



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

**RECICLAGEM DE POLIAMIDA 6 REFORÇADA COM
FIBRA DE VIDRO**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Autora: Andréa Graf Pedroso

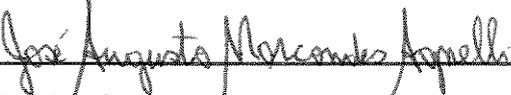
Orientadora: Profa. Dra. Lúcia H. I. Mei

Co-orientador: Prof. Dr. José A. M. Agnelli

Campinas - 1997

3.3.1- Análise termogravimétrica (TGA)	33
3.2.2- Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	34
3.4- Medidas de viscosidade relativa	35
3.5- Distribuição de comprimentos e comprimento médio das fibras de vidro	36
3.6- Preparação das amostras para ensaios físico-mecânicos	37
3.7- Ensaios físico-mecânicos	37
3.7.1- Ensaios de tração	38
3.7.2- Ensaios de flexão	39
3.7.3- Ensaios de impacto Charpy	40
3.7.4- Determinação da temperatura de distorção térmica (HDT) ..	40
3.8- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	41
CAPÍTULO IV- RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1- Análises térmicas	42
4.1.1- Teor de fibra de vidro obtido por TGA	42
4.1.2- Teor de umidade obtido por TGA	42
4.1.3- Análises por DSC	43
4.2- Caracterização estrutural e físico-mecânica.....	48
4.2.1- Medidas de viscosidade relativa	51
4.2.2- Distribuição de comprimentos e comprimento médio das fibras de vidro	53
4.2.3- Ensaios físico-mecânicos	59
4.2.3.1- Ensaios de tração	59
4.2.3.2- Ensaios de flexão	62
4.2.3.3- Ensaios de impacto	64
4.2.3.4- Temperatura de distorção térmica (HDT)	65
4.5- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	67
4.6- Análise global dos resultados	71
CAPÍTULO V- CONCLUSÕES	73

Esta versão corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida pela Engenheira de Materiais Andréa Graf Pedroso e aprovada pela comissão julgadora em 27 de fevereiro de 1997.


Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada, em 27 de fevereiro de 1997, pela
Banca Examinadora constituída pelos Professores Doutores:



Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli



Prof. Dr. Derval dos Santos Rosa



Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani

*Aos meus pais, Lyzetti e Francisco,
que amo demais e que me deram
esta oportunidade.*

Aos meus irmãos, Érika, Fábio e Kiko.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Lúcia Helena Innocentini Mei (FEQ/UNICAMP), pela amizade, dedicação e orientação.

Ao Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli (DEMa/UFSCar), meu especial agradecimento, pela dedicação, co-orientação, suporte técnico para a realização deste trabalho e, principalmente, pela sua amizade.

Ao Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani (FEQ/UNICAMP), pela compreensão e colaboração na realização deste trabalho.

À CAPES, pela bolsa de estudo concedida.

À RAITEK Ind. e Com. de Plásticos de Engenharia Ltda, pelo fornecimento do material e equipamentos de reprocessamento.

Ao pós-graduando Nilson Casimiro Pereira (DEMa/UFSCar), pela valiosa ajuda na injeção dos corpos de prova.

Ao técnico José Luís (DEMa/UFSCar), pelos ensaios mecânicos.

À Profa. Dra. Elizabete Jordão (FEQ/UNICAMP), pela utilização do equipamento de TGA e ao técnico Sandro pela realização das análises.

Ao Dr. Derval dos Santos Rosa (CPqD/Telebrás), pela utilização do equipamento de TGA e ao Manuel Mendes pela realização das análises.

À técnica Rita Helena B. Jacon (FEM/UNICAMP), pelas análises de microscopia.

À Profa. Dra. Sandra Lúcia da Cruz (FEQ/UNICAMP), pela colaboração na confecção deste trabalho.

Aos funcionários da FEQ: Teresa, Rosinha e Disney por estarem sempre dispostos a ajudar.

Aos amigos da FEQ/UNICAMP: Ana Paula, Betina, Carla, Diego, Karin, Maria Alice, Paula, Ricardo, Roberto, Rosana, Ruth, Sandro e Vera, pela amizade e companheirismo.

À querida *Mancha Magenta*: Anninha, Carlinha, Clau, Cris, Malu, Nádja, Paula, Raquel, Rita, Roberta, Rosana e Teresa, pela amizade e por tornar este período tão alegre e especial.

A todos os parentes e amigos, que de alguma forma me ajudaram e apoiaram a realização deste trabalho.

Andréa

RESUMO

A reciclagem de materiais poliméricos é de fundamental importância devido a fatores ambientais, econômicos e sociais, e nos últimos anos tem crescido de forma extremamente expressiva. A reciclagem mecânica dos materiais termoplásticos causa a decomposição das cadeias poliméricas levando a perda das propriedades mecânicas. Os termoplásticos de engenharia são produtos comerciais com propriedades físicas superiores aos termoplásticos convencionais e apresentam propriedades desejáveis após a reciclagem. Quando os termoplásticos de engenharia são reforçados com fibras de vidro, eles apresentam aumentos substanciais nas propriedades mecânicas, as quais são dependentes das distribuições de comprimentos das fibras de vidro. As poliamidas são consideradas os principais termoplásticos de engenharia, porém, sua natureza higroscópica requer alguns cuidados especiais durante o processamento.

Rejeitos industriais de poliamida 6 reforçada com fibras de vidro, provenientes de moldagem por injeção, foram reprocessados e as propriedades do material reprocessado foram analisadas através de ensaios físico-mecânicos, análises térmicas, microscopias óptica e eletrônica de varredura. Os resultados obtidos indicaram que o material reprocessado apresentou propriedades físico-mecânicas satisfatórias, podendo ser usado para várias aplicações onde estas propriedades são desejáveis. O reprocessamento resultou em decréscimos de aproximadamente 16% na resistência à tração e no módulo de flexão, e de 6% para a elongação na ruptura sob tração.

ABSTRACT

The recycling of polymeric materials is of fundamental importance due to environmental, economic, and social aspects, so that in recent years the use of this process is growing significantly. The mechanical recycling of thermoplastic materials causes the decomposition of polymeric chains leading to mechanical properties loss. The engineering thermoplastics are commercial products with physical properties superior to the conventional thermoplastics and which show specified properties after recycling. When the engineering thermoplastics are reinforced with glass fiber they show a substantial improvement in their mechanical properties, although these properties are dependent on the glass fiber length distribution. The polyamides have been the most widely used engineering thermoplastics, although, their hygroscopic nature requires special care during their processing. Industrial wastes of polyamide 6 reinforced with glass fiber, originated from injection molding, were reprocessed and the properties of recycled material were analyzed through mechanical tests, thermal analysis, optical microscopy and scanning electronic microscopy. The results showed that the recycled material presents satisfactory mechanical properties, so it could be used in many applications where these properties are required. The recycling process caused the tensile strength and the flexural modulus to decrease about 16% and the elongation at failure to decrease about 6%.

ÍNDICE

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
CAPÍTULO I- INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II- FUNDAMENTOS TEÓRICOS	3
2.1- Reciclagem de plásticos	3
2.1.1- Introdução	3
2.1.2- Histórico	6
2.1.3- Reciclagem de termoplásticos de engenharia	8
2.2- Degradação de polímeros	12
2.2.1- Degradação oxidativa	12
2.2.2- Degradação mecanoquímica	15
2.3- Compósitos com matrizes poliméricas reforçadas com fibras de vidro	16
2.3.1- Introdução	16
2.3.2- Fibras de vidro	18
2.3.3- Matrizes poliméricas	19
2.3.3.1- Poliamidas	20
2.3.4- Interfaces	23
2.3.5- Interfases	25
2.3.6- Distribuição de comprimentos e comprimento médio das fibras	28
CAPÍTULO III- MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1- Materiais utilizados	32
3.2- Preparação do material reciclado	32
3.3- Análises térmicas	33

CAPÍTULO VI- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	75
CAPÍTULO VII- APÊNDICE	76
7.1- Apêndice 1: Análises por DSC para as amostras de pigmentação verde.....	76
7.2- Apêndice 2: Avaliação dos compósitos nylon 6 / fibras de vidro para o material com pigmentação verde	80
CAPÍTULO VIII- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88

CAPÍTULO I- INTRODUÇÃO

Por razões econômicas e ecológicas, a reciclagem de materiais poliméricos é de fundamental importância e é objeto de muita pesquisa e atenção pública. A resistência química e biológica dos plásticos faz com que a sua distribuição em depósitos e aterros sanitários seja cada vez mais difícil, pois as áreas disponíveis ao redor das cidades são cada vez mais raras [1]. As propriedades dos plásticos reciclados, originados do lixo pós-consumo ou do lixo industrial, são reduzidas pela sua história térmica e pelas suas solicitações mecânicas. Embora haja muito enfoque na reciclagem de lixo sólido pós-consumo, a indústria de plásticos reconhece a necessidade de reciclar resíduo industrial. Todas as técnicas de processamento produzem alguma quantidade de resíduo tal como resina fora de especificação, sobras de peças moldadas ou peças de má qualidade. Refugo industrial tem um alto valor agregado e é relativamente homogêneo e bastante livre de contaminantes. Uma parte deste resíduo consiste de resinas de engenharia tais como as poliamidas (ou nylons), as quais, uma vez regeneradas, apresentam satisfatoriamente altos valores técnicos e econômicos [2].

A vida útil de um termoplástico de engenharia pode ser tão longa quanto cinco gerações de reciclagem, com propriedades físicas superiores a de muitas outras resinas virgens. Por exemplo, a perda de resistência à tração entre a resina virgem e a primeira geração de reciclagem da poliamida 46 (PA 46) reforçada com 30% de fibra de vidro é de apenas 6,4%, fornecendo resistência muito superior a de muitos outros materiais virgens, e conservando também um alto módulo de elasticidade [3]. Já para a poliamida 66 (PA 66) reforçada com 30% de fibra de vidro, observou-se que na primeira geração de reciclagem, houve uma diminuição de 10% na resistência à tração e um aumento de 15% no valor da elongação na ruptura [4]. Schiebisch e Ehrenstein [5] estudaram o processamento repetido da poliamida 6 (PA 6) e observaram que já na segunda sequência de processamento ocorre fragilização do material. Depois disso, a

resistência ao impacto à baixa temperatura e a alongação na ruptura diminuem constantemente até a quinta sequência de processamento; porém, o módulo de elasticidade em tração e a resistência à tração diminuem apenas levemente. O índice de fluidez, e portanto, indiretamente a massa molar média do material, também permaneceu praticamente inalterado com as sequências de processamento. Portanto, os termoplásticos de engenharia reciclados têm sido considerados uma boa opção em seleção de materiais onde propriedades mecânicas superiores são desejadas.

As propriedades mecânicas dos compósitos termoplásticos reforçados com fibras curtas são fortemente dependentes da geometria, tamanho e orientação das fibras. As distribuições de comprimento de fibra afetam as propriedades reológicas das suspensões com fibras e as propriedades mecânicas dos produtos acabados [6]. Os comprimentos finais das fibras são determinados pela extensão da quebra, pelos danos causados durante o processo de moldagem e pelo seu comprimento inicial no alimentador [7].

Considerando os aspectos anteriormente mencionados, **o objetivo desta Dissertação de Mestrado** foi estudar a reciclagem de compósitos de poliamida 6 com fibras de vidro, a partir de refugos provenientes de moldagem por injeção, garantindo as propriedades do compósito polímero-fibra de vidro. Ensaio físico-mecânicos, análises térmicas, medidas de viscosidade relativa e de distribuição de comprimentos de fibras foram desenvolvidos com a finalidade de verificar as propriedades da PA 6 reforçada com fibras de vidro após o seu reprocessamento. As principais variáveis deste estudo foram o tempo de secagem do material (moído) antes da reextrusão e a adição de lubrificante durante o reprocessamento.

CAPÍTULO II- FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1- Reciclagem de plásticos

2.1.1- Introdução [8-11]

A idéia de aproveitar resíduos não é nova, mas ultimamente tem sido motivada pelos seguintes fatores [8]:

- necessidade de poupar e preservar recursos naturais.
- redução do volume de resíduos a transportar, tratar e dispor.
- diminuição da carga poluente enviada ao ambiente.
- aumento da vida útil dos locais de disposição de resíduos (aterro sanitário e aterro industrial).
- redução do custo de gerenciamento dos resíduos, com menores investimentos em instalações de tratamento e disposição final.
- recuperação econômica, ainda considerada não muito significativa.
- redução da poluição/contaminação ambiental e dos problemas de saúde pública e sociais decorrentes.
- criação de empregos ou aproveitamento de mão-de obra (catadores de lixo, por exemplo) em melhores condições de trabalho.
- maior competitividade e reprodutividade, em caso de empresas.
- possibilidade de participação da população no processo de separação, levando ao conhecimento dos problemas (educação ambiental e conscientização em relação à sua responsabilidade).

Os materiais poliméricos são classificados em termoplásticos e termofixos, baseados nas mudanças físicas que ocorrem quando estes estão sujeitos ao aquecimento ou resfriamento. Termoplásticos são materiais que se tornam amolecidos quando aquecidos, são moldados com aplicação de pressão quando no estado amolecido e solidificam quando resfriados. Desde que estas mudanças são físicas e nenhuma mudança química ocorre, o processo é reversível e pode

ser repetido. Tal repetição nos ciclos de aquecimento/resfriamento eventualmente causará alguma degradação do polímero. A nível molecular, estes termoplásticos são polímeros lineares ou levemente ramificados. Termofixos são materiais que inicialmente podem ser amolecidos, moldados e então irreversivelmente endurecidos na temperatura ambiente ou quando aquecidos uma primeira vez. Os termofixos são sólidos que se decompõem com o reaquecimento. O processo de endurecimento, ou cura, é uma reação química conhecida pela formação de muitas ligações cruzadas. A nível molecular, os termofixos são polímeros reticulados, isto é, possuindo estruturas tridimensionais formadas através das ligações cruzadas.

A reciclagem de plásticos é a mais complexa entre a reciclagem de materiais devido a natureza de suas cadeias. Basicamente, a maioria dos outros materiais, com exceção dos plásticos e papéis, são compostos de átomos, íons ou moléculas muito pequenas. Porém, a natureza das cadeias moleculares longas dos polímeros oferece algumas dificuldades na reciclagem destes sistemas. O fato das propriedades poliméricas serem sensíveis ao peso molecular e à distribuição de peso molecular é também um fator complicador. Junto com a natureza reativa dos plásticos à radiação ultravioleta e aos outros fenômenos do envelhecimento ambiental, adiciona-se a sua sensibilidade ao processamento térmico. O retorno do material plástico com suas propriedades originais é bastante difícil.

O processo de depolimerização para retorno ao monômero ou ainda para outras substâncias elementares permite a purificação e uma nova síntese completa da cadeia polimérica; assim, em princípio, o número de ciclos de vida do material não é limitado [10]. Porém, o custo deste processo de destruição e reconstrução da cadeia molecular pode ser muito caro para fins práticos. Na reciclagem mecânica de resíduos industriais, os processos mais utilizados são moagem e extrusão, podendo ser também utilizado o processo de aglutinação para o reaproveitamento de filmes. A vantagem deste tipo de reciclagem é a obtenção de uma composição polimérica geralmente definida, sem variações,

com baixa presença de corpos estranhos e sujeiras, podendo eliminar o processo de lavagem e, algumas vezes, até a etapa de secagem.

Em 1990, a American Society for Testing and Materials (ASTM) publicou um guia padrão sob designação ASTM D 5033-90 [11] que define muitos termos e fornece importantes informações relacionadas ao desenvolvimento de plásticos reciclados. Alguns destes termos estão definidos abaixo:

- refugo plástico industrial: material originado de uma variedade de operações de fábrica que podem consistir de um único material ou de uma mistura de materiais.
- reciclagem de plástico: processo pelo qual materiais plásticos, que se tornariam resíduo sólido, são coletados, separados ou processados, e retornados ao uso.
- material recuperado: materiais e subprodutos que foram recuperados ou separados de resíduo sólido, mas não incluem aqueles materiais e subprodutos gerados, e comumente reutilizados, dentro de um processo de fabricação original.
- plástico reconstituído: material feito por craqueamento químico ou térmico de resíduos plásticos formando componentes que passam por uma conversão, através de ação química, para se obter uma composição final.
- plástico reciclado: plásticos compostos de material pós-consumo e/ou material recuperado, que podem ou não terem sido submetidos a etapas de processamento adicionais como aquelas usadas para se obter produtos tais como plásticos reciclados-reprocessados, reprocessados ou reconstituídos.
- plástico reciclado-reprocessado: produtos ou refugos tais como canais e galhos de moldagem que podem ser moídos para a venda ou usado para uma outra finalidade.
- plástico moído: produtos ou refugos tais como canais e galhos de moldagem que foram aproveitados por retalhamento e granulação para uso na própria fábrica.

- plástico reprocessado: material moído ou reciclado-reprocessado que foi processado, para reutilização, por extrusão e formação de pellets, ou por outro tratamento apropriado.
- plástico virgem: material plástico na forma de pellets, grânulos, pós, flocos ou líquidos que não foi submetido ao uso ou outros processamentos além daqueles requeridos para a sua produção inicial.
- reciclagem primária: envolve o processamento do resíduo gerando um produto com características similares ao produto original.
- reciclagem secundária: envolve o processamento do resíduo plástico gerando materiais com características diferentes daquelas do produto plástico original.
- reciclagem terciária: envolve a produção de substâncias químicas básicas e combustíveis, a partir de resíduo plástico.
- reciclagem quaternária: recupera a quantidade de energia do resíduo plástico através de incineração.

2.1.2- Histórico [9, 12]

Não há evidência documentada de quando se iniciou a reciclagem de plásticos, mas provavelmente foi dentro da indústria durante os primeiros estágios do desenvolvimento de fabricação de termoplásticos sintéticos. Sabia-se que peças rejeitadas provenientes de operações de fabricação eram materiais de valor, e certas porcentagens destes materiais poderiam ser moídas, misturadas com material virgem e moldadas em peças satisfatórias. Este processo podia ser repetido um número de vezes, dado que a porcentagem de material moído várias vezes permanecia baixa. Com o crescimento da indústria plástica, maiores quantidades de sobras plásticas surgiram de novos processos de fabricação e de outras fontes dentro da indústria.

Até a Segunda Guerra Mundial, grande parte do refugo plástico gerado era reciclado dentro da indústria. Naquele tempo, a indústria de plásticos ainda era pequena e estava apenas emergindo como uma peça significativa da América Industrial. Como o refugo plástico gerado pela indústria era limpo e não-contaminado com outros plásticos, o reprocessamento dentro da indústria continuou a crescer, o que fez surgir os reprocessadores independentes e os revendedores de refugo. Quando fabricantes primários não queriam aumentar a porcentagem de refugo em seus produtos, o material era vendido diretamente para outros processadores independentes ou indiretamente para terceiros. Normalmente, os usos pretendidos para o refugo não conflitavam com os mercados do gerador do refugo original. Às vezes, porém, os usuários eram competidores e isto levou ao aterramento de refugo ao invés de vendê-lo. Além disso, nos anos 60, o preço do plástico virgem diminuiu e, conseqüentemente, as margens de lucro dos reprocessadores e o crescimento da reciclagem industrial diminuíram. Maiores quantidades de lixo plástico foram aterradas e incineradas.

A primeira tentativa intensa dirigida à reciclagem de plásticos pela indústria, além do consumo interno de refugo, veio durante o final dos anos 60 e nos anos 70 devido ao grande aumento na produção de plásticos, pois desta maneira, grande quantidade de lixo plástico era gerado. Durante os anos 70, o preço dos plásticos começou a crescer devido à uma crise no setor do petróleo, o que levou a uma falta de fornecimento deste produto. Esta combinação de fatores resultou numa tentativa aumentada de reciclar e obter material para produtos plásticos à custos razoáveis. Muitas das pesquisas, desenvolvimentos e inovações tecnológicas do período formaram a base da atual indústria de reciclagem de plásticos.

Os programas de reciclagem pós-consumo ocorreram no início da década de 70. Nos anos 80, várias companhias que estavam envolvidas no lixo/refugo de plásticos industrial foram se envolvendo também na reciclagem de plásticos pós-consumo. O início dos anos 80 passou como um período de pouco desenvolvimento na reciclagem de plásticos. Com o decorrer dos anos 80, a reciclagem de plástico ganhou interesse. O ímpeto neste tempo veio dos

ambientalistas, profissionais na área de resíduos e órgãos governamentais. O crescimento da reciclagem de plásticos que ocorreu da metade dos anos 80 em diante, foi em grande parte devido ao trabalho nas décadas precedentes.. A reciclagem de hoje é, portanto, a continuação de muito da reciclagem que se iniciou nos anos 70, junto com a melhor tecnologia hoje disponível.

No Brasil, a reciclagem de plásticos vem crescendo em média 15% ao ano desde 1990. Em 1995, foi registrada a marca de 270 mil toneladas de granulados. O setor de reciclagem de polímeros tem despertado um forte interesse que está impulsionando o aparecimento de diversas ações efetivas no setor. Tais ações, com objetivos comerciais, técnico-científicos e ecológicos, têm ocorrido através de instituições, empresas, meios de comunicação e movimentos organizados da nossa sociedade: nas instituições acadêmicas; nos fabricantes de equipamentos para reciclagem de polímeros; nas empresas comerciais que atuam nos mais variados segmentos industriais que envolvem polímeros e que, por diferentes razões, passam a se interessar pela reciclagem; nas prefeituras de algumas cidades brasileiras; nas várias associações diretamente relacionadas com a área de reciclagem, de uma forma mais abrangente ou representando segmentos específicos das aplicações dos polímeros.

2.1.3- Reciclagem de termoplásticos de engenharia [2-5, 9, 13-15]

O termo "termoplásticos de engenharia" é definido como aqueles produtos comerciais com propriedades físicas superiores, que substituem materiais de engenharia tradicionais, tais como metais e madeira, em várias aplicações onde existem necessidades estruturais e térmicas. Entre estes plásticos de alta performance estão incluídos: poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(tereftalato de etileno) (PET), policarbonato (PC), poliacetais, poliamidas (nylons), terpolímeros acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) graus de engenharia, entre outros. A reciclagem de poliamidas é uma prática bastante comum no mercado europeu.

No ano de 1993, por exemplo, mais de 150.000 toneladas de poliamidas foram recicladas [13].

A reciclagem dos termoplásticos de engenharia geralmente é feita de duas maneiras [9]:

- reciclagem primária: reutilização de canais e galhos de moldagem, etc.
- reciclagem secundária: conversão numa aplicação diferente e normalmente de menor performance.

Quando a reciclagem é feita com diferentes tipos de materiais, o maior problema enfrentado é a baixa compatibilidade natural entre os diferentes termoplásticos, o que gera produtos com baixa resistência ao impacto, baixo módulo de flexão e baixa resistência à fluência. A maioria dos polímeros de engenharia semicristalinos não são miscíveis com outros polímeros e tendem a formar domínios grandes e fracos, sem interações adequadas e gerando sistemas incompatíveis. O custo da separação dos componentes individuais diminui a chance de reciclagem destes produtos. Para viabilizar a reciclagem destes materiais misturados são realizados vários estudos sobre a adição de um agente compatibilizante que tende a fortalecer ligações físicas e eventualmente ligações químicas entre as misturas poliméricas.

Em poliamidas, poliésteres e outros polímeros de condensação, calor, cisalhamento e água tendem a favorecer a hidrólise, que levará à perda de suas principais propriedades mecânicas. Degradação por cisalhamento também leva a uma diminuição do peso molecular. Segundo Meyer e outros autores [2], o exame do perfil de propriedades de poliamidas regeneradas mostra um desempenho combinando baixos valores de módulo de flexão e de resistência ao impacto. Estes pesquisadores obtiveram um aumento da resistência ao impacto sem afetar a rigidez do material pelo uso de uma borracha reativa encapsulada que dá excelentes propriedades de impacto com uma perda limitada no módulo. Uma segunda tentativa para este problema foi aumentar as propriedades mecânicas usando-se fibras de vidro. Isto tende a favorecer um aumento no módulo, mas as misturas permaneceram muito frágeis.

Robert E. Hieber [3] verificou as propriedades da PA 46 reforçada com 30% de fibra de vidro e documentou os efeitos que o processamento repetido tem sobre as propriedades mecânicas deste material. A resistência ao impacto diminuiu linearmente através de processamentos sucessivos, com uma perda média de 10,7% entre os ciclos de reprocessamento, exceto no quinto ciclo que teve um decréscimo de apenas 3,4%. As propriedades de tração também diminuíram de forma linear com uma queda média de 7,2% entre cada geração. A alongação final do material e a viscosidade diminuíram para cada geração de reciclagem sucessiva. Já no caso da PA 6, Schiebisch e Ehrenstein [5] observaram uma diminuição progressiva nos valores de resistência ao impacto e alongação na ruptura enquanto outras propriedades permaneceram praticamente inalteradas, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1- Propriedades da PA 6 processada repetidamente, temperatura de processamento = 280°C, média e desvio-padrão de cinco testes.[5]

Teste	Material virgem	Sequência de reciclagem				
		1	2	3	4	5
Resistência ao impacto Izod (KJ/m ²)						
Temperatura ambiente-	nb	nb	7×nb	2×nb	82 ± 52	1×nb
T = -30°C	nb	202 ± 81	75 ± 36	59 ± 14	60 ± 21	64 ± 26
Resistência à tração no escoamento (N/mm ²)	80,0 ± 0,3	77,9 ± 0,1	81,3 ± 0,2	82,4 ± 0,2	82,0 ± 0,4	80,1 ± 0,3
Deformação no escoamento (%)	4,4 ± 0,1	4,2 ± 0,1	4,1 ± 0,1	4,1 ± 0,1	4,1 ± 0,1	4,3 ± 0,1
Elongação na ruptura (%)	63 ± 20	33 ± 28	36 ± 0,8	21 ± 10	20 ± 4	23 ± 5
Módulo de tração (N/mm ²)	2.850 ± 20	2.830 ± 30	3.010 ± 20	3.060 ± 80	2.970 ± 20	2860 ± 20
Índice de fluidez (cm ³ /10min)	34	32	34	29	33	33

nb = sem ruptura

Eriksson e outros autores [4] estudaram as propriedades térmicas e físico-mecânicas da PA 66 reforçada com 30% de fibra de vidro. Os autores observaram uma diminuição de 10% na resistência à tração, porém houve um aumento de 15% na elongação final. A resistência ao impacto foi menor no material reciclado. A estabilidade térmica e a estabilidade termooxidativa do material também diminuíram.

Grützner e outros autores [14] estudaram o processamento repetido e o envelhecimento térmico das poliamidas PA 6 e PA 66, ambas contendo modificador de impacto e reforçadas com 30% de fibra de vidro. Eles atribuíram as perdas de resistência mecânica e de rigidez, após o processamento repetido, à diminuição do tamanho das fibras. Análises de microscopia eletrônica de varredura da PA 66, após envelhecimento térmico e reprocessamento, mostraram mudanças na morfologia da matriz. Este material apresentou uma morfologia heterogênea quando comparado ao material virgem. A ligação matriz-fibra continuou intacta.

Termoplásticos de engenharia reciclados podem ter a função de agente nucleante. A cristalização de termoplásticos semicristalinos é responsável pela característica do material durante o processamento térmico: diferenças podem ser detectadas na temperatura de início da cristalização e durante o decorrer desta cinética de cristalização. Kaisersberger e colaboradores [15] estudaram a adição de termoplásticos regranulados em material virgem. As análises de DSC mostraram que para a PA 66 com fibra de vidro, quando se adiciona uma quantidade deste mesmo material, porém regranulado, o início da cristalização é deslocado para uma maior temperatura e a taxa de cristalização é drasticamente aumentada. Já para a PA 6 com fibra de vidro, foi detectado um aumento na temperatura de cristalização com a adição de regranulado, porém, nenhuma mudança na taxa de cristalização foi detectada por DSC. O efeito esperado da nucleação é aumentar os sítios disponíveis para ocorrer cristalização e controlar o crescimento de esferulitos, melhorando assim as propriedades físico-mecânicas do polímero. Adicionalmente, um processamento mais rápido e um aumento na produtividade são resultados de nucleação apropriada.

2.2- Degradação de polímeros

O termo degradação pode ser definido como qualquer reação química destrutiva dos polímeros, que pode ser causada por agentes físicos e/ou agentes químicos. A degradação causa uma modificação irreversível nas propriedades dos materiais poliméricos, sendo evidenciada pela deterioração progressiva destas propriedades, incluindo o aspecto visual dos polímeros [16]. Quando o polímero passa por várias etapas de reprocessamento, o processo de degradação tende a se acelerar cada vez mais, através do aumento da concentração de macrorradicais livres, e outros grupamentos químicos, que aceleram as reações de decomposição das cadeias dos hidrocarbonetos, levando à perda das propriedades mecânicas [17]. Há dois tipos gerais de processos de degradação polimérica: degradação randômica e depolimerização de cadeia [18]:

- degradação randômica: a ruptura ou cisão de cadeia ocorre em pontos aleatórios ao longo da cadeia, gerando fragmentos que normalmente são grandes quando comparados à unidade monomérica.
- depolimerização da cadeia: envolve a liberação sucessiva de unidades monoméricas a partir de um final de cadeia numa reação de despropagação ou depolimerização, que é essencialmente o inverso da polimerização.

Estes dois mecanismos de degradação podem ocorrer separadamente ou em combinação, podem ser iniciados termicamente, por luz ultravioleta, oxigênio, ozônio ou outros agentes externos, e ainda podem ocorrer de modo aleatório ou, preferencialmente, nos finais das cadeias ou em outros pontos de ligações mais fracas.

2.2.1- Degradação oxidativa [19]

A oxidação pode manifestar-se em qualquer estágio do ciclo de vida do polímero, ou seja, durante a fabricação e armazenagem do material, ou durante o

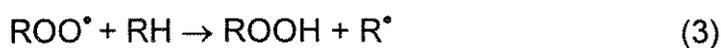
seu processamento e uso final. Diferenças na estabilidade à oxidação podem resultar da variedade de estruturas químicas dos polímeros, e, para um dado polímero, resultam de diferenças tais como na cristalinidade, na morfologia e na natureza e quantidade de resíduos catalíticos. As manifestações típicas de oxidação são resumidas em termos de fenômenos de envelhecimento. Estes são dependentes do polímero, processamento e fabricação, e também de seu uso final. Uma característica da oxidação é a descoloração do polímero. Frequentemente ocorre um amarelecimento, típico para polímeros estirênicos, poliamidas e policarbonatos. Mais importante do que a mudança de cor, é a perda das propriedades mecânicas, tais como resistência ao impacto, resistência à flexão e resistência à tração.

Os processos oxidativos de degradação ocorrem tipicamente através de reações em cadeia, via radicais livres. Nestes processos, que deterioram gradativamente as propriedades dos polímeros, acontecem cisões e ramificações de cadeias poliméricas e reações de formação de ligações cruzadas entre cadeias poliméricas. O processo geral de oxidação se dá de acordo com o seguinte esquema:

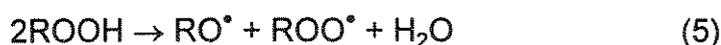
1- Iniciação:



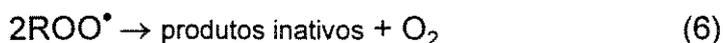
2- Propagação:



3- Ramificação de Cadeia:



4- Terminação:



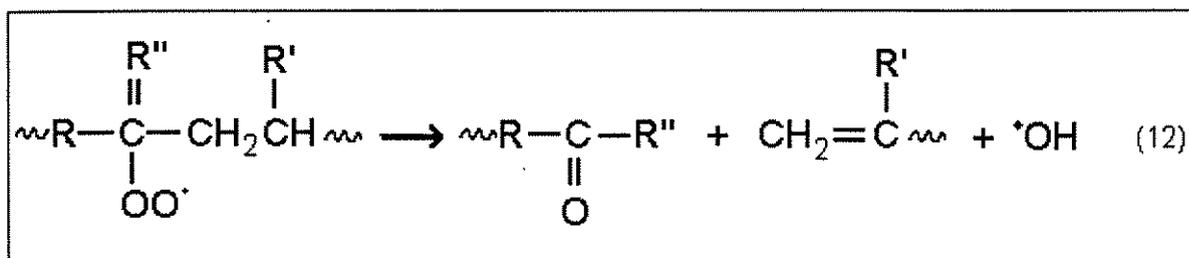
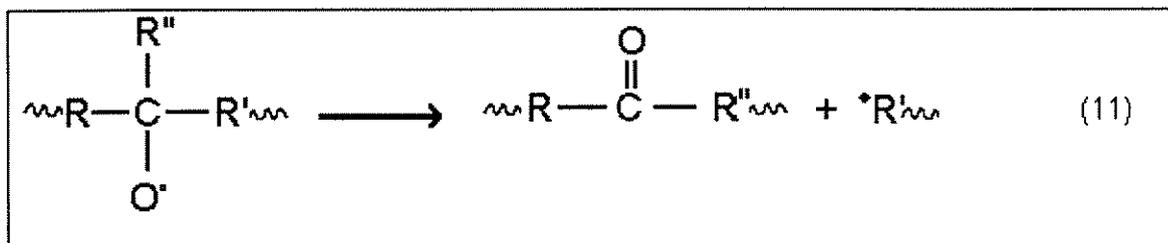
A oxidação consiste de uma reação de iniciação que gera radicais livres (R^{\bullet}), reações de propagação que geram produtos de reação (ROOH) e várias reações de terminação que levam à destruição dos radicais. Os detalhes dos mecanismos da reação de iniciação (1) ainda não são bem entendidos. Normalmente assume-se que o radical R^{\bullet} no início da oxidação é formado através da ação do calor, luz ou tensão mecânica, ou ainda por reações com radicais originários de fontes externas. Considerando as duas reações básicas de propagação, os dois radicais R^{\bullet} e ROO^{\bullet} (alquil e peróxi) são intermediários fundamentais de alta energia.

As reações de ramificação de cadeias (4) e (5), são reações de decaimento de hidroperóxidos. Tais reações são caracterizadas por altas energias de ativação, e conseqüentemente, elas se tornam significativas apenas à elevadas temperaturas, isto é, acima de 120°C . Os radicais RO^{\bullet} e $^{\bullet}\text{OH}$, formados por estas reações, são capazes de reagir com RH tal como ocorre com os radicais peróxi, e então podem ser iniciadas novas reações em cadeia:



Na termooxidação, as reações (1) e (2) são catalisadas por ação da temperatura, resíduos metálicos e outros contaminantes, e por atrito mecânico durante o processamento, sendo em geral, muito lentas na ausência destes agentes.

A clivagem da cadeia polimérica pode ocorrer de acordo com as seguintes reações:



2.2.2- Degradação mecanoquímica [20, 21]

Existe uma necessidade de se avaliar a extensão e a origem da degradação durante o processamento como resultado da deterioração das propriedades físicas do produto acabado, e então, se estes materiais são recicláveis após um primeiro processamento. Os polímeros termoplásticos, quando processados à temperaturas elevadas, estão sujeitos à altas tensões de cisalhamento. Isto leva a uma cisão randômica das cadeias poliméricas e a formação de radicais macroalquil, os quais formam alquilperóxidos e hidroperóxidos, mesmo à pequenas quantidades de oxigênio presente no processamento. A peroxidação causa um decréscimo muito rápido no peso molecular de muitos polímeros sob condições normais de processamento e uma proporção de peróxidos persiste no produto acabado, afetando a sua estabilidade ambiental. Polímeros reforçados contêm dois ingredientes adicionais: fibras de vidro e agentes de acoplagem. A presença de fibras de vidro em compósitos termoplásticos provavelmente modifica o campo de tensões das macromoléculas,

ocorrendo então, cisão de cadeia induzida mecanicamente. Sabe-se que a distribuição de tensão em uma macromolécula não é uniforme e a concentração de tensão causa cisão de cadeia diretamente, ou a cisão de cadeia termicamente ativada pode ser acelerada. Ambas, degradação térmica e mecânica, ocorrem durante o processamento de polímeros. À baixas temperaturas de processamento, a degradação mecânica pode ser significativa, mas há dificuldades na distinção entre as degradações térmica e induzida por tensão. Porém, há alguns polímeros onde o processo de degradação dominante é, ou induzido por tensão, como por exemplo, o poliisobutileno, ou ativado termicamente, como o poliestireno. Cisão randômica de cadeia ocorre durante a degradação térmica enquanto cisão seletiva de cadeia ocorre durante a degradação induzida por tensão, na qual as cadeias moleculares se rompem principalmente em posições próximas à metade de seus comprimentos, onde a tensão é máxima. A degradação induzida por tensão procede até que um peso molecular cinético limitante seja alcançado.

Dependendo dos tipos de polímero e de agente de acoplagem, um número de reações químicas ativadas térmica ou mecanicamente podem ocorrer, afetando a taxa de degradação e causando ligações cruzadas e ramificação de cadeia.

2.3-Compósitos de matrizes poliméricas reforçadas com fibras de vidro

2.3.1-Introdução [22, 23]

A partir da década de 60, houve um aumento na procura de materiais mais rígidos e mais fortes, porém mais leves. Isto ocorreu devido aos avanços nos campos aeroespacial, aeronáutico, energia, construção civil, etc., o que fez ressurgir um velho conceito de combinação de diferentes materiais para formar um material compósito que satisfizesse os requerimentos dos usuários. Tais sistemas resultavam, então, em materiais com características que não eram

obtidas pelos seus constituintes individuais. A Figura 1 mostra como as propriedades dos materiais compósitos podem ser superiores a dos materiais convencionais.

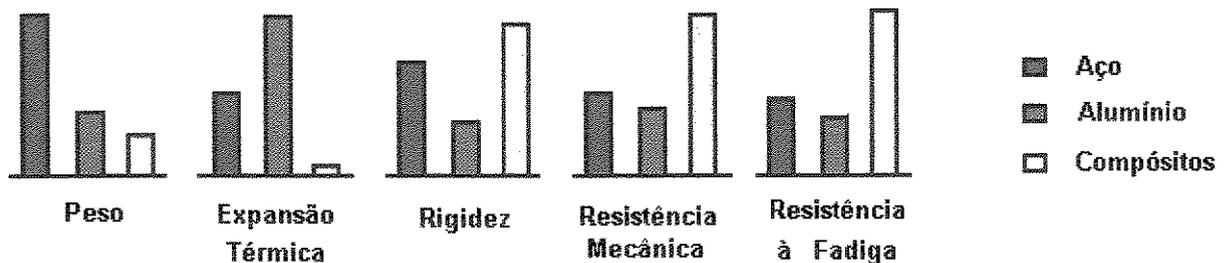


Figura 1- Comparação entre materiais monolíticos convencionais e materiais compósitos.[22]

Há muitas definições do que seja um material compósito. Uma definição mais específica pode ser a seguinte: “Um material compósito é constituído de um sistema de materiais formados pela mistura ou combinação de dois ou mais macroconstituintes diferindo em forma e/ou composição química e que sejam essencialmente insolúveis entre si” [23]. A origem da conjugação de materiais, em sua maior parte, teve como aplicação aspectos estruturais. Neste contexto, a resistência mecânica tornou-se um dos principais requisitos para a utilização de materiais conjugados ou compósitos. Para aplicações estruturais, as propriedades mecânicas que mais se destacam são: resistência ao escoamento e resistência na ruptura sob tração, flexão, compressão e cisalhamento; rigidez ou módulo de elasticidade em flexão; e, ductilidade sob impacto.

Compósitos reforçados com fibras são mais utilizados do que outros tipos de compósitos, pois a maioria dos materiais são mais fortes e mais rígidos na forma fibrosa, resultando em reforço principalmente na direção de orientação das fibras, se houver orientação preferencial. Resinas reforçadas com fibras de vidro são usadas desde a década de 20.

O uso de fibras como materiais de alta performance em engenharia é baseado em três características importantes:

(i) Pequeno diâmetro em relação ao seu tamanho de grão ou outra unidade microestrutural. Isto permite que uma maior fração de resistência teórica seja alcançada; isto é um resultado direto do efeito de tamanho: quanto menor o tamanho, menor a probabilidade de se ter imperfeições no material. Portanto, a resistência da fibra diminui quando o seu diâmetro aumenta.

(ii) Uma maior razão de aspecto (comprimento / diâmetro), l/d que permite que uma fração muito grande de carga aplicada seja transferida, via matriz, para a fibra.

(iii) Um alto grau de flexibilidade (característica de material com alto módulo e pequeno diâmetro), o que permite o emprego de várias técnicas para a fabricação de compósitos.

2.3.2- Fibras de vidro [22]

Fibra de vidro é um nome genérico tal como fibra de carbono ou aço. Existe uma variedade de fibras de vidro com diferentes composições químicas. Dependendo da presença e da concentração dos componentes da fibra de vidro, pode-se fabricar fibras com maior ou menor resistência mecânica. Estas fibras são constituídas basicamente por sílica (aproximadamente 50-60% em SiO_2) e contêm muitos outros óxidos tais como óxidos de cálcio, boro, sódio, alumínio e ferro. Entretanto, a quantidade de sílica e a presença de outros constituintes determinam diferentes valores para a sua resistência química, e, principalmente, mecânica. A Tabela 2 resume as propriedades mecânicas típicas para as fibras de vidro tipo E, normalmente utilizadas para reforçar matrizes poliméricas.. A fibra de vidro tipo E é um bom isolante elétrico, além de ter boa resistência mecânica e um módulo de Young razoável. A fibra de vidro tipo C tem uma melhor resistência à corrosão química e a fibra tipo S tem uma maior quantidade de sílica, suporta maiores temperaturas e tem elevada resistência à tração.

Tabela 2- Propriedades típicas das fibras de vidro tipo E.[21]

Densidade (g cm ⁻³)	Resistência à tração (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Coefficiente de Expansão Térmica (K ⁻¹)
2,55	1750	70	4,7×10 ⁻⁶

2.3.3-Matrizes poliméricas [22, 23]

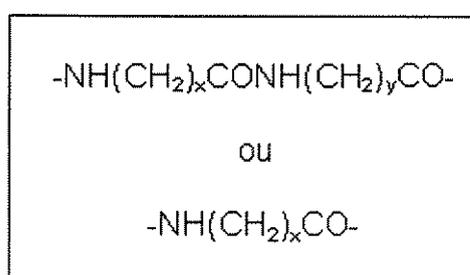
A principal função da matriz polimérica é dispersar ou aglomerar a fase reforçante, e, quando submetida a uma tensão mecânica deve deformar o necessário a fim de distribuir e transferir as tensões para o componente de reforço. As matrizes poliméricas podem ser termofixas, termoplásticas e elastoméricas. A fabricação de compósitos com resinas termoplásticas é mais fácil, pois durante o processo de incorporação não é necessário um processo de cura. Para endurecer, basta passar do estado fundido ou amolecido para o estado sólido através do resfriamento. Além disso, as matrizes termoplásticas podem ser recicladas. Suas desvantagens incluem elevadas expansão e contração, isto é, baixa estabilidade dimensional.

Absorção de umidade do ambiente causa expansão (inchamento) do polímero e redução na sua temperatura de transição vítrea (T_g). Na presença de fibras ligadas à matriz, estes efeitos higrotérmicos podem gerar tensões internas severas no compósito. O coeficiente de expansão térmica afeta diretamente a estruturação dos compósitos; uma discrepância muito acentuada entre os coeficientes dos seus componentes dificulta o fenômeno de adesão entre eles, pois a dilatação ou a contração diferencial favorece a separação das fases na região interfacial. Quanto mais fraca for a interação atômica ou molecular na estrutura do material, maior será o seu coeficiente de expansão térmica.

Os principais termoplásticos usados como matrizes poliméricas em compósitos com fibra de vidro são: poliamidas, policarbonato, poliacetal, polissulfonas, poli(sulfeto de fenileno), poli(óxido de fenileno), poli(éter éter cetona), etc.

2.3.3.1-Poliamidas [18, 24-28]

Poliamidas (nylons) são polímeros pertencentes à família dos termoplásticos de engenharia. Estes materiais mantêm boas propriedades mecânicas à temperaturas de até 150°C, embora um limite mais conservativo seja à 125°C [18]. As poliamidas PA 6,6 e PA 6 e os seus tipos reforçados com fibras de vidro, e em menor escala as demais poliamidas, são consideradas os principais termoplásticos de engenharia. Quando reforçadas com fibras de vidro, têm as vantagens de serem mais fortes e mais rígidas, terem maior temperatura de trabalho e maior estabilidade dimensional; porém, apresentam algumas limitações. Um dos fenômenos mais frequentes que ocorre na sua moldagem por injeção é a deformação ou empenamento da peça, devido ao fato das fibras de vidro se orientarem no sentido do fluxo do material, determinando uma contração superior no sentido perpendicular a este. A unidade estrutural geral da poliamida é representada por:



Todos os nylons em seu estado de equilíbrio contêm uma pequena quantidade de água devido à natureza higroscópica das ligações de hidrogênio que se formam entre as moléculas poliméricas e a água. As poliamidas alifáticas de interesse comercial são termoplásticos semicristalinos contendo grupos amida (-CONH-) polares, regularmente espaçados na cadeia polimérica, de forma que os polímeros cristalizam com alta atração intermolecular. As cadeias são fortemente sustentadas por forças atrativas (ligações de H) entre átomos de hidrogênio da amina e átomos de oxigênio das moléculas vizinhas. Estas ligações influenciam nas propriedades dos nylons e diferenças adicionais são causadas

pela frequência com que os grupos amida ocorrem ao longo das cadeias poliméricas.

A processabilidade dos nylons requer alguns cuidados especiais devido aos seguintes fatores [25]:

- (i) natureza higroscópica da resina.
- (ii) altos pontos de fusão cristalina e baixa viscosidade nas temperaturas de processamento.
- (iii) tendência a oxidar a temperaturas elevadas de processamento.
- (iv) alto grau de cristalinidade e, conseqüentemente, extensiva contração no processamento.

Como os nylons são higroscópicos e hidroliticamente instáveis, deve-se tomar cuidado para garantir que o material esteja seco antes do processamento. O procedimento mais eficiente é a secagem à vácuo, à temperatura de 80°C. Se a secagem à vácuo não for possível, o uso de secadores com recirculação à 80°C com ar desumidificado é a próxima melhor prática [28]. Exposição prolongada nesta condição de secagem pode resultar na descoloração e possível deterioração das propriedades do polímero. Quando processado apropriadamente, os nylons têm excelente estabilidade térmica e os refugos podem ser continuamente reutilizados. A Tabela 3 fornece os teores máximos de umidade recomendados para o processamento de algumas poliamidas.

Tabela 3- Teor máximo de umidade (%) recomendado para o processamento de nylons. [27]

Material	Moldagem por injeção	Extrusão	
		Tubo	Filme
nylon 6	0,30	0,15	0,10
nylon 6,6	0,30	0,15	0,10
nylon 11	0,10	0,10	0,10
nylon 12	0,10	0,10	0,10

A umidade pode estar presente na superfície ou dentro do pellet, dependendo da intensidade que este material ficou exposto. As curvas da Figura 2 mostram as taxas de secagem para o nylon 6 (homopolímero) nas duas diferentes condições.

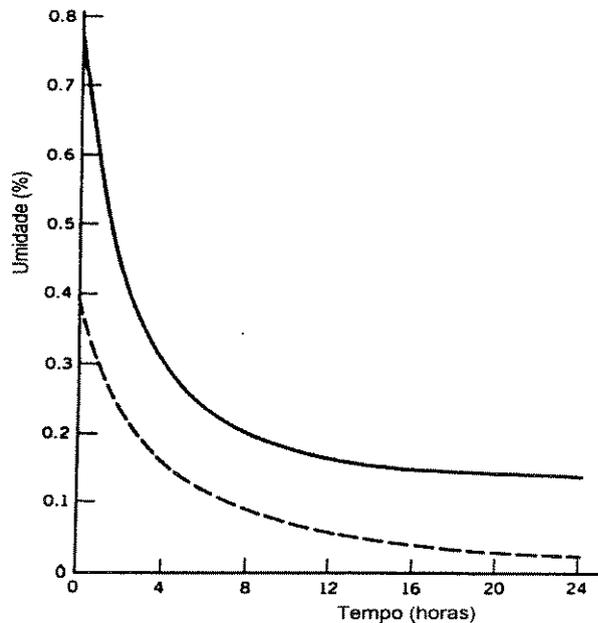
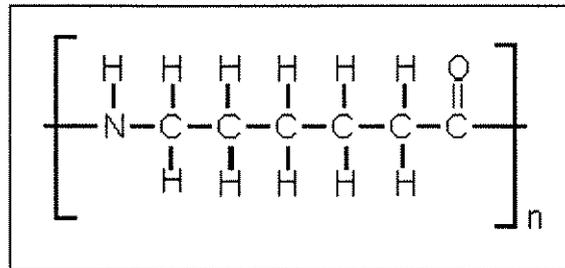


Figura 2- Secagem do nylon 6 à 80°C com ar desumidificado: —, umidade dentro do pellet (longo tempo de exposição); ---, umidade superficial (pouco tempo de exposição). [27]

A maioria das fibras e plásticos de nylon não é afetada pela temperatura ambiente ou água quente, mas à maiores temperaturas e especialmente se o nylon está no estado fundido, hidrólise e degradação ocorrem. A taxa de degradação térmica da poliamida depende da temperatura, da estrutura polimérica e se o aquecimento é realizado na presença ou ausência de oxigênio. A degradação de muitas poliamidas na ausência de ar provavelmente está associada com a quebra homolítica da ligação C-N, provocando a formação de uma dupla ligação e um grupo nitrila. O aquecimento de poliamidas na presença de oxigênio resulta em reticulação e cisão de cadeia. O mecanismo degradativo de cadeia, catalisado por peróxido, é controlado por pequenas quantidades de

antioxidantes que reduzem a degradação térmica em fibras de poliamidas. Sais de cobre e antioxidantes orgânicos são usados para este fim.

O nylon 6 é um homopolímero feito a partir da polimerização da ϵ -amino caprolactama. Sua estrutura química é:



Este material exibe tenacidade à temperaturas baixas, boa resistência a impactos repetidos, resistências à abrasão e ao desgaste, resistência ao ataque por muitos solventes orgânicos, óleo e gasolina. O nylon 6 apresenta aproximadamente 2,8% em peso de água como umidade de equilíbrio, quando condicionado à uma umidade relativa de 50%. Quando reforçado com fibra de vidro, apresenta maior resistência à tração, maior rigidez, melhores resistências à fluência e ao impacto.

2.3.4-Interfaces [22, 23, 29]

A interface é a região onde ocorre o contato íntimo entre o reforço e a matriz polimérica. A região interfacial é a principal responsável pela transferência de sollicitação mecânica da matriz para o reforço. A adesão inadequada entre as fases envolvidas na interface poderá provocar o início de falhas, comprometendo o desempenho do compósito. Sob tal situação, é usual discutir o contato íntimo entre a fibra e a matriz em termos do conceito de molhabilidade. Particularmente no caso de compósitos de matrizes poliméricas, um contato íntimo a nível molecular entre a fibra e a matriz produz forças intermoleculares, podendo ou não

provocar ligações químicas entre os componentes. Este contato íntimo requer que a matriz, em forma de líquido, molhe a fibra. Molhabilidade é o termo usado para descrever a extensão com que um líquido se espalha sobre uma superfície sólida [22].

Normalmente, molhabilidade significa que o ângulo de contato entre um líquido e um sólido é zero ou tão próximo de zero que o líquido se espalha sobre o sólido facilmente, e não molhabilidade significa que o ângulo é maior que 90°, de modo que o líquido tende a se aglomerar formando uma esfera sobre a superfície e desliza sobre ela facilmente. Um ângulo de contato está ilustrado na Figura 3, e a relação básica para tal parâmetro é a equação de Young [29]:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (13)$$

onde γ representa a energia superficial específica, e os subscritos S, L, e V denotam sólido, líquido e vapor, respectivamente.

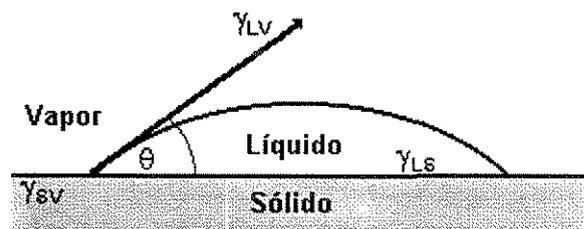


Figura 3- Gota líquida sobre uma superfície sólida, formando um ângulo de contato entre o sólido e o líquido.[29]

Qualitativamente, γ_{SL} e γ_{SV} devem ser tão pequenos quanto possível para que ocorra espalhamento.

O ângulo de contato depende da natureza das superfícies, se tem ou não gases absorvidos ou filmes de óxidos presentes, etc. A rugosidade da superfície diminui o ângulo de contato, enquanto gases absorvidos aumentam o seu valor. Impurezas deliberadas nas fases líquida ou sólida, ou uma reação química entre as fases, podem afetar a molhabilidade. A molhabilidade da fibra pela matriz e o

tipo de ligação entre os dois componentes são as condições primárias para o bom desempenho do compósito. Adicionalmente, deve-se determinar as características da interface e como elas são afetadas pela temperatura, difusão, tensão residual, etc. As interfaces são regiões bidimensionais, porém, podem se tornar uma zona interfacial com interfaces múltiplas resultantes da formação de diferentes compostos intermetálicos, interdifusão, etc. Em tal caso, além do parâmetro composicional, é necessário outros parâmetros para caracterizar esta zona interfacial, como por exemplo, geometria e dimensões, microestrutura e morfologia, características mecânica, física, química e térmica das diferentes fases presentes na zona interfacial [22].

Um dos fatores que favorece a interação interfacial é o fenômeno de contração que a matriz polimérica sofre durante a sua cura (termofixos) ou a sua solidificação. A contração proporciona um estado de pressão quase isostática sobre o reforço. Este estado favorece a aproximação de as ambas superfícies e aumenta a interação intermolecular ou interatômica. Se não houver formação de ligações intermoleculares fortes ou ligações interatômicas, o ancoramento é o único processo de interação. Para que ocorra uma melhor distribuição de tensão sobre a superfície do reforço, durante o fenômeno de contração, é necessário que ocorra um molhamento perfeito do reforço pela resina.

2.3.5- Interfases [30-33]

Uma questão crítica no processamento de compósitos termoplásticos semicristalinos é a microestrutura ou a morfologia da matriz polimérica. A nível molecular, estes polímeros geralmente consistem de esferulitos não orientados dentro dos quais, cristalitos, conhecidos como lamelas crescem radialmente a partir de seu núcleo e são separados por camadas amorfas [30]. Características morfológicas tais como grau de cristalinidade, tamanho do esferulito, espessura da lamela e orientação do cristalito têm profundo efeito nas propriedades finais da matriz polimérica [31]. Estas características são, por sua vez, afetadas por

variações nas condições de processamento. Em compósitos esta situação é ainda mais complicada pelo efeito das fibras reforçantes sobre a morfologia da matriz. A incorporação de fibras de alto módulo em termoplásticos semicristalinos leva a uma melhora significativa nas propriedades tais como rigidez, resistência à tração e temperatura de distorção térmica. Esta melhora pode resultar de mudanças na morfologia e na cristalinidade da matriz polimérica na região interfacial. As superfícies dos reforços de fibra em polímeros semicristalinos podem afetar a morfologia cristalina pelo fornecimento de sítios de nucleação para crescimento esferulítico [30]. Em particular, quando nucleação heterogênea ocorre com densidade suficientemente alta ao longo da superfície da fibra, o crescimento resultante de cristal é restrito à direção lateral, tal que uma camada se desenvolve ao redor da fibra, fenômeno este chamado de transcristalização [31]. Esta nucleação de uma região transcristalizada ao redor da fibra reforçante é considerada fundamental para a melhoria das propriedades mecânicas em compósitos com matrizes termoplásticas semicristalinas. Os fatores que podem influenciar a transcristalização são gradientes de temperatura ao longo da fibra, energia superficial do substrato, composição química da superfície da fibra, evolução de produtos voláteis a partir do nucleante, e morfologia cristalina da superfície de nucleação. Material, topologia e revestimento superficial da fibra, e o tipo e história térmica da matriz, também podem afetar a transcristalização [32]. Para o polipropileno (PP) [31], foi visto que a fibra sem agente de acoplamento nucleia uma alta densidade de transcristalização. Embora a fibra com agente de acoplamento nucleie o PP, há bem menos sítios de nucleação. Isto pode ser devido ao revestimento ter se misturado com o PP perto da superfície e mudado a característica de nucleação, ou devido ao revestimento não ter sido dissolvido na matriz e então proteger a superfície da fibra, reduzindo o nível de interação entre a fibra e o PP fundido.

A dissolução do revestimento da fibra é dependente das condições de processamento do compósito. Para fibras de vidro numa matriz epóxi é provavelmente mais sensível do que para as condições de processamento com termoplásticos fundidos viscosos [31]. Trabalho realizado com matriz de

polipropileno por Thomason e colaboradores [32] mostrou que a transcristalização está relacionada com a nucleação induzida por tensão. Estas tensões são, por sua vez, induzidas durante o resfriamento por diferenças no coeficiente de expansão térmica entre a fibra e a matriz no estado amolecido. Este trabalho mostrou ainda que a transcristalização é dependente de:

- 1- coeficiente de expansão térmica axial da fibra
- 2- taxa de resfriamento da amostra
- 3- comprimento da fibra e posição ao longo da fibra
- 4- peso molecular do polímero.

Estudos feitos por M. L. Shiao e colaboradores [30] mostraram que não foi encontrado qualquer traço de transcristalinidade na interface fibra-matriz de compósitos de nylon 6,6 reforçados com fibra de vidro moldados por injeção. Os efeitos da transcristalinidade sobre as propriedades mecânicas deste compósito são, portanto, desprezíveis, mas, quando filmes deste material foram cristalizados a partir do fundido, esferulitos cresceram ao longo das fibras de vidro, porém, a existência de tais regiões mostrou-se irregular.

Em estudos realizados por Bessel e Shortall [33], observou-se que a habilidade das fibras de vidro nuclearem crescimento numa matriz de nylon 6 é menor do que as de fibra de carbono, e a estrutura ao redor das fibras de vidro não foi aparente ao longo do mesmo filamento. A cristalização observada ao redor das fibras de carbono é mais pronunciada, e crescimento ao redor destas é consideravelmente mais pronunciado do que ao redor das fibras de vidro. A razão básica para as diferentes estruturas ao redor das várias fibras é devido às variações do poder de nucleação das diferentes superfícies das fibras. Análises microscópicas mostraram que há uma pequena correlação entre as posições da fibra e os núcleos dos esferulitos no sistema nylon-fibra de vidro, enquanto as fibras de carbono atuam como sítios nucleantes, com cada fibra estando ao centro de uma estrutura. Foi proposto que a nucleação é devido principalmente ao emparelhamento físico dos cristalitos da fibra gráfica. A cristalização do nylon com fibra de vidro não foi uniforme e foi influenciada pela presença de agente de acoplamento na superfície da fibra. A irregularidade da região transcristalina para o

nylon com fibra de vidro pode ser devido à dispersão não uniforme do agente de acoplagem e pela sua dissolução local que pode aumentar a nucleação do polímero.

2.3.6- Distribuição de comprimentos e comprimento médio das fibras [4, 6, 7, 30, 34-37]

As propriedades mecânicas de um compósito com fibras curtas são fortemente influenciadas pelos comprimentos destas fibras. Processos de fabricação e moldagem degradam o comprimento original da fibra colocada no material virgem e como resultado, peças reforçadas com fibras descontínuas contêm uma distribuição de comprimentos de fibra [34]. Os comprimentos finais das fibras são determinados pela extensão da quebra, pelo dano durante a moldagem do compósito e pelo seu comprimento inicial. A tensão de cisalhamento ao longo da interface matriz-fibra é máxima nos finais das fibras. Esta tensão de cisalhamento cai para zero numa distância ao longo da fibra quando as deformações na matriz e na fibra tornam-se iguais [7].

Comprimento crítico da fibra é um comprimento tal que uma força suficiente possa ser transferida através da interface fibra-matriz para fraturar a fibra [7]. Para um dado diâmetro de fibra, se a fibra é menor do que o comprimento crítico, não há área superficial suficiente para a tensão de cisalhamento transmitir a carga requerida e a fibra apenas se separa da matriz. Burns e colaboradores, e Shortall e Yip [citados na referência 35] sugerem que este comprimento crítico da fibra de vidro pode estar entre 0,15 e 0,45 mm, dependendo da resistência ao cisalhamento interfacial. Para os nylons reforçados com fibra de vidro, o comprimento crítico da fibra é aproximadamente 0,25mm [36]. O comprimento crítico é proporcional ao diâmetro da fibra e, para fibras de diferentes diâmetros, é melhor referir-se em termos de razão de aspecto (comprimento/diâmetro) crítica do que em termos de comprimento crítico [7]. A razão de aspecto crítica é expressa por [37]:

$$(L/D)_C = \sigma_f / 2\tau \quad (14)$$

onde: L = comprimento da fibra

D = diâmetro da fibra

σ_f = resistência à tração da fibra

τ = adesão interfacial entre o polímero e o reforço

Akay e Barkley [34] estudaram a degradação das fibras de vidro em compósitos de poliamidas reforçadas com fibras curtas na moldagem por injeção. A distribuição do comprimento de fibra no material virgem é consideravelmente mais larga do que para as amostras processadas. A degradação da fibra, como era esperado, leva à uma distribuição mais estreita do comprimento de fibra e reduz o número de vezes acima do comprimento efetivo da fibra necessário para a transferência de tensão, particularmente à altas deformações. Como consequência, a resistência à tração final mostra uma deterioração, embora leve, enquanto o módulo elástico não é afetado.

As propriedades dos compósitos com fibras curtas são fortemente dependentes da geometria, tamanho e orientação da fibra. Distribuições de comprimento de fibra afetam as propriedades reológicas das suspensões com fibras e as propriedades mecânicas dos produtos acabados [6]. Em termoplásticos reforçados com fibras curtas, utilizados em moldagem por injeção, as propriedades do produto final são fortemente dependentes da orientação imposta às fibras pelo escoamento durante o processo. A eficiência das fibras curtas como reforço é extremamente dependente de seu comprimento. Assim, uma variação no comprimento das fibras tem implicações nas propriedades mecânicas dos produtos fabricados com estes compósitos fibrosos [6].

Cintra e colaboradores [6] estudaram o grau de influência da distribuição de comprimento de fibra nas características reológicas, e em particular, na viscosidade em cisalhamento do compósito matriz termoplástica de poli(sulfeto de fenileno) - PPS, reforçado com fibras de vidro curtas. Eles usaram duas amostras de material (uma de material virgem e uma de material já utilizado e moído), sendo que o material moído apresentou um comprimento médio de fibra menor

do que o apresentado pelo material virgem. Medidas de viscosidade por reometria capilar mostraram que para taxas de cisalhamento aparente mais baixas, a amostra virgem mostra valores de viscosidade mais elevados. Entretanto, esse efeito diminui a medida que se caminha para taxas maiores. Para taxas maiores, o efeito da orientação conferida às fibras pelo escoamento predomina na viscosidade da suspensão e as diferenças de viscosidade diminuem. Para maiores temperaturas, houve um comportamento diverso. Em praticamente todas as taxas de cisalhamento consideradas não houve diferenças nas viscosidades, nas duas condições de material ensaiado; pelo contrário, na taxa mais baixa, a viscosidade do material com fibras de menor comprimento médio foi maior.

Estudos de Shiao e colaboradores [30] mostram que a quebra das fibras de vidro durante a moldagem por injeção em compósitos com matriz de nylon 66 é mais severa quando a quantidade de fibra de vidro (com 13 μm de diâmetro e 4 mm de comprimento, antes da injeção) é maior do que 20% em peso.

No trabalho de Eriksson e colaboradores [4], foi analisado o comprimento médio das fibras de vidro num compósito de nylon 66 com 30% de fibra de vidro nas seguintes condições: material processado apenas uma vez, material moído e material reprocessado. Um decréscimo gradual, partindo do material virgem até o material reciclado, no comprimento de fibra foi observado. O atrito entre as fibras e a diminuição do comprimento destas, dominam durante o primeiro ciclo de moldagem por injeção, e etapas adicionais de reciclagem afetam as fibras em menor extensão. A primeira moldagem por injeção reduziu em aproximadamente 29% o comprimento médio das fibras, enquanto a redução causada pelo reprocessamento foi de apenas 3,5%. Houve um estreitamento da distribuição de comprimentos de fibra, como mostra a Figura 4:

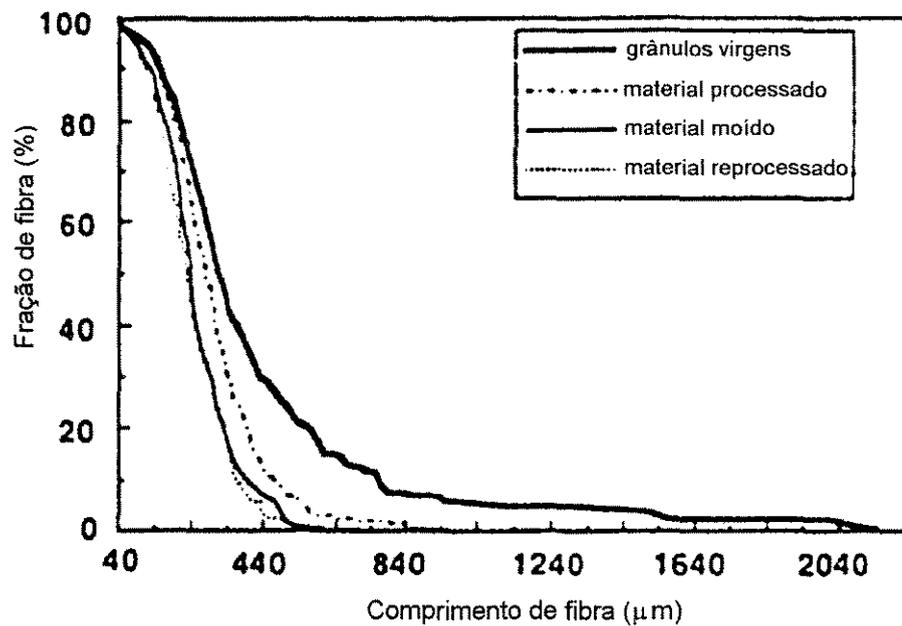


Figura 4- Fração (%) versus comprimento das fibras. [4]

CAPÍTULO III- MATERIAIS E MÉTODOS

3.1- Materiais utilizados

Os materiais utilizados foram dois tipos de compósitos de poliamida 6 reforçada com fibras de vidro, fornecidos pela RAITEK Indústria e Comércio de Plásticos de Engenharia Ltda. Os compósitos estudados se diferenciaram na pigmentação: verde e preta. Como será visto adiante, a Dissertação concentrou o seu interesse no material de pigmentação preta.

3.2- Preparação do material reciclado

Rejeitos provenientes da injeção de poliamida 6 reforçada com fibras de vidro foram previamente moídos e passados por equipamentos de separação de metais. Em seguida foram secos numa estufa com circulação de ar à temperatura de 120°C usando-se diferentes tempos de secagem, conforme mostrado na Tabela 4. As roscas utilizadas para a reextrusão foram designadas de rosca pesada (rosca B) e rosca leve (rosca C), onde a rosca B tem uma zona de maior cisalhamento quando comparada com a rosca C. O aditivo misturado ao material antes da reextrusão foi um lubrificante, com a finalidade de aumentar a velocidade de produção dos pellets. Foram reciclados dois tipos de compósitos de poliamida 6 reforçada com fibras de vidro, cuja diferença estava na pigmentação (cor verde e cor preta). A condição (4) da Tabela 4, onde se utilizou a rosca B, foi realizada somente para o material de pigmentação verde, e as outras condições de reprocessamento foram realizadas para ambos os materiais. A maioria das condições de reprocessamento foi realizada mantendo-se o tempo de 6 horas de secagem e variando-se outros fatores de processo (porcentagem de lubrificante e tipo de rosca). O período de 6 horas de secagem foi escolhido

devido ao fato de que este foi o tempo mínimo necessário para que o material reprocessado mostrasse um bom aspecto visual.

Tabela 4- Condições usadas para a preparação das amostras recicladas.

AMOSTRAS	Tempo de secagem (h)	Tipo de rosca	% de lubrificante
1	3	C	-
2	6	C	-
3	6	C	0,3
4	6	B	-
5	9	C	-

3.3- Análises térmicas

3.3.1- Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA), por definição, pode ser usada para medir qualquer reação ou alteração física envolvendo mudança de massa. Provavelmente, a mais simples destas transformações é a absorção-liberação e TGA tem sido empregada para medir taxas de absorção, quantidades de contaminantes voláteis, monômeros, plastificantes, aditivos, etc., solubilidade de gases e vapores em polímeros, e constantes de difusão e permeação de gases e vapores através de matrizes poliméricas. Uma aplicação tradicional do TGA é a investigação de reações de degradação termooxidativa em materiais poliméricos.

Esta técnica foi aplicada com o objetivo de analisar a variação de umidade com os tempos de secagem no material moído (antes do reprocessamento) e o teor de fibra de vidro do compósito polimérico em questão. Todas as análises de TGA foram feitas em atmosfera de gás inerte (N_2), num intervalo de temperatura aproximadamente entre 25 e 600°C, e a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

Para a análise do teor de umidade do material, usou-se um calorímetro diferencial de varredura, com acessório de termogravimetria, da marca Du Pont, modelo TA 9900. O teor de umidade foi calculado a partir dos dados de perda de massa à uma temperatura de 150°C, temperatura esta maior que a temperatura de ebulição da água, porém menor do que a temperatura inicial de alguma provável reação no polímero caracterizado.

Para as análises de teor de fibras usou-se um equipamento da marca Perkin Elmer, modelo TGA 7. As amostras foram aquecidas até 630°C e usou-se a quantidade de massa restante nesta temperatura como a quantidade de fibra do material. As amostras foram secas à 80°C durante 90 minutos antes de se iniciar as análises.

3.3.2- Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Calorimetria diferencial de varredura é a técnica dominante para investigação termo-analítica de materiais poliméricos. Ela mede a diferença de energia entre a substância a ser analisada e um material de referência (material inerte) quando eles estão sujeitos a um programa controlado de temperatura. Praticamente todos os processos químicos e físicos envolvem mudanças de entalpia ou calor específico, e a aplicabilidade do DSC para sistemas de fase condensada é quase universal. Um gráfico de DSC fornece a taxa de variação de entalpia (em função do tempo ou temperatura) tal que a área sob a curva e sua linha base extrapolada indica o calor total da reação.

Constantes termodinâmicas tão bem quanto efeitos de preparação, tratamentos, distribuição de peso molecular e composições sobre estas constantes podem ser interpretados a partir dos dados obtidos por DSC. Estudos fundamentais incluem medidas cinéticas nas quais o DSC é usado para obter taxas de cura de resinas termofixas, taxas de degradação térmica, oxidativa e radioativa; e taxas de mudanças químicas e físicas que ocorrem em sistemas

poliméricos. O grau de cristalinidade de um dado material polimérico pode ser determinado a partir da razão entre a entalpia de fusão do material em análise pela entalpia de fusão do mesmo material com 100% de cristalinidade (valor teórico).

Esta técnica foi aplicada com o objetivo de analisar a variação de cristalinidade na matriz de nylon 6 após a reciclagem. O equipamento utilizado foi um NETZSCH DSC 200. Os ensaios foram realizados aquecendo-se as amostras até 300°C e a taxa de aquecimento foi de 10°C/min. O grau de cristalinidade foi calculado usando-se o valor de entalpia de fusão, para o material 100% cristalino, igual a 191 J/g [44].

3.4- Medidas de viscosidade relativa

Viscosidade de soluções diluídas é basicamente um método de medida do tamanho ou extensão das moléculas poliméricas em solução. Esta medida se relaciona empiricamente com o peso molecular viscosimétrico médio (\bar{M}_v) para polímeros lineares através da seguinte equação:

$$[\eta] = k \times (\bar{M}_v)^a \quad (15)$$

onde $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca, e k e a são constantes para um dado polímero, solvente e temperatura (dados tabelados na literatura para os polímeros lineares mais comuns).

As medidas de viscosidade de solução diluída são normalmente feitas pela comparação do tempo de fluxo t requerido para que um volume determinado de solução de polímero passe através de um tubo capilar, e o tempo de fluxo t_0 do solvente. A partir de t e t_0 e da concentração de soluto, é possível se obter o valor da viscosidade relativa e depois de vários cálculos chega-se ao valor de $[\eta]$.

As medidas de viscosidade relativa foram realizadas de acordo com a norma ASTM D 2857-87 [39], usando-se um viscosímetro de Ostwald (número 75). O material compósito estudado foi diluído em ácido fórmico 90% e em seguida filtrado, obtendo-se uma solução final cuja concentração foi de 0,005g/mL de poliamida 6 em ácido fórmico. Mediu-se o tempo de fluxo do solvente, à temperatura de 30°C, até que três medidas consecutivas tivessem resultados bastante próximos. O mesmo procedimento foi feito para as soluções poliméricas. Os valores de viscosidade relativa foram determinados pela divisão do tempo de fluxo da solução pelo tempo de fluxo do solvente. Os ensaios foram feitos em triplicata, obtendo-se então as médias e respectivos desvios-padrão para cada amostra.

3.5- Distribuição de comprimentos e comprimento médio das fibras de vidro

Para a análise dos comprimentos médios e distribuição de comprimentos das fibras, na matéria-prima e nas amostras reprocessadas, usou-se a técnica de microscopia óptica de medição. As fibras foram obtidas pela diluição dos pellets em ácido fórmico e posterior filtração da solução. As fibras foram então espalhadas sobre lamínulas de vidro, as quais foram fotografadas, juntamente com uma escala micrométrica, num Microscópio óptico da marca Zeiss, modelo NEOPHOT 32. Os comprimentos de fibra foram medidos manualmente e para cada amostra mediu-se o comprimento de 100 a 200 fibras. As análises foram feitas em duplicata, e a partir dos resultados, calculou-se a média e o desvio-padrão do comprimento médio das fibras para cada amostra. Também foram construídos histogramas de distribuição de comprimentos das fibras de vidro.

3.6-Preparação das amostras para os ensaios físicos-mecânicos

Para a realização dos ensaios físicos e mecânicos, os pellets, virgem e reprocessados, foram secos à 80°C durante 90 minutos antes de serem injetados. Os corpos de prova foram injetados numa injetora de marca Petersen modelo PIC BOY 30. As condições de injeção utilizadas estão descritas na Tabela 5.

Tabela 5- Condições de injeção dos corpos de prova para os ensaios físico-mecânicos.

	Perfil de temperatura				Tempo		Pressão
	T_{funil} (°C)	$T_{\text{canhão}}$ (°C)	$T_{\text{bico de injeção}}$ (°C)	T_{moide} (°C)	$t_{\text{injeção}}$ (s)	$t_{\text{restriamento}}$ (s)	$P_{\text{injeção}}$ (Kgf/ cm ²)
Material virgem	230	250	250	ambiente	10	20	70-75
Material reprocessado	230	250	250	ambiente	10	20	60-65

Para a injeção dos corpos de prova, as condições do processo foram as mesmas para o materiais virgem e reprocessados, exceto a pressão de injeção que foi maior quando se processou material virgem. A maior pressão de injeção utilizada para processar o material virgem é devido ao fato deste apresentar um maior peso molecular e fibras de vidro de maiores comprimentos, como será visto adiante.

3.7- Ensaio físico-mecânicos

Os ensaios físico-mecânicos foram realizados com a finalidade de comparar a resistência mecânica entre as matérias-primas e os materiais reprocessados. Os ensaios foram realizados em corpos de prova condicionados durante pelo menos 48 horas à temperatura de 23°C e 50% de umidade relativa.

3.7.1- Ensaio de tração

As propriedades de tração referem-se a característica de um material quando submetido à forças que tendem a tracioná-lo. Ensaio de tração segundo a ASTM são quase sempre determinados a partir de um corpo de prova de geometria padrão e com medidas pré-estabelecidas. Uma máquina universal de ensaios é frequentemente utilizada para tal propósito. O método ASTM D-638-90 [40] especifica que as amostras são tracionadas à uma velocidade constante da travessa. Duas características são obtidas quando as amostras estão sendo tracionadas: tensão e deformação.

Durante a primeira parte do processo, tensão e deformação aumentam proporcionalmente. Quando isto ocorre, o material atua como uma mola, e é dito ter uma característica elástica. Nesta região, a razão entre tensão e deformação é conhecida como módulo de elasticidade em tração ou Módulo de Young. Comumente, reporta-se quatro resultados de um teste de tração padrão: tensão de escoamento, resistência à tração (caso este valor não ocorra na ruptura ou no ponto de escoamento), tensão de ruptura e alongamento na ruptura.

Neste trabalho, os ensaios de tração foram realizados numa máquina universal de ensaios INSTRON, modelo 1127, e de acordo com as condições estipuladas pela norma ASTM 638-90 [40]. Usou-se corpos de prova tipo I e os ensaios foram realizados à uma velocidade de 5 mm/min com uma célula de carga de 500 Kg.

Os valores de resistência à tração e alongamento na ruptura foram obtidos através dos valores médios e desvio-padrão de cinco corpos de prova para cada amostra.

3.7.2- Ensaaios de flexão

Módulo de flexão e resistência à flexão são dois importantes parâmetros obtidos pelo método ASTM D-790. Os termos módulo de flexão e resistência à flexão são respectivamente relacionados com a rigidez, ou resistência ao dobramento (deflexão), e com a resistência requerida para romper uma amostra por flexão. As propriedades de flexão são determinadas a partir de corpos de prova suportados pelas extremidades e carregados em pontos definidos ao longo de seu comprimento. Nos ensaios de flexão em três pontos, o ensaio é realizado com o corpo de prova suportado por dois apoios próximos às suas extremidades e o carregamento é aplicado no centro da amostra que está sendo ensaiada. A taxa de movimento do carregamento é constante e é estabelecida pela norma ASTM D-790. Quando o teste procede, a carga aplicada e a quantidade de deflexão são medidas. Quando a amostra é curvada, forças de resistência surgem dentro do plástico, o qual tenta restabelecer a sua condição plana original. Resistência à flexão é a tensão sob a qual a amostra rompe pelo processo de deflexão. Módulo de flexão é uma medida da rigidez durante a primeira parte do processo de deflexão. O módulo de flexão (ou módulo de rigidez) é calculado a partir da inclinação da porção inicial em linha reta da curva obtida no ensaio e das condições geométricas da amostra.

Os ensaios de flexão foram realizados segundo a norma ASTM D 790-90 [41], usando-se o método I (sistema de carregamento em três pontos). Os ensaios foram realizados numa máquina universal de ensaios INSTRON, modelo 1127. Os valores de resistência à flexão e módulo de flexão foram determinados através dos valores médios e desvio-padrão de cinco corpos de prova para cada amostra.

3.7.3- Ensaio de impacto Charpy

Resistência ao impacto é a habilidade de um material resistir a solicitações mecânicas bruscas como uma queda ou um golpe de martelo. Para fins de uso prático final, peças plásticas são frequentemente avaliadas golpeando-as com pêndulos, derrubando-as de uma certa distância, etc., mas para avaliação ou comparação, vários testes-padrão para plásticos são usados. O teste de impacto Charpy é um deles. O teste consiste em quebrar uma barra de teste (corpo de prova geralmente com entalhe) e calcular a quantidade de energia requerida para quebrá-la.

O equipamento usado para o teste tem um pêndulo carregado que é solto a partir de uma altura fixa e golpeia a amostra de uma maneira específica. Após a quebra da amostra, o pêndulo segue direto na mesma direção e movimentado o mostrador de energia que dá uma leitura correspondente ao ensaio. A distância que o pêndulo segue direto é proporcional à quantidade de energia requerida para quebrar o corpo de prova. Quanto mais longe o pêndulo se mover, menor é a energia requerida para romper o material.

Os testes de impacto foram realizados segundo a norma ASTM D 256-90b [42], método B (Charpy com entalhe), usando-se um pêndulo de impacto CSI. Os valores de resistência ao impacto foram obtidos através dos valores médios e desvio-padrão de dez corpos de prova para cada amostra.

3.7.4- Determinação da temperatura de distorção térmica (HDT)

A temperatura de distorção térmica (HDT) fornece uma medida de rigidez de um plástico à elevadas temperaturas. No teste, a amostra é sujeita a um carregamento e quando a temperatura é aumentada, sofre uma deflexão. Amostras, suporte e barra de carregamento são submersas num banho de óleo, como descrito pela norma ASTM D 648-95 [42]. Durante o teste, o óleo é

aquecido a uma taxa constante de $2 \pm 0,2^\circ\text{C}/\text{min}$. O final do teste é atingido quando a amostra alcança uma deflexão de 0,25 mm. A temperatura do óleo neste ponto é chamada temperatura de distorção (ou deflexão) térmica (HDT).

Estes ensaios foram realizados segundo a norma ASTM D 648-95 [43]. Utilizou-se um equipamento da marca Tinius Olsen e os ensaios foram realizados com uma carga de 1,82 MPa. Os valores de temperatura de distorção térmica foram obtidos através dos valores médios e desvio-padrão de três corpos de prova para cada amostra.

3.8- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para observar o grau de adesão junto à matriz polimérica, usou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura. As amostras para análise foram obtidas a partir de corpos de prova de impacto. Os corpos de prova foram imersos em nitrogênio líquido durante trinta minutos e em seguida foram rompidos por flexão, mantendo-se assim, a sua morfologia intacta. As superfícies fraturadas sofreram um processo de metalização com ouro no equipamento SCD 050 da BALZER. As superfícies foram fotografadas juntamente com uma escala micrométrica, em um microscópio eletrônico de varredura marca Jeol, modelo JXA 840A.

CAPÍTULO IV- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1.- Análises térmicas

4.1.1- Teor de fibra de vidro obtido por TGA

As análises de TGA mostraram que os materiais de pigmentação preta e pigmentação verde contêm, em média, 32,5% e 33,6% (em peso) de fibras de vidro, respectivamente.

4.1.2- Teor de umidade obtido por TGA

As análises de teor de umidade foram feitas somente para as amostras de pigmentação preta. As análises de TGA forneceram os teores de umidade para diferentes tempos de secagem do material moído, antes de ser reprocessado, conforme mostra a Figura 5.

Observou-se que o tempo de secagem tem grande influência no teor de umidade final do material. Durante as primeiras três horas de secagem, o material perdeu 35,4% da sua umidade inicial. A perda de umidade após seis e nove horas de secagem foram de 50% e 68,8%, respectivamente.

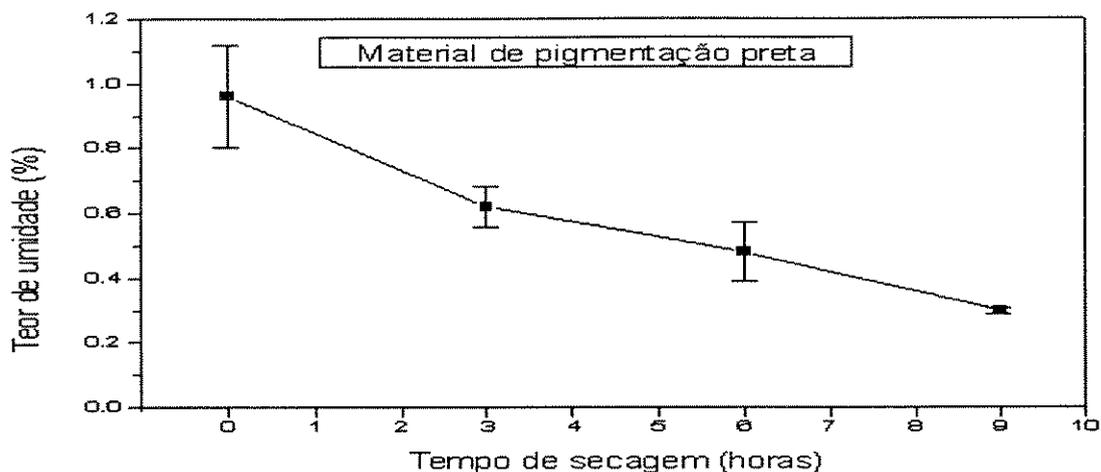


FIGURA 5- Teor de umidade das amostras moídas em função do tempo de secagem.

4.1.3- Análises por DSC

A figura 6 mostra o grau de cristalinidade para os corpos de prova injetados a partir de material virgem e materiais submetidos a diferentes condições de reprocessamento. As Figuras 6 e 7 referem-se ao material de pigmentação preta e os dados de DSC para o material de pigmentação verde estão no APÊNDICE 1.

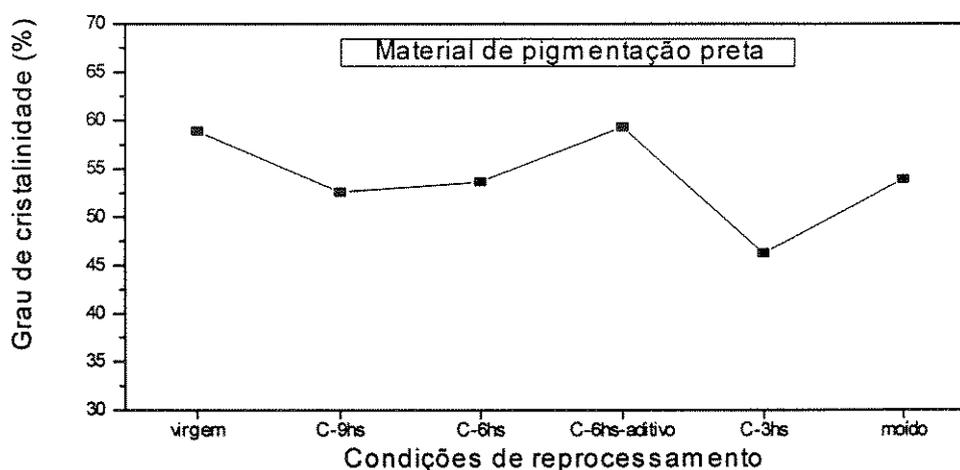
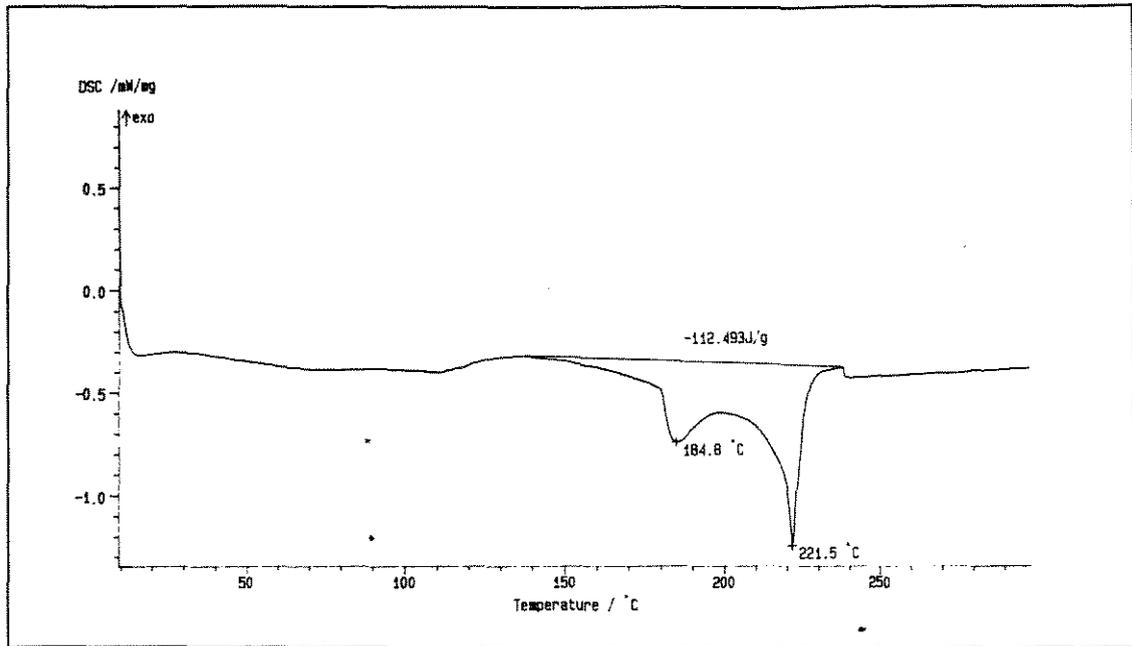
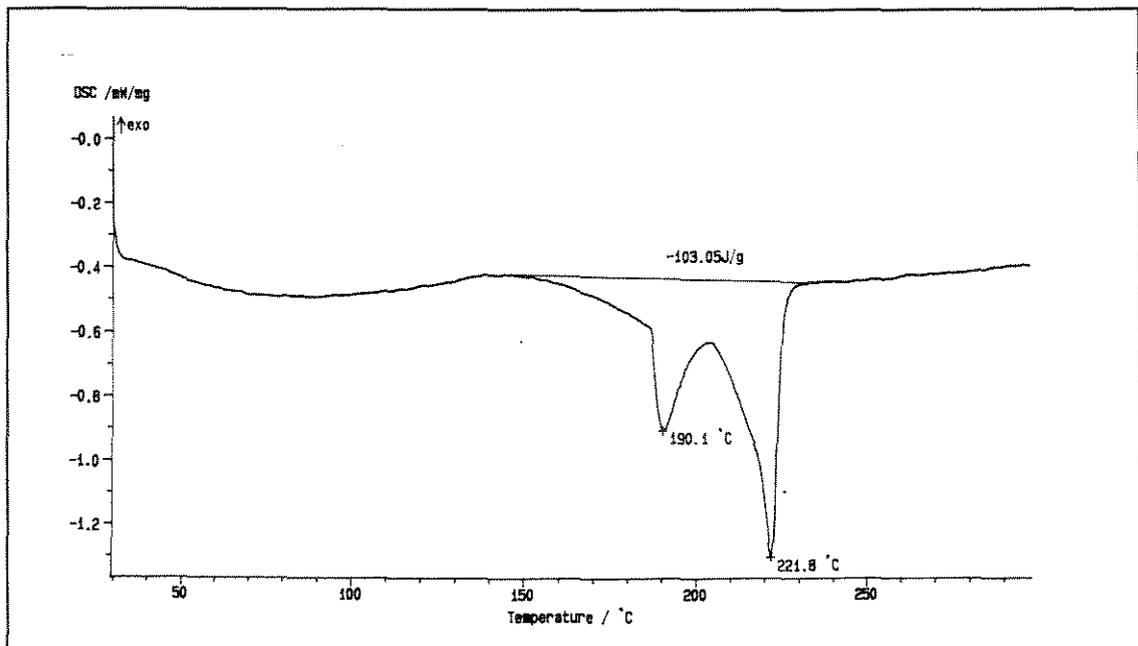


Figura 6- Grau de cristalinidade em função das condições de reprocessamento.

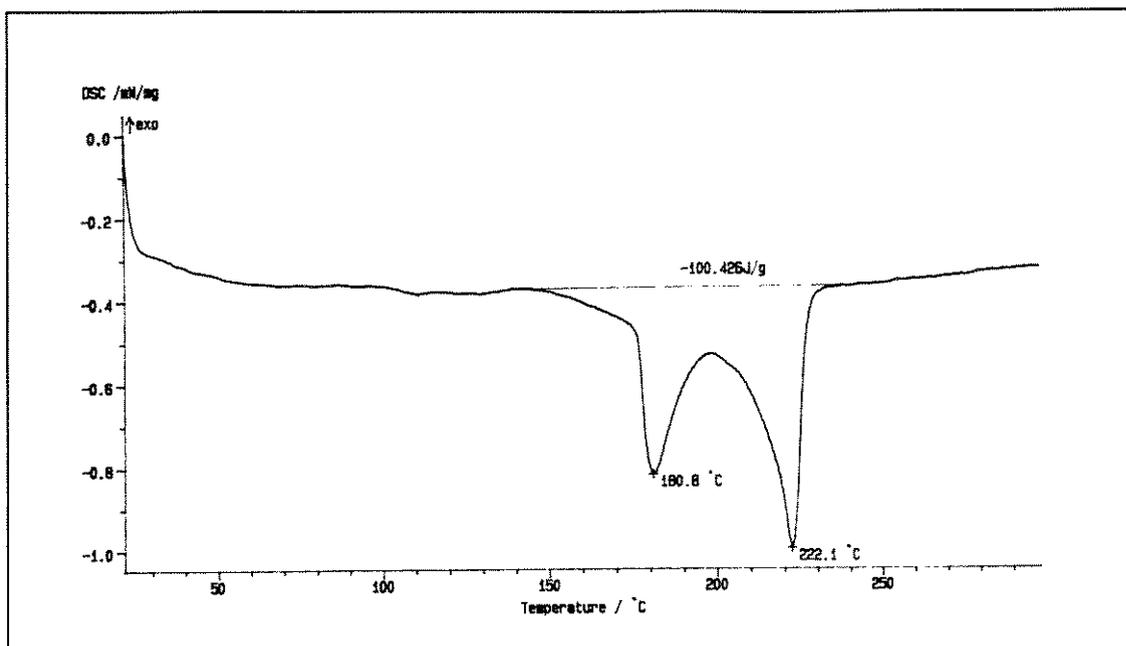
O grau de cristalinidade foi menor para as amostras reprocessadas, exceto no caso da amostra reprocessada com o auxílio de lubrificante. Esta diminuição do grau de cristalinidade para as amostras reprocessadas é devido à degradação das cadeias poliméricas. Quando as cadeias poliméricas das poliamidas diminuem, a atração intermolecular também diminui e, conseqüentemente, há uma maior dificuldade para ocorrer a cristalização. O lubrificante, como será visto posteriormente, provocou uma maior mobilidade das cadeias poliméricas, e esta mobilidade pode ter favorecido o alinhamento das cadeias durante o processamento dos corpos de prova e, portanto, favoreceu a cristalização do material. Os corpos de prova injetados a partir dos materiais que passaram por períodos de secagem de 6 e 9 horas, e a partir do material moído, apresentaram praticamente os mesmos valores do grau de cristalinidade. A amostra que passou por um período de secagem de 3 horas apresentou um menor grau de cristalinidade, embora tenha apresentado a maior temperatura de fusão cristalina, como pode ser observado na figura 7(f). As figuras 7(a) a 7(f) mostram também que o material estudado apresenta dois picos de fusão cristalina, e portanto, apresenta cristais pequenos e imperfeitos que fundem em uma temperatura mais baixa e cristais maiores e mais perfeitos que fundem à maiores temperaturas.



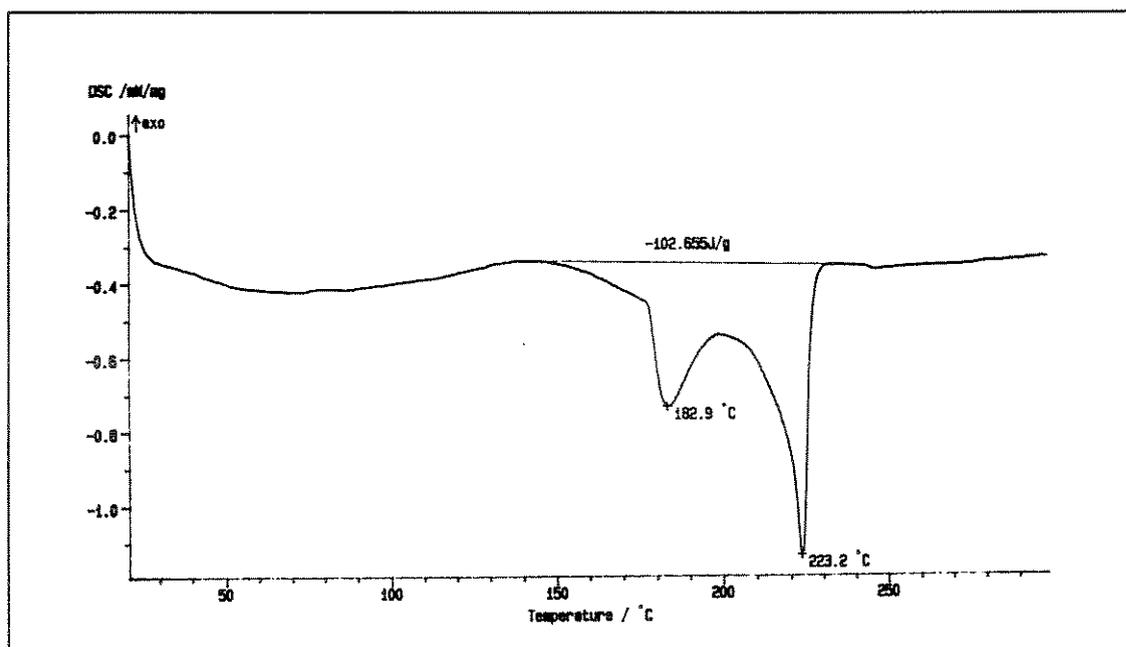
7(a)- Análise de DSC para o material virgem.



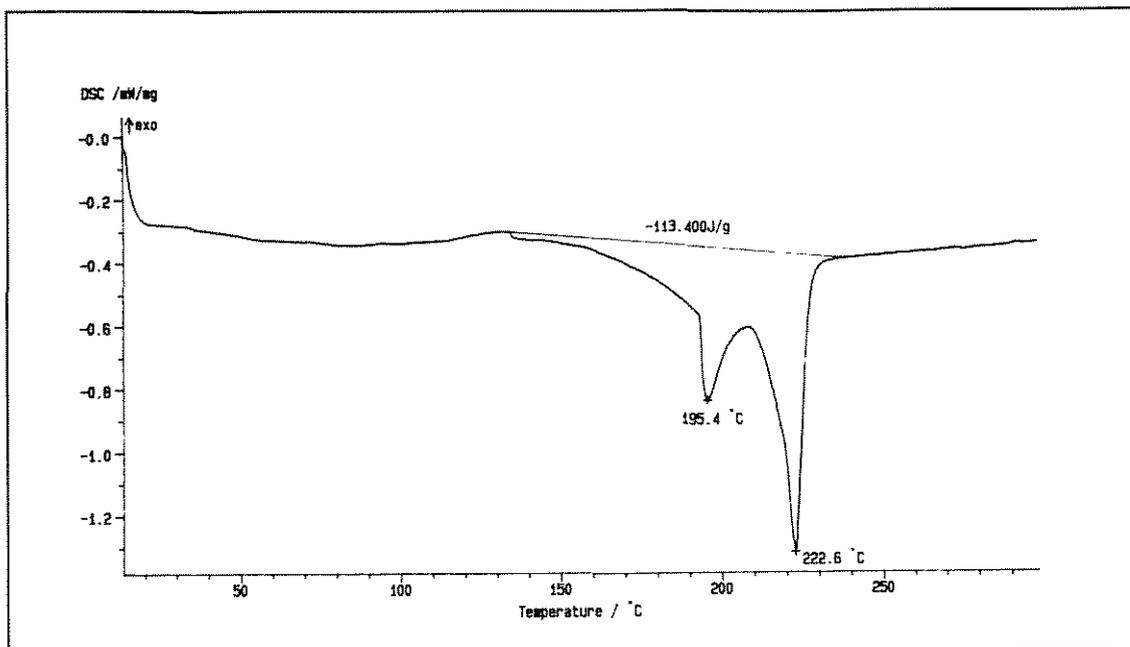
7(b)- Análise de DSC para o material moído



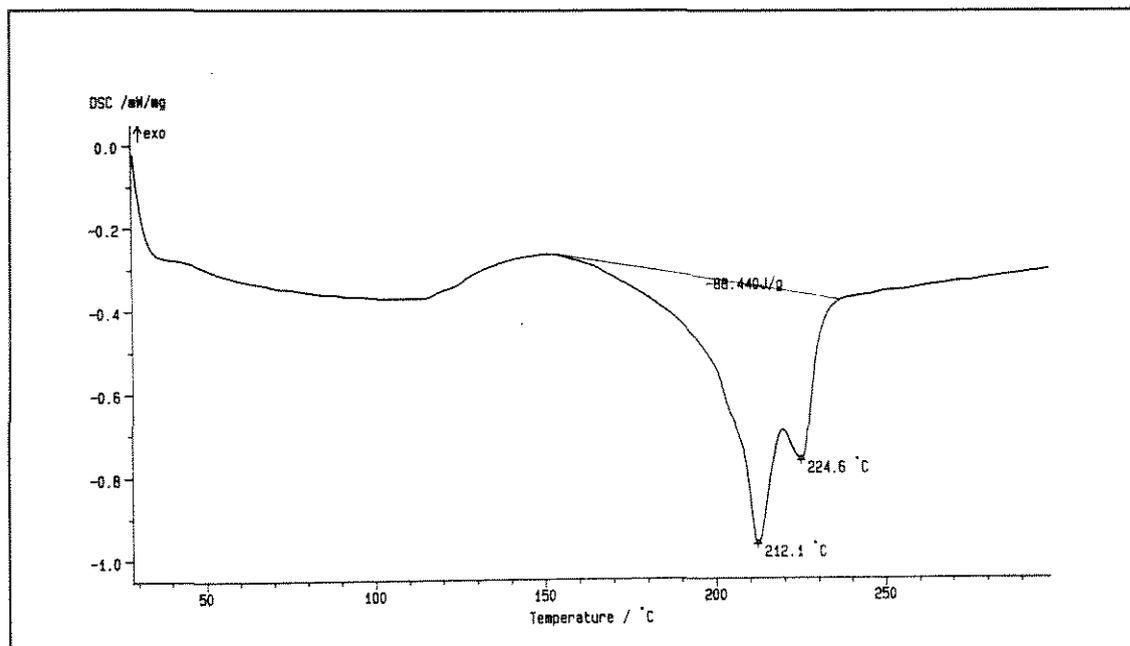
7(c)- Análise de DSC para o material seco durante 9 horas antes de ser reprocessado.



7(d) Análise de DSC para o material seco durante 6 horas antes de ser reprocessado.



7(e)- Análise de DSC para o material seco durante 6 horas antes de ser reprocessado, e aditivado com lubrificante.



(f)- Análise de DSC para o material seco durante 3 horas antes de ser reprocessado.

Figura 7- Análises de DSC em função das diferentes condições de reprocessamento; taxa de aquecimento = 10,0°C/min.

4.2- Caracterização estrutural e físico-mecânica

As Tabelas 6 e 7 apresentam os principais resultados da caracterização estrutural e físico-mecânica dos compósitos de nylon 6 reforçado com fibras de vidro, para o material virgem e após diferentes condições de reprocessamento. A Tabela 6 refere-se ao material com pigmentação preta e a Tabela 7 corresponde ao material com pigmentação verde.

Para priorizar a avaliação das condições de reprocessamento, a análise feita a seguir foi integralmente concentrada nos resultados obtidos com o material de pigmentação preta (Tabela 6). O APÊNDICE 2 mostra graficamente os dados de caracterização estrutural e físico-mecânica para o material de pigmentação verde.

TABELA 6- Propriedades do material com pigmentação preta; para o material virgem e após diferentes condições de reprocessamento.

	Material virgem	Condições de reprocessamento				
		C-9 horas	C-6 horas	C-6 horas-aditivo	C-3 horas	moído
Comprimento médio das fibras (mm)	0,27 ± 0,00	0,18 ± 0,02	0,16 ± 0,02	0,17 ± 0,01	0,18 ± 0,03	0,22 ± 0,03
Viscosidade relativa	1,77 ± 0,02	1,67 ± 0,03	1,67 ± 0,01	1,64 ± 0,01	1,66 ± 0,02	1,58 ± 0,02
Resistência à tração (MPa)	110 ± 1	89 ± 1	92 ± 1	72 ± 1	90 ± 1	64 ± 2
Alongamento na ruptura sob tração (%)	4,4 ± 0,1	4,1 ± 0,2	4,1 ± 0,1	5,1 ± 0,3	4,1 ± 0,1	5,9 ± 0,9
Resistência à flexão (MPa)	168 ± 1	139 ± 2	137 ± 0	126 ± 1	140 ± 1	119 ± 1
Módulo de flexão (GPa)	7,2 ± 0,2	6,2 ± 0,1	6,1 ± 0,1	6,0 ± 0,2	6,2 ± 0,1	5,3 ± 0,2
Resistência ao impacto Charpy (J/m)	109 ± 9	131 ± 7	138 ± 4	140 ± 9	135 ± 5	133 ± 3
Temperatura de distorção térmica (°C)	208 ± 0	206 ± 1	203 ± 0	203 ± 1	203 ± 0	201 ± 2

TABELA 7 - Propriedades do material com pigmentação verde; para o material virgem e após diferentes condições de reprocessamento.

	Material virgem	Condições de reprocessamento					
		C-9 horas	C-6 horas	C-6 horas-aditivo	B-6 horas	C-3 horas	moído
Comprimento médio das fibras (mm)	$0,19 \pm 0,03$	$0,12 \pm 0,00$	$0,15 \pm 0,01$	$0,13 \pm 0,01$	$0,14 \pm 0,00$	$0,13 \pm 0,00$	$0,16 \pm 0,03$
Viscosidade relativa	$1,82 \pm 0,02$	$1,59 \pm 0,02$	$1,61 \pm 0,02$	$1,62 \pm 0,04$	$1,61 \pm 0,01$	$1,63 \pm 0,02$	$1,61 \pm 0,02$
Resistência à tração (MPa)	82 ± 1	85 ± 1	77 ± 3	75 ± 1	78 ± 2	75 ± 1	76 ± 2
Alongamento na ruptura sob tração (%)	$3,0 \pm 0,1$	$5,3 \pm 0,3$	$5,0 \pm 0,2$	$4,8 \pm 0,2$	$5,3 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,1$	$5,0 \pm 0,2$
Resistência à flexão (MPa)	123 ± 13	159 ± 2	152 ± 0	148 ± 4	151 ± 0	145 ± 0	151 ± 2
Módulo de flexão (GPa)	$7,2 \pm 0,2$	$6,5 \pm 0,1$	$6,8 \pm 0,3$	$6,3 \pm 0,1$	$6,2 \pm 0,1$	$6,3 \pm 0,1$	$6,5 \pm 0,1$
Resistência ao impacto Charpy (J/m)	147 ± 12	152 ± 9	138 ± 10	148 ± 10	138 ± 10	146 ± 11	145 ± 9
Temperatura de distorção térmica (°C)	202 ± 1	205 ± 1	200 ± 2	208 ± 2	208 ± 1	204 ± 0	204 ± 1

4.2.1- Medidas de viscosidade relativa

A Figura 8 mostra os valores de viscosidade relativa para as várias condições de reprocessamento.

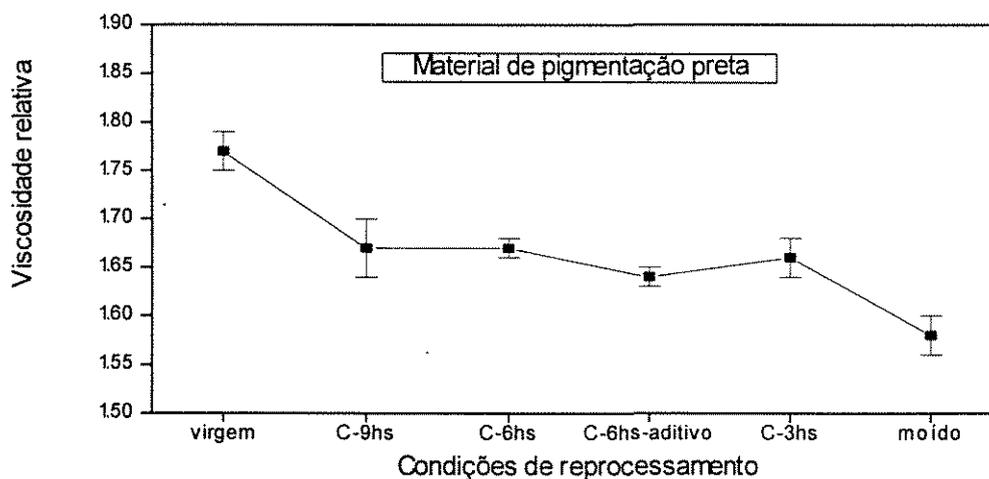


Figura 8- Viscosidade relativa em função das condições de reprocessamento.

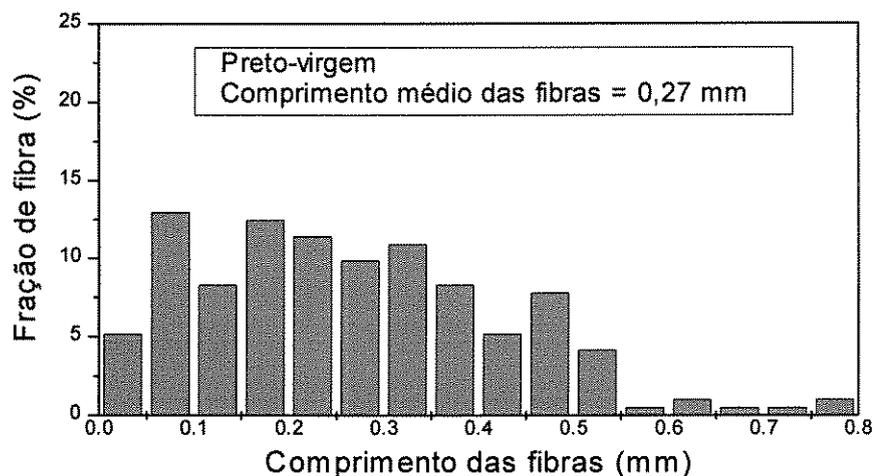
O valor da viscosidade relativa obtido para o material moído não foi considerado um dado representativo, pois como ele passou por uma etapa de processo a menos do que os materiais reprocessados ele deve apresentar o valor da viscosidade relativa maior do que para as amostras reprocessadas. Se for considerado apenas os valores médios obtidos, pode-se concluir que a queda no valor da viscosidade relativa da matriz polimérica reprocessada, quando comparada ao material virgem, variou de 5,7% até 7,3%, dependendo dos períodos que o material moído secou antes de ser reextrudado e também da adição de lubrificante no mesmo. A maior diminuição no valor da viscosidade relativa ocorreu para o material que foi reprocessado com lubrificante. Para tempos de secagem de 6 e 9 horas, os valores de viscosidade relativa foram iguais, e para 3 horas de secagem, este valor foi levemente menor. Portanto, para o tempo de secagem de 3 horas, a água que permaneceu no material pode ter causado uma maior degradação

hidrolítica do mesmo, quando comparado com os materiais com menores teores de umidade. Apesar da variação nos valores da viscosidade relativa ser da ordem de centésimos, ela significa uma mudança de peso molecular que está na ordem de milhares de unidades, sendo então, de importância significativa para o desempenho mecânico do produto moldado, pois propriedades mecânicas tais como resistência à tração, resistência à flexão e módulo de rigidez, estão diretamente relacionadas com o peso molecular do polímero. Porém, se for considerado os valores médios e os respectivos desvios-padrão dos valores obtidos, os dados de viscosidade relativa obtidos são suficientes apenas para mostrar a queda de peso molecular do material reprocessado em relação ao material virgem, e as diferenças de peso molecular causadas pelas diferentes condições de reprocessamento devem ser obtidas por um método onde seja possível uma menor oscilação dos resultados. O método utilizado neste trabalho para a determinação da viscosidade relativa é bastante sensível à oscilações da temperatura, das concentrações do solvente e da solução. O solvente utilizado também é higroscópico. Todos estes fatores somados levam à oscilações nos valores obtidos.

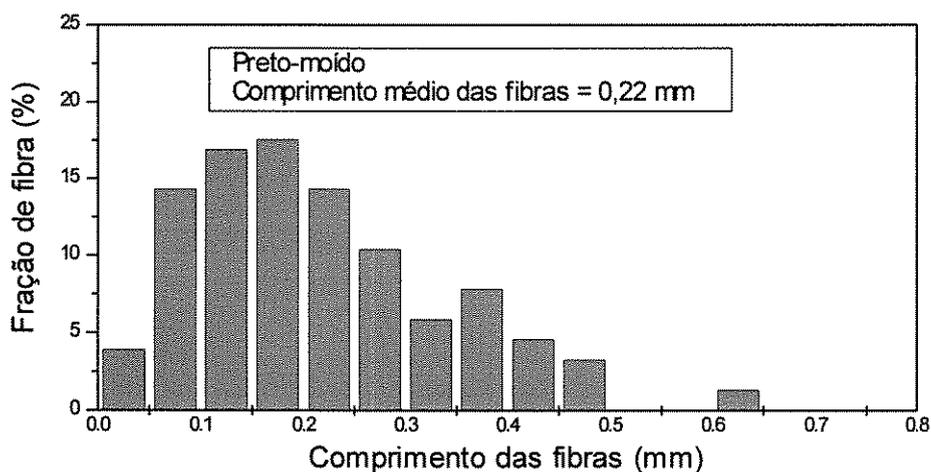
Para alcançar altos níveis de processamento com o mínimo desgaste do equipamento e o mínimo consumo de energia, é necessário diminuir a viscosidade do material fundido à níveis mais baixos. Isto pode ser conseguido através do uso de lubrificantes durante o processamento do polímero. Porém, este procedimento levou a um maior decréscimo na viscosidade relativa.

4.2.2- Distribuição de comprimentos e comprimento médio das fibras de vidro

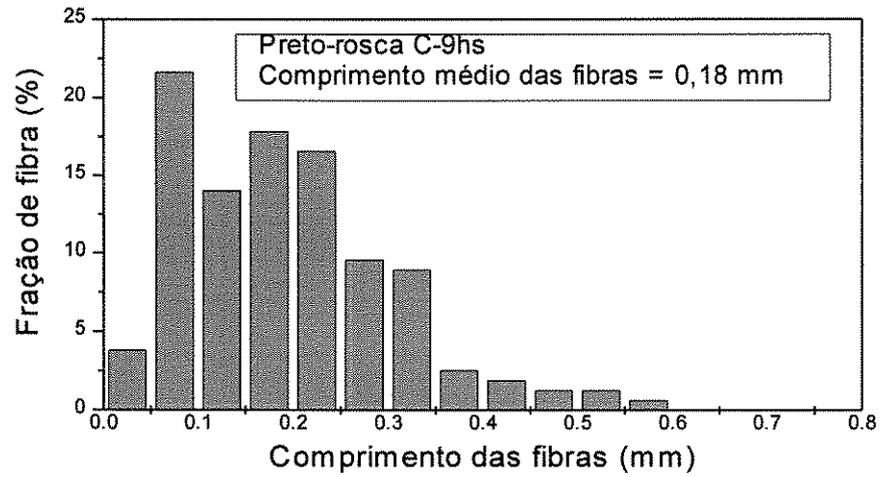
As Figuras 9(a) a 9(f) mostram as distribuições de comprimentos de fibras de vidro para as diferentes condições de reprocessamento.



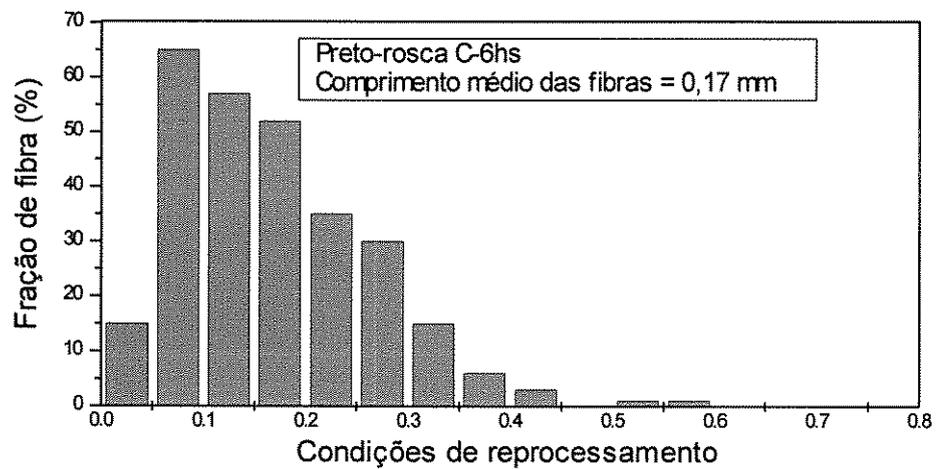
9(a)- Distribuição de comprimentos de fibras de vidro para o material virgem.



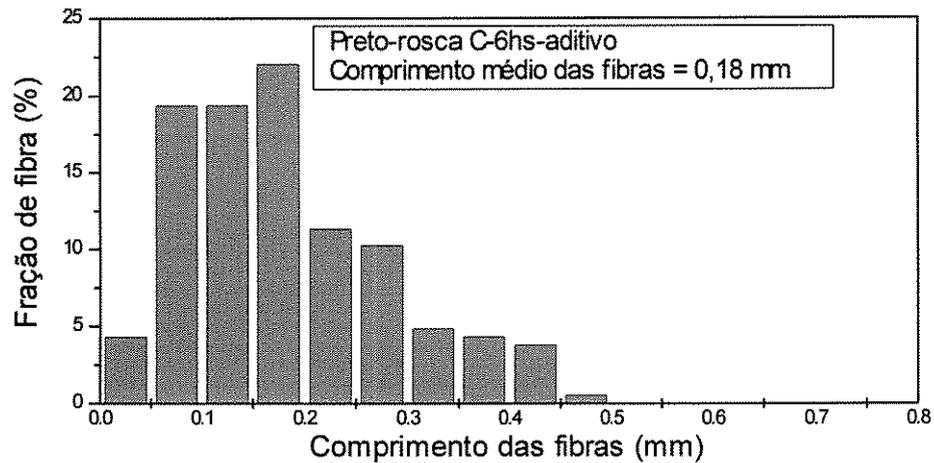
9(b)- Distribuição de comprimentos de fibras de vidro para o material moído.



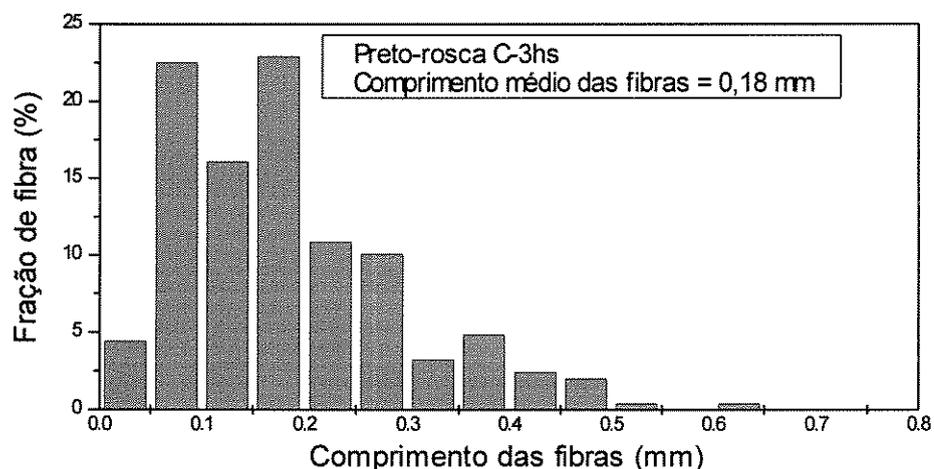
9 (c)- Distribuição de comprimentos de fibras de vidro para o material seco durante 9 horas antes de ser reprocessado.



9(d)- Distribuição de comprimentos de fibras de vidro para o material seco durante 6 horas antes de ser reprocessado.



9(e)- Distribuição de comprimentos de fibras de vidro para o material seco durante 6 horas antes de ser reprocessado, e aditivado com lubrificante.



9(f)- Distribuição de comprimentos de fibras de vidro para o material seco durante 3 horas antes de ser reprocessado.

Figura 9- Distribuição de comprimentos de fibras de vidro para o material virgem e após diferentes condições de reprocessamento.

As distribuições de comprimentos de fibras de vidro foram mais estreitas para os materiais reprocessados, e a maior fração de fibras após o reprocessamento tem valores que chegam até 0,2 mm, enquanto no material virgem, os seus comprimentos estão mais distribuídos numa escala de valores que alcança aproximadamente 0,55 mm, apesar de se ter uma pequena proporção com maiores

comprimentos. O material moído apresentou uma distribuição de comprimentos de fibras intermediária às duas distribuições citadas acima.

A Figura 10 mostra os comprimentos médios das fibras de vidro obtidos para cada condição de reprocessamento.

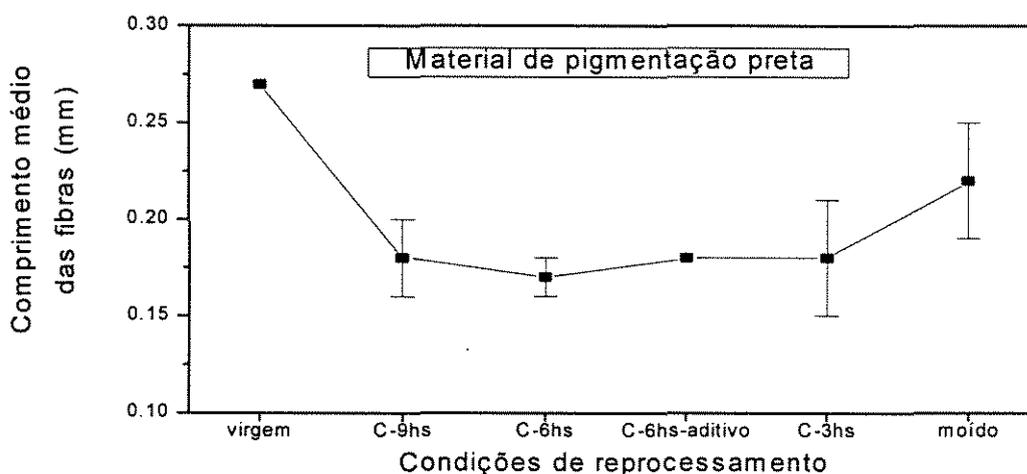
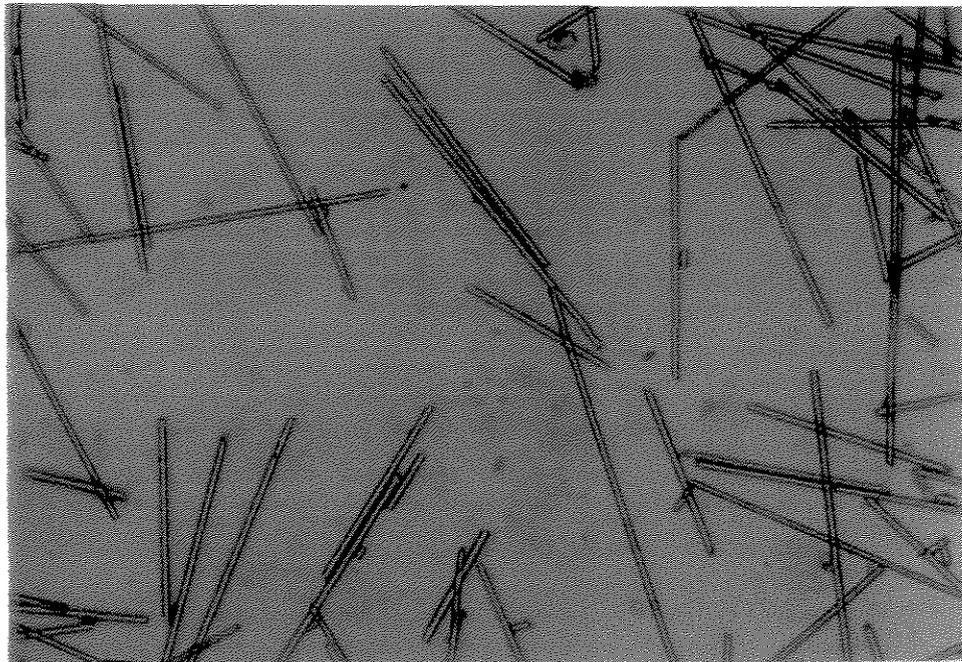


Figura 10- Comprimento médio das fibras de vidro em função das condições de reprocessamento.

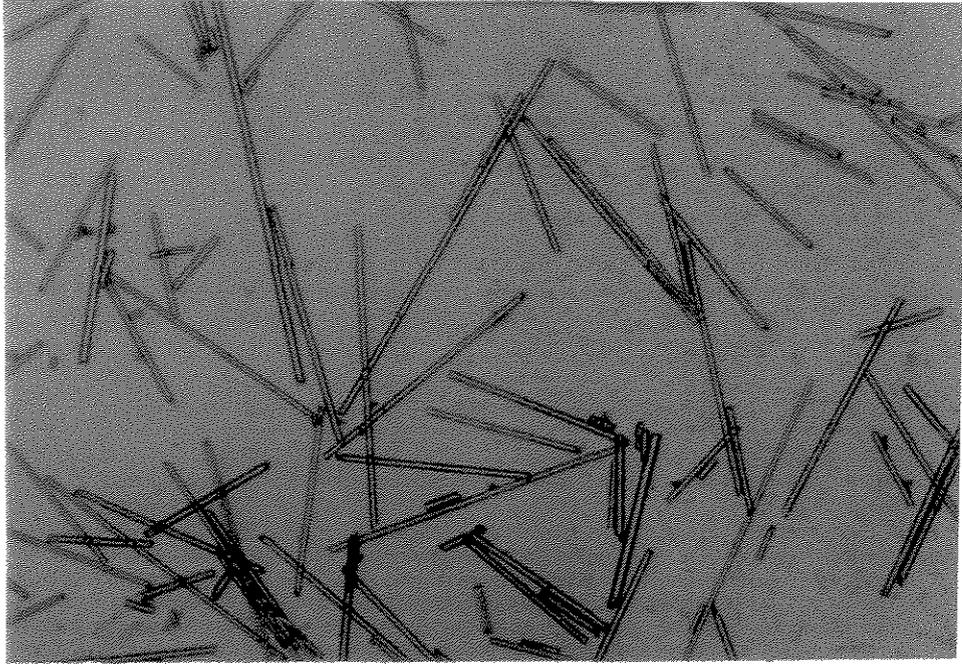
Os comprimentos médios das fibras de vidro foram menores para os materiais reprocessados. Estas alterações na distribuição de comprimentos e comprimento médio das fibras de vidro tem um efeito negativo nas propriedades do material compósito, pois aumenta o número de finais de fibras de vidro, os quais atuam como concentradores de tensão onde ocorrem iniciação e propagação de trincas interfaciais, levando à falha por tração do material [45]. Como a transferência de tensão da matriz polimérica para a fibra de vidro também está relacionada com o comprimento crítico desta última, a diminuição de comprimento das fibras leva a um menor número de fibras de vidro capazes de atuar como reforço. Considerando a afirmação de que o comprimento crítico das fibras de vidro deve estar entre 0,15 e 0,45 mm [35], pode-se observar através das distribuições de comprimentos de fibras, que estas continuam atuando como reforço após o reprocessamento do compósito em questão. Porém, se for considerada a afirmação de que as fibras de vidro numa

matriz de nylon têm comprimento crítico de aproximadamente 0,25 mm [36], então a maioria das fibras do compósito não é capaz de atuar como reforço após o reprocessamento do material.

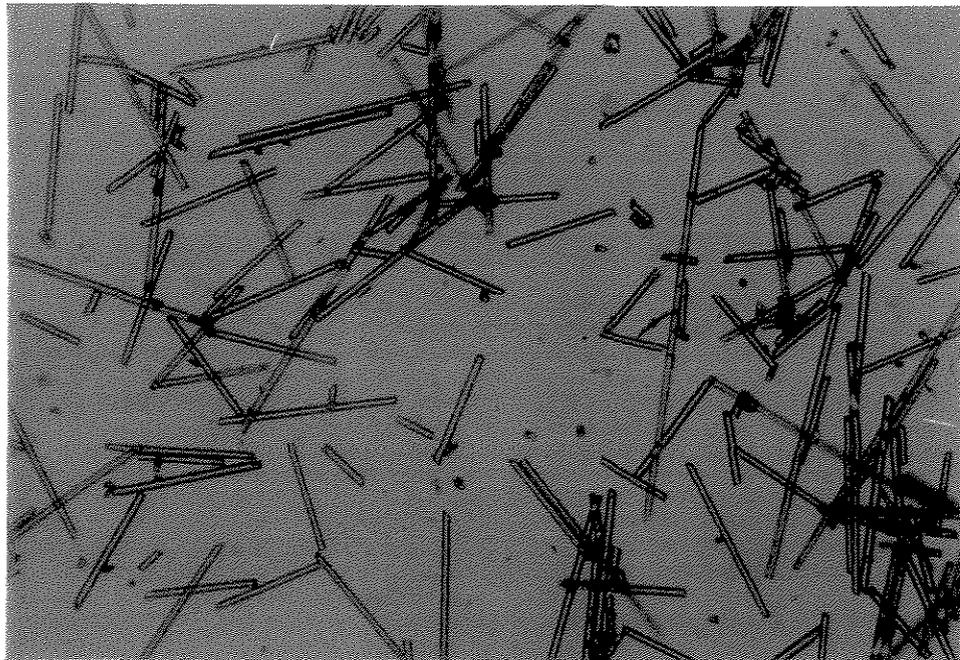
A diminuição do comprimento médio das fibras de vidro no material reprocessado, quando comparado ao material virgem, foi, em média, 35%. Este decréscimo ocorreu gradualmente em duas etapas: do material virgem para o material moído (decréscimo de 18,5%), e do material moído para o material reprocessado (diminuiu, em média, 20,5%). Este decréscimo gradual pode ser visto nas Figuras 11(a) a 11(c). Isto indica que o atrito nas fibras foi maior no reprocessamento do que no primeiro ciclo de processamento do material virgem. Portanto, as condições de reextrusão foram severas, prejudicando as propriedades de reforço do compósito. Este resultado é bastante relevante, pois mostra a necessidade de se trabalhar com equipamentos adequados ao tipo de material a ser processado, podendo-se então obter resultados melhores.



11(a)- Fibras de vidro pertencentes ao material virgem.



11(b)- Fibras de vidro pertencentes ao material moído.



11(c)- Fibras de vidro pertencentes ao material reprocessado.

Figura 11- Fotomicrografias, obtidas por microscopia óptica, das fibras de vidro. Ampliação de 92x.

As diferentes condições de secagem não interferiram nas características do reforço do compósito, pois estas condições estão relacionadas às características da matriz polimérica, a qual é susceptível ao ataque hidrolítico, e as diferenças nos valores de viscosidade relativa da matriz polimérica que não foram suficientemente grandes para alterar a quebra das fibras durante o reprocessamento. Os fatores que interferem nas características das fibras estão relacionados ao processamento, onde o material é submetido à tensões de cisalhamento que causam a quebra das fibras de vidro. Os processos de injeção e extrusão induzem atrito nas fibras de várias maneiras: na zona de pré-plastificação da rosca (onde as fibras estão alinhadas na interface sólido/polímero fundido), através de interações fibra-fibra durante o fluxo, e através da fratura na interface sólido/polímero fundido durante a fase de compressão/solidificação [4].

4.2.3- Ensaio físico-mecânico

4.2.3.1- Ensaio de tração

Os valores obtidos de resistência à tração do material, mostrados na Figura 12, indicaram que o melhor resultado obtido foi para o material que passou por um período de 6 horas de secagem, embora os valores de resistência à tração para as condições 3 e 9 horas de secagem estejam próximos do melhor valor obtido.

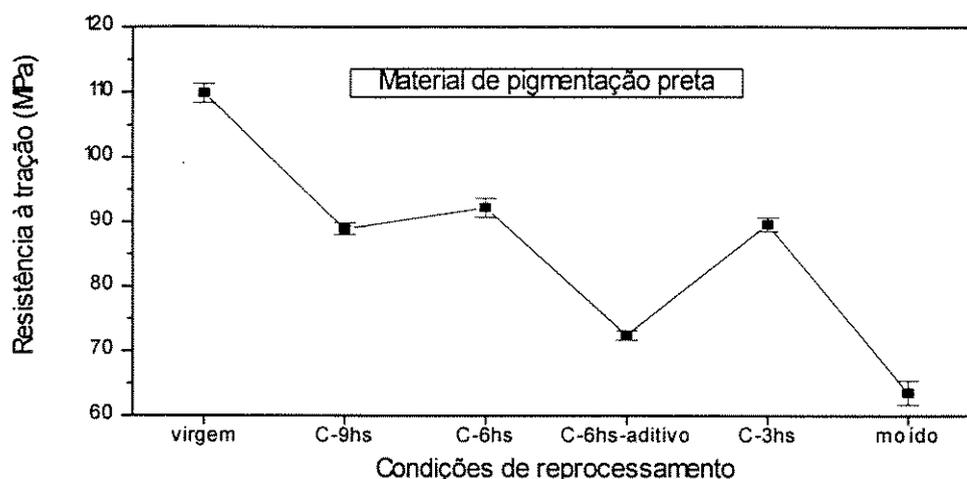


Figura 12- Resistência à tração do material de pigmentação preta em função das condições de reprocessamento.

Considerando que o comprimento médio das fibras foi o mesmo para os diferentes tempos de secagem, estas pequenas diferenças no valor da resistência à tração podem ser devido ao fato de uma possível degradação hidrolítica no material que secou menos tempo (3 horas) e uma maior susceptibilidade à degradação térmica durante o processo de injeção no material que secou durante 9 horas, pois este maior tempo de secagem pode ter dado início a algum processo degradativo que depois se desencadeou na moldagem dos corpos de prova. Quando se secou o material durante 6 horas, obteve-se um decréscimo de 16,08% no valor da resistência à tração, comparada ao material virgem. Este decréscimo da resistência à tração em relação ao material virgem é atribuído a dois fatores: diminuição do peso molecular da matriz polimérica e diminuição do comprimento das fibras.

As medidas de resistência à tração em corpos de prova injetados a partir do material moído mostraram um valor bem mais baixo, tendo uma diminuição de 42,11% em relação ao material virgem. Isto pode ser explicado em termos das dimensões do material moído, as quais são bem maiores do que os pellets obtidos pela reextrusão do compósito polimérico. Este material moído, com maiores dimensões, sofre mais esforço mecânico (cisalhamento) para que se consiga fundí-lo dentro da injetora, levando à uma quebra de suas cadeias poliméricas e à uma maior

diminuição no comprimento das fibras de vidro. Portanto, há uma maior queda no seu desempenho mecânico.

Novamente foi comprovado que a adição de lubrificante prejudicou as propriedades do material estudado, tendo um decréscimo de 34,1% no valor da resistência à tração, em relação ao material virgem.

A Figura 13 mostra os valores de alongamento na ruptura sob tração do material reprocessado em função das condições de reprocessamento utilizadas.

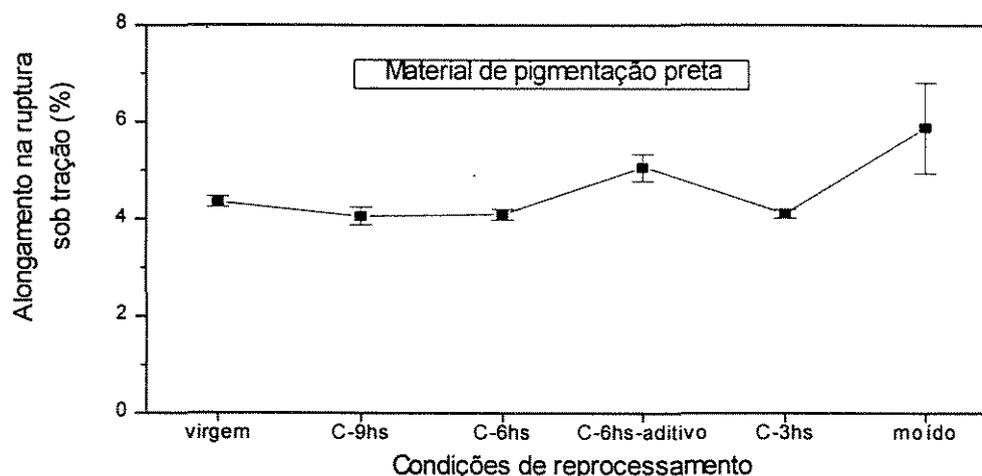


Figura 13- Alongamento na ruptura sob tração em função das condições de reprocessamento.

As amostras injetadas a partir do material moído e do material que foi reprocessado com aditivo tiveram valores de alongamento na ruptura maiores do que o obtido para o material virgem. Estes aumentos foram de 13,9% e 15,9% para o material processado com aditivo e material moído, respectivamente. Já para as outras condições de reprocessamento, estes valores foram levemente menores, quando comparados ao material virgem. Estes decréscimos variaram de 5,8% até 6,9%. O aumento no valor do alongamento para as duas primeiras condições citadas ocorreu em função do aumento na mobilidade das cadeias poliméricas devido a diminuição do peso molecular, deixando-as mais livres para escoar. Para as outras condições, os materiais conservaram a sua característica de rigidez.

4.2.3.2- Ensaio de flexão

As Figuras 14 e 15 mostram os valores de resistência à flexão e módulo de flexão para as diferentes condições de reprocessamento, respectivamente.

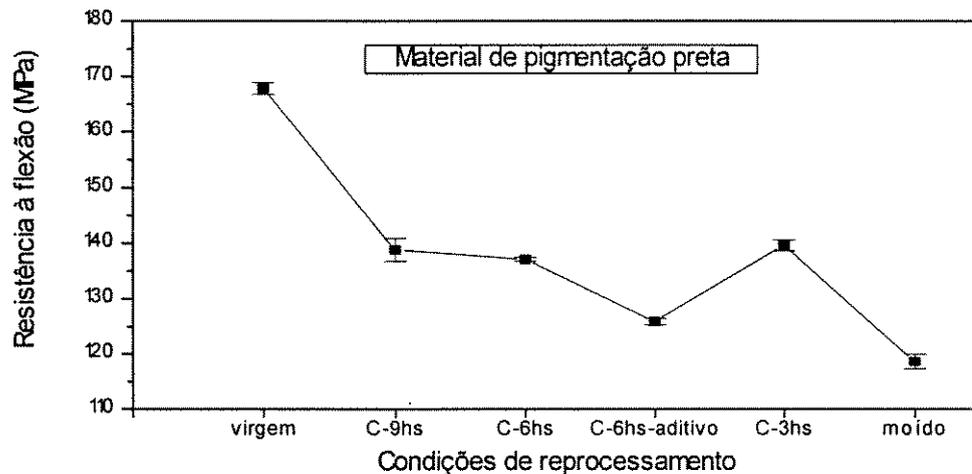


Figura 14- Resistência à flexão em função das condições de reprocessamento.

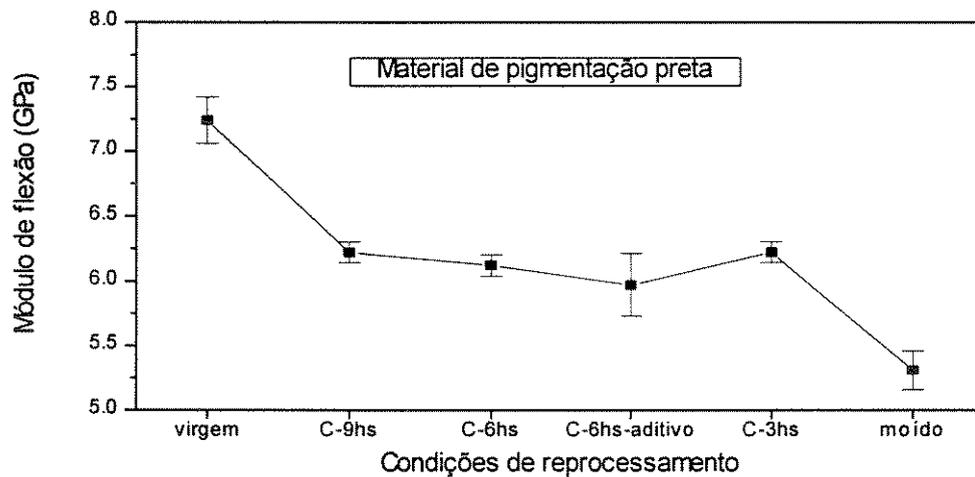


Figura 15- Módulo de flexão em função das condições de reprocessamento.

A resistência à flexão e o módulo de flexão também foram menores para as amostras reprocessadas. Estes decréscimos são devidos à diminuição de peso molecular da matriz polimérica e à quebra das fibras de vidro após o reprocessamento, tornando o material compósito menos rígido. No material virgem, o

efeito de enrijecimento prevalece devido aos maiores valores de peso molecular e de comprimento de fibra. Fibras de vidro com maiores comprimentos provocam uma maior orientação preferencial nas peças moldadas por injeção. Este fator, somado com um maior peso molecular da matriz polimérica produz peças com altos valores de rigidez. Além disso, as fibras servem como pontos de ancoramento das cadeias poliméricas, restringindo a mobilidade destas. Conforme o material passa por etapas de processamento, as fibras quebram e a capacidade delas restringirem a mobilidade das cadeias poliméricas diminui. Como as várias etapas de processamento também tendem a quebrar as cadeias poliméricas, isto também leva ao aumento da flexibilidade do material. Mais uma vez, os materiais moído e reprocessado com o auxílio de lubrificante apresentaram menores valores das propriedades em questão, confirmando os efeitos deletérios do processamento do material com dimensões grandes e do lubrificante usado no reprocessamento. Os valores de resistência à flexão e módulo de rigidez não foram sensíveis às diferentes condições de secagem, e estas propriedades diminuíram, em média, 17,5% e 14,6%, respectivamente, quando comparadas ao material virgem. Os materiais moído e reprocessado com aditivo tiveram maiores decréscimos do que os citados anteriormente.

4.2.3.3- Ensaio de impacto

A Figura 16 mostra os valores da resistência ao impacto para as diferentes condições de reprocessamento.

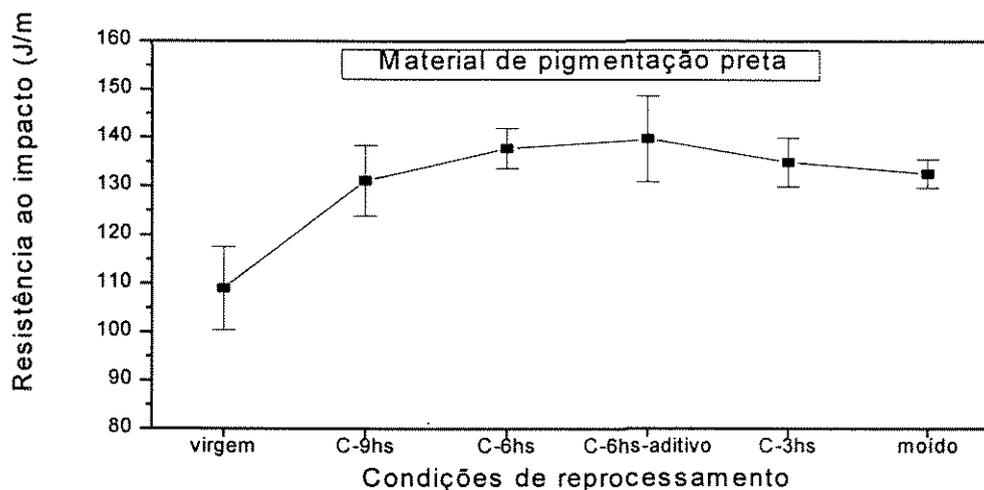


Figura 16- Resistência ao impacto em função das condições de reprocessamento.

Diferente do que era esperado, a resistência ao impacto aumentou para as várias condições de reprocessamento. O aumento da resistência ao impacto, em relação ao material virgem, foi de 16,9% para o material que secou durante 9 horas, e de 22,0% para o material que secou durante 6 horas e que reprocessado com aditivo. Isto implica que a quebra das fibras, as quais são responsáveis pelo impedimento da propagação das trincas que levam ao rompimento do material, foi compensada pelo ganho em ductilidade da matriz polimérica. Esta maior ductilidade do material, isto é, menor rigidez, favorece o movimento das cadeias poliméricas e, conseqüentemente, uma maior absorção da energia de impacto torna-se possível. Isto pode ser confirmado pelos dados dos ensaios mecânicos anteriores, tais como resistência à tração, resistência à flexão e módulo de rigidez, onde os melhores resultados são obtidos para materiais com melhores características de rigidez. Os materiais que apresentaram melhores propriedades de rigidez nos ensaios anteriores, apresentaram os menores valores de resistência ao impacto. O material

que foi reprocessado com o auxílio de lubrificante, mostrou o melhor valor de resistência ao impacto.

4.2.3.4- Temperatura de distorção térmica (HDT)

A Figura 17 mostra os valores da temperatura de distorção térmica para as diferentes condições de reprocessamento.

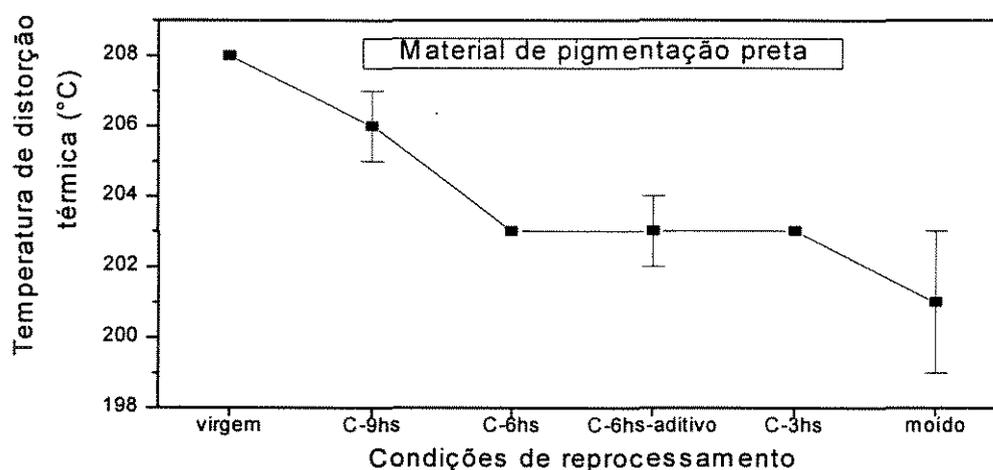


Figura 17- Temperatura de distorção térmica (HDT) em função das condições de reprocessamento.

A temperatura de distorção térmica está principalmente relacionada com a região amorfa do material, a qual tende a sofrer maior influência do aumento da temperatura. Os materiais poliméricos que depletam à menores temperaturas, têm uma maior fração de região amorfa ou um menor peso molecular, fatores estes que facilitam a mobilidade das cadeias poliméricas. No material compósito em questão, tem-se ainda as fibras de vidro que funcionam como pontos de ancoramento, restringindo a mobilidade destas cadeias.

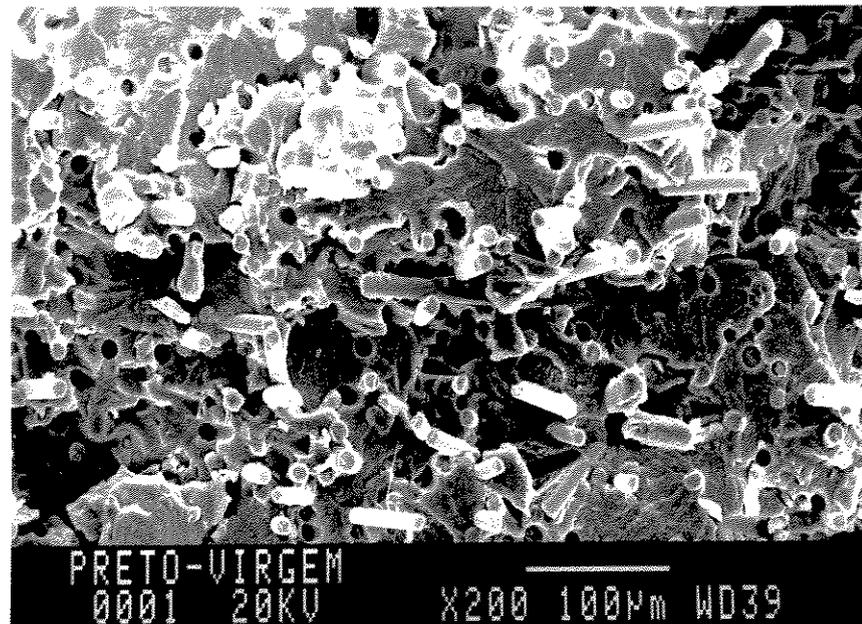
O material virgem apresentou o valor de temperatura de distorção térmica maior do que os materiais reprocessados. Este resultado era esperado, pois o

material virgem possui maior peso molecular, maior comprimento médio das fibras e maior grau de cristalinidade, restringindo assim, a mobilidade das cadeias poliméricas. O melhor valor obtido entre as condições de reprocessamento, foi para o material que secou durante 9 horas antes de ser reextrudado. Como a curva de distribuição de comprimento e o comprimento médio das fibras deste material são basicamente iguais para os materiais com tempos de secagem de 3 e 6 horas, pode-se concluir, pelos dados obtidos nas medidas de viscosidade relativa e análises de DSC, que este material apresentou um maior peso molecular e um maior grau de cristalinidade em relação ao material que secou durante 3 horas. Embora os materiais que secaram durante 6 e 9 horas tenham apresentado valores iguais de viscosidade relativa e valores bastante próximos de grau de cristalinidade, o material que secou durante 9 horas apresentou um maior valor de temperatura de distorção térmica. Esta diferença é provavelmente devido à diferenças na morfologia cristalina destes materiais. Mais uma vez, os corpos de prova injetados a partir do material moído apresentaram propriedades inferiores devido ao grande esforço mecânico que este sofre durante a moldagem por injeção, pelos motivos citados anteriormente.

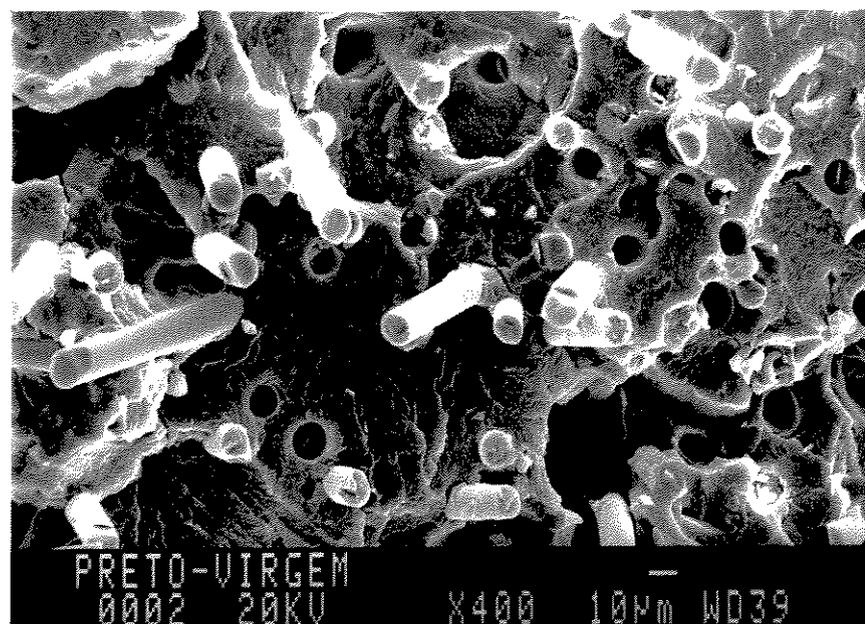
4.3- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Figuras 18 (a) a 18(f) mostram as fotomicrografias de superfícies fraturadas dos corpos de prova de impacto injetados a partir de material virgem, material moído e material reprocessado, respectivamente.

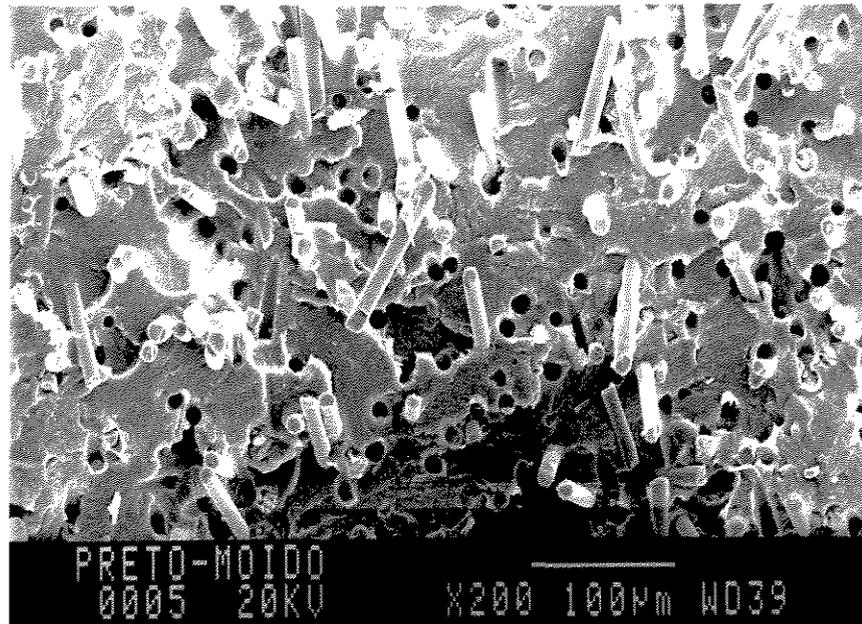
Observou-se que as condições de reprocessamento afetaram levemente a adesão interfacial entre a fibra de vidro e a matriz polimérica, embora esta adesão já não tenha sido totalmente eficiente para os corpos de prova injetados a partir do material virgem. As fotomicrografias das superfícies fraturadas apresentaram uma grande quantidade de vazios devido ao arrancamento das fibras de vidro causado pelo rompimento dos corpos de prova. No material virgem, aproximadamente 44% das fibras de vidro foram arrancadas pelo rompimento dos corpos de prova, e para os materiais moído e reprocessado, este valor foi de aproximadamente 49% para ambos. A adesão interfacial é um dos principais fatores para que ocorra transferência de tensão da matriz polimérica para a fibra de vidro. Portanto, pelas fotomicrografias mostradas, esta transferência de tensão pode ser otimizada caso se consiga uma melhor adesão interfacial, aumentando assim, a quantidade de fibras que se rompem através de solicitação mecânica e diminuindo o número de fibras arrancadas por tal solicitação. Esta falta de adesão interfacial observada pode ser devido ao tratamento de acoplagem a que a fibra foi submetida antes de ser incorporada na matriz polimérica ou devido aos efeitos de dilatação e contração diferencial que podem ocorrer nas etapas de processamento do material.



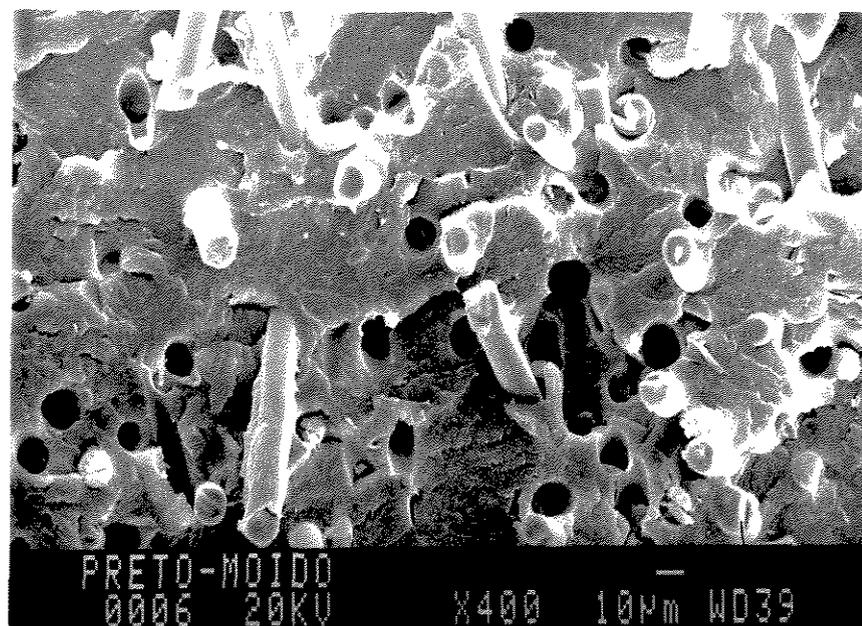
18(a) Superfície fraturada do material virgem. Ampliação de 200x.



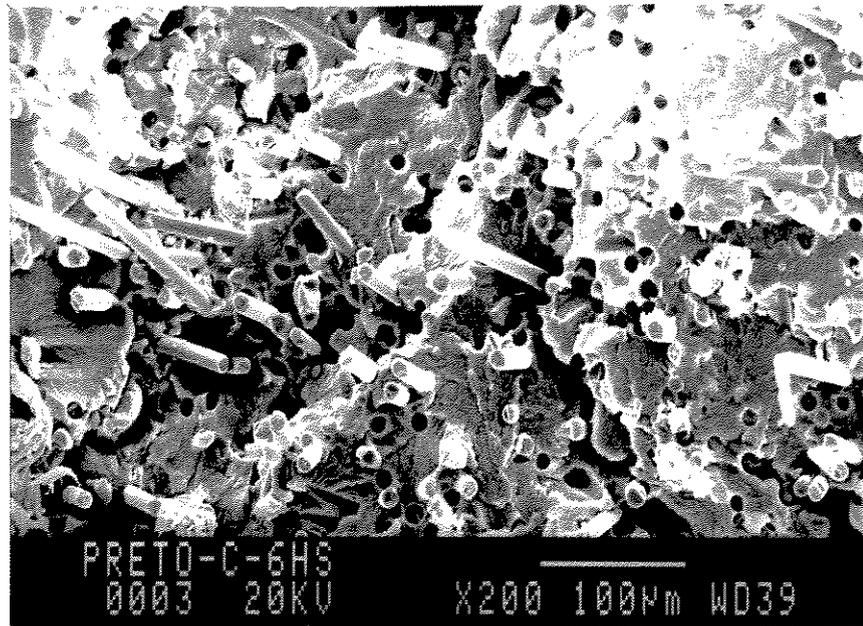
18(b) Superfície fraturada do material virgem. Ampliação de 400x.



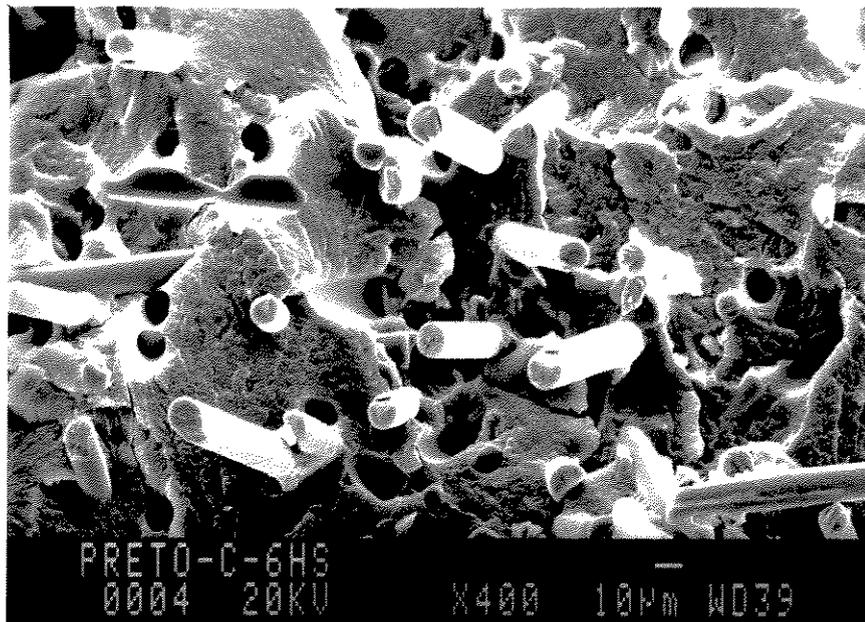
18(c) Superfície fraturada do material moído. Ampliação de 200x.



18(d) Superfície fraturada do material moído. Ampliação de 400x.



18(e) Superfície fraturada do material reprocessado. Ampliação de 200x.



18(f) Superfície fraturada do material reprocessado. Ampliação de 400x.

Figura 18- Fotomicrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, das superfícies fraturadas.

4.4- Análise global dos resultados

A Figura 17 mostra como as propriedades do material estudado variaram com as condições de reprocessamento .

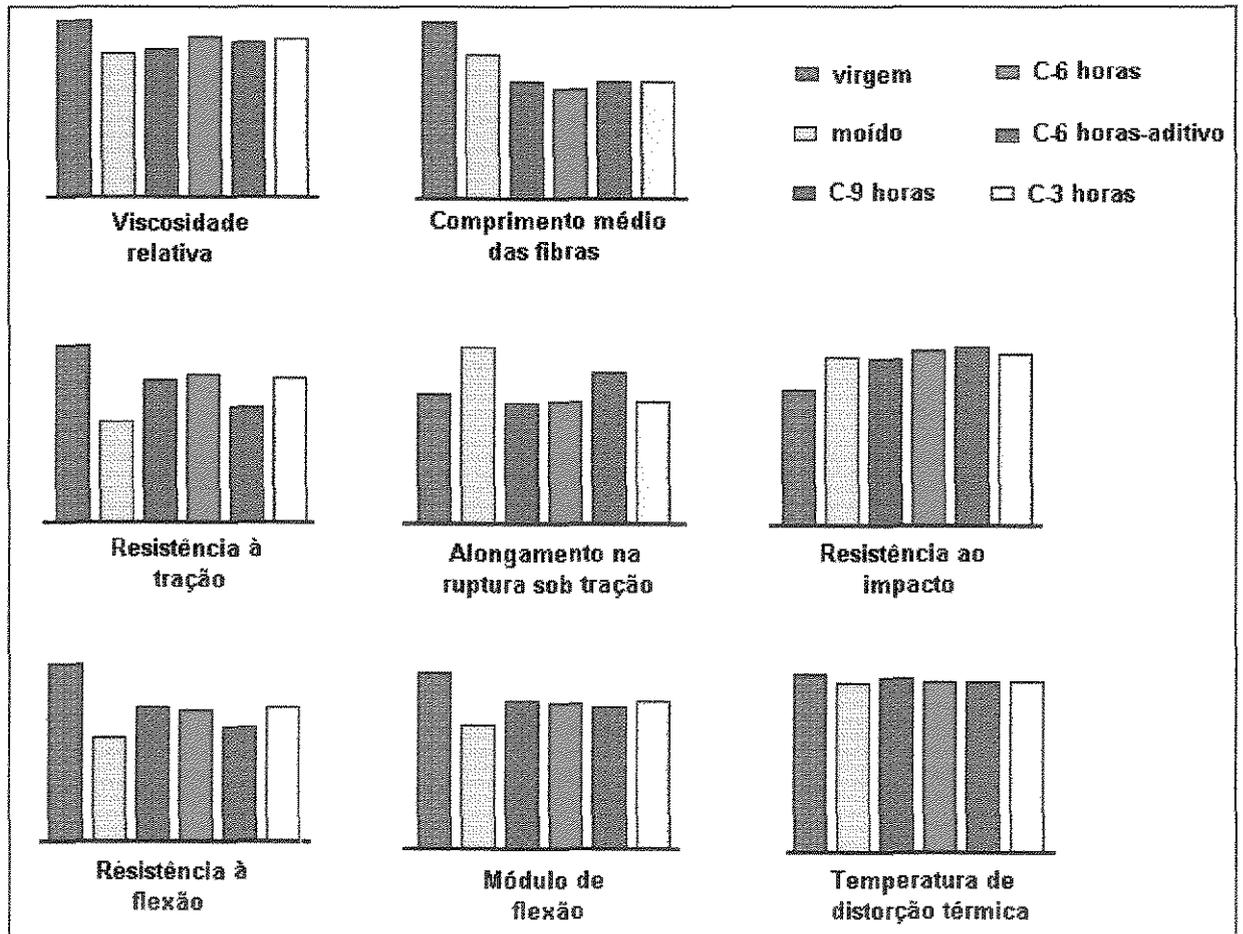


Figura 19- Comparação entre as várias condições de reprocessamento do nylon 6 reforçado com fibra de vidro.

Pela Figura 19 pode-se observar que o processamento de peças moldadas a partir de refugo plástico moído leva à uma deterioração das propriedades mecânicas por motivos já explicados anteriormente. Portanto, a etapa de reextrusão, a qual apresentou condições menos severas do que a de injeção do material reprocessado,

mostrou-se ser de fundamental importância para as propriedades do produto final. Os tempos de secagem do material moído também influenciaram nas propriedades dos pellets obtidos pelo reprocessamento e das peças moldadas por injeção. O material mostrou-se sensível ao tempo de secagem, o qual levou à diminuição do seu peso molecular, mas não afetou fortemente as suas propriedades mecânicas. De uma maneira geral, o tempo de secagem de 6 horas mostrou-se adequado para obtenção de material com características desejáveis, não justificando, do ponto de vista produtivo, maiores tempos de secagem. O reprocessamento com auxílio de lubrificante mostrou-se inadequado, deteriorando a maioria das propriedades estudadas, exceto a resistência ao impacto, a qual mostrou melhor resultado nesta condição devido ao aumento da flexibilidade do material.

CAPÍTULO V- CONCLUSÕES

Com relação às fibras de vidro, concluiu-se que:

- As fibras de vidro tiveram seus comprimentos médios diminuídos durante as etapas de processamento do material compósito.
- As distribuições de comprimentos de fibras tiveram um estreitamento gradual para material virgem, moído e reprocessado, respectivamente.
- A condição de reprocessamento foi severa, causando maior quebra das fibras do que o processamento cujos refugos foram obtidos.

Com relação à matriz nylon 6, concluiu-se que:

- O tempo de secagem teve bastante influência no teor de umidade final do nylon 6.
- O tempo de secagem de 3 horas levou à degradação hidrolítica durante o reprocessamento, enquanto 9 horas de secagem deu início a um processo degradativo que se desencadeou no processamento por injeção do material reprocessado. O tempo de secagem de 6 horas mostrou-se o mais adequado para a obtenção de um peso molecular mais elevado da matriz polimérica.
- O lubrificante usado no reprocessamento promoveu a flexibilidade das cadeias poliméricas.

Com relação ao compósito, concluiu-se que:

- O compósito nylon 6/fibras de vidro mostrou um alto valor agregado e seu reprocessamento é bastante viável, pois as propriedades físico-mecânicas do material reprocessado foram satisfatórias, podendo ser usado para várias aplicações onde estas propriedades são desejáveis.
- As propriedades finais do material reprocessado dependeram das características finais da matriz polimérica e das fibras de vidro.
- A injeção de peças moldadas a partir de material moído foi inconveniente, tendo efeito deletério nas propriedades do produto final.

- Os diferentes tempos de secagem do refugo moído não tiveram grande influência nas propriedades físico-mecânicas do material reprocessado.

- O tempo de 6 horas de secagem mostrou-se viável ao reprocessamento do material compósito. Os decréscimos nos valores das propriedades nesta condição foram de 16% para a resistência à tração e módulo de rigidez, 18% para a resistência à flexão, e 6% para o alongamento na ruptura sob tração.

- A resistência ao impacto aumentou com o reprocessamento do material compósito.

- A temperatura de distorção térmica (HDT) foi ligeiramente menor para os materiais reprocessados.

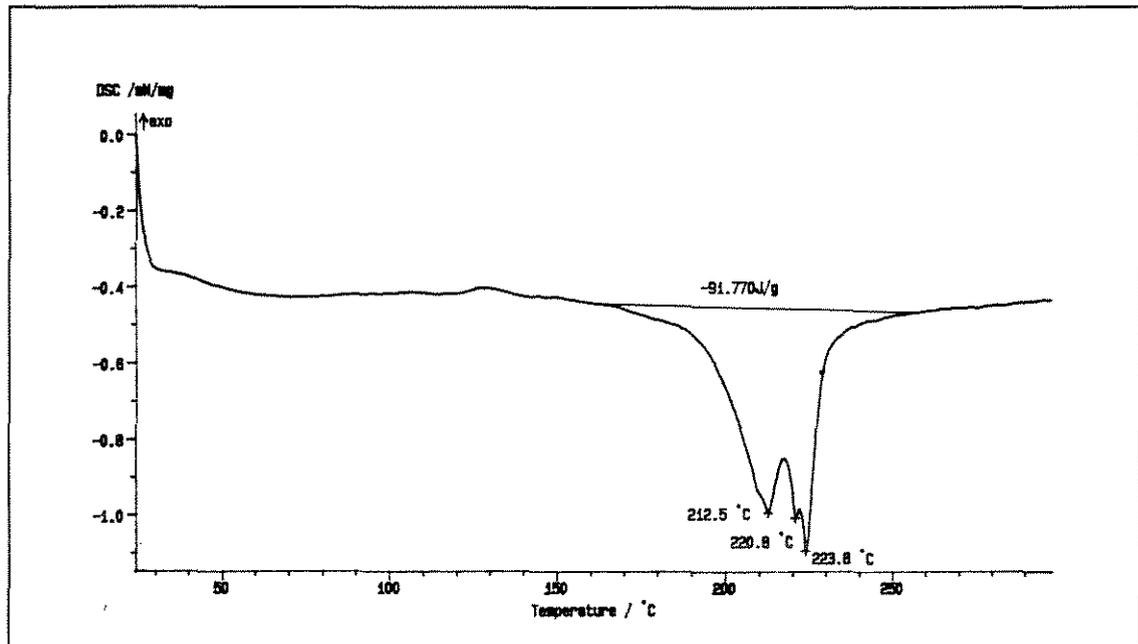
CAPÍTULO VI- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Devido à tendência favorável apresentada pelo reprocessamento do compósito de nylon 6 reforçado com fibras de vidro, este estudo preliminar pode ser aprofundado. A partir dos resultados obtidos neste trabalho, propõe-se que:

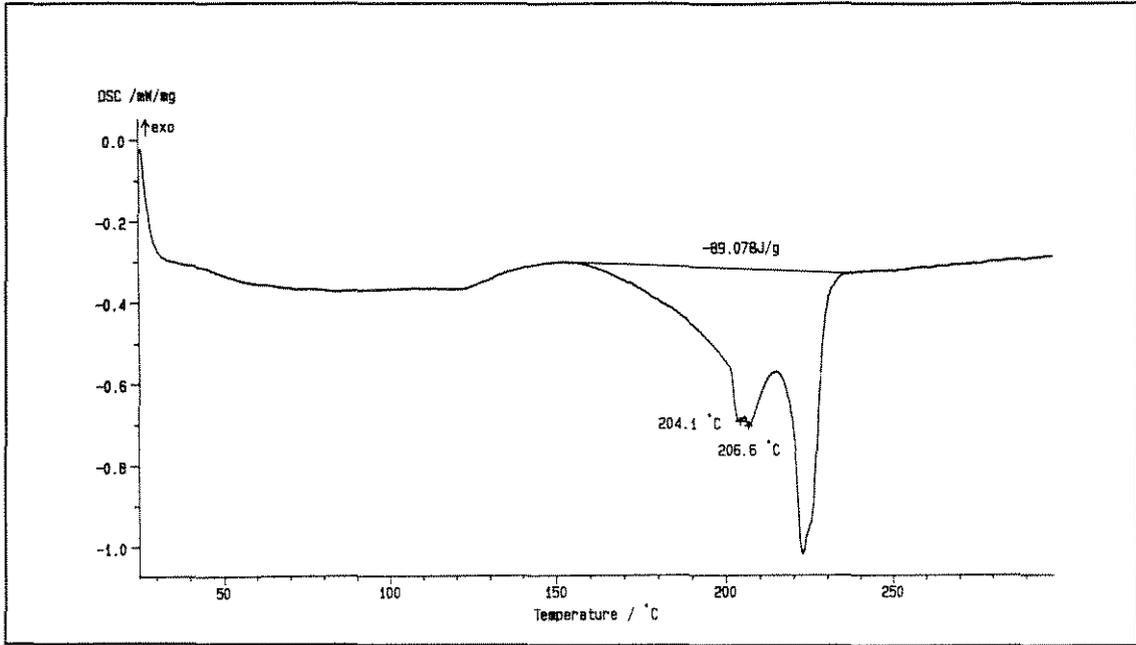
- Realizar um estudo da susceptibilidade à degradação das peças moldadas a partir deste material reprocessado. Este estudo pode ser feito através de análises térmicas tal como a obtenção do tempo de indução oxidativa (OIT).
- Estudar um sistema de estabilização do material polimérico reprocessado.
- Tentar diminuir a quebra das fibras de vidro durante o reprocessamento do compósito através de mudanças nas condições de reprocessamento.
- Realizar um estudo da variação das propriedades térmicas e físico-mecânicas após várias etapas consecutivas de reprocessamento do compósito polimérico.
- Realizar um estudo mais aprofundado da influência do reprocessamento e das fibras de vidro na morfologia da matriz polimérica.
- Analisar com maior profundidade a influência da pigmentação (pigmentação preta em comparação com a pigmentação verde).

CAPÍTULO VII- APÊNDICE

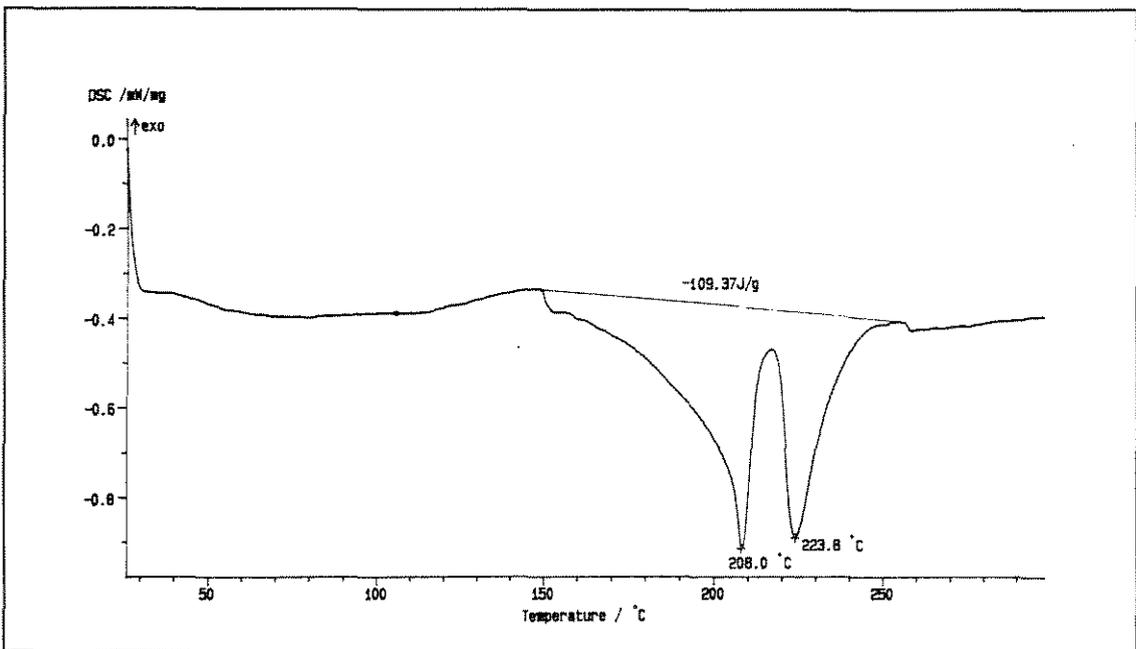
7.1- Apêndice 1: Análises por DSC para as amostras de pigmentação verde



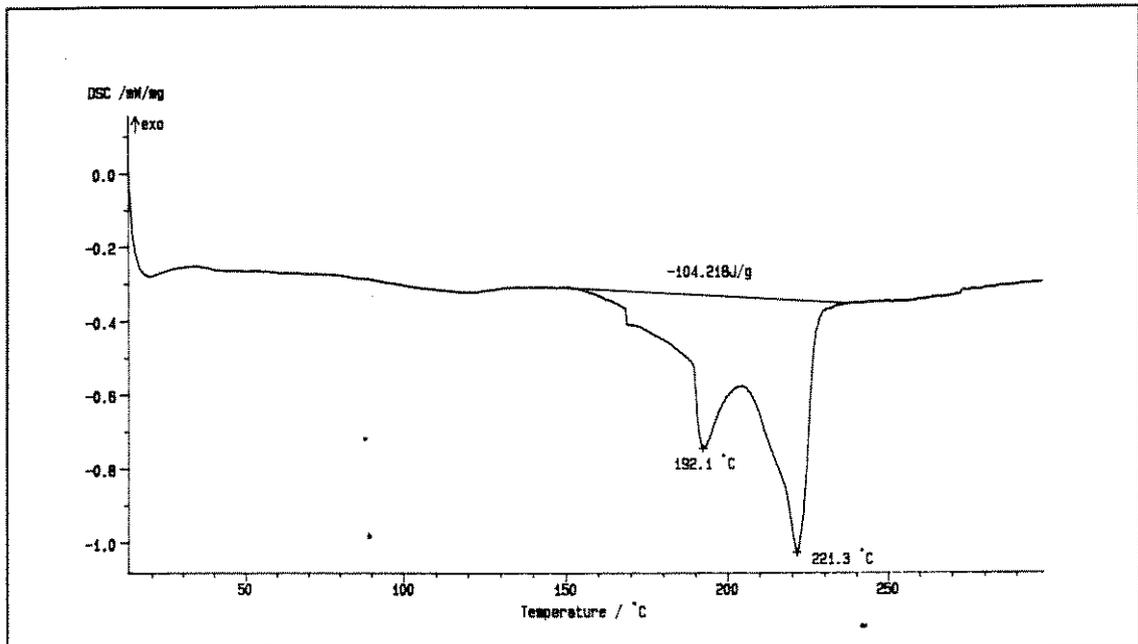
20(a)- Análise de DSC para o material virgem.



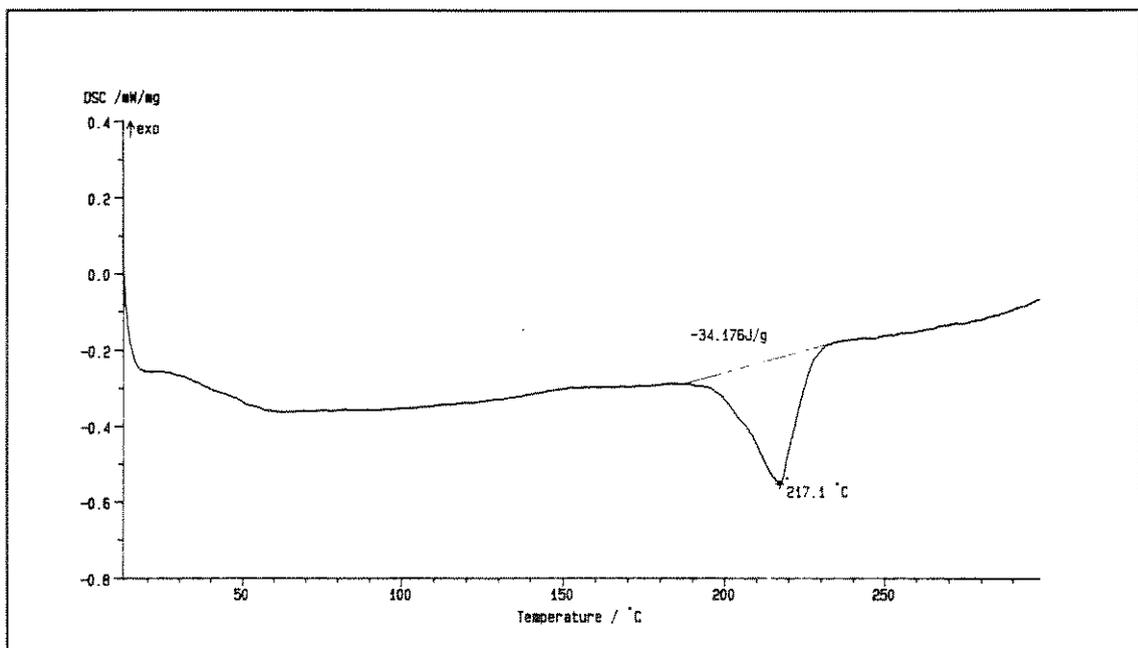
20(b)- Análise de DSC para o material moído



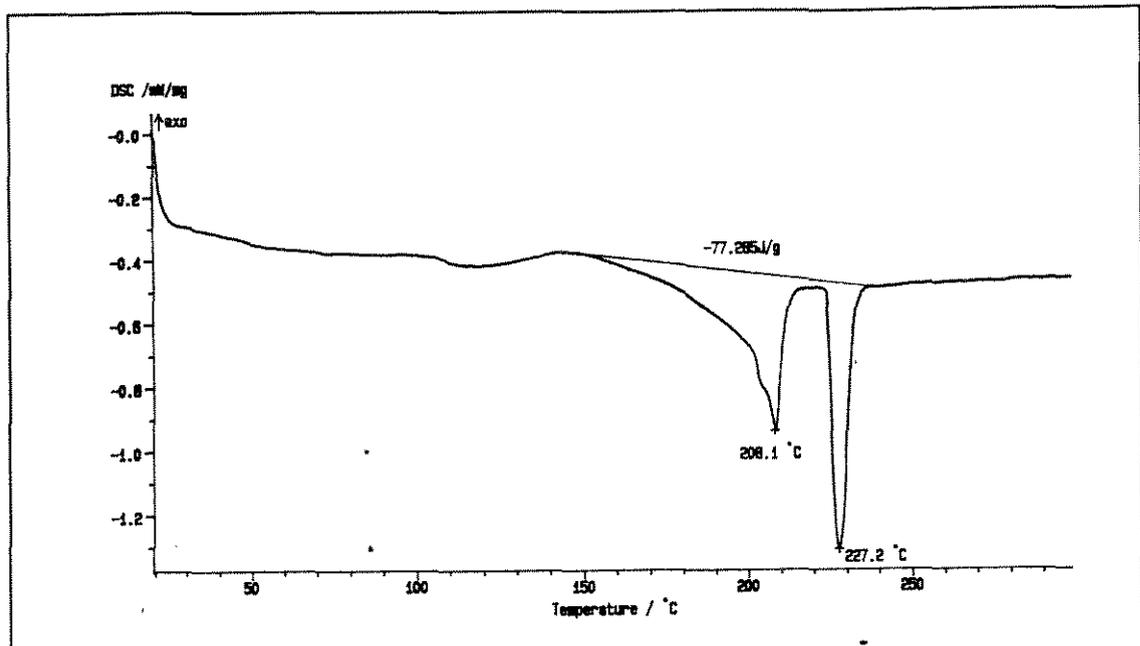
20(c)- Análise de DSC para o material seco durante 9 horas antes de ser reprocessado usando-se a rosca C.



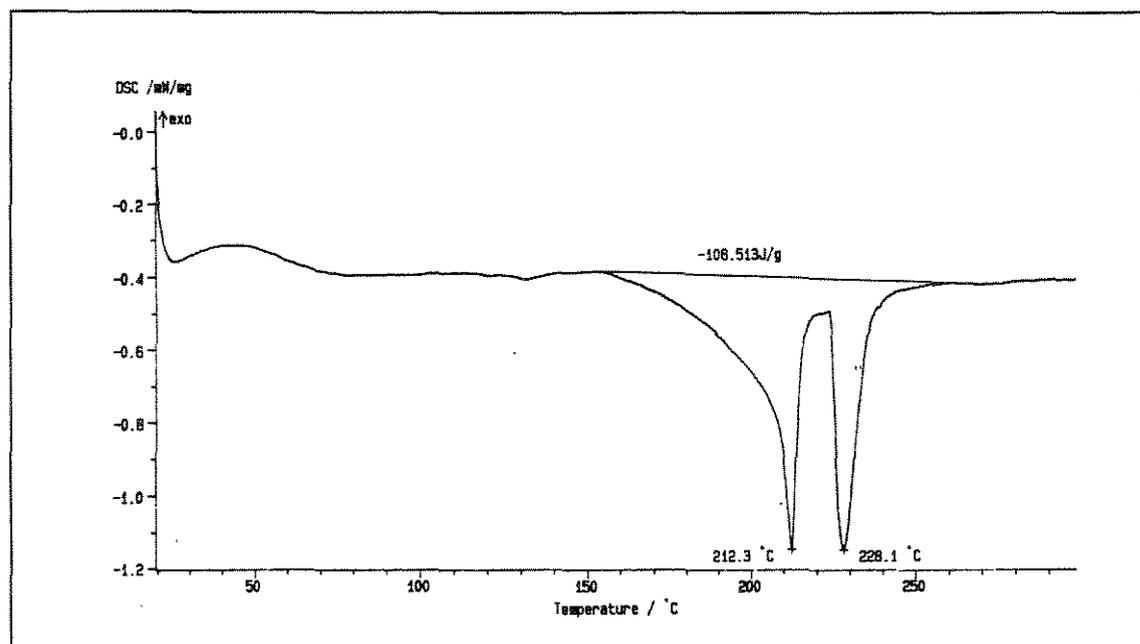
20(d) Análise de DSC para o material seco durante 6 horas antes de ser reprocessado, usando-se a rosca C.



20(e)- Análise de DSC para o material seco durante 6 horas antes de ser reprocessado, usando-se a rosca C e aditivado com lubrificante.



20(f)- Análise de DSC para o material seco durante 6 horas antes de ser reprocessado, usando-se a rosca B.



20(g)- Análise de DSC para o material seco durante 3 horas antes de ser reprocessado, usando-se a rosca C.

Figura 20- Análises de DSC em função das diferentes condições de reprocessamento; taxa de aquecimento = 10,0°C/min.

7.2- APÊNDICE 2- Avaliação dos compósitos PA 6 / fibras de vidro para o material com pigmentação verde

Grau de cristalinidade obtido por DSC

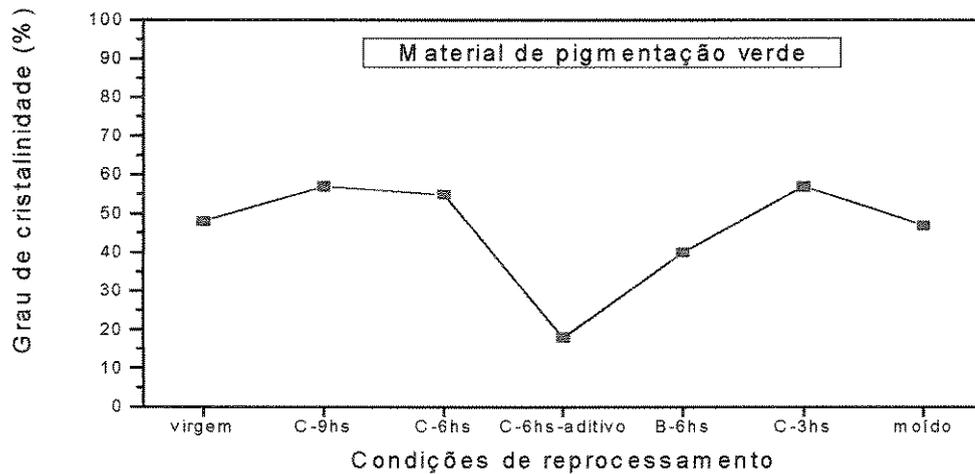


Figura 21- Grau de cristalinidade em função das condições de reprocessamento.

Medidas de viscosidade relativa

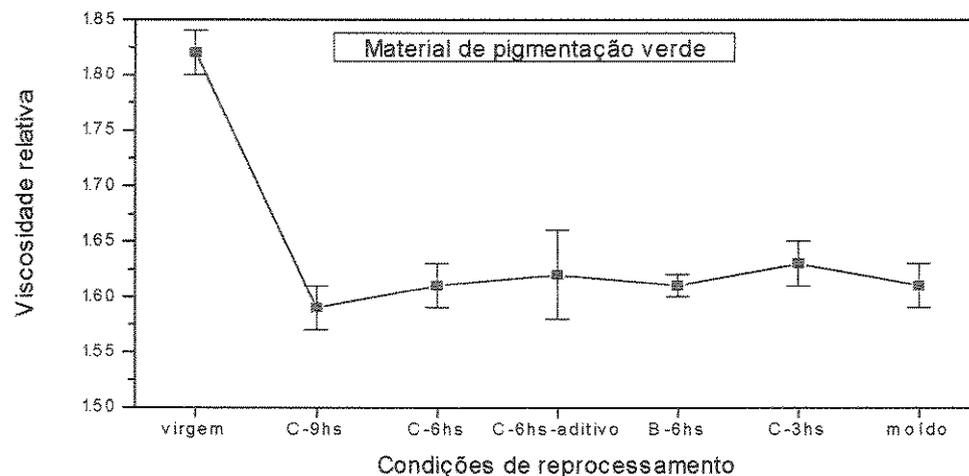
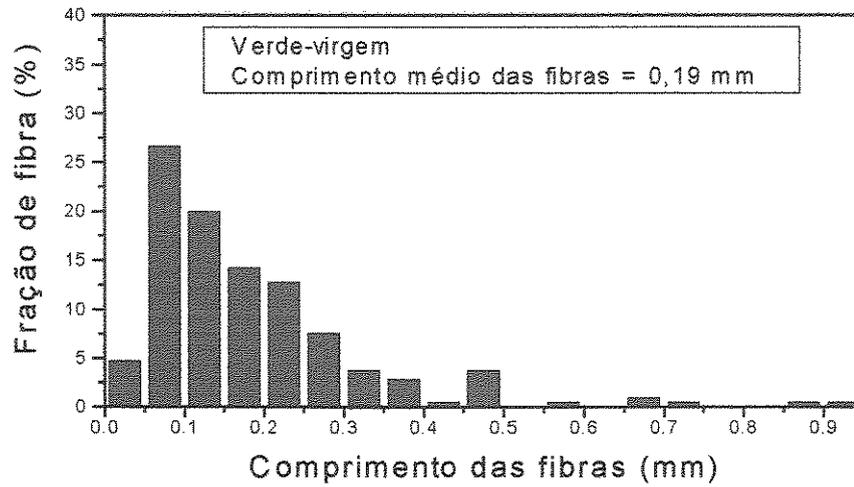
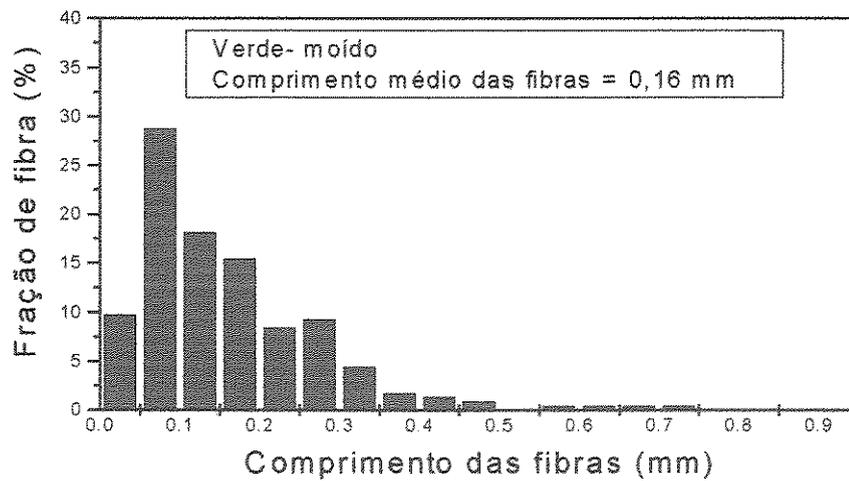


Figura 22- Viscosidade relativa em função das condições de reprocessamento.

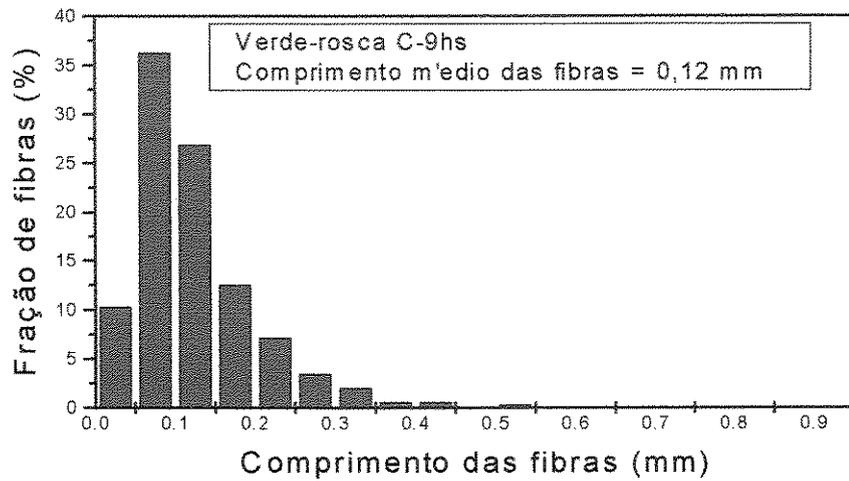
Distribuição de comprimentos e comprimento médio das fibras de vidro



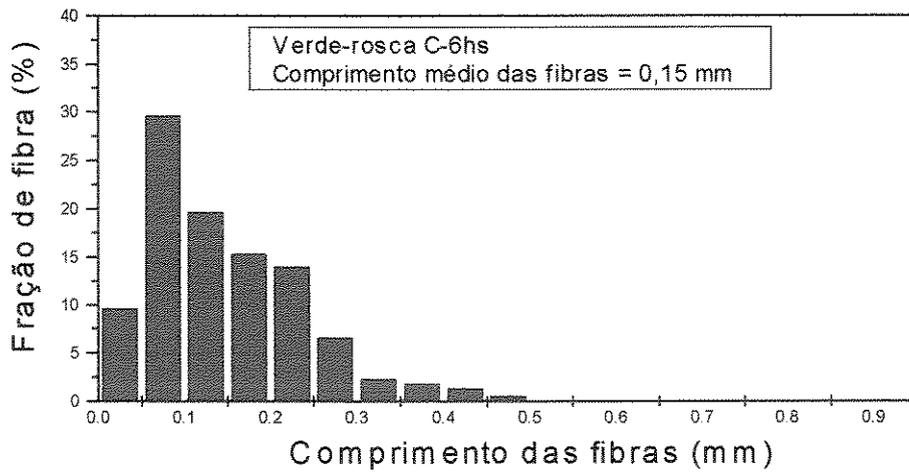
23(a)- Distribuição de comprimentos de fibras de vidro para o material virgem.



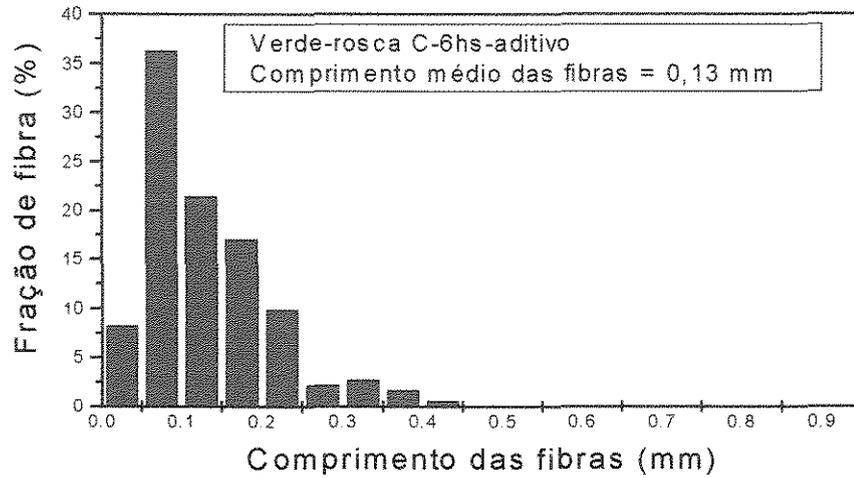
23(b)- Distribuição de comprimentos de fibras de vidro para o material moído.



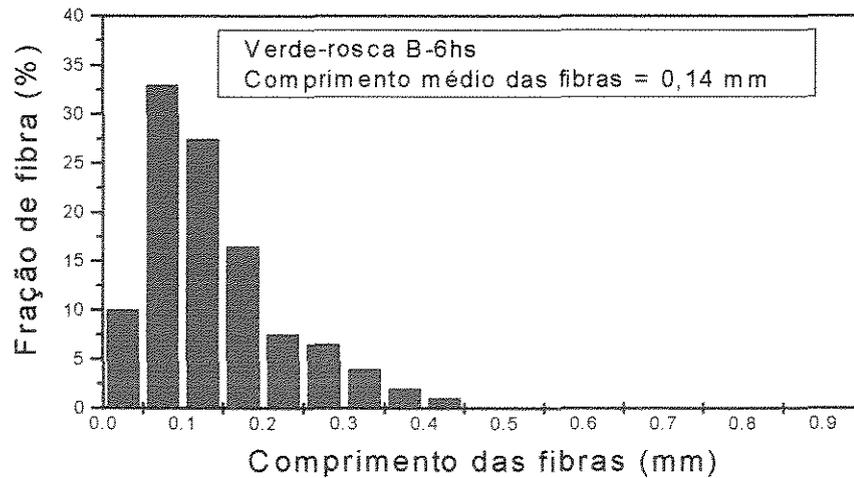
23(c)- Distribuição de comprimentos de fibras de vidro para o material seco durante 9 horas antes de ser reprocessado, usando-se a rosca C.



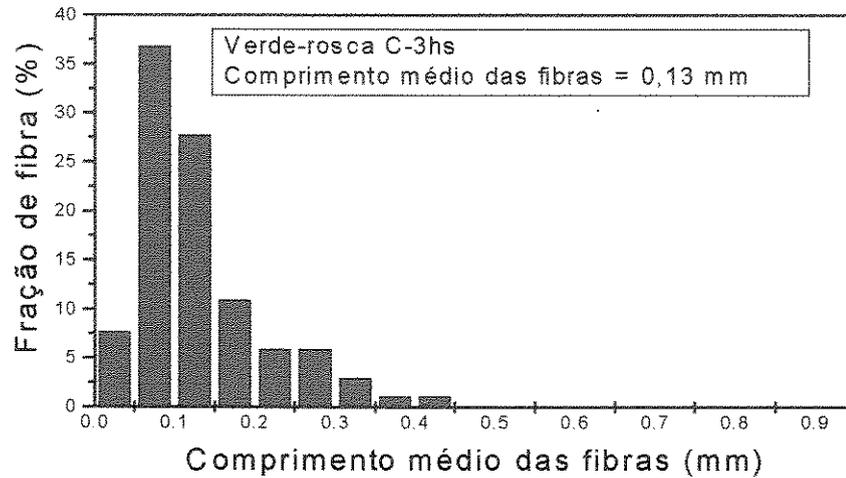
223(d)- Distribuição de comprimentos de fibras de vidro para o material seco durante 6 horas antes de ser reprocessado, usando-se a rosca C.



23(e)- Distribuição de comprimentos de fibras de vidro para o material seco durante 6 horas antes de ser reprocessado, usando-se a rosca C e aditivado com lubrificante.



23(f)- Distribuição de comprimentos de fibras de vidro para o material seco durante 6 horas antes de ser reprocessado, usando-se a rosca B.



23(g)- Distribuição de comprimentos de fibras de vidro para o material seco durante 3 horas antes de ser reprocessado, usando-se a rosca C.

Figura 23- Distribuição de comprimentos de fibras de vidro para o material virgem e após diferentes condições de reprocessamento.

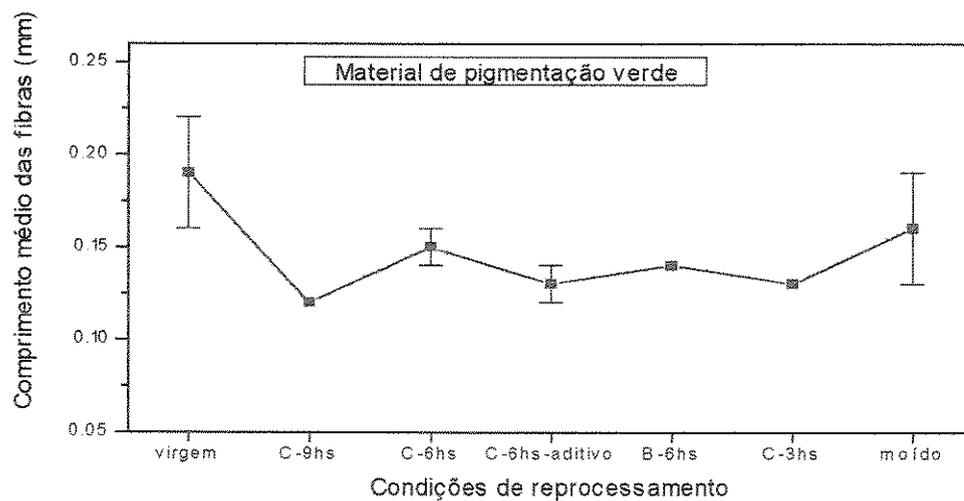


Figura 24- Comprimento médio das fibras de vidro em função das condições de reprocessamento.

Ensaio físico-mecânicos

Ensaio de tração

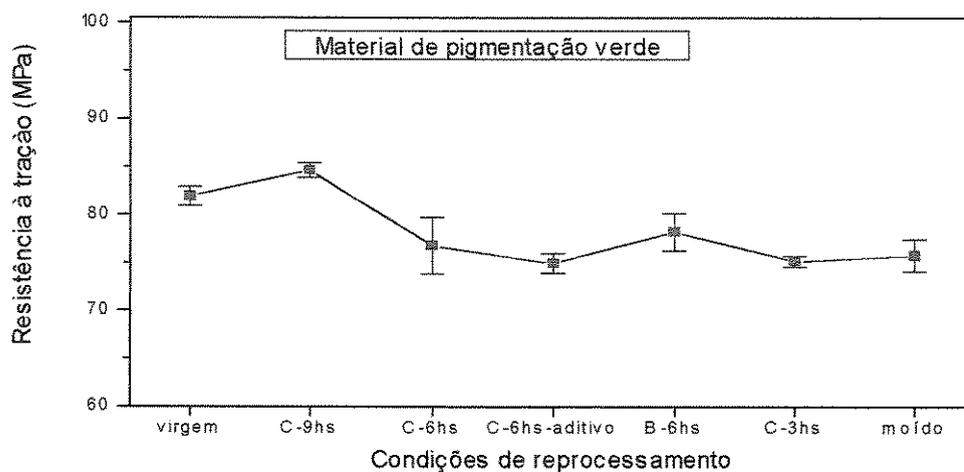


Figura 25- Resistência à tração do material de pigmentação preta em função das condições de reprocessamento.

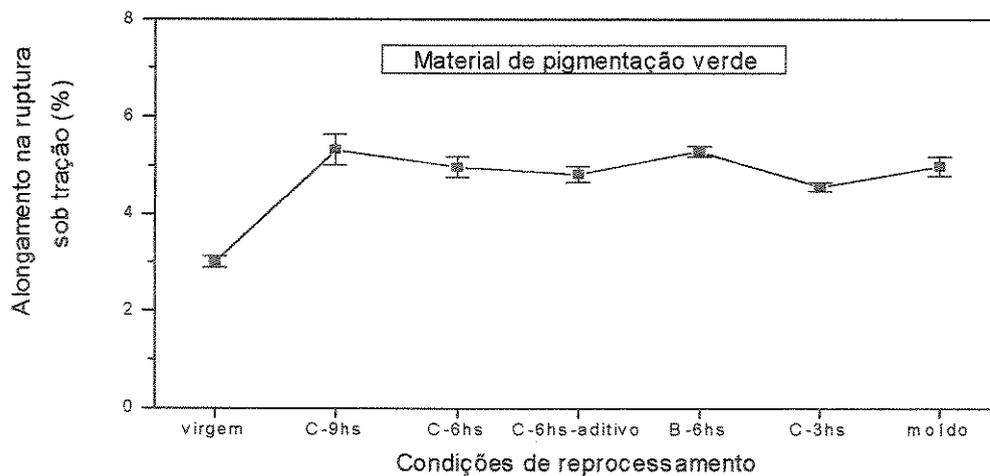


Figura 26- Alongamento na ruptura sob tração em função das condições de reprocessamento.

Ensaio de flexão

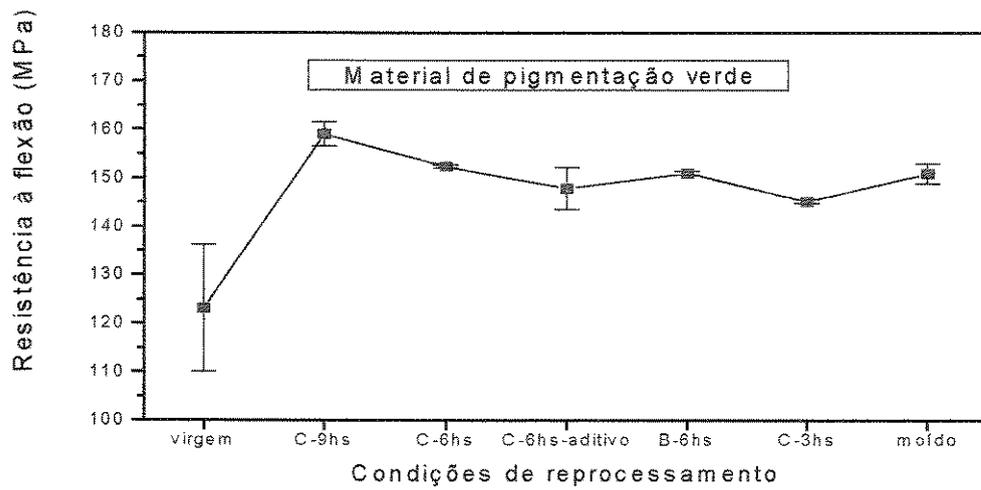


Figura 27- Resistência à flexão em função das condições de reprocessamento

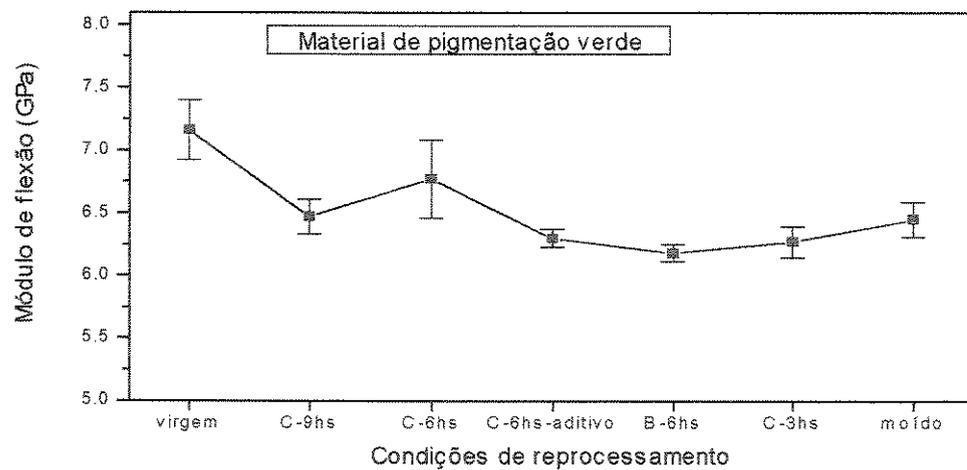


Figura 28- Módulo de flexão em função das condições de reprocessamento.

Ensaio de impacto

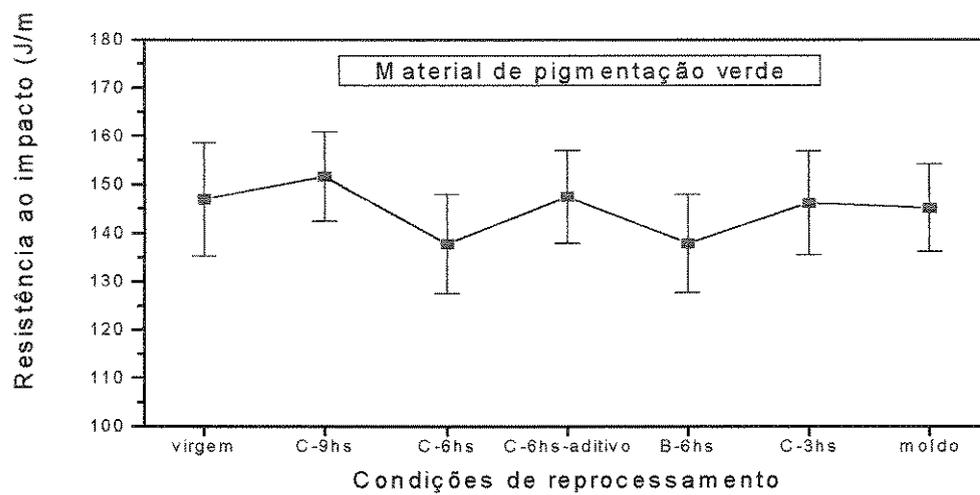


Figura 29- Resistência ao impacto em função das condições de reprocessamento.

Temperatura de distorção térmica

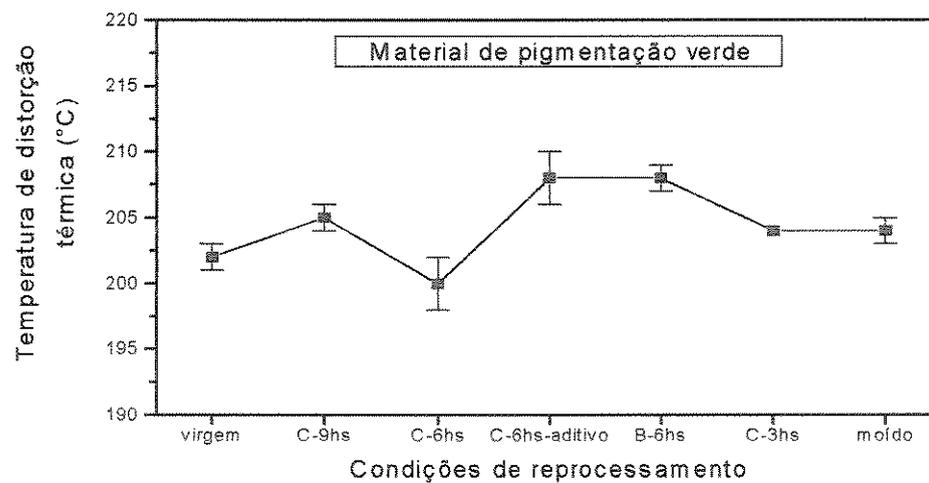


Figura 30- Temperatura de distorção térmica (HDT) em função das condições de reprocessamento.

CAPÍTULO VII- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]- YEN, T. F., "Recycling and Disposal of Solids Wastes: Industrial, Agricultural, Domestic". 2^aed., USA, Ann Arbor, 1975, 372p.
- [2]- MEYER, J. Ph.; LEBLANC, D.; TRINCHERO, F., "Additives for upgrading recycled engineering thermoplastics". *RECYCLE' 94 - DAVOS GLOBAL FORUM AND EXPOSITION* - March 14-18, 1994, Davos, Switzerland, 4-2.1/4-2.7.
- [3]- HIEBER, R. E., "Examining the properties of recycled 46 polyamide". *Annual Technical Conference, ANTEC' 94, Conference Proceedings*, pt. 3, 1994, p. 1914-1917.
- [4]- 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. 2918-2921.
- [5]- SCHIEBISCH, J.; EHRENSTEIN, G. W.; SCHMIEMANN, A., "Recycling of polyamide 6 - Effect of contaminants". *Annual Technical Conference - ANTEC'95, Conference Proceedings*, V 3, 1995, p. 3757-3764.
- [6]- CINTRA FILHO, J. S.; RODRIGUES, M.; ZANATA, F., "Efeitos de distribuição de comprimentos de fibras curtas na viscosidade em cisalhamento de PPS reforçado com fibras de vidro". *Anais do 3^o Congresso Brasileiro de Polímeros*, 30/10 - 02/11/1995, Rio de Janeiro, Volume 1, p. 123-126.
- [7]- CARLING, M. J.; WILLIAMS, J. G., "Fiber length distribution effects on the fracture of short-fiber composites". *Polymer Composites*, 11, 6 (1990), p. 307-313.

- [8]- WIEBECK, H; GUNTHER, W. R.; ASCIUTTI, S.A., "Apostila: Tecnologia de Reciclagem do Plástico". São Paulo, 1996.
- [9]- EHRIG, R. J., "Plastics Recycling: Products and Process". New York:, Hanser, 1992, 289p.
- [10]- BEATTY, C. L., "Life Cycle of Plastics". *Annual Technical Conference - ANTEC'94, Conference Proceedings*, pt.3, p.1778-1779.
- [11]- ASTM D 5033-90, "Standard Guide -The development of standards relating to the proper use of recycled plastics". *American Society for Testing and Materials*, Philadelphia, 1990.
- [12]- AGNELLI, J. A. M., "Reciclagem de Polímeros: Situação Brasileira". *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Out-Dez-1996, p. 9-18.
- [13]- "Challenging times for performance polymers". *European Plastics News*, 21, 5 (1994), p. 20-21.
- [14]- GRÜTZNER, R. E.; KOINE, A., "PA recycling: Is mechanical recycling of impact modified PA 6 and PA 66 a sensible proposition ?". *Kunststoffe*, April 1996, p. 25-26.
- [15]- KAISERSBERGER, E.; KNAPPE, S.; OPFERMANN J.; MOHLER, H., "The Influence of recycled material on the crystallization kinetics of thermoplastic polymers". *Journal of Thermal Analysis*, 40 (1993), p.821-829.
- [16]- AGNELLI, J. A. M., "Apostila do Curso Degradação e Estabilização de Polímeros". Depto de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 1992, 198 p.
- [17]- SOUZA, M. L.; AGNELLI, J. A. M.; GIBERTONI E., "Avaliação da resistência à termooxidação de um composto de polipropileno modificado com talco e negro de fumo". *Anais do 3º Congresso Brasileiro de Polímeros*, 30/10 - 02/11/1995, Rio de Janeiro, Volume 1, p. 297-300.

-
- [18]- BILLMEYER Jr., F. W.; "Textbook of Polymer Science". 3^a ed., New York, John Wiley & Sons, 1984, 578 p.
- [19]- GACHTER, R.; MULLER, H., "Plastics Additives Handbook". 2^a ed., Munich: Hanser, 1987, 754 p.
- [20]- ASTARITA, G.; NICOLAIS, L., "Polymer Processing and Properties". New York, Plenum, 1984, 450p.
- [21]- SCOTT, G., "Initiation processes in polymer degradation". *Polymer Degradation and Stability*, 48 (1995), p. 315-324.
- [22]- CHAWLA, K. K., "Composite Materials: Science and Engineering". Springer-Verlag, New York, 1987, 292 p.
- [23]- HAGE Jr., E., "Apostila - Compósitos e Blendas Poliméricas". Campinas, 1989, 203 p.
- [24]- OGORKIEWICZ, R. M., "Engineering Properties of Thermoplastics". New York, 1970.
- [25]- SOUSA, J. A., "Apostila: Termoplásticos de Engenharia". Curso da ABPol, 1993.
- [26]- MARLET, J. M. F., "Poliamidas reforçadas com cargas/reforços minerais". Anais do 9^o CBECIMAT, Águas de São Pedro, SP, dezembro/1990.
- [27]- MACDERMOTT, C. P., "Selecting Thermoplastics for Engineering Applications". New York, Marcel Dekker, 1984, 181p.
- [28]- "Encyclopedia of polymer science and engineering". USA, John Wiley & Sons, 1988, V 11, p. 355-361, 451, 452.
- [29]- ADAMSON, A.W., "Physical Chemistry of Surfaces". Wiley, New York, 5^a ed, 1990, 777p.

- [30]- SHIAO, M. L.; NAIR, S. V.; GARRET, P. D.; POLLARD, R. E, "Effect of glass-fibre reinforcement and annealing on microstructure and mechanical behaviour of nylon 6,6: Part I- Microstructure and morphology ". *Journal of Materials Science.*, 29 (1994), p. 1973-1981.
- [31]- THOMASON, J. L.; VAN ROOYEN, A. A., "Transcrystallized interphase in thermoplastic composites: Part I - Influence of fibre type and crystallization temperature". *Journal of Materials Science.*, 27 (1992), p. 889-896.
- [32]- THOMASON, J. L.; VAN ROOYEN, A. A., "Transcrystallized interphase in thermoplastic composites: Part II - Influence of interfacial stress, cooling rate, fibre properties and polymer molecular weight". *Journal of Materials Science*, 27 (1992), p. 897-907.
- [33]- BESSEL, T.; SHORTALL, J. B., "The crystallization and interfacial bond strength of nylon 6 at carbon and glass fibre surfaces". *Journal of Materials Science*, 10 (1975), p. 2035-2043.
- [34]- AKAY, M.; BARKLEY, D., "Jetting and fibre degradation in injection moulding of glass-fibre reinforced polyamides". *Journal of Materials Science*, 27 (1992), p. 5831-5836.
- [35]- 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.
- [36]- 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
- [37]- SAHÃO JUNIOR, S., "Polipropileno Reforçado com Sistema Híbrido Fibro-Particulado: Fibra de Vidro/CaCO₃". Tese de Mestrado, São Carlos, Programa de Pós-graduação da UFSCar , 1995. 142p.

-
- [38]- KROSCWITZ, J. I., "Polymers: Polymer Characterization and Analysis". John Wiley & Sons, 1990, 957p.
- [39]- ASTM D 2857-87, "Standard practice for diluted solution viscosity of polymers". *American Society for Testing and Materials*, Philadelphia, 1987.
- [40]- ASTM D 638-90, "Standard test method for tensile properties of plastics". *American Society for Testing and Materials*, Philadelphia, 1990.
- [41]- ASTM D 790-90, "Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials". *American Society for Testing and Materials*, Philadelphia, 1990.
- [42]- ASTM D 256-90b; "C for impact resistance of plastics and electrical insulating materials". *American Society for Testing and Materials*, Philadelphia, 1990.
- [43]- ASTM D 648-95, "Standard test method for deflection temperature of plastics under flexural load". *American Society for Testing and Materials*, Philadelphia, 1995.
- [44]- "Encyclopedia of Chemical Technology". USA, John Wiley & Sons, 1982, V 18, p. 354.
- [45]- SHIAO, M. L.; NAIR, S. V.; GARRET, P. D.; POLLARD, R. E., "Effect of glass-fibre reinforcement and annealing on microstructure and mechanical behaviour of nylon 6,6, Part II: Mechanical behaviour". *Journal of Materials Science*, 29 (1994), p. 1739-1752.