

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

**COMPORTAMENTO MECÂNICO SOB FADIGA DE COMPÓSITOS DE
POLIPROPILENO COM REFORÇO HÍBRIDO DE FIBRAS E
MICROESFERAS OCAS DE VIDRO**

Gustavo Baldi de Carvalho

São Carlos/SP

2018

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

**COMPORTAMENTO MECÂNICO SOB FADIGA DE COMPÓSITOS DE
POLIPROPILENO COM REFORÇO HÍBRIDO DE FIBRAS E
MICROESFERAS OCAS DE VIDRO**

Gustavo Baldi de Carvalho

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Junior

Coorientador: Dr. José Alexandrino de Sousa

São Carlos/SP

2018

DEDICATÓRIA

À minha família, em especial à Daniela e Manuela.

VITAE

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de
São Carlos (2009).

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos
(2005).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Gustavo Baldi de Carvalho, realizada em 05/02/2018:

Prof. Dr. José Alexandrino de Souza
UFSCar

Prof. Dr. Leonardo Bresciani Canto
UFSCar

Profa. Dra. Sílvia Helena Prado Bettini
UFSCar

Prof. Dr. Carlos Calil Júnior
USP

Prof. Dr. José Ricardo Parpani
USP

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. José Alexandrino de Sousa, pela orientação e dedicação ao desenvolvimento desta tese.

Aos colegas do setor de polímeros do CCDM, em especial ao José Donato Ambrosio, Heitor Coimbra, Robson Araújo e Ricardo Miller, que disponibilizaram equipamentos e me ajudaram com parte do processamento dos materiais e ensaios deste trabalho.

Aos técnicos dos laboratórios de polímeros do DEMa, Osvaldo José Correa e Osvaldo Souza, pela atenção, orientações e inestimável ajuda com a operação dos equipamentos e execução de ensaios;

Aos colegas do Laboratório Analítico da 3M do Brasil, em especial ao Douglas Oliveira, Larissa Banchi, Vanessa Arantes e Thais Macedo, que me ajudaram com as análises de DMTA e microscopia eletrônica de varredura.

Às empresas 3M do Brasil, CPIC Brasil, BASF, Addivant e Braskem pelo fornecimento das matérias-primas utilizadas.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

RESUMO

Compósitos de polipropileno (PP) reforçados com fibras de vidro curtas (FV) podem ser hibridizados com microesferas de vidro ocas (MEVO) visando minimizar os efeitos adversos decorrentes da orientação preferencial das fibras em peças moldadas por injeção, tais como elevada anisotropia mecânica, alto encolhimento diferencial e empenamento, e com a vantagem adicional de redução na densidade destes compósitos ternários. Esses aspectos são importantes para aplicações de engenharia que requerem materiais de baixo peso e elevada resistência mecânica nas indústrias automotiva, eletroeletrônica e de eletrodomésticos. Entretanto, a eficaz hibridação de reforços fibrosos com cargas particuladas requer entendimento claro de como as interações interfaciais entre os componentes do compósito (neste caso, PP, FV e MEVO, a última com e sem tratamento silano) irão influenciar suas propriedades mecânicas. Neste sentido, compósitos ternários de PP/FV/MEVO com variados teores total e relativo de FV/MEVO foram preparados por diluição direta de concentrados binários pré-extrudados de PP/FV e PP/MEVO no processo de moldagem por injeção e o comportamento mecânico de curto prazo (tração, flexão, impacto e DMTA) e de longo prazo (fadiga em flexão sob deslocamento controlado) foram avaliados.

Dados dos ensaios de tração dos compósitos ternários, em comparação aos dos binários de PP/FV com mesmo teor de FV, indicaram aumentos significativos no módulo elástico com teor crescente do reforço híbrido fibro-particulado nos compósitos com até 25% em peso de FV. Nos compósitos com 30% de FV, o módulo tende a nivelar ao valor correspondente ao do seu equivalente compósito binário (PP/30%FV), independentemente do teor de MEVO e do seu grau de adesão interfacial com a matriz de PP. Entretanto, as propriedades de resistência à tração, flexão e impacto nestes compósitos ternários mostraram uma forte dependência em relação ao grau de adesão interfacial polímero-MEVO. Nos sistemas em que a adesão interfacial é boa, a resistência do compósito híbrido se mantém constante e equivalente ao do seu correspondente binário de PP/FV, enquanto quando a adesão é fraca, a resistência cai ligeiramente com teor crescente de MEVO (não-tratada). Os dados de taxa de relaxação da amplitude de tensões nos ensaios de fadiga em flexão até 10^6 ciclos revelaram diferenças entre os compósitos ternários, em relação ao seu equivalente compósito binário referência de PP/30%FV. O uso da análise de DMTA em corpos-de-prova antes e após envelhecimento sob fadiga revelaram comportamentos distintos em função dos diferentes níveis de interações interfaciais. Os valores de módulo de armazenamento (E') e de perda (E'') indicaram um processo de “amolecimento” (*strain softening*) sob deformação cíclica da matriz nos materiais pós-fadiga, enquanto as curvas de amortecimento mecânico ($\tan \delta$) foram proporcionais a energia dissipada por atrito interfacial entre o reforço híbrido e a matriz polimérica.

Palavras-chave: Compósitos híbridos; Propriedades mecânicas; Interações interfaciais; Fadiga; DMTA.

ABSTRACT

Short glass fiber (GF) reinforced polypropylene (PP) composites can be hybridized with hollow glass beads (HGB) in order to minimize the adverse effects arising from the preferential fiber orientation in injection molded parts, such as high mechanical properties anisotropy, differential shrinkage and warpage, and with additional advantage of reduced density of these ternary composites. These are important characteristics for engineering applications in lightweight and high-strength materials for the automotive, electro-electronic and home appliances industries. However, effective hybridization of a fibrous reinforcement with a particulate filler requires a clear understanding on the influence of interfacial interactions between the hybrid composite components (in this case, PP, GF and HGB, the last with and without silane treatment), on their mechanical properties. Thus, ternary composites of PP/GF/HGB with varying total and relative GF/HGB contents were prepared by dilution of pre-extruded concentrates of PP/GF and PP/HGB directly in the injection molding process and the short-term (tensile, flexural, impact and DMTA) and long-term mechanical properties (displacement controlled flexural fatigue) were analyzed.

Tensile tests data of the ternary composites of PP/GF/HGB, in comparison to the binary composites of equivalent GF content, indicated an effective increase in the elastic modulus with increasing hybrid reinforcement content in the composites with up to 25 wt.% of GF. In the ternary composites with 30.0 wt.% GF, the elastic modulus tends to level off to the same modulus value of its corresponding binary composite of PP/30%GF, regardless of HGB content or its degree of interfacial adhesion with the PP matrix. However, the mechanical strength properties (tensile, flexural and impact) presented a strong dependence on the degree of polymer-HGB interfacial adhesion. In the hybrid composite systems with good PP-HGB adhesion, the strength values were equivalent to those of their corresponding binary PP/GF composites, whereas when PP-HGB adhesion is poor, the mechanical strength properties decreased slightly with increasing content of untreated HGB filler. Data from displacement-controlled three-point bending fatigue tests, monitored up to 10^6 cycles, showed differences between the fatigue stress amplitude decay rate behavior of the analyzed hybrid composites. Additionally, use of DMTA analysis in “as molded” and “post-fatigue” specimens revealed distinct behaviors due to different degree of interfacial interactions. The storage (E') and loss (E'') modulus values indicated matrix polymer “strain softening” in the post-fatigue materials, while the mechanical damping $\tan \delta$ curves were proportional to the energy dissipated by matrix-reinforcement interfacial frictional effects.

Keywords: Hybrid composites; Mechanical properties; Interfacial Interactions; Fatigue; DMTA.

PUBLICAÇÕES

G. B. Carvalho, S. V. Canevarolo Jr., J. A. Sousa, "Influence of interfacial interactions on the mechanical behavior of hybrid composites of polypropylene / short glass fibers / hollow glass beads", *Polymer Testing*, Vol. 85, 2020, 106418. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106418>

G. B. Carvalho, S. V. Canevarolo Jr., J. A. Sousa, "Correlation of fatigue behavior and dynamic mechanical properties of hybrid composites of polypropylene/short glass fibers/hollow glass beads", *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2021. <https://doi.org/10.1177/0892705721993190>

ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xxvii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1 Compósitos Poliméricos – Definição e Características	5
2.2 Matriz polimérica de polipropileno (PP): aspectos gerais.....	6
2.3 Fibra de vidro (FV)	7
2.4 Tratamento superficial da fibra de vidro com silanos	15
2.5 Interface / Interfase	16
2.6 Polipropileno funcionalizado	17
2.7 Microesfera de vidro oca (MEVO).....	19
2.8 Estado da arte.....	21
2.8.1 Compósitos de matriz termoplástica contendo microesferas ocas ou maciças	22
2.8.2 Compatibilização interfacial em compósitos com microesferas e fibras de vidro	30
2.8.3 Compósitos híbridos fibro-particulados	36
2.8.4 Propriedades de resistência à fadiga de compósitos	40
2.9 Objetivos e motivação.....	50

3	MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1	Polipropileno (PP).....	53
3.2	Fibra de Vidro (FV).....	53
3.3	Microesfera de vidro oca (MEVO)	54
3.4	Compatibilizante Interfacial (PP-g-MAH)	55
3.5	Estabilizante e Antioxidante	55
3.6	Preparação dos concentrados (extrusão).....	56
3.7	Preparação dos corpos de prova (moldagem por injeção)	58
3.8	Ensaio mecânico de curta duração.....	60
3.9	Ensaio de fadiga	60
3.10	Análise térmica dinâmico mecânica (DMTA).....	61
3.11	Determinação da concentração real de reforço nos compósitos (teor de cinzas).....	62
3.12	Determinação da densidade dos compósitos.....	63
3.13	Determinação das curvas de distribuição de comprimento das fibras de vidro.....	63
3.14	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	64
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
4.1	Concentração real de fibra de vidro e microesferas de vidro ocas nos compósitos (teor de cinzas)	67
4.2	Eficiência de processamento e resultados de densidade dos compósitos	68
4.3	Curvas de distribuição de comprimento das fibras de vidro	71
4.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	76
4.5	Comportamento mecânico em ensaios de curta duração	83
4.5.1	Módulo elástico sob tração e flexão.....	85
4.5.2	Resistência à tração e flexão.....	89
4.5.3	Deformação sob tração e flexão	93

4.5.4	Resistência ao impacto Izod com entalhe	96
4.6	Comportamento em ensaios de fadiga	98
4.7	Análise térmica-dinâmico mecânica (DMTA)	105
4.7.1	Análises em corpos-de-prova como moldados (“antes” da fadiga) 105	
4.7.1.1	Materiais de referência	105
4.7.1.2	Módulo de armazenamento (E').....	106
4.7.1.3	Módulo de perda (E'')	110
4.7.1.4	Coeficiente de amortecimento mecânico ($\tan \delta$).....	112
4.7.2	Análises em corpos-de-prova pós-fadiga em flexão.....	114
4.7.2.1	Módulo de armazenamento (E').....	114
4.7.2.2	Módulo de perda (E'')	117
4.7.2.3	Coeficiente de amortecimento mecânico ($\tan \delta$).....	120
5	CONCLUSÕES	125
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	129
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	131
	APÊNDICE A - Curvas σ_a -N individuais para cada um dos três corpos-de- prova submetidos ao ensaio de fadiga.	143
	APÊNDICE B – Curvas das análises de DMTA: corpos-de-prova como moldados	145
	APÊNDICE C – Curvas das análises de DMTA: corpos-de-prova pós-fadiga em flexão	155

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Formas e razões de aspecto dos principais tipos de reforços/cargas utilizados em compósitos poliméricos[19].	6
Tabela 2 – Características das microesferas de vidro ocas de Porfiri e Gupta [82].	26
Tabela 3 – Propriedades mecânicas de compósitos de PA66/MEVO, adaptado de [63].	27
Tabela 4 – Resumo das propriedades dos compósitos de PA66/FV/MEVO do trabalho de Amos et al [24].	38
Tabela 5 – Propriedades típicas dos polipropilenos HP 648S e HP 550K.	53
Tabela 6 – Propriedades típicas da microesfera de vidro oca iM30k [20, 106].	54
Tabela 7 – Propriedades típicas do Polybond 3200 (PP-g-MAH) [107].	55
Tabela 8 – Propriedades típicas do Irganox 1010 e Irgafos 168.	55
Tabela 9 – Teores nominais totais e relativos dos reforços nos compósitos.	59
Tabela 10 – Teores reais calculados dos reforços nos compósitos, comparados a seus respectivos teores nominais.	67
Tabela 11 – Densidade real dos compósitos, comparados a seus respectivos valores teóricos.	69
Tabela 12 – Comprimentos médios das fibras de vidro nos compósitos.	72
Tabela 13 – Propriedades mecânicas de curta duração dos materiais do estudo.	84
Tabela 14 – Procedimento para definição do deslocamento dos ensaios de fadiga.	98
Tabela 15 – Resultados dos ensaios de fadiga.	102
Tabela 16 – Resultados das análises de DMTA.	107

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração da estrutura química do polipropileno isotático (i-PP).	6
Figura 2 - Dependência do módulo de elasticidade longitudinal (E_{cl}) e transversal (E_{ct}) do compósito em relação à fração volumétrica de fibras (ϕ_f) [12].	9
Figura 3 - Principais fatores que afetam a resistência de termoplásticos reforçados com fibras de vidro curtas [51].	12
Figura 4 – Deformação relativa na ruptura de compósitos poliméricos em função da fração volumétrica de reforço, adaptado de [41].	14
Figura 5 - Reação esquemática de funcionalização de uma fibra de vidro com agente de acoplamento alcooxisilano, adaptado de [44].	15
Figura 6 - Tipos de regiões interfaciais [44, 52].	17
Figura 7 - Estrutura molecular do anidrido maleico (MAH) [53].	18
Figura 8 – Ilustração esquemática da reação química esperada entre grupos funcionais anidrido maleico e amina, adaptado de [55, 56].	18
Figura 9 – Ilustração esquemática do reforço (fibra de vidro FV) compatibilizado com a matriz de PP através do uso do compatibilizante de PP-g-MAH e tratamento superficial aminosilano na superfície da FV, adaptado de [40].	19
Figura 10 – Seção transversal de uma microesfera oca ideal, adaptado de [21].	20
Figura 11 – Módulo de elasticidade de compósitos de resina epóxi em função da fração volumétrica das microesferas (a) K15 e (b) K46, sendo E_m o módulo da matriz polimérica. Os pontos correspondem a dados experimentais, a linha tracejada é o limite superior de Hashin-Shtrikman e a linha sólida é a previsão teórica usando o modelo proposto pelos autores [82].	25
Figura 12 - Relação entre a espessura da parede de microesferas ocas e o módulo de elasticidade de compósitos de matriz epóxi [82].	26
Figura 13 – Configuração de rosca para produção de compósitos com microesferas de vidro ocas, adaptado de [73].	28
Figura 14 – (a) Resistência à tração e (b) alongamento na ruptura de compósitos de PDMS/MEVO, em função do teor de microesferas quebradas no compósito [71].	30

Figura 15 – (a) Área superficial específica e (b) Densidade de compósitos de PDMS/MEVO, em função do teor de microesferas quebradas no compósito [71].	30
Figura 16 – Propriedades mecânicas de compósitos de PA66/MEVO e micrografias de MEV de microesferas sem (a) e com (b) tratamento superficial aminosilano.	31
Figura 17 – Ilustração esquemática da possível reação entre os grupos funcionais hidroxila (-OH) e anidrido maleico (MAH), adaptado de Orr et al [56].	32
Figura 18 - Representação esquemática da compatibilização interfacial da MEVO numa matriz de PEAD através do uso de compatibilizante PE-g-MAH, adaptado de [78].	32
Figura 19 - Micrografia da superfície de fratura do compósito de PEAD/MEVO com 30% em peso de MEVO e 1% em peso do compatibilizante PE-g-MAH, obtida por microscopia eletrônica de varredura [78].	32
Figura 20 - Resistência à tração versus concentração de MAH por unidade de área superficial de fibra para três concentrações de fibra (20, 30 e 40% FV) [54].	35
Figura 21 – Densidade dos compósitos híbridos de PA66/FVc/MEVO, adaptado de [24].	38
Figura 22 – Resistência à tração dos compósitos híbridos de PA66/FVc/MEVO, adaptado de [24].	39
Figura 23 – Resistência à flexão dos compósitos híbridos de PA66/FVc/MEVO, adaptado de [24].	39
Figura 24 – Módulo de elasticidade dos compósitos híbridos de PA66/FVc/MEVO, adaptado de [24].	39
Figura 25 – Módulo de flexão dos compósitos híbridos de PA66/FVc/MEVO, adaptado de [24].	40
Figura 26 - Relação entre N_f e $\tan \delta$ determinada na temperatura de 80°C para os compósitos de PP/PP-g-MAH/FV não envelhecidos e pré-envelhecidos sob fadiga, em função do teor de PP-g-MAH no compósito [58].	41
Figura 27 – Curvas S-N para os compósitos de PP/FV (a) em dois níveis de razões de tensões R para T=25°C e f=10 Hz, (b) diferentes frequências de ensaio para R=0 e T=25°C e (c) diferentes temperaturas ambientes para R=0 e	

f=10 Hz. (d) Variação de temperatura do corpo de prova em função do número de ciclos de fadiga para f=10 Hz, adaptado de [100].	44
Figura 28 – Mecanismo de falha em um ensaio de tração. À esquerda: iniciação da trinca. À direita: propagação da trinca. Adaptado de [101].	45
Figura 29 – Ilustração do mecanismo de falha em um sistema reforçado idealizado, adaptado de [102].	45
Figura 30 – Ilustração do carregamento da interface fibra-matriz em (a) tração; (b) fadiga. Adaptado de [102].	47
Figura 31 – Curvas de decaimento da tensão de fadiga em testes sob deslocamento controlado de corpos-de-prova de PEEK moldados por injeção [104].	49
Figura 32 – Perfis de rosca dos processos de extrusão dos concentrados de PP/FV (a) e PP/MEVO (b).	57
Figura 33 – Ilustração esquemática do processo de moldagem por injeção usado para a produção de corpos-de-prova dos compósitos binários e híbridos, adaptado de Yalcin et al [62, 73, 108].	59
Figura 34 – Densidade dos compósitos binários e híbridos em função do teor total em volume de reforço.	70
Figura 35 – Curvas de distribuição do comprimento das fibras de vidro do concentrado de PP/FV(45,0).	72
Figura 36 - Curvas de distribuição do comprimento das fibras de vidro dos compósitos binários de (a) PP/FV(15,0), (b) PP/FV(20,0), (c) PP/FV(25,0) e (d) PP/FV(30,0).	73
Figura 37 - Curvas de distribuição do comprimento das fibras de vidro dos compósitos híbridos ternários de (a) PP/FV(30,0)/MEVO(2,0), (b) PP/FV(30,0)/MEVO(3,5), (c) PP/FV(30,0)/MEVO(5,0) e (d) PP/FV(30,0)/MEVO(7,5).	73
Figura 38 - Curvas de distribuição do comprimento das fibras de vidro dos compósitos híbridos ternários de (a) PP/FV(15,0)/MEVO _{amino} (2,0), (b) PP/FV(15,0)/MEVO _{amino} (3,5) e (c) PP/FV(15,0)/MEVO _{amino} (5,0).	74
Figura 39 - Curvas de distribuição do comprimento das fibras de vidro extraídas da pirólise dos corpos-de-prova moldados por injeção dos compósitos híbridos ternários de (a) PP/FV(20,0)/MEVO _{amino} (2,0), (b) PP/FV(20,0)/MEVO _{amino} (3,5) e (c) PP/FV(20,0)/MEVO _{amino} (5,0).	74

Figura 40 - Curvas de distribuição do comprimento das fibras de vidro dos compósitos híbridos ternários de (a) PP/FV(25,0)/MEVO _{amino} (2,0), (b) PP/FV(25,0)/MEVO _{amino} (3,5) e (c) PP/FV(25,0)/MEVO _{amino} (5,0).....	75
Figura 41 - Curvas de distribuição do comprimento das fibras de vidro dos compósitos híbridos ternários de (a) PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (2,0), (b) PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (3,5), (c) PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (5,0), (d) PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (7,5) e PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (10,0).	76
Figura 42 - Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada do compósito binário de PP/FV(30,0) contendo 13,6% em volume de reforço.	77
Figura 43 - Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada do compósito binário de PP/FV(30,0) contendo 13,6% em volume de reforço.	78
Figura 44 - Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada do compósito binário de PP/MEVO(10,0) contendo 13,6% em volume de reforço.	79
Figura 45 - Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada do compósito binário de PP/MEVO _{amino} (10,0) contendo 13,7% em volume de reforço.	79
Figura 46 - Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada do compósito híbrido ternário de PP/FV(30,0)/MEVO(5,0) contendo 19,4% em volume de reforço total..	81
Figura 47 - Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada do compósito híbrido ternário de PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (5,0) contendo 19,8% em volume de reforço total.	81
Figura 48 - Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada do compósito híbrido ternário de PP/FV(30,0)/MEVO(5,0) contendo 19,4% em volume de reforço total..	82
Figura 49 - Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada do compósito híbrido ternário de PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (5,0) contendo 19,8% em volume de reforço total.	82
Figura 50 – Módulo de elasticidade sob tração dos compósitos binários e híbridos em função do teor total em volume de reforço.....	85
Figura 51 – Módulo de flexão dos compósitos binários e híbridos em função do teor total em volume de reforço.	88
Figura 52 – Resistência à tração dos compósitos binários e híbridos em função do teor total em volume de reforço.	90
Figura 53 – Resistência à flexão dos compósitos binários e híbridos em função do teor total em volume de reforço.	91
Figura 54 – Deformação na ruptura sob tração dos compósitos binários e híbridos em função do teor total em volume de reforço.....	93

Figura 55 - Deformação na ruptura sob tração dos compósitos binários e híbridos em função do teor total em volume de reforço. Ampliação da Figura 54 entre 2,5% e 5,5% de deformação.....	95
Figura 56 – Deformação máxima em flexão dos compósitos binários e híbridos em função do teor total em volume de reforço.....	96
Figura 57 – Resistência ao impacto Izod com entalhe dos compósitos binários e híbridos em função do teor total em volume de reforço.	97
Figura 58 - Curva σ_a -N para três corpos-de-prova do compósito binário de PP/FV(30,0), em conjunto com a linha e equação de ajuste.	100
Figura 59 - Curva σ_a -N para três corpos-de-prova do compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO(3,5) em conjunto com a linha e equação de ajuste.....	100
Figura 60 - Curva σ_a -N para três corpos-de-prova do compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (3,5) em conjunto com a linha e equação de ajuste.	101
Figura 61 - Curva σ_a -N para três corpos-de-prova do compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (7,5) em conjunto com a linha e equação de ajuste.	101
Figura 62 - Curvas σ_a -N obtidas das médias dos valores de amplitude de tensões em cada respectivo número de ciclos (ensaios em 3 corpo-de-prova) para cada formulação.	102
Figura 63 – Curvas de módulo de armazenamento (E') e $\tan \delta$ em função da temperatura para a matriz polimérica de PP ref. e PP ref. modificado com PP-g-MAH (3,5% em peso do compatibilizante).	106
Figura 64 – Curvas de módulo de armazenamento (E') em função da temperatura.....	107
Figura 65 – Curvas de módulo de armazenamento (E') em função da temperatura. Destaque das curvas da Figura 64 entre 60°C e 100°C.	108
Figura 66 – Curvas de módulo de perda (E'') em função da temperatura.	110
Figura 67 - Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura.....	112
Figura 68– Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura. Destaque das curvas da Figura 67 entre 60°C e 100°C.....	113
Figura 69 - Curvas de E' em função da temperatura de corpos-de-prova como moldados e pós-envelhecimento sob fadiga do compósito binário de PP/FV(30,0).	115

Figura 70 - Curvas de E' em função da temperatura de corpos-de-prova como moldados e pós-envelhecimento sob fadiga dos compósitos híbridos de PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (3,5) e PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (7,5).	115
Figura 71 - Curvas de E' em função da temperatura de corpos-de-prova como moldados e pós-envelhecimento sob fadiga do compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO(3,5).....	116
Figura 72 – Redução percentual de E' medido em corpos-de-prova como moldados e pós-envelhecimento sob fadiga.....	117
Figura 73 - Curvas de E'' em função da temperatura de corpos-de-prova como moldados e pós-envelhecimento sob fadiga do compósito binário de PP/FV(30,0).	118
Figura 74 - Curvas de E'' em função da temperatura de corpos-de-prova como moldados e pós-envelhecimento sob fadiga dos compósitos híbridos de PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (3,5) e PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (7,5).	118
Figura 75 - Curvas de E'' em função da temperatura de corpos-de-prova como moldados e pós-envelhecimento sob fadiga do compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO(3,5).....	119
Figura 76 - Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura de corpos-de-prova como moldados e pós-envelhecimento sob fadiga do compósito binário de PP/FV(30,0).....	120
Figura 77 - Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura de corpos-de-prova como moldados e pós-envelhecimento sob fadiga dos compósitos híbridos de PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (3,5) e PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (7,5).	121
Figura 78 - Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura de corpos-de-prova como moldados e pós-envelhecimento sob fadiga do compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO(3,5).....	121
Figura 79 Curvas σ_a -N individuais para três corpos-de-prova do compósito binário de PP/FV(30,0).	143
Figura 80 - Curvas σ_a -N individuais para três corpos-de-prova do compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (3,5).....	143
Figura 81 - Curvas σ_a -N individuais para três corpos-de-prova do compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (7,5).....	144

Figura 82 - Curvas σ_a -N individuais para três corpos-de-prova do compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO(3,5).....	144
Figura 83 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E'; módulo de perda – E"; tan δ e amplitude de deformação) para o compósito binário de PP/FV(30,0) como moldado, corpo-de-prova 1.....	145
Figura 84 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E'; módulo de perda – E"; tan δ e amplitude de deformação) para o compósito binário de PP/FV(30,0) como moldado, corpo-de-prova 2.....	145
Figura 85 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E'; módulo de perda – E"; tan δ e amplitude de deformação) para o compósito binário de PP/FV(30,0) como moldado, corpo-de-prova 3.....	146
Figura 86 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E'; módulo de perda – E"; tan δ e amplitude de deformação) para o compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (3,5) como moldado, corpo-de-prova 1.	146
Figura 87 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E'; módulo de perda – E"; tan δ e amplitude de deformação) para o compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (3,5) como moldado, corpo-de-prova 2.	147
Figura 88 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E'; módulo de perda – E"; tan δ e amplitude de deformação) para o compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (7,5) como moldado, corpo-de-prova 1.	147
Figura 89 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E'; módulo de perda – E"; tan δ e amplitude de deformação) para o compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (7,5) como moldado, corpo-de-prova 2.	148
Figura 90 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E'; módulo de perda – E"; tan δ e amplitude de deformação) para o compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO(3,5) como moldado, corpo-de-prova 1.....	148
Figura 91 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E'; módulo de perda – E"; tan δ e amplitude de deformação) para o compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO(3,5) como moldado, corpo-de-prova 2.....	149
Figura 92 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E'; módulo de perda – E"; tan δ e amplitude de deformação) para o compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO(7,5) como moldado, corpo-de-prova 1.....	149

Figura 93 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO(7,5) como moldado, corpo-de-prova 2.	150
Figura 94 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO(7,5) como moldado, corpo-de-prova 3.	150
Figura 95 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o PP ref. como moldado, corpo-de-prova 1.	151
Figura 96 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o PP ref. como moldado, corpo-de-prova 2.	151
Figura 97 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o PP ref. como moldado, corpo-de-prova 3.	152
Figura 98 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o PP ref. modificado com 3,5% de PP-g-MAH como moldado, corpo-de-prova 1.	152
Figura 99 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o PP ref. modificado com 3,5% de PP-g-MAH como moldado, corpo-de-prova 2.	153
Figura 100 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o PP ref. modificado com 3,5% de PP-g-MAH como moldado, corpo-de-prova 3.	153
Figura 101 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito binário de PP/FV(30,0) pós-fadiga em flexão, corpo-de-prova 1.	155
Figura 102 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito binário de PP/FV(30,0) pós-fadiga em flexão, corpo-de-prova 2.	155
Figura 103 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito binário de PP/FV(30,0) pós-fadiga em flexão, corpo-de-prova 3.	156

Figura 104 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (3,5) pós-fadiga em flexão, corpo-de-prova 1.....	156
Figura 105 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (3,5) pós-fadiga em flexão, corpo-de-prova 2.....	157
Figura 106 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (3,5) pós-fadiga em flexão, corpo-de-prova 3.....	157
Figura 107 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (7,5) pós-fadiga em flexão, corpo-de-prova 1.....	158
Figura 108 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (7,5) pós-fadiga em flexão, corpo-de-prova 2.....	158
Figura 109 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (7,5) pós-fadiga em flexão, corpo-de-prova 3.....	159
Figura 110 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO(3,5) pós-fadiga em flexão, corpo-de-prova 1.....	159
Figura 111 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO(3,5) pós-fadiga em flexão, corpo-de-prova 2.....	160

SÍMBOLOS E ABREVIATÓES

AA - ácido acrílico

ABS - terpolímero em bloco de poli(acrilonitrila-butadieno-estireno)

ASTM - American Standard for Testing of Materials

DMTA - análise térmica dinâmico-mecânica

E' - módulo de armazenamento

E'' - módulo de perda

FV - fibra de vidro

HDT - temperatura de distorção térmica

ID - distância interpartículas

ID_c - distância interpartículas crítica

L/D - razão de aspecto

L_n - comprimento numérico médio

L_w - comprimento ponderal médio

MAH - anidrido maleico

MEV - microscopia eletrônica de varredura

MEVO - microesfera de vidro oca

MFI - índice de fluidez

M_w – massa molar ponderal média

n - dispersão dos comprimentos de fibra

N_f - número de ciclos para falha mecânica em fadiga

PA6 - poliamida 6

PA66 - poliamida 66

PBT - poli(tereftalato de butileno)

PDMS - polidimetilsiloxano

PEAD - polietileno de alta densidade

PEBD - polietileno de baixa densidade

PE-g-MAH - polietileno graftizado com anidrido maleico

POM - poliacetal

PP - polipropileno

PP-g-MAH - polipropileno graftizado com anidrido maleico

R - razão de tensões no ensaio de fadiga

tan δ - tangente de perda

T_g - temperatura de transição vítrea

T_m - temperatura de fusão cristalina

ρ - densidade

1 INTRODUÇÃO

Compósitos de polipropileno (PP) reforçados com fibras de vidro curtas (FV) são materiais amplamente explorados nos meios científico e industrial, devido ao grande interesse associado às características da matriz polimérica, tais como baixo custo e peso, facilidade de processamento e, quando adequadamente modificados e compatibilizados com FV, são considerados materiais de excelente custo-benefício para moldagem por injeção de peças de formato complexo e, portanto, adequados para aplicações de engenharia. No entanto, como na maioria dos compósitos termoplásticos reforçados com FV, as propriedades mecânicas alcançadas em peças moldadas por injeção são altamente anisotrópicas, devido à orientação preferencial da fibra na direção de preenchimento do molde, principalmente com o aumento do teor de FV. Essa orientação preferencial contribui para diversos problemas associados ao encolhimento diferencial da peça pós-moldagem, empenamento e baixa resistência da linha de solda [1-13]. Assim, a hibridização de fibras de alta razão de aspecto com cargas minerais particuladas de baixa razão de aspecto é uma técnica industrial consolidada para minimizar esses efeitos anisotrópicos. Exemplos de cargas particuladas de baixa razão de aspecto comumente utilizadas para modificar termoplásticos reforçados com FV são: carbonato de cálcio, talco, mica e microesferas de vidro [2, 14-20]. No último caso, existem hoje opções comercialmente disponíveis de microesferas de vidro ocas (MEVO) de alta resistência que, além do potencial para redução de efeitos anisotrópicos de materiais termoplásticos reforçados com fibra, também oferecem outros benefícios, tais como redução de peso [21], redução de condutividade térmica [22-27] e elétrica [22, 28], e positivamente no amortecimento de som [29] que, em combinação, constituem importantes ganhos para aplicações de engenharia em materiais de baixo peso e alta resistência para as indústrias automotiva, eletroeletrônica e de eletrodomésticos.

Existem alguns pontos importantes a serem considerados ao propor a hibridização de reforços fibrosos com cargas particuladas para garantir a eficiência de reforço mecânico nesses compósitos híbridos. Esses pontos estão relacionados à influência dos seguintes aspectos: (i) a concentração total do

reforço híbrido, (ii) o teor relativo dos reforços de alta (fibra) e baixa razão de aspecto (carga particulada) para um determinado teor total e (iii) o grau de interações interfaciais (adesão interfacial) de ambos os reforços com a matriz polimérica.

Dados da literatura relacionados a diferentes compósitos termoplásticos contendo reforços híbridos [2, 4, 6-11, 14-18, 20, 24, 30-36] indicam que as propriedades de módulo de elasticidade (tração ou flexão) são aprimoradas na medida em que se aumenta a concentração da carga particulada para um determinado teor constante do reforço fibroso, geralmente de acordo com uma simples regra de misturas. Por outro lado, sob a mesma concentração de reforço híbrido equivalente, as propriedades de resistência (tração, flexão, impacto, etc.) são geralmente reduzidas, em maior ou menor grau, com o aumento do teor da carga particulada, dependendo do grau de interações interfaciais entre a matriz polimérica e ambos os tipos de reforços. No entanto, dúvidas ainda existem sobre como as interações interfaciais influenciam as propriedades mecânicas de curta duração e as de longo prazo dos compósitos ternários com o aumento do teor total do reforço híbrido, na medida em que a distância interpartículas entre as fibras e as cargas particuladas diminui abaixo de um determinado "valor crítico". Nesta situação, o reforço particulado pode prejudicar a eficiência de transferência de tensão na interface polímero-fibra e, assim, contribuir para uma redução do desempenho mecânico destes compósitos híbridos em comparação com os compósitos binários reforçados apenas com fibras.

Levando em consideração esse fator de interação interfacial para o desenvolvimento de compósitos termoplásticos de baixo peso e elevado desempenho mecânico, o presente trabalho propõe avaliar as propriedades mecânicas de curto prazo e as propriedades de longo prazo sob fadiga de compósitos ternários de PP reforçados com composições híbridas de fibra de vidro curta (FV) e microesferas de vidro ocas (MEVO), contendo ou não tratamento superficial silano. Assim, foram avaliadas as propriedades de densidade, tração, flexão, impacto e fadiga, assim como as propriedades dinâmico-mecânicas (DMTA), de compostos binários "referência" (PP/FV e PP/MEVO) e compósitos híbridos ternários (PP/FV/MEVO), na medida em que o teor total e relativo em volume dos reforços, individuais e híbridos, é aumentado. As interações interfaciais polímero-reforços foram avaliadas através

de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das superfícies crio-fraturadas dos compósitos e também através de medidas do fator de amortecimento mecânico ($\tan \delta$) em análises de DMTA.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Compósitos Poliméricos – Definição e Características

Compósitos são definidos como materiais constituídos de duas ou mais fases distintas, com uma interface/interfase entre elas. Esta combinação heterogênea consiste de uma fase contínua, a matriz polimérica, que é responsável pela transferência do esforço aplicado sobre o material para o reforço, pela distribuição da tensão entre os elementos de reforço, pela proteção do reforço contra “ataques ambientais” e pelo posicionamento do material de reforço. Uma segunda fase, essa descontínua chamada de carga ou reforço, tem o papel de suportar o esforço quando aplicado, devido a sua maior rigidez e resistência comparadas as da matriz polimérica. A interface por sua vez, tem a função de transferir a tensão da matriz para o reforço [1, 12, 13, 37-49].

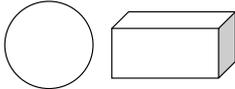
Os compósitos poliméricos podem conter cargas particuladas, de razão de aspecto “comprimento/diâmetro” próxima a 1, ou fibras de reforço, com elevada relação “comprimento/diâmetro”. De forma geral, a incorporação de fibras de reforço em termoplásticos apresenta vantagens, dentre as quais destacam-se [1, 12, 13, 37-43]:

- a) Aumento no módulo de elasticidade/rigidez do compósito;
- b) Aumento na resistência mecânica (tração, flexão e compressão) resultante da transferência da tensão aplicada ao compósito da matriz para a fibra, através da interface, e às vezes aumento de tenacidade/resistência ao impacto pela dissipação de energia causada pelo arrancamento e/ou desacoplamento das fibras;
- c) Aumento na temperatura de distorção térmica (HDT);

No entanto, algumas desvantagens em se utilizar reforços de alta razão de aspecto podem ser destacadas, tais como a dificuldade de processamento e principalmente, a resultante anisotropia de propriedades [1-5, 12, 13, 16, 17]. Portanto, em peças moldadas por injeção, é comum utilizar-se da combinação de reforços ou cargas híbridas, uma de alta e outra de baixa razão de aspecto, com o objetivo de minimizar a anisotropia de propriedades e a distorção e encolhimento diferencial destes artigos injetados.

As principais classes de reforços/cargas utilizadas em compósitos poliméricos estão indicadas na **Tabela 1**, conjuntamente com a razão de aspecto característica para cada uma delas.

Tabela 1 - Formas e razões de aspecto dos principais tipos de reforços/cargas utilizados em compósitos poliméricos[19].

Forma	Globular / Granular	Lamelar	Fibrosa / Acicular
Representação			
Razão de aspecto (l/d)	1-5	5-100	>100
Exemplos	Giz, microesferas, óxido de silício, carbonato de cálcio	Grafite, caulim, mica, talco, nanoargila	Amianto, fibra de carbono, fibra mineral, fibra de vidro

2.2 Matriz polimérica de polipropileno (PP): aspectos gerais

O polipropileno (PP) é um polímero termoplástico produzido pela polimerização de moléculas de propileno (C_3H_6). Existem diferentes formas de se ligar os monômeros para formar uma macromolécula de polipropileno, sendo que a forma mais amplamente utilizada é aquela produzida com catalisadores que geram cadeias de polipropileno em uma configuração isotática (i-PP). Estas dão origem a um sólido semicristalino com boas propriedades físicas, mecânicas e térmicas [50]. A estrutura química do polipropileno isotático (i-PP), formada exclusivamente por átomos de carbono (C) e hidrogênio (H) e que contém grupos laterais metila ($-CH_3$) dispostos do mesmo lado da cadeia principal, está indicada na Figura 1 [50].

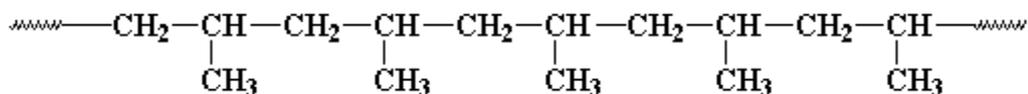


Figura 1 - Ilustração da estrutura química do polipropileno isotático (i-PP).

A regularidade da estrutura molecular do PP isotático contribui positivamente para sua cinética de cristalização, sendo que seu grau de

cristalinidade situa-se em torno de 65 – 70% quando o material apresenta uma isotaticidade de 95 – 97% [50].

O grau de cristalinidade e a morfologia do material têm profundos efeitos sobre o comportamento mecânico do polímero, e estes fatores podem variar numa larga faixa. Assim, as propriedades físicas deste material dependem da sua massa molar, do grau de cristalinidade e da porcentagem de material isotático presente [50].

A cristalização do PP a partir do fundido ocorre pela formação dos esferulitos, com nucleação heterogênea (a partir de impurezas) ou homogênea (a partir de pequenas regiões ordenadas produzidas por flutuações de densidade). Assim, a morfologia do PP cristalino é caracterizada por uma estrutura esferulítica lamelar, formada por moléculas dobradas repetidamente sobre si mesmas em uma ordem tridimensional [50].

O polipropileno isotático (i-PP) possui temperaturas de transição vítrea e de fusão cristalina da ordem de -15°C e 160°C , respectivamente [50].

Devido ao seu bom balanço de propriedades, o i-PP tem encontrado grande utilidade nas indústrias automotiva, de eletrodomésticos, engenharia mecânica leve, dentre outras. O PP pode também ser modificado com diferentes tipos de reforços, tais como as fibras de vidro para melhora na resistência mecânica, carbonato de cálcio, talco e mica para melhorias na rigidez, e outras cargas para produção de outros tipos de efeitos no composto, tais como as microesferas de vidro ocas, para redução da densidade [19, 21].

2.3 Fibra de vidro (FV)

As fibras de vidro (FV) são fabricadas a partir da fiação de uma composição de óxidos, sendo a sílica o óxido predominante (50-65% de SiO_2). O tipo de vidro obtido depende da composição da mistura dos diversos óxidos e a qualidade desejada do material formado é alcançada pelo controle da temperatura e da taxa de resfriamento [12, 19].

Durante seu processamento, o vidro fundido e viscoso passa por uma fieira, com diâmetros que variam de 0,8 a 3,2 mm. As fibras são então estiradas rapidamente, ficando com um diâmetro de 3 a 20 microns. Uma camada protetora (*sizing* ou *encimagem*) é então aplicada a cada filamento

individualmente, antes deles serem agrupados em um fio (*strand*) que é enrolado em um carretel. O *sizing* tem a função de proteger a fibra da umidade e da abrasão, além de funcionar como um promotor de adesão, permitindo uma boa molhabilidade da fibra pelo material polimérico. Essa camada de proteção é uma mistura de lubrificantes (que previnem a abrasão entre os filamentos), agentes antiestáticos (que reduzem o atrito estático entre os filamentos) e um ligante, *binder*, que facilita a junção dos filamentos para a formação do fio *strand*. O *sizing* pode conter pequenas porcentagens de um agente de acoplamento (aproximadamente 2%), que promove a adesão entre as fibras produzidas e a matriz específica para a qual essas fibras estão sendo fabricadas [38, 39].

Como já mencionado, um dos principais efeitos da incorporação de fibras de reforço numa matriz polimérica consiste no aumento do módulo de elasticidade e da resistência mecânica do polímero. Um tratamento teórico simplificado destes efeitos é baseado na simples “Regra de Misturas”, onde, numa primeira aproximação, o módulo de elasticidade longitudinal do compósito (direção de carregamento paralela à orientação das fibras) é dado por [12, 13]:

$$E_c = E_f \cdot \phi_f + E_m \cdot (1 - \phi_f) \quad 2.1$$

Esta equação é válida para compósitos com fibras longas (ou contínuas) alinhadas numa única direção, e mostra que o módulo de elasticidade do compósito é proporcional à fração volumétrica dos componentes individuais [12, 13], onde E_c , E_f e E_m correspondem aos módulos do compósito, da fibra e da matriz, respectivamente, e ϕ_f é a fração volumétrica da fibra no compósito. Na prática, as fibras não estão totalmente alinhadas ou não são solicitadas na direção de seu alinhamento e, portanto, deve ser introduzido um fator de correção ou “de alinhamento” (χ) indicado na Equação 2.4, assumindo o valor de $\chi = 1$ quando as fibras estão totalmente alinhadas e o compósito é testado na direção de alinhamento.

$$E_c = E_f \cdot \phi_f \cdot \chi + E_m \cdot (1 - \phi_f) \quad 2.2$$

Nos casos em que as fibras não estão totalmente alinhadas e o carregamento não ocorre na direção do alinhamento, χ assume valores menores do que 1, sendo algumas situações estipuladas na literatura [12, 13]: (i) $\chi = 1/6$ para fibras totalmente aleatórias nas 3 direções; (ii) $\chi < 1/3$ para fibras aleatórias em um só plano; e (iii) $\chi < 1/6$ para fibras totalmente alinhadas numa direção e testadas em um ângulo de 90° ao sentido de alinhamento. Assim, no caso do módulo de elasticidade transversal (E_{ct}), a Equação 2.1 se transforma na “combinação em série” das contribuições da matriz e reforço:

$$E_{ct} = \frac{E_f \cdot E_m}{E_m \cdot \phi_f + E_f \cdot (1 - \phi_f)} \quad 2.3$$

A Figura 2 mostra a relação entre o módulo de elasticidade do compósito e a fração volumétrica de fibras para os dois modelos. Os valores de E_{cl} e E_{ct} são, respectivamente, os valores máximo e mínimo de módulo do compósito a uma dada concentração de fibras [12, 13]. Deve-se lembrar que estas relações são obtidas a partir de aproximações simplificadas, desconsiderando, por exemplo, a existência de vazios no compósito.

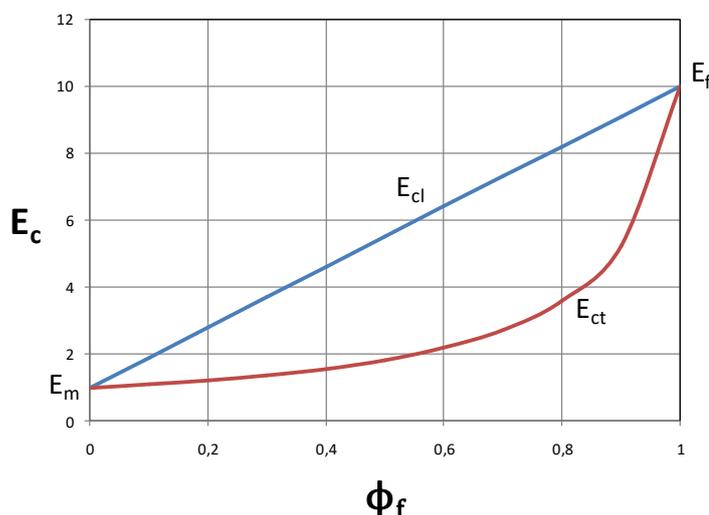


Figura 2 - Dependência do módulo de elasticidade longitudinal (E_{cl}) e transversal (E_{ct}) do compósito em relação à fração volumétrica de fibras (ϕ_f) [12].

Outras equações empíricas foram desenvolvidas e propostas para estimar os módulos de elasticidade longitudinal e transversal de compósitos com fibras

curtas, orientadas na direção do carregamento, dentro das quais, a equação de Halpin-Tsai [12, 13]. Na Equação 2.4, E_c e E_m representam os módulos do compósito e da matriz, respectivamente.

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + \xi \cdot \eta \cdot \phi_f}{1 - \eta \cdot \phi_f} \quad 2.4$$

A função η , representada pela Equação 2.5, satisfaz as condições de contorno, ou seja, os casos em que a fração volumétrica de fibras (ϕ_f) é igual a zero e, portanto, $E_c = E_m$, e $\phi_f = 1$ e, então, $E_c = E_f$.

$$\eta = \frac{\left(\frac{E_f}{E_m}\right) - 1}{\left(\frac{E_f}{E_m}\right) + \xi} \quad 2.5$$

O termo ξ é uma medida do reforçamento que depende da geometria da fibra, distribuição das fibras e condições de carregamento. Este é um fator empírico usado para fazer a Equação 2.5 ajustar-se aos dados experimentais. Halpin e Tsai sugeriram que esta equação geral pode ser modificada substituindo $\xi = 2 \cdot (L_f/d_f)$ para obter o módulo longitudinal do compósito, onde (L_f/d_f) corresponde à razão de aspecto das fibras. Outro caso seria a substituição de ξ por 2 (dependendo do arranjo das fibras), obtendo assim o módulo transversal do compósito [12, 13].

O uso de outra equação empírica, conhecida como Equação de Lewis-Nielsen (Equação 2.6), é também conveniente para o cálculo dos módulos de compósitos reforçados com fibras curtas. Esta equação é a Equação de Halpin-Tsai (Equação 2.4) modificada por Lewis e Nielsen, e que leva em consideração o efeito da fração volumétrica de máximo empacotamento das fibras ($\phi_{f \max}$) no módulo elástico do compósito através do fator empírico ψ , conforme a Equação 2.7 [41].

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + A \cdot B \cdot \phi_f}{1 - B \cdot \psi \cdot \phi_f} \quad 2.6$$

Onde:

$$\psi = 1 + \left(\frac{1 - \phi_{f \max}}{\phi_{f \max}^2} \right) \cdot \phi_f \quad 2.7$$

Além da estimativa do módulo de elasticidade, a equação da “Regra de Misturas” pode também ser utilizada para prever outras propriedades do compósito tais como densidade, condutividade térmica e elétrica na direção de orientação das fibras [12]. Nesse sentido, a propriedade de resistência à tração longitudinal de compósitos (σ_{cl}) reforçados com fibras contínuas unidirecionais pode ser obtida pela Equação 2.8 abaixo:

$$\sigma_{cl} = \sigma_f \cdot \phi_f + \sigma'_m \cdot (1 - \phi_f) \quad 2.8$$

Onde σ_f é a tensão máxima em tração suportada pela fibra no compósito e σ'_m é a tensão na matriz correspondente à deformação de ruptura da fibra no compósito.

Como na prática as peças técnicas de termoplásticos reforçados são moldadas por injeção, é importante avaliar a influência de fibras curtas na micromecânica de reforço mecânico em compósitos poliméricos. Nesse caso, a transferência de tensão da matriz para o reforço fibroso ocorre através do efeito de atrito e cisalhamento na interface polímero-fibra, e alguns fatores são de grande importância: (i) a concentração e orientação das fibras; (ii) o comprimento mínimo crítico e o comprimento médio real das fibras; e (iii) a adesão interfacial polímero-fibra. A forma com que esses parâmetros influenciam o grau de eficiência de reforço mecânico dos termoplásticos reforçados com fibras de vidro curtas estão resumidos na Figura 3 [51].

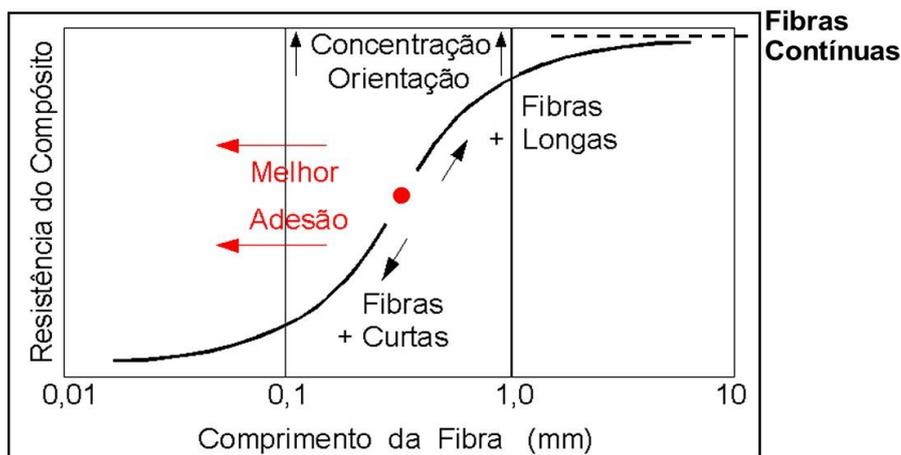


Figura 3 - Principais fatores que afetam a resistência de termoplásticos reforçados com fibras de vidro curtas [51].

É possível verificar no gráfico que a resistência do compósito desloca-se ao longo da curva sigmoidal, através do ponto de referência na curva em “S” para valores maiores ou menores em função do comprimento das fibras (fibras curtas ou longas). Maiores teores de fibra ou uma maior orientação levam ao deslocamento da curva para cima, fornecendo uma maior resistência mecânica para um mesmo comprimento da fibra. Já uma melhor adesão possibilita alcançar um mesmo valor de resistência com a utilização de fibras mais curtas, deslocando a curva para a esquerda. Portanto, é importante ressaltar a influência marcante do processo de compatibilização interfacial fibra-polímero através do uso de compatibilizantes interfaciais para aumentar a eficiência de reforço mecânico de compósitos termoplásticos.

Para um determinado grau de adesão interfacial alcançado no compósito, o comprimento médio (L_f) da fibra no compósito deve ser maior que o seu comprimento mínimo crítico (L_{crit}) necessário para uma eficiente transferência de tensão da matriz para as fibras de reforço, segundo a Equação 2.9 de Kelly e Tyson [51]:

$$\left(\frac{L_f}{d_f}\right)_{crit} = \frac{\sigma_f}{2\tau_{int}} \quad 2.9$$

Sendo σ_f a resistência máxima da fibra; τ_{int} a resistência ao cisalhamento interfacial fibra-polímero ou a resistência ao cisalhamento da matriz, qualquer uma das duas que for alcançada primeiro, e d_f o diâmetro da fibra. Pela Equação

2.9, quanto maior for o valor de τ_{int} obtido pelo aprimoramento da adesão interfacial fibra-polímero, menor será o valor da razão de aspecto crítica $(L_f/d_f)_{crit}$ da fibra necessária para um reforçamento eficiente do compósito, deslocando a curva em S da Figura 3 para valores de L_f menores da fibra [51]. Assim, a Equação 2.8 pode ser reescrita da seguinte forma para termoplásticos reforçados com fibras curtas:

$$\sigma_c = \sigma_f \cdot \phi_f \cdot \left(1 - \frac{L_{crit}}{2 \cdot L_f}\right) + \sigma'_m \cdot (1 - \phi_f) \quad 2.10$$

Para situações práticas de termoplásticos reforçados com fibras curtas, temos as seguintes condições:

- i. $L_f \gg L_{crit} \rightarrow$ máxima eficiência de reforço, equivalente à resistência de compósitos com fibras contínuas;
- ii. $L_f > L_{crit} \rightarrow$ reforço eficiente, sendo a resistência do compósito (σ_c) maior do que a resistência da matriz (σ_m);
- iii. $L_f < L_{crit} \rightarrow$ baixa eficiência de reforço, sendo que, quanto menor for o valor de L_f , menor a resistência do compósito (σ_c).

Além das propriedades de módulo de elasticidade e resistência de compósitos reforçados com fibras curtas, é de grande relevância a previsão da deformação na ruptura desses materiais, sendo estimada pela Equação 2.11 [41] e cujo comportamento pode ser ilustrado pela Figura 4, na qual a deformação na ruptura relativa é dada em função da fração volumétrica do reforço quando existe boa adesão interfacial com a matriz polimérica.

$$\varepsilon_B = \varepsilon_B^m \cdot \left(1 - \phi_f^{1/3}\right) \quad 2.11$$

Onde ε_B e ε_B^m correspondem às deformações na ruptura do compósito e da matriz, respectivamente.

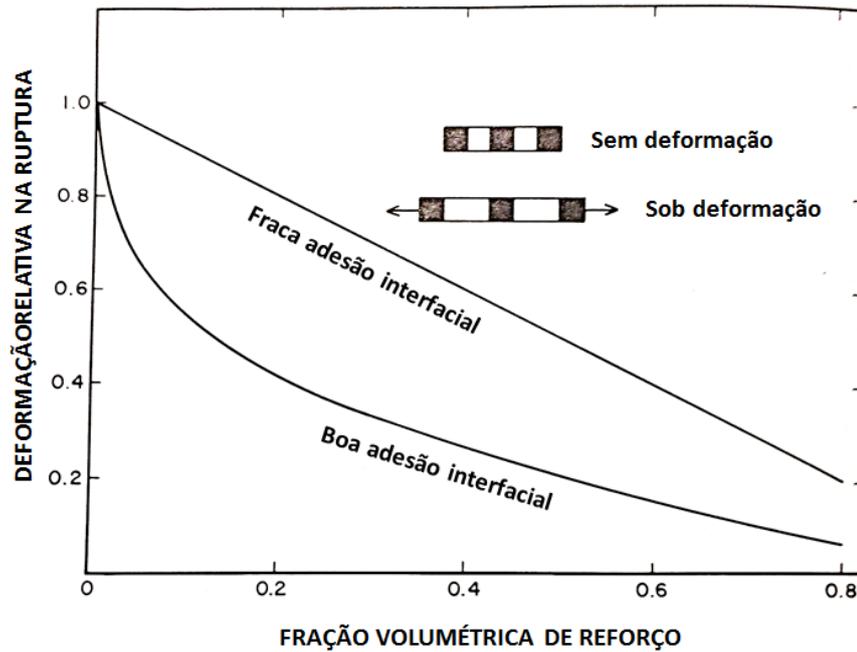


Figura 4 – Deformação relativa na ruptura de compósitos poliméricos em função da fração volumétrica de reforço, adaptado de [41].

As condições de mistura necessárias para assegurar uma boa incorporação da FV curta na matriz polimérica durante o processo de fabricação do compósito numa extrusora requerem alimentação da FV num estágio avançado da extrusora, com o polímero devidamente fundido, assim como suficiente trabalho de mistura dispersiva e distributiva visando: causar um debulhamento dos fios (*rovings*) picotados da FV em filamentos de fibras individuais; promover a molhabilidade efetiva da superfície da FV pelo polímero para assegurar boa adesão interfacial; induzir a distribuição homogênea da FV na matriz e propiciar interações interfaciais em função da afinidade polímero-reforço resultante do tratamento superficial da FV com agentes de acoplamento (ex: silano), sem, entretanto, ocasionar a quebra excessiva no comprimento da fibra.

A matrix termoplástica de PP tem que molhar e encapsular as fibras de vidro. PP é um material apolar e orgânico, enquanto que o vidro é polar e inorgânico. Esses dois materiais são naturalmente incompatíveis e não formam interações estáveis e, portanto, o emprego de um compatibilizante interfacial é necessário para que haja boa interação entre os dois componentes [39, 40, 42].

2.4 Tratamento superficial da fibra de vidro com silanos

O principal agente de acoplamento utilizado em fibras de vidro é o agente silano [38, 39]. Esses agentes de acoplamento silanos são compostos organometálicos que contêm grupos reativos em suas duas extremidades. Estes compostos têm a característica de poderem reagir com um composto inorgânico (fibra de vidro) e um composto orgânico (polímero) simultaneamente. São, portanto, compostos bifuncionais de fórmula estrutural geral $R-Si(X)_3$, sendo X um grupo funcional hidrolisável, tais como grupos alcoóis ou clorados e R grupos organofuncionais não hidrolisáveis como amina e epóxi [38, 39].

Estes silanos podem ser aplicados na superfície da fibra através de diluições aquosas, em soluções orgânicas ou em misturas diretas com o polímero. Basicamente, o agente silano hidrolisa na presença de água formando o correspondente silanol: $R-Si(OH)_3$. Estes grupos silanol podem então condensar com outros grupos silanol que ocorrem naturalmente na superfície da fibra de vidro, formando uma ligação siloxano entre a fibra e o agente de acoplamento silano. O resultado é uma superfície funcionalizada, onde o grupo organofuncional pode então reagir com a matriz polimérica, caso a funcionalização escolhida seja reativa com os grupos funcionais do polímero [38, 39, 44]. O mecanismo de funcionalização com agente de acoplamento alcooxisilano está ilustrado na **Figura 5**.

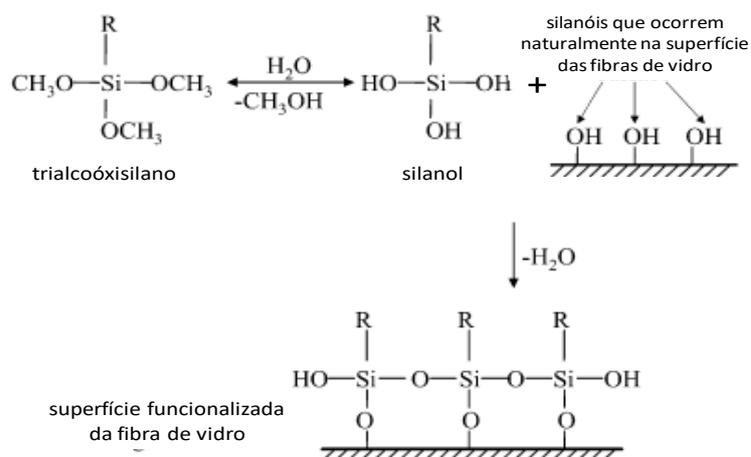


Figura 5 - Reação esquemática de funcionalização de uma fibra de vidro com agente de acoplamento alcooxisilano, adaptado de [44].

O tipo de grupo organofuncional utilizado depende da estrutura química do polímero. Para polímeros cujas cadeias contêm grupos funcionais de alta reatividade é fácil selecionar um agente silano com grupo organofuncional específico para interagir com o polímero. No entanto, o PP não possui esses grupos funcionais, de modo que a interação com o agente silano na superfície da fibra, com real melhora da adesão, tende a ocorrer de maneira mais efetiva quando o PP é previamente funcionalizado com grupos que reagem com o siloxano na superfície da FV como, por exemplo, o anidrido maleico (MAH).

A reação entre a superfície funcionalizada da fibra de vidro com o polímero resulta na formação de uma região entre esses componentes, chamada de interface ou interfase.

2.5 Interface / Interfase

A interface pode ser definida como uma superfície ou uma região monocamada que delimita o contato entre duas fases distintas (Figura 6a). Já a interfase pode ser definida como uma região entre duas fases que apresenta características distintas destas e que forma, com cada uma delas uma interface, ou seja, a interfase é uma nova fase na região entre as duas fases principais e com dimensões (espessura) mensuráveis por técnicas de microscopia eletrônica (Figura 6b) [44, 52].

Os agentes de acoplamento silanos são compostos organo-metálicos bifuncionais que podem interagir química e/ou fisicamente com a resina polimérica e a superfície do reforço/carga, formando a interface ou interfase entre as duas fases principais e que pode se apresentar de várias maneiras diferentes. Uma delas é simplesmente uma monocamada de silano acoplada de um lado à superfície da fibra de vidro e do outro à matriz polimérica, caracterizando uma interface, delimitando apenas as duas fases distintas como ilustrado na Figura 6a. Numa segunda maneira, a região da interface teria uma espessura suficiente para ser considerada como uma nova fase, com propriedades distintas das outras duas, caracterizando assim uma região de interfase e duas regiões de interface como ilustrado na Figura 6b. Na terceira maneira, a região formada

apresenta-se como uma camada interdifundida do lado da matriz polimérica, conforme ilustrado na Figura 6c [44, 52].

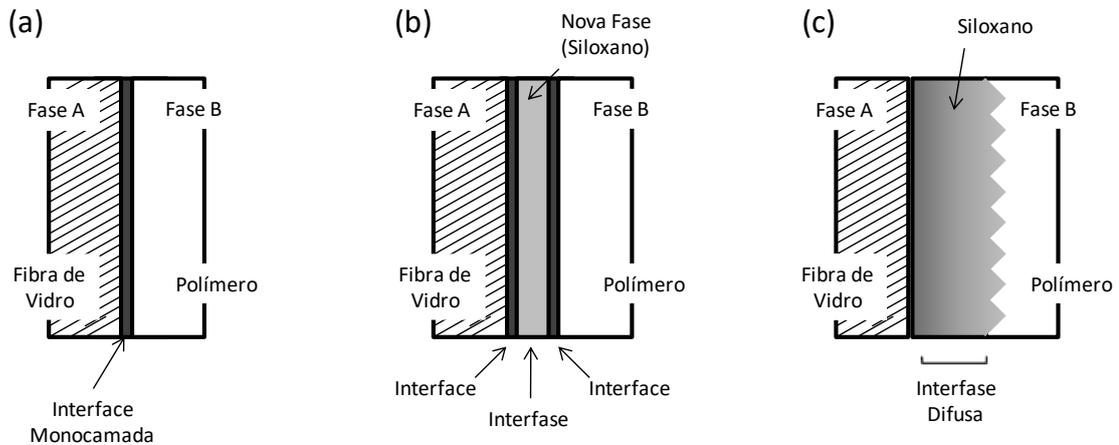


Figura 6 - Tipos de regiões interfaciais [44, 52].

O tipo desta interação, a espessura da interfase, bem como suas propriedades, influenciam diretamente nas propriedades mecânicas do compósito final.

2.6 Polipropileno funcionalizado

Polipropileno enxertado ou graftizado com grupos funcionais de anidrido maleico (PP-g-MAH) e o PP enxertado com ácido acrílico (AA) são usados como compatibilizantes interfaciais em compósitos de polipropileno reforçado [38-40, 44]. Estes agentes compatibilizantes promovem uma melhor adesão interfacial entre as fibras ou partículas de carga e a matriz polimérica. A compatibilização química envolve dois tipos de interações que promovem a transferência de tensão efetiva da relativamente fraca matriz polimérica para o reforço, para melhorar as propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos. A primeira corresponde à interação física entre os finais da cadeia do compatibilizante e a matriz polimérica e a segunda à interação química entre os grupos funcionais presentes na superfície da fibra e os grupos reativos do compatibilizante interfacial.

A funcionalização do PP é obtida através do processo de extrusão reativa (com a degradação controlada do PP), pela incorporação de monômeros funcionais, tais como o anidrido maleico (MAH). Estes grupos funcionais polares

promoverão uma maior interação com a superfície das FVs pela sua reação química com os grupos funcionais amina e hidroxila presentes na superfície da FV [38-40, 44].

O anidrido maleico (MAH) é derivado dos ácidos carboxílicos [OC(=O)CH=CHCO(=O)] através da eliminação de água e é apresentado na forma sólida, com massa molecular de 98,06 g/mol, ponto de fusão de 52,8°C e de evaporação de 202°C [53, 54].

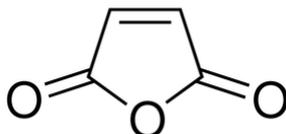


Figura 7 - Estrutura molecular do anidrido maleico (MAH) [53].

A reação entre o grupo funcional anidrido maleico do PP-g-MAH com o grupo amina do tratamento superficial silano da fibra de vidro ocorre em duas etapas: (1) abertura do anel do anidrido maleico para formação de poli(ácido âmico) e (2) posterior fechamento do anel, agora na forma de um grupamento imida, com liberação de água (H₂O) [40, 55, 56]. Esta reação está esquematicamente ilustrada na Figura 8, assim como a interfase formada da combinação matriz de polipropileno + compatibilizante PP-g-MAH + tratamento superficial aminosilano da FV + fibra de vidro está ilustrada na Figura 9.

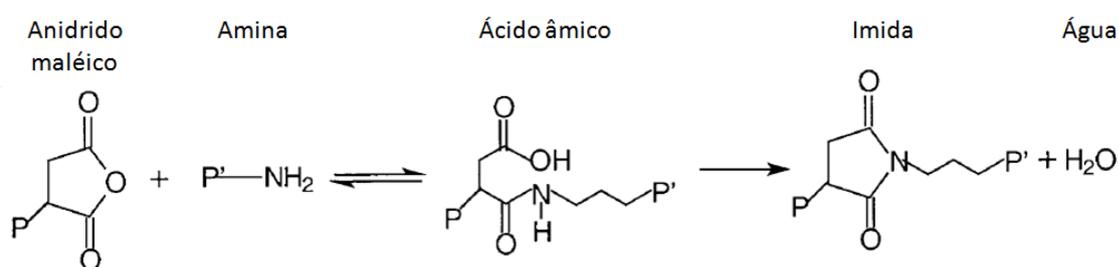


Figura 8 – Ilustração esquemática da reação química esperada entre grupos funcionais anidrido maleico e amina, adaptado de [55, 56].

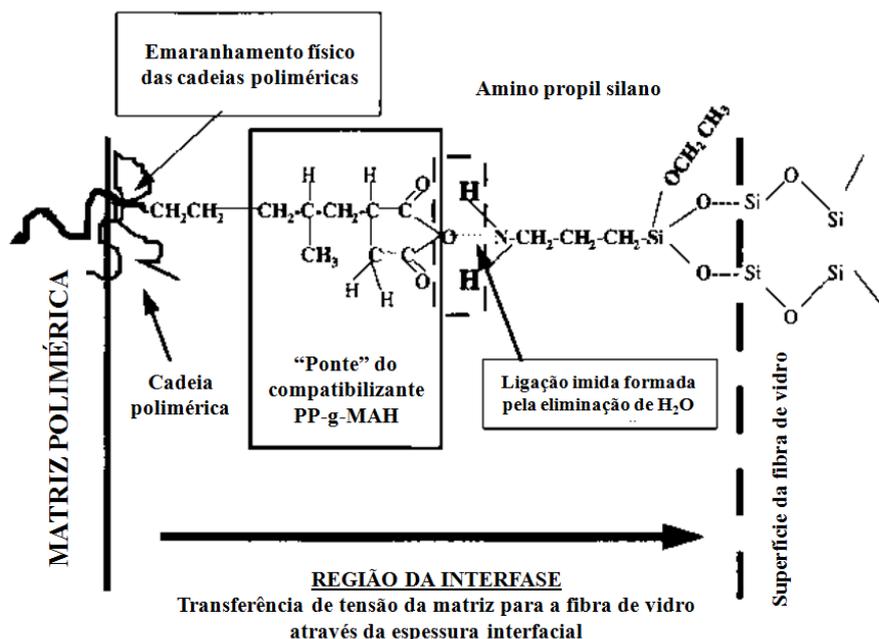


Figura 9 – Ilustração esquemática do reforço (fibra de vidro FV) compatibilizado com a matriz de PP através do uso do compatibilizante de PP-g-MAH e tratamento superficial aminosilano na superfície da FV, adaptado de [40].

2.7 Microesfera de vidro oca (MEVO)

Microesferas ocas estão entre as mais importantes cargas funcionais disponíveis para a indústria de plásticos. Sua esfericidade, tamanho de partícula controlado e baixa densidade estão entre suas principais propriedades, que fazem seu uso em compósitos, bastante atraente. Uma grande vantagem das microesferas ocas em relação às cargas minerais maciças é a capacidade das microesferas de substituir grandes volumes da matriz polimérica, reduzindo a densidade do compósito, além de promover um encolhimento pós-moldagem uniforme [21].

Diversos tipos de microesferas ocas estão disponíveis no mercado, que variam em densidade, tamanho de partícula, composição química, resistência e preço.

As principais propriedades das microesferas ocas são [21]:

1. Densidade: refere-se ao deslocamento de volume por unidade de peso.
2. Resistência à quebra (*crush strength*): medida da resistência em compressão isostática, sendo esta a propriedade responsável pela

integridade da microesfera oca durante e após o processo de transformação/conformação do compósito em produto.

3. Composição química: as microesferas ocas podem ser inorgânicas (cerâmica e vidro) ou orgânicas (poliméricas). Esta característica tem influência na reatividade e compatibilidade com a matrix polimérica, assim como pode interferir em propriedades tais como condutividade elétrica e higroscopicidade.
4. Tamanho médio e distribuição de tamanho das partículas.
5. Razão diâmetro / espessura da parede da microesfera (d_s/t_w): relacionada com a densidade e resistência à quebra. A resistência à quebra é também uma função da composição química (vidro, cerâmica, polimérica), da esfericidade e da concentricidade da parede da microesfera oca. Uma esfera oca ideal está representada na Figura 10, sendo perfeitamente esférica e com uma parede concêntrica.

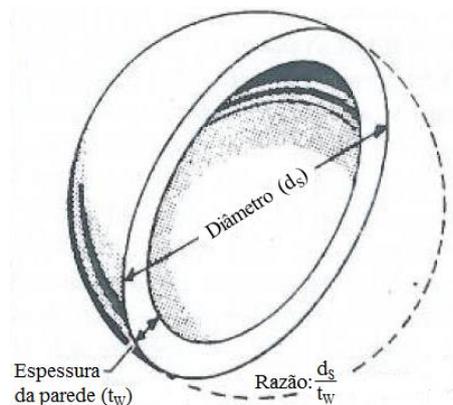


Figura 10 – Seção transversal de uma microesfera oca ideal, adaptado de [21].

Como visto anteriormente, os materiais de reforço de elevada razão de aspecto e, portanto, acentuada anisotropia geométrica, são mais eficientes para o reforço de compósitos em comparação com as microesferas de vidro ocas (razão de aspecto = 1). Reforços fibrosos tendem a se alinhar preferencialmente no sentido do fluxo durante o processamento por moldagem por injeção. Além disso, contribuem para a orientação das moléculas do polímero durante o processamento. Esta orientação preferencial pode representar desafios na estabilidade dimensional de peças moldadas, originando maior encolhimento do moldado na direção do fluxo de preenchimento da cavidade em relação ao

encolhimento na direção transversal ao fluxo, causando empenamento da peça devido ao encolhimento diferencial (longitudinal versus transversal). Assim, as microesferas de vidro ocas podem, quando corretamente formuladas em conjunto com reforço de fibras de vidro, fornecer excelente redução de peso da peça, aliada a características de bom desempenho mecânico, de processabilidade e estabilidade dimensional [20, 23, 24, 30, 57].

2.8 Estado da arte

Os bancos de dados utilizados na pesquisa bibliográfica sobre o “estado da arte” em compósitos poliméricos foram: Science Direct (www.sciencedirect.com), Scopus (www.scopus.com) e o site da empresa 3M Company, fabricante de microesfera de vidro oca, com o nome comercial *3M Glass Bubbles*.

Considerando o trabalho proposto, esta revisão bibliográfica tem por objetivo abordar aspectos relativos ao efeito da incorporação, em matrizes termoplásticas, de microesferas de vidro ocas ou maciças na microestrutura e nas propriedades mecânicas destes materiais, assim como à influência da compatibilização interfacial nas propriedades destes compósitos e naqueles contendo fibras de reforço. Além disso, são explorados estudos envolvendo compósitos híbridos fibro-particulados em especial aqueles nos quais a carga particulada consiste de microesferas, com o objetivo de entender os aspectos associados às interações interfaciais entre os reforços (FV e microesferas) conforme os teores total e relativo aumentam, e também, os aspectos associados a adesão interfacial destes reforços com a matriz polimérica de PP. Estes aspectos levam em consideração a distância mínima crítica entre a FV e as microesferas, na qual os campos de tensões entre os dois tipos de reforços se sobrepõem e, conseqüentemente, quando as diferenças no grau de adesão interfacial polímero-FV e polímero-microesfera não forem equivalentes, o que, na prática, realmente acontece, podem influenciar significativamente na eficiência de reforço da FV no compósito híbrido ternário. Outro campo abordado nesta revisão bibliográfica corresponde a trabalhos que exploram os conceitos de resistência mecânica sob fadiga de compósitos termoplásticos com fibras de

vidro, cujo assunto foi objeto de estudos anteriores deste grupo de pesquisa [58-60].

2.8.1 Compósitos de matriz termoplástica contendo microesferas ocas ou maciças

O uso de microesferas de vidro, sejam elas maciças ou ocas, em conjunto com matrizes termoplásticas tem sido objeto de diversos estudos [20, 23, 24, 30, 57, 61-78]. Vale observar que, quando se considera sistemas de matriz termoplástica com microesferas de vidro ocas, os estudos são mais recentes, em função do advento de novas esferas de vidro ocas de maior resistência à quebra, o que permite seu processamento pelos métodos de extrusão e moldagem por injeção [20, 23, 24, 30, 57, 61-63, 71-73].

Trabalhos de Liang et al [64, 65, 67], assim como o de Yuan [70], estudaram os efeitos do teor, tamanho médio de partículas e tratamento superficial de microesferas de vidro maciças nas propriedades mecânicas de tração e impacto de compósitos com polipropileno (PP). Os resultados de Liang et al [64, 65, 67] demonstraram que o módulo de elasticidade e a resistência ao impacto dos compósitos apresentam-se com uma tendência de crescimento em função do aumento do teor de microesferas de vidro maciças nos compósitos. Entretanto, de maneira contrária, o comportamento de resistência à tração e alongamento na ruptura apresentaram queda com o aumento do teor de microesferas. Para as propriedades de tração, os autores afirmam que, adicionalmente ao fato do módulo de elasticidade (E) aumentar com o teor de microesferas de vidro nos compósitos, este aumento é tão mais significativo quanto menor o diâmetro médio das microesferas. Este efeito positivo da redução do diâmetro médio das microesferas é também observado nas propriedades de resistência à tração e alongamento na ruptura, nos quais a queda dessas propriedades é menos acentuada quanto menor forem as microesferas. Segundo os autores, quando o compósito de PP/microesfera de vidro maciça (*glass bead*) é submetido a um carregamento mecânico, a interface entre a matriz e as microesferas é capaz de transferir somente uma parte do esforço devido à baixa razão de aspecto, que é característica de cargas

particuladas, e à fraca adesão interfacial entre a matriz e as inclusões. Assim, ocorre o desacoplamento (*debonding*) das microesferas com o aumento da tensão aplicada, sendo mais pronunciado quanto maior o diâmetro médio das microesferas ou, de forma equivalente, quanto menor a área superficial específica dessas partículas. Quando o desacoplamento ocorre, a área para suportar o carregamento mecânico e transferir a tensão diminui, resultando no escoamento prematuro da matriz polimérica nos arredores dessas microesferas. Além disso, o desacoplamento das microesferas de vidro leva à formação de microtrincas na matriz do compósito, cujo tamanho é diretamente proporcional ao diâmetro das microesferas. O escoamento da matriz em conjunto com a coalescência das microtrincas formadas que se propagam ao longo de toda a seção transversal do corpo de prova, levam o compósito à fratura frágil em níveis menores de deformação de ruptura sob tração. Portanto, a resistência à tração e o alongamento na ruptura, assim como o limite de escoamento dos compósitos diminuem com o aumento do teor de microesferas de vidro.

Para a resistência ao impacto, o aumento da propriedade em relação a matriz polimérica é explicado pelos autores no sentido de que as microesferas atuam como concentradores de tensão no material e, sob impacto, induzem a formação de microfissuras ao redor das partículas que auxiliam na absorção da energia do impacto, além de desempenhar o papel de bloquear a propagação da trinca. Assim, a resistência ao impacto dos compósitos pode ser melhorada pela incorporação das microesferas de vidro na matriz de polipropileno. Neste sentido, Yuan [70] apresenta outro fator de grande importância a ser considerado relativamente à propriedade de resistência ao impacto, que é o conceito de distância interpartículas crítica (ID_c) estabelecido por Wu [79]. A distância interpartículas (ID) pode ser obtida pela Equação 2.12:

$$ID = d \left[\left(\frac{k\pi}{6\phi_f} \right)^{1/3} - 1 \right] \quad 2.12$$

Onde, d é o diâmetro médio da microesfera de vidro, $k = 1$ para empacotamento cúbico e ϕ_f é a fração volumétrica.

Assim como afirmam os autores Fu [80] e Bartczak [81] em seus estudos, o efeito de tenacificação por uma segunda fase dispersa acontece quando sua distância interpartículas (ID) é menor do que a crítica (ID_c). Assim, para um determinado sistema no qual é mantida constante a fração volumétrica de microesferas, quanto menores forem as partículas, maior sua propriedade de resistência ao impacto.

Outros estudos de Liang [74-77], exploraram as propriedades mecânicas de compósitos de ABS e PP com microesferas de vidro ocas (MEVO). Assim como para sistemas contendo microesferas de vidro maciças, a propriedade de módulo de elasticidade aumenta com o aumento no teor de carga no compósito. No entanto, assim como outros trabalhos com compósitos termoplásticos (PP, PA, ABS, PEAD) com MEVO [20, 23, 24, 30, 57, 61-63, 74, 75, 78], o aumento do módulo de elasticidade ocorre com a incorporação da MEVO à matriz polimérica mas, torna-se pouco significativo com teores crescentes do reforço, sendo os valores alcançados sempre inferiores comparativamente aos obtidos com a incorporação de teores equivalentes em volume de microesferas maciças. Alguns trabalhos procuram estabelecer uma correlação entre a propriedade de módulo de elasticidade e a característica da esfera oca em termos da relação entre seu diâmetro médio e a espessura de parede da casca da esfera [82-85]. Dentre esses trabalhos, o estudo realizado por Porfiri e Gupta [82] pode ser destacado. De acordo com os autores, resultados experimentais mostram que o módulo de elasticidade de espumas sintáticas (compósitos polímeros com microesferas ocas, principalmente termofixos com elevados teores de esfera) nas quais as microesferas ocas possuem espessura de parede muito finas, é menor do que o módulo de elasticidade do próprio material da matriz, enquanto que o uso de microesferas ocas de parede grossa resulta em aumento do módulo relativamente ao da matriz. Além disso, consideram que existem diferenças fundamentais entre partículas sólidas e ocas, o que causa desvios significativos entre os valores experimentais de módulo de elasticidade e os valores estimados com base em teorias desenvolvidas para compósitos reforçados com partículas sólidas, conforme ilustrado pelos gráficos da Figura 11.

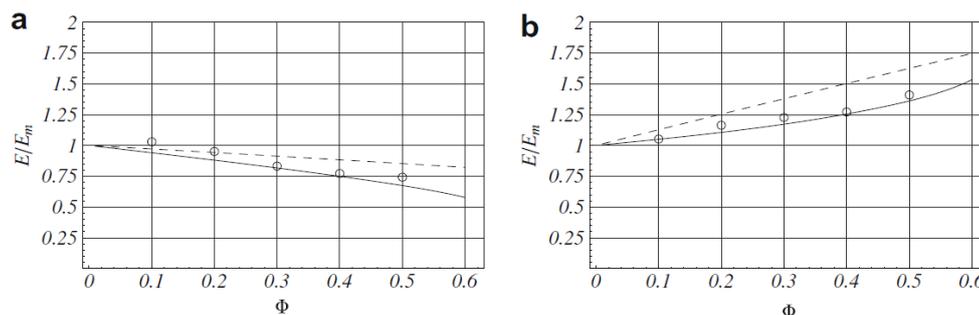


Figura 11 – Módulo de elasticidade de compósitos de resina epóxi em função da fração volumétrica das microsferas (a) K15 e (b) K46, sendo E_m o módulo da matriz polimérica. Os pontos correspondem a dados experimentais, a linha tracejada é o limite superior de Hashin-Shtrikman e a linha sólida é a previsão teórica usando o modelo proposto pelos autores [82].

A partir dessas constatações, Porfiri e Gupta [82] afirmam que, em compósitos contendo reforços particulados sólidos ou ocos feitos do mesmo material, e de forma e tamanho similares, os módulos de elasticidade efetivos são diferentes, sendo menores no caso dos compósitos com partículas ocas. Nesse último caso, o módulo elástico efetivo depende da espessura da parede das partículas e, mais especificamente, da razão entre a espessura da parede e o tamanho da partícula. Portanto, a espessura da parede da partícula oca deve aparecer nos modelos teóricos, o que torna necessário que o vazio dentro da microesfera seja considerado como uma fase separada. Assim, a microestrutura de compósitos poliméricos contendo partículas ocas deve ser considerada como composta por três fases: (i) matriz polimérica, (ii) parede da microesfera oca e (iii) vazio interno [82]. Segundo os autores, os aspectos (ii) e (iii) podem ser expressos pela razão entre os raios interno e externo da microesfera: $\eta = r_i/r_e$. Essa razão η pode ser então reescrita conforme indicado na Equação 2.13, onde ρ_{mo} é a densidade da microesfera oca e ρ_{ms} é a densidade da microesfera sólida. Assim, quanto mais próximo de 1 estiver o valor de η , mais fina a parede da microesfera. No caso do estudo de Porfiri e Gupta [82], foram utilizadas microesferas de vidro ocas de diferentes espessuras de parede e, portanto, a densidade da esfera sólida foi dada por $\rho_{ms} = 2,55 \text{ g/cm}^3$, equivalente à densidade do vidro sólido.

$$\eta = \left(1 - \frac{\rho_{mo}}{\rho_{ms}}\right)^{\frac{1}{3}} \quad 2.13$$

As características de dois tipos de microesferas de vidro ocas utilizadas por Porfiri e Gupta estão indicadas na Tabela 2, juntamente com o valor calculado de η .

Tabela 2 – Características das microesferas de vidro ocas de Porfiri e Gupta [82].

Microesfera	Densidade (g/cm ³)	Diâmetro (μm)	Espessura da parede (μm)	η
K15	0,150	70	0,703	0,980
K46	0,460	40	1,289	0,936

A relação entre a espessura da parede das microesferas ocas e o módulo de elasticidade de compósitos de matriz epóxi estão ilustradas na Figura 12 [82]. É possível observar que, quanto menor for a espessura da parede ($\eta \rightarrow 1$ e, portanto, $1 - \eta \rightarrow 0$ no gráfico), menor o potencial de aumento do módulo de elasticidade e, para tal, são necessários elevados teores em volume da microesfera oca.

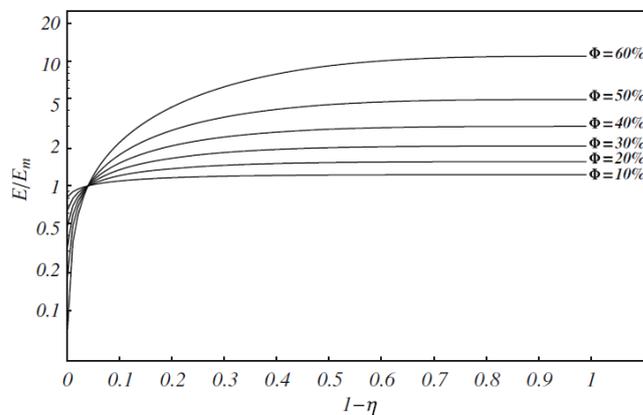


Figura 12 - Relação entre a espessura da parede de microesferas ocas e o módulo de elasticidade de compósitos de matriz epóxi [82].

Em resumo, a eficiência da MEVO para o aumento do módulo de elasticidade é baixa, menor do que em partículas sólidas de mesmo tamanho e forma, o que explica pequenos incrementos da propriedade de módulo elástico nos compósitos termoplásticos com MEVO verificados na literatura [20, 23, 24, 30, 57, 61-63, 74-78].

Estudos que abordam a resistência ao impacto de compósitos com MEVO [20, 23, 24, 30, 57, 61-63, 76, 77] demonstram que a propriedade cai com a adição da MEVO. De qualquer forma, destaca-se que o emprego de partículas de menor diâmetro médio é vantajoso, em função de que, para uma mesma fração volumétrica de carga, menores partículas resultam em menores distâncias interpartículas e, conseqüentemente, melhores propriedades de resistência ao impacto. À mesma conclusão chegam os autores D'Souza, Amos e Hendrikson [63], no qual compósitos de PA66/MEVO de diferentes diâmetros médios (30 e 17 μm) foram produzidos, com vantagens para as formulações com a MEVO de menor tamanho, conforme indicado na **Tabela 3**.

Tabela 3 – Propriedades mecânicas de compósitos de PA66/MEVO, adaptado de [63].

	% vol MEVO	Densidade (g/cm ³)	Resistência à tração (MPa)	Resistência à flexão (MPa)	Resistência ao impacto Izod c/ entalhe (ft.lb/in)
PA66	0	1,14	75	76	0,72
PA66/MEVO(30 μm)	20	1,04	57	103	0,26
PA66/MEVO(30 μm)	30	0,99	52	83	0,23
PA66/MEVO(17 μm)	20	1,03	60	110	0,50
PA66/MEVO(17 μm)	30	0,98	59	83	0,37

Outro fator importante a ser considerado quando se tem sistemas poliméricos com microesferas de vidro ocas está relacionado à manutenção de sua integridade após processamento, tanto na extrusão como na moldagem por injeção. Como mencionado anteriormente, recentes desenvolvimentos proporcionaram o advento de microesferas de vidro ocas de elevada resistência à quebra, o que permitiu seu emprego em técnicas tradicionais de processamento de termoplásticos. Entretanto, mesmo naqueles casos em que a resistência é bastante alta, as microesferas se quebram. O trabalho de Yalcin et al [73] traz algumas recomendações de processamento e explora variáveis que interferem na taxa de quebra das microesferas, tais como, a alimentação na extrusão, a viscosidade do fundido e o teor de microesferas incorporado. Dentre algumas das recomendações, em primeiro lugar, deve ser considerado que as pressões sobre as microesferas durante a extrusão e injeção não devem exceder a resistência à quebra das mesmas. Por exemplo, para uma microesfera oca de resistência à quebra de 28.000 psi (1.930 bar), não deve ser excedido este nível de pressão no processamento do compósito. Outra recomendação importante

está relacionada à alimentação das microesferas ocas na extrusora, que devem ser incorporadas através de um alimentador lateral ao polímero completamente fundido (zona 5, por exemplo). É fundamental que após a adição das microesferas de vidro ocas, sejam utilizados apenas elementos de condução com elevada profundidade de canal ($DE/DI = 1,75$ ou mais). Estas características da extrusora e zona para alimentação estão ilustradas na **Figura 13**.

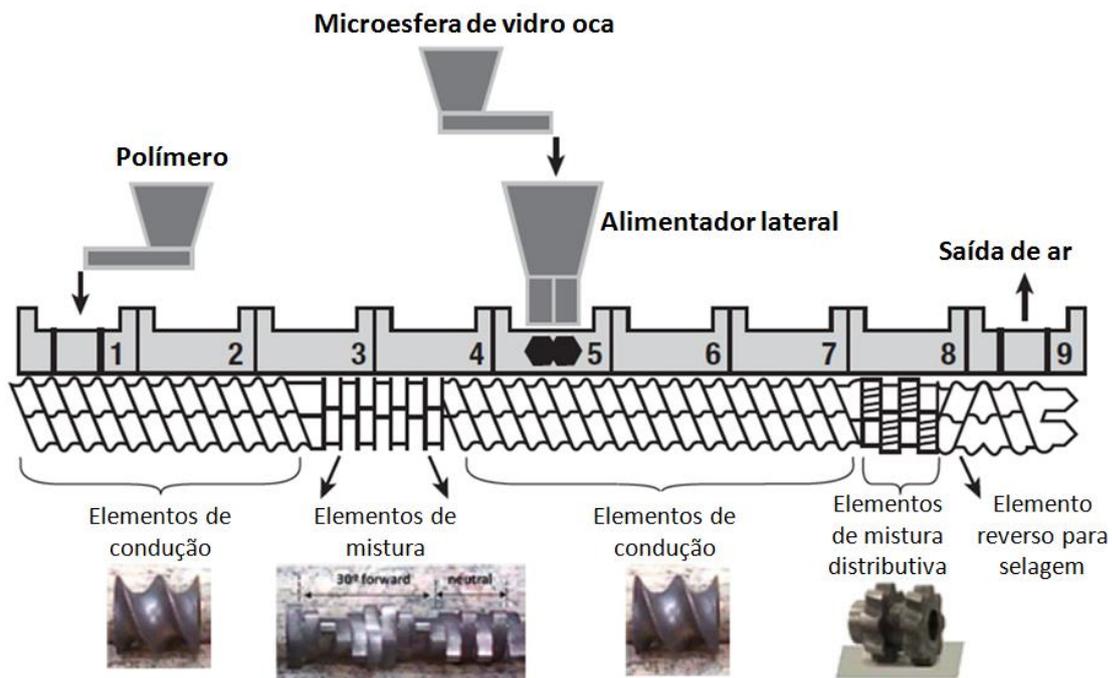


Figura 13 – Configuração de rosca para produção de compósitos com microesferas de vidro ocas, adaptado de [73].

Uma das vantagens do uso de microesferas de vidro, em relação às demais cargas tais como talco, argila e carbonato de cálcio, está em sua capacidade de distribuição no polímero fundido sem a necessidade de se ter que recorrer a elementos de mistura e distribuição agressivos. De fato, é possível alcançar boa distribuição simplesmente através do atrito da parede do barril da extrusora com os elementos de condução da rosca. No entanto, uma seção curta com elementos de mistura distributiva curta (**Figura 13**) é útil especialmente em casos de baixo teor de microesferas de vidro. Em altas concentrações, como 40% em volume, as microesferas de vidro ocas ocupam um grande volume de resina, em uma configuração próxima ao máximo empacotamento, tornando a mistura distributiva pouco relevante [73].

Uma maneira de se determinar a quantidade de perda de volume devido à quebra das microesferas de vidro ocas está associada à densidade dos materiais residuais medida por picnometria. A porcentagem de quebra pode ser então calculada a partir da Equação 2.14, usando os valores de densidade das microesferas de vidro antes e depois do processamento e da densidade do vidro sólido.

$$\% \text{ de quebra} = \frac{\left(\frac{1}{\rho_i} - \frac{1}{\rho_{vs}}\right) - \left(\frac{1}{\rho_f} - \frac{1}{\rho_{vs}}\right)}{\left(\frac{1}{\rho_i} - \frac{1}{\rho_{vs}}\right)} \times 100 \quad 2.14$$

Onde, ρ_i é a densidade inicial da microesfera de vidro oca, ρ_{vs} é a densidade do vidro sólido ($2,55 \text{ g/cm}^3$) e ρ_f é a densidade final microesfera de vidro oca após processamento [73].

Neste trabalho [73], os autores afirmam ainda que, assim como nos estudos com fibras de vidro, em que o cisalhamento e o atrito durante a extrusão quebram as fibras e a quebra observada é tão mais intensa quanto mais elevada for a viscosidade da matriz termoplástica, microesferas de vidro ocas apresentam tendência semelhante. Assim, polímeros com alta viscosidade resultam em maior cisalhamento e tensões de compressão sobre as microesferas de vidro, o que aumenta a possibilidade de quebra das mesmas. Outro fator importante é a concentração de microesferas de vidro na extrusora. Para uma determinada profundidade do canal da rosca, teores elevados de microesferas de vidro ocas aumentam a probabilidade de ocorrer contato entre as partículas e, portanto, maior chance de quebra.

Hu et al [71] exploraram os efeitos da porcentagem de microesferas quebradas nas propriedades mecânicas sob tração de borracha de silicone. Em seu estudo, Hu incorporou em torno de 17% em peso de microesferas de vidro ocas em uma matriz de PDMS (polidimetilsiloxano), variando a proporção de microesferas intactas e quebradas. Os resultados demonstram que as propriedades de resistência à tração e alongamento na ruptura aumentam com o aumento de microesferas quebradas, conforme ilustrados na **Figura 14a** e **Figura 14b**, respectivamente. A explicação para este comportamento está no fato de que as microesferas quebradas possuem maior área superficial específica do que as esferas intactas, conforme indicado no gráfico da **Figura**

15a. No entanto, este ganho de propriedades contrapõe-se ao mais importante benefício do emprego de microesferas de vidro ocas, que consiste de seu potencial na redução da densidade do compósito (**Figura 15b**).

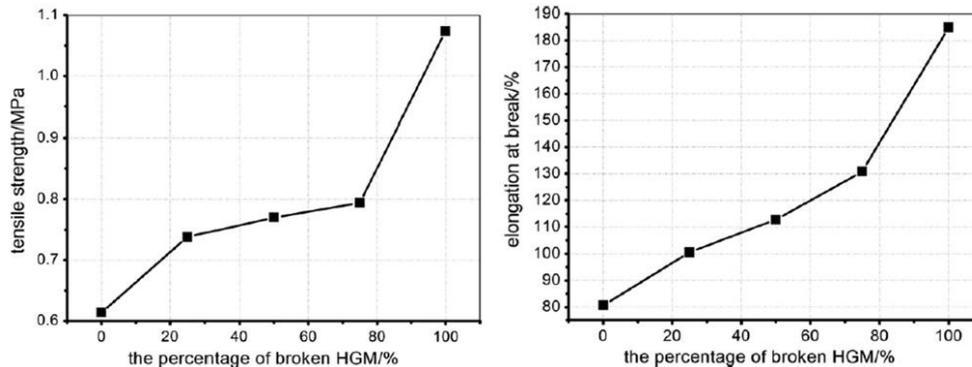


Figura 14 – (a) Resistência à tração e (b) alongamento na ruptura de compósitos de PDMS/MEVO, em função do teor de microesferas quebradas no compósito [71].

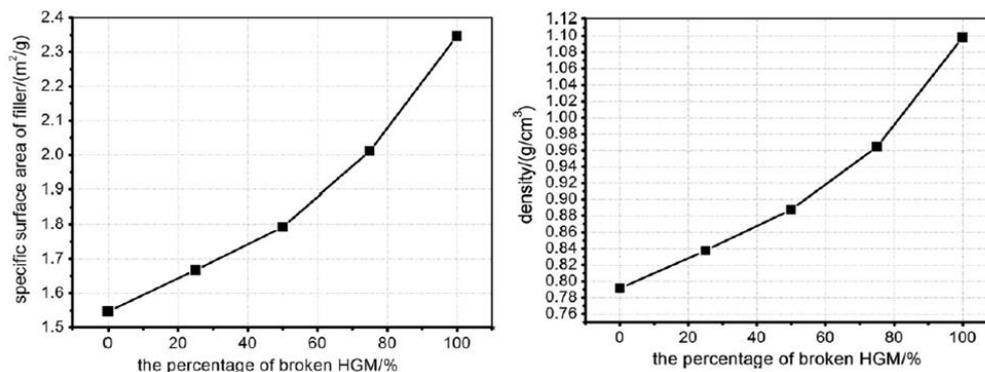


Figura 15 – (a) Área superficial específica e (b) Densidade de compósitos de PDMS/MEVO, em função do teor de microesferas quebradas no compósito [71].

2.8.2 Compatibilização interfacial em compósitos com microesferas e fibras de vidro

Alguns dos trabalhos já citados [20, 23, 30, 57, 61, 62, 64-70, 78] exploraram o efeito da adesão interfacial da matriz com as microesferas de vidro ocas e maciças, promovida através do uso de compatibilizantes interfaciais ou do uso de microesferas com tratamento superficial, nas propriedades mecânicas destes compósitos. É consenso em todos estes trabalhos que as propriedades mecânicas de tração, flexão e impacto dos compósitos com microesferas são melhores quando a adesão interfacial matriz-partícula é aprimorada pelo uso de compatibilizantes interfaciais e microesferas com tratamento superficial silano,

em comparação com os resultados quando a adesão interfacial é baixa. Neste sentido, vale destacar a literatura técnica disponibilizada pela 3M Company [61], na qual a incorporação de MEVO contendo tratamento superficial aminosilano em uma matriz de PA66 resulta em propriedades superiores às aquelas apresentadas pelos compósitos com microesferas sem tratamento, decorrente da melhor adesão interfacial quando a partícula possui tratamento, conforme ilustrado no gráfico de barras e nas micrografias da **Figura 16**.



Figura 16 – Propriedades mecânicas de compósitos de PA66/MEVO e micrografias de MEV de microesferas sem (a) e com (b) tratamento superficial aminosilano.

Quando incorporada a microesfera de vidro oca em uma matriz apolar, como, por exemplo, ocorreu no estudo de Patankar [78], no qual a matriz utilizada foi polietileno de alta densidade (PEAD), o uso de 1% em peso de um compatibilizante interfacial, constituído de um copolímero de polietileno graftizado com anidrido maleico (PE-g-MAH), resultou em melhora das propriedades mecânicas do compósito.

As microesferas de vidro são materiais inorgânicos que possuem naturalmente grupos hidroxila (-OH) em sua superfície. Assim, quando um compatibilizante com grupo funcional anidrido maleico (MAH) é utilizado, estes grupos funcionais podem reagir quimicamente entre si através da abertura do anel do anidrido maleico (**Figura 17**) ou promover melhor adesão matriz-microesfera através de ligações secundárias de pontes de hidrogênio (**Figura 18**). A segunda rota é mais provável de acontecer, tendo em vista a baixa reatividade entre os grupos funcionais hidroxila (-OH) e anidrido maleico (MAH),

conforme observado por Orr et al [56]. Sendo assim, conforme é observado na **Figura 19**, a microesfera é coberta por pequena quantidade da matriz de PEAD.

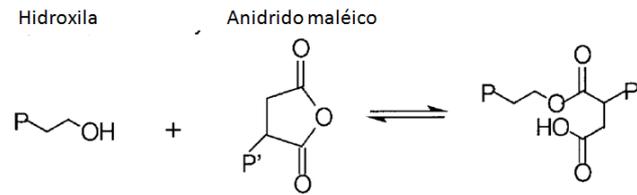


Figura 17 – Ilustração esquemática da possível reação entre os grupos funcionais hidroxila (-OH) e anidrido maleico (MAH), adaptado de Orr et al [56].

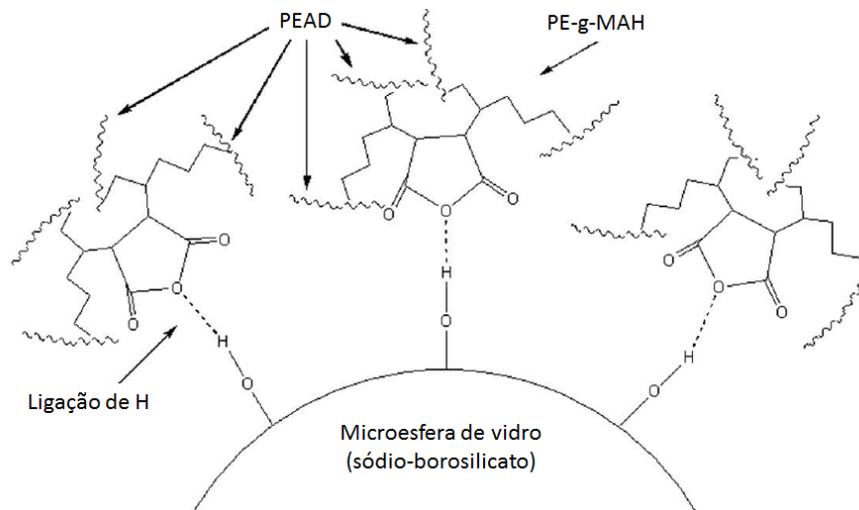


Figura 18 - Representação esquemática da compatibilização interfacial da MEVO numa matriz de PEAD através do uso de compatibilizante PE-g-MAH, adaptado de [78].

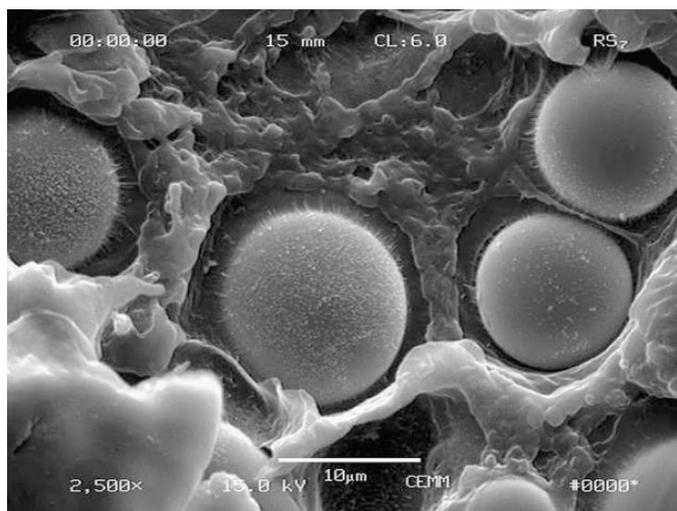


Figura 19 - Micrografia da superfície de fratura do compósito de PEAD/MEVO com 30% em peso de MEVO e 1% em peso do compatibilizante PE-g-MAH, obtida por microscopia eletrônica de varredura [78].

Em compósitos híbridos fibro-particulados, além da compatibilidade entre a matriz termoplástica e, neste caso em particular, as microesferas de vidro, é de grande importância para garantir boas propriedades mecânicas que a compatibilização ocorra também com o reforço fibroso. Neste sentido, alguns trabalhos são abordados, conforme seguem.

Peltonen e colaboradores [48] estudaram compósitos de PP/FV com 40% de FV longas e curtas, e notaram que a adição de PP-g-MAH teve um grande efeito na resistência à flexão do compósito, mas teve pouca influência nos módulos, sendo estes mais influenciados pela fração volumétrica de fibras no compósito. Além disso, a adição dos compatibilizantes interfaciais à matriz de PP não teve efeito na distribuição de comprimentos da fibra medida nos corpos-de-prova injetados, indicando que as melhores propriedades mecânicas não foram consequência de maiores comprimentos de fibras, e sim, da melhor adesão alcançada. A mais efetiva adesão encontrada na interface de PP/FV foi com o compatibilizante contendo 5% de anidrido maleico em peso no compósito.

Hamada et. al. [47] conduziram um estudo da interfase em compósitos de PP/FV em função do compatibilizante interfacial em compósitos com 20% de FV curtas. A matriz polimérica utilizada foi um PP isotático modificado com 1% de anidrido maleico (MAH) e PP homopolímero. Os *sizings* químicos para o tratamento superficial das fibras de vidro eram constituídos de aminosilanos combinados com vários compatibilizantes, sendo estes, emulsões de PP-g-MAH, emulsões de copolímero acrílico/estireno, emulsões de PP não modificado e emulsões de PP clorados. Os vários materiais foram preparados em uma extrusora de rosca dupla. Como uma maneira de caracterizar a resposta mecânica de um dado tipo de interfase (variado conforme a alteração do compatibilizante interfacial), mediu-se a resistência à tração e o comportamento sob fadiga mecânica. A melhor compatibilização interfacial foi alcançada com o uso da FV pré-tratada com a emulsão de PP funcionalizado com anidrido maleico (*sizing* de PP funcionalizado com MAH) e usando-se a matriz de PP quimicamente modificada com MAH. Este resultado também foi confirmado em outro trabalho do mesmo autor, pela verificação de aumento na resistência ao cisalhamento interfacial através do teste de arrancamento de fibra (*fiber pull-out*)

[46]. Esta compatibilização interfacial resultou em máxima resistência à tração e mais alta resistência à propagação de trinca por fadiga.

Zhou e colaboradores [45] estudaram a influência do uso de poliolefinas modificadas com anidrido maleico, da matriz e das condições de composição na resistência interfacial dos compósitos de PP, através da medida da resistência ao cisalhamento interfacial por teste de fragmentação de fibras. Quando as fibras pré-tratadas com poliolefinas modificadas foram compostas com PP, fortes entrelaçamentos foram formados devido à interdifusão segmental entre as poliolefinas modificadas e a matriz de PP. Assim, o grau de adesão fibra/matriz foi melhorado. Verificou-se então que, aumentando o grau de enxertia da poliolefina modificada, o número de ligações químicas entre a poliolefina funcionalizada e o agente de acoplamento na superfície das fibras crescia, aumentando, conseqüentemente, a interdifusão segmental. Portanto, a resistência da ligação interfacial do compósito pode ser melhorada com modificações especiais na fibra com poliolefinas funcionalizadas com anidrido maleico. Este comportamento é favorecido quando: (a) o grau de enxertia de MAH das poliolefinas funcionalizadas for maior; (b) a compatibilidade da poliolefina funcionalizada com a matriz é boa; (c) o comprimento da cadeia da poliolefina funcionalizada é longo.

Lopes e Sousa [42, 54] investigaram a influência da massa molar e da concentração de MAH de diversos tipos comerciais do compatibilizante de PP-g-MAH (com distintos pesos moleculares - com valores altos, médios e baixos de MFI, e porcentagens de MAH enxertado) nas propriedades mecânicas de compósitos de PP/FVc (com fibras pré-tratadas com aminosilano) com variadas concentrações de fibras. Determinou-se a eficiência de compatibilização pelas propriedades de resistência à tração e resistência ao impacto Izod, sendo que foi definida uma concentração ótima de compatibilizante como sendo a mínima concentração de MAH que proporcionou a máxima propriedade mecânica.

Concluiu-se que em uma dada concentração de fibra, o aumento na concentração do compatibilizante levou a uma melhora nas propriedades de tração e impacto em uma concentração mínima crítica, acima da qual estas propriedades nivelaram (Figura 20).

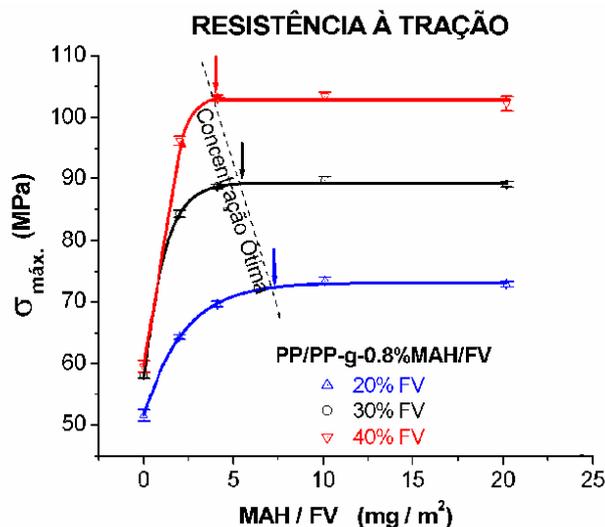


Figura 20 - Resistência à tração versus concentração de MAH por unidade de área superficial de fibra para três concentrações de fibra (20, 30 e 40% FV) [54].

Esta concentração ótima, expressa em termos de teor de MAH (mg) por unidade de área superficial de fibra (m^2), corresponde ao nível de saturação da superfície da fibra com o copolímero de PP-co-siloxano formado na interfase. Observa-se na Figura 20 que aumento no teor de FV no compósito implica numa diminuição na concentração ótima de MAH, o que pode ser atribuído a uma maior migração de PP-g-MAH para a superfície das fibras, aumentando-se a probabilidade estatística para a saturação da interfase com a formação do copolímero PP-co-siloxano formado *in-situ*. Além disso, usando-se este critério de concentração ótima, o tipo de PP-g-MAH com menor Mw e maior concentração de MAH (Polybond 3200) apresentou a melhor eficiência de compatibilização tendo em vista que, em concentrações equivalentes de MAH do compatibilizante, a redução do Mw do PP-g-MAH levou ao aumento nas propriedades de tração e impacto. Esta melhora foi atribuída à maior difusão das cadeias de PP-g-MAH de menor PM através da matriz polimérica e à sua fácil penetração na rede de polisiloxano formada na superfície da fibra, durante sua procura por grupos amino funcionais para a formação de ligações imida. Em uma dada concentração de fibra, as propriedades de resistência à tração e ao impacto aumentaram substancialmente com a concentração de MAH, indicando claramente que o comprimento crítico da FV foi reduzido com o aumento na resistência ao cisalhamento interfacial, atingida com a camada de copolímero PP-co-siloxano formada na interfase. Na concentração ótima de MAH, toda a

superfície da fibra é saturada com o copolímero PP-co-siloxano, e assim, as propriedades mecânicas tendem a nivelar. A concentração ótima de compatibilizante pode ser reduzida com o aumento na concentração de fibra no compósito, indicando que a eficiência do compatibilizante também é dependente da probabilidade estatística das moléculas de PP-g-MAH migrarem para a superfície da FV, sendo que quanto maior for o conteúdo de fibra, maior será a probabilidade estatística de se atingir a compatibilização interfacial no compósito.

Apesar dos trabalhos de Zhou [45] e Lopes [54] serem controversos a respeito da influência da massa molar do compatibilizante de PP-g-MAH na compatibilização interfacial, já que um alto PM proporciona uma melhor interação com as cadeias da matriz polimérica, mas dificulta que os grupos funcionais consigam chegar facilmente à superfície da fibra, existe um consenso na literatura que o fator primordial que contribui para melhoria nas propriedades interfaciais do compósito é efetivamente o teor relativo dos grupos correativos de MAH/NH₂ disponíveis no sistema e que os demais parâmetros como PM do compatibilizante e outros são secundários na eficiência de compatibilização interfacial de compósitos de PP/FV. Adicionalmente, deve ser observado que o teor de MAH enxertado no PP exerce um papel importante para assegurar a compatibilidade do PP-g-MAH com a matriz de PP do compósito. Acima de 1% de MAH enxertado, haverá problema de compatibilidade das cadeias do PP-g-MAH com as da matriz de PP, devido a alta polaridade do MAH comparativamente ao PP.

2.8.3 Compósitos híbridos fibro-particulados

Trabalhos relacionados a compósitos híbridos fibro-particulados fazem parte do escopo deste grupo de pesquisa, podendo ser destacados os trabalhos de Sousa [16, 17], Leite [86], Sahão Jr. [87], Ferro [88], Sena Neto [89], Oliveira [18, 90] e Morelli [2, 91], cujos estudos exploraram propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno (PP) com fibras de vidro curtas (FVc), hibridizados com talco ou carbonato de cálcio, principalmente como meio de se obter menor anisotropia de propriedades nestes materiais. Apesar deste histórico dentro do

referido grupo de pesquisa, é notável a pequena quantidade de trabalhos na literatura relativos a compósitos híbridos fibro-particulados nos quais a carga particulada consiste de microesferas de vidro ocas (MEVO) em modificação a uma matriz polimérica termoplástica, sendo predominantes aqueles apresentados pelo próprio fabricante das MEVO - 3M Company [20, 23, 24, 30, 57]. Quando da modificação de matrizes termoplásticas, é mais frequente o emprego de microesferas de vidro maciças [6, 7, 9-11, 31, 92], enquanto que microesferas de vidro ocas (MEVO) são mais utilizadas em compósitos de matrizes termofixas [93-97]. Alguns destes trabalhos são abordados a seguir.

Hashemi, Elmes e Sandford [6] investigaram diversas propriedades mecânicas de compósitos híbridos de POM / fibra de vidro / microesferas de vidro maciças, comparando os resultados experimentais de ensaios de tração, flexão, impacto e tenacidade à fratura, com valores teóricos obtidos através da regra de misturas. Concluíram que as propriedades de resistência à tração, módulo de flexão e tenacidade à fratura obedeceram à regra de misturas, enquanto que as propriedades de resistência à flexão e impacto apresentaram-se com efeito negativo à regra de misturas, ou seja, valores menores do que os estimados.

Outros quatro estudos de Hashemi et al [6, 7, 10, 11], assim como o trabalho de Yilmazer [31], envolveram compósitos híbridos de ABS / fibra de vidro / microesferas de vidro maciças. Nestes trabalhos, propriedades mecânicas de compósitos híbridos contendo teor total de FV+MEVM de 10% a 30% em peso e variado teor relativo de ambos (χ_{FV}/χ_{MEVM}) entre 0,25 e 0,75 foram avaliadas em ensaios de tração e flexão. Adicionalmente, os trabalhos de Hashemi et al [6, 7, 10, 11] foram realizados em corpos-de-prova injetados com e sem linha de solda. As propriedades de resistência à tração e flexão dos compósitos híbridos aumentaram com o aumento na concentração total de FV+MEVM e com o aumento da relação χ_{FV}/χ_{MEVM} , obedecendo à regra de misturas. A presença de linhas de solda tem efeito negativo sobre as propriedades dos compósitos híbridos, sendo que a integridade da linha de solda diminui com o aumento da concentração total de vidro (FV+MEVM) no compósito e com o aumento da razão χ_{FV}/χ_{MEVM} , ou seja, apesar do aumento da quantidade de FV+MEVM ter efeito negativo para a resistência da linha de solda, quanto maior a quantidade de

microesferas de vidro, menor o prejuízo à integridade da linha de solda nos compósitos.

Yalcin e Amos et al [20, 23, 24, 30, 57, 62], realizaram trabalhos em compósitos híbridos de FVc/MEVO em matrizes termoplásticas de PP e PA66. Nestes trabalhos, é consenso que a incorporação das MEVO provocou queda nas propriedades de resistência à tração (**Figura 22**), alongamento, resistência à flexão (**Figura 23**) e ao impacto dos compósitos de PP/FVc ou PA66/FVc, tendo efeito levemente positivo no módulo de elasticidade quando o teor de FV é menor do que 30% em peso (**Figura 24**), e no módulo de flexão (**Figura 25**). Estes comportamentos estão apresentados também na Tabela 4.

Tabela 4 – Resumo das propriedades dos compósitos de PA66/FV/MEVO do trabalho de Amos et al [24].

Formulação	% vol (FV+MEVO)	Densidade (g/cm ³)	Res.Traç. (MPa)	Mód.Elast. (GPa)	Def.Rup. (%)	Res.Flex. (MPa)	Mód.Flex. (GPa)	Res.Imp.c/Ent. (KJ/m ²)
PA66-FV(33)	17,5	1,39	177	12,0	2,2	280	9,3	1,1
PA66-FV(31)-MEVO(5)	26,3	1,33	170	11,5	2,3	260	9,6	1,4
PA66-FV(30)-MEVO(10)	34,7	1,28	165	11,0	2	239	9,0	0,9
PA66-FV(28)-MEVO(15)	41,6	1,23	142	10,7	2,1	226	9,8	1,1
PA66-FV(26)-MEVO(20)	47,7	1,19	132	9,1	2,1	203	9,5	1,1
PA66-FV(20)	9,7	1,27	108	8,0	1,8	196	6,1	0,8
PA66-FV(19)-MEVO(5)	18,9	1,22	103	8,4	1,7	189	6,4	0,9
PA66-FV(18)-MEVO(10)	27,1	1,18	118	8,4	2,4	184	6,2	0,5
PA66-FV(17)-MEVO(15)	34,5	1,14	113	7,8	2	174	6,9	0,9
PA66-FV(16)-MEVO(20)	41,2	1,1	99	8,7	2	160	6,9	0,8
PA66-FV(10)	4,6	1,2	73	5,5	1,6	147	4,5	0,6
PA66-FV(10)-MEVO(5)	13,8	1,16	82	6,3	1,9	140	4,4	0,7
PA66-FV(9)-MEVO(10)	22,0	1,11	80	5,4	2	136	4,7	0,6
PA66-FV(8)-MEVO(15)	29,3	1,07	77	6,2	2	128	4,8	0,6
PA66-FV(8)-MEVO(20)	36,5	1,03	70	6,1	1,9	116	5,0	0,4

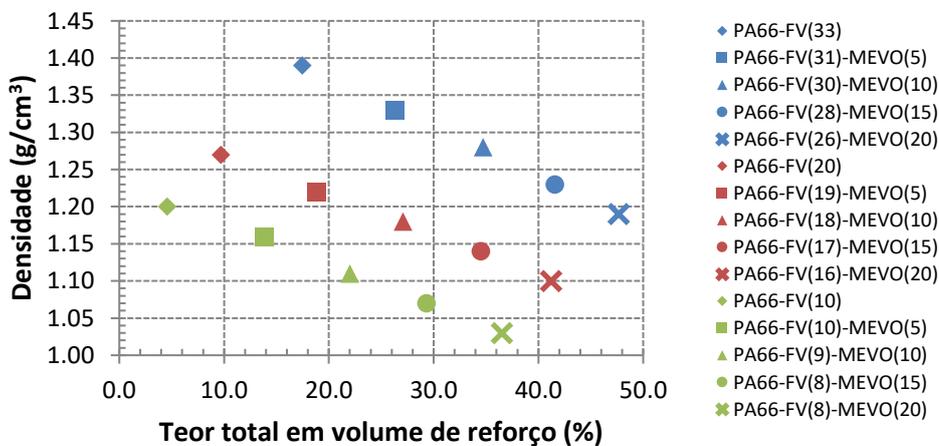


Figura 21 – Densidade dos compósitos híbridos de PA66/FVc/MEVO, adaptado de [24].

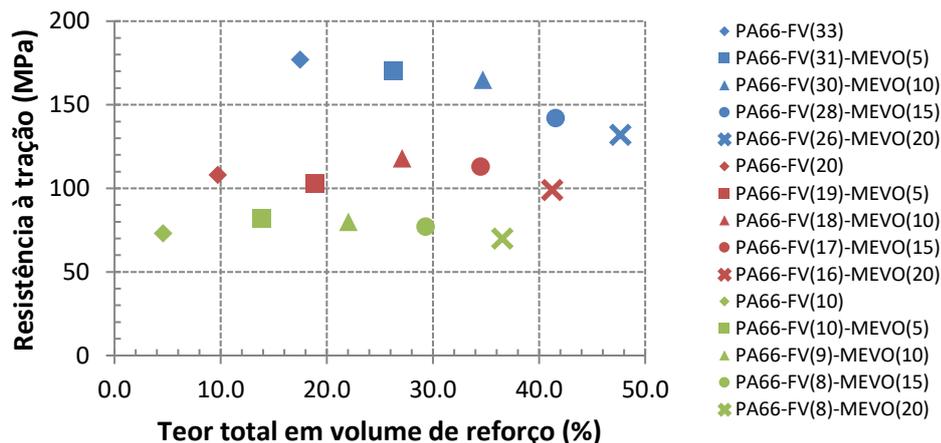


Figura 22 – Resistência à tração dos compósitos híbridos de PA66/FVc/MEVO, adaptado de [24].

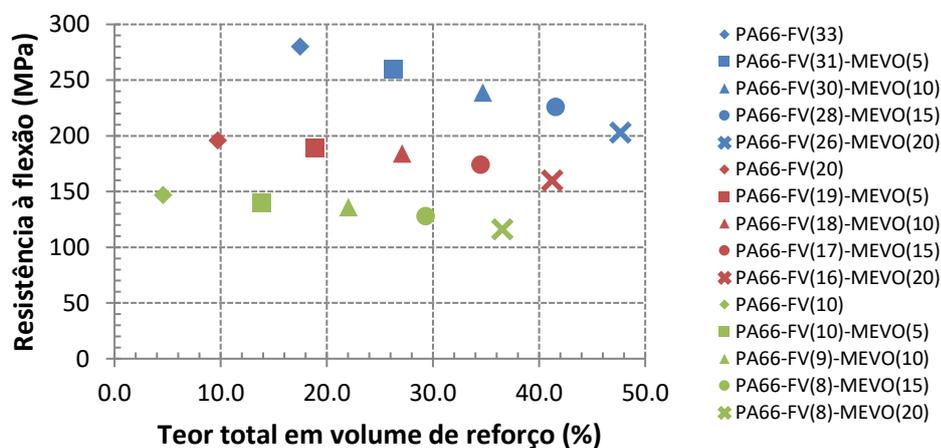


Figura 23 – Resistência à flexão dos compósitos híbridos de PA66/FVc/MEVO, adaptado de [24].

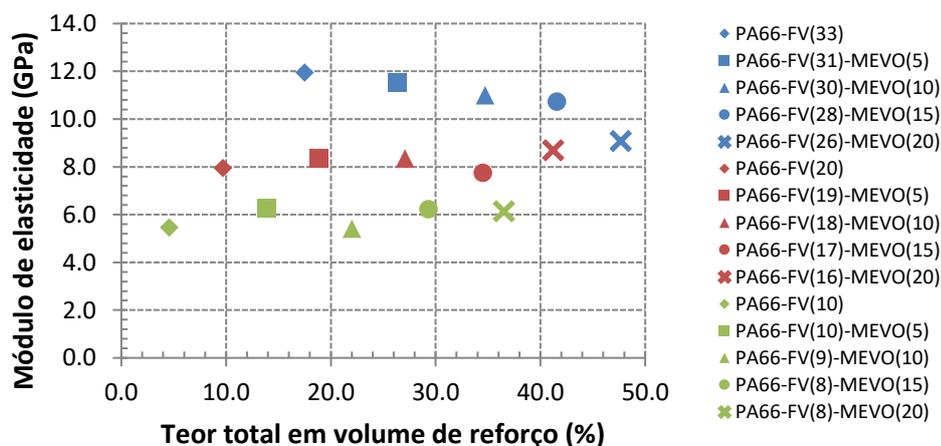


Figura 24 – Módulo de elasticidade dos compósitos híbridos de PA66/FVc/MEVO, adaptado de [24].

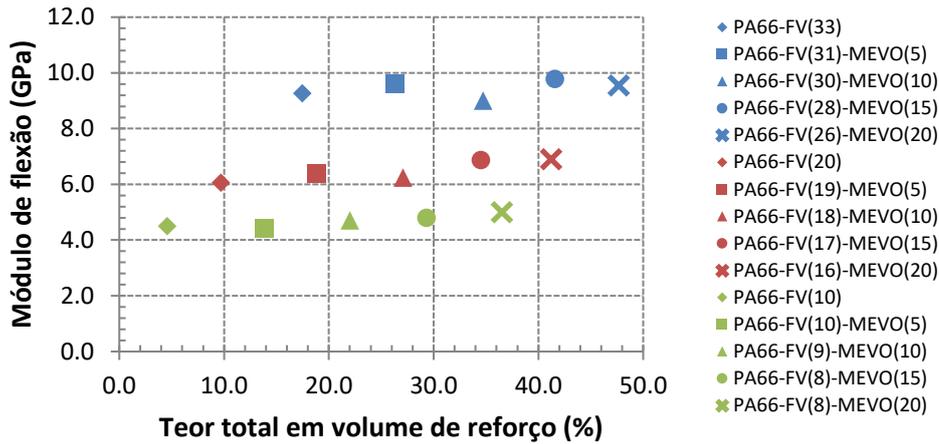


Figura 25 – Módulo de flexão dos compósitos híbridos de PA66/FVc/MEVO, adaptado de [24].

2.8.4 Propriedades de resistência à fadiga de compósitos

Dentre os trabalhos relacionados ao comportamento sob fadiga de compósitos poliméricos vale ser destacado o trabalho dentro deste grupo de pesquisa realizado por Cruz [58, 59], o qual analisou a influência do teor de compatibilizante PP-g-MAH nas propriedades de fadiga mecânica em compósitos de PP reforçados com 30% em peso de fibras de vidro (FV) curtas, e buscou informações indicativas sobre o comportamento de resistência à fadiga mecânica através de análises DMTA de compósitos pré-envelhecidos sob ciclagem mecânica em curto número de ciclos. No trabalho foi usado PP isotático e foi variada a concentração do compatibilizante interfacial de PP-g-MAH em 0; 0,5; 1; 2 e 5%. Os ensaios de fadiga mecânica sob solitação cíclica senoidal em flexão quatro-pontos, foram conduzidos em modo de deslocamento controlado com frequência de 1 Hz e com ciclo completo reverso, ou seja, tensão média nula ($R = -1$). Estes ensaios foram executados para todas as composições em um mesmo nível de deslocamento, correspondente a 70% da deflexão aparente de ruptura (medida no ponto de aplicação da carga no corpo de prova) do compósito de PP/30%FV sem compatibilizante interfacial, que funcionou como referência para análise da influência do grau de compatibilização interfacial na propriedade de fadiga. Corpos de prova de diversas composições do compósito de PP/PP-g-MAH/30%FV foram submetidos a curtos tempos de pré-

envelhecimento sob ciclagem mecânica. Este procedimento teve como objetivo ampliar a resposta do amortecimento interfacial do compósito em função do grau de compatibilização interfacial, e assim, possibilitar através de análise DMTA a previsão mais acurada da efetiva vida útil sob fadiga (N_f) dos compósitos. A Figura 26 ilustra a relação entre N_f e $\tan \delta$ das amostras não envelhecidas e pré-envelhecidas.

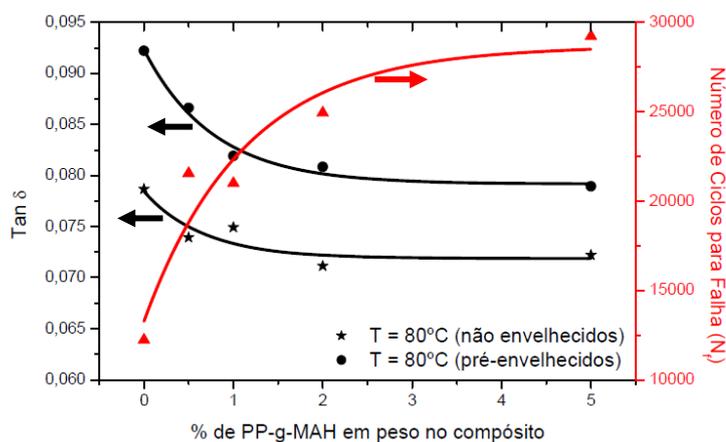


Figura 26 - Relação entre N_f e $\tan \delta$ determinada na temperatura de 80°C para os compósitos de PP/PP-g-MAH/FV não envelhecidos e pré-envelhecidos sob fadiga, em função do teor de PP-g-MAH no compósito [58].

Observou-se que a durabilidade sob fadiga dos compósitos, expressa em termos de número de ciclos para falha mecânica (N_f), aumenta com o teor crescente do compatibilizante de PP-g-MAH no compósito. O compósito com maior teor de compatibilizante (5% de PP-g-MAH) apresentou um tempo de vida útil ($N_f = 3 \times 10^4$), aproximadamente 2,5 vezes superior ao do compósito sem compatibilizante ($N_f = 1,2 \times 10^4$). Através da análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) foi possível verificar que o valor de $\tan \delta$ dos compósitos, propriedade que reflete no grau de adesão fibra-polímero, reduz com aumento no teor do compatibilizante interfacial, tendendo a nivelar em torno de 2% de PP-g-MAH. Além disso, foi verificada uma boa correlação entre a propriedade de $\tan \delta$, determinada por DMTA, com a efetiva durabilidade sob fadiga dos compósitos. Esta correlação se apresentou lógica e inversamente proporcional em função do aumento do grau de compatibilização interfacial fibra-polímero, ou seja, um

menor valor de $\tan \delta$ corresponde a um maior número de ciclos até falha mecânica por propagação de trinca nos compósitos de PP em análise [58, 59].

Além do estudo acima mencionado, outros trabalhos exploraram as propriedades mecânicas de longa duração de compósitos com fibras de reforço, podendo ser destacado o de van den Oever [98], realizado em compósitos de PP/FV contínua, utilizando PP-g-MAH como promotor de adesão interfacial. A falha de materiais poliméricos sob fadiga pode ocorrer de duas maneiras: (i) falha mecânica e (ii) falha térmica. Na falha térmica o material torna-se superaquecido como resultado do acúmulo de energia por histerese gerada durante cargas cíclicas. Assim, a fim de evitar este superaquecimento do polímero, baixas frequências ou baixas taxas de deformação devem ser usadas. Portanto, no referido estudo [98], uma frequência de $0,01 \text{ s}^{-1}$ foi adotada nos ensaios de fadiga. Como resultado, o aumento de temperatura verificado na superfície das amostras foi, em todas as amostras ensaiadas, inferior a 2°C , indicando que o mecanismo de falha térmica pôde ser excluído. Dessa forma, os autores concluíram que a boa adesão interfacial fibra-polímero desempenha um papel importante no controle dos danos no material durante sua vida em fadiga. Para todos os compósitos contendo PP-g-MAH não houve redução significativa do módulo durante o ensaio de fadiga, sendo que a rigidez diminui apenas imediatamente antes da ocorrência da falha. Por outro lado, para as amostras sem PP-g-MAH, uma deterioração clara do módulo ocorre prematuramente, indicando que estes compósitos tendem a acumular uma quantidade significativa de danos antes da falha final.

Neste mesmo sentido encontram-se os resultados de Gamstedt [99], no qual foi estudado o efeito da resistência interfacial no desempenho em fadiga de compósitos de PP e PP/PP-g-MAH (90/10 em peso) reforçados com fibras contínuas longitudinais (tratadas com um *sizing* compatível com a matriz de PP). Termômetros mediram a temperatura dos corpos-de-prova, sendo que o aumento desta não ultrapassou os 2°C , e as propriedades interfaciais dos dois sistemas com diferentes matrizes foi investigada usando-se análise fractográfica.

O comportamento macroscópico em fadiga foi caracterizado em termos da redução na rigidez e pelas curvas S-N. Os resultados mostraram que o módulo de Young longitudinal decaiu mais rapidamente para os compósitos PP/FV, o que foi causado por um maior grau de crescimento do dano e sua

acumulação. Os compósitos PP/PP-g-MAH/FV exibiram um comportamento de declínio diferente, onde o módulo permaneceu constante até a queda eminente. Isto implica em dano localizado em pequena escala, que pode ser explicado por uma ligação mais efetiva entre fibra e matriz pela modificação com anidrido maleico. A vida em fadiga foi prolongada por aproximadamente dez vezes para os compósitos com interface mais forte pelo uso PP-g-MAH na matriz de PP. Das observações microscópicas concluiu-se que a melhor resistência à fadiga dos compósitos de PP/PP-g-MAH/FV pode ser atribuída à melhor resistência interfacial e maior resistência ao desacoplamento interfacial fibra-polímero. A vida útil sob fadiga foi prolongada por quase uma ordem de grandeza em número de ciclos com a interface forte, gerada pela modificação da matriz de PP com PP-g-MAH. Em virtude da interface mais forte nos compósitos PP/PP-g-MAH/FV, o desacoplamento é suprimido durante a fadiga, a acumulação dos danos se torna mais restrita e localizada. A interface mais fraca seria, então, a causa para a maior taxa de propagação dos danos nos compósitos de PP/FV. Neste contexto, pode-se estabelecer uma correlação qualitativa entre a modificação química a nível molecular interfacial e as propriedades macroscópicas de fadiga. Os compósitos de PP/PP-g-MAH/FV demonstraram danos localizados, sem mecanismo de propagação, sendo que as pequenas trincas na matriz formadas por vazios eram geralmente interrompidas pelas fibras adjacentes. Isto resultou em uma maior resistência à fadiga.

O estudo de Ferreira et al [100] por sua vez, procurou estabelecer uma correlação entre variáveis do ensaio de fadiga em tração com as propriedades de compósitos de PP/FV (FV na forma de manta, com fibras tecidas bidirecionalmente). As variáveis testadas foram: (i) razão de tensões ($R=0$ e $R=0,25$), (ii) frequência de ensaio (2 Hz e 10 Hz) e (iii) temperatura ambiente (25°C e 60°C). A primeira destas variáveis, a razão de tensões R , corresponde à razão entre as amplitudes das tensões mínima e máxima no ensaio. Quando $R \geq 0$ tem-se a sobreposição do efeito da deformação sob fluência do polímero causado pela existência de uma tensão média maior que zero. Assim, o aumento na razão de tensões ocasiona uma diminuição na resistência à fadiga do compósito, sendo esta influência bastante significativa: para $R=0,25$ a resistência à fadiga é menor em aproximadamente 18% comparada à resistência para $R=0$.

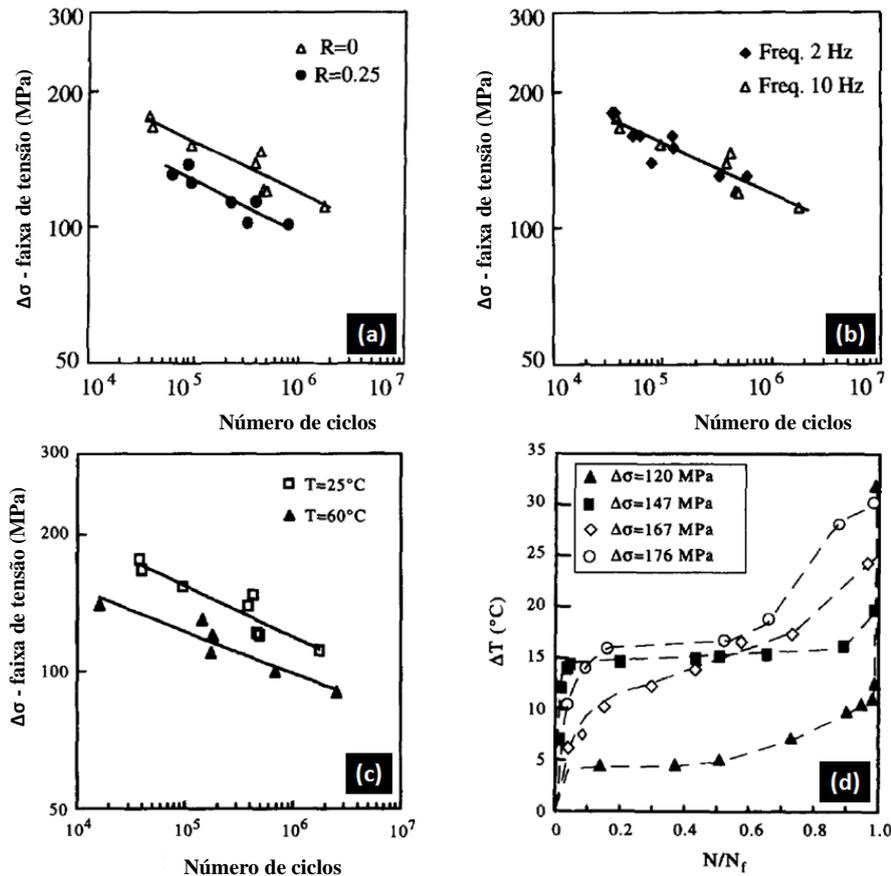


Figura 27 – Curvas S-N para os compósitos de PP/FV (a) em dois níveis de razões de tensões R para $T=25^\circ\text{C}$ e $f=10\text{ Hz}$, (b) diferentes frequências de ensaio para $R=0$ e $T=25^\circ\text{C}$ e (c) diferentes temperaturas ambientes para $R=0$ e $f=10\text{ Hz}$. (d) Variação de temperatura do corpo de prova em função do número de ciclos de fadiga para $f=10\text{ Hz}$, adaptado de [100].

Os resultados de Ferreira [100] demonstram que a frequência de ensaio teve pouca influência na resistência à fadiga dos compósitos, apesar do aumento de temperatura do corpo de prova ter chegado até 30°C quando a frequência de ensaio foi de 10 Hz . À frequência de 2 Hz , o aumento da temperatura do corpo de prova foi pouco significativo. Por outro lado, quando a temperatura ambiente do ensaio foi variada, observou-se que à temperatura ambiente de 60°C a resistência à fadiga é 17% menor do que a apresentada pelo compósito de PP/FV à 25°C .

Horst e Spoormaker [101, 102] estudaram o comportamento sob fadiga de compósitos de PA6/FVc contendo 30% em peso de FV curta. Os ensaios foram realizados em tração, com frequência de 1 Hz e $R=0,1$. Nestes trabalhos os autores discorrem sobre as diferenças entre os mecanismos de falha

mecânica de compósitos com fibras curtas em ensaios estáticos de tração e ensaios dinâmicos. Segundo os autores, em ensaios estáticos de tração, o mecanismo de falha segue três etapas (**Figura 28**):

1. Trincas são iniciadas nas extremidades das fibras.
2. A propagação destas trincas na matriz ocorre ao longo da interface fibra-polímero, deixando uma estreita camada de matriz aderida à fibra. Apenas em sistemas com baixa adesão fibra-matriz a interface falha totalmente.
3. As trincas na matriz crescem a partir dos vazios interfaciais, possivelmente após ocorrer deformação plástica da matriz.

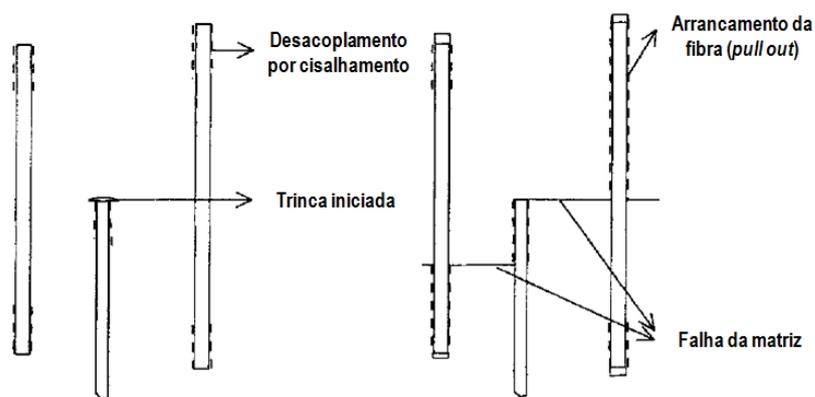


Figura 28 – Mecanismo de falha em um ensaio de tração. À esquerda: iniciação da trinca. À direita: propagação da trinca. Adaptado de [101].

Por outro lado, no caso de ensaios de fadiga, o mecanismo de falha segue as seguintes etapas (**Figura 29**):

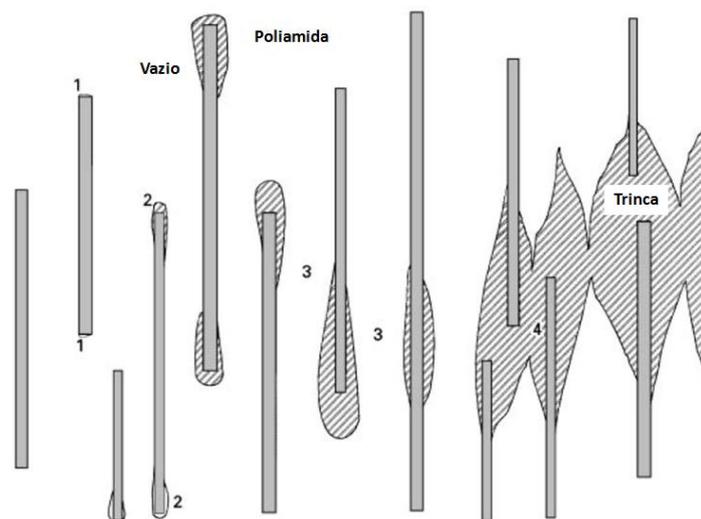


Figura 29 – Ilustração do mecanismo de falha em um sistema reforçado idealizado, adaptado de [102].

A falha é iniciada na região de maior concentração de tensão, a extremidade da fibra (1). As extremidades das fibras possuem baixa adesão à matriz, porque não há tratamento superficial silano nestes pontos, tendo em vista que as fibras são quebradas durante os processos de extrusão e moldagem por injeção. Vazios crescem a partir destas falhas, ao longo das fibras (2). Em uma pequena parcela dos casos, estes vazios desenvolvem-se no meio de uma fibra, ou em uma fibra fraturada. Estes vazios crescem (3) e coalescem (4), mas sem que ocorra o desenvolvimento de uma trinca completa. Ambas as superfícies da trinca permanecem ligadas por “pontes” do material, principalmente a superfície da amostra. Os autores chegaram a estas observações através da análise de corpos de prova submetidos a ensaios de fadiga. O ensaio de fadiga foi terminado antes da falha total e o corpo de prova fraturado criogenicamente. Outras observações dos autores dizem respeito à análise de fractografia de corpos de prova submetidos a ensaios de tração e fadiga. Em fadiga, o desacoplamento por cisalhamento ocorre nas extremidades das fibras onde a tensão de cisalhamento na interface é a mais elevada. O desacoplamento faz com que as fibras deixem de suportar o carregamento mecânico, o que aumenta as tensões localizadas na matriz, que então, sofre deformação. A deformação da matriz requer uma contração lateral, que é inibida pela sua adesão interfacial com as fibras circundantes. Isto resulta em tensões de tração na interface fibra-matriz. Assim, para o comportamento de fadiga, não apenas a resistência ao cisalhamento da interface fibra-matriz (resistência ao *pull-out*), mas também sua resistência à tração é importante. Esta é a principal diferença entre os ensaios de fadiga e tração (**Figura 30**). Em ensaios de tração, a matriz falha de uma forma frágil. Dessa forma, as tensões na interface fibra-matriz são de cisalhamento puro, porque a contração lateral da matriz está ausente. Sob essa tensão de cisalhamento a interface em si não falha (em sistemas com boa adesão interfacial); a matriz polimérica perto da interface é que falha. Isto é observado pela presença de resquícios da matriz aderida à superfície das fibras puxadas para fora. Em fadiga, as tensões de tração na interface fazem a interface falhar. Neste caso, as superfícies das fibras não apresentam material da matriz aderido a elas [102].

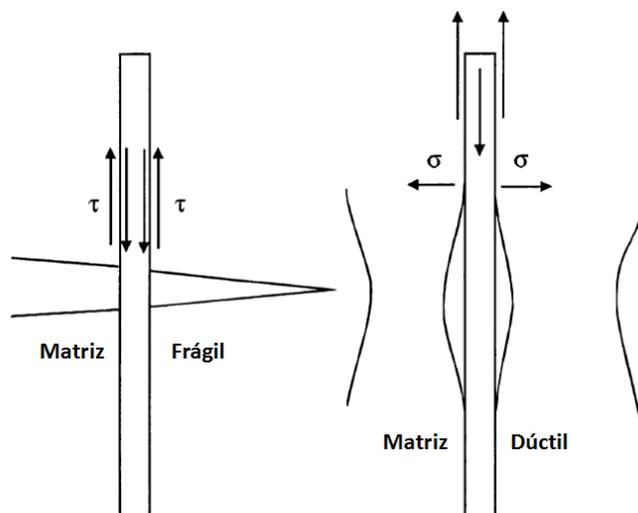


Figura 30 – Ilustração do carregamento da interface fibra-matriz em (a) tração; (b) fadiga. Adaptado de [102].

Voss e Karger-Kocsis [92] estudaram a propagação de trinca por fadiga sob tração uniaxial, com razão de carga $R=0,2$ e frequência de 5 Hz, em compósitos de PBT / fibra de vidro, assim como em compósitos híbridos de fibra de vidro / microesfera de vidro (*glass bead*). Os ensaios foram realizados em corpos de prova inicialmente entalhados, sendo que a evolução dos tamanhos das trincas foi acompanhada em etapas após certo número de ciclos, utilizando um microscópio ótico. Compósitos de PBT / FV longa apresentam melhora na resistência à propagação de trinca por fadiga em comparação à matriz de PBT pura, somente em elevados teores de FV longa (25% em peso), assim como a velocidade da propagação da trinca é reduzida quanto maior for o teor de FV longa. Compósitos de PBT / FV curta por sua vez, mesmo em concentração elevada (25% em peso), possuem resistência e velocidade de propagação de trinca por fadiga similar às da matriz não-reforçada. Quando do emprego de microesferas de vidro, de menor razão de aspecto ($L/D=1$), em conjunto com as FVs curtas, o efeito na resistência e na velocidade de propagação da trinca por fadiga é muito próximo àquele decorrente da presença das FVs curtas sozinhas. Assim, ficou claro que o mecanismo de absorção de energia é mais eficiente no caso do reforço com fibras longas, sendo estes mecanismos de absorção de energia decorrentes do desacoplamento e arrancamento das fibras.

Ferreira et al [103], por sua vez, estudaram o comportamento mecânico em flexão estática e sob fadiga de compósitos de resina epóxi reforçados com

fibras de vidro e microesferas ocas de vidro. Os ensaios de fadiga foram conduzidos em flexão 3 pontos, sob deformação constante na forma de onda senoidal, à frequência de 10 Hz e razão de tensões $R = 0,05$. Apesar da frequência utilizada ser aparentemente elevada, o aumento de temperatura do corpo-de-prova durante o ensaio foi pouco significativo. Os resultados dos ensaios foram apresentados na forma de resistência residual após 10^6 ciclos. Para o caso dos compósitos contendo mais baixo teor de FV (0,4% em volume), o aumento do teor de MEVO de 10% para 43% em volume reduziu a resistência residual de 11,84 MPa para 9,14 MPa. No caso dos compósitos contendo maior teor de FV (aproximadamente 1,0% em volume), o aumento do teor de MEVO de 10% para 43% em volume reduziu a resistência residual de 14,13 MPa para 9,45 MPa. Em termos comparativos, a redução da resistência residual em fadiga foi tanto maior quanto maior o teor total em volume dos reforços híbridos.

Dentro deste grupo de pesquisa, outro trabalho a ser destacado em fadiga, por mais que não tenha tido foco em compósitos, é o de Oliveira et al [104], no qual foi investigada a influência do processo de *plasma spray* sobre o comportamento de fadiga de PEEK. Vale destacar a metodologia dos ensaios de fadiga utilizada, tendo sido: ensaios em flexão de três pontos, sob deslocamento controlado, monitorados até 10^6 ciclos, sendo verificada a taxa de decaimento da tensão de fadiga em função do crescente número de ciclos através da inclinação da curva de ajustes logarítmica, conforme ilustrado pela Figura 31. Foram então analisadas as propriedades de módulo de armazenamento dinâmico (E') e amortecimento mecânico ($\tan \delta$), determinadas por DMTA, obtidas de ensaios realizados em corpo-de-prova nas condições prévia e pós-fadiga (ou "envelhecidos sob fadiga"), de forma a correlacionar essas propriedade com as respostas observadas nos ensaios de fadiga. De acordo com os autores, as propriedades de E' e $\tan \delta$ foram úteis para correlacionar o comportamento de fadiga dos corpos-de-prova moldados de PEEK com um significativo efeito de "endurecimento por deformação" (*strain hardening*) induzido na fase amorfa do polímero de ambas as condições expostas ao processo de *plasma spray*.

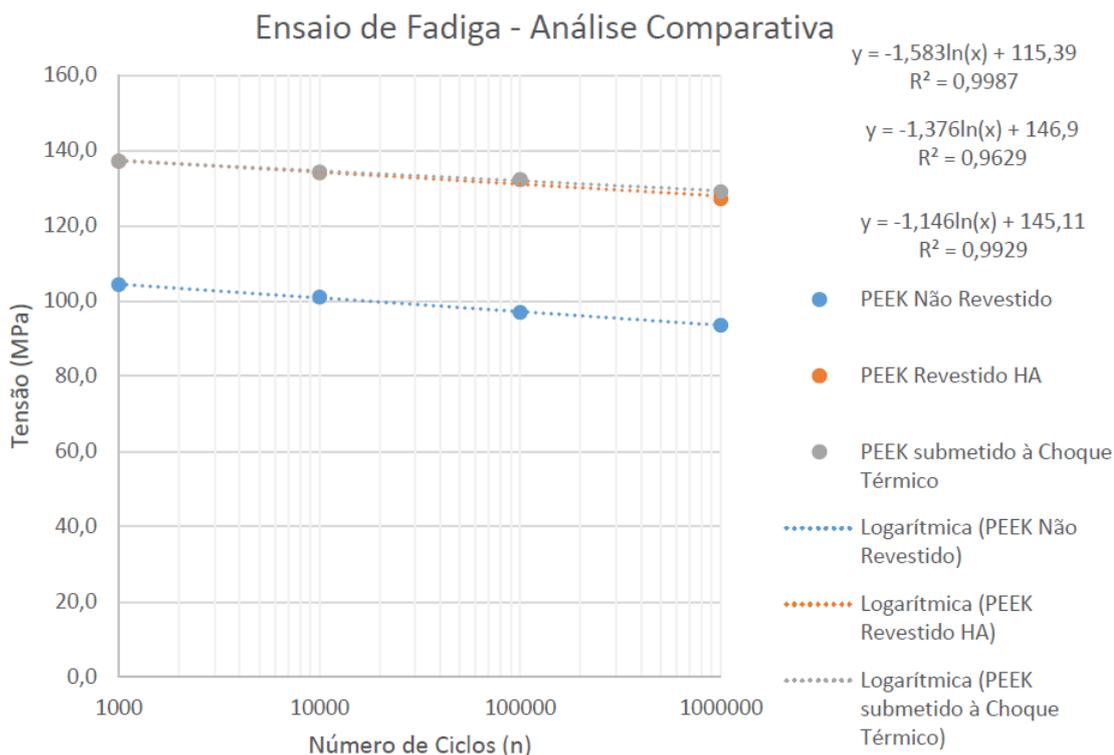


Figura 31 – Curvas de decaimento da tensão de fadiga em testes sob deslocamento controlado de corpos-de-prova de PEEK moldados por injeção [104].

Os resultados, conforme apresentados pelos autores, indicam curvas de DMTA para as amostras de PEEK pós-fadiga (após 10^6 ciclos) nas quais o processo de fadiga sob deslocamento controlado contribuiu para um menor módulo de armazenamento (E') para cada uma das três amostras sob distintas condições térmicas utilizadas. No regime de temperaturas vítreo-elástico do PEEK ($T < T_g$, ou seja, menor que $140-165^\circ\text{C}$), as amostras pós-fadiga não revestidas ("como moldadas" e amostras expostas ao *plasma spray*) apresentaram valores de intensidade de $\tan \delta$ mais baixos em comparação com o estado anterior à fadiga, indicando que processos de endurecimento por deformação são induzidos nas regiões amorfas do polímero e, desse modo, aumentando a resposta elástica do material PEEK pós-fadiga. Ou seja, o processo de fadiga controlada por deslocamento induz a um "endurecimento por deformação" do polímero.

No entanto, o PEEK revestido com hidroxiapatita (HA) apresentou um aumento no valor de intensidade de $\tan \delta$ pós-fadiga em comparação com o estado anterior à fadiga. Esse fato indica que a camada de revestimento de HA

perde seu efeito restritivo devido, principalmente, ao desprendimento das partículas de HA da superfície do corpo-de-prova do PEEK induzidos pelo processo de fadiga. Este mesmo efeito é evidenciado no regime viscoelástico, quando as amostras de PEEK passam por sua transição vítrea (T_g). Segundo os autores, a diferença nos picos de intensidade $\tan \delta$ da amostra de PEEK "como moldada" ($\cong 0,18$) e de ambas amostras termicamente expostas ($\cong 0,20$) pode ser interpretada como o relaxamento de tensões residuais de compressão na superfície dos corpos-de-prova decorrentes do tratamento térmico de *plasma spray*.

2.9 Objetivos e motivação

Na atual conjuntura científica, tecnológica e industrial da área, a necessidade de desenvolvimento de materiais de baixo peso e elevada resistência é imperativa e, portanto, é fundamental que o emprego de compósitos poliméricos com reforço híbrido de fibras de elevada razão de aspecto, como as fibras de vidro, e cargas particuladas de baixa densidade, como as microesferas de vidro ocas, para aplicações de engenharia torne-se técnica e economicamente viável. Para isso, é indispensável que avanços em pesquisa nesses tipos de materiais possam elucidar alguns aspectos relativos à correlação "estrutura-propriedades" nesses compósitos que ainda permanecem incompreensíveis, conforme foi possível observar ao longo desta revisão bibliográfica. De acordo com o entendimento do autor, um dos aspectos mais relevantes que ainda não possui uma completa compreensão corresponde às interações interfaciais entre os dois tipos de reforços presentes em compósitos híbridos fibro-particulados. Ou seja, não se sabe ao certo ainda como essas interações interfaciais entre as fibras de vidro (que são os componentes de efetivo reforço mecânico na matriz polimérica), e as microesferas de vidro, refletidas pela somatória de fatores tais como (i) o teor total e relativo dos componentes híbridos no compósito e (ii) a adesão interfacial polímero-reforço particulado (microesfera de vidro oca), irão influenciar as propriedades desses compósitos, tanto no curto como no longo prazo.

Dessa forma, foi objetivo deste trabalho avaliar as propriedades mecânicas de curta duração (tração, flexão e impacto) e de fadiga sob flexão de compósitos híbridos de PP/FV/MEVO na medida em que as interações interfaciais entre os componentes inorgânicos híbridos (FV e MEVO) são intencionalmente manipuladas por meio do emprego de (i) crescentes teores totais e relativos desses componentes nos compósitos e (ii) distintos graus de adesão interfacial entre a matriz polimérica e as microesferas de vidro ocas, com e sem tratamento superficial aminosilano. Técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise térmica dinâmico mecânica (DMTA) foram também utilizadas para avaliar os distintos níveis de interações interfaciais nas formulações híbridas propostas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Polipropileno (PP)

Foram utilizados dois tipos de polipropilenos homopolímeros isotáticos, na forma de pellet, fabricados pela Quattor Poliolefinas (mais recentemente, Braskem). A matriz polimérica foi obtida pela mistura destes dois tipos de PP na proporção 3:1, obtendo-se características consideradas adequadas para a compostagem com fibras de vidro, conforme detalhados nos trabalhos de Motezuki [105] e Imamura [60]. As propriedades típicas dos polipropilenos HP 648S (baixa massa molar) e HP 550K (alta massa molar) estão resumidas na Tabela 5, sendo o HP 648S um homopolímero de alta fluidez (40 g/10min), elevada rigidez, nucleado e com distribuição estreita de massa molar, e o HP 550K um homopolímero de baixa fluidez (3,5 g/10min), com elevada rigidez e boa resistência ao impacto. Estes polímeros estão sujeitos à degradação oxidativa em temperaturas elevadas de processamento, mas a adição de pequenas quantidades de antioxidante pode estabilizá-los [50].

Tabela 5 – Propriedades típicas dos polipropilenos HP 648S e HP 550K.

Propriedade	HP 648S	HP 550K	Unidade	Método
Índice de Fluidez (230°C /2,16 Kg)	40	3,5	g/10 mim	ASTM D1238
Densidade (23°C)	0,905	0,905	g/cm ³	ASTM D792
Temperatura de Amolecimento Vicat (10N/Taxa A)	155	155	°C	ASTM D1525
Módulo de Flexão (1,3 mm/min)	1450	1550	MPa	ASTM D790
Alongamento no Escoamento (50 mm/min)	9	9	%	ASTM D638
Resistência à Tração no Escoamento (50 mm/min)	34	36	MPa	ASTM D638
Resistência ao Impacto Izod (23°C)	25	45	J/m	ASTM D256
Dureza Shore D (1s)	73	73	---	ASTM D2240
HDT (0,45 MPa)	102	91	°C	ASTM D648

3.2 Fibra de Vidro (FV)

A fibra de vidro utilizada neste trabalho foi do tipo E, fabricada pela CPIC Brasil. A designação é EC 13 4,5 968, onde E é o tipo de vidro, C significa processo contínuo, 13 é a dimensão em microns do diâmetro nominal do

filamento básico, 4,5 é o comprimento nominal das fibras em milímetros e 968 é o tipo de *sizing* específico para o tratamento superficial da FV, neste caso, de acordo com o fabricante, recomendada para uso em matrizes de PP, supostamente aminosilânico. A densidade da fibra de vidro é de 2,55 g/cm³.

3.3 Microesfera de vidro oca (MEVO)

Neste estudo, foi utilizada uma microesfera de vidro oca (MEVO) produzida pela empresa 3M Company, comercializada com a marca 3M *Glass Bubbles* iM30k. Consiste de um tipo de MEVO para uso em compósitos com aplicação em moldagem por injeção, sendo aquela de maior resistência à quebra comercialmente disponível do fabricante 3M Company, e suas propriedades típicas encontram-se descritas na Tabela 6.

Tabela 6 – Propriedades típicas da microesfera de vidro oca iM30k [20, 106].

Propriedades	Valores
Densidade	0,60 g/cm ³
Resistência à quebra (<i>isostatic crush strength</i>) – método 3M	Mín. 28000 psi (90% de integridade)
Fator de empacotamento (<i>bulk density</i> / densidade da esfera)	63%
Temperatura de amolecimento	> 600°C
Diâmetro típico (D10)	9 µm
Diâmetro típico (D50 – mediana)	16 µm
Diâmetro típico (D90)	25 µm
Diâmetro máximo	29 µm
Espessura da parede (média)	0,70 µm
Volume de vidro na esfera	24%
Volume de gás na esfera	76%

Foram utilizadas microesferas iM30k sem tratamento superficial e com tratamento superficial de agente de acoplamento aminosilano, a fim de avaliar a influência da adesão interfacial deste componente (reforço de baixa razão de aspecto) com a matriz termoplástica de PP/PP-g-MAH nas propriedades dos compósitos híbridos.

3.4 Compatibilizante Interfacial (PP-g-MAH)

Foi utilizado o compatibilizante interfacial Polybond PB 3200. Alguns dados de interesse sobre esse material são: MFI = 115 g/10min; % MAH_{nominal} = 1,0 em peso; Mn = 51,5 x 10³ g/mol e Mw = 124 x 10³ g/mol, fornecido pela empresa Addivant, indicado para aplicações de PP reforçado e em blendas poliméricas. Recomenda-se, caso haja exposição à umidade atmosférica, a secagem do material em estufa a 105°C por 3 horas [107]. As propriedades deste compatibilizante estão descritas na Tabela 7.

Tabela 7 – Propriedades típicas do Polybond 3200 (PP-g-MAH) [107].

Propriedade	Valor	Unidade	Método
Índice de Fluidez (190°C /2,16 Kg)	115	g/10 mim	ASTM D1238
Densidade (23°C)	0,910	g/cm ³	ISO 1183
Temperatura de Fusão	160-170	°C	DSC
Teor de Anidrido Maleico	1,0	% em peso	---

3.5 Estabilizante e Antioxidante

Foi utilizada uma mistura de estabilizantes térmicos e antioxidantes, aditivos que previnem a cisão de cadeias do PP e também, devido a resíduos de catálise, as oxidações no carbono terciário do PP nas altas tensões de cisalhamento, e à alta temperatura de processamento, evitando a degradação do polímero. A proporção utilizada entre os estabilizantes Irganox 1010 (à base de fenóis que atuam como antioxidantes primários, interrompendo a reação de propagação em cadeia) e Irgafos 168 (à base de fosfitos, que agem como estabilizantes secundários, reagindo com hidroperóxidos por mecanismo iônico, formando produtos não-radicais) foi de 1:2, respectivamente (relação especificada pelo fornecedor BASF como sendo a ideal). As principais propriedades do estabilizante e do oxidante estão descritas na Tabela 8.

Tabela 8 – Propriedades típicas do Irganox 1010 e Irgafos 168.

Propriedade	Irganox 1010	Irgafos 168	Unidade
Massa Molar	1178	646,9	g/mol
Densidade (20°C)	1,15	1,03	g/cm ³
Temperatura de Fusão	110-125	183-186	°C

3.6 Preparação dos concentrados (extrusão)

Concentrados de PP/FV e PP/MEVO (sem e com tratamento aminosilano) foram preparados em uma extrusora de rosca dupla corrotacional modelo ZSK-30 da Werner & Pfleiderer, com diâmetro de 30 mm e razão L/D de 35, sendo:

1. Concentrado de PP/FV com 45,0% em peso de fibra;
2. PP/MEVO (sem tratamento superficial) contendo 30,1% em peso de reforço;
3. PP/MEVO_{amino} ("com tratamento superficial aminosilano") de 30,3% em peso de microesfera de vidro oca.

Todos os concentrados acima mencionados incorporaram o compatibilizante PP-g-MAH para aumentar a adesão interfacial entre os reforços e a matriz de PP. O teor de PP-g-MAH utilizado foi definido com base na concentração ótima por área de superfície do reforço, conforme determinado por Lopes et al [42, 54], sendo 4,2 mg de MAH/m² do material de reforço ou, em termos percentuais, 2,5% em peso de PP-g-MAH no concentrado de PP/FV e 8,0% em peso nos concentrados de PP/MEVO e PP/MEVO_{amino}.

É importante ressaltar que diferentes perfis de rosca foram utilizados para a produção dos concentrados PP/FV e PP/MEVO. No caso dos concentrados de PP/FV, as condições de extrusão e o perfil de rosca utilizadas foram baseadas em critérios que possibilitassem a obtenção de fibras de vidro adequadamente distribuídas e dispersas, e bem aderidas à matriz polimérica, sem quebra excessiva no seu comprimento médio, conforme detalhado nos fundamentos teóricos deste trabalho. No caso dos concentrados de PP/MEVO, embora a microesfera de vidro oca utilizada tenha alta resistência à quebra e, portanto, é adequada para processamento de extrusão, o perfil de rosca e o arranjo de alimentação da MEVO foram cuidadosamente selecionados para evitar quebras excessivas durante o processamento, alcançados incorporando a microesfera ao polímero completamente fundido através de um alimentador lateral e evitando o uso adicional de elementos de mistura agressivos, conforme recomendado na literatura específica para o processo de extrusão de compósitos termoplásticos reforçados com MEVO [73, 108].

Os perfis de rosca utilizados para a produção dos concentrados de PP/FV e PP/MEVO (sem e com tratamento aminosilano) estão ilustrados pelas Figura 32(a) e Figura 32(b), respectivamente.

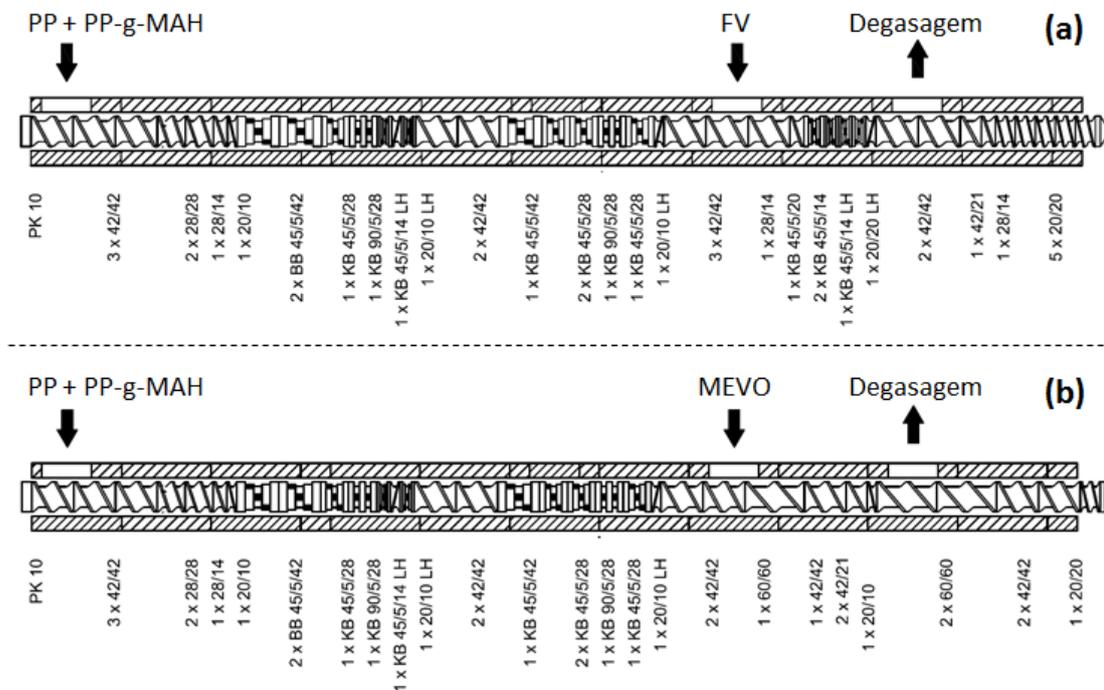


Figura 32 – Perfis de rosca dos processos de extrusão dos concentrados de PP/FV (a) e PP/MEVO (b).

As condições de secagem e extrusão (perfil de temperaturas e rotação da rosca) utilizados foram:

- Secagem:
 - PP: 80°C / 2 horas, em estufa a vácuo;
 - Irganox 1010 e Irgafos 168: 80°C / 4 horas, em estufa a vácuo;
 - FV 983: 80°C / 2 horas;
 - MEVO iM30k: 80°C / 2 horas;
- Perfil de temperaturas (Z_1 / Z_2 / Z_3 / Z_4 / Z_5 / matriz): 210 / 225 / 235 / 230 / 230 / 230°C
- Rotação de rosca: 150 rpm
- Taxa de alimentação: 6,0 kg/h

3.7 Preparação dos corpos de prova (moldagem por injeção)

Corpos de prova foram moldados pelo processo de injeção a partir dos grânulos dos concentrados (1) PP/FV(45,0), (2) PP/MEVO(30,1) e (3) PP/MEVO_{amino}(30,3) mencionados anteriormente, obtidos por simples processo de mistura física ("tamboreamento"), de modo a resultar nas composições desejadas (ver Figura 33 e Tabela 9). Essas composições foram cuidadosamente escolhidas de forma a avaliar o comportamento mecânico dos compostos híbridos na medida em que o teor total e relativo em volume do reforço híbrido e, conseqüentemente, as interações interfaciais entre eles aumentam.

Os corpos-de-prova foram moldados com dimensões segundo as normas ASTM D638-10 para ensaios de tração, ASTM D790-10 para os ensaios de flexão e ASTM D256-10 para ensaios de impacto Izod (com entalhe). A injetora utilizada foi uma Arburg Allrounder 270V/300-120 do tipo rosca recíproca, com diâmetro de rosca de 25 mm. As condições de injeção basearam-se em literaturas sobre compósitos de PP reforçados com fibras de vidro, e estão listadas abaixo:

- i. Perfil de temperaturas: 200 / 210 / 220 / 225 / 230°C;
- ii. Temperatura do molde: 50°C;
- iii. Pressão/velocidade de injeção: 580 bar / 5,0 cm³/s, respectivamente (a baixa pressão/velocidade de injeção adotadas visa evitar demasiada quebra das fibras de vidro e das microesferas durante o processamento);
- iv. Tempo de resfriamento: 15 s;
- v. Tempo de recalque: 11 s;

As condições de injeção foram mantidas constantes, dentro do possível, para todas as composições, com o objetivo de evitar a influência das variáveis de processamento na microestrutura e, conseqüentemente, nas propriedades mecânicas dos compósitos moldados.

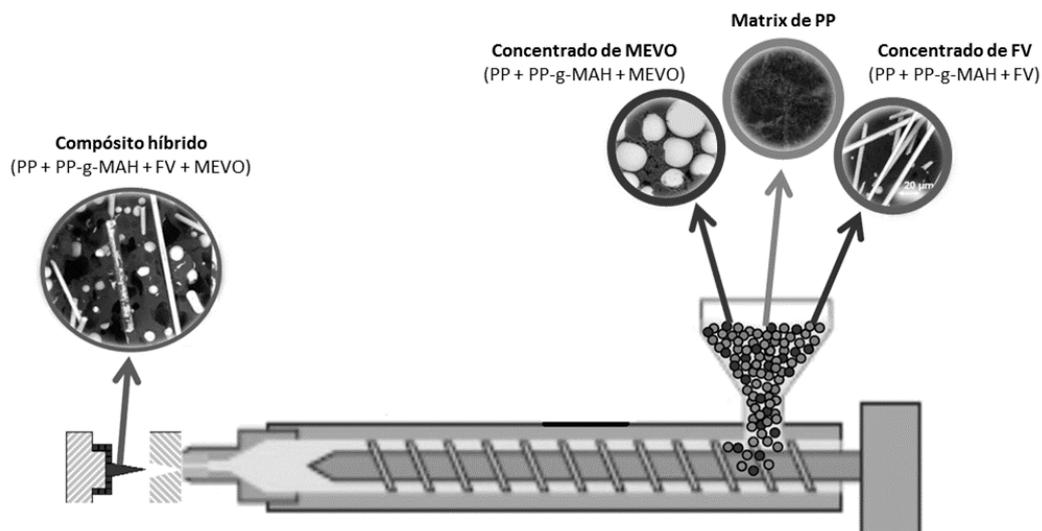


Figura 33 – Ilustração esquemática do processo de moldagem por injeção usado para a produção de corpos-de-prova dos compostos binários e híbridos, adaptado de Yalcin et al [62, 73, 108].

Tabela 9 – Teores nominais totais e relativos dos reforços nos compostos.

Formulação	Teor nominal			
	PP-g-MAH (% em peso)	Reforço total (% peso)	Reforço total (% vol)	Relativo vol FV/MEVO
PP	-----	-----	-----	-----
Compostos binários				
PP/FV(15,0)	0,8	15,0	5,9	100 / 0
PP/FV(20,0)	1,0	20,0	8,1	100 / 0
PP/FV(25,0)	1,3	25,0	10,6	100 / 0
PP/FV(30,0)	1,5	30,0	13,2	100 / 0
PP/MEVO(4,0)	1,1	4,0	5,9	0 / 100
PP/MEVO(5,6)	1,5	5,6	8,2	0 / 100
PP/MEVO(7,2)	1,9	7,2	10,5	0 / 100
PP/MEVO(10,0)	2,6	10,0	14,4	0 / 100
PP/MEVO _{amino} (4,0)	1,1	4,0	5,9	0 / 100
PP/MEVO _{amino} (5,6)	1,5	5,6	8,2	0 / 100
PP/MEVO _{amino} (7,2)	1,9	7,2	10,5	0 / 100
PP/MEVO _{amino} (10,0)	2,6	10,0	14,4	0 / 100
Compostos híbridos				
PP/FV(30,0)/MEVO(2,0)	2,0	32,0	16,7	78 / 22
PP/FV(30,0)/MEVO(3,5)	2,4	33,5	19,3	67 / 33
PP/FV(30,0)/MEVO(5,0)	2,8	35,0	21,9	59 / 41
PP/FV(30,0)/MEVO(7,5)	3,5	37,5	26,0	48 / 52
PP/FV(15,0)/MEVO _{amino} (2,0)	1,3	17,0	9,1	64 / 36
PP/FV(15,0)/MEVO _{amino} (3,5)	1,7	18,5	11,5	50 / 50
PP/FV(15,0)/MEVO _{amino} (5,0)	2,1	20,0	13,9	41 / 59
PP/FV(20,0)/MEVO _{amino} (2,0)	1,5	22,0	11,5	70 / 30
PP/FV(20,0)/MEVO _{amino} (3,5)	1,9	23,5	13,9	57 / 43
PP/FV(20,0)/MEVO _{amino} (5,0)	2,3	25,0	16,3	48 / 52
PP/FV(25,0)/MEVO _{amino} (2,0)	1,8	27,0	14,0	75 / 25
PP/FV(25,0)/MEVO _{amino} (3,5)	2,2	28,5	16,5	63 / 37
PP/FV(25,0)/MEVO _{amino} (5,0)	2,6	30,0	19,0	54 / 46
PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (2,0)	2,0	32,0	16,7	78 / 22
PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (3,5)	2,4	33,5	19,3	67 / 33
PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (5,0)	2,8	35,0	21,9	59 / 41
PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (7,5)	3,5	37,5	26,0	48 / 52
PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (10,0)	4,2	40,1	29,9	41 / 59

3.8 Ensaios mecânicos de curta duração

Ensaios mecânicos de curta duração foram realizados segundo procedimento específico de cada tipo, sendo:

Ensaios de tração segundo a norma ASTM D638-10: *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*, em um equipamento universal Instron 5569, utilizando célula de carga de 5 kN, distância entre garras de 100,0 mm e velocidade do ensaio de 5,0 mm/min.

Ensaios de flexão de 3 pontos segundo Procedimento A da norma ASTM D790-10: *Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*, também em um equipamento universal Instron 5569, utilizando célula de carga de 50 kN, *support span-to-depth ratio* de 16:1, *support span* (L) de 51,0 mm, taxa de deformação (Z) de 0,01 mm/mm/min, velocidade do ensaio (R) de 1,3635 mm/min e deformação máxima de 5,0%.

Ensaios de resistência ao impacto Izod com entalhe, segundo a norma ASTM D256-10: *Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics*, em um equipamento CEAST utilizando-se de um pêndulo de 1,0 J.

Nos ensaios de tração e flexão foram utilizados cinco corpos-de-prova para cada formulação, enquanto que nos ensaios de impacto foram utilizados oito corpos-de-prova.

3.9 Ensaios de fadiga

Os ensaios de fadiga foram realizados segundo procedimento A da norma ASTM D7774-17: *Standard Test Method for Flexural Fatigue Properties of Plastics* em um equipamento Bionix Servohydraulic Test System modelo 370 fabricado pela empresa MTS, utilizando célula de carga de 15 kN, *support span-to-depth ratio* de 16:1, *support span* (L) de 51,0 mm e frequência de 5 Hz. Os ensaios foram realizados em três corpos-de-prova por formulação, em temperatura ambiente (23°C) e sob deslocamento controlado na forma de onda senoidal em $85 \pm 5\%$ da deformação de escoamento (*offset* 0,2%) obtida no ensaio de flexão estática da formulação PP/FV(30,0)/MEVO(3,5). Em outras

palavras, aplicou-se um deslocamento inicial para atingir 85% da deformação de escoamento (*offset* 0,2%) controlado pelo atuador do equipamento, e flutuou-se o deslocamento em $\pm 5\%$ em torno desse valor inicial, sendo, portanto, o deslocamento controlado para equivalentes de deformação de 80 a 90%. Maiores detalhes dos valores de deslocamentos / deformações utilizadas estão apresentadas na Seção 4.6 (“Resultados e Discussões”).

Em ensaios de fadiga sob ciclo de tensões alternantes com onda senoidal, a amplitude de tensões (σ_a) alterna em torno de uma tensão média (σ_m), que é definida como sendo a média entre as tensões máxima ($\sigma_{m\acute{a}x}$) e mínima ($\sigma_{m\acute{i}n}$) nos ciclos de fadiga. A razão de tensões (R) corresponde à relação entre essas tensões máxima e mínima do ensaio, tal como uma indicação do modo de sollicitação do ensaio, sendo: (i) $R = -1$ o ensaio realizado com tensão média nula, ou seja, ciclo completo reverso; (ii) $-1 < R \leq 0$ ou $0 \leq R < 1$, tensão mínima diferente da tensão máxima e, portanto, tensões médias diferentes de zero. Este modo de ensaio resulta na superposição de dois tipos de carregamento, sendo uma combinação de fadiga, causada pela tensão cíclica e fluência, resultante da tensão média diferente de zero. Esses parâmetros são calculados através das Equações 3.1, 3.2 e 3.3.

$$\sigma_m = \frac{(\sigma_{m\acute{a}x} + \sigma_{m\acute{i}n})}{2} \quad 3.1; \quad \sigma_a = \frac{(\sigma_{m\acute{a}x} - \sigma_{m\acute{i}n})}{2} \quad 3.2; \quad R = \frac{\sigma_{m\acute{i}n}}{\sigma_{m\acute{a}x}} \quad 3.3$$

3.10 Análise térmica dinâmico mecânica (DMTA)

Foi utilizada a técnica de Análise Térmica Dinâmico Mecânica (DMTA) em um equipamento Q800, de fabricação da empresa TA Instruments. Os ensaios foram realizados em flexão 3 pontos, sob deformação constante de 60 μm (<1%, regime de comportamento viscoelástico linear), frequência de 1 Hz e em uma faixa de temperaturas de -30°C a 100°C com taxa de aquecimento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$. Com exceção dos sistemas de referência utilizados, ou seja, PP_{ref} e PP/PP-g-MAH(3,5), para os quais foram analisados três corpos-de-prova (“como moldados”) cada, os ensaios foram realizados em 6 corpos-de-prova por formulação, sendo três corpos-de-prova “controle”, ou seja, como moldados por

injeção, e três corpos-de-prova pós-ciclagem mecânica (fadiga em flexão), buscando avaliar a ocorrência de alteração nos valores dos módulos de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e $\tan \delta$ obtidos.

3.11 Determinação da concentração real de reforço nos compósitos (teor de cinzas)

As análises foram realizadas utilizando um forno microondas da marca CEM, modelo AW7000 a uma temperatura de 620°C por 30 minutos, de forma que toda a matéria orgânica (composta pela matriz e pelo tratamento da fibra e da microesfera, no caso daquela contendo o tratamento silano) é decomposta, restando apenas a parte inorgânica, referente às fibras e às microesferas de vidro. O procedimento está detalhado como segue:

- Secagem dos cadinhos a 120°C por 2 horas;
- Pesagem dos cadinhos;
- Pesagem dos cadinhos contendo as amostras (grânulos dos concentrados e pedaços dos corpos-de-prova injetados) antes da queima (aproximadamente 10 gramas de amostra);
- Queima a 620°C por 30 minutos;
- Descanso no dessecador por 20 minutos;
- Pesagem do cadinho mais a amostra após a queima;

OBS: determinou-se a concentração em peso do tratamento superficial da fibra de vidro e da microesfera de vidro com tratamento silano seguindo-se o mesmo procedimento, no qual a amostra consistiu apenas das fibras de vidro e das microesferas não processadas.

As pesagens foram realizadas em uma balança de precisão de 10^{-3} gramas e as concentrações em volume (ϕ) foram calculadas usando a Equação 3.4. Nessa equação, M e ρ representam a fração em peso e a densidade dos materiais, e os sufixos PP, FV e MEVO estão relacionados à matriz de PP, fibra de vidro e microesfera de vidro oca, respectivamente.

$$\phi_{FV+MEVO} = \frac{\frac{M_{FV}}{\rho_{FV}} + \frac{M_{MEVO}}{\rho_{MEVO}}}{\frac{M_{FV}}{\rho_{FV}} + \frac{M_{MEVO}}{\rho_{MEVO}} + \frac{1 - (M_{FV} + M_{MEVO})}{\rho_{PP}}} \quad 3.4$$

3.12 Determinação da densidade dos compósitos

As medidas de densidade foram realizadas em um picnômetro à gás (hélio) da Micromeritics, modelo AccuPyc II 1340, utilizando porta amostras de volume de 10 cm³. As medidas foram feitas nos grânulos dos concentrados de PP/FV, PP/MEVO e PP/MEVO_{amino}, em corpos-de-prova moldados e nos resíduos da pirólise de cada formulação. Estes últimos foram utilizados, juntamente com medidas de densidade nos reforços recebidos dos fornecedores, para calcular o volume de MEVO que quebrou durante as etapas de processamento por extrusão e moldagem por injeção, conforme Equação 2.14. Os resultados são oriundos de medidas em três amostras por formulação.

3.13 Determinação das curvas de distribuição de comprimento das fibras de vidro

Curvas de distribuição de comprimento das fibras de vidro foram calculadas a partir de medidas das fibras residuais da pirólise dos grânulos pós-processamento de extrusão (concentrado de PP/FV) e dos corpos-de-prova moldados por injeção das formulações de compósitos binários de PP/FV e ternários de PP/FV/MEVO.

Procedimento experimental:

- Limpeza das lâminas de vidro com água e álcool;
- Preparação, em um Becker, de uma solução 1:1 de água destilada e álcool etílico;
- Dispersão, nessa solução, das fibras de vidro (FV) residuais da pirólise, utilizando-se de agitação vigorosa, mas sem o emprego de qualquer utensílio de modo a evitar a quebra excessiva das fibras durante esta preparação;
- Retirada, utilizando uma pipeta, de gotas desta dispersão e deposição sobre a lâmina de vidro;
- Secagem sobre uma placa quente, até a total evaporação do álcool e da água;

Para a medida dos comprimentos das fibras foi utilizado um microscópio ótico de luz polarizada da marca LEICA, acoplado a um analisador de imagens (software ImageProPlus). Foram medidos os comprimentos de fibras com uma razão de aspecto de no mínimo 2:1. Para cada amostra, foram medidas pelo menos 700 fibras.

Os cálculos do comprimento numérico médio (L_n) e comprimento ponderal médio (L_w) seguiram a Equação 3.5 (a) e (b), respectivamente.

$$L_n = \frac{\sum l_i \cdot n_i}{\sum n_i} \quad (a); \quad L_w = \frac{\sum l_i^2 \cdot n_i}{\sum l_i n_i} \quad (b); \quad 3.5$$

Onde, n_i é o número de fibras com um determinado comprimento l_i (isto é, dentro de um especificado intervalo de comprimentos próximos a l_i). O valor de comprimento médio numérico (L_n) é sempre menor que o comprimento médio ponderal (L_w), sendo este último de maior relevância, visto que o mesmo reflete a proporção do teor total de fibras de um dado comprimento.

3.14 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Análises microscópicas de superfícies crio-fraturadas dos compósitos foram feitas por meio de um microscópio eletrônico de varredura da FEI Company modelo Inspect S50, de forma a analisar as características morfológicas encontradas, principalmente na região da interface polímero-reforços (FV e MEVO), e associá-las aos resultados obtidos nos ensaios mecânicos de curta duração e de fadiga em análise neste trabalho.

As superfícies crio-fraturadas das amostras moldadas por injeção foram originárias da parte central de corpos-de-prova dos ensaios de tração submetidos a uma pré-deformação de 70% da deformação de ruptura ou de escoamento (quando a ruptura não ocorre) dos compósitos.

Por causa da natureza não-condutora dos materiais poliméricos, suas superfícies desenvolvem uma carga no espaço, devido ao acúmulo de elétrons do feixe eletrônico primário. Este efeito de carregamento da superfície afeta a emissão de elétrons secundários e produz imagens distorcidas no MEV. Para prevenir este efeito, as superfícies das amostras são revestidas com uma fina

camada contínua de um material condutor. Foi feita uma deposição de um elemento pesado (no caso, ouro - Au) por vácuo à alta temperatura, por um tempo de 5 minutos, tomando-se o devido cuidado para produção da camada condutora. O revestimento das superfícies das amostras atua reduzindo os efeitos térmicos do feixe eletrônico, pois a baixa condutividade térmica dos plásticos leva a aumentos de temperatura da ordem de 500°C, especialmente a altas resoluções de imagem no MEV.

O MEV foi usado nas condições de operação que envolvem uma aceleração da voltagem do feixe de 15 keV, abertura do feixe de 6 eV e corrente de 100 a 200 microamperes, aproximadamente. O MEV permitiu analisar a molhabilidade das superfícies das fibras e das microesferas de vidro ocas pelo polímero, associada às propriedades mecânicas obtidas nos ensaios de curta duração (tração, flexão e impacto) e de fadiga. Além disso, a técnica fornece a possibilidade de interpretação da textura, ou seja, se a dispersão dos reforços na matriz polimérica está uniforme, se há aglomerados de fibras e microesferas (ou vazios) na superfície fraturada, a quantidade de fibras e microesferas evidentes e o tipo de morfologia ocorrida na superfície (grau qualitativo de adesão interfacial existente), assim como uma avaliação qualitativa da quebra das microesferas de vidro ocas durante as etapas de processamento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Concentração real de fibra de vidro e microesferas de vidro ocas nos compósitos (teor de cinzas)

Os resultados das concentrações reais dos reforços a partir das medidas do teor de cinzas residuais da pirólise dos compósitos estão detalhados na Tabela 10, em conjunto com os respectivos teores nominais para comparação.

Tabela 10 – Teores reais calculados dos reforços nos compósitos, comparados a seus respectivos teores nominais.

Formulação	Teor nominal			Teor real	
	Reforço total (% peso)	Reforço total (% vol)	Relativo vol FV/MEVO	Reforço total (% peso)	Reforço total ^(A) (% vol)
PP	-----	-----	-----	-----	-----
Compósitos binários					
PP/FV(15,0)	15,0	5,9	100 / 0	14,6 ± 0,2	5,6 ± 0,1
PP/FV(20,0)	20,0	8,1	100 / 0	19,9 ± 0,4	7,8 ± 0,2
PP/FV(25,0)	25,0	10,6	100 / 0	25,1 ± 0,2	10,4 ± 0,1
PP/FV(30,0)	30,0	13,2	100 / 0	31,1 ± 0,0	13,6 ± 0,0
PP/MEVO(4,0)	4,0	5,9	0 / 100	4,6 ± 0,5	6,0 ± 0,7
PP/MEVO(5,6)	5,6	8,2	0 / 100	6,2 ± 0,3	7,9 ± 0,5
PP/MEVO(7,2)	7,2	10,5	0 / 100	8,0 ± 0,3	10,2 ± 0,4
PP/MEVO(10,0)	10,0	14,4	0 / 100	10,5 ± 0,1	13,6 ± 0,1
PP/MEVO _{amino} (4,0)	4,0	5,9	0 / 100	4,4 ± 0,1	5,8 ± 0,2
PP/MEVO _{amino} (5,6)	5,6	8,2	0 / 100	5,8 ± 0,2	7,6 ± 0,2
PP/MEVO _{amino} (7,2)	7,2	10,5	0 / 100	7,6 ± 0,2	9,7 ± 0,3
PP/MEVO _{amino} (10,0)	10,0	14,4	0 / 100	10,7 ± 0,1	13,7 ± 0,2
Compósitos híbridos					
PP/FV(30,0)/MEVO(2,0)	32,0	16,7	78 / 22	31,6 ± 0,1	14,9 ± 0,1
PP/FV(30,0)/MEVO(3,5)	33,5	19,3	67 / 33	33,5 ± 0,1	17,3 ± 0,1
PP/FV(30,0)/MEVO(5,0)	35,0	21,9	59 / 41	34,8 ± 0,2	19,4 ± 0,2
PP/FV(30,0)/MEVO(7,5)	37,5	26,0	48 / 52	35,5 ± 0,1	21,5 ± 0,1
PP/FV(15,0)/MEVO _{amino} (2,0)	17,0	9,1	64 / 36	17,0 ± 0,3	8,2 ± 0,2
PP/FV(15,0)/MEVO _{amino} (3,5)	18,5	11,5	50 / 50	19,3 ± 0,1	10,8 ± 0,0
PP/FV(15,0)/MEVO _{amino} (5,0)	20,0	13,9	41 / 59	20,2 ± 0,3	12,3 ± 0,2
PP/FV(20,0)/MEVO _{amino} (2,0)	22,0	11,5	70 / 30	21,8 ± 0,1	10,1 ± 0,1
PP/FV(20,0)/MEVO _{amino} (3,5)	23,5	13,9	57 / 43	23,8 ± 0,1	12,4 ± 0,0
PP/FV(20,0)/MEVO _{amino} (5,0)	25,0	16,3	48 / 52	25,3 ± 0,4	14,7 ± 0,3
PP/FV(25,0)/MEVO _{amino} (2,0)	27,0	14,0	75 / 25	26,4 ± 0,5	12,1 ± 0,3
PP/FV(25,0)/MEVO _{amino} (3,5)	28,5	16,5	63 / 37	27,8 ± 0,1	14,0 ± 0,0
PP/FV(25,0)/MEVO _{amino} (5,0)	30,0	19,0	54 / 46	30,4 ± 0,3	16,8 ± 0,2
PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (2,0)	32,0	16,7	78 / 22	32,7 ± 0,1	15,5 ± 0,0
PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (3,5)	33,5	19,3	67 / 33	32,9 ± 0,1	17,1 ± 0,0
PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (5,0)	35,0	21,9	59 / 41	35,2 ± 0,0	19,8 ± 0,0
PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (7,5)	37,5	26,0	48 / 52	37,2 ± 0,0	22,9 ± 0,0
PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (10,0)	40,0	30,0	41 / 59	40,1 ± 0,1	29,9 ± 0,1

^(A) Calculados após descontar a porcentagem de microesferas quebradas nos compósitos;

Assim sendo, é possível observar que a metodologia de processamento proposta no trabalho, ou seja, a produção de concentrados de cada um dos

reforços (FV, MEVO e MEVO_{amino}) e posterior formulação por mistura física durante a injeção, foi eficiente em alcançar as composições desejadas. Valores ligeiramente distintos nos teores em volume nominais e calculados reais são oriundos da perda de volume associada à quebra das microesferas, conforme discutido na Seção 4.2.

4.2 Eficiência de processamento e resultados de densidade dos compósitos

Na Tabela 11 e na Figura 34 estão apresentados os resultados de densidade de todas as formulações do estudo, juntamente com cada respectivo valor teórico calculado a partir da Equação 4.1.

$$\rho_c = \left[\frac{M_{PP}}{\rho_{PP}} + \frac{M_{FV}}{\rho_{FV}} + \frac{M_{MEVO}}{\rho_{MEVO}} \right]^{-1} \quad 4.1$$

Onde ρ_c é a densidade teórica estimada do compósito, M_{PP} , M_{FV} e M_{MEVO} são as frações em peso reais, obtidas dos ensaios de perda ao fogo, e ρ_{PP} , ρ_{FV} e ρ_{MEVO} correspondem às densidades experimentais de cada componente, respectivamente. No entanto, deve ser levado em consideração que, nos compósitos híbridos, as frações em peso de cada componente (M_{FV} e M_{MEVO}) são baseadas em seus teores relativos nominais.

A primeira observação relativa aos resultados apresentados na Tabela 11 e na Figura 34 refere-se à percentagem de quebra das microesferas de vidro ocas, obtida a partir das medidas de densidade das cinzas das microesferas pós-processamento, conforme procedimento descrito na Seção 3.11 e calculada à partir da Equação 2.14. Pode-se observar que o nível de quebra varia entre 8,0 a 12,0% em todos os sistemas do estudo, obedecendo, de maneira geral, uma tendência de quebra maior quanto maior o teor total em volume de reforço nos compósitos.

Tabela 11 – Densidade real dos compósitos, comparados a seus respectivos valores teóricos.

Formulação	Densidade (g/cm ³)				Quebra* da MEVO (%)
	Teórica	Medida ^(A)	Teórica pós-queima	Medida pós-queima	
PP	-----	0,906 ± 0,000	-----	-----	-----
Compósitos binários					
PP/FV(15,0)	1,001	1,000 ± 0,001	-----	-----	-----
PP/FV(20,0)	1,041	1,038 ± 0,001	-----	-----	-----
PP/FV(25,0)	1,083	1,087 ± 0,001	-----	-----	-----
PP/FV(30,0)	1,135	1,138 ± 0,001	-----	-----	-----
PP/MEVO(4,0)	0,886	0,891 ± 0,001	0,610	0,668 ± 0,004	9,5
PP/MEVO(5,6)	0,879	0,886 ± 0,000	0,610	0,681 ± 0,003	11,6
PP/MEVO(7,2)	0,872	0,879 ± 0,001	0,610	0,677 ± 0,001	11,1
PP/MEVO(10,0)	0,862	0,870 ± 0,000	0,610	0,667 ± 0,001	9,4
PP/MEVO _{amino} (4,0)	0,886	0,890 ± 0,000	0,604	0,664 ± 0,002	10,0
PP/MEVO _{amino} (5,6)	0,880	0,885 ± 0,001	0,604	0,666 ± 0,004	10,2
PP/MEVO _{amino} (7,2)	0,873	0,880 ± 0,000	0,604	0,674 ± 0,002	11,6
PP/MEVO _{amino} (10,0)	0,860	0,869 ± 0,001	0,604	0,668 ± 0,001	10,6
Compósitos híbridos					
PP/FV(30,0)/MEVO(2,0)	1,109	1,144 ± 0,001	2,156	1,144 ± 0,007	8,2
PP/FV(30,0)/MEVO(3,5)	1,102	1,136 ± 0,001	1,936	1,136 ± 0,009	9,1
PP/FV(30,0)/MEVO(5,0)	1,092	1,114 ± 0,002	1,771	1,114 ± 0,008	9,7
PP/FV(30,0)/MEVO(7,5)	1,066	1,098 ± 0,001	1,572	1,098 ± 0,006	10,6
PP/FV(15,0)/MEVO _{amino} (2,0)	0,992	0,992 ± 0,000	1,8694	0,992 ± 0,004	8,3
PP/FV(15,0)/MEVO _{amino} (3,5)	0,988	0,987 ± 0,001	1,5980	0,987 ± 0,005	9,3
PP/FV(15,0)/MEVO _{amino} (5,0)	0,977	0,974 ± 0,001	1,4224	0,974 ± 0,001	11,7
PP/FV(20,0)/MEVO _{amino} (2,0)	1,028	1,036 ± 0,000	1,9961	1,036 ± 0,007	10,0
PP/FV(20,0)/MEVO _{amino} (3,5)	1,022	1,029 ± 0,001	1,7401	1,029 ± 0,005	11,2
PP/FV(20,0)/MEVO _{amino} (5,0)	1,014	1,012 ± 0,002	1,5636	1,012 ± 0,001	10,7
PP/FV(25,0)/MEVO _{amino} (2,0)	1,065	1,071 ± 0,000	2,0851	1,071 ± 0,007	10,5
PP/FV(25,0)/MEVO _{amino} (3,5)	1,055	1,062 ± 0,001	1,8468	1,062 ± 0,009	11,7
PP/FV(25,0)/MEVO _{amino} (5,0)	1,053	1,059 ± 0,001	1,6745	1,059 ± 0,001	12,2
PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (2,0)	1,117	1,147 ± 0,001	2,1511	1,147 ± 0,005	8,5
PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (3,5)	1,097	1,127 ± 0,001	1,9297	1,127 ± 0,005	8,7
PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (5,0)	1,093	1,124 ± 0,000	1,7638	1,124 ± 0,004	9,1
PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (7,5)	1,074	1,112 ± 0,001	1,5636	1,112 ± 0,008	10,2
PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (10,0)	1,060	1,090 ± 0,001	1,4224	1,090 ± 0,006	10,3

(A) Medidas de densidade realizadas nos corpos-de-prova moldados;

*OBS: A percentagem de quebra nos concentrados de PP/MEVO, calculados a partir das medidas de densidade dos resíduos da pirólise foram:

- Concentrado PP/MEVO (30,1% em peso): $\rho_{\text{cinzas}} = 0,639 \text{ g/cm}^3$; quebra = 4,8%;
- Concentrado PP/MEVO_{amino} (30,3% em peso): $\rho_{\text{cinzas}} = 0,630 \text{ g/cm}^3$; quebra = 4,3%;

Por outro lado, os resultados da Tabela 11 e Figura 34 demonstram que as densidades experimentalmente medidas nos compósitos decrescem, na prática, linearmente com o aumento no teor em volume de MEVO, assumindo valores bastante próximos das estimativas teóricas (linhas tracejadas), sendo apenas ligeiramente diferentes nos compósitos ternários com maior teor em volume de fibra de vidro. É bem possível que esse comportamento esteja

relacionado a um maior nível de preenchimento das microesferas quebradas pela massa fundida do polímero em maiores concentrações dos reforços. Em outras palavras, para níveis percentuais equivalentes de quebra das microesferas ocas, medidos à partir de resíduos da pirólise, é possível que, em baixos teores em volume de reforços nos compósitos, o perfil de quebra das esferas permita a manutenção parcial de vazios internos, de maneira distinta àquela quando o teor dos reforços é elevado. Assim, nesses últimos casos, ou seja, sistemas híbridos com elevado teor em volume de FV e MEVO, o distanciamento da densidade experimental dos compósitos em relação aos valores teóricos estimados, para um mesmo nível percentual de quebra das microesferas, seja maior do que nos compósitos contendo menores teores de reforços.

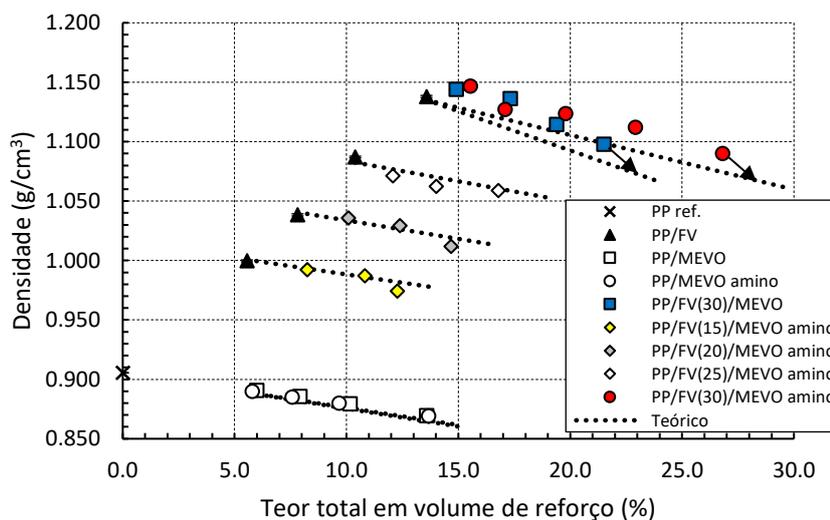


Figura 34 – Densidade dos compósitos binários e híbridos em função do teor total em volume de reforço.

Ainda à partir da Tabela 11 e da Figura 34, é possível observar que a incorporação de teores crescentes de MEVO na matriz termoplástica de polipropileno (densidade de $0,906 \text{ g/cm}^3$) diminui a densidade do corpo-de-prova moldado até $0,867 \text{ g/cm}^3$ para o sistema PP/MEVO(10,0) e $0,869 \text{ g/cm}^3$ no compósito de PP/MEVO_{amino}(10,0), ambos contendo os teores de reforço mais elevados, de 13,6% e 13,7% em volume, respectivamente. Em termos percentuais, essas reduções de densidade correspondem, respectivamente, a

4,1% e 4,3% em relação à matriz de PP. No caso dos compósitos híbridos ternários, a densidade do corpo-de-prova daquele contendo o maior teor total de reforço, ou seja, PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(10,0), atingiu 1,090 g/cm³, o que representa 4,2% de redução de densidade quando em comparação com o compósito binário PP/FV(30,0), de densidade 1,138 g/cm³. Esse efeito de redução da densidade nos compósitos híbridos ternários em qualquer teor constante de FV segue a mesma tendência verificada para os compósitos binários PP/MEVO. Assim, é possível assumir que os compósitos binários de PP/MEVO constituem uma "pseudo-matriz" dos correspondentes compósitos híbridos ternários de PP/FV/MEVO com teores equivalentes em volume de MEVO.

4.3 Curvas de distribuição de comprimento das fibras de vidro

A Tabela 12 detalha os comprimentos médios das fibras de vidro nos compósitos e as curvas de distribuição de comprimentos das fibras para cada sistema estão apresentadas nas Figura 35 a Figura 41. As medidas foram realizadas em fibras extraídas das cinzas dos corpos-de-prova moldados e dos pellets do concentrado de PP/FV. Os resultados das medidas realizadas nas fibras extraídas dos corpos-de-prova injetados demonstram boa consistência (média de L_w para todas as formulações em torno de $523 \pm 15 \mu\text{m}$) e uma queda média de aproximadamente $50 \mu\text{m}$ no comprimento médio (L_w) das fibras em relação ao valor obtido para o concentrado. Vale observar que a introdução da microesfera de vidro oca resulta somente em ligeiros desvios nos comprimentos médios de FV, mas mantendo valores sempre em níveis próximos para cada família de sistemas contendo teores equivalentes de FV. Além disso, é importante salientar que mesmo naqueles sistemas em que o teor de FV é elevado, por exemplo, compósitos híbridos ternários contendo 30% em peso de FV, a quebra foi pouco significativa, indicando que em todos os casos o encapsulamento das fibras de vidro pela matriz polimérica foi eficiente durante processamento no estado fundido e que as pequenas diferenças nos valores de L_w obtidos não devem influenciar significativamente as propriedades de resistência mecânica avaliadas neste trabalho. Outro ponto importante consiste no fato de que a introdução das microesferas de vidro ocas não altera

significativamente o comprimento das fibras, o que possibilita afirmar que a MEVO não tem influência significativa na quebra das fibras de vidro durante o processamento, uma vez que também não são relevantes as diferenças entre os comprimentos das fibras nos compósitos contendo teores de FV equivalentes e nos quais a MEVO está e não está presente.

Tabela 12 – Comprimentos médios das fibras de vidro nos compósitos.

Formulação	L_n (μm)	L_w (μm)
Concentrado		
PP/FV(45,0)	474,0	577,7
Compósitos binários		
PP/FV(15,0)	415,9	522,8
PP/FV(20,0)	411,0	525,7
PP/FV(25,0)	424,0	520,8
PP/FV(30,0)	416,9	525,5
Compósitos híbridos		
PP/FV(30,0)/MEVO(2,0)	414,6	513,0
PP/FV(30,0)/MEVO(3,5)	432,5	514,0
PP/FV(30,0)/MEVO(5,0)	420,2	514,8
PP/FV(30,0)/MEVO(7,5)	429,5	510,9
PP/FV(15,0)/MEVO _{amino} (2,0)	426,9	532,7
PP/FV(15,0)/MEVO _{amino} (3,5)	425,8	529,9
PP/FV(15,0)/MEVO _{amino} (5,0)	416,8	541,1
PP/FV(20,0)/MEVO _{amino} (2,0)	452,1	557,3
PP/FV(20,0)/MEVO _{amino} (3,5)	400,1	521,5
PP/FV(20,0)/MEVO _{amino} (5,0)	418,4	527,7
PP/FV(25,0)/MEVO _{amino} (2,0)	428,1	526,2
PP/FV(25,0)/MEVO _{amino} (3,5)	428,6	536,1
PP/FV(25,0)/MEVO _{amino} (5,0)	417,5	505,1
PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (2,0)	396,5	515,3
PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (3,5)	435,0	510,7
PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (5,0)	385,6	494,4
PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (7,5)	428,7	532,9
PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (10,0)	422,7	529,0

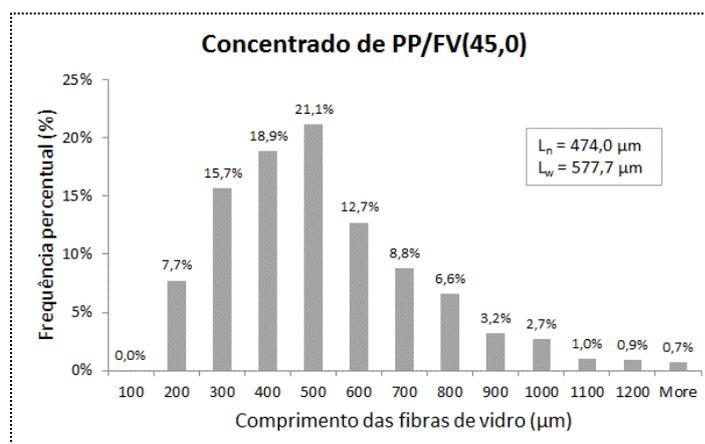


Figura 35 – Curvas de distribuição do comprimento das fibras de vidro do concentrado de PP/FV(45,0).

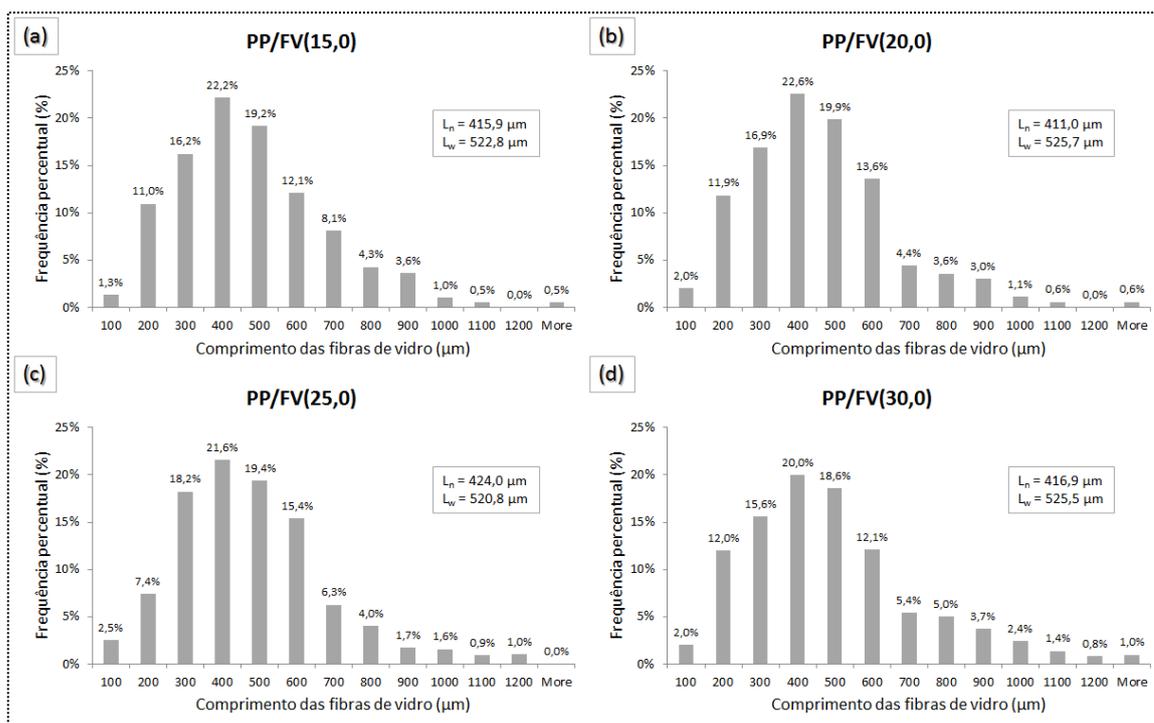


Figura 36 - Curvas de distribuição do comprimento das fibras de vidro dos compósitos binários de (a) PP/FV(15,0), (b) PP/FV(20,0), (c) PP/FV(25,0) e (d) PP/FV(30,0).

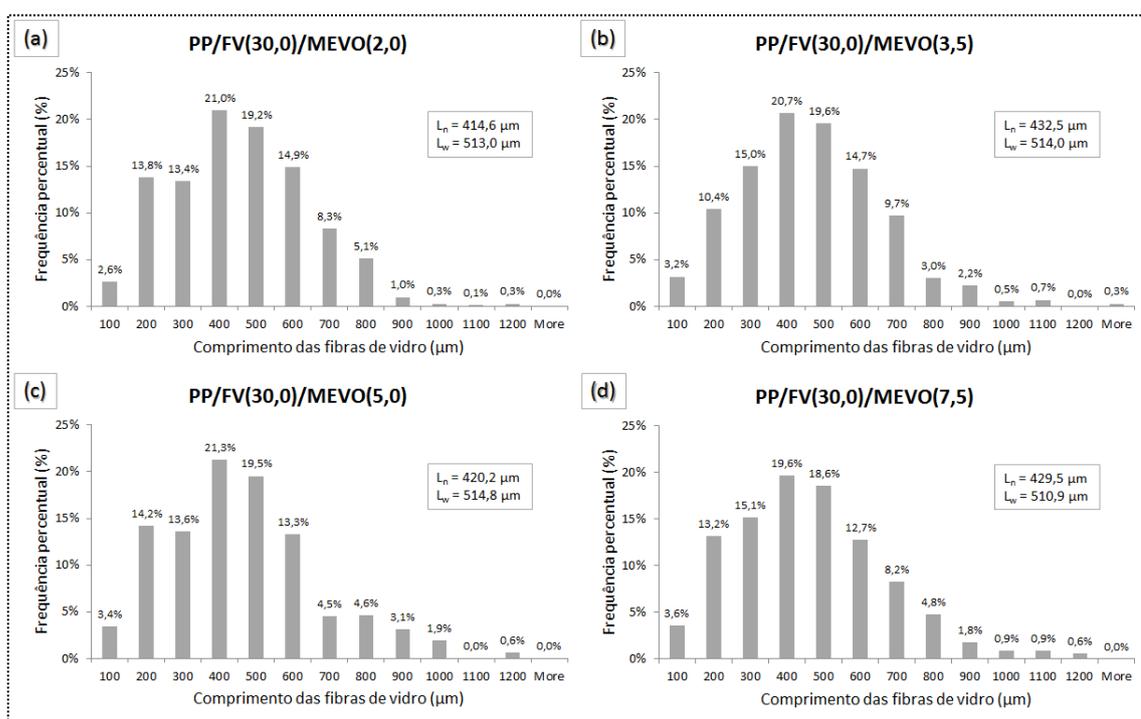


Figura 37 - Curvas de distribuição do comprimento das fibras de vidro dos compósitos híbridos ternários de (a) PP/FV(30,0)/MEVO(2,0), (b) PP/FV(30,0)/MEVO(3,5), (c) PP/FV(30,0)/MEVO(5,0) e (d) PP/FV(30,0)/MEVO(7,5).

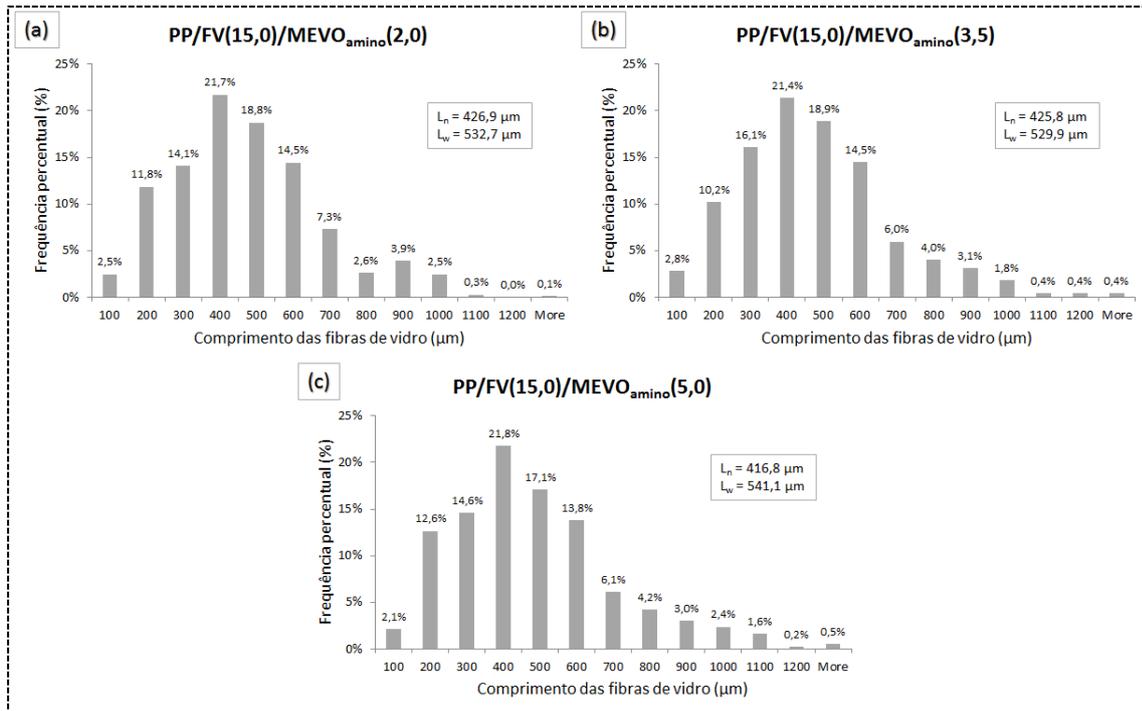


Figura 38 - Curvas de distribuição do comprimento das fibras de vidro dos compósitos híbridos ternários de (a) PP/FV(15,0)/MEVO_{amino}(2,0), (b) PP/FV(15,0)/MEVO_{amino}(3,5) e (c) PP/FV(15,0)/MEVO_{amino}(5,0).

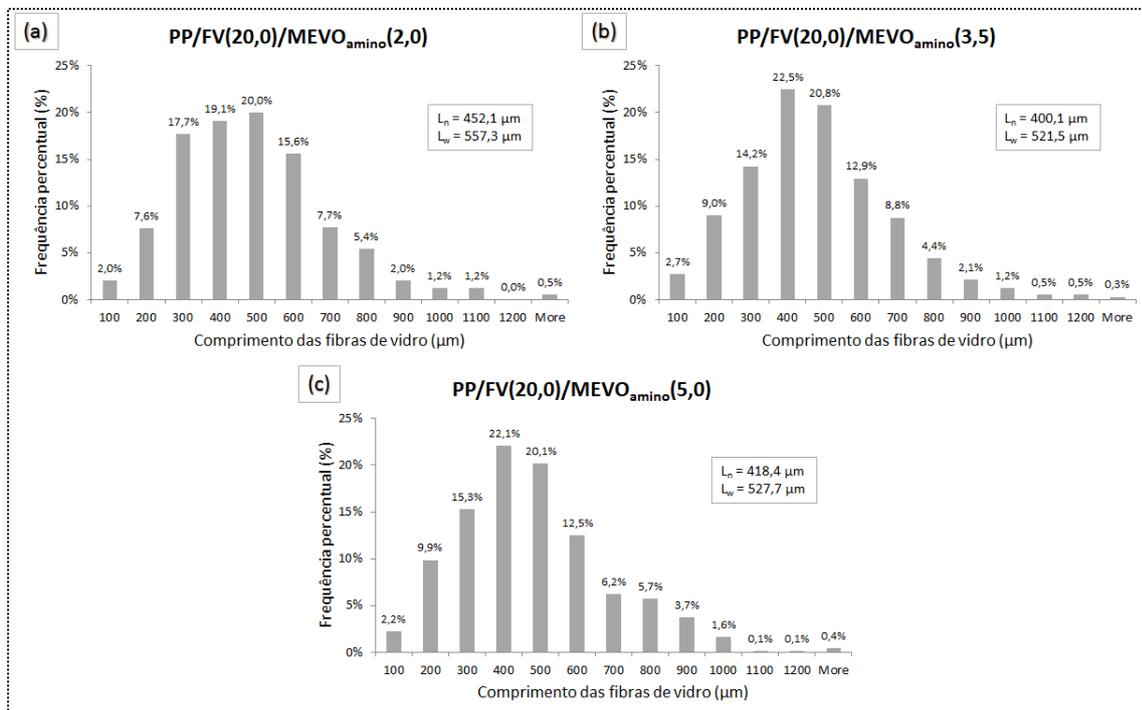


Figura 39 - Curvas de distribuição do comprimento das fibras de vidro extraídas da pirólise dos corpos-de-prova moldados por injeção dos compósitos híbridos ternários de (a) PP/FV(20,0)/MEVO_{amino}(2,0), (b) PP/FV(20,0)/MEVO_{amino}(3,5) e (c) PP/FV(20,0)/MEVO_{amino}(5,0).

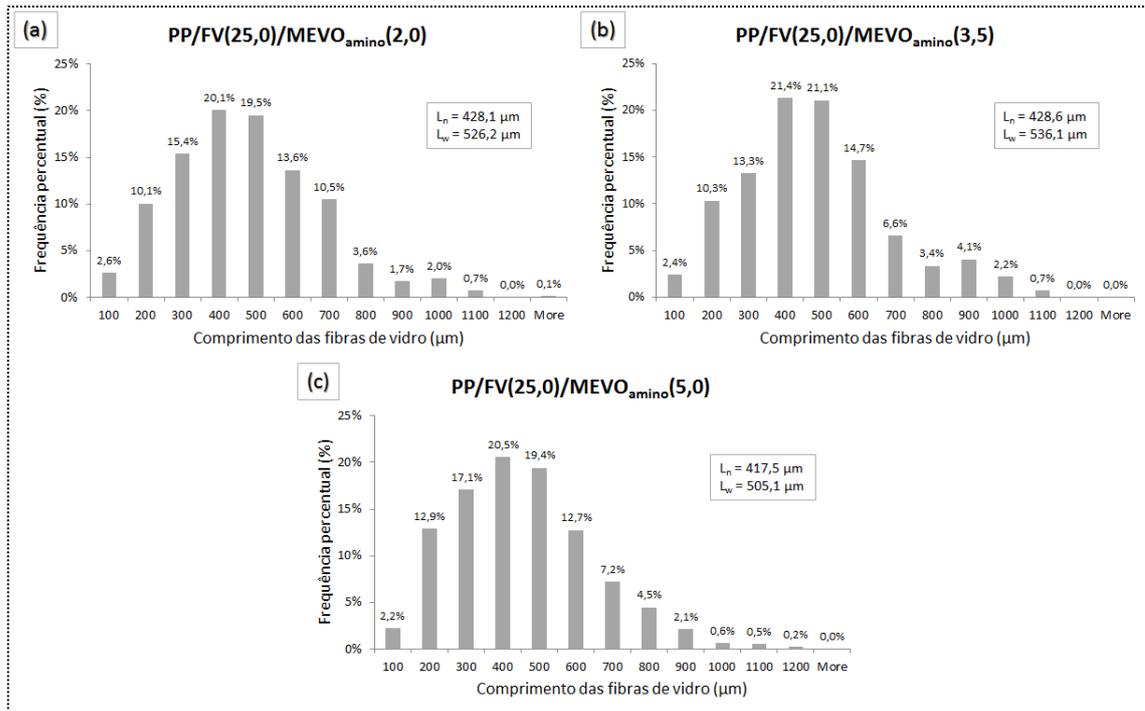


Figura 40 - Curvas de distribuição do comprimento das fibras de vidro dos compósitos híbridos ternários de (a) PP/FV(25,0)/MEVO_{amino}(2,0), (b) PP/FV(25,0)/MEVO_{amino}(3,5) e (c) PP/FV(25,0)/MEVO_{amino}(5,0).

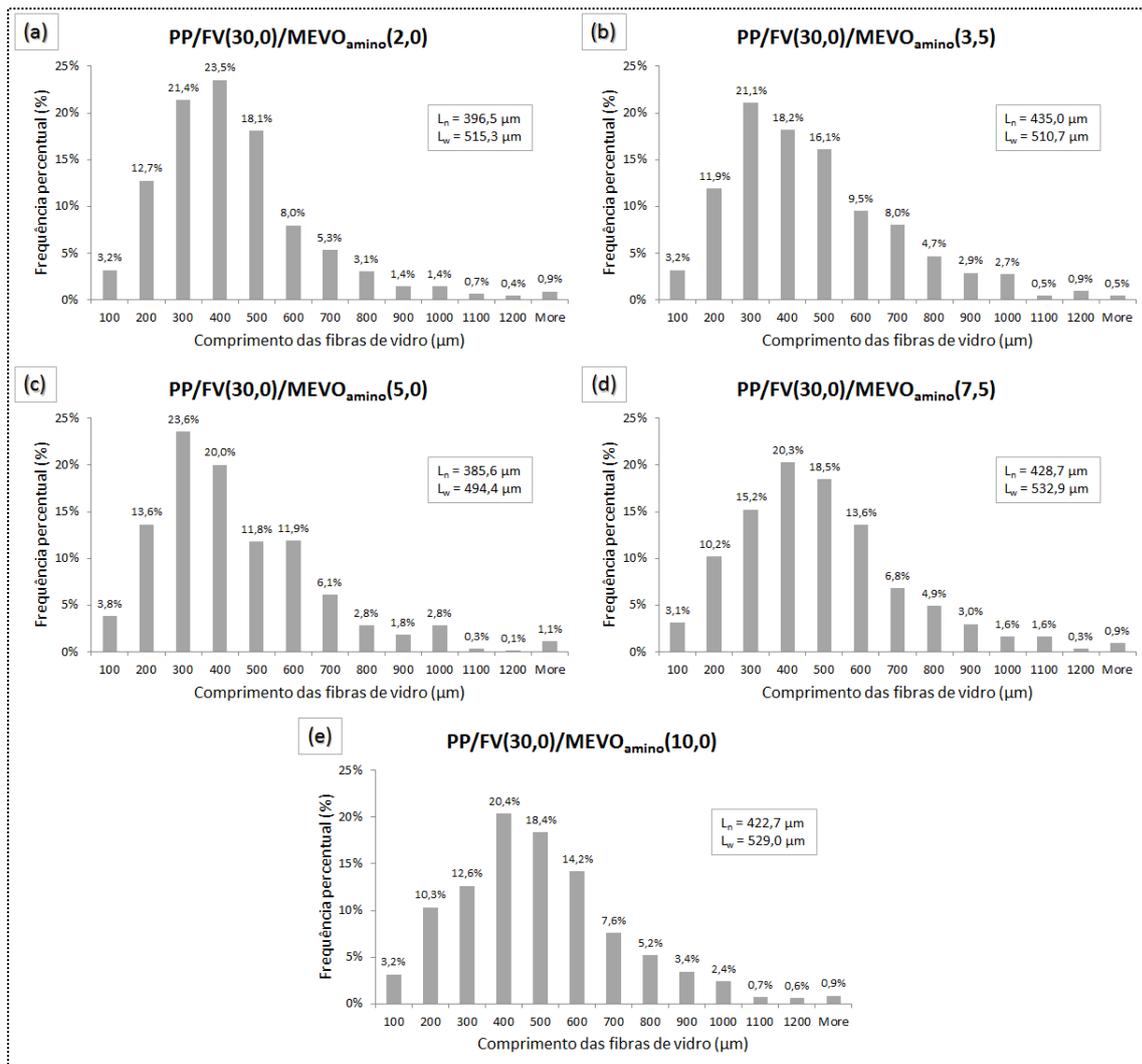


Figura 41 - Curvas de distribuição do comprimento das fibras de vidro dos compósitos híbridos ternários de (a) PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(2,0), (b) PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(3,5), (c) PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(5,0), (d) PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(7,5) e PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(10,0).

4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos compósitos binários e híbridos foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura. Figura 42 a Figura 49 ilustram a morfologia das superfícies crio-fraturadas das seções transversais de corpos-de-prova de tração pré-tensionados em 70% de seus respectivos valores de resistência à tração.

Ao analisar as micrografias do compósito binário de PP/FV(30,0) - Figura 42 e Figura 43, observa-se que as superfícies das fibras de vidro expostas revelam vestígios poliméricos em seus arredores, o que indica uma boa adesão

interfacial entre a FV e a matriz de PP. Esta característica corresponde a comportamentos com elevada eficiência de reforço mecânico das FVs, obtidos nas propriedades mecânicas de tração, flexão e impacto para este tipo de compósito.

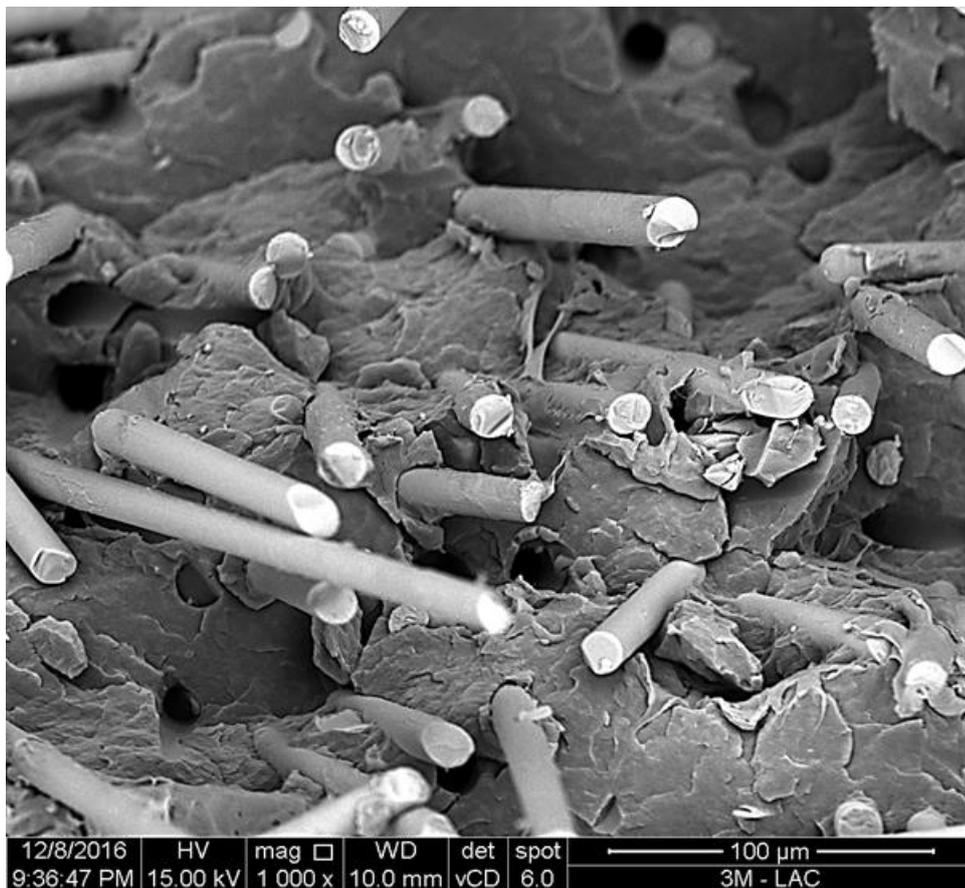


Figura 42 - Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada do compósito binário de PP/FV(30,0) contendo 13,6% em volume de reforço.

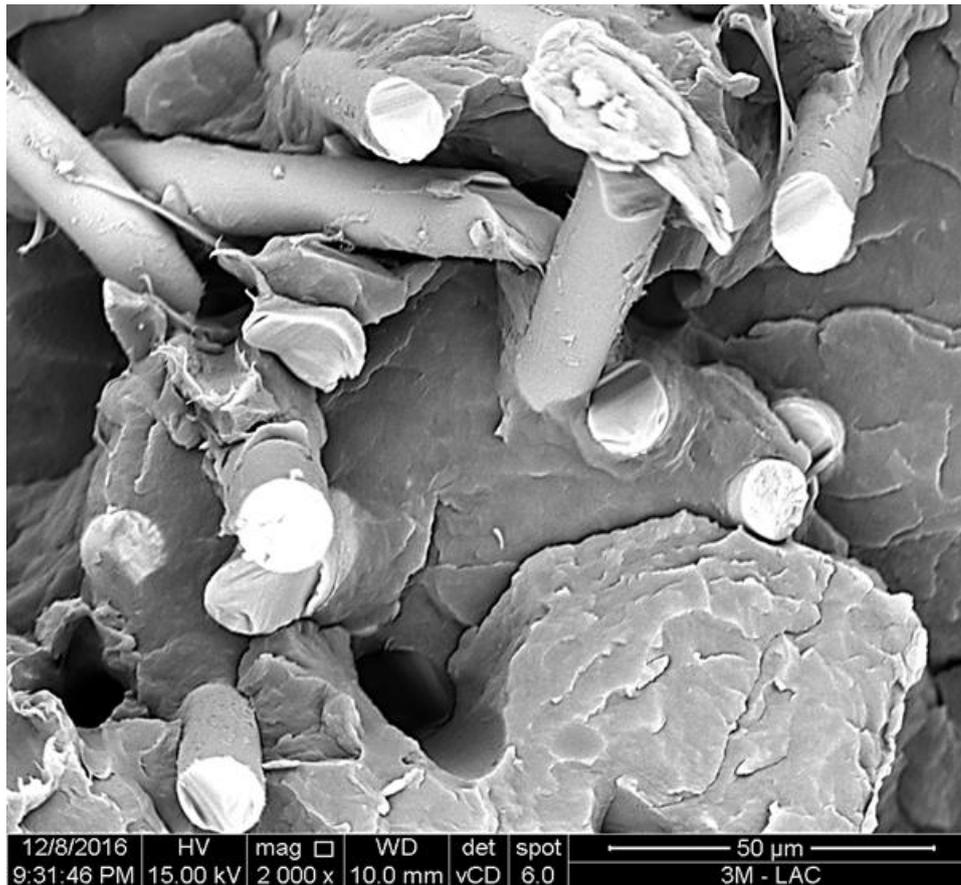


Figura 43 - Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada do compósito binário de PP/FV(30,0) contendo 13,6% em volume de reforço.

As micrografias dos compósitos binários de PP/MEVO e PP/MEVO_{amino}, apresentadas nas Figura 44 e Figura 45, respectivamente, indicam por sua vez, diferenças significativas em relação à adesão interfacial das microesferas de vidro à matriz termoplástica. No primeiro caso (Figura 44, para o compósito de PP/MEVO) a superfície da MEVO não tratada aparece bastante lisa, bem como com uma espécie de desacoplamento nos arredores, como um sinal claro de uma fraca adesão à matriz de PP. O compósito binário de PP/MEVO_{amino}(10,0), por outro lado, contém esferas aparentemente bem aderidas à matriz de PP, como uma indicação de sua boa compatibilidade com a matriz de PP modificada com PP-g-MAH.

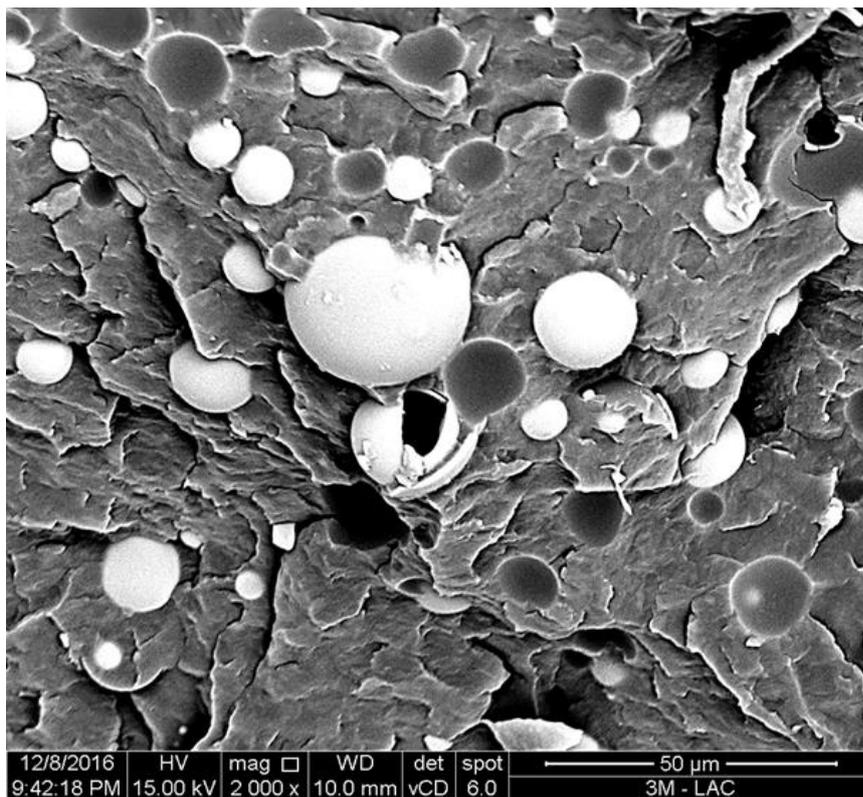


Figura 44 - Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada do compósito binário de PP/MEVO(10,0) contendo 13,6% em volume de reforço.

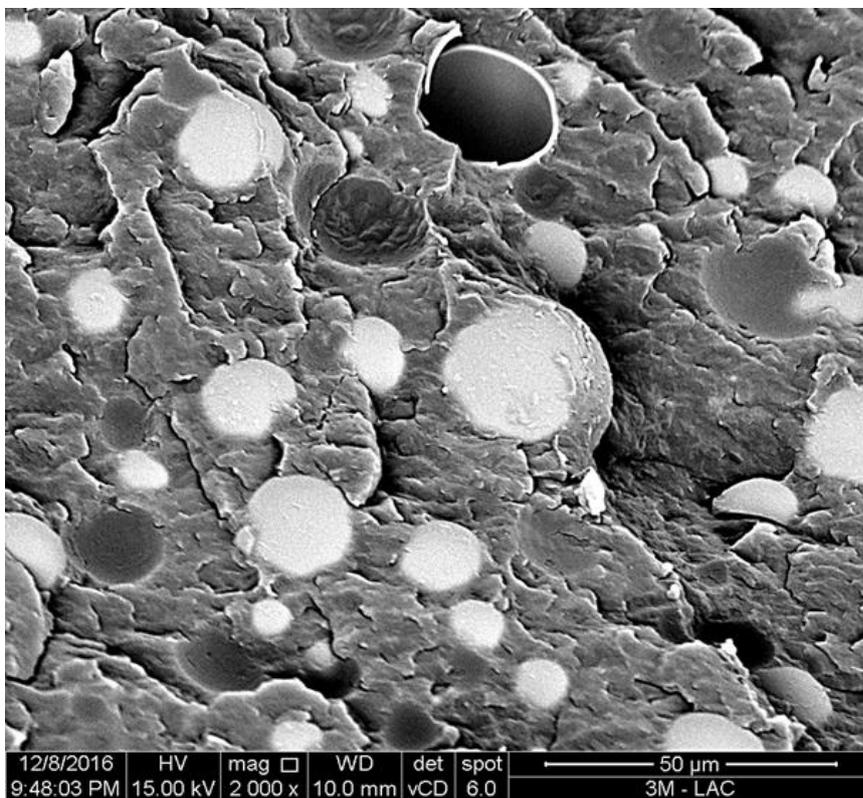


Figura 45 - Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada do compósito binário de PP/MEVO_{amino}(10,0) contendo 13,7% em volume de reforço.

Conforme verificado no trabalho de Patankar et al [78], as microesferas de vidro, por serem materiais inorgânicos, possuem grupos hidroxila (-OH) em sua superfície. Quando um compatibilizante com anidrido maleico (MAH) é utilizado como agente promotor de adesão, tal como ocorre nos compósitos deste estudo, os grupos funcionais hidroxila e MAH interagem através de ligações de hidrogênio somente, tendo em vista a baixa reatividade entre os grupos hidroxila (-OH) e o anidrido maleico (MAH), como observado por Orr et al [56].

No entanto, quando levamos em consideração os compósitos contendo a MEVO tratada com aminosilano, a reação de compatibilização ocorre entre os grupos funcionais amina (-NH₂) e o anidrido maleico (MAH) que, de acordo com Orr et al [56], é de alta reatividade. Assim, a adesão interfacial entre a MEVO com tratamento aminosilano e a matriz de PP funcionalizada com anidrido maleico é boa, como resultado de uma compatibilização química com formação de ligações covalentes na interface.

Na Figura 46 a Figura 49, que ilustram as superfícies crio-fraturadas dos compósitos híbridos, pode-se observar que, de forma semelhante aos sistemas binários correspondentes, as microesferas de vidro não tratadas reveladas na seção transversal do corpo-de-prova de tração apresentam-se lisas, com nenhuma evidência de material polimérico aderido. Por outro lado, nas imagens dos sistemas híbridos contendo MEVO tratada com aminosilano, as esferas apresentam-se fortemente aderidas à matriz de polipropileno. Além disso, uma análise mais aprofundada indica também uma molhabilidade das fibras de vidro pela matriz polimérica muito melhor nos compósito com MEVO tratada com agente superficial aminosilano do que a observada nos compósitos com MEVO não tratada. Considerando que os compósitos ternários apresentados nas micrografias das Figura 46 a Figura 49 contém teores totais e relativos equivalentes de reforço híbrido de PP/MEVO, e também que as micrografias de MEV correspondem às superfícies crio-fraturadas de corpos-de-prova de tração pré-tensionadas em 70% de seus respectivos valores de resistência à tração, pode-se inferir que a presença da microesfera de vidro oca com tratamento superficial aminosilano tem um efeito muito menor no desacoplamento das FVs do que o observado nos compósitos híbridos ternários com a MEVO não tratada.

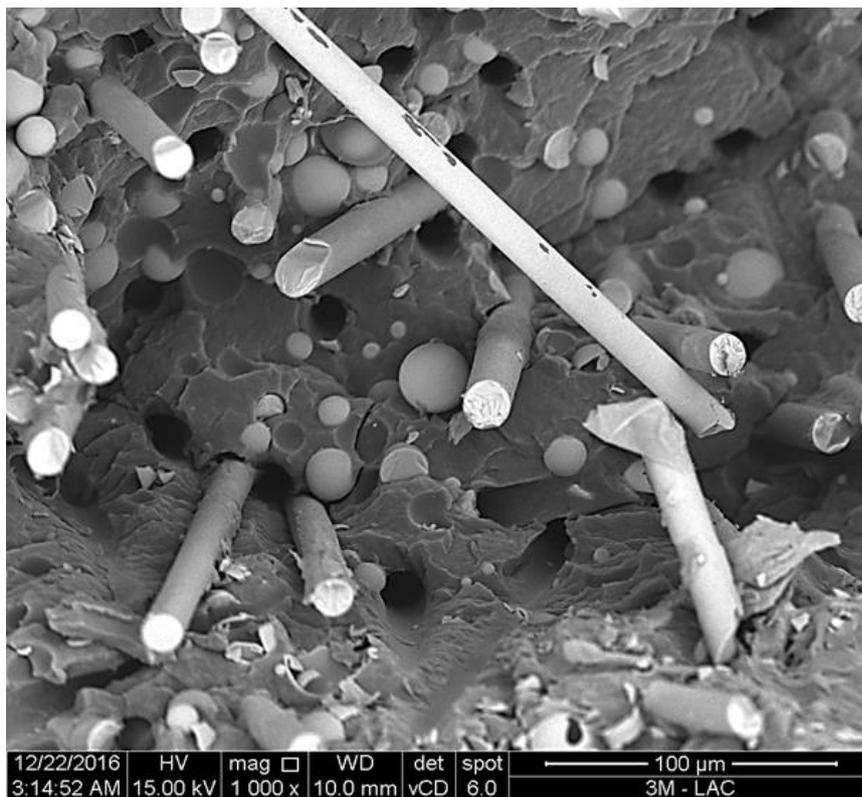


Figura 46 - Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada do compósito híbrido ternário de PP/FV(30,0)/MEVO(5,0) contendo 19,4% em volume de reforço total.

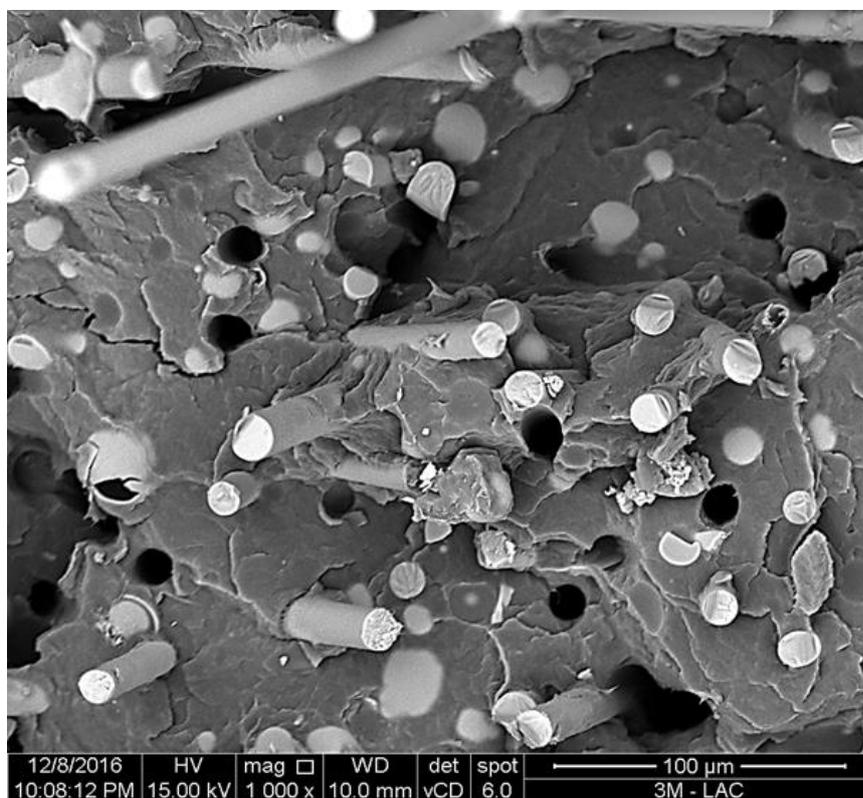


Figura 47 - Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada do compósito híbrido ternário de PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(5,0) contendo 19,8% em volume de reforço total.

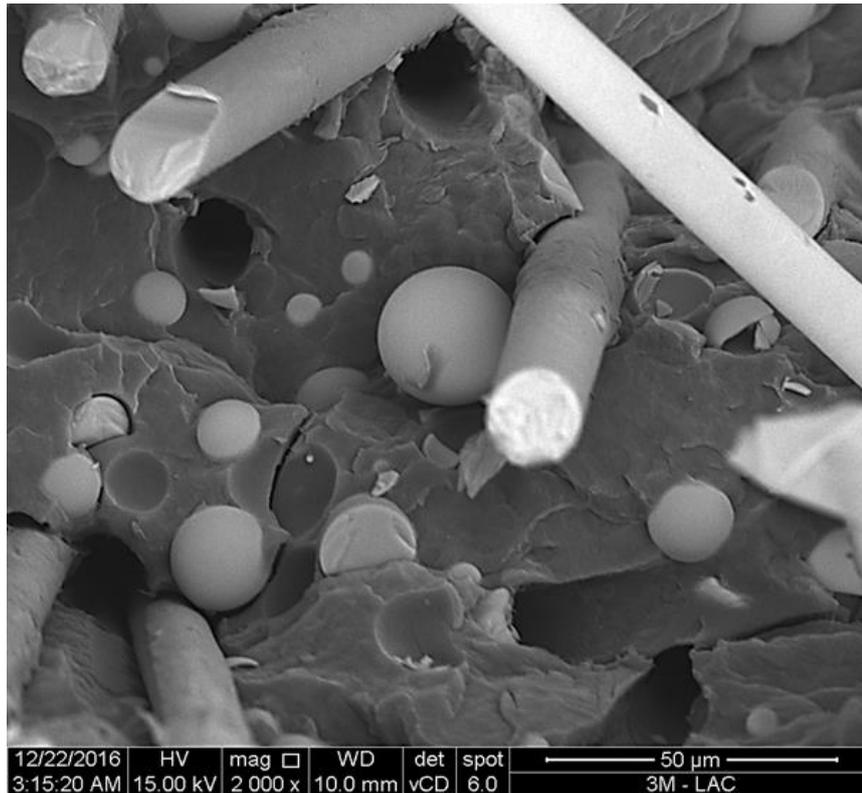


Figura 48 - Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada do compósito híbrido ternário de PP/FV(30,0)/MEVO(5,0) contendo 19,4% em volume de reforço total.

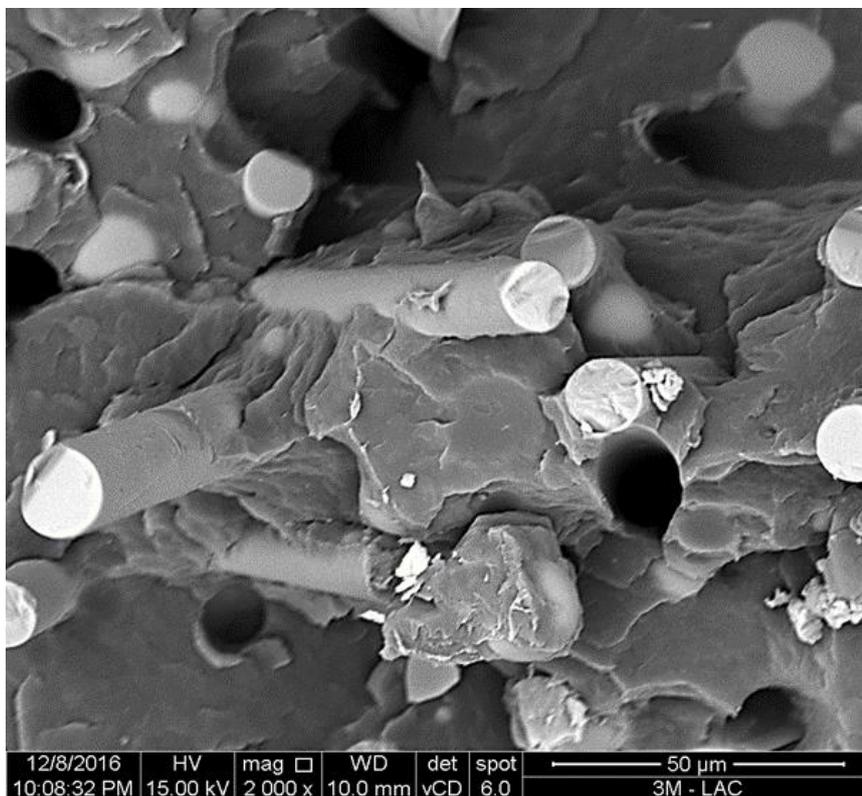


Figura 49 - Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada do compósito híbrido ternário de PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(5,0) contendo 19,8% em volume de reforço total.

4.5 Comportamento mecânico em ensaios de curta duração

A Tabela **13** apresenta um resumo dos resultados nos ensaios mecânicos de curta duração, ou seja, ensaios de tração, flexão e impacto. Cada propriedade está discutida em detalhes nas seções seguintes.

Tabela 13 – Propriedades mecânicas de curta duração dos materiais do estudo.

Formulação	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência à tração (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Módulo de flexão (GPa)	Resistência à flexão (MPa)	Deformação máxima em flexão (%)	Resistência ao impacto Izod c/ entalhe (J/m)
PP ref.	1,2 ± 0,0	30,4 ± 0,2	> 300,0	1,2 ± 0,0	33,7 ± 0,3	5,0 ± 0,0	25,9 ± 2,5
Compósitos binários							
PP/FV(15,0)	3,7 ± 0,2	54,6 ± 0,5	5,2 ± 0,2	-----	-----	-----	-----
PP/FV(20,0)	4,5 ± 0,2	63,5 ± 1,7	4,5 ± 0,3	-----	-----	-----	63,7 ± 2,9
PP/FV(25,0)	5,5 ± 0,2	72,5 ± 1,9	3,8 ± 0,2	-----	-----	-----	-----
PP/FV(30,0)	7,1 ± 0,5	84,3 ± 1,4	3,2 ± 0,2	5,2 ± 0,4	125,8 ± 2,1	3,7 ± 0,1	97,7 ± 2,4
PP/MEVO(4,0)	2,0 ± 0,4	26,8 ± 0,3	> 300,0	-----	-----	-----	-----
PP/MEVO(5,6)	2,0 ± 0,4	25,5 ± 0,2	> 300,0	-----	-----	-----	18,4 ± 1,3
PP/MEVO(7,2)	2,1 ± 0,3	24,4 ± 0,1	> 300,0	-----	-----	-----	-----
PP/MEVO(10,0)	2,1 ± 0,1	21,5 ± 0,7	81,2 ± 30,0	1,9 ± 0,1	39,8 ± 0,3	5,0 ± 0,0	16,4 ± 0,5
PP/MEVO _{amino} (4,0)	1,8 ± 0,0	30,7 ± 0,2	48,0 ± 3,1	-----	-----	-----	-----
PP/MEVO _{amino} (5,6)	1,9 ± 0,0	30,7 ± 0,1	26,3 ± 1,6	-----	-----	-----	20,3 ± 2,7
PP/MEVO _{amino} (7,2)	2,0 ± 0,1	30,7 ± 0,2	17,3 ± 2,0	-----	-----	-----	-----
PP/MEVO _{amino} (10,0)	2,2 ± 0,1	30,3 ± 0,2	15,0 ± 0,4	2,1 ± 0,2	49,2 ± 0,3	5,0 ± 0,0	19,7 ± 1,2
Compósitos híbridos							
PP/FV(30,0)/MEVO(2,0)	6,5 ± 0,2	75,4 ± 1,5	3,4 ± 0,2	5,0 ± 0,2	114,0 ± 1,2	4,1 ± 0,1	89,8 ± 4,8
PP/FV(30,0)/MEVO(3,5)	6,6 ± 0,2	72,7 ± 2,4	3,2 ± 0,5	4,8 ± 0,2	108,5 ± 2,0	4,2 ± 0,1	86,3 ± 2,7
PP/FV(30,0)/MEVO(5,0)	6,7 ± 0,2	71,7 ± 0,4	3,4 ± 0,1	5,2 ± 0,3	107,1 ± 1,9	4,1 ± 0,1	85,4 ± 3,0
PP/FV(30,0)/MEVO(7,5)	6,5 ± 0,2	68,0 ± 1,8	3,3 ± 0,1	5,1 ± 0,2	103,8 ± 2,3	4,0 ± 0,1	83,7 ± 2,6
PP/FV(15,0)/MEVO _{amino} (2,0)	3,8 ± 0,1	54,3 ± 1,1	4,8 ± 0,1	-----	-----	-----	-----
PP/FV(15,0)/MEVO _{amino} (3,5)	4,1 ± 0,1	55,9 ± 0,7	4,8 ± 0,1	-----	-----	-----	-----
PP/FV(15,0)/MEVO _{amino} (5,0)	4,4 ± 0,3	54,9 ± 0,7	4,7 ± 0,2	-----	-----	-----	-----
PP/FV(20,0)/MEVO _{amino} (2,0)	5,6 ± 0,4	67,0 ± 0,3	3,9 ± 0,2	-----	-----	-----	-----
PP/FV(20,0)/MEVO _{amino} (3,5)	5,6 ± 0,2	64,6 ± 1,0	3,9 ± 0,2	-----	-----	-----	-----
PP/FV(20,0)/MEVO _{amino} (5,0)	5,7 ± 0,1	65,2 ± 0,6	3,8 ± 0,2	-----	-----	-----	-----
PP/FV(25,0)/MEVO _{amino} (2,0)	6,6 ± 0,2	74,0 ± 0,5	3,7 ± 0,1	-----	-----	-----	-----
PP/FV(25,0)/MEVO _{amino} (3,5)	6,7 ± 0,3	74,3 ± 1,5	3,6 ± 0,1	-----	-----	-----	-----
PP/FV(25,0)/MEVO _{amino} (5,0)	6,6 ± 0,5	74,1 ± 1,2	3,5 ± 0,1	-----	-----	-----	-----
PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (2,0)	6,6 ± 0,5	81,7 ± 2,2	3,2 ± 0,1	5,5 ± 0,3	127,8 ± 4,5	3,6 ± 0,1	96,8 ± 2,4
PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (3,5)	6,7 ± 0,5	80,7 ± 1,4	3,1 ± 0,2	5,4 ± 0,2	124,7 ± 1,8	3,7 ± 0,1	96,3 ± 3,1
PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (5,0)	6,6 ± 0,4	77,6 ± 2,8	3,1 ± 0,1	5,4 ± 0,2	122,0 ± 4,8	3,7 ± 0,2	96,4 ± 3,6
PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (7,5)	7,0 ± 0,6	82,1 ± 1,3	3,0 ± 0,1	5,8 ± 0,1	126,3 ± 2,7	3,6 ± 0,1	97,0 ± 3,7
PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (10,0)	7,3 ± 0,2	82,3 ± 0,7	3,0 ± 0,1	5,9 ± 0,3	124,2 ± 2,5	3,5 ± 0,1	96,4 ± 2,9

4.5.1 Módulo elástico sob tração e flexão

A Figura 50 ilustra a relação entre o módulo de elasticidade em tração e o teor total em volume de reforços dos compósitos binários de PP/FV, PP/MEVO e PP/MEVO_{amino} e compostos híbridos ternários de PP/FV/MEVO, com e sem tratamento silano na MEVO. A incorporação de FV e MEVO resultou no aumento da rigidez da matriz de PP, isto é, o módulo de elasticidade dos três sistemas binários aumentou com teores crescentes de reforço incorporados. No entanto, com uma concentração volumétrica aproximadamente equivalente de reforços, o módulo dos compósitos de PP/FV foi significativamente maior do que o dos compósitos de PP/MEVO e PP/MEVO_{amino} devido à maior razão de aspecto e à orientação preferencial das fibras de vidro ao longo da direção de preenchimento do molde. Enquanto o módulo de elasticidade do compósito binário de PP/FV aumenta linearmente com crescentes teores de FV, indo de 1,2 GPa para o PP referência puro até 7,1 GPa no compósito de PP/FV com 30% em peso do reforço (conforme indicado na Tabela 3 e Figura 50), o comportamento observado para os compósitos binários de PP/MEVO (partícula de razão de aspecto = 1) é distinto.

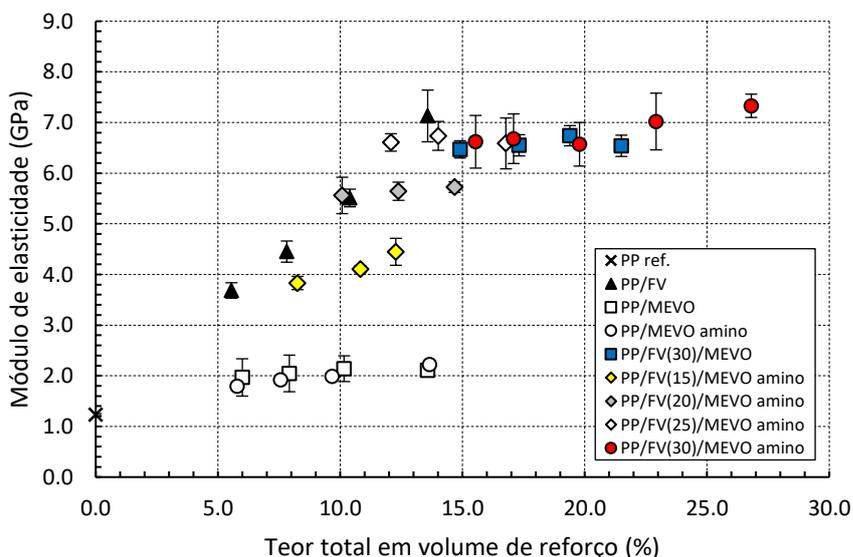


Figura 50 – Módulo de elasticidade sob tração dos compósitos binários e híbridos em função do teor total em volume de reforço.

Em concentrações em volume de reforço equivalentes, os valores de módulo nos compósitos de PP/MEVO são incrementados diretamente, com a incorporação de 4,0% em peso (5,9% em volume) do reforço, para valores quase constantes de aproximadamente 2,0 GPa, independente do teor de MEVO ou de seu grau de adesão com a matriz polimérica (MEVO com e sem tratamento aminosilano). Assim, dois aspectos importantes podem ser ressaltados:

(1) A existência ou não do tratamento superficial aminosilano na MEVO e, conseqüentemente, seu grau de adesão com a matriz polimérica, tem pouca influência no módulo de elasticidade, dado que o comportamento dos dois compósitos (PP/MEVO e PP/MEVO_{amino}) indicados por cada curva é bastante semelhante. Esse comportamento resulta do fato de que o módulo de elasticidade é uma propriedade medida em deformações muito baixas e, portanto, não depende tão fortemente do grau de adesão interfacial entre o reforço e a matriz polimérica. As tensões térmicas residuais na interface entre a matriz polimérica e o reforço (resultantes dos coeficientes de contração térmica diferenciais desses componentes) são suficientemente altas para garantir a transferência de tensão na interface reforço-polímero. Assim, o módulo de elasticidade é influenciado principalmente pela substituição de uma certa fração volumétrica da matriz termoplástica pelo outro componente de maior módulo elástico, ou seja, FV, MEVO e MEVO_{amino} em cada um dos três sistemas, PP/FV, PP/MEVO e PP/MEVO_{amino}, respectivamente.

(2) A eficiência de reforço mecânico, relacionado ao aumento de rigidez quando da incorporação da MEVO, é baixa, tendo em vista que teores crescentes do reforço não aumentam a propriedade de módulo de elasticidade. Essa incapacidade da MEVO em aumentar a rigidez da matriz está relacionada à microestrutura desses compósitos binários de PP/MEVO; isto é, no caso de partículas ocas como a MEVO, o módulo de elasticidade efetivo depende da espessura da parede das partículas e, mais especificamente, na proporção da espessura da parede para o tamanho da partícula de reforço, conforme demonstrado nos trabalhos de Porfiri, Gupta e Wouterson [82, 84, 85]. Assim, a propriedade de módulo aumenta imediatamente com a incorporação da MEVO não tratada e tratada com aminosilano à matriz de PP puro, e a estabilização de seu valor, próximo a um certo nível em torno de 2,0 GPa, pode ser atribuído à

microestrutura dos compósitos de PP/MEVO e PP/MEVO_{amino} e à baixa eficiência de reforço ou aumento de rigidez da MEVO e seus vazios internos.

Um comportamento equivalente pode ser observado quando se leva em consideração os sistemas híbridos ternários de PP/FV/MEVO e PP/FV/MEVO_{amino}, como também indicado na Figura 50. No entanto, algumas observações se fazem importantes ao efeito da incorporação de microesferas nos compósitos binários de PP/FV contendo teores fixos de FV: (i) nos compósitos híbridos de PP/FV(20,0)/MEVO_{amino} e PP/FV(25,0)/MEVO_{amino}, ou seja, contendo 20 e 25% em peso (8,1 e 10,6% em volume) de FV, a adição de 2,0% em peso (3,4% em volume) da microesfera resulta em um aumento expressivo do módulo, indo de 4,5 GPa para 5,6 GPa no sistema com 20% de FV e de 5,5 GPa para 6,6 GPa no sistema com 25% de FV. Esse forte aumento “instantâneo” da propriedade pode ser atribuído à uma maior orientação das fibras de vidro decorrente do aumento da viscosidade dos sistema para elevados teores em volume de reforço (FV e MEVO). A subsequente adição de teores crescentes da MEVO não mantém a taxa incremental do módulo e a propriedade permanece em níveis praticamente constantes. Esse comportamento pode estar atrelado ao comportamento da “pseudo-matriz” de PP/MEVO, cujas partículas de reforço são ocas e que, portanto, têm pouca eficiência de aumento da rigidez do compósito, conforme constatado nos trabalhos de Porfiri, Gupta e Wouterson [82, 84, 85]; (ii) quando a incorporação de MEVO ou MEVO_{amino} é realizada nos compósitos com 30,0% em peso (13,6% em volume) de FV, ocorre uma leve e imediata diminuição do módulo de elasticidade, e teores subsequentemente adicionados de MEVO e MEVO_{amino} não resultam em alteração da propriedade, que permanece constante. Esse comportamento, ilustrado na Figura 50, foi também evidenciado por outros autores [24, 30, 36], para compósitos termoplásticos contendo reforço híbrido de fibra (vidro e bambu) e MEVO. Esta diminuição indica que, em tais composições ternárias, a redução da distância entre as partículas do reforço híbrido a um nível próximo ou inferior a uma certa distância interpartículas crítica diminui a propriedade de módulo sob tração. Em outras palavras, ao aumentar a fração volumétrica total do reforço híbrido para valores superiores a cerca de 15%, aproxima-se da fração máxima de empacotamento dos reforços e, sendo essa uma concentração crítica em função da redução das distâncias interpartículas, o efeito combinado do aumento do

módulo de elasticidade sob tração é anulado. Como conseqüência, as propriedades dos compósitos híbridos ternários contendo 25,0% e 30,0% em peso de FV tornam-se praticamente coincidentes.

A Figura 51, por sua vez, ilustra a relação entre o módulo de flexão e o teor total em volume de reforço nos compósitos binários de PP/FV(30,0), PP/MEVO(10,0) e PP/MEVO_{amino}(10,0) e nos compostos híbridos ternários de PP/FV/MEVO, com e sem tratamento aminosilano na MEVO, e contendo 30,0% em peso de FV.

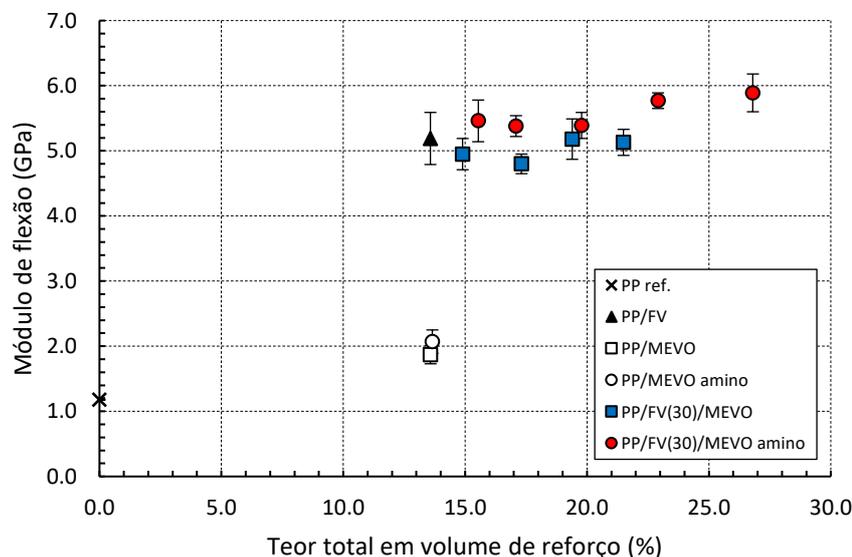


Figura 51 – Módulo de flexão dos compósitos binários e híbridos em função do teor total em volume de reforço.

Pode-se observar que o comportamento é bastante semelhante ao módulo sob carregamento de tração, ou seja, a adição de partículas de FV e MEVO aumentou a rigidez de flexão da matriz PP e, em concentrações volumétricas quase equivalentes de reforços, o módulo de flexão do compósito binário reforçado com FV foi significativamente maior que os compósitos binários reforçados com MEVO e MEVO_{amino}, o que é explicado pela maior razão de aspecto e pela orientação preferencial das fibras de vidro ao longo da direção de preenchimento do molde. Além disso, não se observou diferença significativa comparando os sistemas binários e híbridos com MEVO não tratada e MEVO com tratamento aminosilano, o que é atribuído ao fato de que o módulo de flexão,

bem como o módulo de tração, é uma propriedade medida em deformações muito baixas e, portanto, não depende significativamente do grau de adesão interfacial entre o reforço e a matriz polimérica.

Vale ressaltar que, ao comparar o módulo sob carregamento em flexão e tração nas mesmas concentrações em volume de reforço (resultados descritos na Tabela 13), os módulos em tração foram sempre maiores do que aqueles sob flexão. Isso pode ser explicado levando em consideração que, sob flexão, o perfil de distribuição de tensão através da espessura do corpo-de-prova moldado tem seu máximo na "pele", isto é, nas camadas externas. Por outro lado, na carga de tração, a tensão está distribuída ao longo de toda a área da seção transversal da amostra em teste. No caso de o corpo-de-prova apresentar uma "pele" rica em material polimérico, o módulo de flexão resultante é mais baixo do que o módulo de tração.

4.5.2 Resistência à tração e flexão

A Figura 52 e Figura 53 apresentam, respectivamente, as propriedades de resistência à tração e à flexão dos compósitos binários e híbridos de PP em função do seu teor total em volume de reforço. Pode-se observar que a resistência à tração do PP puro aumenta de 30,4 MPa para 84,3 MPa pela incorporação de 13,6% em volume (30,0% em peso) de FV, enquanto a resistência à flexão aumenta de 33,7 MPa para 125,8 MPa. Ambos os comportamentos correspondem a sistemas com boa adesão interfacial do reforço fibroso (FV) com a matriz polimérica de PP e, conseqüentemente, um mecanismo de reforço eficiente. No caso dos compósitos binários com a MEVO não tratada a resistência à tração cai, em relação à resistência da própria matriz, com o aumento do teor em volume do reforço particulado, indo de 30,4 MPa (PP referência puro) para 21,5 MPa mediante incorporação de 10% em peso (13,6% em volume) de MEVO. Esse comportamento é semelhante ao relatado por trabalhos anteriores [30, 62, 64, 65, 67, 109]. Por outro lado, a propriedade quando se usa a MEVO_{amino} permanece praticamente no mesmo nível que a própria matriz de PP mesmo com teores crescentes do reforço particulado.

Nos compósitos híbridos, por sua vez, naqueles contendo 30% em peso de FV e a microesfera não tratada, ou seja, sistema de PP/FV(30,0)/MEVO, a

resistência à tração e flexão caíram com o aumento do teor incorporado de MEVO, enquanto nos compósitos com a MEVO tratada, ou seja, PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}, as propriedades permaneceram constantes e no mesmo nível apresentado pelo compósito binário referência de PP/FV(30,0). É importante observar que existe uma equivalência de comportamento nos compósitos híbridos comparados ao comportamento apresentado pelos correspondentes compósitos binários de PP/MEVO e PP/MEVO_{amino}. A resistência à tração do compósito binário de PP/FV(30,0) (13,6% em volume de FV) decresce de 84,3 MPa para 68,0 MPa no compósito PP/FV(30,0)/MEVO(7,5). Essa queda corresponde a uma redução de 19,3% na propriedade mediante incorporação adicional de reforço de aproximadamente 8,0% em volume de MEVO. No compósito binário de PP/MEVO, a incorporação de um teor adicional em volume equivalente (8,0% em volume), ou seja, indo do compósito binário de PP/MEVO(4,0) para PP/MEVO(10,0), resulta numa queda da resistência à tração de 19,8% (de 26,8 MPa para 21,5 MPa). Por outro lado, quando a MEVO possui tratamento aminosilano, as propriedades são mantidas, tanto nos compósitos híbridos como nos binários. Assim, é possível afirmar que a propriedade de resistência do compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO segue a tendência da “pseudo-matriz” binária de PP/MEVO.

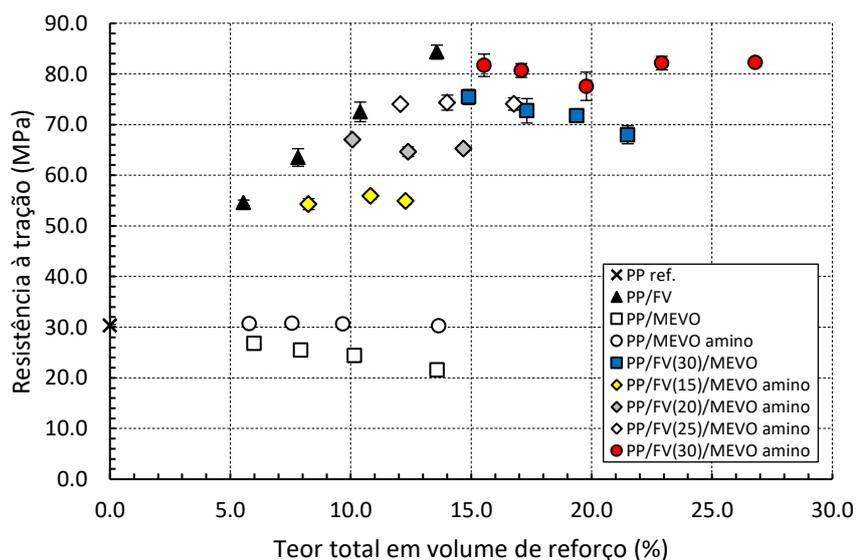


Figura 52 – Resistência à tração dos compósitos binários e híbridos em função do teor total em volume de reforço.

A fim de elucidar os comportamentos de resistência à tração e flexão dos compósitos ternários de PP/FV/MEVO, é necessário considerar a adesão interfacial e as interações entre os componentes híbridos dos compósitos.

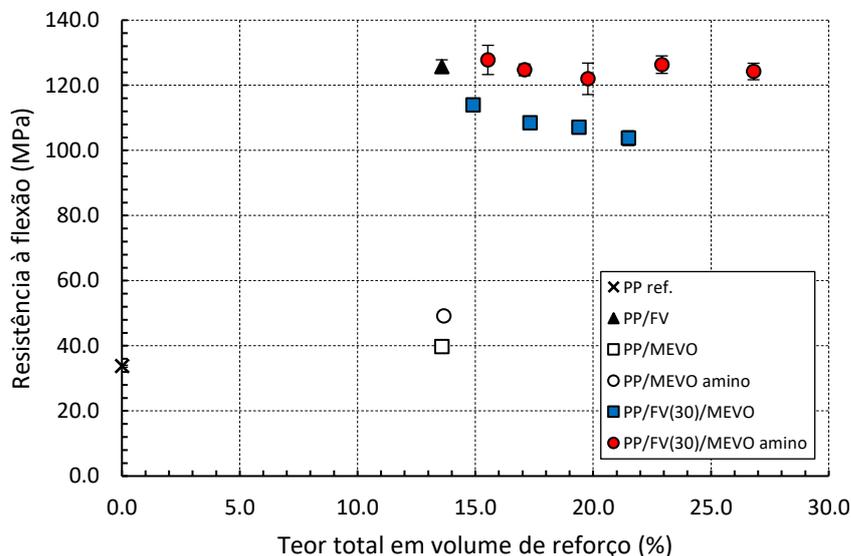


Figura 53 – Resistência à flexão dos compósitos binários e híbridos em função do teor total em volume de reforço.

As propriedades de resistência à tração e flexão em compósitos reforçados são propriedades que dependem fortemente da eficiência de transferência de tensão da matriz termoplástica para o reforço. Quando tal reforço tem elevada razão de aspecto, como no caso da FV, a transferência de tensão é determinada pelo "comprimento médio efetivo da fibra" no compósito. Em outras palavras, para um determinado teor constante de FV no compósito, o comprimento médio da FV (L_f) deve ser maior do que um comprimento mínimo crítico (L_{crit}) necessário para uma eficiente transferência de tensão através da interface, conforme indicado pela Equação 2.9 de Kelly-Tyson [12, 13]. Além disso, um eficiente efeito de reforço da fibra em um compósito polimérico depende da (i) resistência ao cisalhamento interfacial fibra-matriz, que está associada ao grau de adesão interfacial desses componentes, ou (ii) a resistência ao cisalhamento da matriz termoplástica [12, 13, 30-41, 44, 46, 48, 50]. Por outro lado, quando o reforço no compósito consiste de uma partícula de baixa razão de aspecto como a MEVO, e esse compósito é submetido a uma tensão externa, a interface entre a matriz e o reforço particulado é capaz de

transferir apenas uma pequena parte da tensão devido à sua baixa razão de aspecto [13, 19, 41]. Além disso, em compósitos contendo cargas particuladas de mesmo diâmetro médio e, conseqüentemente, área de superficial equivalente, o baixo nível de transferência de tensão é intensificado negativamente por um baixo grau de adesão interfacial polímero-MEVO, o que resulta em pronunciado desacoplamento da MEVO sob tensões crescentes [30, 62, 64, 65, 67, 109]. Portanto, considerando que o comprimento médio da FV (L_w) não varia significativamente ao longo de todas as formulações de compósitos híbridos de PP do estudo, como indicado anteriormente na seção 4.3 e na Tabela 12, a diminuição significativa da resistência à tração e flexão nos compósitos híbridos de PP/FV/MEVO contendo 30% em peso de FV e a MEVO não tratada, pode ser resultante de um aumento do comprimento mínimo crítico da FV (L_{crit}) nesses sistemas conforme o teor da MEVO não tratada é aumentado, ou seja, com o aumento do volume total de reforços e, conseqüentemente, com a redução da distância interpartículas FV-MEVO. Quando a distância interpartículas torna-se cada vez mais reduzida, mais a presença da carga particulada de baixa adesão com a matriz polimérica e que, sob carregamento mecânico, tende a apresentar desacoplamento em níveis mais baixos de tensão e, como consequência, propende a prejudicar a adesão interfacial entre a matriz e o reforço fibroso, de forma que as extremidades das fibras, que são os pontos de maior concentração de tensões nesses compósitos, passam também a desacoplar da matriz polimérica em níveis inferiores de tensão. Esse processo de perda de eficiência de reforço pela fibra é equivalente a um aumento do seu comprimento crítico. Assim, na medida em que L_{crit} aumenta, um determinado comprimento de FV que passa a ser inferior a esse comprimento crítico perde a capacidade de reforçar eficientemente a matriz termoplástica de PP, reduzindo a propriedade de resistência do compósito. Por outro lado, quando a MEVO tratada com aminosilano está presente no compósito híbrido contendo 30% em peso de FV, as propriedades de resistência à tração e flexão observadas persistem em valores praticamente constantes na medida em que o teor total em volume de reforço é aumentado, ou seja, o teor de MEVO_{amino} é aumentado para um teor fixo de FV. Esse comportamento pode ser atribuído ao fato de que, devido à melhor adesão interfacial polímero-MEVO_{amino}, conforme verificado anteriormente pelas micrografias de MEV (Figura 46 a Figura

49), o aumento do teor de MEVO tratada com aminosilano, mesmo que não tenha efeito de reforço mecânico sobre a matriz termoplástica de PP, também não interfere no comprimento crítico da fibra dos compósitos ternários. Assim, L_{crit} permanece em um nível praticamente constante, no qual um determinado comprimento médio da FV é capaz de promover um mecanismo de reforço eficiente e, portanto, a propriedade do compósito ternário de PP/FV(30,0)/MEVO_{amino} permanece inalterada com o aumento do teor em volume de MEVO_{amino} em relação ao correspondente sistema binário PP/FV(30,0).

4.5.3 Deformação sob tração e flexão

A Figura 54 apresenta os valores de deformação na ruptura sob tração para os compósitos binários e híbridos do estudo, em conjunto com o PP referência.

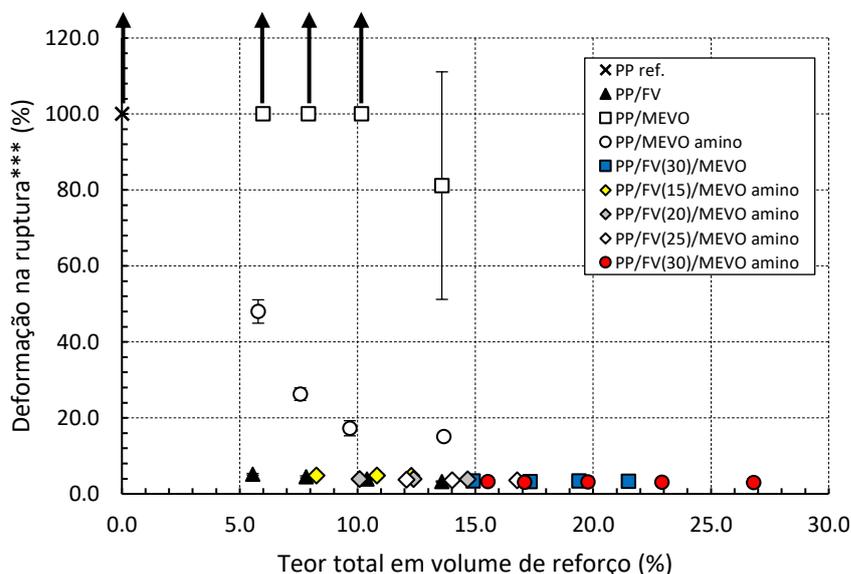


Figura 54 – Deformação na ruptura sob tração dos compósitos binários e híbridos em função do teor total em volume de reforço.

***Observação: corpos-de-prova do PP referência, assim como dos compósitos binários PP/MEVO(4,0), PP/MEVO(5,6) e PP/MEVO(7,2), não romperam à velocidade de ensaio de 5 mm/min e estão indicados no gráfico como “100% de deformação na ruptura”. No entanto, deve-se considerar, para

esses sistemas, a inexistência de ruptura até atingir o limite de alongamento do equipamento de ensaio, correspondente a deformações maiores do que 300%.

Observa-se significativa diferença de comportamento entre os compósitos binários de PP/MEVO e PP/MEVO_{amino}. Os sistemas contendo a MEVO não tratada apresentaram elevada deformação na ruptura, sendo maiores do que 300% para os sistemas contendo teores nominais em peso de 4,0%, 5,6% e 7,2% (equivalentes a 6,0%, 7,9% e 10,2% em volume real, respectivamente), e 81,2% de deformação na ruptura para o sistema PP/MEVO(10,0) – equivalente a 13,6% em volume de reforço. Os sistemas contendo a MEVO tratada com aminosilano atingiram valores consideravelmente menores de deformação na ruptura, mesmo para o sistema com o menor teor de reforço, ou seja, PP/MEVO_{amino}(4,0), cujo resultado foi 48,0% de deformação. Esses resultados são condizentes com a literatura de compósitos termoplásticos reforçados [110], para a qual, em sistemas de baixo grau de adesão interfacial polímero-reforço a deformação é maior do que em sistemas com elevada adesão interfacial, tendo em vista que, no primeiro caso, o desacoplamento do reforço permite a ocorrência de deformação plástica ou, em outras palavras, escoamento da matriz até níveis de deformação elevados. Nos sistemas com alto grau de adesão interfacial, esse escoamento da matriz é restringido pelo reforço e, portanto, o nível de deformação na ruptura é menor.

Considerando ainda o sistema binário de PP/MEVO, ou seja, com microesfera de vidro não tratada, deve-se notar um ponto interessante. Conforme mencionado anteriormente, esses sistemas apresentaram elevada deformação, sendo maiores do que 300% para os sistemas contendo teores reais em volume de 6,0%, 7,9% e 10,2%. Acima desse teor, a deformação na ruptura cai significativamente, para 81,2% no sistema PP/MEVO(10,0), contendo 13,6% em volume de reforço. Assim, em um determinado teor volumétrico da MEVO sem tratamento entre 10,2% e 13,6%, a distância interpartículas do reforço ou, em outras palavras, a espessura da camada de polímero entre os reforços [79, 80] é reduzida a tal ponto que a deformação plástica da matriz passa a ser fortemente restringida, resultando em deformações significativamente menores.

No caso dos compósitos binários de PP/FV e híbridos de PP/FV/MEVO e PP/FV/MEVO_{amino}, os resultados são apresentados na Figura 55, que consiste basicamente de uma ampliação da Figura 54, para baixos níveis de deformação. Essa ampliação permite observar que a FV é o componente limitante à deformação dos compósitos, tendo em vista que, quando comparados compósitos binários de teores equivalentes de reforço em volume, os sistemas de PP/FV não alcançam deformações na ruptura maiores do que 5,2% (sistema de PP/FV(15,0), contendo 5,6% em volume de reforço), enquanto os compósitos de PP/MEVO e PP/MEVO_{amino} atingem deformação muito superiores. Adicionalmente, quando se incorpora teores crescentes da MEVO e MEVO_{amino} aos sistemas de PP/FV para formar os compósitos híbridos, os valores de deformação na ruptura apresentam-se em níveis equivalentes ao do sistema binário original PP/FV, sendo apenas ligeiramente superiores no caso dos sistemas híbridos de PP/FV/MEVO, ou seja, com a microesfera de vidro não tratada.

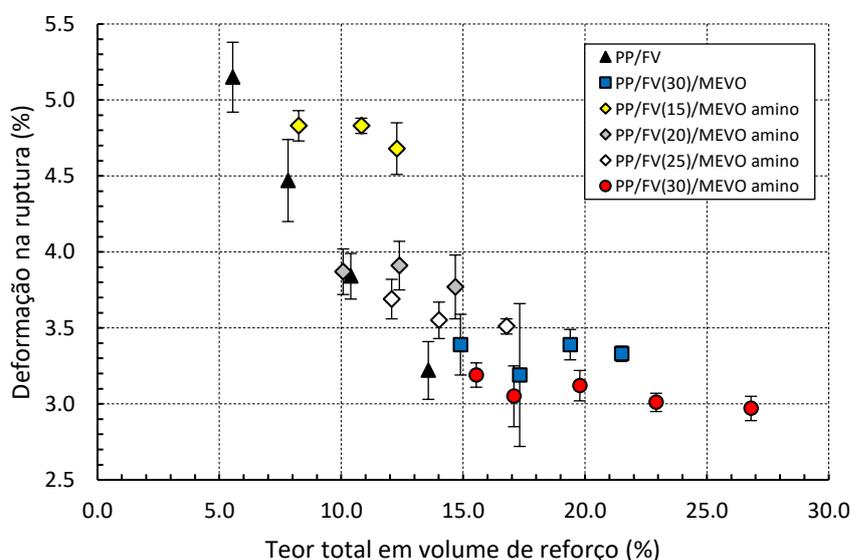


Figura 55 - Deformação na ruptura sob tração dos compósitos binários e híbridos em função do teor total em volume de reforço. Ampliação da Figura 54 entre 2,5% e 5,5% de deformação.

A Figura 56 apresenta os resultados de deformação máxima em flexão para os sistemas binários e híbridos do estudo. Observa-se que, assim como ocorre sob solicitação de tração, a FV é o componente limitante à deformação

dos compósitos sob carregamento de flexão, tendo em vista que, na comparação entre compósitos binários de teores equivalentes de reforço em volume, ou seja, PP/FV(30,0), PP/MEVO(10,0) e PP/MEVO_{amino}(10,0), o primeiro não alcança a deformação máxima do ensaio, que foi de 5,0%, atingindo 3,7%, enquanto os compósitos contendo os dois tipos de microesferas de vidro, a atingem. Adicionalmente, quando se incorpora teores crescentes da MEVO e MEVO_{amino} ao sistema de PP/FV(30,0) para formar os compósitos híbridos, os valores de deformação máxima permanecem em níveis equivalentes ao do sistema binário original PP/FV(30,0), sendo apenas levemente superior no caso dos sistemas híbridos de PP/FV/MEVO, ou seja, com a microesfera de vidro não tratada.

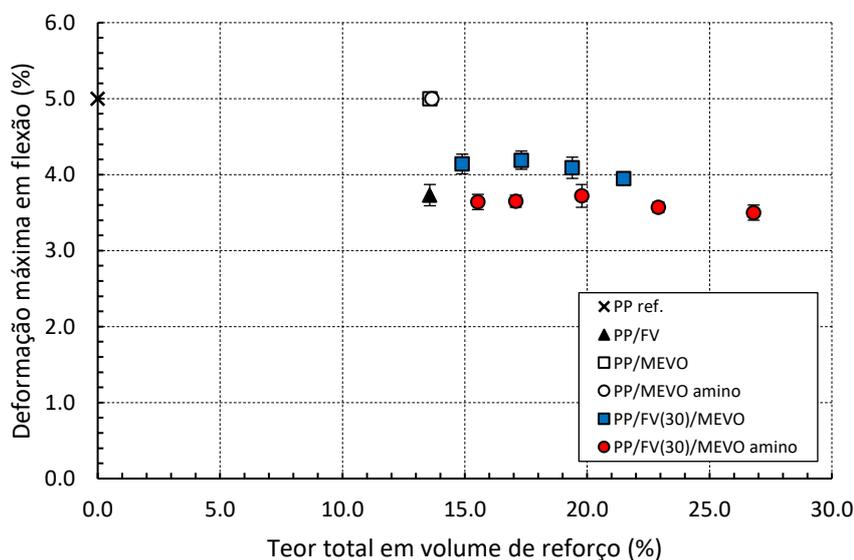


Figura 56 – Deformação máxima em flexão dos compósitos binários e híbridos em função do teor total em volume de reforço.

4.5.4 Resistência ao impacto Izod com entalhe

A Figura 57 ilustra a resistência ao impacto Izod com entalhe dos compósitos binários e híbridos. No caso dos compósitos binários, observa-se aumento da resistência ao impacto do PP puro de 25,9 J/m até 97,7 J/m com a incorporação de 13,6% em volume de fibra de vidro (30,0% em peso). Este comportamento positivo está associado à dissipação de energia durante o desacoplamento e arrancamento das fibras. Por outro lado, ao considerar os compósitos binários de PP/MEVO e PP/MEVO_{amino}, a incorporação do reforço

particulado resulta na deterioração da resistência ao impacto do PP puro, sendo mais pronunciada no caso do compósito contendo a MEVO não tratada (PP/MEVO), atingindo 16,4 J/m (redução de aproximadamente 37%) para o teor em volume de MEVO de 13,6% (equivalente a 10,0% em peso). Este comportamento é consistente considerando a baixa razão de aspecto do reforço e sua fraca adesão interfacial com a matriz de PP, como demonstrado por outros autores em estudos anteriores, como Yalcin et al [62], Patankar et al [78], Liang et al [67] e Xie et al [68].

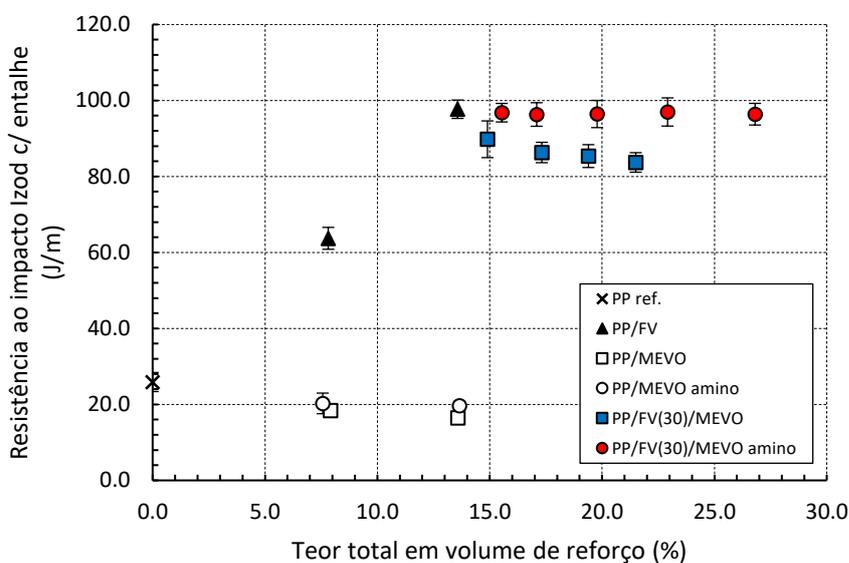


Figura 57 – Resistência ao impacto Izod com entalhe dos compósitos binários e híbridos em função do teor total em volume de reforço.

Adicionalmente, observa-se um desempenho equivalente ao comparar os dois sistemas híbridos ternários de PP/FV/MEVO e PP/FV/MEVO_{amino}. Enquanto nos compósitos contendo a MEVO tratada com aminosilano, a resistência ao impacto com entalhe permanece constante com o aumento da fração em volume de MEVO_{amino}, a propriedade diminui para os sistemas de PP/FV/MEVO. No entanto, vale a pena notar que a diferença de resistência ao impacto nos sistemas ternários é mais pronunciada do que nos compósitos binários. Em outras palavras, a incorporação de MEVO não tratada reduz a resistência ao impacto de tal forma que a diferença entre os sistemas contendo MEVO tratada e não tratada é significativamente maior nos sistemas híbridos do que nos sistemas binários. Por exemplo, a variação da resistência ao impacto com

entalhe entre os sistemas PP/MEVO_{amino}(10,0) e PP/MEVO(10,0) é de 3,3 J/m (19,7 J/m a 16,4 J/m, respectivamente), No entanto, quando levamos em consideração os compósitos ternários contendo MEVO tratada e não tratada, a diferença de propriedade vai de 7,0 J/m (96,8 J/m menos 86,8 J/m) para 12,7 J/m (96,4 J/m menos 83,7 J/m) quando o volume total de reforço é aumentado para os níveis máximos do estudo. Esse comportamento pode ser atribuído a uma "intensificação" do efeito da adesão interfacial com a diminuição da distância interpartículas, como consequência do aumento do volume total de reforços (fibra de vidro + microesferas de vidro ocas).

4.6 Comportamento em ensaios de fadiga

Conforme já mencionado na Seção 3.9, os ensaios de fadiga foram realizados sob flexão em 3 pontos, com deslocamento controlado na forma de onda senoidal, frequência de 5 Hz e à temperatura ambiente (23°C). Foram ensaiados três corpos-de-prova por formulação até atingir 10⁶ ciclos cada. Aplicou-se um deslocamento inicial, controlado pelo atuador do equipamento, de 1,72 mm, equivalente a 85% da deformação de escoamento ("offset 0,2%") da formulação PP/FV(30,0)/MEVO(3,5). Esse deslocamento foi então variado em ± 5%, sendo, portanto, o deslocamento controlado para equivalentes de deformação da formulação PP/FV(30,0)/MEVO(3,5) de 80 a 90%, ou seja, 1,61 a 1,82 mm, respectivamente. Na Tabela 14 está apresentado, em maiores detalhes, o procedimento para a definição do valor de deslocamento utilizado.

Tabela 14 – Procedimento para definição do deslocamento dos ensaios de fadiga.

Deformação no escoamento ("offset 0,2%") da formulação PP/FV(30,0)/MEVO(3,5) obtida no ensaio de flexão estática:	1,49%
Deslocamento equivalente, calculado conforme a equação: $\varepsilon_f = 6 \cdot D \cdot d / L^2$ Onde, ε_f = deformação na superfície externa (mm/mm); D = deflexão máxima no centro da espessura do corpo-de-prova (mm); L = distância entre apoios (mm); d = espessura do corpo-de-prova (mm);	2,02 mm
85% do deslocamento:	1,72 mm
80% a 90% do deslocamento:	1,61 a 1,82 mm

A escolha por uma metodologia de ensaio de fadiga sob deslocamento controlado e em níveis relativamente baixos de deformação teve por objetivo possibilitar a condução dos ensaios até o limite proposto de 10^6 ciclos de fadiga sem falha dos corpos-de-prova, de modo que esses corpos-de-prova “envelhecidos por fadiga” pudessem ser posteriormente avaliados por DMTA.

Levando em consideração os aspectos anteriormente descritos, vale ressaltar, em primeiro lugar, que todas as amostras atingiram o valor definido de 10^6 de ciclos de fadiga sem falha. Os comportamentos de decaimento da amplitude de tensões em função do crescente número de ciclos em fadiga estão apresentados nas Figura 58, Figura 59, Figura 60 e Figura 61, para cada um dos quatro sistemas avaliados sob fadiga no estudo. As curvas σ_a -N individuais para cada corpo-de-prova ensaiado estão apresentadas no **“APÊNDICE A - Curvas σ_a -N individuais para cada um dos três corpos-de-prova submetidos ao ensaio de fadiga.”**. Vale observar que as curvas estão plotadas em um intervalo de ciclos de fadiga de 10^3 a 10^6 , de forma a evitar desvios associados aos ajustes dos corpos-de-prova nos ciclos iniciais de fadiga e assegurar leituras estáveis de tensão. Para cada compósito estão apresentadas as equações de ajuste pelo método dos mínimos quadrados entre os 3 corpos-de-prova ensaiados, considerando-se uma aproximação logarítmica. A partir dessas equações de ajuste foi possível obter a taxa de decaimento da amplitude de tensões em função do número de ciclos de fadiga (inclinação das curvas). A comparação, à partir da média dos valores de amplitude de tensões em cada respectivo número de ciclos de fadiga, entre os compósitos PP/FV(30,0), PP/FV(30,0)/MEVO(3,5), PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(3,5) e PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(3,5), está apresentada na Figura 62. Os resultados estão também apresentados na Tabela 15.

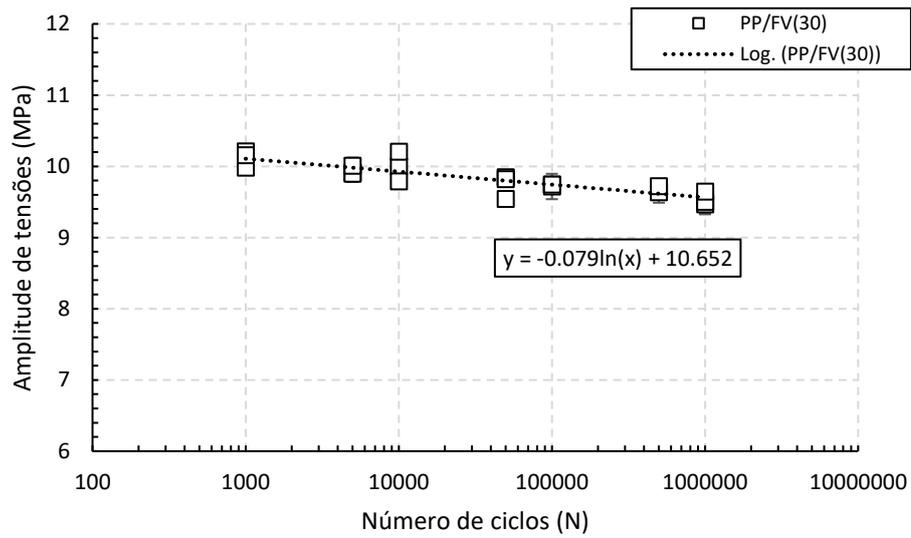


Figura 58 - Curva σ_a -N para três corpos-de-prova do compósito binário de PP/FV(30,0), em conjunto com a linha e equação de ajuste.

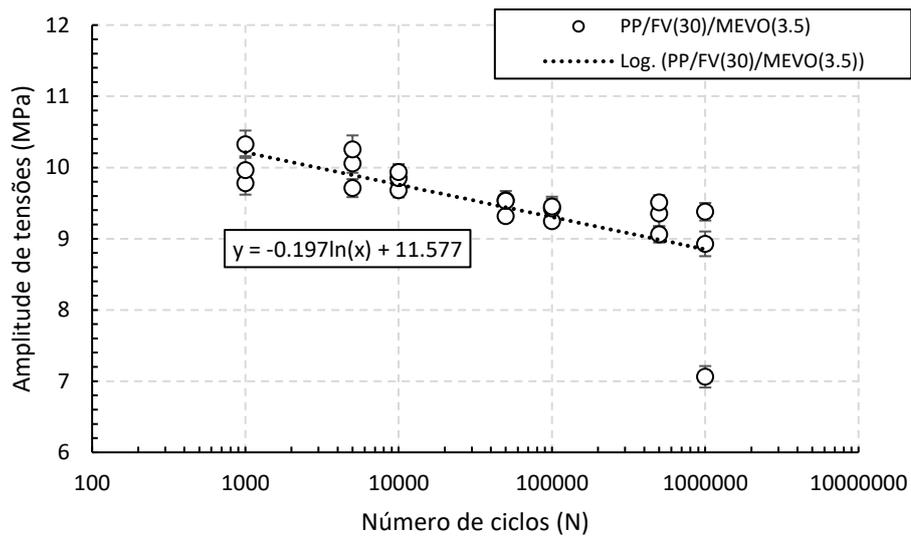


Figura 59 - Curva σ_a -N para três corpos-de-prova do compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO(3,5) em conjunto com a linha e equação de ajuste.

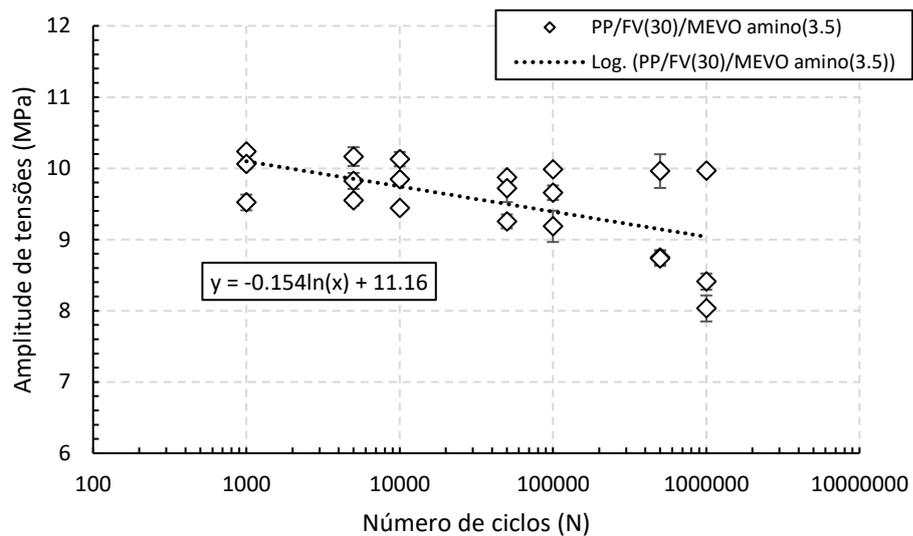


Figura 60 - Curva σ_a -N para três corpos-de-prova do compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(3,5) em conjunto com a linha e equação de ajuste.

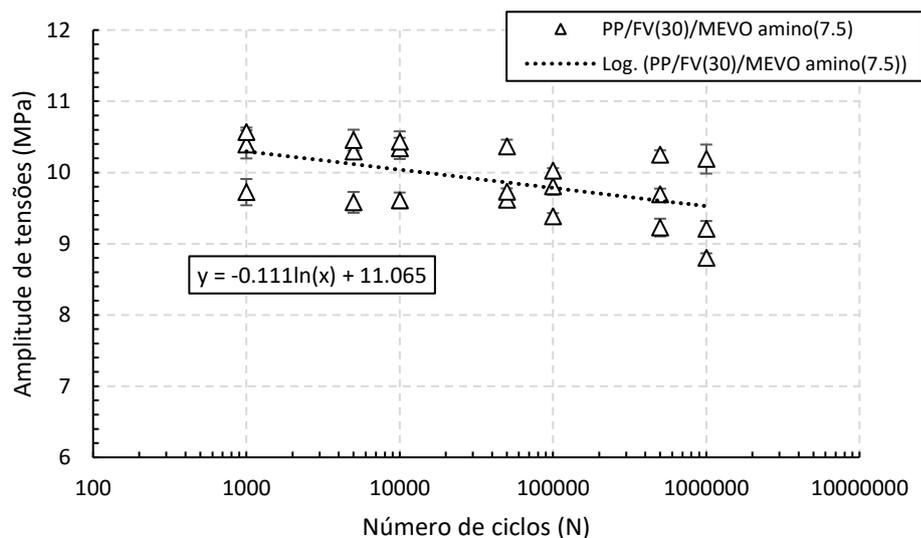


Figura 61 - Curva σ_a -N para três corpos-de-prova do compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(7,5) em conjunto com a linha e equação de ajuste.

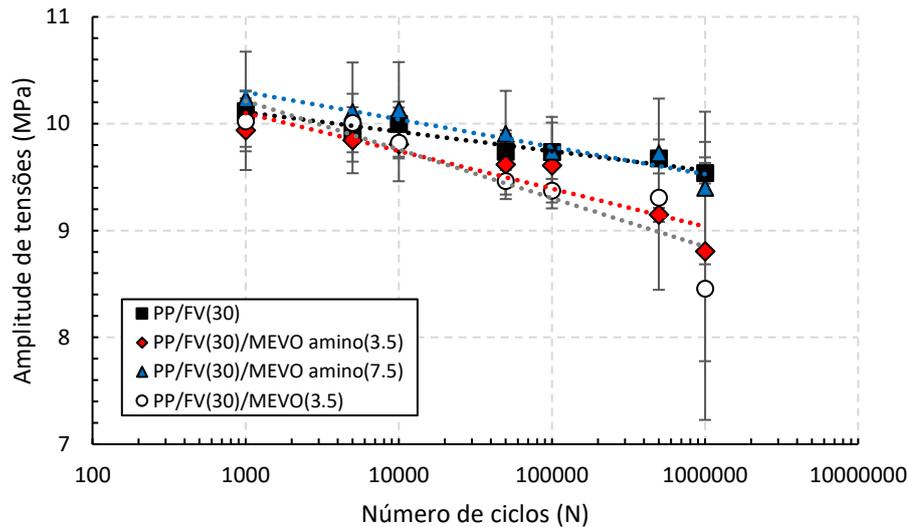


Figura 62 - Curvas σ_a -N obtidas das médias dos valores de amplitude de tensões em cada respectivo número de ciclos (ensaios em 3 corpo-de-prova) para cada formulação.

Tabela 15 – Resultados dos ensaios de fadiga.

	Número de ciclos (N)	Tensão máxima* (MPa)	Amplitude de tensões* - σ_a (MPa)	Razão de tensões**	Taxa de decaimento de σ_a ***
PP/FV(30,0)	1000	58,3 ± 0,6	10,12 ± 0,12	0,83	-0,079.ln(x)
	5000	54,6 ± 0,5	9,94 ± 0,06		
	10000	53,1 ± 0,5	10,00 ± 0,21		
	50000	49,4 ± 0,5	9,74 ± 0,17		
	100000	47,8 ± 0,4	9,73 ± 0,01		
	500000	44,4 ± 0,9	9,67 ± 0,04		
	1000000	42,8 ± 1,3	9,54 ± 0,10		
PP/FV(30,0)/MEVO(3,5)	1000	56,7 ± 1,9	10,02 ± 0,28	0,83	-0,197.ln(x)
	5000	53,6 ± 1,9	10,01 ± 0,27		
	10000	52,8 ± 1,6	9,82 ± 0,13		
	50000	51,1 ± 2,1	9,46 ± 0,13		
	100000	48,8 ± 1,8	9,37 ± 0,11		
	500000	44,6 ± 1,9	9,31 ± 0,23		
	1000000	42,4 ± 1,2	8,46 ± 1,23		
PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (3,5)	1000	56,8 ± 3,1	9,94 ± 0,37	0,83	-0,154.ln(x)
	5000	53,2 ± 2,8	9,85 ± 0,31		
	10000	51,8 ± 2,6	9,81 ± 0,35		
	50000	47,8 ± 2,5	9,62 ± 0,32		
	100000	46,2 ± 2,3	9,61 ± 0,40		
	500000	43,2 ± 1,8	9,15 ± 0,70		
	1000000	42,1 ± 2,2	8,80 ± 1,03		
PP/FV(30,0)/MEVO _{amino} (7,5)	1000	59,7 ± 3,4	10,23 ± 0,45	0,83	-0,111.ln(x)
	5000	56,0 ± 3,3	10,11 ± 0,46		
	10000	54,5 ± 3,5	10,13 ± 0,45		
	50000	51,7 ± 4,1	9,90 ± 0,40		
	100000	49,8 ± 4,3	9,74 ± 0,33		
	500000	46,3 ± 3,7	9,72 ± 0,51		
	1000000	44,7 ± 3,6	9,40 ± 0,71		

*Os valores de “tensão máxima” e “amplitude de tensões” correspondem às médias calculadas, em cada respectivo número de ciclos, entre os três corpos-de-prova ensaiados em fadiga.

**O cálculo da razão de tensões considerou as tensões máxima e mínima correspondentes a 1000 ciclos de fadiga.

***Inclinações das curvas de ajustes obtidas das curvas σ_a -N.

Os resultados apresentados nas Figura 58, Figura 59, Figura 60, Figura 61 e Figura 62, e também na Tabela 15, evidenciam o comportamento sob fadiga dos compósitos de PP/FV/MEVO em termos da taxa de decaimento da amplitude de tensões (σ_a) em função do crescente número de ciclos de fadiga de 10^3 até 10^6 ciclos. A taxa de decaimento da amplitude de tensões, como mencionado, foi obtida das inclinações das curvas de ajustes logarítmicas das curvas σ_a -N para cada formulação. À partir desses resultados é possível observar uma significativa diferença de comportamento entre o compósito binário de PP/FV(30,0) e os sistemas híbridos. Os resultados indicam que os sistemas híbridos de PP/FV(30,0)/MEVO apresentaram taxa de decaimento da amplitude de tensões maior quando comparados ao compósito binário com um correspondente teor em volume de fibra de vidro, ou seja, PP/FV(30,0). Em outras palavras, enquanto os compósitos híbridos de PP/FV(30,0)/MEVO(3,5), PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(3,5) e PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(7,5) apresentaram taxas de decaimento da amplitude de tensões de $-0,197.\ln(x)$, $-0,154.\ln(x)$ e $-0,111.\ln(x)$, respectivamente, o compósito binário de PP/FV(30,0) teve redução em uma taxa de $-0,079.\ln(x)$ ao final do ensaio de fadiga (amplitude de tensão em 10^6 ciclos) em relação àquela em 10^3 ciclos. Esses resultados indicam um comportamento ligeiramente distinto dos materiais sob carregamento mecânico estático (e de curta duração) comparado ao carregamento dinâmico (fadiga) de longo prazo. Enquanto sob carregamento estático, a incorporação da MEVO resulta em prejuízo às propriedades de resistência somente no caso em que as partículas não possuem o tratamento superficial aminosilano e, no caso contrário, ou seja, quando a MEVO possui o tratamento silano, as propriedades são mantidas equivalentes ao do compósito binário de PP/FV(30), sob carregamento dinâmico (fadiga), o decaimento da propriedade é significativamente maior nos compósitos híbridos do que no compósito binário, independentemente da microesfera ter ou não o tratamento silano. Assim, é possível afirmar que, sob carregamento de fadiga, as microesferas, mesmo tratadas e com boa adesão interfacial com a matriz de PP modificada com PP-g-MAH contribuem, em conjunto com as extremidades das fibras, para o decaimento da propriedade através de seu desacoplamento. Como esperado, esse desacoplamento é tanto maior quanto menor for o grau de adesão interfacial polímero-MEVO e, portanto, maior o desacoplamento das

microesferas e também das fibras, quando a MEVO não possui tratamento aminosilano, conforme previamente discutido nas seções anteriores.

A escolha das formulações híbridas ensaiadas sob fadiga levaram em consideração os aspectos descritos abaixo, com um objetivo mais amplo de avaliar o efeito de distintos níveis de interações interfaciais nos comportamentos sob fadiga dos compósitos de PP:

1. Avaliar a influência do grau de adesão interfacial polímero-MEVO para um mesmo teor total em volume de reforço híbrido, ao comparar os resultados nos compósitos ternários de PP/FV(30,0)/MEVO(3,5) e PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(3,5).
2. Investigar o efeito do aumento do teor total de reforço híbrido para um mesmo grau de adesão interfacial polímero-MEVO, ao contrapor os comportamentos dos compósitos de PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(3,5) e PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(7,5).

Os resultados obtidos nos permitem observar que, para os compósitos híbridos contendo teores equivalentes em volume de reforços (FV e MEVO), o grau de adesão interfacial polímero-MEVO aprimorado pelo uso da microesfera tratada com aminosilano – compósito de PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(3,5) – resulta em menor taxa de decaimento da amplitude de tensões do que o observado para o compósito de PP/FV(30,0)/MEVO(3,5), cujo grau de adesão interfacial da MEVO com a matriz é inferior.

Outro aspecto que tinha por objetivo ser avaliado era o efeito da incorporação de teores crescentes da MEVO tratada (MEVO_{amino}) ao compósito binário referência de PP/FV(30,0), ou seja, como o aumento do teor total em volume de reforço de 13,6% (compósito binário com 30% em peso de FV) para uma faixa em torno de 17,1% (compósito híbrido com 3,5% em peso de MEVO_{amino}) até 22,9% em volume no compósito de PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(7,5), influenciaria seu comportamento sob fadiga. Conforme já discutido, a incorporação da MEVO resulta no aumento da taxa de decaimento da amplitude de tensões em fadiga dos compósitos, indo de $-0,079.\ln(x)$ no compósito de PP/FV(30,0) para $-0,154.\ln(x)$ e $-0,111.\ln(x)$ nos compósitos híbridos contendo 3,5% e 7,5% de MEVO_{amino}, respectivamente. Quando se leva em consideração

esses dois compósitos híbridos, observa-se que a presença de um maior teor em volume do reforço particulado resultou em menor perda de propriedade ou, em outras palavras, menor relaxação das tensões máxima e mínima, ao longo dos ciclos do ensaio de fadiga.

4.7 Análise térmica-dinâmico mecânica (DMTA)

A análise térmica-dinâmico mecânica (DMTA) consiste em uma análise que correlaciona as propriedades macroscópicas dos materiais com suas características microscópicas, tais como relaxações moleculares associadas a mudanças de conformação e deformações geradas pelos rearranjos moleculares [44, 49, 104, 111]. Nesse estudo, a técnica foi utilizada com o objetivo principal de se avaliar as características da interface fibra-matriz [35, 44, 49, 58, 59, 105, 111, 112].

4.7.1 Análises em corpos-de-prova como moldados (“antes” da fadiga)

4.7.1.1 Materiais de referência

A Figura 63 apresenta as curvas médias (resultantes das análises em 3 corpos-de-prova de cada formulação) de módulo de armazenamento em função da temperatura, numa faixa de -30°C a 100°C , com amplitude de deformação e frequência constantes, para a matriz polimérica de PP ref. e PP ref. modificado com PP-g-MAH (3,5% em peso do compatibilizante).

OBS: as curvas individuais, para cada corpo-de-prova estão apresentados no “APÊNDICE B – Curvas das análises de DMTA: corpos-de-prova como moldados”.

Observa-se claramente a equivalência entre as curvas de módulo de armazenamento (E') e $\tan \delta$ para esses sistemas de referência, tendo em vista que as curvas estão praticamente sobrepostas. Sendo esses materiais “referências” (matrix de PP sem o compatibilizante e com o máximo teor de PP-g-MAH presente nos compósitos do estudo - ver Tabela 9) equivalentes, é possível considerar que as avaliações acerca da adesão interfacial ao longo do trabalho são certamente decorrentes dos distintos graus de compatibilidade

entre a matriz de PP modificada com MAH e os reforços individuais e combinados de FV/MEVO (especialmente com a MEVO não tratada e tratada com aminosilano), e não são advindas da modificação da matriz em si.

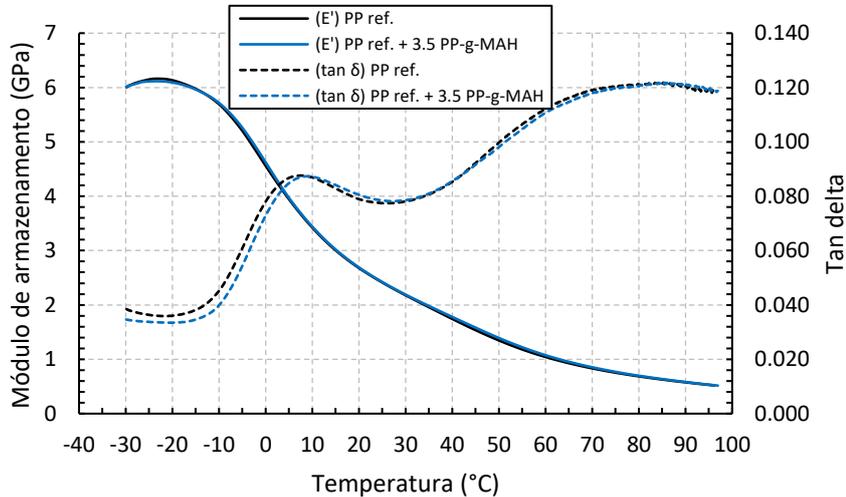


Figura 63 – Curvas de módulo de armazenamento (E') e $\tan \delta$ em função da temperatura para a matriz polimérica de PP ref. e PP ref. modificado com PP-g-MAH (3,5% em peso do compatibilizante).

4.7.1.2 Módulo de armazenamento (E')

A Figura 64, apresenta as curvas de módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para o PP ref. e para os compósitos PP/FV(30,0), PP/FV(30,0)/MEVO(3,5), PP/FV(30,0)/MEVO(7,5), PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(3,5) e PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(7,5). Para todos os materiais, observa-se uma queda no módulo de armazenamento com aumento da temperatura, sendo essa queda mais acentuada em torno de 10°C, próximo à temperatura de transição vítrea (T_g) da fase amorfa da matriz polimérica de PP homopolímero [50].

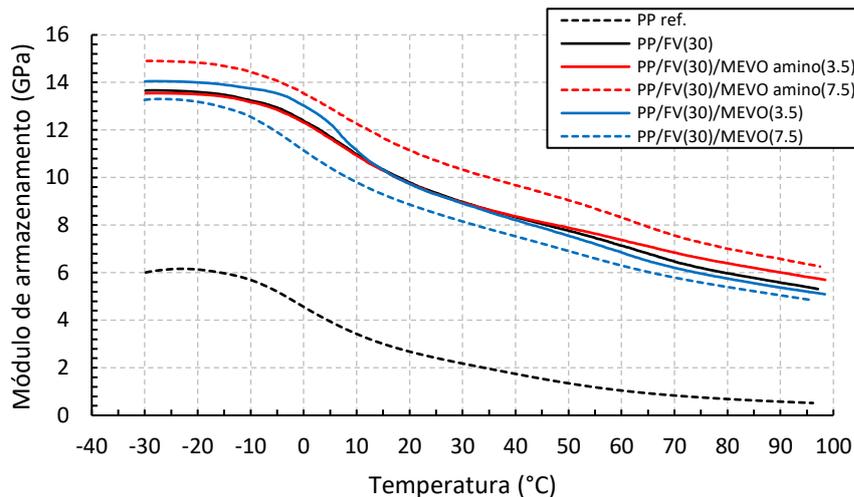


Figura 64 – Curvas de módulo de armazenamento (E') em função da temperatura.

Tabela 16 – Resultados das análises de DMTA.

Descrição	E' (GPa)				E'' (MPa)	T_g^*	Tan Delta				
	23°C	40°C	60°C	80°C	23°C	(°C)	@ T_g	23°C	40°C	60°C	80°C
CPs como moldados											
PP ref.	2,5	1,7	1,0	0,7	193,3	7,2	0,0877	0,0777	0,0858	0,1124	0,1212
PP ref. + 3,5% PP-g-MAH	2,4	1,7	1,0	0,7	192,2	7,3	0,0876	0,0785	0,0870	0,1120	0,1210
PP/FV(30)	9,5	8,3	7,1	6,0	442,7	10,9	0,0528	0,0465	0,0421	0,0507	0,0609
PP/FV(30)/MEVO _{amino} (3,5)	9,4	8,4	7,4	6,4	445,4	9,9	0,0535	0,0474	0,0425	0,0488	0,0580
PP/FV(30)/MEVO _{amino} (7,5)	10,9	9,7	8,3	7,0	474,8	9,9	0,0487	0,0438	0,0395	0,0469	0,0570
PP/FV(30)/MEVO(3,5)	9,4	8,2	6,8	5,7	379,0	8,5	0,0471	0,0404	0,0393	0,0511	0,0599
PP/FV(30)/MEVO(7,5)	8,6	7,5	6,3	5,4	374,8	4,1	0,0508	0,0436	0,0445	0,0573	0,0655
CPs pós-fadiga											
PP/FV(30)	8,5	7,3	6,1	5,3	330,1	3,9	0,0467	0,0390	0,0411	0,0527	0,0595
PP/FV(30)/MEVO _{amino} (3,5)	8,5	7,4	6,1	5,2	307,4	3,4	0,0442	0,0360	0,0379	0,0501	0,0565
PP/FV(30)/MEVO _{amino} (7,5)	8,9	7,8	6,4	5,5	329,8	3,8	0,0435	0,0369	0,0392	0,0520	0,0582
PP/FV(30)/MEVO(3,5)	9,0	7,8	6,3	5,3	376,6	4,9	0,0483	0,0419	0,0460	0,0586	0,0668

* T_g obtida da curva de $\tan \delta$.

O segundo ponto importante a ser ressaltado consiste no marcante efeito da adição dos reforços no módulo de armazenamento dos materiais. À temperatura ambiente, o módulo dos compósitos se apresenta no mínimo 3,5x superior ao módulo do PP referência, evidenciando o efeito de reforçamento mecânico, principalmente das fibras de vidro, nos compósitos (ver Tabela 16). Essa diferença entre os módulos fica mais pronunciada em temperaturas elevadas. Por exemplo, a relação chega a ser de até 10x para o compósito de PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(7,5) em relação a matriz PP ref. na temperatura de 80°C. Além disso, a partir de outro ponto de vista, observa-se que a retenção da propriedade de módulo em 80°C quando comparada à propriedade à temperatura ambiente (23°C), é significativamente maior nos compósitos, sendo:

28% para a matriz polimérica PP ref. e valores em torno de 64% para os compósitos binário de PP/FV(30,0) e híbridos de PP/FV(30,0)/MEVO.

Nota-se também, a partir da Figura 64, uma separação das curvas de módulo de armazenamento (E') dos compósitos em temperaturas acima de 60°C. Assim, a Figura 65 destaca as curvas da Figura 64 na faixa de temperaturas entre 60°C e 100°C.

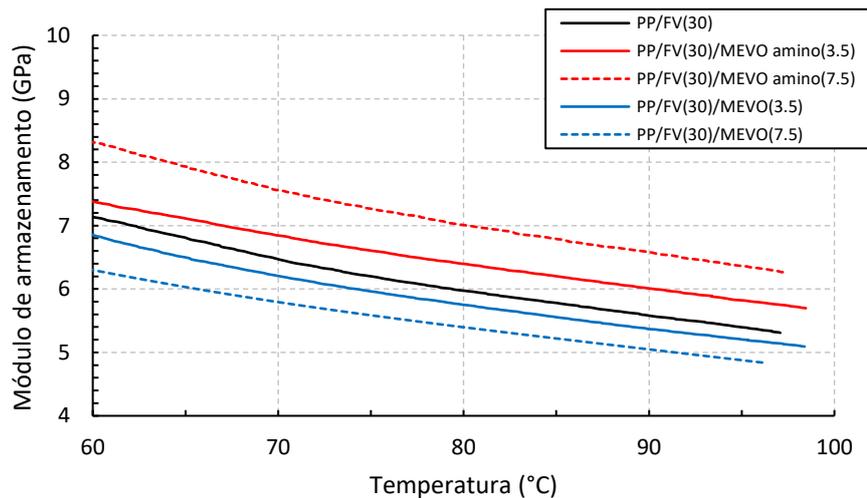


Figura 65 – Curvas de módulo de armazenamento (E') em função da temperatura. Destaque das curvas da Figura 64 entre 60°C e 100°C.

Essa separação entre as curvas de E' em temperaturas mais altas pode ser explicada a partir de alguns fundamentos discutidos anteriormente para as propriedades de curta duração (seção 4.5): em compósitos poliméricos, o módulo elástico determinado a partir dos ensaios mecânicos de curta duração (tração e flexão) à temperatura ambiente, não se altera de forma significativa em função do grau de interações interfaciais existentes entre as partículas de reforço (fibras e cargas particuladas) e a matriz polimérica, conforme comportamentos ilustrados na Figura 50 e Figura 51. Isto se deve ao fato de, à temperatura ambiente e em níveis de deformação muito baixos (< 0,25%), existem suficientes tensões térmicas interfaciais, advindas do diferencial de coeficientes de contração térmica entre a matriz e o reforço, para assegurar a efetiva transferência de tensão da matriz para o elemento de reforço, independentemente de existir ou não boa interação na interface polímero-reforço do compósito [37, 49, 113-115]. Durante a etapa de resfriamento do processo de

moldagem por injeção de materiais compósitos, ocorre uma contração térmica diferencial entre a matriz polimérica e os reforços, o que conduz a um intertravamento mecânico das partículas de reforço pela matriz devido a essas tensões térmicas interfaciais, mesmo não havendo interações químicas na interface reforço-polímero. No entanto, na medida em que o módulo elástico é determinado a temperaturas mais elevadas, nas quais os efeitos das tensões térmicas interfaciais se tornam nulas (acima da faixa de 40°C a 60°C no caso dos sistemas abordados neste trabalho), é possível observar de forma mais significativa as contribuições das interações polímero-reforço [49, 111]. Assim, conforme observa-se na Figura 65, o módulo de armazenamento do compósito binário de PP/FV(30,0) assume valores intermediários entre os compósitos híbridos de PP/FV(30,0)/MEVO e PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}, sendo E' inferior no caso dos compósitos contendo a microesfera de vidro oca não tratada (MEVO) e superior no caso dos compósitos com a microesfera tratada (MEVO_{amino}). Esse comportamento é um importante indicativo da influência da adesão interfacial na propriedade de módulo de compósitos híbridos quando as tensões térmicas se tornam inexistentes: quando a adesão interfacial do reforço particulado é boa (compósitos contendo a MEVO com tratamento superficial aminosilano), o efeito de reforçamento é positivo, sendo proporcional ao teor total em volume de reforço. Quando a adesão interfacial do reforço particulado é inferior, a incorporação desse segundo reforço ao compósito contendo a fibra de vidro tem efeito deletério à propriedade, ou seja, o módulo de armazenamento (E') cai em relação ao sistema binário, sendo essa queda tanto maior quanto maior o teor incorporado do reforço particulado de baixa adesão interfacial com a matriz, decorrente da redução da distância interpartículas entre os distintos tipos de reforços (FV e MEVO). Quanto maior o teor total e, portanto, menor a distância interpartículas dos reforços, tem-se um efeito de aumento do tamanho crítico da fibra de vidro para se ter um efeito de reforço mecânico eficiente (Equações 2.4 e 2.5 de Halpin-Tsai) é maior quando a carga particulada (MEVO) tiver baixa adesão interfacial com a matriz. Ou seja, na medida em que a fração volumétrica da MEVO aumenta, maior o número de esferas próximas às extremidades das fibras. Quando essas esferas têm baixa adesão interfacial, seu desacoplamento reduz a resistência interfacial nas extremidades das fibras e diminui o tamanho da fibra que efetivamente contribui para o reforçamento mecânico do compósito,

ou seja, faz com que o comprimento crítico seja maior. Esse fenômeno foi também observado em estudos anteriores com outros tipos de sistemas híbridos [2, 18].

4.7.1.3 Módulo de perda (E'')

O módulo de perda (E'') está associado à dissipação de energia pela componente viscosa (fora de fase) do sistema polimérico na forma de calor, quando os materiais são deformados. As curvas de módulo de perda (E'') na faixa de temperaturas de -30°C a 100°C estão apresentadas na Figura 66.

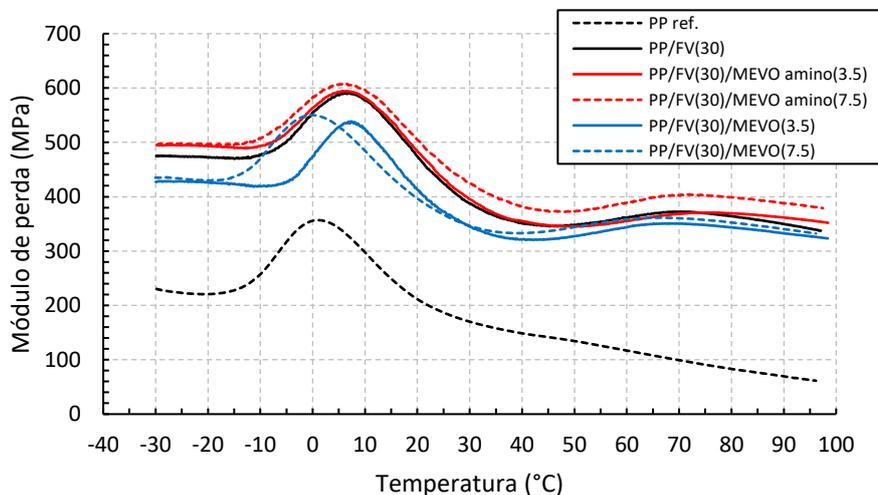


Figura 66 – Curvas de módulo de perda (E'') em função da temperatura.

A partir da análise desses resultados, observa-se que a dissipação de calor pela componente viscosa ocorre em maior intensidade, refletida por curvas em maiores níveis de E'' , para os compósitos do que para o material polimérico de referência (PP ref.). Além disso, quando se compara as curvas de módulo de perda dos compósitos em toda a faixa de temperaturas, observa-se menores níveis de E'' para os sistemas híbridos de PP/FV(30,0)/MEVO(3,5) e PP/FV(30,0)/MEVO(7,5), que consistem nos sistemas que contém a MEVO não tratada e, portanto, de baixa adesão interfacial com a matriz polimérica de PP. Por outro lado, E'' apresenta-se em maiores níveis em função da temperatura para o sistema de PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(7,5), ou seja, aquele com o maior teor em volume de MEVO e com boa adesão interfacial deste com a matriz de PP,

sendo este um comportamento equivalente ao observado em compósitos reforçados com partículas de alta razão de aspecto e boa compatibilidade interfacial [60, 105, 112]. Entende-se esse fenômeno da seguinte forma: a incorporação do reforço inorgânico e de comportamento elástico à matriz polimérica resulta na redução do volume da matriz; assim, quando a adesão interfacial entre os reforços e a matriz é boa, existe elevada restrição à deformação do polímero devido ao intertravamento molecular exercido pelas partículas de reforço sobre as cadeias poliméricas. O aumento da fração volumétrica de reforço elástico e, portanto, redução do volume da matriz viscoelástica, faz com que, sob uma determinada deformação no compósito, ocorra uma deformação localizada maior na matriz. De acordo com Ferry [116, 117], a taxa de dissipação de energia é definida como:

$$\dot{U} = \pi \cdot f \cdot J''(f, T) \cdot \sigma^2 \quad 4.2$$

Onde, \dot{U} é a taxa de dissipação de energia, f é a frequência, J'' é a compliância de perda do material e σ é a tensão máxima. Sendo a tensão proporcional à deformação e estando “elevada ao quadrado”, a contribuição da energia viscosa dissipada no sistema com elevada deformação localizada da matriz é amplificada, resultando em curvas de módulo de perda (E'') em níveis elevados. Quando a adesão interfacial é ruim, como ocorre no caso dos sistemas híbridos de PP/FV(30,0)/MEVO(3,5) e PP/FV(30,0)/MEVO(7,5), o intertravamento molecular exercido pelo reforço é menor e, portanto, a deformação localizada na matriz viscoelástica é mais baixa. Assim, a contribuição da deformação da matriz para a dissipação de energia acaba sendo menos intensa. Para os sistemas contendo a microesfera tratada (MEVO_{amino}) e, portanto, naqueles em que há boa compatibilidade interfacial entre o reforço particulado e a matriz, a restrição molecular aumenta na medida em que se acresce o teor em volume incorporado desse reforço, com consequente maior dissipação de energia viscosa (maior E'') pela deformação localizada da matriz.

Um último ponto a ser observado consiste na detecção, para todos os materiais, de um leve “ombro” em temperaturas entre 40 e 100°C, ou seja, inferiores à temperatura de fusão cristalina (T_m), associado à transição “alfa linha” (α') do PP, que corresponde a uma relaxação de moléculas amorfas, de

mais alta massa molar, presentes como defeitos nos cristais e que contribuem como moléculas de interligação (*tie-molecules*) entre os domínios cristalinos [50, 118, 119].

4.7.1.4 Coeficiente de amortecimento mecânico ($\tan \delta$)

Na Figura 67 estão apresentadas as curvas de coeficiente de amortecimento mecânico ($\tan \delta$) dos materiais de referência e dos compósitos binários e híbridos, obtidos da razão entre os módulos de perda (E'') e armazenamento (E') destes materiais, enquanto que na Figura 68 estão as curvas destacadas entre 60°C e 100°C, onde as tensões térmicas interfaciais deixam de existir. A tangente de perda ($\tan \delta$) é uma característica do material relacionada à sua movimentação e relaxação molecular, indicando quão longe o comportamento do material polimérico está do estado elástico ideal [49].

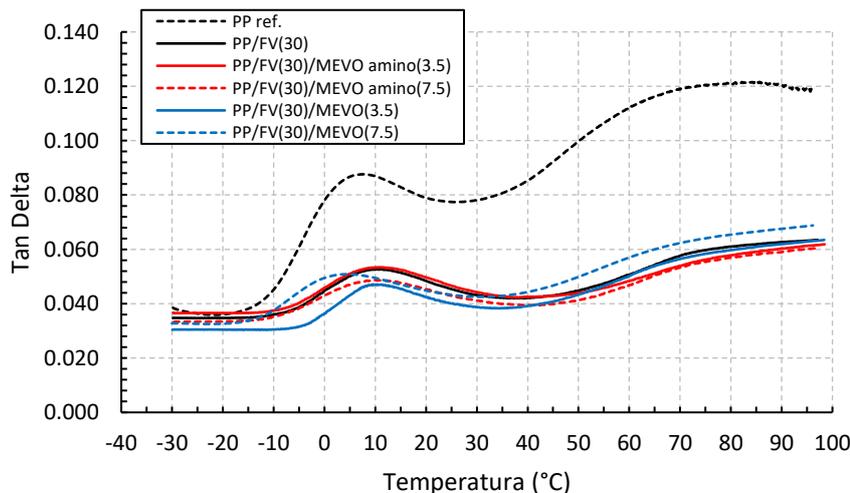


Figura 67 - Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura.

Em compósito poliméricos, as interações interfaciais podem levar à constituição de uma região de interfase próxima à superfície das partículas de reforço com propriedades diferentes daquelas da matriz polimérica. De forma simplificada, o fator de perda mecânica do compósito ($\tan \delta_c$) pode ser definido pela Equação 4.3:

$$\tan \delta_c = \phi_r \cdot \tan \delta_r + \phi_i \cdot \tan \delta_i + \phi_m \cdot \tan \delta_m \quad 4.3$$

Onde os índices “c”, “r”, “i” e “m” correspondem ao “compósito”, “reforço”, “interface” e “matriz polimérica”, respectivamente, enquanto que “ ϕ ” corresponde à fração volumétrica de cada um dos componentes [49].

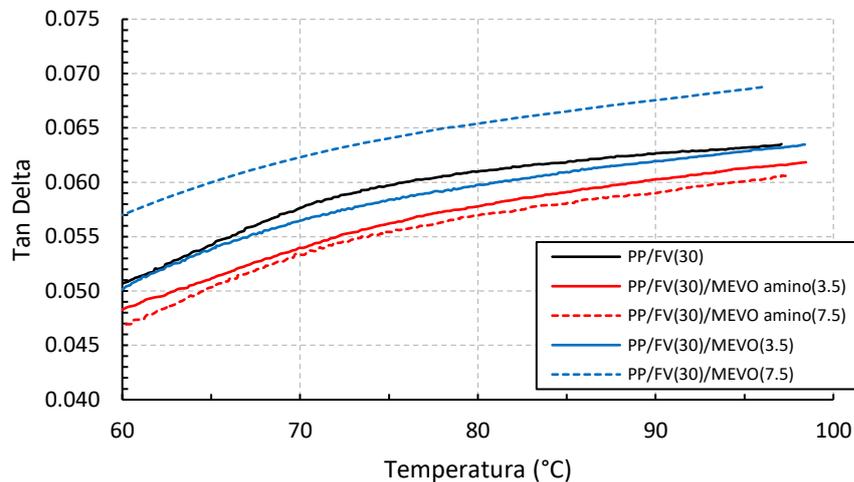


Figura 68– Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura. Destaque das curvas da Figura 67 entre 60°C e 100°C.

Esta equação é útil para comparar a influência de diferentes tratamentos superficiais no grau de adesão interfacial entre as fases envolvidas [49]. Segundo Kubát et al. [49], a Equação 4.3 estima o valor de amortecimento mecânico do compósito ($\tan \delta_c$) como sendo uma somatória das contribuições dos amortecimentos mecânicos dos constituintes do compósito, ponderados pela fração volumétrica de cada um deles. Portanto, considerando que o elemento de reforço é perfeitamente elástico e não possui perda mecânica, sua contribuição é nula, ou seja, $\tan \delta_r = 0$. Além disso, o volume da interfase é um tanto pequeno e, portanto, $\phi_i \approx 0$. Segundo o autor [49], fortes interações interfaciais entre o reforço e a matriz polimérica tendem a reduzir a mobilidade macromolecular na vizinhança da superfície das partículas de reforço (no caso do presente estudo, tanto a fibra de vidro como a microesfera de vidro oca) em comparação com a mobilidade presente na matriz em si. Isso reduz $\tan \delta_c$. À partir da observação da Figura 67 e Figura 68, vale ressaltar que os valores de $\tan \delta$ para o compósito híbrido que contém as microesferas de vidro não tratadas se desviam marcadamente (valores superiores) dos valores do compósito com a

esfera de vidro tratada com aminosilano apenas em temperaturas superiores a aproximadamente 60°C, ou seja, quando as tensões térmicas interfaciais, advindas do diferencial de coeficientes de contração térmica entre a matriz e o reforço são anuladas.

Levando em consideração a discussão acima, é possível afirmar que $\tan \delta_c$ reduz proporcionalmente à fração volumétrica crescente do reforço. Assim sendo, a curva de $\tan \delta$ do polímero de referência (PP ref.) em função da temperatura (Figura 67) é fortemente reduzida quando da incorporação da fibra de vidro e da microesfera de vidro oca, independentemente do grau de interações interfaciais. Entretanto, na condição de baixa adesão interfacial matriz-reforço, o que ocorre nos compósitos híbridos de PP/FV(30,0)/MEVO(3,5) e PP/FV(30,0)/MEVO(7,5), a contribuição do termo da interface aumentará como resultado de uma grande dissipação de energia viscosa devido ao atrito interfacial. Com isso, o aumento de $\tan \delta$ destes compósitos quando comparados aos compósitos de PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(3,5) e PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(7,5), principalmente no intervalo de temperaturas em que as tensões térmicas interfaciais são nulas (Figura 68), é um claro indicativo da redução no grau da interação interfacial polímero-reforço.

4.7.2 Análises em corpos-de-prova pós-fadiga em flexão

4.7.2.1 Módulo de armazenamento (E')

Nas Figura 69 a Figura 71 estão apresentadas, de forma comparativa, as curvas de módulo de armazenamento (E') dos compósitos binários e ternários de PP/FV(30,0), PP/FV(30,0)/MEVO(3,5), PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(3,5) e PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(7,5), obtidas das análises em corpos-de-prova como moldados e pós-envelhecimento sob fadiga em flexão.

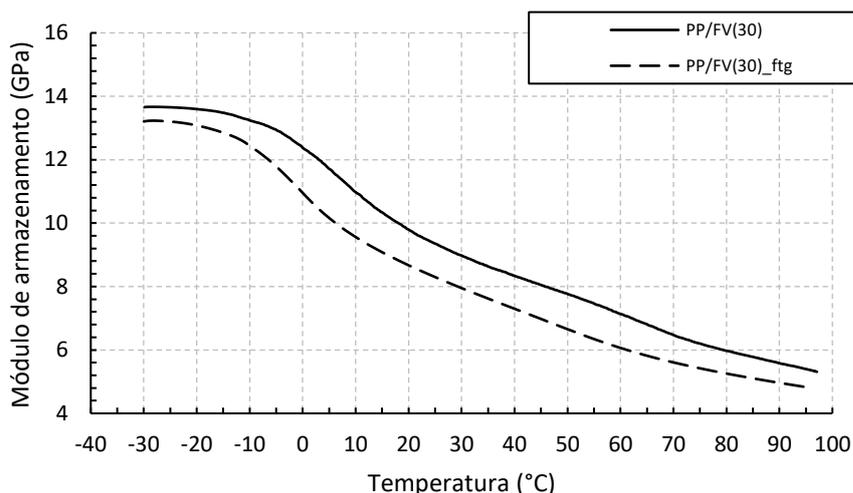


Figura 69 - Curvas de E' em função da temperatura de corpos-de-prova como moldados e pós-envelhecimento sob fadiga do compósito binário de PP/FV(30,0).

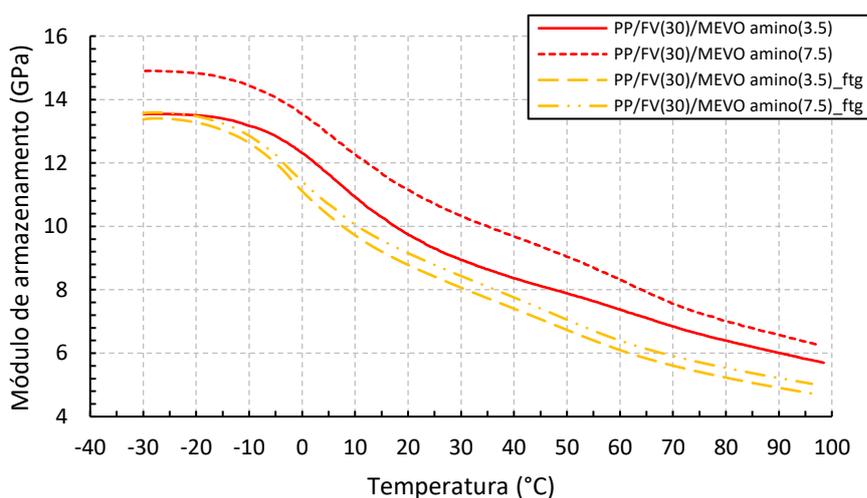


Figura 70 - Curvas de E' em função da temperatura de corpos-de-prova como moldados e pós-envelhecimento sob fadiga dos compósitos híbridos de PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(3,5) e PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(7,5).

A primeira observação que se faz é relativa à queda da propriedade de módulo de armazenamento (E') nos compósitos pós-envelhecimento sob fadiga quando comparados aos materiais como moldados, independentemente do teor total em volume de reforço e da adesão interfacial polímero-MEVO. Essa queda nos valores de E' para todos os sistemas avaliados está intimamente relacionada à perda de rigidez dos compósitos ou, em outras palavras, à relaxação da tensão ao longo do número crescente de ciclos sob fadiga dos materiais, conforme

indicam as curvas de decaimento de tensão sob fadiga das Figura 58 a Figura 62. Entende-se que, na medida em que os ciclos de fadiga aumentam, possivelmente alguns fenômenos evoluem nos materiais compósitos, dentre eles o amolecimento por deformação da matriz (*strain softening*) associado ao aquecimento por histerese mecânica e o desacoplamento das extremidades das fibras de vidro, principalmente as de menores comprimentos, sendo que ambos contribuem para a redução do módulo dos compósitos.

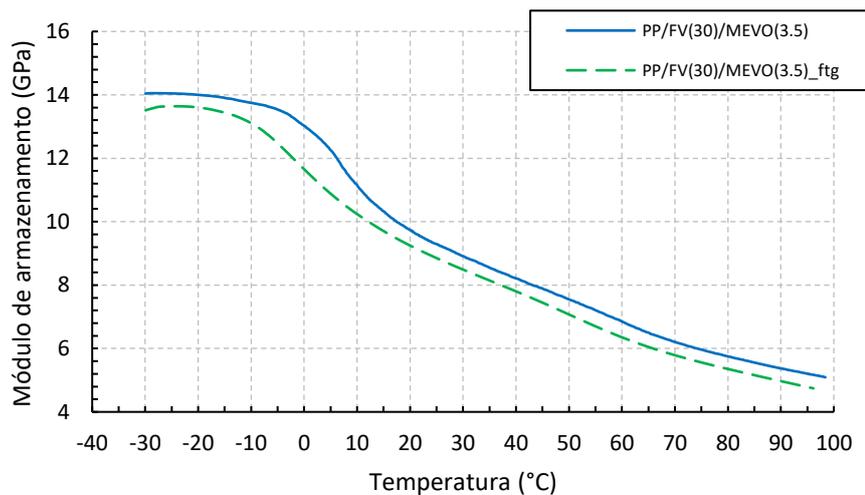


Figura 71 - Curvas de E' em função da temperatura de corpos-de-prova como moldados e pós-envelhecimento sob fadiga do compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO(3,5).

Quando se compara os dados (Tabela 16) e as curvas de módulo de armazenamento (E') dos compósitos híbridos de PP/FV(30,0)/MEVO_{amino} (Figura 70), ou seja, aqueles sistemas em que há boa adesão interfacial polímero-MEVO, observa-se que a queda de E' é mais acentuada no compósito contendo o maior teor total de reforço híbrido, ou seja, PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(7,5). Essa perda de propriedade foi, à 23°C, da ordem de 2,0 GPa (de 10,9 GPa no corpo-de-prova como moldado para 8,9 GPa no corpo-de-prova pós-envelhecimento sob fadiga), enquanto que no compósito de PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(3,5), a redução foi de 0,9 GPa (de 9,4 GPa para 8,5 GPa). Percentualmente, as reduções foram de 18,3% e 9,6% nos compósitos com 7,5% em peso e 3,5% em peso de MEVO_{amino}, respectivamente. Esses resultados estão ilustrados no gráfico da Figura 72, em conjunto com os valores percentuais de redução de E' dos outros compósitos avaliados. O gráfico da Figura 72 também revela que a

menor redução da propriedade de módulo de armazenamento ocorreu para o compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO(3,5), ou seja, aquele em que há baixa adesão interfacial polímero-MEVO. Portanto, nesse compósito, a perda de rigidez sob fadiga pela combinação dos mecanismos de amolecimento por deformação e desacoplamento interfacial das extremidades das fibras é menos significativa.

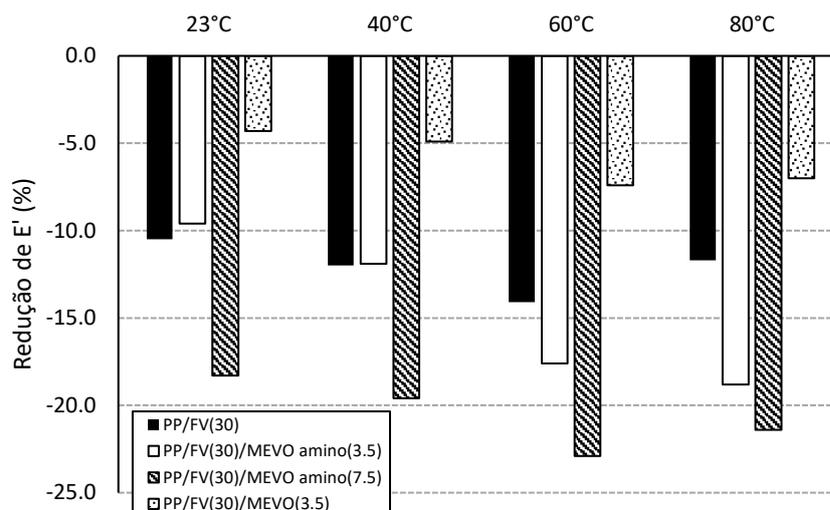


Figura 72 – Redução percentual de E' medido em corpos-de-prova como moldados e pós-envelhecimento sob fadiga.

4.7.2.2 Módulo de perda (E'')

Nas Figura 73 a Figura 75, por sua vez, estão apresentadas as curvas de módulo de perda (E'') dos compósitos obtidas das análises em corpos-de-prova pós-envelhecimento sob fadiga em flexão, comparadas às curvas dos compósitos como moldados.

A Figura 73 e Figura 74, correspondentes aos compósitos de PP/FV(30,0) e PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}, demonstram um nítido comportamento de decréscimo do pico de E'' (associado à temperatura de transição vítrea – T_g – do material), assim como uma mudança das curvas em si para níveis inferiores. Esses comportamentos estão atrelados (i) ao ganho de mobilidade da fase amorfa da matriz polimérica (refletido pela redução do pico de T_g) nos compósitos pós-

envelhecimento sob fadiga; esse aumento da mobilidade da matriz pode ser resultante tanto do seu amolecimento sob deformação (*strain softening*) como pelo desacoplamento interfacial das extremidades das FVs e, portanto, menor restrição gerada pelo reforço sobre a matriz, conforme já discutidos para a propriedade de módulo de armazenamento, e (ii) à menores níveis de dissipação de energia pela componente viscosa do polímero na forma de calor quando submetido à uma determinada deformação.

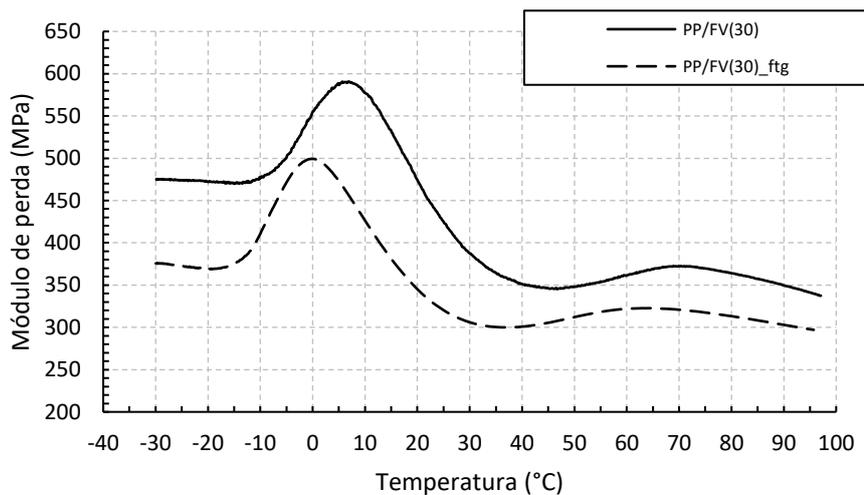


Figura 73 - Curvas de E'' em função da temperatura de corpos-de-prova como moldados e pós-envelhecimento sob fadiga do compósito binário de PP/FV(30,0).

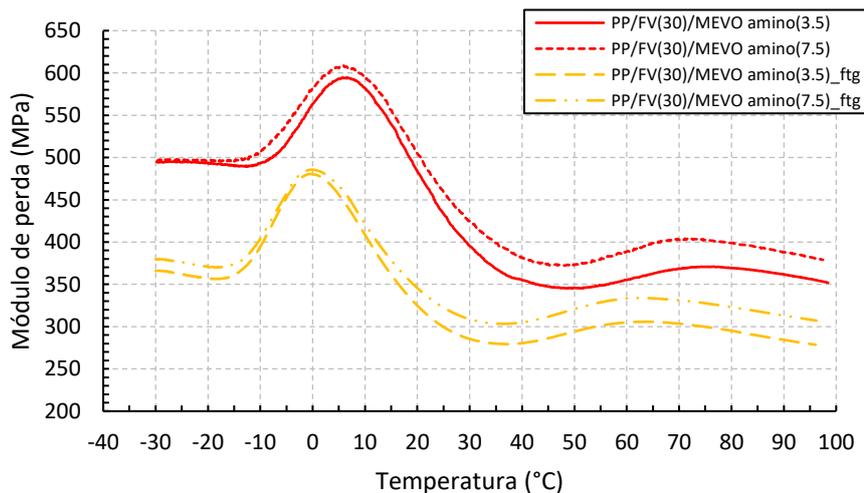


Figura 74 - Curvas de E'' em função da temperatura de corpos-de-prova como moldados e pós-envelhecimento sob fadiga dos compósitos híbridos de PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(3,5) e PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(7,5).

O segundo aspecto corresponde ao fato de que, quando os compósitos cujos reforços, binários ou híbridos, possuem elevada compatibilidade interfacial com a matriz polimérica, são submetidos à fadiga em flexão sob deslocamento controlado, o alto grau de intertravamento molecular exercido pelos reforços resulta em um nível mais elevado de deformação/tensão localizada na matriz. Quando o nível de deformação/tensão localizada é maior, a dissipação de energia por aquecimento viscoso é mais intensa, conforme descrito por Ferry [116, 117] (Equação 4.2) e discutido na Seção 4.7.1.3. Assim, tendo a matriz dos compósitos com boa adesão interfacial sofrido amolecimento sob deformação e desacoplamento das extremidades das FVs, durante o ensaio de fadiga, o corpo-de-prova envelhecido apresentará uma matriz com menor grau de intertravamento molecular e, portanto, menores deformações localizadas e consequentes níveis de dissipação de energia viscosa mais baixos, refletidos por curvas em menores níveis obtidas nas análises de DMTA.

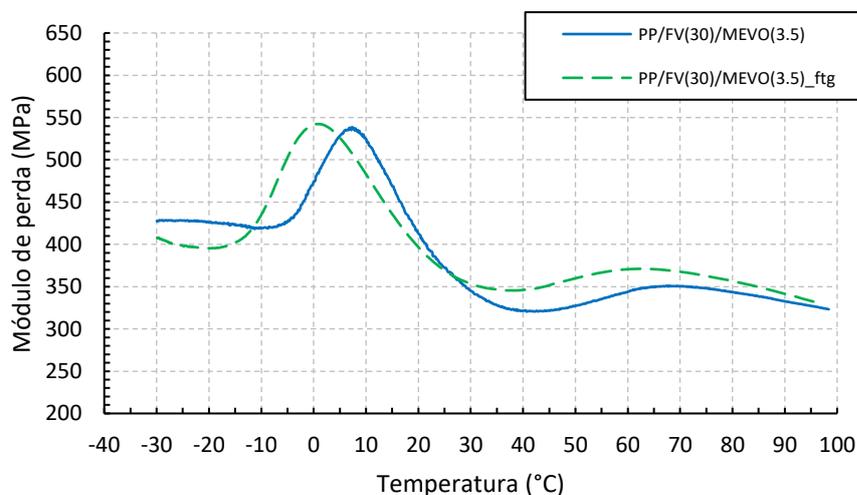


Figura 75 - Curvas de E'' em função da temperatura de corpos-de-prova como moldados e pós-envelhecimento sob fadiga do compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO(3,5).

O comportamento observado para o compósito com baixa adesão interfacial polímero-microesfera, isto é, PP/FV(30,0)/MEVO(3,5), ilustrado na Figura 75, revela de maneira similar uma queda no valor da T_g do polímero para temperaturas mais baixas quando submetido ao envelhecimento sob fadiga. No entanto, a dissipação de energia viscosa na forma de calor, refletida pelo

patamar da curva de E'' , permanece em um nível próximo ao do compósito não-envelhecido, ou seja, como moldado por injeção. Esse comportamento pode ser interpretado como uma microestrutura praticamente equivalente nos compósitos como moldados e pós-envelhecimento. Ou seja, o baixo grau de adesão interfacial polímero-MEVO interfere na microestrutura do compósito no sentido de desacoplar prematuramente as extremidades das fibras de vidro e, a combinação desse aspecto com a MEVO fracamente aderida à matriz, resulta em graus de intertravamento molecular, exercidos pelos reforços sobre a matriz, similares nas condições “antes” e “depois” de fadiga. Dessa forma, as deformações/tensões localizadas são pouco distintas e, conseqüentemente, as energias dissipadas, reveladas pelas curvas de módulo de perda (E''), aparecem em níveis muito próximos nos corpos-de-prova como moldados e pós-envelhecidos sob fadiga em flexão.

4.7.2.3 Coeficiente de amortecimento mecânico ($\tan \delta$)

Na Figura 76 a Figura 78 estão apresentadas as curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura para os compósitos de PP/FV(30,0), PP/FV(30,0)/MEVO(3,5), PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(3,5) e PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(7,5), obtidas das análises em corpos-de-prova como moldados e pós-fadiga em flexão.

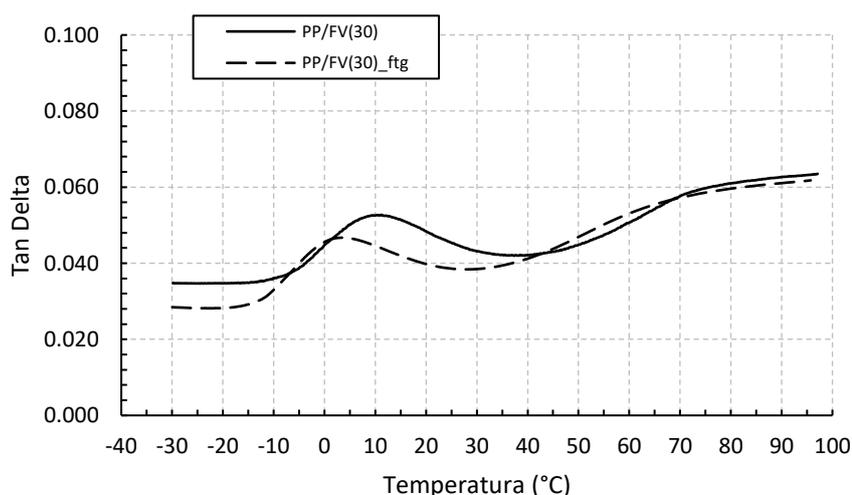


Figura 76 - Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura de corpos-de-prova como moldados e pós-envelhecimento sob fadiga do compósito binário de PP/FV(30,0).

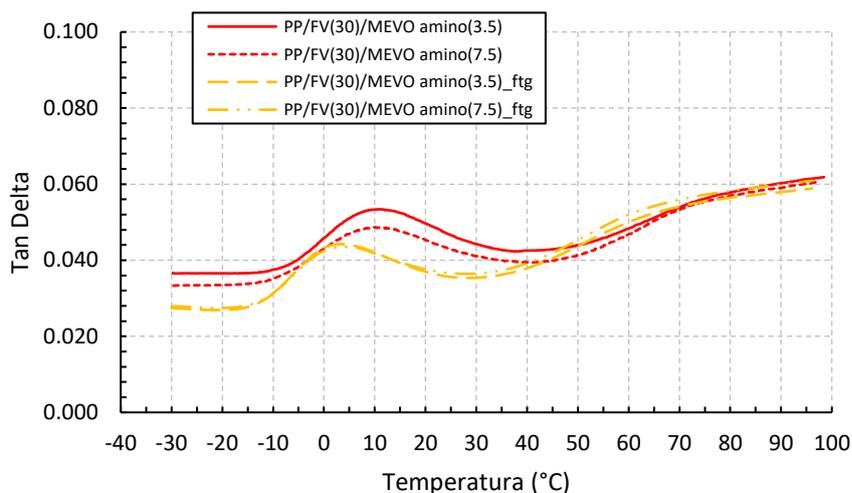


Figura 77 - Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura de corpos-de-prova como moldados e pós-envelhecimento sob fadiga dos compósitos híbridos de PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(3,5) e PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(7,5).

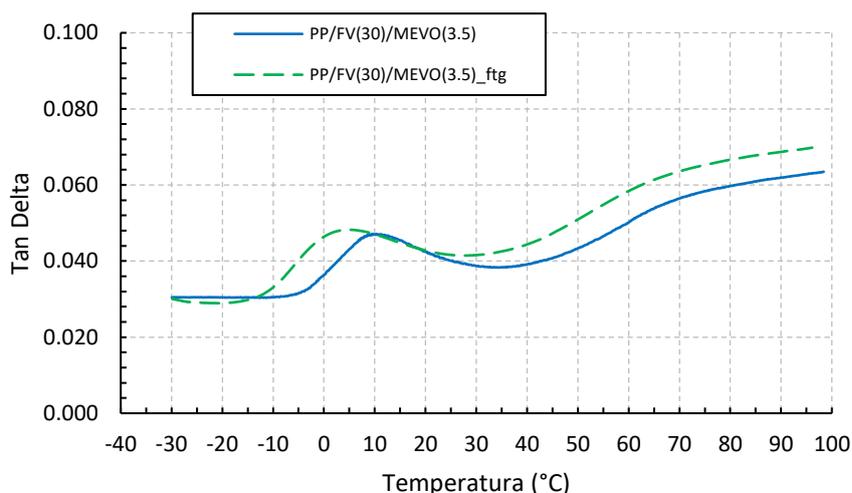


Figura 78 - Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura de corpos-de-prova como moldados e pós-envelhecimento sob fadiga do compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO(3,5).

Uma primeira observação consiste no fato de que a T_g , obtida do pico de $\tan \delta$, diminui para todos os sistemas analisados, conforme havia sido evidenciado anteriormente pelas curvas de módulo de perda (E''). Os valores de T_g estão indicados na Tabela 16. Esse fenômeno de redução da T_g acontece em decorrência de uma menor restrição à mobilidade molecular resultante do

amolecimento sob deformação (*strain softening*) da matriz e do desacoplamento dos reforços (particularmente, as microesferas de vidro e extremidades das fibras) com a fadiga.

Um segundo ponto relevante corresponde ao fato de a propriedade de $\tan \delta$ em temperaturas acima de 60°C, onde as tensões térmicas interfaciais foram aliviadas e, portanto, o grau de adesão interfacial polímero-reforço é destacado, assume valores praticamente indistintos entre as análises em corpos-de-prova como moldados e pós-envelhecimento sob fadiga para os compósitos de PP/FV(30,0), PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(3,5) e PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(7,5), ou seja, naqueles sistemas em que o grau de compatibilidade interfacial entre a matriz polimérica de PP e os componentes híbridos (FV e MEVO_{amino}) é elevado. Assim, é possível inferir que a presença das microesferas ocas de vidro quando com tratamento superficial aminosilano não sofrem significativo desacoplamento da matriz e nem influenciam para um maior grau de desacoplamento das fibras de vidro (que seriam refletidos por valores de $\tan \delta$ maiores, decorrentes de maior atrito interfacial polímero-reforços), independentemente do teor incorporado ou, em outras palavras, do teor total em volume de reforços nesses compósitos. Ou seja, mesmo em teores crescentes de MEVO_{amino} e, conseqüentemente, reduzindo a distância interpartículas dos reforços híbridos, as interações interfaciais são positivas e as fibras de vidro mantêm sua adesão com a matriz de PP e exerce sua função de reforçamento mecânico.

Assim, tanto nas propriedades de curto prazo (tração, flexão e impacto) como nas de longo prazo (fadiga), as interfaces matriz polimérica-FV e matriz polimérica-MEVO_{amino} permanecem praticamente inalteradas, refletidas na forma de propriedades de módulo e resistência de curto prazo em valores constantes e equivalentes à do compósito binário de referência, e em relaxação de tensão sob fadiga resultante principalmente da dissipação de energia pela componente viscosa do sistema polimérico na forma de calor (aquecimento por histerese), sendo a contribuição do desacoplamento interfacial (medido por $\tan \delta$) pouco significativa.

Por outro lado, no compósito de PP/FV(30,0)/MEVO(3,5), no qual a MEVO tem baixa adesão interfacial com a matriz de PP, os valores da propriedade de $\tan \delta$ em temperaturas acima de 60°C revelam significativas diferenças de adesão interfacial entre os compósitos analisados nas condições “como

moldados” e “pós-envelhecimento” sob fadiga. Observa-se que $\tan \delta$ assume valores maiores no material envelhecido sob fadiga, o que indica maior dissipação de calor por atrito interfacial como consequência do desacoplamento da MEVO e das extremidades das FVs. Esse fenômeno revela-se nos ensaios de longo prazo (fadiga) como decaimento das tensões e, nos ensaios de curto prazo, em propriedades de resistência decrescentes com o aumento do teor de MEVO incorporado ao compósito binário de referência PP/FV(30,0).

5 CONCLUSÕES

Considerando o principal objetivo da presente tese de avaliar a influência das interações interfaciais entre a matriz polimérica e os dois tipos de reforços de alta e baixa razão de aspecto, assim como das interações entre esses componentes híbridos conforme a distância interpartículas é reduzida, as conclusões mais relevantes sobre as propriedades mecânicas de curto e longo prazo alcançadas neste trabalho estão detalhadas a seguir.

1. A partir do bom ajuste observado entre os valores de densidade medidos experimentalmente e os valores teóricos, julga-se que a metodologia proposta para a fabricação dos compósitos fibro-particulados foi bem sucedida, tendo sido viável em (i) alcançar os teores totais e relativos de FV/MEVO desejados, (ii) manter a percentagem de quebra das microesferas ocas em um nível aceitável, em torno de 8 a 12% em volume e (iii) não reduzir significativamente o comprimento médio da FV, tendo sido observada pequena variação de L_w em torno de $523 \pm 15 \mu\text{m}$. Assim, entende-se que esses aspectos não foram significativos para interferir na variação dos resultados de propriedades mecânicas alcançados.

2. O tratamento superficial aminosilano das microesferas resultou em maior grau de adesão interfacial com a matriz polimérica modificada com compatibilizante interfacial PP-g-MAH quando comparado à MEVO não tratada. Nesse caso, o baixo grau de adesão interfacial polímero-MEVO resulta em severo prejuízo à compatibilidade das FVs com a matriz de PP, tendo em vista que nesses sistemas híbridos as fibras, reveladas na seção transversal dos corpos-de-prova de tração pré-tensionados a 70% de suas tensões de escoamento, aparecem mais intensamente desacopladas sob microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3. A partir de ensaios de tração, observou-se que o módulo de elasticidade do polímero puro aumenta com a incorporação de teores crescentes totais de reforço híbrido até 25,0% em peso de FV, nos quais a propriedade assume valores equivalentes ao compósito binário de 30% em peso de FV. Quando o teor de FV nos compósitos híbridos atinge 30,0% em peso (13,6% em

volume), o módulo de elasticidade do compósito torna-se praticamente nivelado para qualquer teor incorporado da MEVO, independentemente do seu grau de adesão interfacial com a matriz de PP. Esse comportamento indica que, ao aumentar a fração volumétrica total do reforço híbrido para valores superiores a cerca de 15%, aproxima-se da fração máxima de empacotamento dos reforços e, sendo essa uma concentração crítica em função da redução das distâncias interpartículas, o efeito combinado do aumento do módulo de elasticidade sob tração é anulado.

4. Propriedades de resistência mecânica (tração, flexão e impacto) dos compósitos híbridos, por sua vez, mostram-se significativamente dependentes do grau de adesão interfacial polímero-MEVO. Quando a adesão interfacial é boa, a propriedade de resistência à tração, e indiretamente, também as propriedades de resistência à flexão e impacto, se mantém constante e equivalente ao do seu correspondente compósito binário, independentemente do teor de MEVO_{amino} incorporado. No entanto, quando incorpora-se a MEVO não-tratada ao compósito com teor fixo de 30% em peso de FV, as propriedades de resistência caem com o aumento do teor de MEVO. Esse comportamento é atribuído ao fato de que o desacoplamento das microesferas influenciam no desacoplamento das extremidades das fibras, o que reduz a eficiência de reforço mecânico através do aumento de seu comprimento mínimo crítico (L_{crit}) à medida em que o teor total em volume de reforço aumenta e, conseqüentemente, a distância interpartículas dos dois tipos de reforços diminui.

5. A análise de DMTA em corpos-de-prova como moldados revelou, para os compósitos binários e ternários com 30% em peso de FV, um aumento significativo do módulo de armazenamento (E') com a incorporação de FV e MEVO à matriz de PP. A propriedades de E' , quando analisada em temperaturas acima de 60°C (onde as tensões térmicas interfaciais são anuladas), evidencia diferenças importantes no que concerne ao grau de adesão interfacial: quando a adesão interfacial polímero-MEVO é boa (no caso da MEVO_{amino}), o efeito de reforço resultante da incorporação da MEVO tratada é positivo em relação ao compósito binário de PP/FV. No entanto, quando o grau de adesão é baixo, o efeito é negativo, e as curvas de E' dos compósitos híbridos de PP/FV/MEVO situam-se abaixo da curva do compósito binário, sendo a queda tanto maior quanto maior o teor de MEVO incorporado e, conseqüentemente, menor for a

distância interpartículas do reforço híbrido. Resultados de $\tan \delta$, também analisados em temperaturas maiores do que 60°C , fornecem uma clara indicação do grau de adesão interfacial nos compósitos. Assim, maiores valores de $\tan \delta$, associados à maiores níveis de dissipação de calor por atrito interfacial, evidenciados para os compósitos híbridos contendo a MEVO não-tratada, revelam claramente um baixo grau de adesão interfacial polímero-reforço particulado (MEVO) nesses casos, sendo esse grau de adesão interfacial tanto menor quanto maior o teor total de reforço nesses sistemas.

6. A metodologia utilizada nos ensaios de fadiga, ou seja, ciclagem na forma de onda senoidal, sob deslocamento controlado em flexão 3 pontos, $f = 5$ Hz e $R = 0,83$, permitiu a obtenção de diferenças nos comportamentos de decaimento da amplitude de tensões com um crescente número de ciclos de fadiga. Além disso, a metodologia dos ensaios de fadiga permitiram a manutenção da integridade dos corpos-de-prova após decorridos 10^6 ciclos, para posterior análise por DMTA, sendo que os resultados comparativos de DMTA em corpos-de-prova como moldados e pós-envelhecimento sob fadiga revelaram comportamentos distintos em função dos diferentes níveis de interações interfaciais nos compósitos híbridos. Esses comportamentos, elucidados a partir dos valores de E' , E'' , $\tan \delta$ e das temperaturas de transição vítrea (T_g), indicaram mecanismos de relaxação de tensão nos compósitos ocasionados pelo fenômeno de amolecimento sob deformação (*strain softening*) da matriz, sendo mais intenso na medida em que o teor de reforço é aumentado e a adesão interfacial polímero-MEVO é aprimorada através do uso da microesfera com tratamento superficial silano. As curvas de $\tan \delta$ dos compósitos híbridos com MEVO não tratada como moldados e pós-envelhecimento sob fadiga demonstraram, comparativamente, significativo aumento da propriedade após solicitação em fadiga, sendo esse aumento de $\tan \delta$ proporcional à energia dissipada por atrito interfacial entre o reforço e a matriz polimérica.

7. Por fim, analisando os resultados dos compósitos híbridos com 25% em peso de FV e verificando que existe ganho de módulo equivalente ao binário de 30% de FV com adicional redução da densidade, e que as propriedades de resistência permanecem inalteradas, entende-se que a obtenção de um material de baixo peso e elevada rigidez e resistência mecânica é viável mediante a

hibridização de reforços fibrosos em uma matriz termoplástica utilizando microesferas de vidro ocas com tratamento superficial silano. Além disso há, aparentemente, um teor total limite de reforços para a incorporação do reforço particulado ao fibroso que, no caso deste estudo, parece estar em torno de 15,0% em volume. Assim, entende-se que a hibridização bem sucedida, quando se objetiva um elevado desempenho mecânico do compósito híbrido contendo reforço fibroso e cargas particuladas, depende, além dos teores totais e relativos dos reforços, também de uma boa adesão interfacial entre o reforço particulado (MEVO) e a matriz termoplástica.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando o conjunto de vantagens associadas ao uso de compósitos híbridos ternários com reforço de fibra de vidro e microesferas de vidro ocas em matrizes termoplásticas, tal como indicado ao longo da presente tese e, além disso, considerando ser viável a obtenção de boas propriedades nesses materiais quando da formulação corretamente direcionada, são sugeridos os seguintes trabalhos futuros visando o aprofundamento e a viabilidade de uso desses materiais.

(1) Partindo do ponto de vista tecnológico, utilizar uma metodologia de pesquisa similar ao do presente estudo com uma matriz termoplástica de PA6 ou PA66, com o objetivo de alcançar propriedades mecânicas superiores e maior potencial de redução de peso em proporção à densidade original das poliamidas (em torno de $1,14 \text{ g/cm}^3$), produzindo um material de baixo peso e elevado desempenho mecânico.

(2) Utilizar uma metodologia de pesquisa similar ao do presente estudo com uma microesfera de vidro oca de menor densidade como, por exemplo, a esfera iM16k ($0,46 \text{ g/cm}^3$) também fabricada pela 3M e, da mesma forma, indicada para processos de extrusão e injeção de termoplásticos. O emprego dessa microesfera resulta em maior potencial de redução de peso, além de tornar possível uma comparação experimental mais detalhada do uso de microesferas de vidro ocas com diferentes espessuras de parede e relação de raios nas propriedades de compósitos híbridos de matriz termoplástica.

(3) Utilizar uma metodologia experimental em que análises de DMTA são realizadas em corpos-de-prova envelhecidos sob fadiga em tempos intermediários, possibilitando o acompanhamento detalhado da evolução das propriedades de E' , E'' e $\tan \delta$ dos compósitos, de modo a correlacioná-las com os correspondentes níveis intermediários de tensão.

(4) Expandir o escopo dos ensaios de fadiga para os compósitos híbridos contendo as formulações híbridas cujos teores apresentaram efetivos ganhos de módulo de elasticidade nos ensaios de curta duração, ou seja, aqueles com menores teores totais de reforço, tais como os sistemas com 20 e 25% em peso de FV.

(5) Obter curvas de Wöhler de vida útil sob fadiga dos mesmos materiais investigados neste estudo, em condições ainda mais críticas de fadiga sob deslocamento controlado ou sob tensão controlada.

(6) Investigar, através de análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e difração de raios-X, a influência dos reforços híbridos (FV e MEVO) sobre a microestrutura cristalina da matriz polimérica (grau de cristalinidade, morfologia cristalina e polimorfismo do PP), de forma a verificar os possíveis impactos destes fatores no desempenho mecânico dos compósitos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] T. D. Papathanasiou, "Flow-induced alignment in injection molding of fiber-reinforced polymer composites," in *Flow-Induced Alignment in Composite Materials*, T. D. Papathanasiou and D. C. Guell, Eds. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 1997, pp. 112–165.
- [2] C. L. Morelli, A. S. Pouzada, and J. A. Sousa, "Influence of Hybridization of Glass Fiber and Talc on the Mechanical Performance of Polypropylene Composites," *J. of Applied Polymer Sci.*, vol. 114, pp. 3592–3601, 2009.
- [3] P. J. Loud and M. A. Wolverton, "Predict Shrinkage and Warp of Reinforced and Filled Thermoplastics," *Plast. Technol.*, 1997.
- [4] M. J. Balow and D. C. Fuccella, "Hybridization of Reinforcement to Optimize Part Performance and Molding in Reinforced Thermoplastics," in *Proceedings of 37th ANTEC*, 1992.
- [5] J. S. Cintra Filho and L. Giusti, "Effects of Fiber Orientation on the Weld Line Strength of Injection Molded PA/GF Composites," in *Proceedings of 17th Conference of the Polymer Processing Society, PPS-17*, 2001, pp. 1–16.
- [6] S. Hashemi, P. Elmes, and S. Sandford, "Hybrid effects on mechanical properties of polyoxymethylene," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 37, no. 1, pp. 45–58, 1997.
- [7] S. Hashemi, "Hybridisation effect on flexural properties of single- and double-gated injection moulded acrylonitrile butadiene styrene (ABS) filled with short glass fibres and glass beads particles," *J. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 14, pp. 4811–4819, 2008.
- [8] S. Hashemi, M. T. Gilbride, and J. Hodgkinson, "Mechanical property relationships in glass-filled polyoxymethylene," *J. Mater. Sci.*, vol. 31, pp. 5017–5025, 1996.
- [9] S. Hashemi, "Effect of temperature on weldline integrity of injection moulded short glass fibre and glass bead filled ABS hybrids," *Polym. Test.*, vol. 29, no. 3, pp. 327–336, 2010.
- [10] S. Hashemi, O. O. Olumide, and M. O. Newaz, "Influence of weldlines on tensile properties of hybrid acrylonitrile butadiene styrene (ABS)

- composites filled with short glass fibres (GF) and glass beads (GB),” *J. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 6, pp. 1987–1996, 2008.
- [11] S. Hashemi, “Tensile and flexural properties of injection-moulded short glass fibre and glass bead ABS composites in the presence of weldlines,” *J. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 2, pp. 721–731, 2008.
- [12] F. R. Jones, *Handbook of Polymer–Fiber Composites*. New York: John Wiley & Sons, 1994.
- [13] K. K. Chawla, *Composite Materials - Science and Engineering*. New York: Springer, 1998.
- [14] S. J. Pande and D. K. Sharma, “Strength and stiffness of short glass fibre/glass particulate hybrid composites,” *Fibre Sci. Technol.*, vol. 20, no. 3, pp. 235–243, 1984.
- [15] H. Unal, A. Mimaroglu, and M. Alkan, “Mechanical properties and morphology of nylon-6 hybrid composites,” *Polym. Int.*, vol. 53, no. 1, pp. 56–60, 2004.
- [16] J. A. Sousa, O. A. G. Ferro, and J. S. Cintra Filho, “Fiber Orientation Effects on Mechanical Anisotropy in Injection Molded Hybrid Composites of Polypropylene / Glass Fibers / Calcium Carbonate,” in *Proceedings of 18th Conference of the Polymer Processing Society, PPS-18, 2002*, pp. 16–20.
- [17] J. A. Sousa, A. S. Pouzada, and J. S. Cintra Filho, “Fiber Orientation and Anisotropy in Injection Molded Hybrid Composites of Polypropylene / Glass Fibers / Calcium Carbonate,” in *Proceedings of 15th Conference of the Polymer Processing Society, PPS-15, 1999*.
- [18] C. A. Oliveira and J. A. Sousa, “Mechanical Anisotropy in Injection Moulded Polypropylene Composites with Hybrid Reinforcement of Glass Fibre and Talc or CaCO₃,” in *Proceedings of 24th Conference of the Polymer Processing Society, PPS-24, 2004*, pp. 57–59.
- [19] H. Katz and J. V. Milewski, *Handbook of fillers for plastics*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1987.
- [20] 3M, “3M TM Glass Bubbles iM16k - the power to do more,” *Plastic Trends*, 2013. [Online]. Available: http://solutions.3m.com/wps/portal/3M/en_US/Energy-Advanced/Materials/Product/. [Accessed: 20-Apr-2008].
- [21] R. A. Ruhno and B. W. Sands, “Hollow Spheres,” in *Handbook of fillers for*

- plastics, New York: Kluwer Publishers, 1987, p. Cap.22.
- [22] 3M, “3M™ Microspheres Applications Guide,” Plastic Trends, 2013. [Online]. Available: http://solutions.3m.com/wps/portal/3M/en_US/Energy-Advanced/Materials/Product/. [Accessed: 20-Apr-2008].
- [23] B. Yalcin, S. E. Amos, J. Ruckebusch, and A. Schendel, “Productivity Benefits of 3M™ Glass Bubbles in Injection Molded Thermoplastics via Increased Cooling Rates,” Tech. Pap., pp. 1–6, 2013.
- [24] S. Amos, B. Yalcin, A. D’Souza, and I. S. Gunes, “‘Plug-and-Play’ Weight Reduction Solution by Hollow Glass Microspheres,” Plast. Trends, pp. 1–8, 2011.
- [25] J. Z. Liang and F. H. Li, “Measurement of thermal conductivity of hollow glass-bead-filled polypropylene composites,” Polym. Test., vol. 25, no. 4, pp. 527–531, 2006.
- [26] J. Z. Liang, “Estimation of thermal conductivity for polypropylene/hollow glass bead composites,” Compos. Part B Eng., vol. 56, pp. 431–434, 2014.
- [27] S. N. Patankar and Y. A. Kranov, “Hollow glass microsphere HDPE composites for low energy sustainability,” Mater. Sci. Eng. A, vol. 527, no. 6, pp. 1361–1366, 2010.
- [28] B. L. Zhu, H. Zheng, J. Wang, J. Ma, J. Wu, and R. Wu, “Tailoring of thermal and dielectric properties of LDPE-matrix composites by the volume fraction, density, and surface modification of hollow glass microsphere filler,” Compos. Part B Eng., vol. 58, pp. 91–102, 2014.
- [29] J. Z. Liang and X. H. Jiang, “Soundproofing effect of polypropylene/inorganic particle composites,” Compos. Part B Eng., vol. 43, no. 4, pp. 1995–1998, 2012.
- [30] B. Yalcin et al., “3M™ Glass Bubbles iM16K for Reinforced Thermoplastics,” Tech. Pap., pp. 1–5, 2013.
- [31] U. Yilmazer, “Tensile, flexural and impact properties of a thermoplastic matrix reinforced by glass fiber and glass bead hybrids,” Glass, vol. 44, pp. 119–125, 1992.
- [32] J. A. M. Ferreira, C. Capela, and J. D. Costa, “A study of the mechanical behaviour on fibre reinforced hollow microspheres hybrid composites,” Compos. Part A Appl. Sci. Manuf., vol. 41, no. 3, pp. 345–352, Mar. 2010.
- [33] S.-Y. Y. Fu and B. Lauke, “Characterization of tensile behaviour of hybrid

- short glass fibre calcite particle ABS composites,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 29, no. 5–6, pp. 575–583, 1998.
- [34] J. G. Gwon, S. Y. Lee, S. J. Chun, G. H. Doh, and J. H. Kim, “Effects of chemical treatments of hybrid fillers on the physical and thermal properties of wood plastic composites,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 41, no. 10, pp. 1491–1497, 2010.
- [35] M. Valente, F. Sarasini, F. Marra, J. Tirillò, and G. Pulci, “Hybrid recycled glass fiber/wood flour thermoplastic composites: Manufacturing and mechanical characterization,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 42, no. 6, pp. 649–657, 2011.
- [36] N. Kumar, S. Mireja, V. Khandelwal, B. Arun, and G. Manik, “Light-weight high-strength hollow glass microspheres and bamboo fiber based hybrid polypropylene composite: A strength analysis and morphological study,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 109, pp. 277–285, 2017.
- [37] S. Wu, *Polymer Interfaces and Adhesion*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1982.
- [38] E. P. Plueddeman, *Silane Coupling Agents*, 2a ed. New York: Plenum Press, 1991.
- [39] D. Roberts and R. C. Constable, “Chemical Coupling Agents for Filled and Grafted Polypropylene Composites,” in *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*, New York: Marcel Dekker, Inc., 2003, p. Cap.4.
- [40] H. G. Karian, “Mega-Coupled Polypropylene Composites of Glass Fibers,” in *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*, New York: Marcel Dekker, Inc., 2003, p. Cap.12.
- [41] R. F. Landel and L. E. Nielsen, *Mechanical properties of polymers and composites*, second edition. 1993.
- [42] P. E. Lopes and J. A. Sousa, “Influence of PP-g-MAH Compatibilizer Characteristics on Interphase and Mechanical Properties of Glass Fiber Reinforced Polypropylene Composites,” in *Proceedings of 18th Conference of the Polymer Processing Society, PPS-18*, 2014, pp. 1–9.
- [43] D. Bikiaris, P. Matzinos, A. Larena, V. Flaris, and C. Panayiotou, “Use of Silane Agents and Poly (propylene-g-maleic anhydride) Copolymer as Adhesion Promoters in Glass Fiber / Polypropylene Composites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 81, pp. 701–709, 2001.

- [44] D. M. Laura, H. Keskkula, J. W. Barlow, and D. R. Paul, "Effect of glass fiber surface chemistry on the mechanical properties of glass fiber reinforced, rubber-toughened nylon 6," *Polymer (Guildf.)*, vol. 43, no. 17, pp. 4673–4687, 2002.
- [45] X. Zhou, G. Dai, W. Guo, and Q. Lin, "Influence of functionalized polyolefin on interfacial adhesion of glass fiber-reinforced polypropylene," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 76, no. 8, pp. 1359–1365, 2000.
- [46] R. W. Eggert, H. Hamada, and K. Friedrich, "Interfacial Effects on the Mechanical Properties of GF/PP Injection Molded Composites," *Adv. Compos. Lett.*, vol. 7, 1998.
- [47] H. Hamada, M. Hiragushi, and A. Hamamoto, "Effects of Interfacial Properties on Mechanical Properties in Glass Fiber Reinforced Polypropylene Injection Moldings," in *SPE – ANTEC Tech. Papers*, 1997, pp. 2519–2523.
- [48] P. Peltonen, E. J. Pääkkönen, Järvelä, and Törmälä, "The Influence of Adhesion Promoters on the Properties of Injection Molded Long-Glass-Fiber Polypropylene," *Plast. Rubber Compos. Process. Appl.*, vol. 23, 1995.
- [49] J. Kubát, M. Rigdahl, and M. Welander, "Characterization of interfacial interactions in high density polyethylene filled with glass spheres using dynamic-mechanical analysis," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 39, no. 7, pp. 1527–1539, 1990.
- [50] W. J. Kissel, J. H. Han, and J. A. Meyer, "Polypropylene: Structure, Properties, Manufacturing Processes, and Applications," in *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*, New York: Marcel Dekker, Inc., 2003, p. Cap.2.
- [51] J. S. Cintra Filho and J. A. Sousa, "Propriedades de Engenharia de Termoplásticos - Apostila do Curso de Aperfeiçoamento em Tecnologia de Plásticos.," Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), 2005.
- [52] F. W. Billmeyer Jr., *Textbook of Polymer Science*, 3a ed. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- [53] S. H. P. Bettini, "Funcionalização de Polipropileno com Anidrido Maleico por Processamento Reativo," Universidade Federal de São Carlos, 1997.
- [54] P. E. Lopes, "Influência das Características do Compatibilizante de

- Polipropileno Maleificado nas Propriedades Mecânicas de Polipropileno Reforçado com Fibras de Vidro Curtas,” Universidade Federal de São Carlos, 2003.
- [55] C. W. Macosko, H. K. Jeon, and T. R. Hoye, “Reactions at polymer-polymer interfaces for blend compatibilization,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 30, no. 8–9, pp. 939–947, 2005.
- [56] C. A. Orr, J. J. Cernohous, P. Guegan, A. Hirao, H. K. Jeon, and C. W. Macosko, “Homogeneous reactive coupling of terminally functional polymers,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 42, no. 19, pp. 8171–8178, 2001.
- [57] S. E. Amos and B. Yalcin, *Hollow Glass Microspheres for Plastics, Elastomers, and Adhesives Compounds*. 2015.
- [58] M. C. A. Cruz, “Correlações entre Propriedades Dinâmico-Mecânicas e Durabilidade sob Fadiga Mecânica em Compósitos de Polipropileno / Polipropileno Maleificado / Fibra de Vidro,” Universidade Federal de São Carlos, 2006.
- [59] M. C. A. Cruz and J. A. Sousa, “Correlations between Dynamic-Mechanical Properties and Fatigue Life of Glass Fiber-Reinforced Polypropylene Composites Compatibilized with Maleated Polypropylene,” in *Polymer Processing Society - PPS-24*, 2008.
- [60] R. Imamura, “Análise Comparativa de Fadiga Mecânica em Compósitos de Polipropileno com Talco e com Nanoargila,” Universidade Federal de São Carlos, 2010.
- [61] 3M, “3M TM Glass Bubbles with Functional Coatings,” *Exp. Prod. Appl. Inf.*, pp. 3–4, 2009.
- [62] B. Yalcin et al., “Recent Advances in Glass Bubble Polymer Compounds,” in *ANTEC*, 2014, pp. 1–6.
- [63] A. S. D’Souza and K. Hendrikson, “Innovative high strength glass microspheres for extruded and injection molded plastics.,” *High Perform. Fill*. 2007, Int. Conf., 3rd, pp. 1–4, 2007.
- [64] J. Z. Liang and C. B. Wu, “Effects of the Glass Bead Content and the Surface Treatment on the Mechanical Properties of Polypropylene Composites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 123, pp. 3054–3063, 2012.
- [65] J. Z. Liang and R. K. Y. Li, “Mechanical properties and morphology of glass bead-filled polypropylene composites,” *Polym. Compos.*, vol. 19, no. 6, pp.

- 698–703, 1998.
- [66] R. K. Y. Li, J. Z. Liang, and S. C. Tjong, "Morphology and Tensile Properties of Glass Bead Filled Low Density Polyethylene Composites," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 79, pp. 59–65, 1998.
- [67] J. Liang and R. K. . Li, "Effect of filler content and surface treatment on the tensile properties of glass-bead-filled polypropylene composites," *Polym. Int.*, vol. 49, no. 2, pp. 170–174, 2000.
- [68] X. L. Xie et al., "Enhanced Interfacial Adhesion between PPO and Glass Beads in Composites by Surface Modification of Glass Beads via In Situ Polymerization and Copolymerization," *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 1, pp. 133–138, 2004.
- [69] C. P. Tsui, C. Y. Tang, and T. C. Lee, "Tensile properties and damage behaviors of glass-bead-filled modified polyphenylene oxide under large strain," *Polym. Compos.*, vol. 22, no. 6, pp. 742–751, 2001.
- [70] Q. Yuan, W. Jiang, L. An, and R. K. Y. Li, "The mechanical and thermal behaviors of glass bead filled polypropylene," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 15, no. 7, pp. 409–413, 2004.
- [71] Y. Hu, R. Mei, Z. An, and J. Zhang, "Silicon rubber/hollow glass microsphere composites: Influence of broken hollow glass microsphere on mechanical and thermal insulation property," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 79, pp. 64–69, 2013.
- [72] A. S. Doumbia et al., "Hollow microspheres - Poly-(propylene) blends: Relationship between microspheres degradation and composite properties," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 114, pp. 146–153, 2015.
- [73] B. Yalcin, S. E. Amos, B. M. Urquiola, and I. S. Gunes, "Effect of Processing Conditions on the Extent of Glass Bubble Survival During Twin Screw Compounding," *Tech. Pap.*, no. 5, pp. 1–6, 2012.
- [74] J. Z. Liang, "Tensile Properties of Hollow Glass Bead-Filled Polypropylene Composites," *J. of Applied Polym. Sci.*, vol. 104, pp. 1697–1701, 2007.
- [75] J.-Z. Liang, "Tensile and Flexural Properties of Hollow Glass Bead-filled ABS Composites," *J. Elastomers Plast.*, vol. 37, no. 4, pp. 361–370, 2005.
- [76] J.-Z. Liang, "Impact Fracture Behavior of Hollow Glass Bead-Filled ABS Composites," *J. ASTM Int.*, vol. 3, no. 4, pp. 1–7, 2006.
- [77] J.-Z. Liang, "Impact fracture toughness of hollow glass bead-filled

- polypropylene composites," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 3, pp. 841–846, 2007.
- [78] S. N. Patankar, A. Das, and Y. A. Kranov, "Interface engineering via compatibilization in HDPE composite reinforced with sodium borosilicate hollow glass microspheres," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 40, no. 6–7, pp. 897–903, 2009.
- [79] S. Wu, "Phase structure and adhesion in polymer blends: A criterion for rubber toughening," *Polymer (Guildf.)*, vol. 26, no. 12, pp. 1855–1863, 1985.
- [80] Q. Fu, G. Wang, and J. Shen, "Polyethylene toughened by CaCO₃ particle: Brittle-ductile transition of CaCO₃-toughened HDPE," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 49, no. 4, pp. 673–677, 1993.
- [81] Z. Bartczak, A. Argon, R. Cohen, and M. Weinberg, "Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends - I. HDPE toughened with rubber," *Polymer (Guildf.)*, vol. 40, no. 9, pp. 2331–2346, 1999.
- [82] M. Porfiri and N. Gupta, "Effect of volume fraction and wall thickness on the elastic properties of hollow particle filled composites," *Compos. Part B Eng.*, vol. 40, no. 2, pp. 166–173, 2009.
- [83] G. Tagliavia, M. Porfiri, and N. Gupta, "Analysis of flexural properties of hollow-particle filled composites," *Compos. Part B Eng.*, vol. 41, no. 1, pp. 86–93, 2010.
- [84] N. Gupta and R. Nagorny, "Tensile properties of glass microballoon-epoxy resin syntactic foams," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 102, no. 2, pp. 1254–1261, 2006.
- [85] E. M. Wouterson, F. Y. C. Boey, X. Hu, and S. C. Wong, "Specific properties and fracture toughness of syntactic foam: Effect of foam microstructures," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 65, no. 11–12, pp. 1840–1850, 2005.
- [86] R. F. Leite, "Polipropileno Reforçado com Cargas Híbridas," Universidade Federal de São Carlos, 1988.
- [87] S. Sahão Jr, "Polipropileno Reforçado com Sistema Híbrido Fibro-Particulado: Fibra de Vidro/Carbonato de Cálcio," Universidade Federal de São Carlos, 1995.
- [88] O. A. G. Ferro, "Anisotropia Mecânica em Moldados por Injeção de Compósitos de Polipropileno com Fibras de Vidro e Carbonato de Cálcio,"

Universidade Federal de São Carlos, 2001.

- [89] A. R. Sena Neto, “Resistência de Linha de Solda em Moldados por Injeção de Compósitos de Polipropileno com Talcos e Fibra de vidro,” Universidade Federal de São Carlos, 2003.
- [90] C. A. Oliveira, “Anisotropia Mecânica em Moldados por Injeção de Compósitos de Polipropileno com Reforço Híbrido de Fibra de Vidro e Talco,” Universidade Federal de São Carlos, 2005.
- [91] C. L. Morelli, “Resistência de Linhas de Solda em Moldados por Injeção de Compósitos de Polipropileno com Fibra de Vidro, Talco e Reforço Híbrido de Fibra de Vidro/Talco,” Universidade Federal de São Carlos, 2006.
- [92] H. Voss and J. Karger-Kocsis, “Fatigue crack propagation in glass- fibre and glass-sphere filled PBT composites Experimental details,” *IntJ Fatigue* No, vol. 1, no. 1, pp. 3–11, 1988.
- [93] J. A. M. Ferreira, C. Capela, and J. D. Costa, “A study of the mechanical behaviour on fibre reinforced hollow microspheres hybrid composites,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 41, no. 3, pp. 345–352, 2010.
- [94] J. A. M. Ferreira, C. Capela, and J. D. Costa, “Dynamic mechanical analysis of hybrid fibre/glass microspheres composites,” *Strain*, vol. 47, no. 3, pp. 275–280, 2011.
- [95] C. S. Karthikeyan, S. Sankaran, and Kishore, “Influence of chopped strand fibres on the flexural behaviour of a syntactic foam core system,” *Polym. Int.*, vol. 49, no. 2, pp. 158–162, 2000.
- [96] C. S. Karthikeyan, S. Sankaran, M. N. Jagdish Kumar, and Kishore, “Processing and compressive strengths of syntactic foams with and without fibrous reinforcements,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 81, no. 2, pp. 405–411, 2001.
- [97] C. S. Karthikeyan, S. Sankaran, and Kishore, “Flexural behaviour of fibre-reinforced syntactic foams,” *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 290, no. 1, pp. 60–65, 2005.
- [98] M. van den Oever and T. Peijs, “Continuous-glass-fibre-reinforced polypropylene composites II. Influence of maleic-anhydride modified polypropylene on fatigue behaviour,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 29, no. 3, pp. 227–239, 1998.
- [99] E. K. Gamstedt, L. A. Berglund, and T. Peijs, “Fatigue mechanisms in

- unidirectional glass-fibre-reinforced polypropylene,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 59, no. 5, pp. 759–768, 1999.
- [100] J. A. M. Ferreira, J. D. M. Costa, and M. O. W. Richardson, “Effect of Notch and Test Conditions on the Fatigue of a Glass-Fiber-Reinforced Polypropylene Composite,” *Compos. Sci. Technol. Elsevier Sci. Ltd.*, vol. 57, no. 97, pp. 1243–1248, 1997.
- [101] J. J. Horst and J. L. Spoormaker, “Mechanisms of fatigue in short glass fiber reinforced polyamide 6,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 36, no. 22, pp. 2718–2726, 1996.
- [102] J. J. Horst and J. L. Spoormaker, “Fatigue fracture mechanisms and fractography of short-glassfibre-reinforced polyamide 6,” *J. Mater. Sci.*, vol. 32, pp. 3641–3651, 1997.
- [103] J. A. M. Ferreira, K. Salviano, J. D. Costa, and C. Capela, “Fatigue behaviour in hybrid hollow microspheres/fibre reinforced composites,” *J. Mater. Sci.*, vol. 45, no. 13, pp. 3547–3553, 2010.
- [104] T. P. Oliveira, S. N. Silva, and J. A. Sousa, “Flexural fatigue behavior of plasma-sprayed hydroxyapatite-coated polyether-ether-ketone (PEEK) injection moldings derived from dynamic mechanical analysis,” *Int. J. Fatigue*, vol. 108, no. September 2017, pp. 1–8, 2018.
- [105] J. E. Motezuki, “Influência da Nanoargila no Envelhecimento Higrotérmico de Compósitos de Polipropileno / PP Maleado / Fibra de Vidro,” Universidade Federal de São Carlos, 2010.
- [106] 3M, “3M Glass Bubbles iM30K,” *Prod. Inf.*, pp. 2–3, 2009.
- [107] Addivant, “Addivant Polymer Modifiers - POLYBOND® 3200.” [Online]. Available: <http://www.addivant.com>. [Accessed: 01-May-2014].
- [108] 3M, “3MTM Glass Microspheres Compounding and Injection Molding Guidelines,” 2007.
- [109] J. Z. Liang, R. K. Y. Li, and S. C. Tjong, “Morphology and Tensile Properties of Glass Bead Filled Low Density Polyethylene Composites,” *Polym. Test.*, vol. 16, pp. 529–548, 1997.
- [110] L. E. N. Robert F. Landel, *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, Second Edition, 2nd ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 1994.
- [111] P. E. Lopes and J. a. Sousa, “Modificação nas características da interface/interfase em compósitos de polipropileno/fibras de vidro com

- compatibilizante PP-g-MAH e sua influência nas propriedades mecânicas,” *Polímeros Ciência e Tecnol.*, vol. 9, pp. 98–103, 1999.
- [112] G. J. P. Arroyave, “INFLUÊNCIA DA NANOARGILA (O-MMT) NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE POLIPROPILENO REFORÇADO COM FIBRA DE VIDRO,” Universidade Federal de São Carlos, 2014.
- [113] J. L. Thomason and L. Yang, “Temperature dependence of the interfacial shear strength in glass-fibre polypropylene composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 71, no. 13, pp. 1600–1605, 2011.
- [114] R. S. Raghava, “Thermal expansion of organic and inorganic matrix composites: A Review of theoretical and experimental studies,” *Polym. Compos.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–11, 1988.
- [115] P. P. Parlevliet, H. E. N. Bersee, and A. Beukers, “Residual stresses in thermoplastic composites-A study of the literature-Part II: Experimental techniques,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 38, no. 3, pp. 651–665, 2007.
- [116] J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*. John Wiley & Sons, 1980.
- [117] A. Savadori, “Methods of measurement and interpretation of results,” in *Rubber Toughened Engineering Plastics*, 1st ed., A. A. Collyer, Ed. Springer Science & Business Media, 1994, p. 366.
- [118] M. Tajvidi, R. H. Falk, and J. C. Hermanson, “Effect of natural fibers on thermal and mechanical properties of natural fiber polypropylene composites studied by dynamic mechanical analysis,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 101, no. 6, pp. 4341–4349, 2006.
- [119] M. Tajvidi, “Static and dynamic mechanical properties of a kenaf fiber-wood flour/polypropylene hybrid composite,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 98, no. 2, pp. 665–672, 2005.

APÊNDICE A - Curvas σ_a -N individuais para cada um dos três corpos-de-prova submetidos ao ensaio de fadiga.

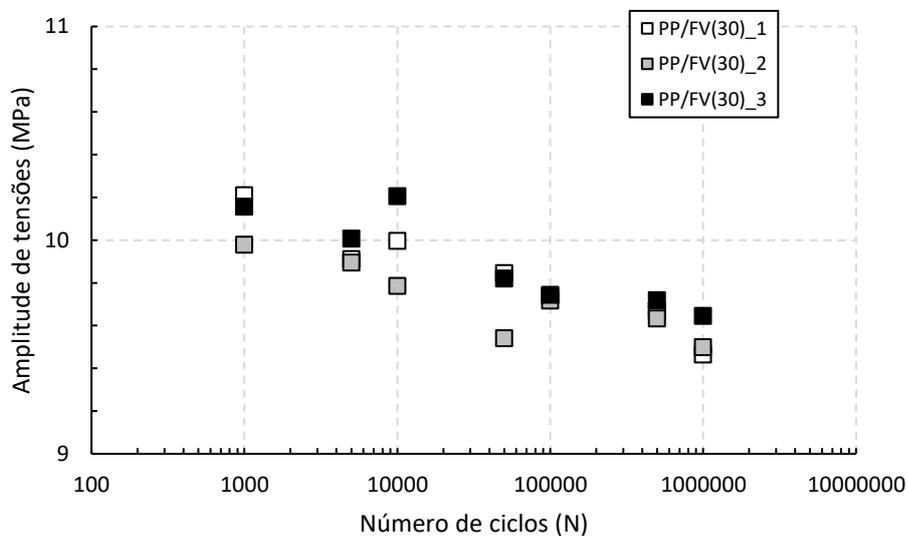


Figura 79 Curvas σ_a -N individuais para três corpos-de-prova do compósito binário de PP/FV(30,0).

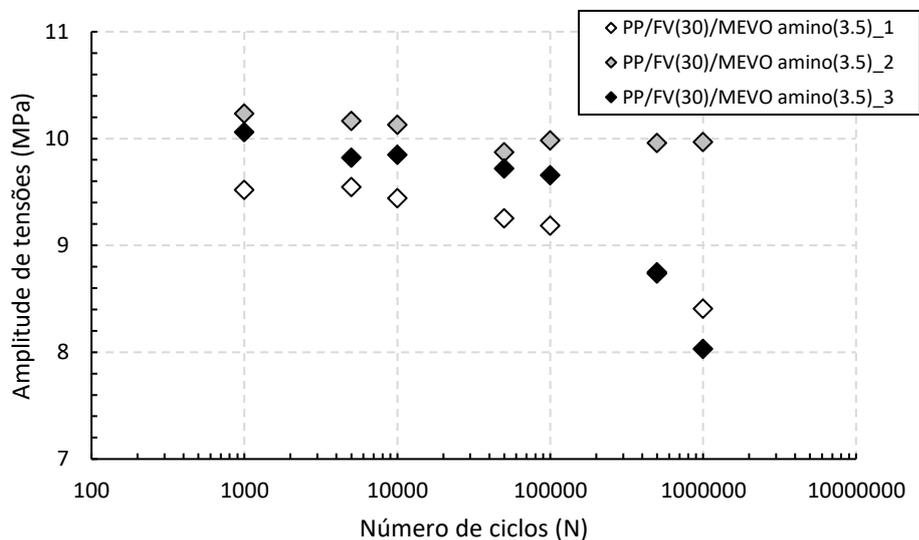


Figura 80 - Curvas σ_a -N individuais para três corpos-de-prova do compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(3,5).

APÊNDICE B – Curvas das análises de DMTA: corpos-de-prova como moldados

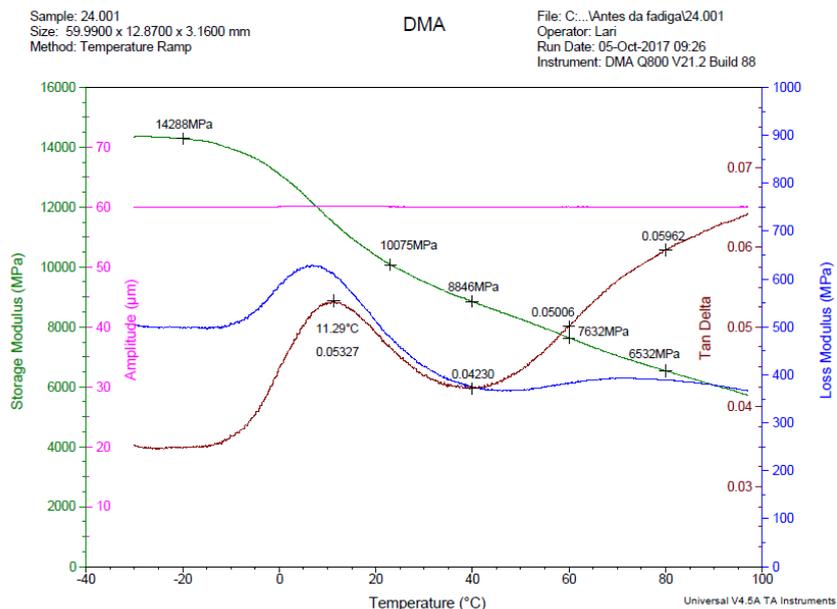


Figura 83 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito binário de PP/FV(30,0) como moldado, corpo-de-prova 1.

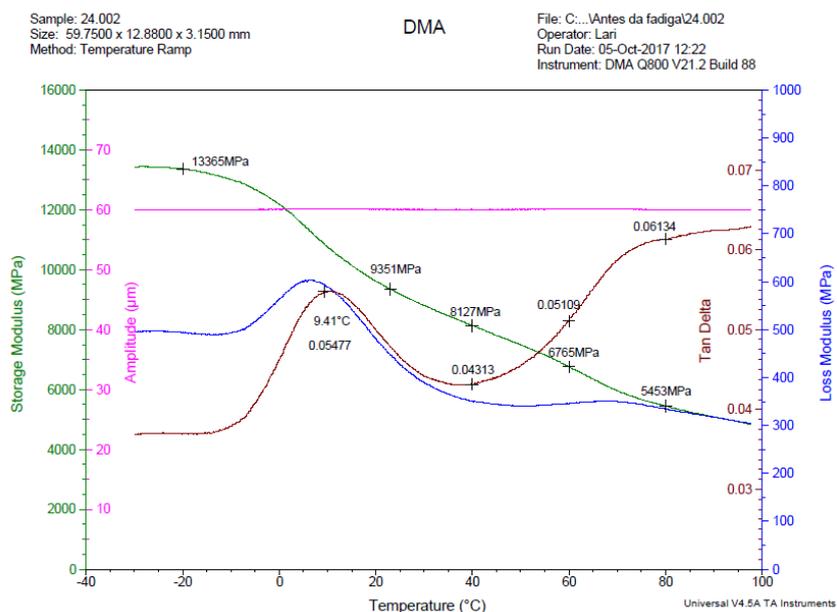


Figura 84 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito binário de PP/FV(30,0) como moldado, corpo-de-prova 2.

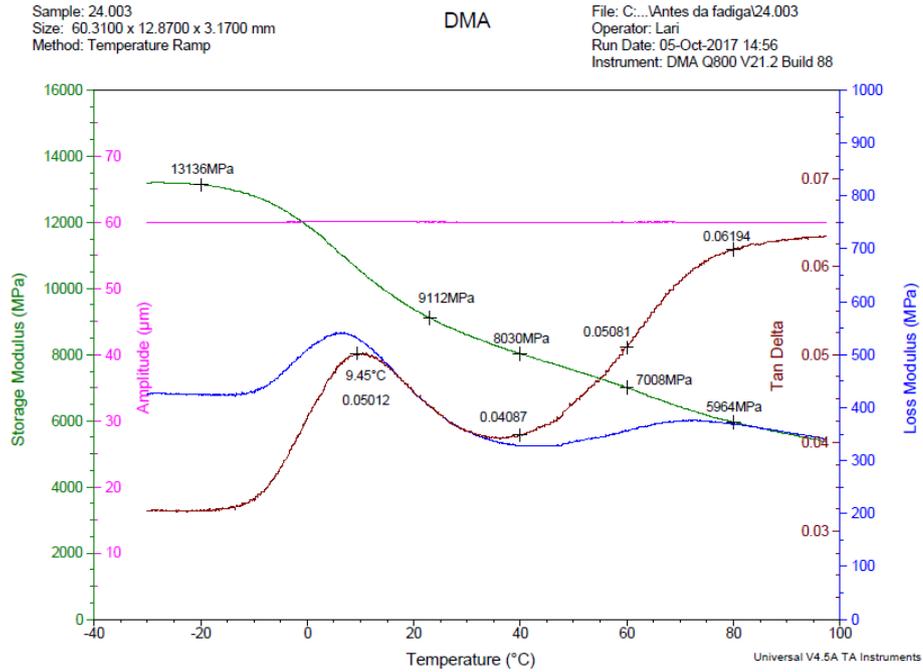


Figura 85 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito binário de PP/FV(30,0) como moldado, corpo-de-prova 3.

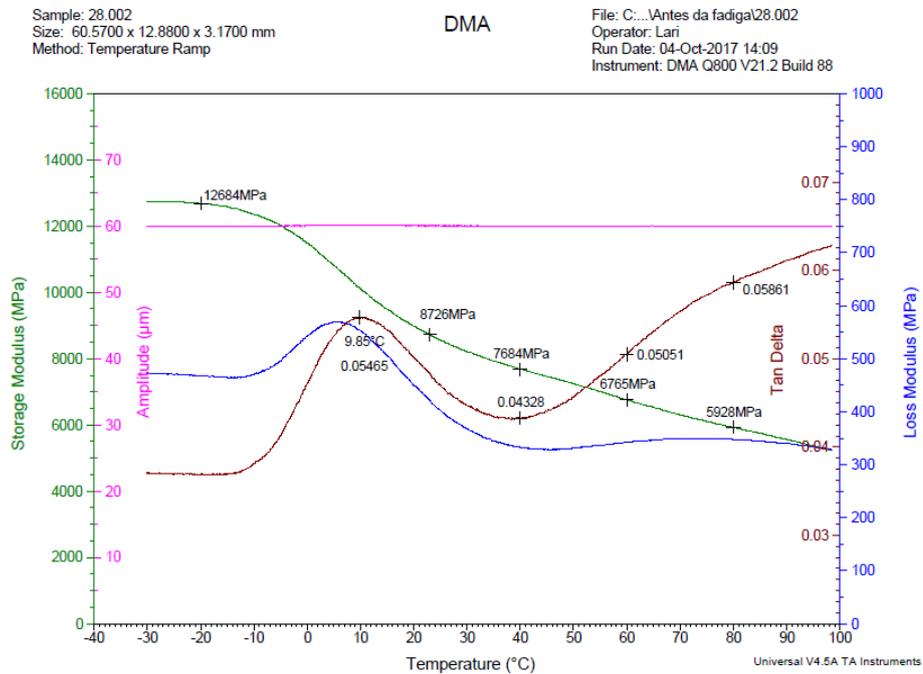


Figura 86 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(3,5) como moldado, corpo-de-prova 1.

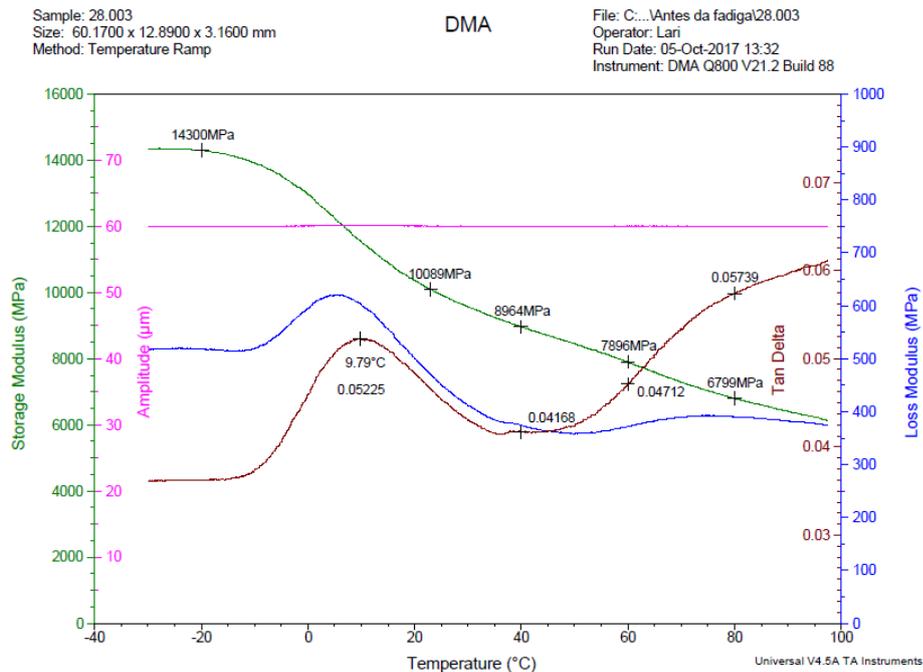


Figura 87 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(3,5) como moldado, corpo-de-prova 2.

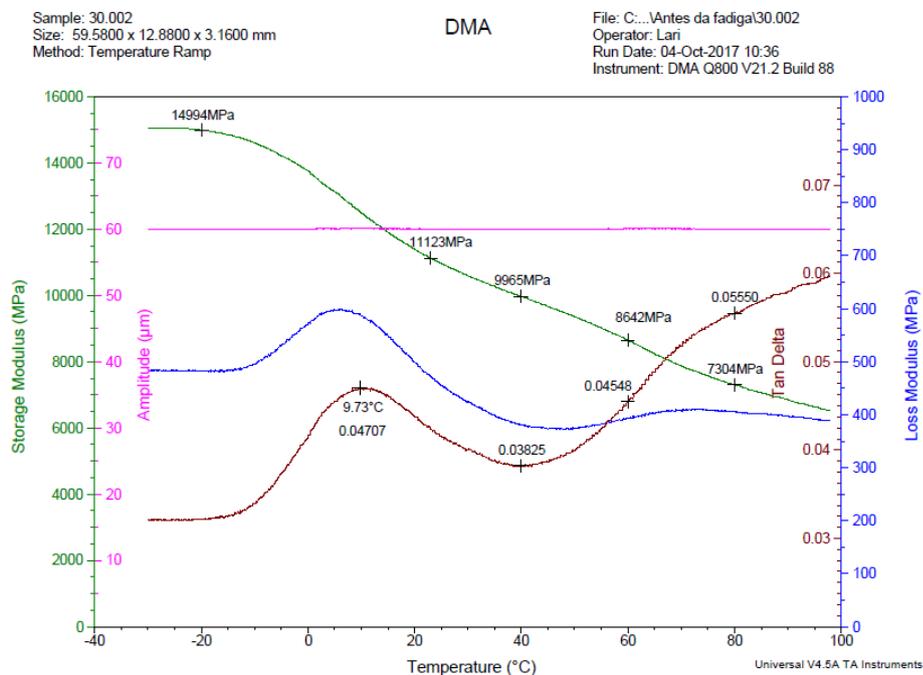


Figura 88 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(7,5) como moldado, corpo-de-prova 1.

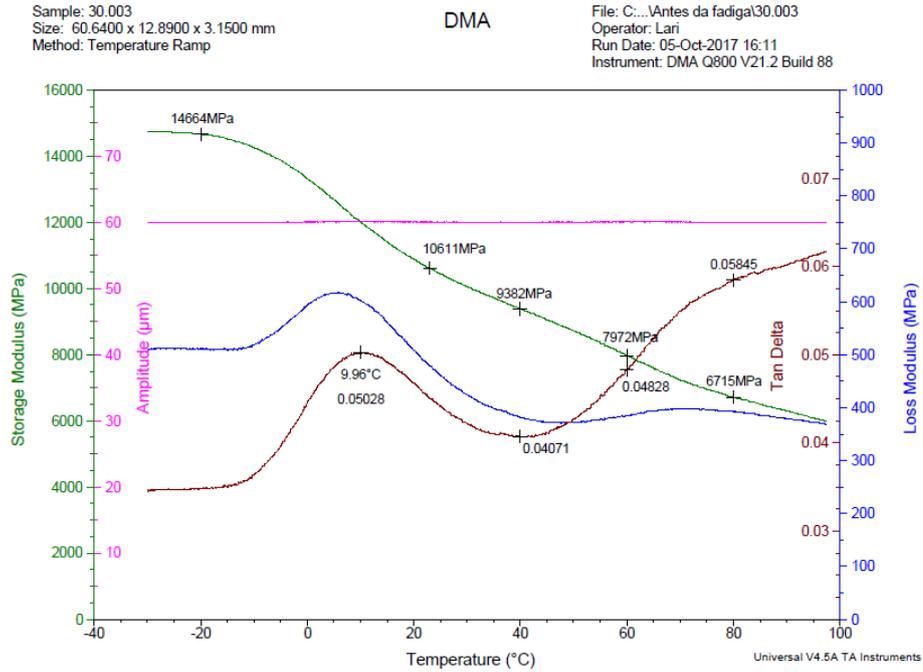


Figura 89 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(7,5) como moldado, corpo-de-prova 2.

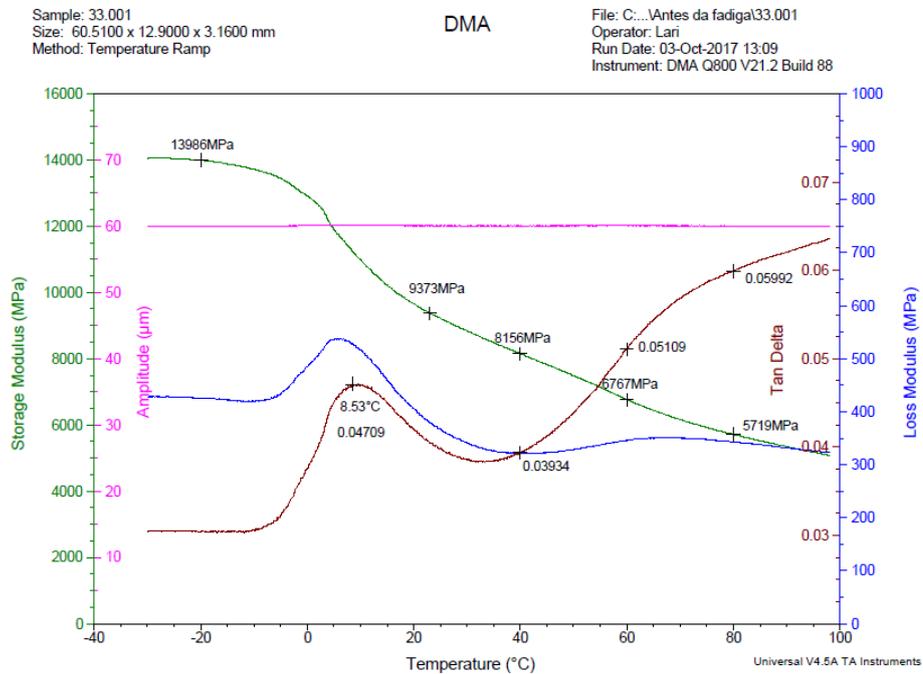


Figura 90 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO(3,5) como moldado, corpo-de-prova 1.

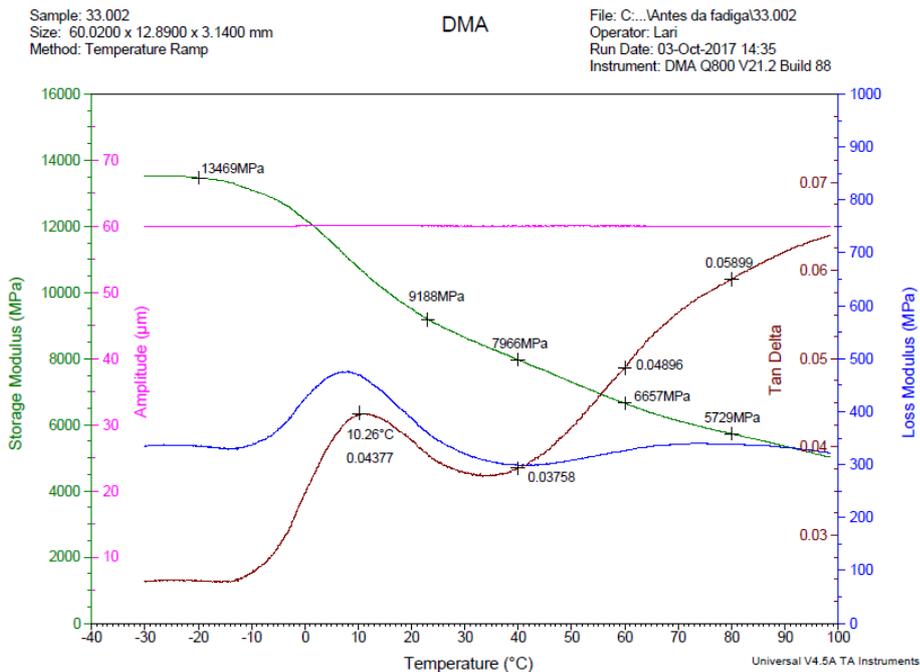


Figura 91 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E'; módulo de perda – E''; tan δ e amplitude de deformação) para o compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO(3,5) como moldado, corpo-de-prova 2.

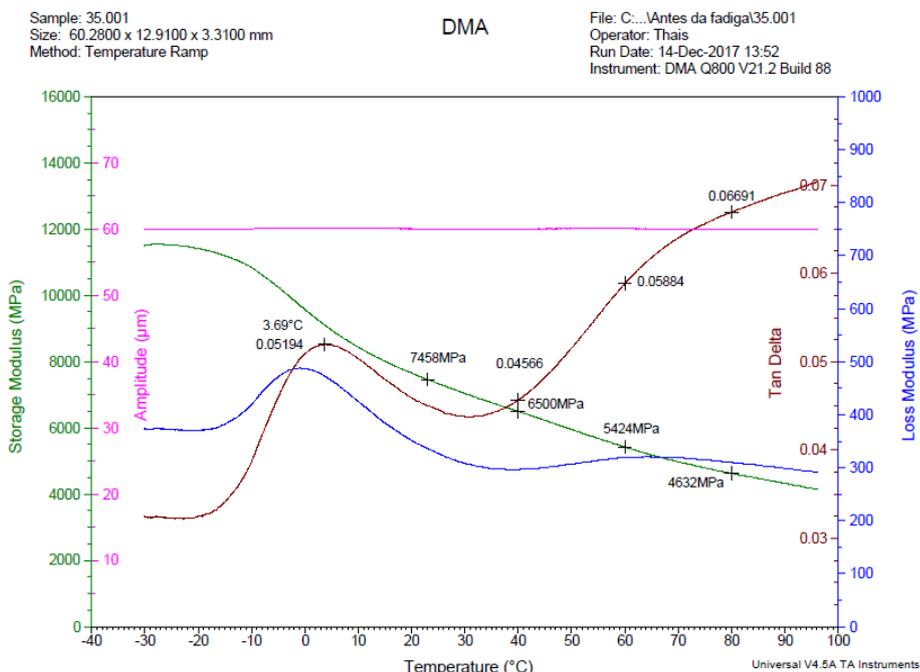


Figura 92 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E'; módulo de perda – E''; tan δ e amplitude de deformação) para o compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO(7,5) como moldado, corpo-de-prova 1.

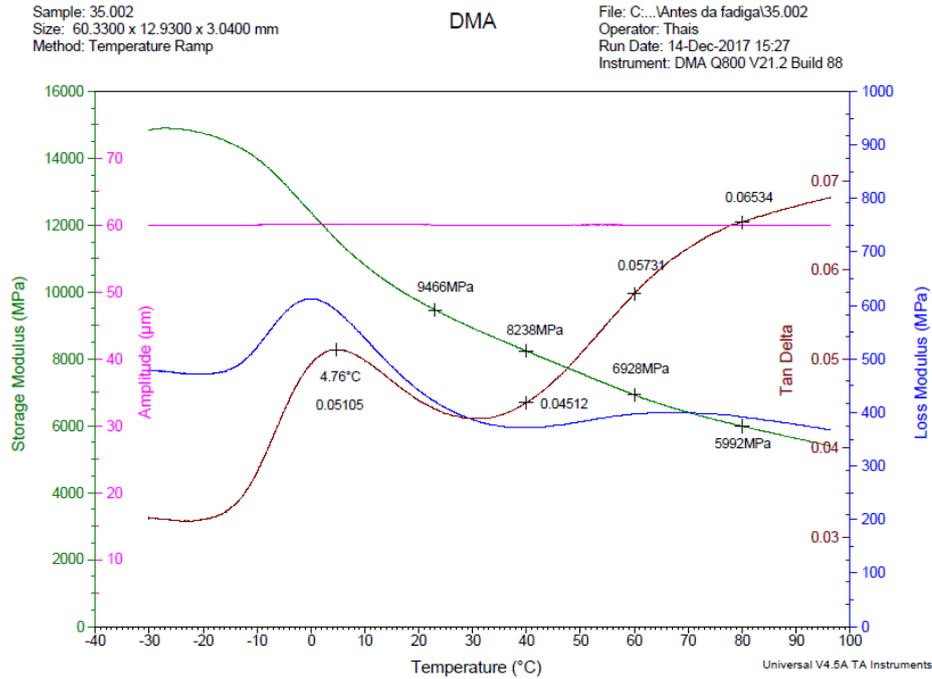


Figura 93 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO(7,5) como moldado, corpo-de-prova 2.

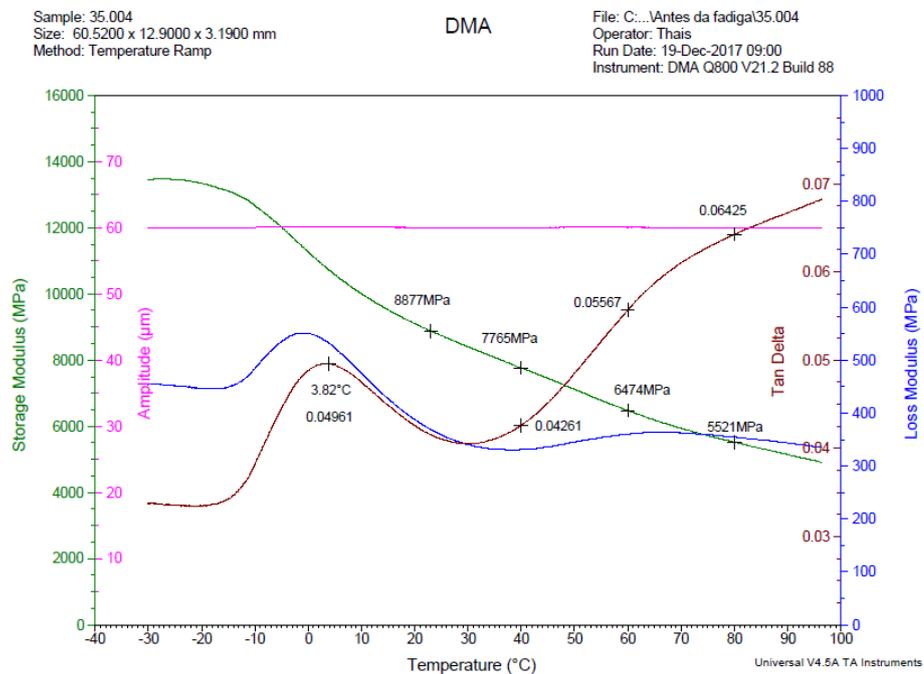


Figura 94 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO(7,5) como moldado, corpo-de-prova 3.

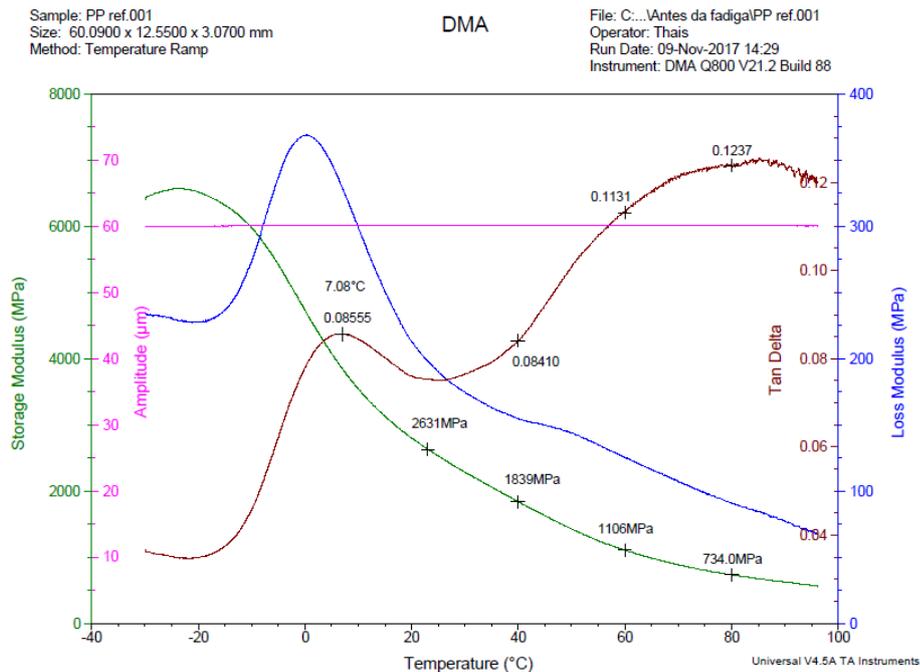


Figura 95 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o PP ref. como moldado, corpo-de-prova 1.

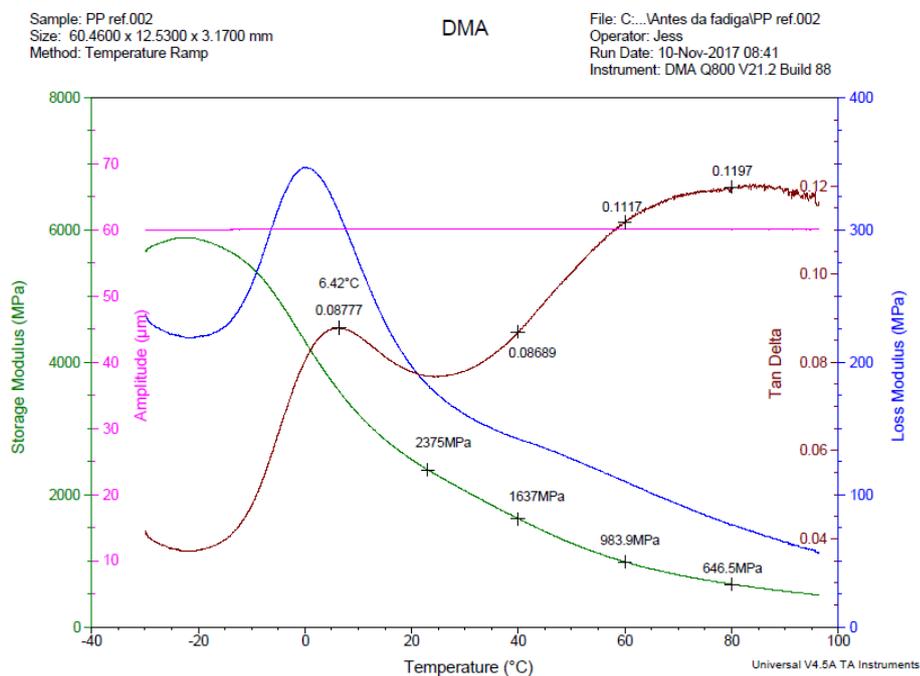


Figura 96 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o PP ref. como moldado, corpo-de-prova 2.

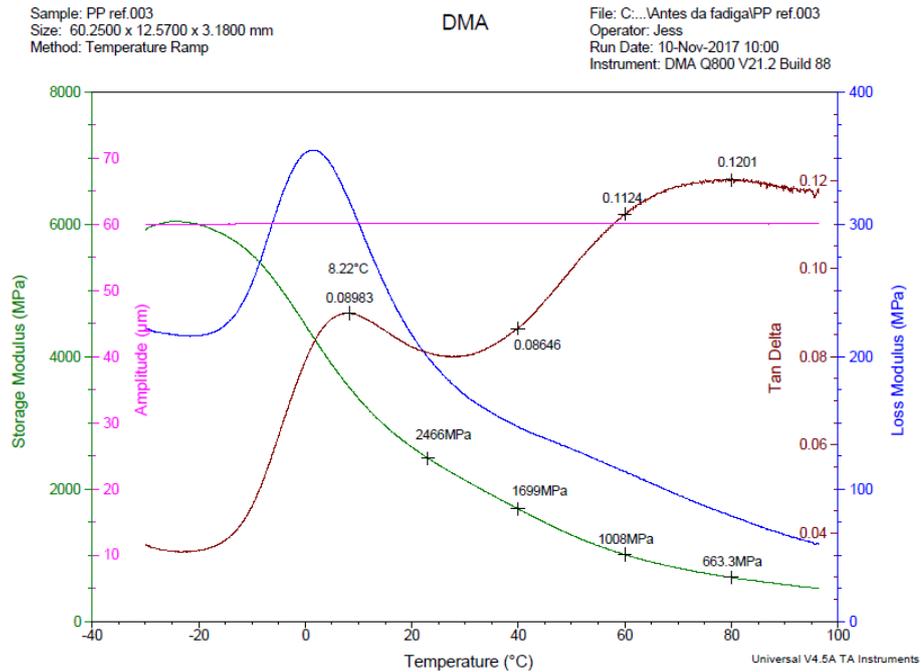


Figura 97 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o PP ref. como moldado, corpo-de-prova 3.

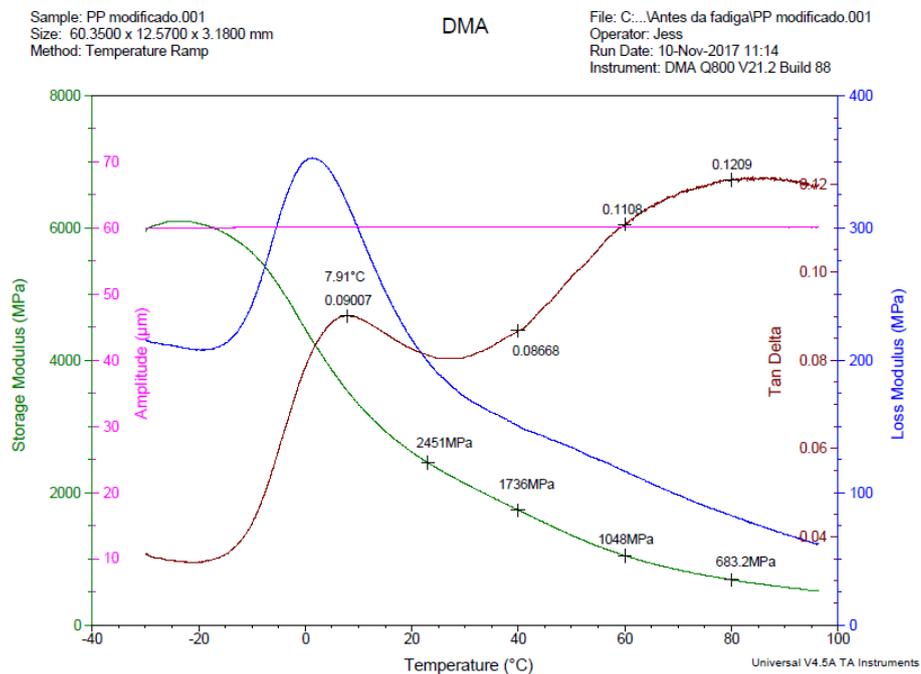


Figura 98 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o PP ref. modificado com 3,5% de PP-g-MAH como moldado, corpo-de-prova 1.

APÊNDICE C – Curvas das análises de DMTA: corpos-de-prova pós-fadiga em flexão

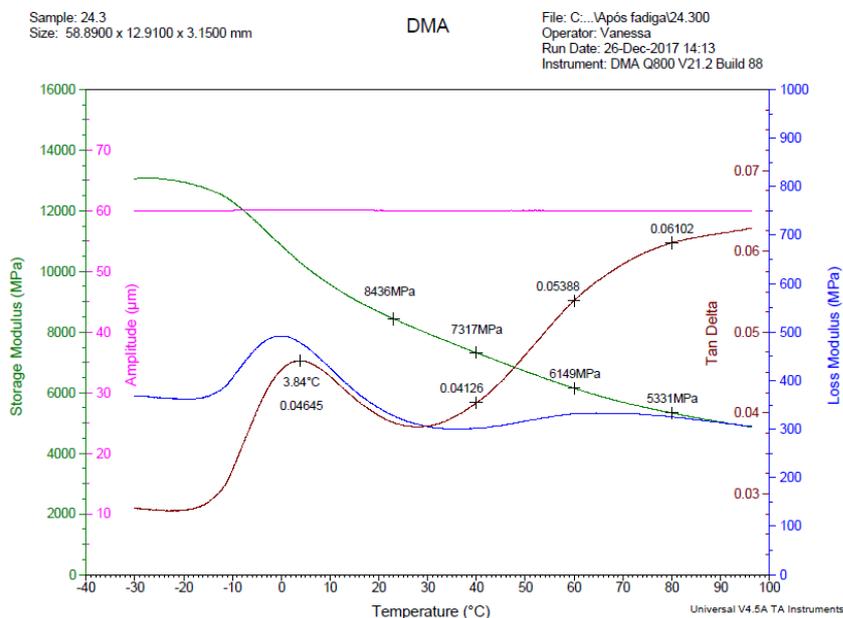


Figura 101 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito binário de PP/FV(30,0) pós-fadiga em flexão, corpo-de-prova 1.

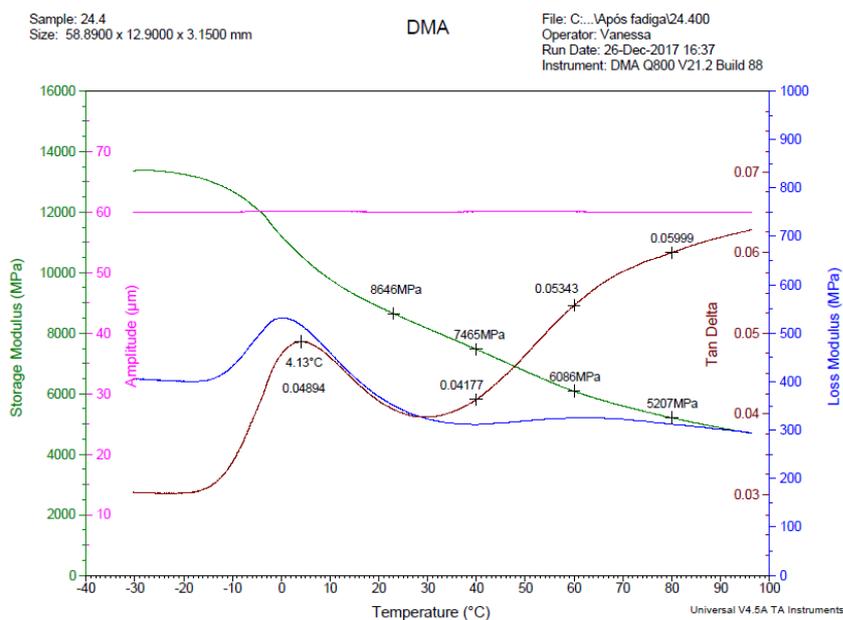


Figura 102 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito binário de PP/FV(30,0) pós-fadiga em flexão, corpo-de-prova 2.

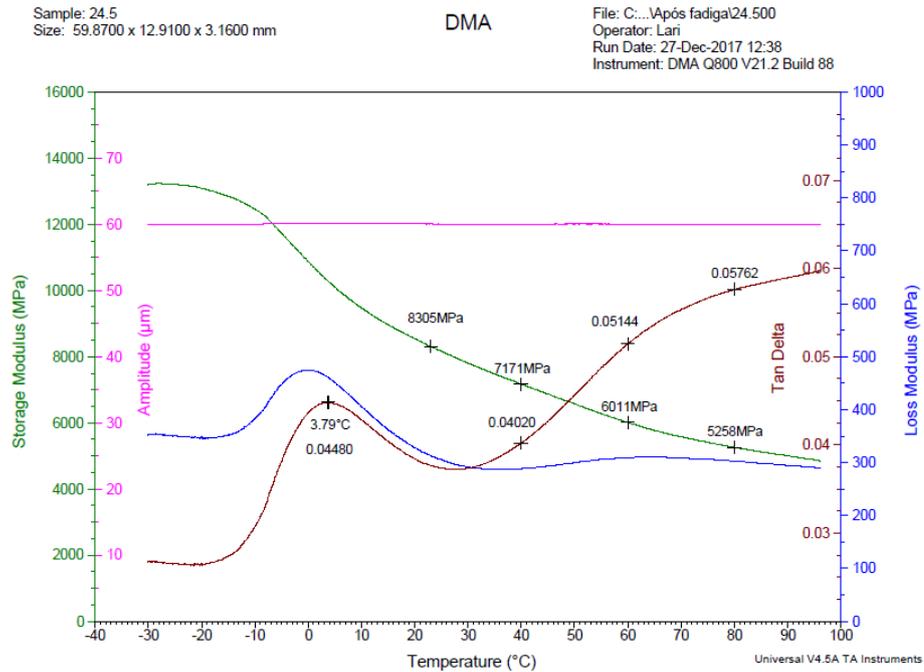


Figura 103 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito binário de PP/FV(30,0) pós-fadiga em flexão, corpo-de-prova 3.

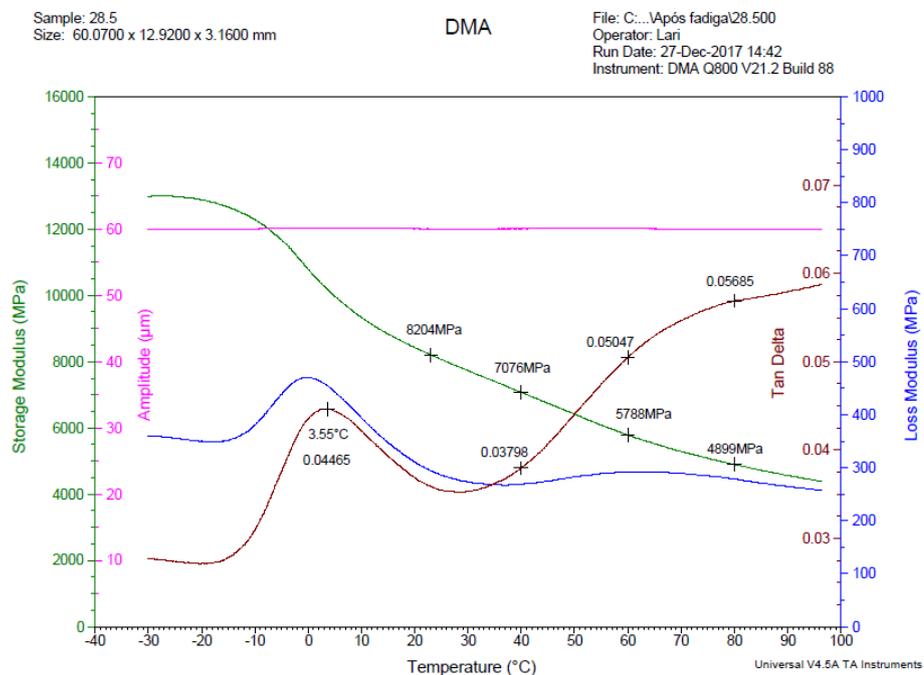


Figura 104 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(3,5) pós-fadiga em flexão, corpo-de-prova 1.

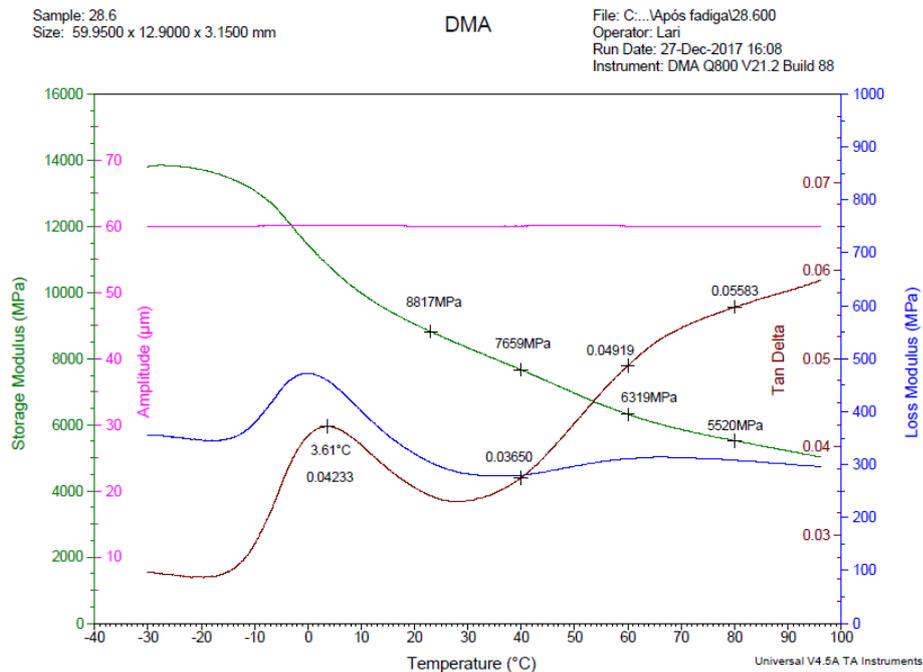


Figura 105 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(3,5) pós-fadiga em flexão, corpo-de-prova 2.

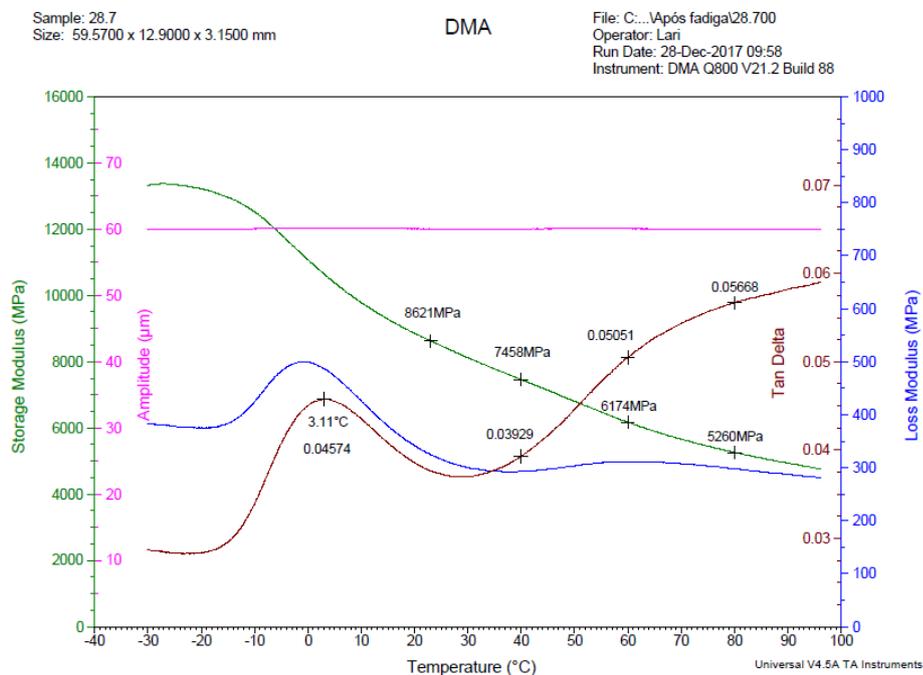


Figura 106 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(3,5) pós-fadiga em flexão, corpo-de-prova 3.

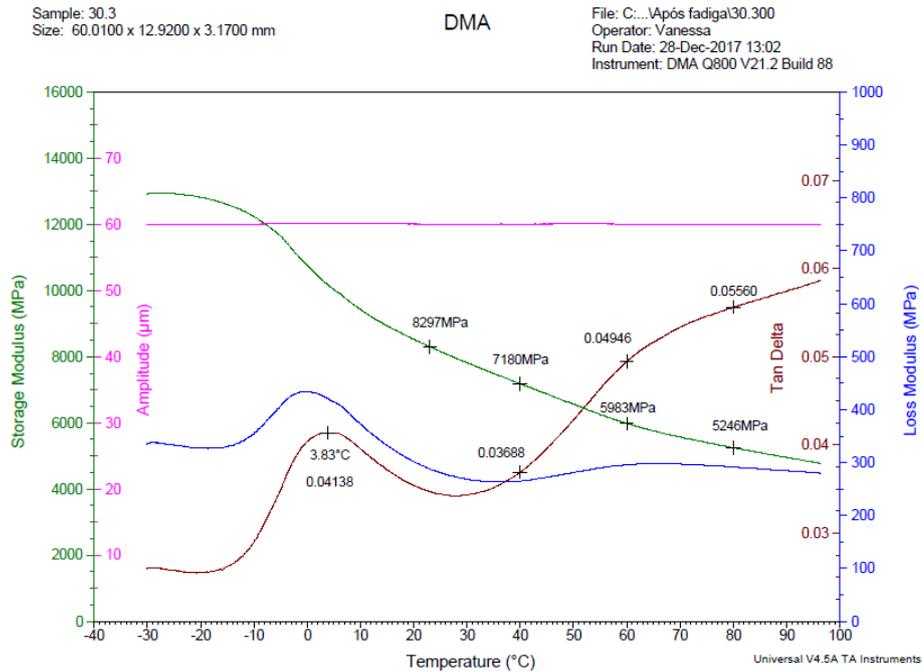


Figura 107 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(7,5) pós-fadiga em flexão, corpo-de-prova 1.

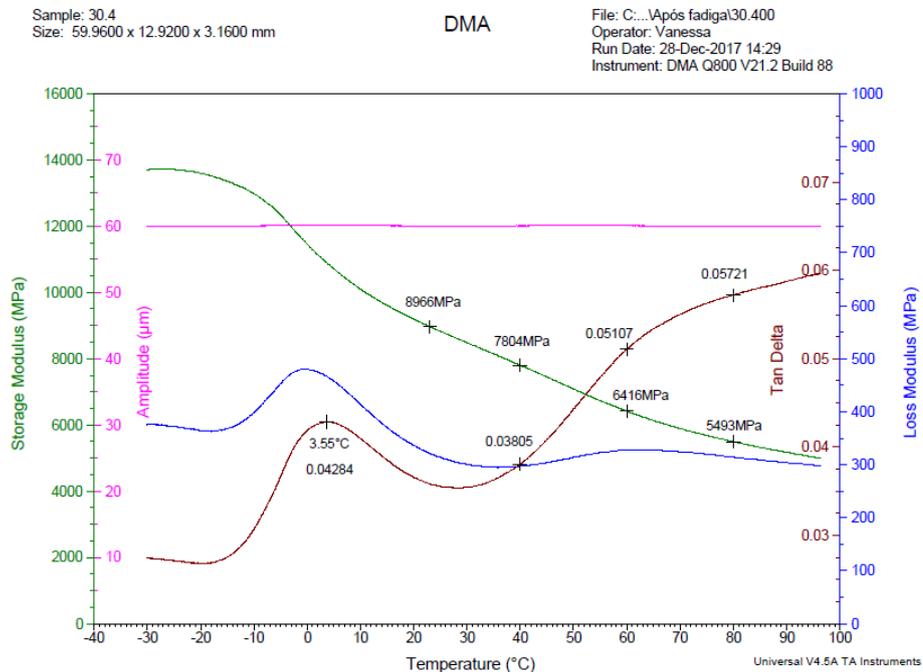


Figura 108 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(7,5) pós-fadiga em flexão, corpo-de-prova 2.

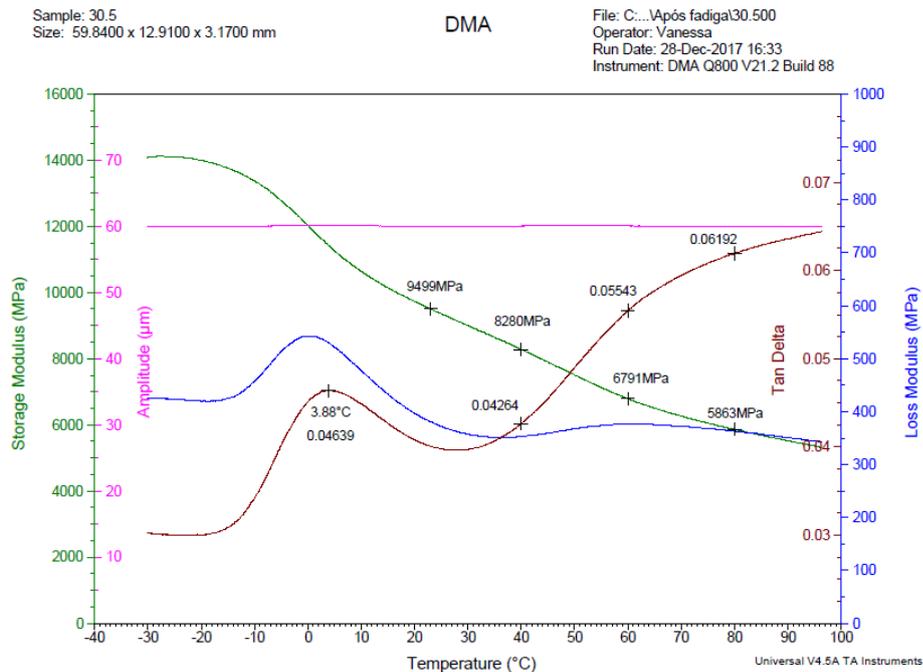


Figura 109 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO_{amino}(7,5) pós-fadiga em flexão, corpo-de-prova 3.

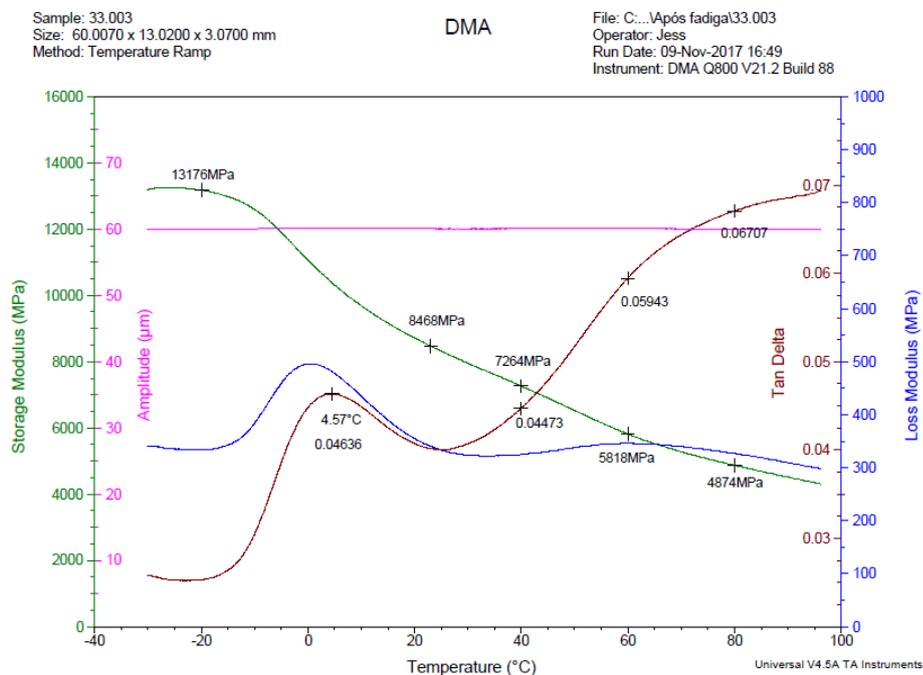


Figura 110 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito híbrido de PP/FV(30,0)/MEVO(3,5) pós-fadiga em flexão, corpo-de-prova 1.

