma região com apenas uma única camada de silano acoplado de um lado na matriz e do outro no silano, e sim uma região onde pode haver diferentes níveis de interações entre a matriz polimérica e o silanos,

formando uma morfologia definida e uma camada espessa, que irá influenciar diretamente na eficiência de transferências de tensão na interface polímero-fibra e conseqüentemente nas propriedades finais do compósito (BILLMAYER, 1984).

2.3.3.4 Influência da região interfacial nas propriedades do compósito.

Quando se adiciona uma fibra de vidro de alto módulo a uma matriz termoplástica de baixo módulo, a rigidez do material será aumentada, porém sua tenacidade e resistência ao impacto estarão sendo prejudicados. Encontra-se na literatura [47,58] a informação que uma forma de diminuir esta perda nas propriedades de impacto e tenacidade, é obter uma região interfacial, ou uma interfase, bem acoplada à matriz e à fibra e com uma adequada espessura, com propriedades de deformabilidade melhores que a da fibra e da matriz. Caso ocorra na interfase uma melhor deformabilidade, isto irá propiciar ao compósito uma melhor resistência quando estiver sendo solicitado sob impacto, sem que se perca em rigidez devido à boa acoplagem com a fibra de vidro e a matriz. Através da tenacificação da matriz, seria outra maneira de se obter uma diminuição na perda de propriedades de tenacidade, porém este método traz controvérsias com relação à sustentação na rigidez do compósito (BARBOZA, 2003).

Em toda a superfície da fibra de vidro em contato com a matriz, uma camada interfacial será formada onde poderá ser rígida ou deformável. Portanto o tipo de interface formada vai ser importante nas propriedades mecânicas finais do compósito. Conforme GAUTHIER (1993), esta camada vai contribuir ou não para a dissipação de energia quando o material estiver sendo solicitado sob impacto. O mais comum é que quando o material apresentar uma interface rígida, seu módulo de energia a fratura G_{IC} vai ser baixo, permitindo assim que uma trinca se inicie e se propague facilmente.

Em estudo com compósitos de PET / FV para diferentes condições de processamento e diferentes cinéticas de cristalização, GAUTHIER (1993) & PACI (1999) observaram dentre outros fatores que quando o material foi submetido a temperaturas de processamento maiores, a matriz pode escoar melhor entre as fibras e ocorrer uma melhor molhabilidade da fibra pela matriz, ou seja, ocorrer uma melhor interação entre a matriz e a fibra. A conseqüência disto pode ser observada diretamente em algumas propriedades mecânicas. Através desta melhor interação algumas propriedades como tenacidade foi

prejudicada, pois o autor associa esta interação a uma camada rígida. Por outro lado propriedades viscoelásticas (módulo de armazenamento e módulo de perda) bem como módulo de cisalhamento G_{13} do material foram otimizadas. Segundo o autor, esta mudança esta relacionada à camada de pseudo-cristalinidade também chamada de transcristalinidade, gerada por tensões cisalhantes na interface da fibra. Em relação à cristalinidade do PET como matriz do compósito, pouca é gerada espontaneamente na interface da fibra de vidro, caracterizando esta como um pobre agente nucleante, o que não acontece quando outros tipos de matrizes são utilizados em compósitos. Um aumento de cristalinidade pode ser observado quando esta interface é submetida a uma tensão de cisalhamento.

A influência de diferentes tratamentos superficiais da fibra de vidro, nas propriedades mecânicas e na morfologia de compósitos de PET termoplásticos com fibra de vidro foi estudada por FRENZEL (2000). Neste trabalho utilizaram-se diferentes silanos e recobrimentos de filmes de poliuretanos e epóxi no tratamento superficial da fibra de vidro, procurando por diferentes regiões de interfase. Nos resultados, as análises de DSC mostraram que diferentes tratamentos não alteraram as temperaturas de fusão cristalina e a cristalinidade do material. Já as propriedades mecânicas foram melhores quando se utilizou um tratamento superficial com um aminosilano como agente de acoplagem e um filme de resina epóxi no sizing.

2.4 Característica da matriz polimérica de PET

2.4.1 Características

As matrizes poliméricas para compósitos poliméricos podem ser de materiais termoplásticos, termorrígidos ou elastômeros. As matrizes termoplásticas oferecem algumas vantagens ao seu uso em relação aos compósitos formados por termorrígidos, tais como:

- Capacidade de ser facilmente processado;
- Possibilidade de reprocessamento;
- Ciclo de processamento mais curto;
- Maior confiabilidade na reprodução das peças;

Os materiais poliéster tornam-se mais resistentes pela incorporação de reforços, especialmente fibra de vidro, comparativamente às suas propriedades iniciais como rigidez e resistência termomecânica, alcançando valores comparáveis aos materiais considerados plásticos de engenharia (poliamida e poliéster), justificando assim, a sua utilização como matriz polimérica. É de fundamental importância conhecê-lo bem quanto à sua estrutura molecular, características e propriedades para permitir explicar os resultados obtidos.

O PET foi conhecido por muitos anos como simplesmente “poliéster” e somente na forma de fibra. As primeiras amostras surgiram num pequeno laboratório inglês em 1941, tendo sua produção industrial realmente começada nos Estados Unidos e na Europa Ocidental a partir da Segunda Guerra Mundial (EHRIG, 1992). Existem vários tipos de poliéster, mas os mais usados são os que têm o grupo benzênico na cadeia principal, como o PET- poli (tereftalato de etileno), PBT - poli (tereftalato de butileno) e o PC (policarbonato) (RODRIGUES, 1970). Nos anos 50, sua produção dedicou-se principalmente à indústria têxtil, alavancada pela Dupont e ICI. Na década seguinte, a Goodyear introduziu o novo termoplástico no auxílio da confecção de pneus. No final dos anos 60 e início dos 70, o PET começou a invadir a indústria de embalagens na forma de filmes, lâminas, revestimentos e garrafas (CEMPRE, 1995).

O PET é um poliéster termoplástico que vem ganhando mercado por ser um plástico resistente para a embalagem de diversos produtos como: refrigerantes, águas, sucos, óleos comestíveis, medicamentos, cosméticos, produtos de higiene e limpeza, destilados, isotônicos, cervejas, entre vários outros (SINO, 2003).

A condensação de alcoóis com ácidos multifuncionais é uma das maneiras mais simples, eficazes e baratas para se obter poliésteres e água como subproduto. As cadeias dos termoplásticos obtidos desta maneira são heterogêneas, cuja cadeia principal possui outros elementos químicos além de carbono e hidrogênio; no caso do PET tem-se o oxigênio. As cadeias também podem ser aromáticas, com a presença de grupos benzênicos intercalados, e com grupos ésteres que se apresentam periodicamente ($R - CO - O - R'$) (BILLMEYER JR, 1995). A seqüência alifática e o oxigênio na cadeia principal podem significar flexibilidade à temperatura ambiente, porém o grupo benzênico fornece rigidez, além de razoável interação eletrônica entre os anéis benzênicos vizinhos (ARAÚJO, 1994).

O PET teve grande impulso de utilização após a descoberta de sua alta resistência mecânica, que pontualmente pode assemelhar-se com alguns metais. Suas temperaturas de transição vítrea (T_g) de aproximadamente 75°C e de fusão cristalina (T_m) em torno de 265°C , garantem razoável manutenção de suas propriedades mecânicas a altas temperaturas, por volta de 160°C . O PET possui uma boa resistência química, embora possa sofrer hidrólise com a presença de água. Além disso, apresenta boa recuperação das deformações causadas pelo uso, o que é muito importante para aplicações na área de fibras. A sua excelente transparência no estado amorfo, aliada a sua propriedade de baixa permeabilidade a gases (principalmente O_2 e CO_2), são fatores que tornaram este plástico muito importante para o desenvolvimento da indústria de garrafas para refrigerantes no mundo todo (BILLMEYER JR, 1995).

Todas as propriedades do PET o colocaram como um importante substituto de outros materiais como o vidro, o PVC, as latas de aço e o alumínio, tomando a forma de recipientes em setores diferentes da indústria de embalagens (garrafas de óleo, recipientes para cosméticos, para produtos de higiene pessoal e de limpeza) e farmacêutica (embalagens de remédios), entre outras (WOODS, 1995).

2.4.2 Estrutura molecular do PET

O PET é um polímero sintetizado por polimerização em etapas, derivados do ácido tereftálico (TPA) ou do dimetil tereftalato (DMT) e do etilenoglicol (EG), gerando subprodutos como água e metanol. A reação do glicol e do ácido é mostrada na equação (2.1) e tem sido a mais usada atualmente, por ser mais produtiva (YANG, 1996); a reação do DMT com etilenoglicol está esquematizada na equação 2.2 (EHRIG, 1992).

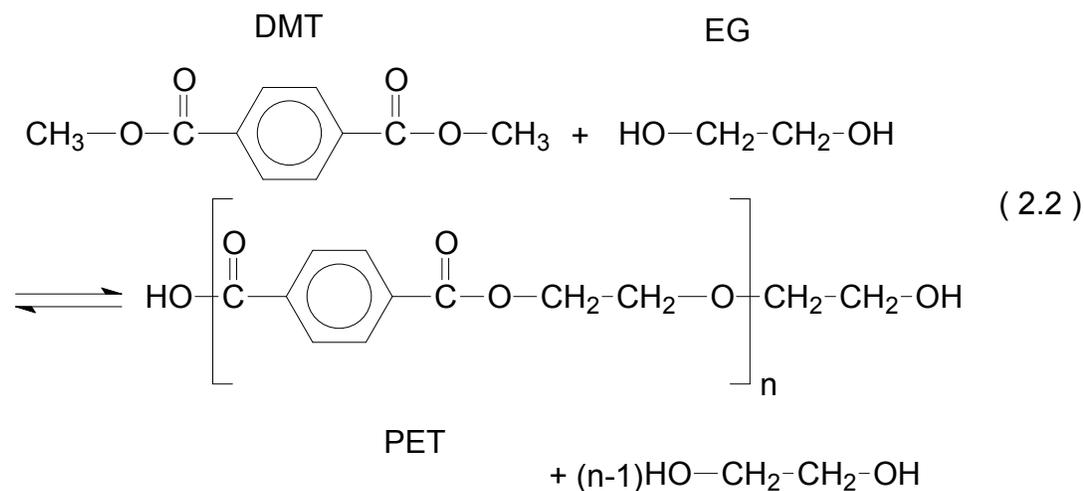
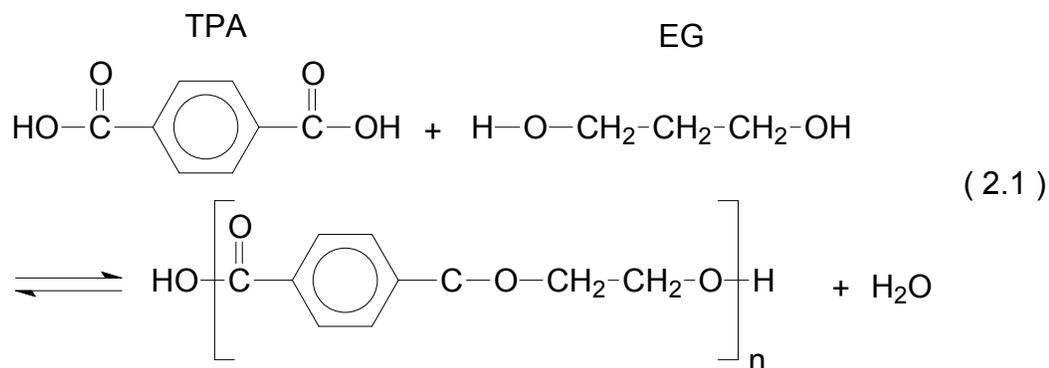


Figura 16: Equação com o esquema da reação do DMT com etilenoglicol e TPA com etilenoglicol (EHRIG, 1992).

Tais reações são reversíveis dependendo da situação. Da esquerda para direita, a polimerização ocorre por esterificação e na direção inversa, a despolimerização ocorre por hidrólise ou glicólise (EHRIG, 1992).

2.4.3 Morfologia

A facilidade de um polímero cristalizar está diretamente relacionada com a regularidade das suas cadeias e a distribuição de sua massa molecular. Nas regiões cristalinas, as moléculas são altamente organizadas e formam cristalitos, que se estendem por não mais que algumas centenas de angstroms e são intercaladas por regiões amorfas (CARVALHO, 1995). Quando a cristalização ocorre, segmentos das moléculas poliméricas

se arranjam num estado de menor energia do que aquele correspondente à distribuição aleatória das cadeias da fase amorfa (SMITH, 1974).

O PET é um polímero linear que pode existir tanto no estado semicristalino como no estado amorfo. Segundo a literatura, o máximo nível de cristalinidade que pode ser alcançado pelo PET é de 55%, porém cristalinidade alcançada pelas garrafas de refrigerante feitas de PET é normalmente em torno de 25%, sendo vendidas assim aos envasadores (EHRIG, 1992). Para o PET, de conformação em zig zag, existem microconformações de três tipos; uma gauche (G, na região amorfa), e duas trans (Ta, na região amorfa e Tc, na região cristalina) (CARVALHO, 1995).

Tais conformações são detectáveis por infravermelho, sendo as bandas mais usadas as relativas a 973 cm^{-1} e 898 cm^{-1} , devido ao estiramento assimétrico das unidades de etileno glicol nas conformações trans e gauche, respectivamente. A banda em 793 cm^{-1} tem sido utilizada na normalização das absorvâncias em termos qualitativos e quantitativos e, a partir daí se estuda a cristalinidade do polímero. Estudos de cristalinidade também podem ser feitos por DSC, densidade e raios-X, porém estas medidas não são consistentes umas com as outras quando aplicadas ao PET. Neste polímero, como em muitos outros, uma região completamente cristalina nunca é obtida e cada método de medida é afetado diferentemente pelo tamanho e a perfeição dos cristalitos (DÉSPOSITO, 1976).

A taxa de cristalização do PET, relativamente alta, é de importância fundamental na medida em que a cristalização favorece o espalhamento de luz (diminuindo a transparência) e varia as condições de processabilidade. Entretanto, se o tamanho dos cristalitos é pequeno o suficiente para minimizar o espalhamento da luz, a transparência pode ser obtida a despeito de alguma cristalinidade do polímero (EHRIG, 1992). A cinética de cristalização do PET é função de vários parâmetros como a história térmica anterior; a aditivção; a presença de agentes de nucleação; as condições de processamento (temperatura, rotação da rosca, molde, etc.); orientação das cadeias (quanto maior, maior a velocidade de cristalização) e a umidade (JABARIN, 1989).

Fann et alli (1996) estudaram a cristalização do PET virgem e do reciclado e concluíram que este último tem uma taxa de cristalização maior. Após injeção de corpos de prova espessos, em molde frio, eles mediram a diferença de comportamento térmico, por DSC, de três regiões da amostra: da superfície, logo abaixo da mesma e do centro. Foram

notadas que para o caso do PET reciclado, variações de até 200% na cristalinidade da superfície para o centro; enquanto quase nenhuma variação foi notada para o PET virgem. O comportamento foi diferente porque, segundo eles, a superfície sofreu um alto cisalhamento e um resfriamento brusco que foram minimizados em direção ao centro (RANDY, 1975).

2.4.4 Polimerização

Para a produção do PET, os materiais básicos são o petróleo e gases naturais liquefeitos (etano, propano e butano). O para-xileno, derivado de óleo cru, é oxidado em TPA, que é então purificado ou esterificado em DMT. Etileno advindo tanto de óleo cru como de gases naturais liquefeitos é oxidado, em óxido de etileno, e então hidratado em etilenoglicol. O ácido tereftálico utilizado deve ser extremamente puro, pois pequenas quantidades dos isômeros meta ou para podem alterar drasticamente a configuração do polímero. Porém, tais ácidos são difíceis de purificar devido a sua baixa solubilidade e elevado ponto de fusão (BILLMEYER JR, 1995).

O mecanismo da etapa ocorre em dois passos. Inicialmente, forma-se um precursor de baixo peso molecular (Di-β hidroxietil-tereftalato), com excesso de glicol para assegurar a formação dos grupos terminais hidroxila. Estes são transesterificados acima de 270°C, de modo a formar uma resina de alto peso molecular. A eliminação do etilenoglicol é favorecida pelo vácuo que se aplica na autoclave, e o glicol recuperado é destilado e volta ao processo (RODRIGUES, 1970).

Catalisadores comuns na polimerização do PET são metais, óxidos metálicos ou sais (MANO, 1985). Tem-se uma idéia da massa molecular do produto formado neste estágio por medições de sua viscosidade intrínseca, que alcança 0,58 a 0,67 dl/g, em um viscosímetro adequado. Nesta faixa, o PET é usado para a fabricação de fibras tipo Dracon e, mais recentemente, para chapas orientadas reforçadas com fibra de vidro. O vácuo é desfeito com a adição de nitrogênio na autoclave, o qual também interrompe a reação e evita fenômenos de oxidação (BILLMEYER JR, 1995 & EHRIG, 1992).

A massa fundida, por efeito de uma suave pressão exercida pela rosca, é obrigada a passar através de uma matriz em forma de “spaghetti”, que é resfriada em uma banheira com água. Os fios são puxados até uma picotadora formando grãos amorfos, brilhantes e

transparentes (CHIVACCI, 1994). Em seguida, estes grãos passam por um processo de cristalização, onde é feito um tratamento térmico (annealing) entre 130 – 160°C, por um tempo variável (10 minutos a 1 hora). Nesta etapa o peso molecular é baixo para o uso na indústria de embalagens (garrafas), cuja viscosidade intrínseca requerida deve ser maior que 0,75 dl/g. Este peso molecular alto é conseguido submetendo a resina reativa, no estado sólido, a uma nova polimerização conhecida como pós-polimerização no estado sólido. Os grânulos cristalizados (opacos) são carregados até um reator cilíndrico em cujo interior são submetidos a aquecimento acima de 200°C a vácuo ou com gás inerte (nitrogênio). Dessa maneira, inicia-se nova polimerização que faz aumentar o peso molecular e a viscosidade intrínseca, para níveis de 0,76 – 0,82 dl/g. O tempo necessário para tal reação é proporcional ao peso molecular desejado, que varia dependendo do uso final do produto. Nesta nova polimerização, parte do acetaldeído formado na primeira polimerização é eliminado, dependendo da quantidade presente. Vale ressaltar que o acetaldeído é um líquido aromático, que se torna gás acima de 21°C e pode alterar o sabor das bebidas. (EHRIG, 1992).

2.4.5 Processos de degradação dos poliésteres

Os grupos ésteres dos poliésteres são a partes mais reativa da cadeia devido à sua polaridade, conseqüentemente, ocorre uma maior interação com os grupos polares facilitando reações de hidrólise, acidólise, transesterificação, etc.. A maior preocupação de polímeros é manter suas propriedades, pois, a degradação pode ser iniciada por cisalhamento, calor, oxigênio, resíduos de catalisador, etc., conduzindo a degradação mecânica, térmica, química, etc., ou ainda uma combinação destas.

A degradação mecânica ocorre porque durante o processamento o polímero é submetido a cisalhamento que pode ser por atrito ou estiramento. Quando aplicada uma tensão durante o cisalhamento, esta se concentra no meio da cadeia e a quebra ocorre preferencialmente neste ponto. A massa molar do polímero tem relação direta com a degradação, e a velocidade de degradação aumenta em função do aumento da massa molar.

Quando um polímero é submetido à temperaturas elevadas ele está susceptível à degradação térmica que pode ocasionar a despolimerização e cisão das cadeias poliméricas, com liberação de monômeros e oligômeros, aumento da concentração de grupos ácidos e,

conseqüentemente, diminuição da massa molar e a formação de ésteres cíclicos. O grau de degradação dependerá da temperatura de aquecimento, presença de aditivos e massa molar. O polímero está susceptível a este tipo de degradação durante o processamento, a secagem ou modificação com extensores de cadeia.

A presença de algumas substâncias como ácidos, bases, solventes, etc. podem induzir à degradação química. As principais reações químicas são a hidrólise, alcoólise, degradação oxidativa e acidólise. Os poliésteres, as poliamidas e as poliuretanas são vulneráveis à hidrólise. Durante o processamento é importante a remoção de água e outros contaminantes que possam causar a hidrólise. Ao contrário de outros poliésteres o PET é resistente ao ataque de água, ácidos e bases, isto é devido ao seu caráter aromático e ao empacotamento das cadeias. No entanto, acima de 100°C (acima da temperatura de transição vítrea – Tg) a reação de hidrólise é acentuada. A hidrólise do PET entre 100-120°C com 100% de umidade relativa é 10 mil vezes mais rápida que a degradação térmica e 5 mil vezes mais rápida que a oxidação em ar em algumas faixas de temperatura (BARBOZA, 2003). De acordo com LAUNAY (1994) a hidrólise é uma reação autocatalítica sendo dependente da variação do grau de cristalinidade e da hidrofilicidade e não apenas da formação de grupos carboxílicos terminais. A região cristalina reduz a permeação de umidade e a difusão do oxigênio, atuando como uma barreira. A hidrólise no caso do PET é considerada um processo de cisão simples que ocorre de forma aleatória formando moléculas de baixa massa molar com grupos carboxílicos ou hidroxílicos nas extremidades (Figura 17). A hidrólise exerce uma influência muito maior na degradação do PET que a degradação oxidativa ou térmica (SPINACÉ, 2000).

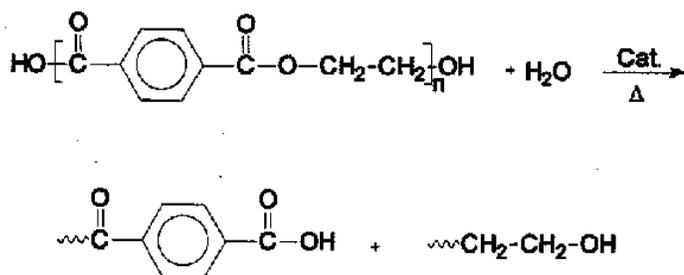


Figura 17: Hidrólise do PET formando grupos carboxílicos e hidroxílicos terminais.

2.5 Compósitos híbridos

Tendo em vista o efeito de cargas e de modificadores de impacto nas propriedades finais dos materiais, não é surpreendente o fato de pesquisas serem realizadas com o intuito de combinar esses aditivos na tentativa de se obter um produto com propriedades mecânicas de rigidez e resistência ao impacto, adequadas para aplicações específicas (TJONG, 2003; KELLY, 1965; SUI, 2001; LAURA, 2002; LAURA, 2001).

LAURA (2001) estudou as propriedades mecânicas obtidas em ensaios de tração e a resistência ao impacto Izod de blendas de PA 6/EPR-g-MA reforçadas com fibras de vidro. Os autores obtiveram blendas de PA 6/EPR-g-MA supertenazes, com conseqüente redução do módulo de tração e da tensão no escoamento.

Entretanto, a adição de fibras de vidro a essas blendas foi capaz de recuperar a rigidez, embora tenha sido verificada a diminuição da resistência ao impacto mesmo na presença de pequenas quantidades de fibra. Apesar da introdução das fibras ter resultado na redução da energia absorvida pelo material, as blendas tenazes reforçadas com fibras de vidro ainda apresentaram boa resistência ao impacto (> 300 J/m).

HARADA (1999) e colaboradores observaram o efeito de um polímero acrílico imidizado (IA) em blendas super tenazes de poliamida 6/EPR-g-AM e poliamida 6/(SEBS/SEBS-g-AM). Os autores verificaram que em ambos os casos foram obtidos materiais com aumento de rigidez e resistência ao impacto à temperatura ambiente com adição controlada de IA. A tenacidade das blendas de poliamida 6/EPR-g-AM a baixas temperaturas foi conservada até 12,5% de IA, já no caso das blendas contendo a mistura SEBS/SEBS-g-AM, essa propriedade foi comprometida em todas as concentrações de IA analisadas. Os autores relataram que as diferenças no comportamento sob impacto dos dois tipos de borracha podem estar relacionadas com a cavitação das partículas dispersas. As partículas de EPR-g-AM cavitam mais rapidamente que as partículas de SEBS-g-AM, promovendo assim um melhor efeito de tenacificação.

FUNG (2006) e colaboradores observaram as propriedades mecânicas do reforço de fibra de vidro em blendas de PET tenacificada com borracha funcionalizada (estireno-etileno-butadieno-estireno graftizado com anidrido maleico). Os autores observaram que a incorporação de fibra de vidro curta na matriz de PET pode fornecer um significativo aumento no módulo de tensão, na tensão de ruptura e na resistência ao impacto Charpy.

Quando borracha SEBS-g-MA foi incorporado nos compósitos híbridos PET / Fibra de vidro curta / SEBS-g-MA, observou-se que ambos módulos de tensão e tensão de ruptura foram reduzidos drasticamente.

BARBOZA (2003) estudou as propriedades mecânicas de compósitos de poli (tereftalato de etileno) reciclado / fibra de vidro / terpolímero de poli (etileno-acrilato de metila-metacrilato de glicidila). Os autores verificaram que os compósitos de PET reciclado/FV/E-MA-GMA constituem essencialmente em compósitos ternários com as fases do reforço fibroso e elastomérico contribuindo positivamente nas propriedades de módulo, resistência à tração e resistência ao impacto dos compósitos. O compósito de PET reciclado com 40% de FV e 10% de E-MA-GMA, apresenta ganhos de ordem de 320 % no módulo elástico e 500% na resistência ao impacto em relação ao PET reciclado. Já quando se adiciona 10% de E-MA-GMA no compósito de PET reciclado com 40% de fibra de vidro, nota-se uma queda de 10% no módulo e um ganho de 100% na resistência ao impacto, resultando num material com uma boa relação de rigidez/resistência ao impacto.

CAPÍTULO 3 - Materiais e Métodos

3.1 Materiais

3.1.1 Matriz Polimérica

Após estudos prévios realizados para melhorar as condições de processamento, visando uma otimização em termos de maiores comprimentos final de fibras aliados a uma maior adesão interfacial fibra-matriz que levasse a maiores propriedades mecânicas dos compósitos, selecionou-se o PET A 80 w do Grupo Mossi & Ghisolfi (M&G) para os estudos desta Tese. Indicado pelo fornecedor como um dos PETS mais apropriados para o uso em compostagem com FV curtas e também é uma resina utilizada na fabricação de garrafas de refrigerante, que possibilita o reuso desta resina.

Este tipo de resina também foi escolhido em função de sua relação custo/benefício sob condições reforçadas com a fibra de vidro. Possui boa estabilidade dimensional, alta resistência mecânica aliada a um baixo custo e características distintas de fluidez e viscosidade/elasticidade no processamento com fibras de vidro (FV) curtas.

A princípio, as características da resina PET utilizada foram verificadas em relação aos seus favorecimentos à incorporação das concentrações de FV, como função das altas taxas de cisalhamento impostas no processamento. As características da resina PET virgem serão mostradas através da Tabela 2 a seguir.

Tabela 2: Propriedades da resina A80W [1]

Características	Especificação	Umidade	Método de Análise
Viscosidade Intrínseca	0,800 ± 0,030	dL/g	ASTM-D4603
Densidade	> 1,39	g/cm ³	ASTM-D1505
Acetaldeído Residual	< 1,0	ppm	ASTM-F2013
Umidade	< 0,4	% m/m	
Ponto de fusão	240,0	°C	ASTM-D3418

3.1.2 Fibra de Vidro

Na busca por uma fibra de vidro curta (FV) ideal para a compostagem com PET termoplástico com PET termoplástico, encontrou-se, na pesquisa bibliográfica, que o tipo de fibra deveria ser a que tivesse um epoxisilano ou um aminosilano como agente de acoplagem em seu tratamento superficial (BARBOZA, 2003). Devido à dificuldade em se obter informações com respeito ao tratamento superficial dado pelas empresas que fabricam e comercializam as fibras de vidro, pediu-se a indicação do tipo de fibra de vidro para a referida compostagem com PET. As FVs indicadas foram a FV983 e FV952 da Vetrotex, e a informação que se obteve com respeito ao tratamento superficial da mesma, é que o silano da família dos aminosilanos e epoxisilanos foi utilizado respectivamente como agente de acoplagem, o que nos garante de qualquer forma, uma amina e um epóxi funcional como grupo reativo na mesma.

Os tipos de fibra de vidro que foram utilizadas foram a FV picotada com o código EC 10 4,5 983 e EC 10 4,5 952 fornecida por Saint-Gobain Vetrotex S. A.. A letra E do código discrimina o tipo do vidro, a letra C significa que o processo de obtenção da fibra foi contínuo, o número 10 está relacionado ao diâmetro nominal em microns, o número 4,5 o comprimento em mm e o número 983 refere-se ao tipo de sizing que é utilizado na fibra e referenciado pela empresa fabricante. A Tabela 3 mostra algumas de suas propriedades.

Tabela 3: Características das fibras de vidro EC-10-4,5-983 e EC-10-4,5-952.

Tipo FV	Comprimento (mm/pol)	Diâmetro (μm)	Perda ao fogo (%)	Umidade (%)	Densidade (g/cm^3)
			ISO 1887: 1980	ISSO 3344: 1977	
983	4,5 / 3/16	10/G e 14/K	$0,65 \pm 0,03$	$0,08 \pm 0,01$	2,55
953	4,5 / 3/16	10/G e 14/K	$0,65 \pm 0,03$	$0,08 \pm 0,01$	2,55

3.1.3 Modificador de Impacto

No presente trabalho, foi utilizado como modificador de impacto, um terpolímero funcionalizado com grupos epóxi (GMA) e acrilato de metila (MA). Estes grupos reativos

estão dispostos aleatoriamente na cadeia polimérica do modificador de impacto e sua estrutura será mostrada mais adiante. Este produto está disponível comercialmente.

O terpolímero de poli (etileno-co-acrilato de metila-co-acrilato de glicidila) (E-MA-GMA) foi fornecido por Arkema Group com o nome comercial de Lotader AX 8900. Este terpolímero tem estrutura, massa molar e concentrações dos seus componentes, como mostra a Figura 18 e características conforme a Tabela 4. Nota-se neste terpolímero que existem em sua estrutura 67% de etileno (E), 25% de acrilato de metila (MA) e 8% de metacrilato de glicidila (GMA). A literatura cita este terpolímero com sendo um copolímero de etileno com características elastoméricas, funcionalizado com um grupo reativo de GMA. A função do monômero de MA é quebrar a seqüência de etileno na cadeia, dificultando sua cristalização e dando uma polaridade a cadeia, resultando, assim, num material com características elastoméricas. O GMA está disposto aleatoriamente na cadeia do terpolímero, e sua principal função é servir como um sitio reativo para a compatibilização com outros sistemas.

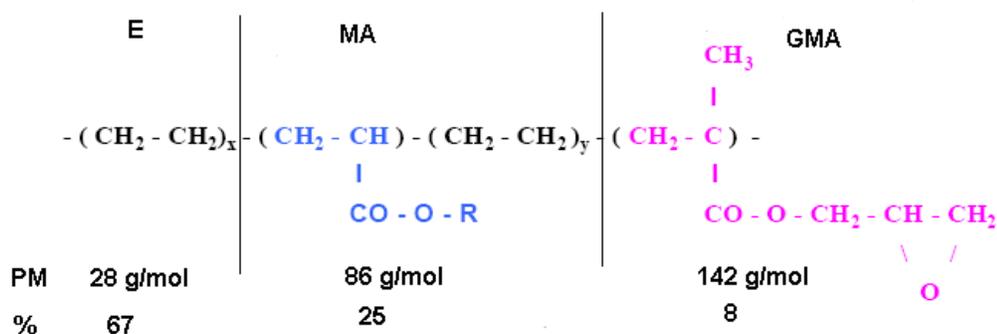


Figura 18: Estrutura do poli (etileno-co-acrilato de metila-co-acrilato de glicidila) (E-MA-GMA).

Como este terpolímero esta sendo utilizado no presente trabalho como um modificador de impacto (elastômero), ele será discriminado daqui a diante como elastômero E-MA-GMA.

Tabela 4: Características do poli (etileno-co-acrilato de metila-co-acrilato de glicidila) (E-MA-GMA) [3]

Característica (método)	unidade	E-MA-GMA
Concentração de acrilato de metila (ATO)	% (peso)	25
Concentração de metacrilato de glicidila (ATO)	% (peso)	8
Índice de fluidez (ASTM D 1238, 190°C, 2.16 kg)	g/10 mim	6
Ponto de fusão (DSC)	°C	60
Módulo de tensão (ASTM D638)	MPa	8

3.2 Análise da Viscosidade Intrínseca da matriz PET.

A análise de viscosidade intrínseca foi realizada, pois esta tem uma relação direta com a massa molecular do material. Esta medida não possibilita determinar a distribuição do peso molecular, como numa análise de Cromatografia de Permeação a Gel (GPC), porém mede-se a resistência ao fluxo das moléculas do polímero em solução, dando informações do peso molecular viscosimétrico médio das mesmas. Sendo assim, quanto maior a resistência ao fluxo da solução, maior será o peso molecular médio do polímero.

As medidas de viscosidade intrínseca de soluções diluídas, foram realizadas de acordo com a norma ASTM D4603-91, utilizando uma mistura de fenol/tetracloroetano (60:40) a $(30 \pm 0,01)^\circ\text{C}$ com solvente e o viscosímetro de Ubbelohde para realizar as medidas. Foram realizadas 5 medidas de tempo para cada amostra (virgem).

As amostras foram pesadas (cerca de 0,25g) e colocadas em um balão volumétrico de 25 ml limpo e seco. Colocou-se uma barra magnética dentro do frasco e adicionou-se, com o auxílio de uma pipeta volumétrica, aproximadamente 25 mL de solvente e pesou-se esse volume. Os balões foram colocados em uma placa de aquecimento com agitação magnética que deve estava pré-aquecida a $110 \text{ }^\circ\text{C} \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$. Os frascos foram aquecidos por 15 minutos com agitação.

Quando a amostra estava completamente dissolvida, removeram-se os balões da chapa aquecedora e deixou-se esfriar até aproximadamente a temperatura ambiente. As barras magnéticas foram removidas e lavadas com solvente puro, deixando o solvente de

lavagem cair de volta dentro do balão. Colocou-se a solução em um viscosímetro Cannon-Ubbelohde limpo e seco, passando por um funil e uma tela filtro no topo do tubo mais largo do viscosímetro. Encheu-se o viscosímetro a um nível entre as linhas de nível no bulbo reservatório na base do tubo mais largo. Removeu-se o funil e colocou-se o viscosímetro no banho a temperatura constante pré-ajustado a $30\text{ }^{\circ}\text{C} + 0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$. Deixou-se por pelo menos 15 minutos para que a temperatura da solução atingisse o equilíbrio. Utilizando o viscosímetro, mediu-se o tempo de referência, ou seja, o tempo de passagem da solução 60/40 (t_0), e em seguida o tempo de passagem de cada amostra t . Repetiram-se cada medida por 5 vezes, e a média de passagem de cada amostra t . Repetiram-se cada medida por 5 vezes, e a média aritmética foi utilizada no cálculo da viscosidade intrínseca, utilizando a equação de Billmeyer, dada por:

$$\eta = 0,25 (\eta_r - 1 + 3 \ln \eta_r)/C$$

Onde:

η = viscosidade intrínseca

η_r = viscosidade relativa = t/t_0

t = tempo médio de fluxo de solução de polímero, s

t_0 = tempo médio de fluxo de solvente puro, s

C = concentração da solução de polímero, g/dL

3.3 Sistemas de tenacificação proposto

O polímero utilizado como matriz para a confecção do compósito foi o poli (tereftalato de etileno) (PET), que possui grupos finais de cadeia reativos (hidroxílicos – OH e carboxílicos – COOH) em uma proporção que poderá aumentar em consequência da cisão de cadeias, provocada pelos mecanismos de degradação do material, que ocorre durante o seu processamento.

de cadeia, reagir duplamente com o E-MA-GMA reticulando a estrutura do mesmo como mostrado na Figura 20.c. É citado ainda neste trabalho, que a efetividade destas reações vai depender da concentração do E-MA-GMA na mistura, e podem começar a ocorrer acima de 20%.

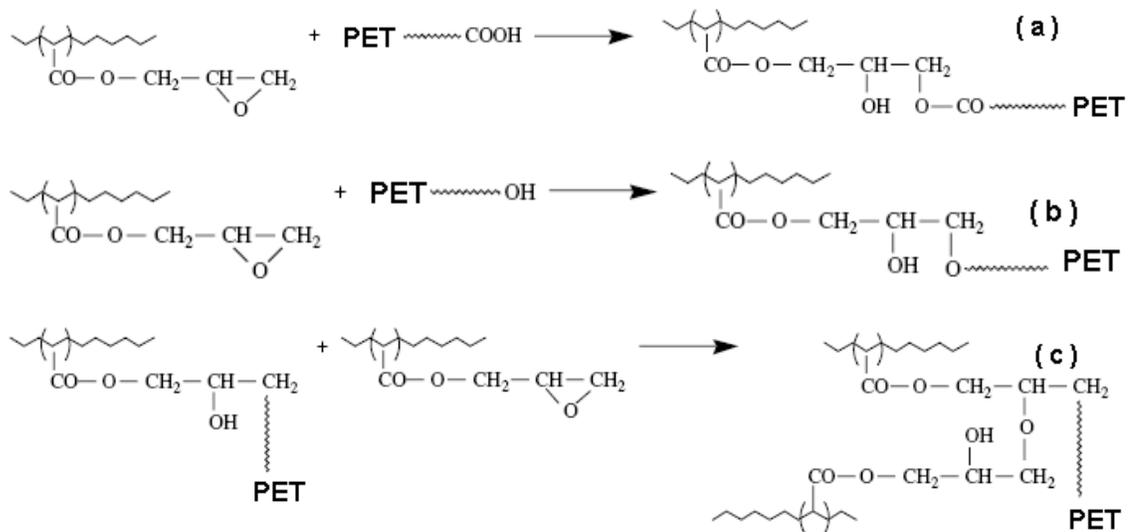


Figura 20: Reações de formação de ligações cruzadas entre o PET e o E-MA-GMA.

A Figura 21 procura ilustrar de uma forma geral o que buscamos com o primeiro sistema.

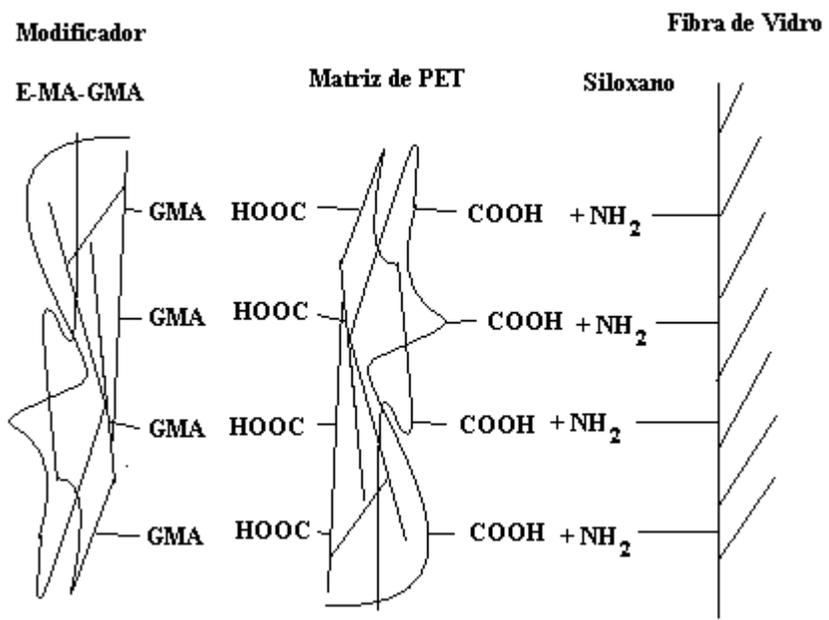


Figura 21: Sistema de compatibilização interfacial proposto 1.

No segundo sistema proposto, pretende-se reagir os grupamentos epóxi presentes aleatoriamente no modificador de impacto de um lado com os grupamentos carboxílicos e/ou hidroxílicos do PET (Figura 22), e do outro lado, com os grupos epóxi do siloxano, disponível na superfície (Figura 22). Estas reações são possíveis, como apresentado na revisão bibliográfica, porém deve-se prestar atenção na efetividade e preferência quando estas estiverem concorrendo entre si.

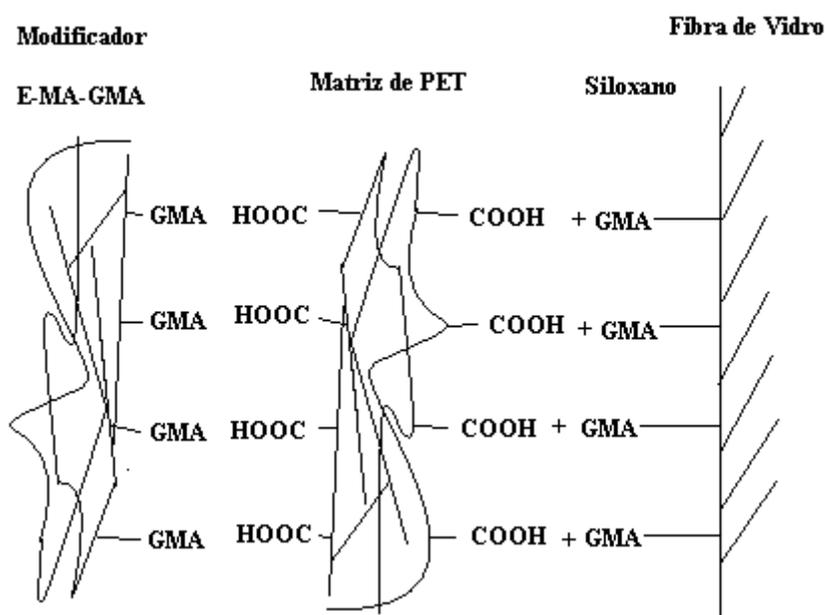


Figura 22. Sistema de compatibilização interfacial proposto 2.

Os que se pretende, depois das possíveis reações terem ocorrido, é a miscibilidade física entre a parte olefínica do modificador de impacto, já acoplados a matriz e a fibra de vidro, através da mistura mecânica durante a preparação do compósito. Para o sistema proposto 1, pretende-se se possível que alguma parte olefínica do modificador de impacto reaja com a fibra de vidro (grupos amina do siloxano) e para o sistema proposto 1, pretende-se se possível que haja algum tipo de reação entre a parte olefínica do modificador de impacto com a fibra de vidro (grupos epóxi do siloxano). Pretende observar se ocorre alguma alteração nas reações citadas acima quando o tipo de siloxano da fibra de vidro é alterado (sistema proposto 1 e 2).

3.4 Reometria de Torque

Reometria de Torque foi utilizada, para obter dados indicativos acerca da reatividade entre os componentes dos sistemas proposto no presente trabalho, utilizando um equipamento HAAKE Rheomix 600p (Figura 23). Se as reações propostas estiverem ocorrendo, a viscosidade do material submetido ao ensaio irá aumentar, aumentando também o torque do equipamento. As reações que podem estar ocorrendo foram discutidas no item 3.3 e serão lembradas aqui, caso necessário.



Figura 23: Equipamento HAAKE Rheomix 600p alocada no Núcleo de Reologia e Processamento de Polímeros (NRPP) - (DEMa/UFSCar).

As condições de operação do reômetro para todas as formulações foram:

Temperatura: 260°C

Rotação dos rotores: 50 rpm

Tempo de mistura: 10 min.

Esta temperatura foi escolhida com base nas temperaturas nominais de fusão da resina e com informações de trabalhos da literatura [24, 18, 40]. A rotação irá impor o nível de cisalhamento e, conseqüentemente, o maior ou menor atrito entre os elementos de

Tabela 5. Misturas para análise das reações entre o elastômero e o PET.

Reometria de Torque			
número	código	Fração em peso de E-MA-GMA	Fração em peso de PET
1	gmap	1.00 (100%)	0
2	PETPuro	0	1.00 (100%)
Misturas para análise de reatividade entre o elastômero e o PET			
3	PEG25	0.025 (2.5%)	0.975 (97.5%)
4	PEG50	0.050 (5.0%)	0.950 (95.0%)
5	PEG75	0.075 (7.5%)	0.925 (92.5%)
6	PEG10	0.100 (10.0%)	0.900 (90.0%)
7	PEG20	0.200 (20.0%)	0.800 (80.0%)

3.5 Preparação das amostras de compósitos.

Como colocado anteriormente, a seqüência do trabalho foi focada no melhor sistema de reforço e tenacificação, que apresentou os melhores resultados de propriedades mecânicas e de reatividade durante o ensaio de reometria de torque. Os sistemas foram: (PET reciclado + FV 983 + E-MA-GMA) e (PET reciclado + FV 952 + E-MA-GMA). As amostras foram confeccionadas variando a concentração de fibra de vidro (0%, 20%, 25% e 30%) e, para cada concentração destas, variou-se a concentração de E-MA-GMA (0%, 10%, 15%, 20% e 25%) para cada formulação dos compósitos híbridos. Os grânulos (PET) foram devidamente secos a 120°C durante 4 horas e as amostras de compósitos foram preparadas numa extrusora dupla rosca modelo ZSK-30 da Werner & Pfleider (Figura 25), com diâmetro de 30 mm e l/d de 35, e sob condições de processamento com rotação 200

rpm, taxa de alimentação total de 15 kg/h, perfil de temperatura (245-275-275-285-285-275 °C) e perfil de rosca como disposto no apêndice.

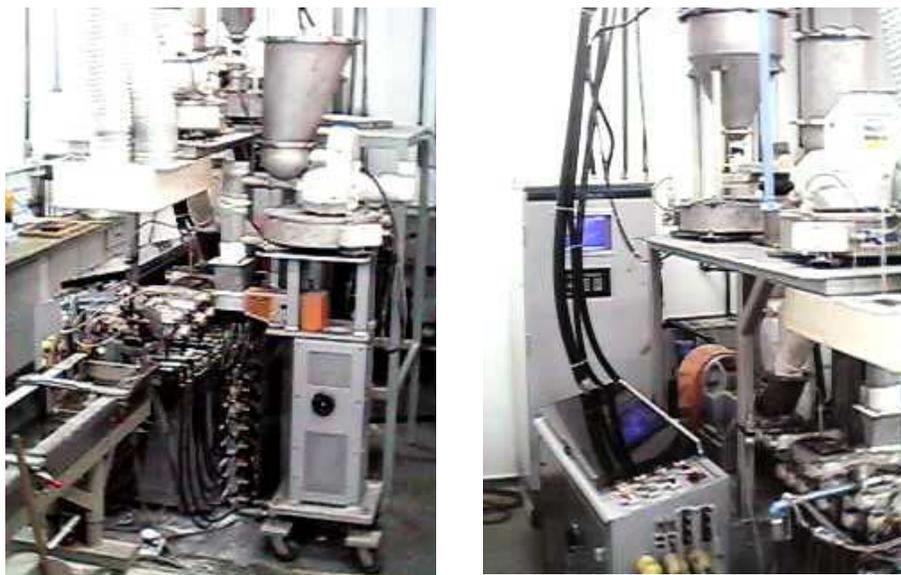


Figura 25: Extrusora dupla rosca modelo ZSK-30 da Werner & Pfleiderer alocada no Núcleo de Reologia e Processamento de Polímeros (NRPP) - (DEMa/UFSCar).

3.6 Preparação dos corpos de prova por moldagem por injeção.

Os grânulos extrudados, devidamente secos a 120°C durante 4 horas, foram alimentados em uma injetora Arburg Allrounder 270V/300-120 (Figura 26), com dimensões seguindo as normas ASTM D638 para ensaio de tração tipo 1 e ASTM D256 para ensaios de impacto Izod com corpos de prova entalhados. As principais condições de injeção foram determinadas com base na literatura sobre compósitos de PET com fibras comerciais, e estão listadas abaixo:

Perfil de temperatura: 230–260–270–275–280 °C

Temperatura do molde: 55 °C

Velocidade e pressão de injeção: 20 cm³/s e 650 bar

Tempo e pressão de compactação: 12 s e 350 bar.

Tempo de resfriamento: 26 s



Figura 26: Injetora Arburg Allrounder 270V/300-120 alocada no Núcleo de Reologia e Processamento de Polímeros (NRPP) - (DEMa/UFSCar).

3.7 Controle da concentração real de fibra de vidro nos compósitos (perda ao fogo).

A avaliação da eficiência da mistura deve ser iniciada pela análise do teor de cinzas na determinação da concentração real de fibras em uma composição. Foi realizada a queima das amostras em um forno de microondas, a uma temperatura de 650°C e as pesagens foram realizadas em uma balança de precisão de 1/1000 gramas. Algumas análises preliminares foram necessárias para se quantificar a concentração referente à parte orgânica do tratamento superficial da fibra de vidro, e assim ser descontado da parte total que se decompôs. Durante a exposição do compósito a temperatura de ensaio, a parte orgânica (composta pela matriz e pelo tratamento orgânico da fibra) decompõe-se, restando apenas a parte inorgânica (chamada de cinzas) referente à fibra de vidro. Para se obter a concentração real de fibra de vidro, utilizou-se o seguinte procedimento (BARBOZA, 2003):

- secagem das amostras e dos cadinhos em estufa a vácuo para total desumidificação.

- descanso por 30 minutos em dessecador.
- pesagem dos cadinhos e das amostras antes da queima (C e (C + AM) A).
- queima por 60 minutos a 650°C.
- descanso no dessecador por 30 minutos.
- pesagem do cadinho mais a amostra queimada ((C + Am) Q).

Para cada amostra foram utilizadas 4 porções de aproximadamente de 0,8 gramas, colocando 2 porções para cada cadinho. A análise preliminar para determinação da concentração em peso do tratamento superficial foi realizada segundo os procedimentos.

Para se chegar à concentração real de fibra de vidro utilizaram-se as seguintes expressões:

$$\text{Peso da amostra antes da queima (PamA)} = P(C+Am)A - PC$$

$$\text{Peso da amostra depois da queima (PamQ)} = P(C+Am)Q - PC$$

$$\% \text{ Real de fibra} = \frac{PamQ \times 100}{PamA} + (\% \text{ T.S.})$$

Onde: PC = peso do cadinho

P(C+Am)A = peso do cadinho mais a amostra antes da queima

P(C+Am)Q = peso do cadinho mais a amostra (cinzas) depois da queima

T.S. = concentração referente ao tratamento superficial.

3.8 Determinação das curvas de distribuição de comprimento de fibras.

A análise dos comprimentos de FV em sua forma final pós-injeção, foi realizada por meio de um microscópio ótico de luz transmitida com câmara acoplada para capturar as imagens através de um microscópio ótico Nikon Eclipse E 800, acoplado com uma câmera Sony CCD-Iris/RGB Hyper HAD. Foi utilizada uma placa de digitalização Media Cybernetics e as imagens analisadas no software Image Pro-Plus 3.0. As fibras foram preparadas em solução de álcool etílico e água, e após mistura, foram espalhadas em uma lamina de vidro por uma pipeta, evaporando a solução através de uma chapa quente. Desta forma, em média, foram obtidas 8 imagens por amostra, sendo que cada imagem apresentou

de 60 a 70 fibras para medição dos comprimentos através do analisador de imagem descrito acima.

Com os valores médios dos comprimentos finais das fibras, após a injeção dos compósitos, obteve-se uma distribuição de tamanhos para cada amostra visando associá-los às propriedades mecânicas em função da concentração de fibra de vidro e do modificador de impacto para cada formulação de compósito híbrido.

3.9 Ensaio mecânicos

As propriedades mecânicas do compósito foram verificadas através de ensaios físicos e mecânicos normalizados, segundo métodos das normas ASTM, adotando as unidades do Sistema Internacional (S.I.) para uma análise comparativa dos resultados alcançados. A Tabela 6 apresenta as principais propriedades mecânicas estudadas neste trabalho, em conjunto com as normas e suas respectivas unidades.

Previamente aos ensaios mecânicos, as amostras extrudadas e injetadas em concentrações de 0, 20, 25, 30% em peso de FV e 0, 10, 15, 20 e 25% em peso de modificador de impacto, ficaram armazenadas em um dessecador por uma hora no mínimo, depois foram acondicionadas em ambiente com ar condicionado e desumidificador na temperatura e umidade relativas controladas em torno de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e $50 \pm 5\%$ UR, durante um período mínimo de 40 horas.

Tabela 6 – Propriedades mecânicas com respectivas normas e unidades

Propriedades Mecânicas ($23 \pm 2^\circ\text{C}$ e $50 \pm 5\%$ UR)	Norma de referência ASTM	Unidades
Resistência sob tração na ruptura	D638-96 (Tipo 1)	MPa
Elongação sob tração na ruptura	D638-96 (Tipo 1)	%
Módulo de elasticidade sob tração	D638-96 (Tipo 1)	GPa
Resistência ao impacto Izod com entalhe	D256-93 a (método A)	J / m

3.10. Ensaio de Tração

Os ensaios de tração constituem a principal forma de avaliação das propriedades mecânicas de curta duração e com solicitações estáticas dos polímeros. O ensaio de tração foi realizado em uma máquina de ensaio universal denominada Instron, modelo 4202, de acordo com a norma ASTM D638-9, com as seguintes condições preestabelecidas:

- Velocidade da travessa (5 mm / mim);
- Célula de carga (500 Kgf);
- CP ASTM D638-96 do Tipo 1;

Uma vez definidas as condições acima, realizaram-se ensaios de 10 corpos de prova em média para cada composição. O comprimento inicial (L_0) considerado foi de 115 mm e colocado como a distância entre as garras que sustentam o CP durante o teste.

Os resultados obtidos, como o módulo de elasticidade, a resistência à tração e a deformação na ruptura, entre outros parâmetros, foram registrados em forma de planilha diretamente e através de curva tensão-deformação.

3.11 Ensaio de Impacto Izod

Embora a realização dos ensaios de impacto seja relativamente simples, deve-se levar em consideração a influência de vários fatores, tais como, temperatura, reforços e entalhe (raio e profundidade). O entalhe é feito com dimensões específicas e tem o objetivo de minimizar a deformação plástica durante o ensaio. A resistência ao impacto é quantificada para as amostras entalhadas em termos de energia absorvida por unidade de espessura ao longo do entalhe.

Os ensaios de impacto Izod foram realizados em equipamento num equipamento da Ceast, Modelo: RESIL 25R (Figura 27.a), seguindo procedimentos e fatores de correção com a norma ASTM D256-93a. As amostras foram entalhadas em entalhadeira (Figura 27.b) rotativa do mesmo fabricante e o entalhe obedeceu à norma, verificado através de um micrômetro apropriado e previamente calibrado, ficando as incertezas de medição da região central abaixo do entalhe entre $\pm 0,05$ mm. Realizou-se 10 ensaios em média por amostra de cada composição, onde a resistência ao impacto da amostra foi a média dos valores obtidos.



(a)

(b)

Figura 27 (a) Fresa entalhadora para usinagem de corpos-de-prova de impacto do tipo Izod/Charpy (b) Máquina de Impacto Instrumentada

3.12 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Análises microscópicas de superfícies criofraturadas dos compósitos foram feitas por meio do MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) LEO 440i, com aumento de 3 a 200 vezes. Essas medidas visam analisar as características morfológicas encontradas, principalmente na região de interface polímero-reforço, e associá-las aos resultados obtidos em outros ensaios físicos. Visto que esta técnica possui um grande potencial de alta resolução aliada a uma adequada profundidade de campo, imagens de grande relevo geométrico da superfície de interesse podem ser obtidas, principalmente para micro análises da morfologia do polímero reforçado que é uma região complexa, como também, na obtenção da densidade tridimensional das fibras na matriz polimérica e na verificação da orientação das cadeias/fibras que afetam as propriedades do polímero.

As superfícies criofraturas das amostras extrudadas na condição otimizada e moldadas por injeção (20% Lotader e 30% Fibra de Vidro 952; 25% Lotader e 20% Fibra de Vidro 952; 20% Lotader e 30% Fibra de Vidro 983; 25% Lotader e 20% Fibra de Vidro 983) para serem observadas no MEV, são originadas da parte central de corpos de prova (CP) de ensaios de tração. As amostras apresentam-se de duas formas: não deformadas (não estiradas) e deformadas por tração (pré-estiramento) a dois níveis de tensão, sendo uma a 70% do limite de escoamento e outra estirada até o limite de escoamento, quando se interrompeu a tensão sob tração antes do início do empescoamento do CP (início da inclinação da reta).

Após o pré-tensionamento, a parte central dos CP's de tração é cuidadosamente cortada com preparação de uma entalhe próximo ao seu centro e imersa em nitrogênio líquido a aproximadamente -165°C durante 1 hora. Após esse tempo, a amostra é rapidamente removida, secada e fraturada no entalhe através de um pendulo de impacto, preservando ambas as faces de fratura para a análise. O nitrogênio é usado para se obter superfícies criofraturadas que não apresenta escoamento local da matriz polimérica como também, para não exceder a profundidade de foco do feixe de elétrons no MEV. É importante certificar-se cuidadosamente que as superfícies das amostras estejam em um plano o mais perpendicular possível da direção orientada pela moldagem por injeção.

A amostra com fratura criogênica deve ser cuidadosamente manuseada e adequadamente protegida em um dessecador para evitar contaminação das superfícies com poeiras, por exemplo. O CP foi montado em um suporte metálico, seguro por uma cola de adesão apropriada. Por causa da natureza condutora dos materiais poliméricos, suas superfícies desenvolveram uma carga no espaço, devido ao acúmulo de elétrons do feixe eletrônico primário. Este efeito de carregamento da superfície afeta a emissão de elétrons secundários, devido a suas energias serem de valores menores do que 50eV , e desta forma, produzem imagens distorcidas no MEV.

Uma forma para prevenir esse efeito, foi revestir as superfícies das amostras com uma fina camada continua de um material condutor. Foi feita uma deposição de um elemento pesado (tipo ouro) por vácuo a alta temperatura, tornando-se o devido cuidado para a produção da camada condutora. O revestimento das superfícies da amostra atua reduzindo os efeitos térmicos do feixe eletrônico, pois a baixa condutividade térmica dos plásticos leva a aumentos de temperaturas da ordem de 500°C , especialmente a altas resoluções de imagens no MEV.

O suporte metálico com a amostra foi colocado em um metalizador a vácuo (10^{-5} a 10^{-6} Torr), para o revestimento das superfícies da amostra. O tempo de deposição variou de 10 a 20 segundos, tornando-se o cuidado de proteger o CP de um sobreaquecimento durante a vaporização do metal. Com a superfície da amostra devidamente revestida, pode-se então realizar as observações no MEV.

As condições de operação do MEV foram: aceleração da voltagem do feixe de 20 a 30 Kv e corrente de 100 a 200 microamperes, aproximadamente. As imagens das

amostras criofraturadas no MEV foram obtidas a um ângulo de inclinação aproximado de 45°, porém, algumas observações sobre dispersão na matriz polimérica foram feitas com um ângulo de inclinação zero.

Um exemplo de análise morfológica das amostras obtidas foi o efeito do aumento da concentração de modificador de impacto (E-MA-GMA) e também o reforço com dois tipos de fibra de vidro com diferentes tratamentos superficiais (silanos). O MEV permitiu analisar se houve suficiente matriz polimérica para a respectiva fibra, verificando a molhabilidade de todas as superfícies da fibra pelo polímero (para os 2 tipos de fibra de vidro usados), se os requisitos de mistura para a completa molhabilidade foram satisfeitos pelo processamento do compósito e também se houve a adesão dos reforços na matriz polimérica, que está diretamente associada às propriedades mecânicas.

CAPÍTULO 4 - Resultados e Discussões

4 – Caracterização da resina PET virgem

4.1 - Viscosidade Intrínseca

Uma das investigações importantes feitas neste trabalho foi a determinação da viscosidade intrínseca do PET virgem, antes e depois do processamento, para se acompanhar indiretamente o efeito deste último sobre o peso molecular do polímero.

Foram realizadas medidas de viscosidade intrínseca do PET virgem (como fornecido e também após o processamento), para verificar se realmente o comportamento destes estão de acordo com a literatura, ou seja, diminui conforme se reprocessa o material. Também foi verificada a adição de um antioxidante para minimizar o efeito da degradação do polímero estudado. A Tabela 7 ilustra as medidas realizadas da análise de viscosidade intrínseca que foram obtidas usando-se a equação de Billmeyer, já citada anteriormente no item 3.2.

Tabela 7: Medidas de Viscosidade Intrínseca de PET

Material	η (dl/g)
Resina PET virgem	0,80
Resina PET virgem após processamento (com a adição de antioxidante)	0,65
Resina PET virgem após processamento (sem a adição de antioxidante)	0,63

Nota-se, através dos resultados de viscosidade intrínseca acima, que o valor para a resina PET virgem após processamento é menor que para a resina PET virgem. Isto está de acordo com a literatura [ORR, 2001; CANEVALORO JR, 2002] que mostra que, a massa molecular do material será afetada pelo reprocessamento do mesmo, devido às modificações estruturais de cisão na cadeia, causadas por processos de degradação do polímero.

4.2 – Reometria de Torque.

Como descrito no procedimento experimental, a reometria de torque foi utilizada para verificar a ocorrência das possíveis reações propostas para o sistema de tenacificação em análise neste trabalho.

Em primeiro lugar, foram obtidas as curvas de reometria de torque dos componentes puros, utilizados na elaboração dos compósitos de PET. Pode-se notar na Figura 28 que a curva de torque do modificador de impacto (E-MA-GMA) se estabiliza em tempo menor quando comparada com a curva do PET virgem. Este comportamento pode ser relacionado com as temperaturas de fusão dos materiais, pois o modificador de impacto possui ponto de amolecimento bem menor que o do PET virgem.

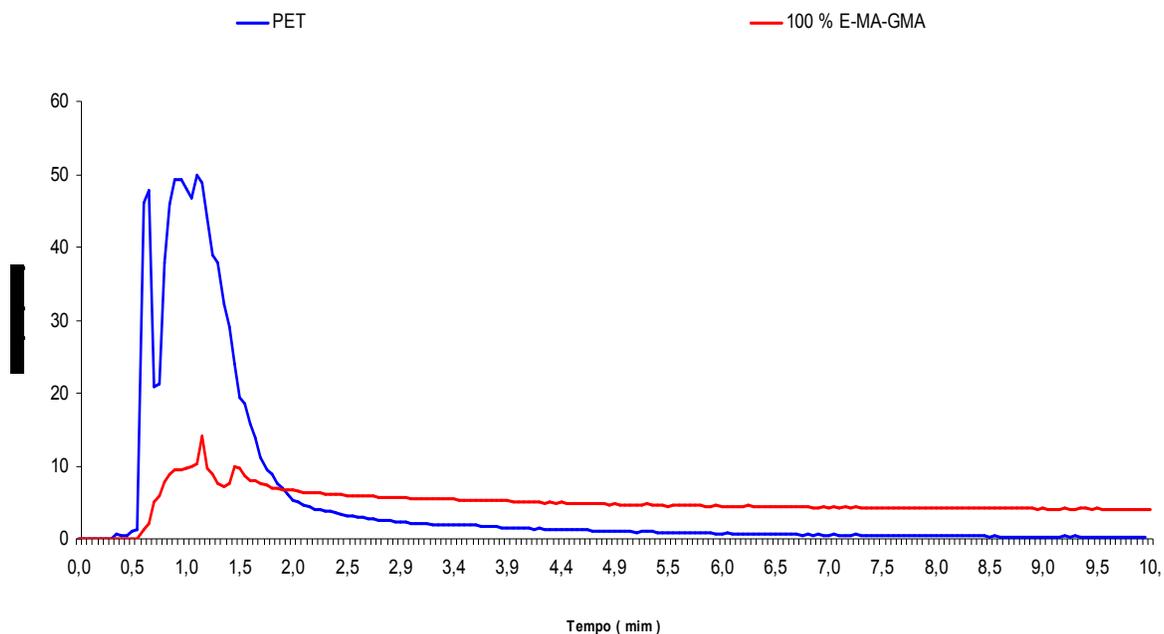


Figura 28: Curvas de torque do PET virgem e do modificador de impacto (E-MA-GMA)

Na seqüência foi analisada a ocorrência de reações entre o modificador de impacto E-MA-GMA e o PET virgem; ou seja, as possíveis reações dos grupos epóxi do modificador de impacto, com os grupos co-reativos carboxílicos e hidroxílicos dos finais de cadeia do PET. As curvas obtidas estão ilustradas na Figura 4.2, juntamente com as curvas de torque dos componentes puros para a devida análise comparativa.

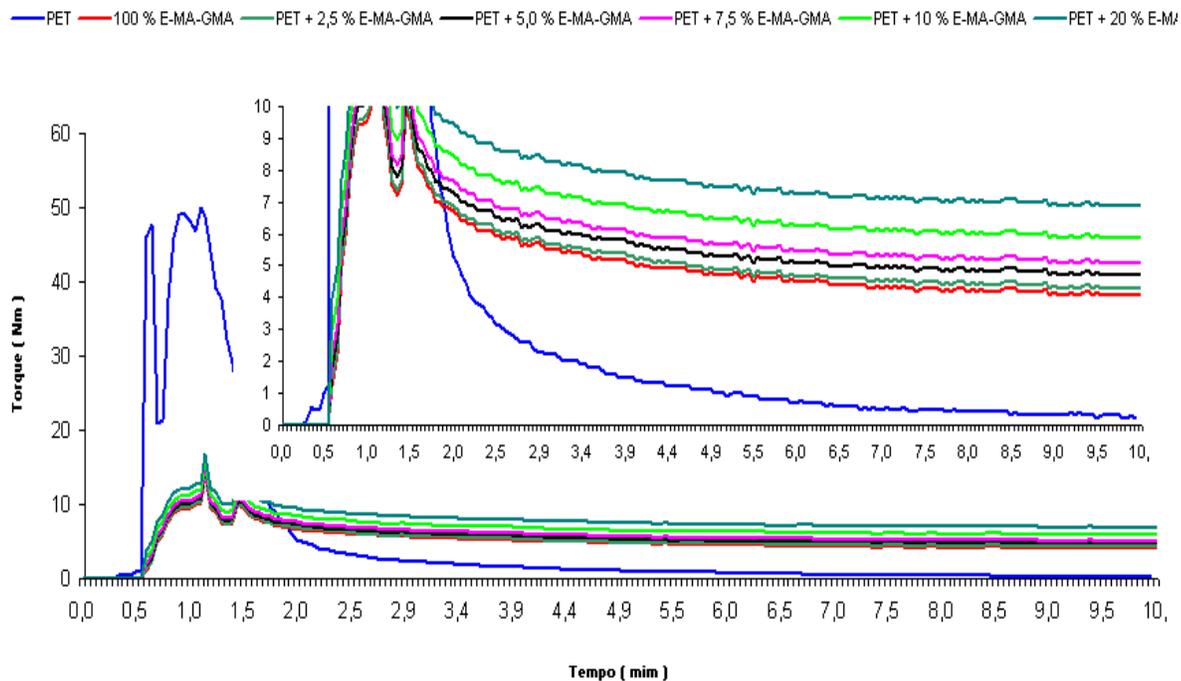


Figura 29: Curvas de torque do PET virgem com diferentes teores do modificador de impacto (E-MA-GMA).

Seria de se esperar que, se as reações não estivessem ocorrendo, provavelmente as curvas de torque das misturas estariam localizadas entre as curvas dos componentes puros, o que não foi observado. Nota-se, nos resultados, que as curvas se estabilizam em torques mais elevados, conforme se aumenta a concentração do E-MA-GMA no PET, e todas as curvas de torque estão acima da curva do componente de maior concentração (PET). Isto pode ser explicado, levando em conta que, conforme se aumenta a concentração do modificador de impacto na mistura, aumenta-se também a quantidade de grupos epóxi disponíveis para reagir com o PET, impondo uma maior viscosidade ao material e conseqüentemente um aumento no torque.

Baseado nestes dados acredita-se que o grupo epóxi esteja reagindo com os grupos finais da cadeia (carboxílicos e hidroxílicos) do PET, numa maior tendência com o grupo carboxílico, pois como mostra a literatura [BARBOSA, 2003; MARTIN, 2001] estão reações são de 10 a 20 vezes mais efetivas. Pode-se questionar, ainda, a possibilidade de formação de ligações cruzadas como citado pela literatura [MARTIN, 2001], através de reações mostradas no item 3.3. Porém, caso este tipo de reação fosse a predominante na mistura, poderia se esperar um aumento crescente de torque em função do tempo, caracterizando a formação de ligações cruzadas, o que não foi observado. Barboza & Sousa

(2003) observaram o mesmo comportamento que na Figura 29, em um sistema de PET reciclado com adição de até 10 % de modificador de impacto (E-MA-GMA). Loyens et al (2002), também observaram o mesmo comportamento que na Figura 29, onde notou-se que o PET apresenta um valor baixo de torque, representando uma baixa viscosidade, porém sem um valor de torque de equilíbrio (constante) com tempo de mistura. Esta queda significativa e contínua do torque, em função do tempo, pode ser devido a alguma degradação termo-oxidativa do PET na temperatura de mistura de 280 °C [Loyens, 2002]

4.3 – Determinação da concentração real de fibras de vidro no compósito.

O ensaio de perda de material orgânico em alta temperatura foi realizado nas amostras de compósito, como descrito no procedimento experimental, para que se pudesse identificar o teor de fibra de vidro em cada uma. A primeira identificação foi do teor de tratamento superficial (orgânico), presente na superfície da fibra de vidro, e em seguida os teores para os diferentes compósitos.

Tabela 8: Concentração real de fibras de vidro (FV) nos compósitos de PET / FV / E-MA-GMA.

Amostra 20% FV	Concentração (%)	Amostra 25% FV	Concentração (%)	Amostra 30% FV	Concentração (%)
<i>FV tipo 952</i>					
P20FV	21.36	P25FV	25.77	P30FV	30.19
P10E20FV	20.82	P10E25FV	25.67	P10E30FV	30.23
P15E20FV	21.32	P15E25FV	25.54	P15E30FV	30.82
P20E20FV	21.22	P20E25FV	25.61	P20E30FV	30.62
<i>FV tipo 983</i>					
P20FV	(*)	P25FV	(*)	P30FV	30.23
P10E20FV	(*)	P10E25FV	(*)	P10E30FV	30.22
P15E20FV	(*)	P15E25FV	(*)	P15E30FV	30.32
P20E20FV	(*)	P20E25FV	(*)	P20E30FV	30.54

(*) estas formulações não foram preparadas, pois foi observado somente a concentração de 30 % FV para verificar qual seria o efeito de diferentes tratamentos superficial da FVs nas propriedades mecânicas e na morfologia final dos compósitos híbridos.

Tratamento Superficial (T.S.) = 0,06 %

Por meio dos resultados apresentados na Tabela 8 acima, podemos observar que a incorporação de reforços nas concentrações de 20%, 25% e 30% em peso de FV, para todas as amostras, foi plenamente satisfatória. Os valores obtidos ficaram bem uniformes, muitos próximos dos valores nominais, na condição extrudada; confirmando; assim, a eficiência dos equipamentos de processamento com adequados sistemas automáticos de alimentação gravimétrica.

Para analisar o teor, a distribuição/dispersão e o comprimento médio das fibras nos compósitos poliméricos, estes foram calcinados conforme procedimento usado na determinação do teor de cinzas, e da distribuição de tamanho das fibras apresentados no item 3.8. Deve ser ressaltado que a incorporação das FV ao fundido polimérico, próximo da extremidade da extrusora (alimentação lateral), foi realizada para se obter o menor tempo de residência das mesmas, aliado ao tempo necessário a boa mistura/compostagem da FV com PET e modificador de impacto (E-MA-GMA), favorecendo uma maior integridade das fibras.

4.4 – Distribuição e Comprimentos médios (l_n) das fibras de vidro (FV).

A fibra de vidro, como recebida, apresentou uma razão média aproximada de aspecto; isto é, comprimento L/ diâmetro D, de 346:1 ($L = 4,5 \text{ mm} / D = 13 \mu\text{m}$). Pode-se verificar que na primeira etapa de compostagem (condição só extrudada), esta razão de aspecto média foi reduzida para 40:1 ($l_n = 413 \text{ a } 598 \mu\text{m}$).

A Figura 29 ilustra a ordem de grandeza da FV, onde estamos visualizando o feixe da fibra original, enquanto na Figura 4.3, a seguir, é exemplificada uma fotomicrografia mostrando a diferença e tamanho da FV após o processamento por extrusão.

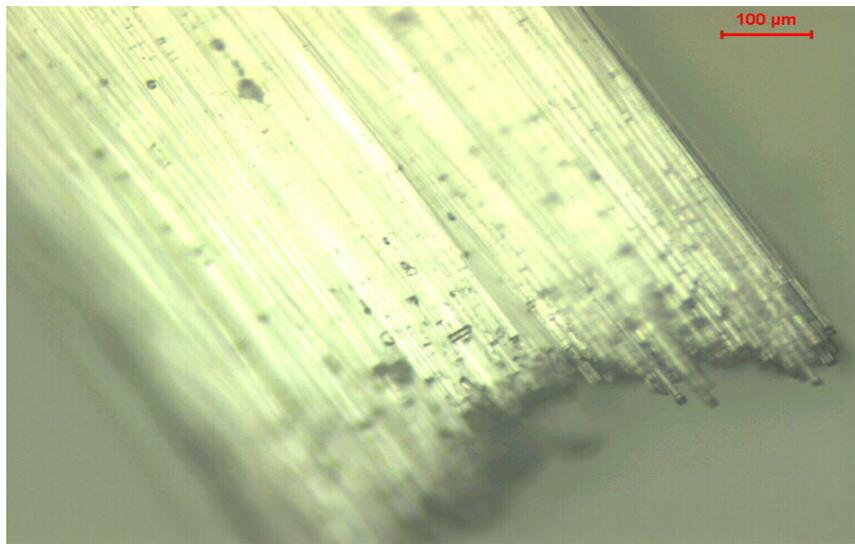


Figura 30– Fibras de vidro pertencentes ao material original (como recebida)

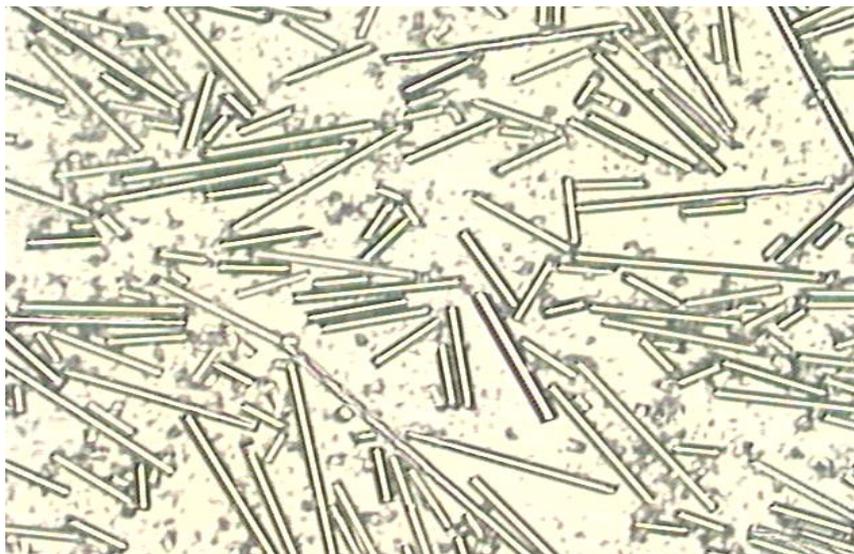


Figura 31 – Fibras de vidro pertencentes ao composto com 30% FV e 20% E-MA-GMA

Conforme mostra a Tabela 9, observou-se que conforme se aumenta a concentração de fibra de vidro no compósito, os comprimentos médios das fibras de vidro diminuem. Isto está de acordo com os trabalhos de K. W. Kwok et al [1997], e de K. Takahashi et al [1991], onde estes últimos associam esta tendência a uma maior força cisalhante, gerada pela menor concentração volumétrica da matriz polimérica no compósito, expondo mais as fibras entre si. Segundo Takahashi et al [1991], isso leva a um aumento de viscosidade do sistema, onde uma menor quantidade volumétrica da matriz

terá uma maior área de interação com a fibra de vidro. Com o aumento da concentração da fibra de vidro e da concentração do E-MA-GMA no compósito, esta tendência de queda no comprimento médio da FV vai ficando mais crítico. Isto pode ser explicado se lembrarmos que à medida que se aumenta a concentração volumétrica FV no compósito, aumenta-se também a concentração volumétrica de E-MA-GMA na matriz do compósito.

Tabela 9: Concentração real de fibras de vidro nos compósitos de PET / FV / E-MA-GMA.

Amostra 20% FV	ln (μm)	Amostra 25% FV	ln (μm)	Amostra 30% FV	ln (μm)
<i>Fibra de vidro tipo FV952</i>					
P20FV	467	P25FV	438	P30FV	420
P10E20FV	523	P10E25FV	469	P10E30FV	448
P15E20FV	546	P15E25FV	598	P15E30FV	479
P20E20FV	598	P20E25FV	527	P20E30FV	502
<i>Fibra de vidro tipo FV 983</i>					
P20FV	(*)	P25FV	(*)	P30FV	413
P10E20FV	(*)	P10E25FV	(*)	P10E30FV	442
P15E20FV	(*)	P15E25FV	(*)	P15E30FV	473
P20E20FV	(*)	P20E25FV	(*)	P20E30FV	501

(*) estas formulações não foram preparadas, pois foi observado somente a concentração de 30 % FV para verificar qual seria o efeito de diferentes tratamento superficial da FVs nas propriedades mecânicas e na morfologia final dos compósitos híbridos.

Outro comportamento é notado com relação ao aumento do teor de E-MA-GMA, a uma concentração fixa de fibra de vidro. Para uma dada concentração destas, o comprimento médio de fibra de vidro aumenta, conforme se aumenta a concentração de E-MA-GMA, onde o aumento é maior para concentrações de FV menores. Este mesmo comportamento foi observado por Lopes [1998] em seu trabalho utilizando PP e FV, com

diferentes teores de compatibilizantes interfacias de polipropileno funcionalizado com anidrido maleico (PP-g-MA). Segundo estes autores, este comportamento é relacionado a um encapsulamento das fibras causado por uma maior molhabilidade das mesmas pelo PP, com o compatibilizante PP-g-MAH, o que dificultaria o dobramento da fibra até a quebra, preservando o seu comprimento médio. Barboza [2003], também observaram este mesmo comportamento em um sistema híbrido de PET reciclado com fibra de vidro e modificador de impacto (E-MA-GMA).

Através dos dois mecanismos citados acima, pode-se concluir que ambos podem estar ocorrendo simultaneamente; porém, com base nos extremos de alterações (aumento ou diminuição nos comprimentos), pode-se constatar que a influência da viscosidade na quebra das fibras está sendo maior do que a influência da preservação do comprimento por maior molhabilidade da matriz de PET com o modificador de impacto (E-MA-GMA).

4.5 – Propriedades Físicas e Mecânicas dos Compósitos.

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados para determinar propriedades como: módulo de elasticidade, resistência máxima na ruptura e deformação na ruptura. O procedimento experimental adotado foi aquele descrito nas normas ASTM D 638, onde a velocidade da garra foi de 5 mm/min. e a deformação inicial foi medida com o auxílio de um extensômetro, até que se atingisse 0,6% de deformação.

Os resultados das propriedades mecânicas dos compósitos de PET com dois tipos de FV são mostrados na Tabela 10 a seguir. Observa-se que não existe muita diferença nas propriedades mecânicas dos compósitos com diferentes tipos de FV e análises morfológicas destes compósitos serão analisadas com a técnica de microscopia eletrônica de varredura para verificar a adesão superficial destes compósitos.

Tabela 10: Propriedades mecânicas dos compósitos de PET usando dois tipos de FV.

Tipo de FV	Módulo de Young (GPa)	Resistência sob tração (Mpa)	Deformação na ruptura (%)	Resistência ao Impacto Izod (J/m)
952	9.16 (0.04)	135.82 (0.68)	2.68 (0.02)	92.54 (0.13)
983	9.44 (0.02)	143.41 (0.46)	2.84 (0.01)	94.04 (0.35)

Razzino et al (2005) observaram também uma pequena diferença na avaliação do efeito de incorporação de fibras de vidro curtas nas propriedades mecânicas da blenda PBT/ABS. Notou-se que a fibra de vidro com tratamento superficial com epóxi-silano apresentou resultados pouco superiores ao com tratamento superficial com amino-silano e para propriedade de módulo de Young o resultado com o tratamento com epóxi-silano foi inferior ao tratamento com amino-silano.

Os resultados do módulo elástico em tração, dos compósitos híbridos de PET / FV / Modificador de Impacto (E-MA-GMA) em função da concentração volumétrica de FV, do tipo de FV e E-MA-GMA, estão ilustrados na Figura 32.

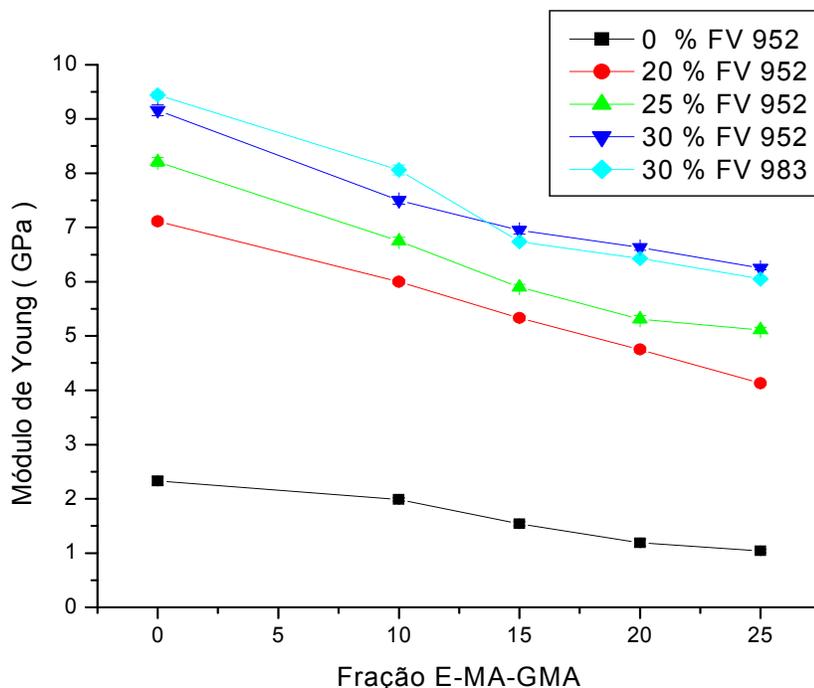


Figura 32: Módulo elástico em tração dos compósitos de PET / FV / Modificador de Impacto (E-MA-GMA) em função da concentração volumétrica de FV, do tipo de FV e E-MA-GMA.

Observa-se na Figura 32 que o módulo elástico aumenta conforme se aumenta o teor de fibra de vidro, o que está de acordo com a teoria do reforçamento mecânico de compósitos poliméricos [CHAWLA, 1987; CRAWFORD, 1998]. Para um mesmo teor de fibra de vidro, o módulo elástico sofre uma redução, conforme se aumenta o teor de E-MA-GMA no compósito, pois um componente com menor módulo está sendo adicionado no compósito. Este mesmo comportamento também foi observado por BARBOZA et al (2003) num sistema híbrido PET reciclado / Fibra de Vidro / Modificador de impacto (E-MA-GMA), onde a máxima concentração utilizada deste último foi de 10%. Os valores apresentados na Figura 32, são superiores aos obtidos por Fung et al (2006), onde o modificador de impacto usado no compósito híbrido de PET / FV foi um estireno-etileno-butadieno-estireno graftizado com anidrido maleico (PET/MA-g-SEBS). Os valores mostrados na Figura 32 para o PET tenacificado com o modificador de impacto (E-MA-GMA) foram muito similares aos obtidos por Pecorini et al (2000) e Hert et al (1990).

Nota-se também na Figura 32 uma pequena diferença nas propriedades mecânicas em relação ao módulo elástico do compósito híbrido quando utilizamos dois tipos de fibra de vidro diferentes (FV 952 e FV 983). Quando se utilizou a FV 983 os resultados foram superiores aos da FV 952, para uma concentração de até 15% de modificador de impacto (E-MA-GMA). Quando a adição de E-MA-GMA ficou no intervalo entre 15% a 20% no compósito híbrido, as propriedades mecânicas com a FV 983 ficaram ligeiramente inferiores à FV 952.

Na Tabela 11 abaixo são mostrados os valores do módulo elástico, em função de outras formulações utilizando a FV 983 e 952. Observa-se que os valores do módulo de Young, para o compósito híbrido com FV 952, são melhores do que os do compósito híbrido com FV 983, para a concentração fixa de E-MA-GMA (25%), variando a concentração de FV. Laura et al (2002), mostraram também em seus estudos que o tratamento superficial da FV nos compósitos híbridos de nylon 6 / FV / modificador de impacto não influenciam nas propriedades mecânicas destes especificamente em relação ao módulo elástico.

Tabela 11: Resultados de Módulo Elástico para compósitos híbridos de PET/ E-MA-GMA com FV 952 e FV 983.

% E-MA-GMA	% FV 952	20		25		30	
		E	±	E	±	E	±
	20	4,75	0,08	5,30	0,04	6,63	0,06
	25	4,13	0,06	5,11	0,05	6,25	0,03
	% FV 983	20		25		30	
		E	±	E	±	E	±
	20					6,43	0,03
	25	4,02	0,01	4,86	0,01	6,05	0,02

Foi calculado para a devida análise dos resultados, as propriedades relativas das amostras, que são dados relativos ao incremento da propriedade do compósito, em relação à propriedade da matriz utilizada neste compósito, ou seja, quantas vezes a propriedade aumentou ou diminuiu devido a presença de fibra de vidro (BARBOZA, 2003). As propriedades relativas foram calculadas utilizando a equação abaixo:

$$\text{Propriedade}_{\text{relativa}} = \text{Propriedade}_{\text{compósito}} / \text{Propriedade}_{\text{matiz}}$$

O gráfico da Figura 33 mostra os módulos elásticos relativos das formulações dos compósitos PET / FV / Modificador de Impacto (E-MA-GMA). Observa-se neste gráfico que, à medida que se aumenta a concentração de fibra de vidro no compósito (20%, 25% e 30%), o módulo aumenta 3, 3.5 e 4 vezes em relação ao módulo da matriz isolada, comportamento este previsto pela micromecânica de reforçamento. Quando se adiciona quantidades crescentes de E-MA-GMA, para uma dada concentração de fibra de vidro, nota-se uma tendência crescente, onde o módulo relativo aumenta. Isto sugere uma maior orientação das fibras de vidro no compósito, além do fato observado na Tabela 9 onde notou-se um aumento no comprimento médio das fibras de vidro quando manteve-se constante a concentração destas no compósito e aumentou-se a concentração de modificador de impacto (E-MA-GMA).

Takahashi et al (1991) demonstraram que conforme aumenta-se a concentração volumétrica de fibra de vidro no compósito, elas tendem a ficar mais alinhadas na direção do fluxo. No caso deste trabalho, isso significa um alinhamento na direção de aplicação da carga, considerando o fluxo de preenchimento na confecção dos corpos de prova.

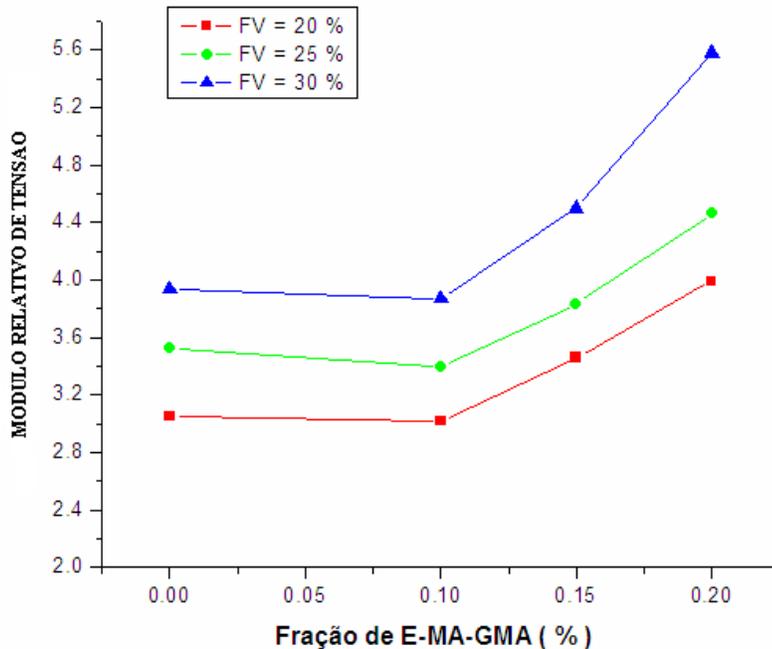


Figura 33: Módulo elástico relativo em tração dos compósitos de PET / FV 952 / Modificador de Impacto (E-MA-GMA) em função da concentração volumétrica de FV e E-MA-GMA.

Na Figura 34 podem-se observar os resultados práticos de resistência máxima sob tração dos compósitos. Nota-se que a resistência à tração dos compósitos aumenta com o aumento na concentração de fibra de vidro nos mesmos, estando de acordo com a micromecânica de reforçamento. No entanto, quando se aumenta a concentração de modificador de impacto (E-MA-GMA), para um mesmo teor de fibra de vidro, é observada uma queda nesta propriedade. Ainda nesta Figura notamos um comportamento diferente nas propriedades mecânicas em relação resistência máxima sob tração quando utilizamos dois tipos diferentes de fibra de vidro (FV 952 e FV 983). Quando se utilizou a FV 983 os resultados foram superiores quando comparados com a FV 952, para uma concentração de até 10% de modificador de impacto (E-MA-GMA). Quando a adição de E-MA-GMA ficou no intervalo entre 10% a 25% no compósito híbrido, as propriedades mecânicas com a FV 983 ficaram inferiores comparadas às das FV 952, mostrando que o tratamento superficial

das FV teve influência significativamente nas propriedades mecânicas de resistência a tração dos compósitos híbridos.

Laura et al (2002), mostraram também em seus estudos que o tratamento superficial da FV nos compósitos híbridos de nylon 6 / FV / modificador de impacto influenciam nas propriedades mecânicas destes especificamente em relação resistência máxima a tração. Quando a porcentagem (20%) do modificador de impacto de etileno-propileno com anidrido maleico (EPR-g-MA) foi adicionada na formulação deste compósito híbrido, foi observada uma diferença significativa nas propriedades mecânicas.

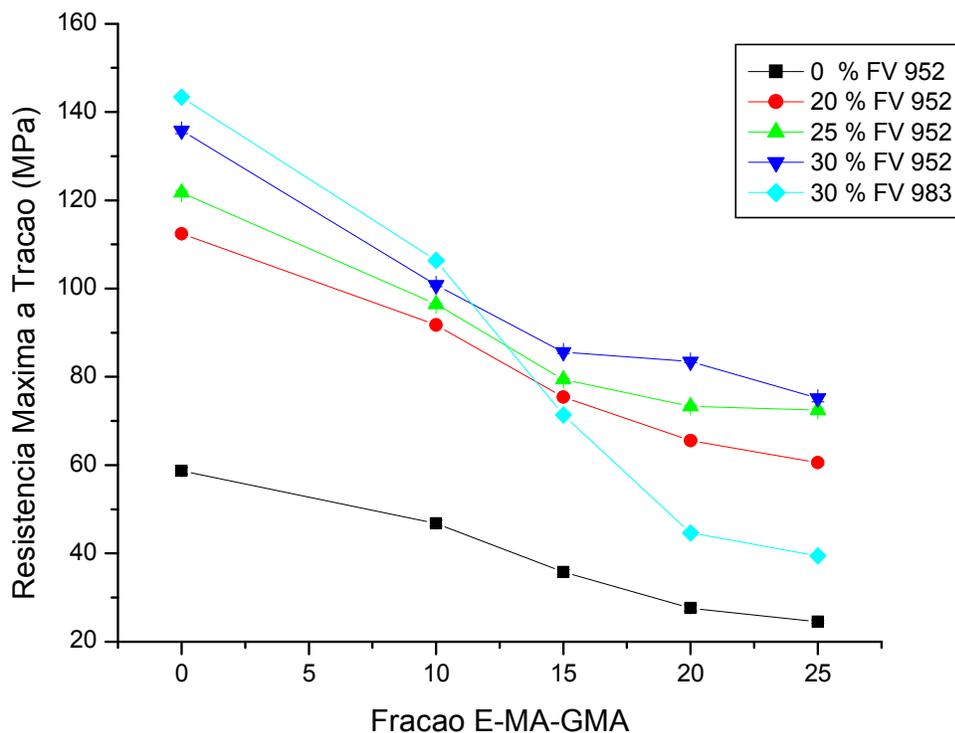


Figura 34: Resistência à tração dos compósitos de PET / FV / Modificador de Impacto (E-MA-GMA) em função da concentração volumétrica de FV e E-MA-GMA

Na Tabela 12 abaixo são mostrados os valores de resistência máxima sob tração, em função de outras formulações utilizando a FV 983 e 952. Observa-se que os valores de resistência a tração, para o compósito híbrido com FV 952, apresenta melhores resultados do que o compósito híbrido com FV 983, para a concentração fixa de E-MA-GMA (25%) variando a concentração de FV. Através da caracterização da morfologia destes compósitos com a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), tentou-se observar alguma diferença nas interfaces matriz-polímero-modificador de impacto.

Tabela 12: Resultados para compósitos híbridos com FV 952 e FV 983.

% E-MA-GMA	% FV 952		20		25		30	
	RI		±		RI		±	
	20	65.57	0.24	73.3	0.22	83.48	0.34	
	25	60.58	0.42	72.46	0.41	75.15	0.79	
	% FV 983		20		25		30	
	20					44.89	0.49	
	25	56.16	0.70	65.38	0.64	39.43	0.46	

Na Figura 35 a mesma abordagem com relação à propriedade relativa foi realizada e os resultados ilustrados mostram que houve um aumento na resistência de 1.9, 2.1 e 2.3 vezes a resistência da matriz, quando 20%, 25% e 30% de fibra de vidro são incorporados ao compósito, estando de acordo com a teoria de reforçamento mecânico. Da mesma forma como módulo relativo, para uma determinada concentração de fibra de vidro, a resistência máxima relativa segue uma tendência de se alterar, conforme se aumenta a concentração de E-MA-GMA no compósito. Como citado anteriormente na Figura 33, em relação ao módulo elástico relativo, pode estar havendo uma maior orientação da fibra de vidro no compósito.

Voltando à Tabela 9, nota-se que também houve um aumento no comprimento médio das fibras de vidro quando a concentração destas no compósito foi constante, enquanto que a do modificador de impacto (E-MA-GMA) aumentou. Barboza et al (2003) citaram que, caso o modificador de impacto (E-MA-GMA) estivesse atuando na região

interfacial, com o aumento de concentração deste no compósito, o cisalhamento teria outras características ou valores, devido à natureza elastomérica do modificador, alterando os resultados das propriedades relativas. Não foi possível a realização da análise comparativa de predição das propriedades de resistência sob tração, devido à falta de informações com respeito à resistência ao cisalhamento ideal a ser utilizado nos cálculos. Os valores encontrados em nossa pesquisa bibliográfica são diferentes, necessitando de uma abordagem mais ampla com relação ao assunto.

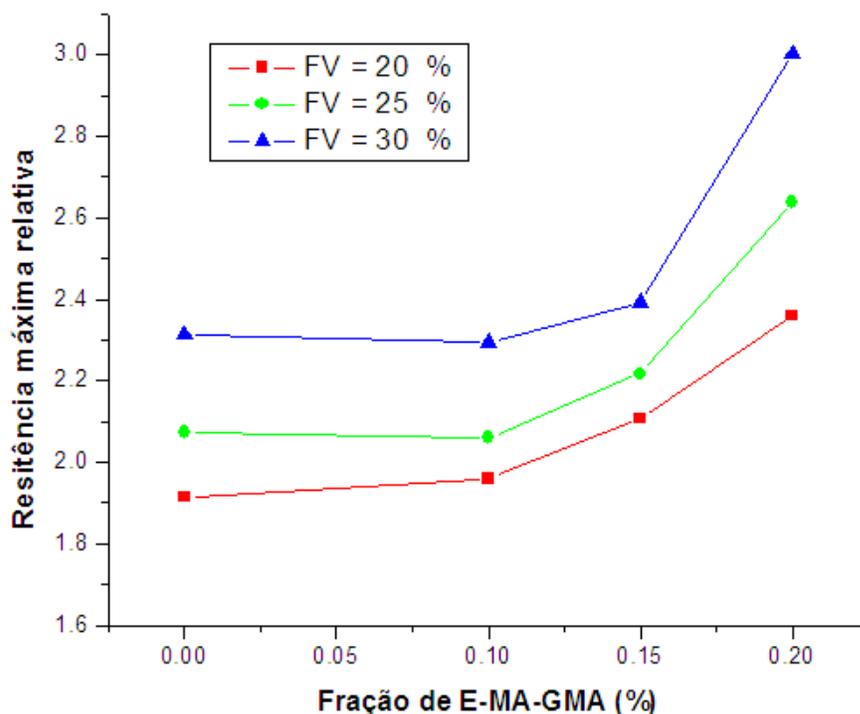


Figura 35: Resistência à tração relativa dos compósitos de PET / FV 952 / Modificador de Impacto (E-MA-GMA) em função da concentração volumétrica de FV e E-MA-GMA.

Após a realização dos ensaios de resistência ao impacto Izod, com corpo de prova entalhado, seguindo os critérios das normas ASTM D256, obteve-se os resultados que estão ilustrados na Figura 36 a seguir. Nota-se o aumento da resistência ao impacto, conforme se aumenta a concentração de fibra de vidro e também a concentração de E-MA-

GMA nos compósitos. Fixando-se uma concentração de fibra de vidro, pode-se notar que conforme se aumenta a concentração do modificador de impacto (E-MA-GMA) no compósito, o sistema não segue uma tendência linear, podendo-se associar isso ao processo de tenacificação da matriz. Este comportamento de melhor resistência ao impacto dos compósitos está relacionado à maior energia necessária durante o processo de desacoplagem e arrancamento da fibra, quando os mesmos estão sendo solicitados sob impacto.

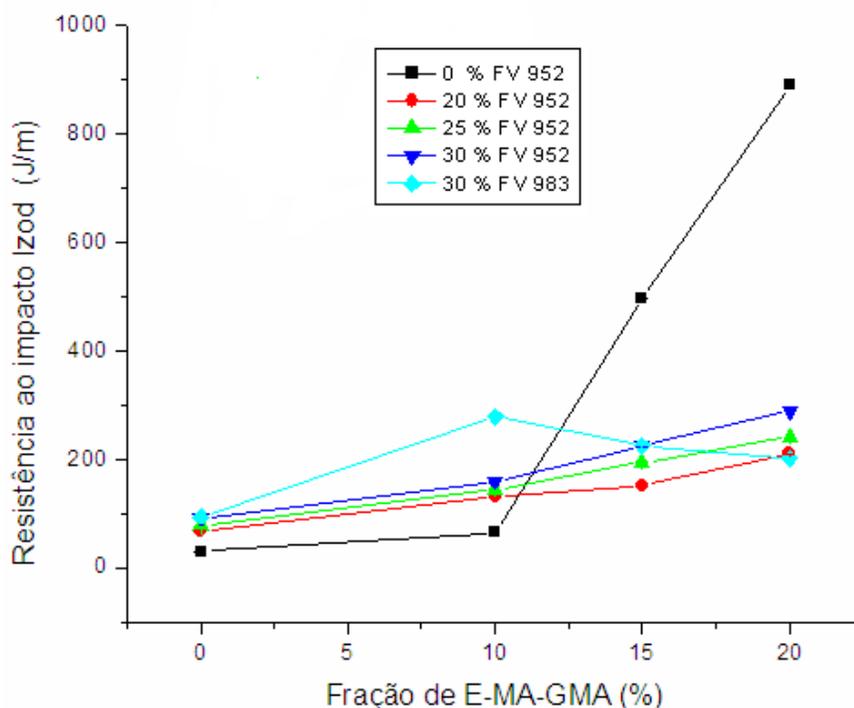


Figura 36: Resistência ao impacto Izod dos compósitos de PET / FV / Modificador de Impacto (E-MA-GMA) em função da concentração volumétrica de FV e E-MA-GMA

Quando se utilizou a FV 983 os resultados de resistência ao impacto para os compósitos híbridos foram superiores quando comparados com a FV 952, para uma concentração de até 10% de modificador de impacto (E-MA-GMA). Quando a adição de E-MA-GMA ficou no intervalo entre 10% a 25% no compósito híbrido, as propriedades mecânicas com a FV 983 ficaram inferiores comparadas às das FV 952, mostrando que o tratamento superficial das FV teve influência significativamente nas propriedades

mecânicas de resistência ao impacto dos compósitos híbridos como também demonstrado anteriormente nos resultados de propriedades de resistência a tração.

Razzino et al (2005) observaram também diferenças significativas de propriedades de tração e impacto na avaliação do efeito de incorporação de fibras de vidro curtas nas propriedades mecânicas da blenda PBT/ABS onde tais diferenças foram atribuídas aos diferentes tratamentos superficiais da FV.

Na Tabela 13 abaixo são mostrados os valores de resistência ao impacto, em função de outras formulações utilizando a FV 983 e 952.

Tabela 13: Resultados para compósitos híbridos com FV 952 e FV 983.

% E-MA-GMA	% FV 952		20		25		30	
	RI		±	RI	±	RI	±	
	20	211.04	0.15	242.56	0.11	286.17	0.24	
	25	298.97	0.24	306.70	0.71	371.34	0.56	
	% FV 983		20		25		30	
	20					205.71	0.22	
	25	177.14	0.17	126.9	0.16	114.88	0.28	

Para finalizar as análises de comportamento mecânico, uma análise complementar foi realizada, onde se fez um gráfico dos resultados dos módulos elásticos em função da resistência ao impacto dos compósitos, como mostra a Figura 37. Observa-se nesta Figura que a fibra de vidro (FV 952) contribui positivamente tanto na resistência ao impacto como no módulo elástico; por sua vez, o modificador de impacto contribui positivamente para a resistência ao impacto e negativamente para o módulo elástico dos compósitos, conforme aumenta a sua concentração nestes.

Apesar de, em geral, o modificador de impacto (E-MA-GMA) ter uma influência negativa no módulo elástico dos compósitos, na concentração de 30% ele contribui para um

incremento no módulo de aproximadamente três vezes e 9,5 vezes na resistência ao impacto.

Pode se observar que conforme se aumenta a concentração de fibra de vidro e de E-MA-GMA nos compósitos, os pontos se deslocam para cima e para a direita do gráfico, caracterizando um sistema ternário eficiente; ou seja, as propriedades individuais dos diferentes componentes utilizados estão contribuindo efetivamente para uma melhor relação entre as propriedades de resistência ao impacto e propriedades de rigidez dos compósitos, conforme se desejava.

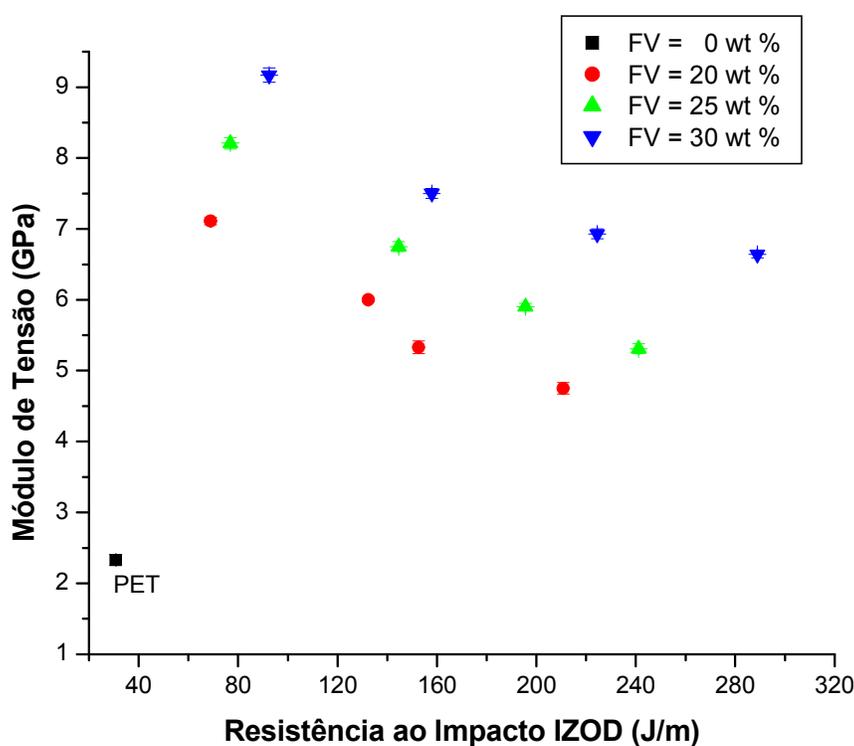


Figura 37: Análise comparativa entre o módulo elástico em tração e a resistência ao impacto Izod do diversos compósitos de PET / FV 952 / Modificador de Impacto (E-MA-GMA).

4.6 – Resultados de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Esta análise foi utilizada para verificar a existência de molhabilidade na superfície da fibra de vidro. Foram fotografadas, utilizando microscopia eletrônica de varredura, as superfícies crio-fraturadas das amostras de cps de corpos de prova de tração. As amostra de compósitos com 30% de FV com dois tipos de tratamento superficiais (FV 952 e FV 983) são ilustradas nas Figuras 38.a e 38.b e três teores diferentes de modificador de impacto E-MA-GMA (0%, 20% e 25%), foram fotografadas todas num mesmo local, no centro da superfície e os resultados são ilustrados nas Figuras 39.a, 39.b, 40.a e 40.b.

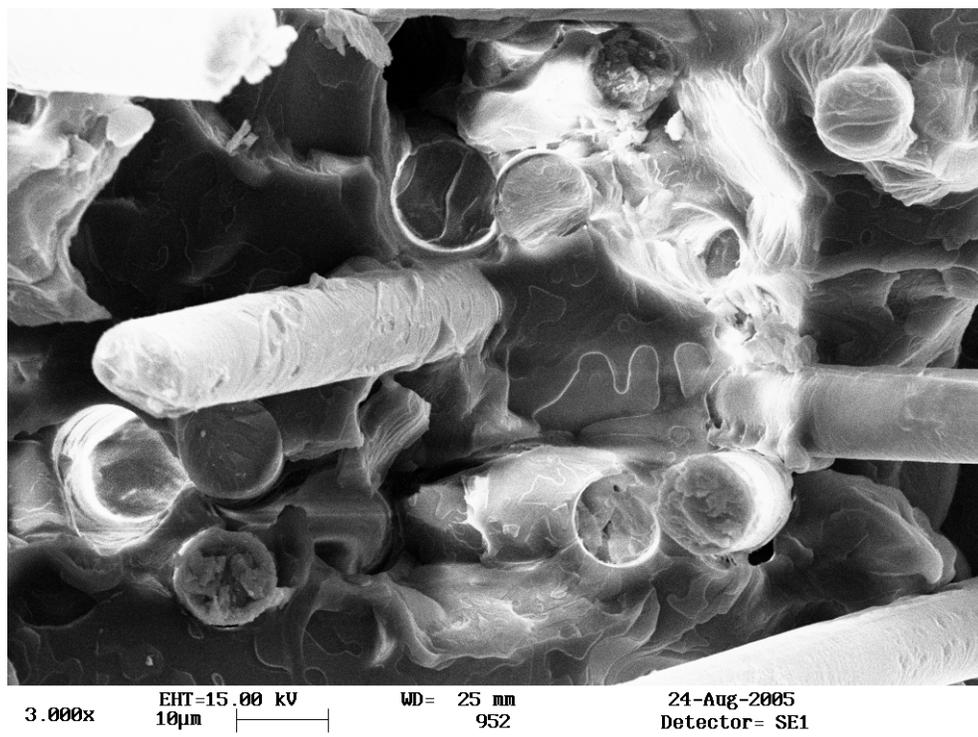


Figura 38.a: Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de amostras de compósitos de PET com 30% de FV 952 (aumento 3.000x).

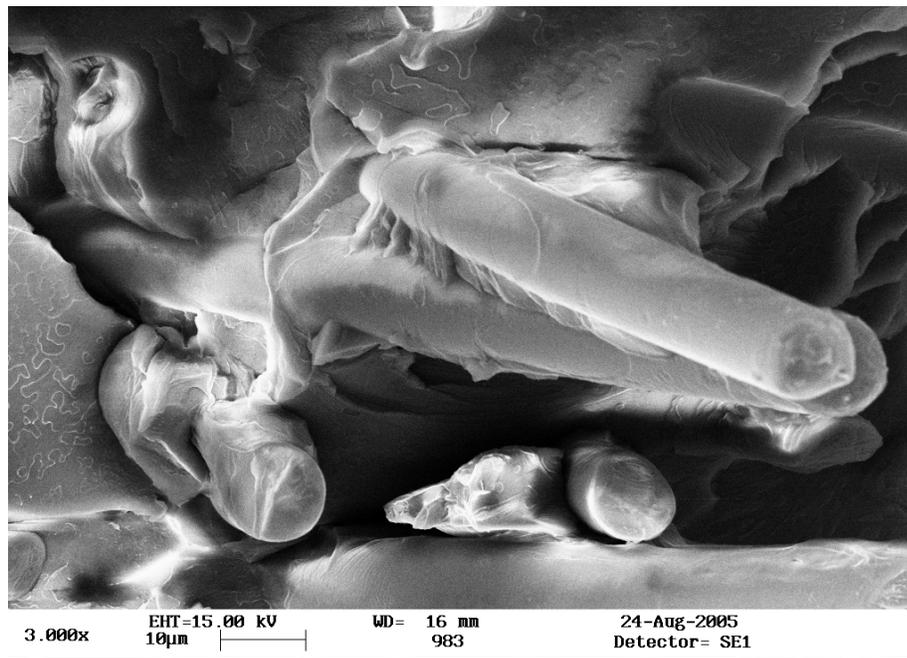


Figura 38.b: Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de amostras de compósitos de PET com 30% de FV 983 (aumento 3.000x).

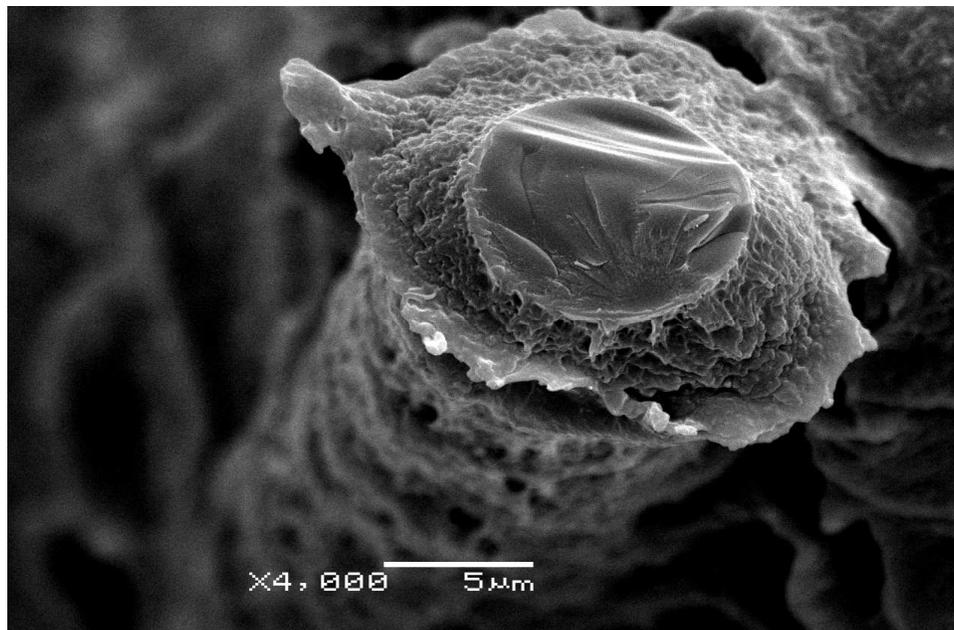


Figura 39.a: Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de amostras de compósitos híbridos de PET com 30% de FV 952 e com 20% de modificador de impacto E-MA-GMA (aumento 3.000x).

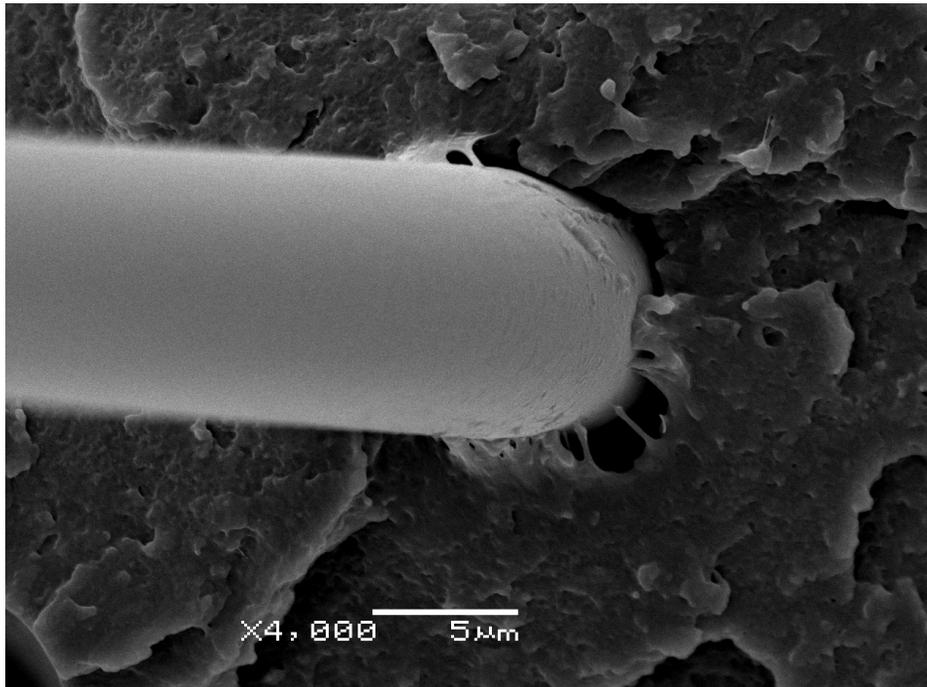


Figura 39.b: Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de amostras de compósitos híbridos de PET com 30% de FV 983 e com 20% de modificador de impacto E-MA-GMA (aumento 3.000x).



Figura 40.a: Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de amostras de compósitos híbridos de PET com 30% de FV 952 e com 25% de modificador de impacto E-MA-GMA (aumento 4.000x).

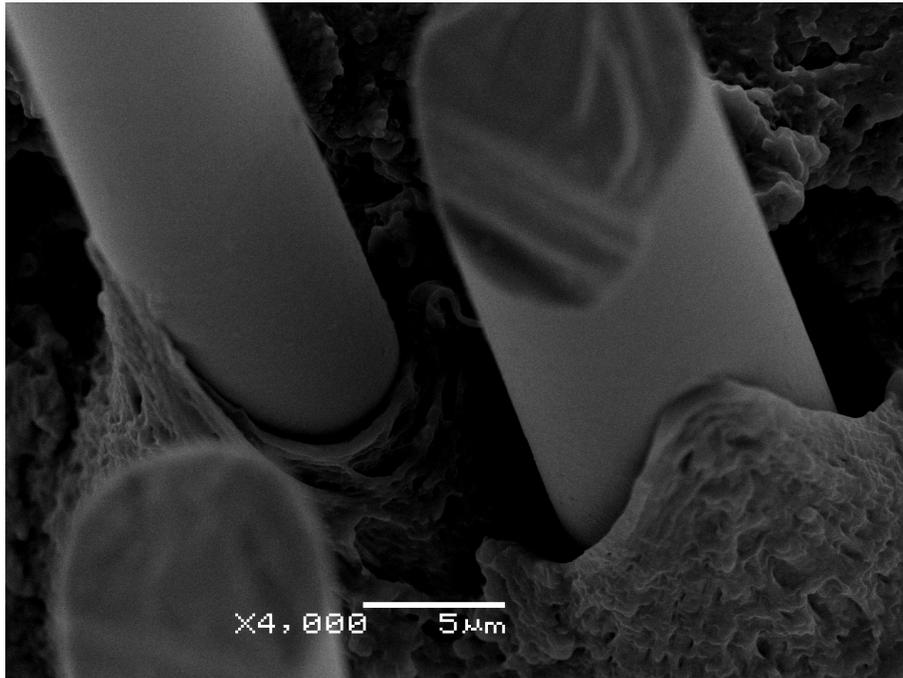


Figura 40.b: Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de amostras de compósitos híbridos de PET com 30% de FV 983 e com 25% de modificador de impacto E-MA-GMA (aumento 4.000x).

Nota-se na Figura 38.a e Figura 38.b uma boa molhabilidade da superfície de FV pela matriz polimérica para ambos os casos de tratamentos superficiais para as FV 952 e FV 983. Para os compósitos híbridos observa-se na Figura 39.b e Figura 40.b que as fibras de vidro estão lisas, não apresentando indícios de molhabilidade da superfície de FV 983 pela matriz polimérica. As próximas Figuras (39.a e 40.a) observa-se uma molhabilidade na superfície da FV 952. Pode-se agora, explicar melhor os resultados de resistência ao impacto para os compósitos híbridos com a FV 952, pois o aumento da molhabilidade da fibra pela matriz exige uma maior energia para desacoplamento e arrancamento da fibra, causando um aumento na energia de impacto.

Pode-se dizer então que houve uma melhor molhabilidade da fibra de vidro pela matriz do polímero no compósito híbrido quando foi utilizado o tipo de fibra de vidro 952 (epóxi-silano) quando comparado com o tipo de fibra de vidro 983 (amino-silano). Estes resultados estão de acordo com os resultados de resistência ao impacto dos compósitos híbridos, pois se pode analisar nas curvas de propriedades (Figura 37) e na Tabela 13 que os resultados quando se utilizou a FV 952 foram melhores quando comprado aos que utilizaram a FV 983.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1- Conclusões

Com relação à compatibilização interfacial:

A análise de reometria de torque foi realizada para verificar a efetividade das reações entre os componentes dos sistemas de compatibilização interfacial originalmente proposto e concluiu-se que o modificador de impacto E-MA-GMA se mostrou bastante reativo com o PET, em função da reação do grupo epóxi do modificador de impacto com os grupos reativos da cadeia do PET.

Com relação às propriedades mecânicas:

Os ensaios foram realizados na busca por informações com relação à influência das diferentes concentrações de fibra de vidro, tratamento superficial da fibra de vidro e do modificador de impacto E-MA-GMA nas propriedades mecânicas dos compósitos e concluiu-se que:

A resistência à tração e o módulo elástico aumentam com o aumento da concentração da fibra de vidro nos compósitos. Entretanto, o aumento da concentração volumétrica de E-MA-GMA na matriz de PET contribui para uma queda nestas propriedades. O tipo de tratamento superficial da fibra de vidro teve uma forte influência nos resultados de resistência à tração quando comparado aos resultados do módulo elástico, para uma concentração do modificador de impacto acima de 15%.

O módulo elástico relativo e a resistência à tração (RT) dos compósitos registraram um aumento na ordem de 300% a 400% e 190% a 230% respectivamente, conforme a concentração da fibra de vidro aumenta de 20% a 30% em peso no compósito.

A resistência ao impacto Izod (RI) dos compósitos aumenta conforme se aumenta a concentração de fibra de vidro e do modificador de impacto E-MA-GMA nos compósitos.

Entretanto, este aumento na RI dos compósitos não segue uma relação linear, dando indícios do processo de tenacificação da matriz. O tipo de tratamento superficial da fibra vidro teve uma forte influência nos resultados de resistência ao impacto Izod, para uma concentração do modificador de impacto acima de 15%.

Como propunha o trabalho, conseguiu-se uma boa relação de propriedades de rigidez e resistência ao impacto dos compósitos, utilizando uma matriz de PET de comportamento inicial frágil.

Com relação à morfologia dos compósitos:

Para identificar a ocorrência de molhabilidade da fibra de vidro (FV) pela matriz foi utilizado o ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e conclui-se que:

Observa-se uma boa molhabilidade da superfície de FV pela matriz polimérica para ambos os casos de tratamentos superficiais para as FV 952 e FV 983. Para os compósitos híbridos observa-se que as FV 983 (amino-silano) estão lisas, não apresentando indícios de molhabilidade da superfície da fibra de vidro pela matriz polimérica. Quando se utiliza a FV 952 (epóxi-silano) observa-se uma melhor molhabilidade.

5.2 – Sugestões para trabalhos futuros

- Uma investigação em outros sistemas de híbridos, onde a concentração do modificador de impacto seja a mínima necessária para se conseguir uma boa relação de propriedades de rigidez e resistência ao impacto no compósito.

- A preparação de amostras de compósitos híbridos com outros modificadores de impacto usando um compatibilizante interfacial para aprimorar a adesão interfacial dos compósitos.

- Estudo da cristalização e morfologia, através de difração de raio-X e microscopia eletrônica, e do comportamento reológico no compósito híbrido com adição de nanoargilas e talco micronizado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGARWAL, B. D.; BROUTMAN, L. J. Analysis and Performance of Fiber Composites, New York, John Wiley & Sons, Inc., 2 ed. 1990. 1- 53.

ARAÚJO, E. M., Tenacificação da poliamida 6 com ABS por meio da técnica de compatibilização in situ com o uso de copolímeros acrílicos reativos, São Carlos, Departamento de Engenharia de Materiais, 2001, 207 p., Tese (Doutorado).

ARAÚJO, M. S. – Estudo da ação de ácido benzóico na morfologia das fibras de PET e da influência de sua concentração na difusão de corantes dispersos. Dissertação de Mestrado. São Carlos, Universidade Federal. 1994. 127 p.

BAGHERI, R.; PEARSON, R. A. Role of particle cavitation in rubber-toughened epoxies: II. Inter-particle distance. Polymer, v.41, n.1, p.269-276, 2000.

BARBOZA, A. P., Influencia de compatibilizantes interfaciais nas propriedades mecânicas de compósitos de PET reciclado / fibra de vidro. São Carlos. Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 2003, 161. Dissertação de Mestrado.

BILLMEYER JR, Fred W. – Ciencia de los polímeros. Trad. de R. Areal Guerra. Editorial Reverte. Barcelona, 1995. 591p.

BILLMEYER JR, Fred W. – Ciencia de los polímeros. Trad. de R. Areal Guerra. Editorial Reverte. Barcelona, 1995. 591p.

BRYDSON, J. A. Plastics Materials, London, Butterworth Heinemann, 6 ed. 1995. 756-787.

BRYDSON, J. A. Plastics Materials, London, Butterworth Heinemann, 6 ed. 1995. 756-787.

BUCKNALL, C. B. Toughened Plastics. London: Applied Science Publishers, 1977. 359 p.

BURGISI, G., et al. Toughness enhancement of polyamide 6 modified with different types of rubber: The influence of internal rubber cavitation. Journal of Applied Polymer Science, v.66, n.4, p.777-787, 1997.

CALLISTER, W. D. JR. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução, Rio de Janeiro, LTC, 2002. 358-383.

CALLISTER, W. D. Jr. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução, Rio de Janeiro, LTC, 2002. 358-383.

CARDI, N., PO, R., GIANNOTTA, G., OCCHIELLO, E., GASBASSI, F., MESSINA, G., Chains Extension of Recycled Poly(ethylene terephthalate) with 2,2 – Bis(2-oxazoline). Journal of Applied Polymer Science, vol. 50. pg 1501-1509, 1993.

CARVALHO, G. M. – Correlação entre cristalinidade, propriedades de transporte e algumas bandas do espectro de infravermelho de filmes de PET. Dissertação de Mestrado. São Carlos, Universidade Federal, 1995. 137p.

CEMPRE informa. Boletim do Compromisso Empresarial para a Reciclagem. Número 23. Junho de 1995.

CEMPRE, COMPROMISSO EMPRESARIAL PARA RECICLAGEM, Fichas técnicas, 4ª ed – 1999.

CHAWLA, K. K. Composite Materials, New York, Springer-Verlag, 1987.

CHEN, F.; JONES, F. R., “Injection moulding of glass fibre reinforced phenolic composites: 1 – Study of the critical fibre length and the interfacial shear strength”. Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications, 23 (1995), p. 241-248.

CHIVACCI, P. – Introducción al mundo del PET soplado. PET/PEN. N.1. p. 22-26. Outubro de 1994.

CINTRA FILHO, J. S., SOUSA, J. A., Apostila “Aperfeiçoamento em Tecnologia de Plásticos – Módulo 9 – Compósitos de Termoplásticos”.

CINTRA, FILHO, J. S., SOUSA, J. A., Apostila “Aperfeiçoamento em Tecnologia de Plásticos – Módulo 9 – Compósitos de Termoplásticos”, São Carlos, 2001.

COSTA, S. C. G.; FELISBERTI, M. I. em 14o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, São Pedro, 2000, CD.

CRAWFORD, R. J., Plastics Engineering, 3ªed., Great Britain, Biddles Ltda, 1998.

D.M. Laura, H. Keskkula, J.W. Barlow, D.R. Paul, Effect of glass fiber surface chemistry on the mechanical properties of glass fiber reinforced, rubber-toughened nylon 6, *Polymer* 43 (2002) 4673–4687

DÉSPOSITO, L. & KOENING, J. L. – Application of Fourier transformed infrared spectroscopy to the study of semicrystalline polymers: poly (ethylene terephthalate). *Journal of Polymer Science: Polymer Physics*. Edition EUA. v.14 p.1731-1741. 1976.

DIBENEDETTO, A. T. Tailoring of interfaces in glass fiber reinforced polymer composites: a review. *Material Science and Engineering*, v. 302, p. 74-82, 2001.

EHRIG, R. J.- *Plastics recycling, products and processes* – Hanser Publishers, Nova Iorque, 1992. 289 p.

ERIKSSON, P. A.; ERIKSSON, K., ALBERTSSON, A. C.; MANSON, A. E., “Characterization of recycled glass fiber reinforced polyamide 6,6”. Annual Technical Conference – ANTEC 94, Conference Proceedings, pt. 3, 1994, p. 2981-2921.

FRENZEL, H., BUNZEL, U., HÄBLER, R., POMPE, G., Influence of different glass fiber sizings on selected mechanical properties of PET/glass composites, *Journal of Adhesion Science and Technology*, Volume 14, Number 5 / January, 2000, 651-660.

GAUTHIER, C., CHAUCHARD, J., CHABERT, B., SAKTOUM, M., BOUDET, A., Characterization of thermoplastic poly(ethylene terephthalate) glass fibre composites, 1 – Crystallization study., *Angewandte Makromolekulare chemie*, v. 212, 1993, pg 19-33.

GIRALDI, A. L. F. de M.; BARTOLI, J. R.; VELASCO, J. I.; MEI, L. H. I. Glass Fibre Recycled Poly(Ethylene terephthalate) Composites: Mechanical and Thermal Properties . *Polymer Testing*, v. 24, p. 507-512, 2005.

GIRALDI, A. L. F. de M.; JESUS, R. C. de; MEI, L. H. I. The influence of extrusion variables on the interfacial adhesion and mechanical properties of recycled PET composites, *Journal of Materials Processing Technology*, v. 162, n. 163, p. 90-95, 2005

GLENN, L. W., et al. Toughness of long glass fiber reinforced thermoplastics. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, v. 17, n.10, p.901-910, 1998.

HARADA, T., et al. Effect of adding an imidized acrylic polymer to super tough nylon 6 on stiffness and toughness. *Polymer*, v.40, n.14, p.3957-3969, 1999.

Hert, H., Jannel, J. C., Robert, P., Tough thermoplastic polyesters by reactive extrusion with epoxy containing ethylene copolymers, Sixth Annual Meeting, PPS, Nice – France, 1990.

HYER, M. W. Stress Analysis of Fiber-Reinforced Composite Materials, Boston, WCB McGraw-Hill, 1998. 1-38.

INTERNET, Site Abiquim, www.abiquim.org.br, 20 de junho 2007.

JABARIN, S.A. – Crystallization behavior of poly (ethylene terephthalate). Polymer Engineering and Science. EUA. v.29. n.18. p. 1259-1264. 1989.

K.L. FUNG, ROBERT K.Y. LI, Mechanical properties of short glass fibre reinforced and functionalized rubber-toughened PET blends, Polymer Testing 25 (2006) 923–931.

KAW, K. A. Mechanics of Composite Materials, Florida, CRC Press LLC, 1997. 1-52.

KELLY, A., TYSON WR. Tensile properties of fibre-reinforced metals: Copper/tungsten and copper/molybdenum. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, v.13, n.6, p.329-350, 1965.

KWOK, K. W., CHOY, C. L., Elastic moduli of injection-molded short-glass-fiber-reinforced poly(ethylene terephthalate), Journal of Reinforced Plastics and Composites, vol 16, 1997, 290-305.

LAUNAY, A.; THOMINETTE, F.; VERDU, J., Hydrolysis of poly(ethylene terephthalate): a kinetic study Polymer Degradation and Stability, Volume 46, Issue 3, 1994, Pages 319-324.

LAURA, D. M., et al. Effect of glass fiber and maleated ethylene-propylene rubber content on the impact fracture parameters of nylon 6. Polymer, v.42, n.14, p.6161-6172, 2001.

LAURA, D. M., et al. Effect of glass fiber surface chemistry on the mechanical properties of glass fiber reinforced, rubber-toughened nylon 6. Polymer, v.43, n.17, p.4673-4687, 2002.

LAURA, D. M., et al. Effect of glass fiber surface chemistry on the mechanical properties of glass fiber reinforced, rubber-toughened nylon 6. *Polymer*, v.43, n.17, p.4673-4687, 2002.

LOPES, E. P., Influência de processamento e interações interfaciais nas propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno com fibras de vidro. São Carlos: UFSCar, 1998. 182 p. Mestrado - UFSCar. CCET - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia. CEM.

LOYENS, W.; GROENINCKX, G., Phase morphology development in reactively compatibilised polyethylene terephthalate/elastomer, *Macromol. Chem. Phys.* 2002, 203, 1702-1714.

MALLICK, P. K. *Fiber-Reinforced Composites*, New York, Marcel Dekker, Inc., 2 ed., 1993. 15-150.

MANCINI, S. D.– Caracterização física dos materiais processados na usina de reciclagem e compostagem de resíduos urbanos de Araraquara-SP com ênfase em materiais plásticos e estudo da influência de múltiplas reciclagens em propriedades do poli (tereftalato de etileno) PET – Pós Consumo. Tese em Ciência e Engenharia de Materiais. Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do São Carlos. São Carlos, 1996. 191p.

MANO, E. B. – Introdução a polímeros. Editora Edgard Blucher. 111p. São Paulo, 1985.

MANSON, J. A. & SPERLING, L. H., *Polymer blends and composities*, New York, Plenum, 1976. 77 - 119.

MARGOLINA, A.; WU, S. Percolation model for brittle-tough transition in nylon/rubber blends. *Polymer*, v.29, n.12, p. 2170-2173, 1988.

MARTIN, P., DEVAUX, J., LEGRAS, R., VAN GURPB, M., VAN DUIN, M., Competitive reactions during compatibilization of blends of polybutyleneterephthalate with epoxide-containing rubber, *Polymer* 42 (2001) 2463–2478.

MICHLER, G. H.; STARKE, J. U. *Toughened Plastics II: Novel Approaches in Science and Engineering*. Washington: Advances in Chemistry Series, American Chemical Society, 1996. 384 p.

Orr, C.A., CERNOHOUS, J.J., GUEGAN, P., HIRAO, A., JEON, H., MACOSKO, C. W., Homogeneous reactive coupling of terminally functional polymers, *Polymer* 2001, 42, 8171.

PACI, M., LA MANTIA, F.P., Influence of small amounts of polyvinylchloride on the recycling of polyethyleneterephthalate, *Polymer Degradation and Stability*, Volume 63, Number 1, January 1999 , pp. 11-14(4)

PAPAKOSTOPOULOS, P. C.; PANDAZIS, D. G.; PAPASPYRIDES, C. I.; PAPASPYRIDES, C.D. Polyamide coated kevlartm fabric in epoxy resin: mechanical properties and moisture absorption studies. *Composites Part A*, v. 31, p. 549-558, 2000.

Pecorini, T. J.; Calvert, D., The role of impact particle size and adhesion on the toughness of PET, *Toughening of plastics: testing methods and advances in modeling and experiments* / Raymond A. Pearson, editor, American Chemical Society, 2000.

RABELLO, M. Aditivação de Polímeros. São Paulo, Artliber Editora, 2000.

RABELLO, M. Aditivação de polímeros. São Paulo: Artliber, 2000. 242 p.

RANDY, B. & RABEK, J. F. – Photodegradation, photo-oxidation and photostabilization of polymers: principles and applications. Londres. John Wiley & Sons. 1975. 573p.

RATNER, B.D.; Hoffman, A.S.; Schoen, F.J.; Lemons, J.E. *Biomaterials Science: An Introduction to Materials In Medicine*. New York, Academic Press, 1996. Korabel.

RAZZINO, C. A., ITO, E. N., CORREA, C. A., HAGE JR, E., Avaliação do efeito de incorporação de fibras de vidro curtas nas propriedades mecânicas da blenda PBT/ABS, *Anais do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros – Águas de Lindóia – SP- 725-726*, 2005.

RODRIGUES, F. – Principles of polymer systems. Editora McGraw-Hill. Nova Iorque, 1970. 560 p.

ROSEN, S.L. *Fundamental principles of polymeric materials*. New York, Ed. John Wiley & Sons, 1993.

SHIAO, M. L.;NAIR, S. V.; Garret, P. D.; POLLARD, R. E., “Effect of glass-fibre reinforcement and annealing on microestrutura and mechanical behaviour of nylon 6,6. Part II: Mechanical behaviour”. *Journal of Materials Science*, 29 (1994), p. 1739-1752.

SHORTALL, J. B.; PENNINGTON D., “The characterization of fibre length distribution in injection moulded plastics”. *Plastics and Rubber Processing and Applications*, 2 (1982), p. 33-40.

SIMAL, ABIGAIL L., Apostila “Estrutura e Propriedades dos Polimeros” unidade 1,2,3,4,5,6 e 7, UFSCar, São Carlos, 1992.

SINO, M. A. de – Reciclagem: PET abre o leque para novos usos. *Plástico*.

SMITH, F. S. and STEWARD, R.D. – The crystallization of oriented poly (ethylene terephthalate). *Polymer*. EUA. V. 15. P. 283-286. Maio de 1974.

SMITH, W. F. *Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais*. 3 ed. Lisboa: McGRAWHILL, 1998. 892 p.

SPINACÉ, M. A. DA S., *Poli(tereftalato de etileno): reprocessamento por extrusão e metodologias de caracterização*. Campinas. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2000. 122 p. Tese (doutorado)

SUI, G.; WONG, SC.; YUE, CY. Effect of extrusion compounding on the mechanical properties of rubber-toughened polymers containing short glass fibers. *Journal of Materials Processing Technology*, v.113, n.(1-3), p.167-171, 2001.

TAKAHASHI, K., CHOI, N. S., Influence of fibre weight fraction on failure mechanisms of poly(ethylene terephthalate) reinforced by short-glass-fibres, *Journal of Materials Science*, vol 26, 4648-4656, 1991.

THOMAZON, J.L.; ADZIMA, L.J. Sizing up the interphase: an insider’s guide to the science of sizing. *Composites: Part A*, v. 32, p. 313-21, 2001.

TJONG, S. C.; XU, SA.; MAI, YW. Tensile deformation mechanism of polyamide 6,6/SEBS-g-MA blend and its hybrid composites reinforced with short glass fibers. *Journal of Materials Science*, v.38, n.2, p.207-215, 2003.

WOODS, J. B. – Actualización técnica y de mercado para las botellas de PET moldeadas por extrusión-soplado. PET/PEN. n.2. p. 14-17. Maio de 1995.

WU, H.F.; DWIGHT, D.W.; HUFF, N.T. Effects of silane coupling agents on the interphase and performance of glass – fiber – reinforced polymer composites. *Composites Science and Technology*, v. 57, n. 8, p. 975-83, 1997.

YANG, K. S. ET ALL – Solubility and esterification kinetics of terephthalic acid in ethylene glycol III the effects of functional groups. Journal of Applied Polymer Science. EUA. v. 60. P.1033-1039. 1996.