

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

**CORRELAÇÕES ENTRE PROPRIEDADES DINÂMICO-MECÂNICAS E
DURABILIDADE SOB FADIGA MECÂNICA EM COMPÓSITOS DE
POLIPROPILENO/POLIPROPILENO MALEIFICADO/FIBRA DE VIDRO**

Michelle Christina Avezum da Cruz

São Carlos
Ano 2006

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

**CORRELAÇÕES ENTRE PROPRIEDADES DINÂMICO-MECÂNICAS E
DURABILIDADE SOB FADIGA MECÂNICA EM COMPÓSITOS DE
POLIPROPILENO/POLIPROPILENO MALEIFICADO/FIBRA DE VIDRO**

Michelle Christina Avezum da Cruz

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência
e Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE
EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. José Alexandrino de Sousa

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos

Ano 2006

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

C957ce

Cruz, Michelle Christina Avezum da.

Correlações entre propriedades dinâmico-mecânicas e durabilidade sob fadiga mecânica em compósitos de polipropileno/polipropileno maleificado/fibra de vidro / Michelle Christina Avezum da Cruz. -- São Carlos: UFSCar, 2006.

213 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2006.

1. Compósitos poliméricos. 2. Durabilidade. 3. Fadiga mecânica. 4. Propriedades mecânicas. 5. Compatibilizante interfacial. I. Título.

CDD: 620.118 (20^a)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todas as pessoas que me ajudaram de maneira direta ou indireta em alguma etapa ou durante todo o caminho trilhado até a sua conclusão. Principalmente a quem sempre tentou levantar minha cabeça nos momentos difíceis e me fez lembrar e acreditar que todo e qualquer trabalho que seja realizado com amor, dedicação e empenho sempre terá seu reconhecimento e seu valor.

Também gostaria de agradecer especialmente aos meus pais Décio e Cristina, meu irmão Felipe, minhas tias Rita, Bernadete e Regina, meu namorado Wellington, além de todos os amigos que acompanharam e contribuíram para a execução deste trabalho.

VITAE DA CANDIDATA

Engenheira de Materiais, com ênfase em polímeros, pela Universidade Federal de São Carlos - UFSCar (2003).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
MICHELLE CHRISTINA AVEZUM DA CRUZ
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 06 DE SETEMBRO DE 2006.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. José Alexandrino de Sousa
Orientador
DEMa/UFSCar

Prof. Dr. Elias Hage Júnior
DEMa/UFSCar

Prof. Dr. Dirceu Spinelli
DM-EESC/USP

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus e à toda minha família pela ajuda, compreensão, amizade, amor e apoio, fundamentais em todas as etapas da minha vida.

Agradeço ao Professor Dr. José Alexandrino de Sousa pela ajuda, incentivo, orientação, paciência, por ajudar na execução desta dissertação e por acreditar na minha capacidade de realizar um trabalho deste porte. Agradeço também aos colegas do nosso grupo de estudos (Carolina, Amauri, Paulo, Joice, Débora, Lucas e Breno) pelo trabalho em equipe e ajuda constante.

Aos meus amigos, colegas do DEMa, estudantes, funcionários administrativos, técnicos e professores pela amizade, paciência, incentivo, colaboração, ensinamentos, compreensão e confiança.

Em especial aos Professores Drs. Walter Libardi, Elias Hage Júnior, Carlito Calil Júnior (EESC – USP), Elisabeth Frollini (EESC – USP), Benedito Bueno (EESC – USP), ao aluno Wanderson e aos técnicos: José Luís (DEMa), Clever (EESC – USP), Mário Miranda (DEMa) e Leumar (DEMa), por toda colaboração fundamental para o sucesso do trabalho.

À CAPES pela bolsa de mestrado.

Às empresas Suzano-Poliólefina (ex-Polibrasil), Saint-Gobain–Vetrotex e Uniroyal Química (Crompton) pelo fornecimento de todos os materiais utilizados neste trabalho de mestrado.

RESUMO

Apesar de já ser conhecida a influência da adesão interfacial no desempenho mecânico de curta duração dos compósitos termoplásticos, pouco se sabe sobre a influência da natureza da interface/interfase fibra-polímero na resistência à fadiga destes materiais. Esta propriedade de longa duração é de suma importância em aplicações de engenharia, onde os compósitos moldados por injeção de polipropileno (PP) reforçado com fibra de vidro curta (FV) começam a encontrar grande relevância e atuação, em função de desempenho superior alcançado com uso de compatibilizantes interfaciais. Assim, neste trabalho, buscou-se investigar a influência da adição do compatibilizante interfacial de PP funcionalizado com anidrido maleico (PP-g-MAH) no comportamento mecânico sob fadiga cíclica em compósitos de PP reforçado com 30% em peso de FV. Os ensaios de fadiga foram realizados em flexão quatro-pontos sob deformação controlada na frequência de 1 Hz e ciclo completo reverso com tensão média zero.

Com o objetivo de obter rapidamente informações indicativas sobre a influência do teor de PP-g-MAH na durabilidade sob fadiga mecânica destes compósitos, apresenta-se neste trabalho uma metodologia experimental que busca correlacionar as propriedades obtidas por análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) dos compósitos, sem e com envelhecimento por curto tempo sob fadiga, com o experimentalmente determinado desempenho sob fadiga mecânica destes materiais. A principal conclusão deste trabalho demonstra que a propriedade de amortecimento mecânico ($\tan \delta$), associado ao atrito interfacial do compósito, diminui com aumento no teor do compatibilizante de PP-g-MAH incorporado, sendo este efeito melhor evidenciado nos compósitos pré-envelhecidos sob fadiga. Esta redução no valor de $\tan \delta$ do compósito indica claramente um aumento no grau de compatibilização interfacial fibra-polímero e reflete de forma coerente e inversamente proporcional ao número de ciclos até falha verificada nos ensaios de longa duração sob fadiga mecânica, proporcionando um aumento na durabilidade dos compósitos de PP em análise.

CORRELATIONS BETWEEN DYNAMIC-MECHANICAL PROPERTIES AND FATIGUE LIFE OF GLASS FIBER-REINFORCED POLYPROPYLENE COMPOSITES COMPATIBILIZED WITH MALEATED POLYPROPYLENE

ABSTRACT

Although the influence of interfacial adhesion on short-term mechanical performance of fiber-reinforced thermoplastic composites has been well established, very little published information is available on the influence of the composite interface/interphase characteristics on fatigue properties of these materials. Fatigue life determination is of paramount importance for engineering applications of injection moulded short glass fiber (GF) reinforced polypropylene (PP) composites. Thus, this work is related to an investigation on the influence of maleated polypropylene (PP-g-MAH) interfacial compatibilizer on the fatigue resistance properties of 30 percent GF-reinforced PP composites. The mechanical fatigue analysis was carried out using four-point bending tests under deformation controlled mode at frequencies of 1 Hz and complete reverse cycle ($R = -1$).

In order to obtain quick comparative data on PP-g-MAH compatibilizer performance on the fatigue life of these composites, an experimental procedure was elaborated in order to correlate the properties determined by dynamic-mechanical thermal analysis (DMTA) of composite samples, both pristine or subjected to short-term cyclic loading, with the experimentally determined fatigue life of these materials. The main conclusions of this work indicate that the mechanical damping ($\tan \delta$) values, related to the fiber-polymer interfacial friction, reduce with compatibilizer content; this effect being better evidenced in the fatigued samples. The decrease in $\tan \delta$ values with compatibilizer content clearly indicate an increase in the composite interfacial compatibility and were found to be inversely proportional to the number of cycles to failure determined by long-term fatigue testing, thus, promoting an increase in the fatigue life of the investigated PP/PP-g-MAH/30%GF composites.

PUBLICAÇÕES

CRUZ, M. C. A.; LOPES, P. & SOUSA J. A. - **Influência de Polipropileno Maleificado no Envelhecimento Higrotérmico de Compósitos de PP/PP-g-MAH/Fibra de Vidro**, Anais em CD-ROM do 8º Congresso Brasileiro de Polímeros (8º CBPol), Águas de Lindóia, Nov. (2005).

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiv
ÍNDICE DE FIGURAS	xviii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xviii
1 INTRODUÇÃO	1
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	5
2.1 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS	5
2.2 TEORIA DO REFORÇAMENTO MECÂNICO DOS COMPÓSITOS	7
2.2.1 <i>Micromecânica de Reforçamento de Polímeros com Fibras de Alto</i> <i>Módulo</i>	8
2.2.1.1 <i>Previsão teórica das Constantes Elásticas dos Compósitos</i> <i>Unidirecionais</i>	9
2.2.1.2 <i>Resistência à Tração dos Compósitos Unidirecionais (Direção</i> <i>Longitudinal)</i>	14
2.2.1.3 <i>Transferência de Tensão em Termoplásticos Reforçados com</i> <i>Fibras Curtas</i>	17
2.2.1.4 <i>Previsão da Resistência de Compósitos Reforçados com Fibras</i> <i>Curtas</i>	19
2.2.1.4 <i>Módulo de Compósitos com Fibras Curtas</i>	29
2.2.2 <i>Tenacidade em Compósitos POLIMÉRICOS</i>	32
2.3 ASPECTOS GERAIS SOBRE A INTERFACE FIBRA/MATRIZ	35
2.3.1 <i>Interface / Interfase</i>	35
2.3.2 <i>Adesividade e Molhabilidade</i>	37
2.3.3 <i>Agentes de Acoplagem e Compatibilizantes Interfaciais</i>	42
2.3.3.1 <i>Funcionalização do Polipropileno</i>	47
2.4 ASPECTOS GERAIS SOBRE ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMTA).....	51
2.5 DURABILIDADE A LONGO PRAZO	55
2.5.1 <i>Limites de Durabilidade</i>	56
2.5.2 <i>Durabilidade sob Carregamento Mecânico Periódico – Fadiga</i>	57
2.5.3 <i>Técnicas de Análise do Comportamento sob Fadiga</i>	66
2.5.3.1 <i>Representação Geral de Fadiga: Curvas S-N</i>	66
2.5.3.2 <i>Propagação de Trinca por Fadiga Dinâmica</i>	67
2.5.4 <i>Limites de Resistência</i>	71
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	73
3.1 COMPATIBILIZAÇÃO INTERFACIAL.....	73

3.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS DE LONGA DURAÇÃO – FADIGA MECÂNICA.....	80
3.3 CARACTERIZAÇÃO DA ADESÃO INTERFACIAL POR DMTA.....	90
4 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	95
4.1 MATRIZ POLIMÉRICA: ASPECTOS GERAIS.....	95
4.1.1 <i>Relação entre Estrutura, Propriedades e Aplicações da Matriz Polimérica</i>	97
4.1.2 <i>Fibras de Vidro</i>	99
4.1.3 <i>Características do Reforço Fibroso</i>	101
4.1.4 <i>Compatibilizante Interfacial de Polipropileno ENXERTado com Anidrido Maleico (PP-g-MAH)</i>	102
4.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	105
4.2.1 <i>Plano de Trabalho</i>	105
4.2.2 <i>Caracterização das Matérias-Primas</i>	106
4.2.2.1 <i>Titulometria Ácido-Base</i>	106
4.2.2.2 <i>Medidas de Índice de Fluidez (MFI)</i>	109
4.2.3 <i>Preparação das Composições</i>	109
4.2.4 <i>Preparação dos Corpos-de-Prova</i>	102
4.2.5 <i>Teor de fibra após Extrusão e Injeção</i>	113
4.2.6 <i>Caracterização da Distribuição de Comprimentos de Fibra em Compósitos</i>	114
4.2.6.1 <i>Procedimento de Preparação da Lâmina</i>	114
4.2.6.2 <i>Procedimento de Medição de Comprimentos da Fibra</i>	115
4.2.7 <i>Propriedades Mecânicas de Curta Duração – Ensaio de Flexão em Quatro-Pontos</i>	116
4.2.8 <i>Metodologia dos Ensaio de Fadiga</i>	125
4.2.9 <i>Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)</i>	130
4.2.10 <i>Análise Microestrutural (MEV)</i>	131
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	133
5.1 INTRODUÇÃO.....	133
5.2 TITULOMETRIA ÁCIDO-BASE.....	134
5.3 TEOR DE FIBRA APÓS EXTRUSÃO E INJEÇÃO.....	134
5.4 CARACTERIZAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE COMPRIMENTOS DE FIBRA NOS COMPÓSITOS.....	135
5.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS DE CURTA DURAÇÃO – ENSAIOS DE FLEXÃO EM QUATRO-PONTOS.....	137
5.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS DE LONGA DURAÇÃO – ENSAIOS DE FADIGA.....	145
5.7 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMTA).....	161
6 CONCLUSÕES.....	179
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	181
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	183
Apêndice A.....	193
Apêndice B.....	195
Apêndice C.....	197

Apêndice D.....	201
Apêndice E.....	207
Apêndice F.....	211

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2. 1 - Parâmetros tradicionais utilizados na equação 2.45 para compósitos com fibras curtas.	31
Tabela 4. 1 - Composição química aproximada de alguns tipos de FV.....	100
Tabela 4. 2 - Condições do processamento para injeção dos corpos-de-prova de flexão	112
Tabela 5. 1 - Teores de fibra médios medidos após extrusão e após a injeção dos CPs.	135
Tabela 5. 2 - Comprimentos médios, numérico, e ponderal, e dispersão para todos os compósitos de PP/PP-g-MAH/30%FV.....	136
Tabela 5. 3 - Propriedades mecânicas do compósito de PP/30%FV em duas velocidades no ensaio de flexão estático em quatro pontos (célula de 5kN).....	138
Tabela 5. 4 - Propriedades do ensaio de flexão (estático em quatro pontos) dos compósitos de PP/PP-g-MAH/30%FV em função do teor de PP-g-MAH ($V_T = 1636$ mm/min).....	141
Tabela 5. 5: Valores de deflexão, deformação e carga máxima medidos no centro dos CPs através de um extensômetro com raio laser ($V_T = 6$ mm/min)....	145
Tabela 5. 6 - Dados da T_g e do módulo de armazenamento relativo (E'_o/E'_m) dos compósitos de PP em várias temperaturas.....	164
Tabela 5. 7 – Comparação entre os valores do módulo de armazenamento das amostras não envelhecidas e pré-envelhecidas sob fadiga.....	172
Tabela 9. 1 - Propriedades do PP VM 6100K.....	193
Tabela 9. 2 - Propriedades físicas da fibra tipo E	193
Tabela 9. 3 - Perfil de temperatura ajustado durante o processamento em extrusão.	195
Tabela 9. 4 - Perfil de temperatura real da extrusora durante o processamento.	195
Tabela 9. 5 - Valores de porcentagem de umidade presente na superfície da fibra, utilizados na correção para determinação dos valores reais de porcentagem de fibra de vidro presentes nos compósitos.....	197

Tabela 9. 6 - Determinação da concentração real de fibra de vidro nos compósitos após extrusão.....	198
Tabela 9. 7 - Determinação da concentração real de fibra de vidro nos compósito após injeção.....	199
Tabela 9. 8 - Obtenção da normalidade da solução básica de KOH em metanol.	201
Tabela 9. 9 - Obtenção da normalidade da solução de MAH em acetona.....	202
Tabela 9. 10 - Obtenção da normalidade da solução básica de KOH em metanol.	203
Tabela 9. 11 - Obtenção da normalidade da solução de PP-g-MAH em xileno.....	204

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2. 1 - Modelos: a) isodeformação (Modelo de Voigt) e b) isotensão (Modelo de Reuss).....	10
Figura 2. 2 - Dependência do módulo elástico longitudinal (E_{11}) e transversal (E_{22}) em relação à fração volumétrica de fibras (ϕ_f)	13
Figura 2. 3 - Frações volumétricas mínima (ϕ_{min}) e crítica (ϕ_{crit}) para reforçamento	17
Figura 2. 4 - Esquema de uma fibra de alto módulo, embebida em uma matriz de baixo módulo.....	18
Figura 2. 5 - (a) e (b) Variação de tensão e tensão de cisalhamento interfacial em fibras com diferentes comprimentos (compósito submetido à mesma tensão) e (c) Influência de mudança na tensão no compósito em uma fibra mais longa que o comprimento crítico.....	24
Figura 2. 6 - Principais fatores que afetam a resistência de termoplásticos reforçados.....	27
Figura 2. 7 - Efeito da interface fibra-polímero no avanço da trinca: (a) resistência adesiva da ligação igual à resistência coesiva da matriz; (b) resistência adesiva da ligação muito menor que a resistência coesiva da matriz.	35
Figura 2. 8 - Equilíbrio das forças em sistema consistindo de uma gota sobre substrato sólido.....	39
Figura 2. 9 - Ângulo de contato θ entre a gota de uma resina e a superfície rugosa inclinada da fibra (a); Configurações metaestáveis da resina líquida em uma superfície rugosa da fibra (b).	43
Figura 2. 10 - Reações e funções do agente de acoplamento silano: a) hidrólise do silano para trihidroxissilanol; b) pontes de hidrogênio entre as hidroxilas do silanol e do vidro; c) polisiloxano ligado à superfície de vidro; d) grupos funcionais R compatíveis com o polímero após reação com a matriz.	46
Figura 2. 11 - a) Ligação reversível de Plueddemann associada à hidrólise; b) Deslocamento cisalhante na interface vidro-polímero sem ruptura permanente da ligação.....	47
Figura 2. 12 - Estrutura molecular do anidrido maleico (MAH).....	49

Figura 2. 13 - Mecanismos de reação possíveis para enxertia de anidrido maleico na cadeia do PP no estado fundido na presença de peróxido orgânico.	51
Figura 2. 14 - Relação entre tensão, deformação, frequência e ângulo de fase em DMTA de material viscoelástico (tensão média igual a zero)	53
Figura 2. 15: Exemplo de comportamentos elásticos e viscoelásticos de materiais submetidos a análise térmica dinâmico-mecânica.....	55
Figura 2. 16 - Exemplo da influência da frequência na falha térmica e mecânica em poliacetal.....	61
Figura 2. 17 - Curvas de resistência à fadiga sob flexão de PA 66 com e sem reforço de fibra de vidro, testado a 23 °C e $f = 0,5$ Hz e tensão média zero.	62
Figura 2. 18 - Curvas de fadiga de PA 66 (Durethan A30S) reforçado com 30%FV em corpos-de-prova com e sem efeito concentrador de tensão (furo de 3 mm), testados à 23 °C e $f = 7$ Hz e tensão média zero.	63
Figura 2. 19 - Polipropileno: tempo de vida em função da frequência cíclica (auto-aquecimento acima de 1 Hz).	64
Figura 2. 20 – Corpos-de-prova ASTM D - 671 para testes de fadiga com tensão constante.	66
Figura 2. 21 - Amplitude de tensão versus logaritmo do número de ciclos para falha (N) para (a) material que apresenta limite de fadiga e (b) material que não apresenta limite de fadiga.....	68
Figura 2. 22 - Três regiões distintas no comportamento de propagação de trinca sob fadiga.....	71
Figura 3. 1 - Compatibilizante PP-g-MAH reagido com o grupo funcional amino do polisiloxano da FV e emaranhado com a matriz de PP – Modelo de “Escova Polimérica” num sistema PP/FV.....	77
Figura 3. 2 - Resistência à tração versus concentração de MAH por unidade de área superficial de fibra para três concentrações de fibra (20, 30 e 40%FV)	79
Figura 3. 3 - Posições possíveis da tensão média conforme se varia R.	82
Figura 3. 4 - Módulo normalizado (E/E_0) versus número de ciclos normalizado (N/N_0). $R = 0,25$, $T = 25$ °C e $f = 10$ Hz.	83
Figura 3. 5 - Desgaste observado no apoio de aço.....	86

Figura 3. 6 - Evolução típica da queda na força durante a ciclagem (escala linear, com deflexão de 0,5 mm).....	87
Figura 3. 7 - Efeito da freqüência na vida sob fadiga de compósitos de PP/talco	88
Figura 3. 8 - Fotografias de CPs do compósito PP/40%talco testados com diferentes freqüências com um pico de tensão em fadiga de 85% da tensão de ruptura do material. a) 0,5 Hz/ b) 1 Hz/ c) 2 Hz/ d) 5 Hz/ e) 10 Hz e f) 20 Hz	89
Figura 4. 1 - Estrutura química ilustrativa do PP enxertado com anidrido maleico.	103
Figura 4. 2 - Modelo Cinético mais completo para Formação da Ligação Imida.....	104
Figura 4. 3 - Esquema ilustrativo da acoplagem reativa entre os grupos de MAH e os grupos amino-funcionais do siloxano na superfície da FV.....	104
Figura 4. 4 - Esquema do ensaio de flexão em quatro pontos de barras retangulares. Os cilindros representam os apoios para os corpos-de-prova.	117
Figura 4. 5 - Esquema do ensaio de flexão em quatro pontos com a configuração adaptada. Os cilindros representam os roletes que, movimentando-se em torno de seu eixo, minimizam a introdução de tensões de tração no corpo-de-prova durante o ensaio.	118
Figura 4. 6 - Foto do dispositivo desenvolvido para a realização dos ensaios estáticos e dinâmicos em flexão quatro pontos.	119
Figura 4. 7 - Foto da Máquina Universal Instrumentada de Ensaio Instron modelo 8802.	120
Figura 4. 8 - Esquema demonstrativo da distribuição de tensão ao longo da barra retangular durante um ensaio de flexão em quatro pontos.....	120
Figura 4. 9 - Diferença entre o deslocamento do pistão e o deslocamento real no centro do corpo-de-prova durante o ensaio de flexão em quatro pontos.	123
Figura 4. 10 - Varredura linear sobre uma superfície irregular; formação da imagem e relação de aumento.....	132
Figura 5. 1 - Histogramas de distribuição de comprimentos de FV nos compósitos de PP/PP-g-MAH/30%FV.	137

Figura 5. 2 - Influência da velocidade da travessa no ensaio de flexão em quatro pontos – Gráfico de tensão versus deflexão aparente para o compósito PP/30%FV.	139
Figura 5. 3 - Influência da velocidade da travessa no ensaio de flexão em quatro pontos – Gráfico de tensão versus deformação aparente para o compósito PP/30%FV.	140
Figura 5. 4 - Curvas tensão versus deformação aparente (no ponto de aplicação de tensão) nos ensaios de flexão em quatro pontos para os compósitos de PP/PP-g-MAH/30%FV.	142
Figura 5. 5 - Fotomicrografias de MEV dos compósitos de PP/30%FV com teores de PP-g-MAH de a) 0%; b) 0,5%; c) 1%; d) 2% e e) 5%.	143
Figura 5. 6 - Amplitude de tensão versus número de ciclos para os compósitos de PP/PP-g-MAH/30%FV (f = 1 Hz).	147
Figura 5. 7 - Amplitude de posição versus número de ciclos para PP/PP-g-MAH/30%FV (f = 1 Hz).	147
Figura 5. 8 - Amplitude de posição versus número de ciclos para os compósitos de PP/30%FV/2%PP-g-MAH (f = 1 Hz).	148
Figura 5. 9 - Amplitude de tensão versus número de ciclos para os compósitos de PP/30%FV/2%PP-g-MAH (f = 1 Hz).	149
Figura 5. 10 - Amplitude de posição versus número de ciclos para os compósitos de PP/30%FV (f = 1 Hz).	150
Figura 5. 11 - Amplitude de tensão versus número de ciclos (N) para falha de compósitos de PP/30%FV (f = 1 Hz).	151
Figura 5. 12 - Amplitude de tensão versus número de ciclos (N) para falha de compósitos de PP/30%FV/2%PP-g-MAH (f = 1 Hz).	152
Figura 5. 13 - Amplitude de tensão versus número de ciclos: efeitos da adição de FV e PP-g-MAH nas propriedades de fadiga (f = 1 Hz).	154
Figura 5. 14 - Amplitude de tensão versus número de ciclos: efeitos da adição de vários teores de PP-g-MAH nas propriedades de fadiga (f = 1 Hz).	155
Figura 5. 15 - Influência da adição de PP-g-MAH nas propriedades de fadiga mecânica, neste caso, número de ciclos para falha dos compósitos.	158

Figura 5. 16 - Escolha do número de ciclos para envelhecimento dos compósitos (com base nas propriedades do compósito PP/30%FV) a serem posteriormente analisados em DMTA.	160
Figura 5. 17 - Módulo de armazenamento (E'), em função da temperatura, para o PP controle e para os diversos compósitos de PP/PP-g-MAH/30%FV.....	162
Figura 5. 18 - Módulo de perda (E''), em função da temperatura, para o PP controle e para os diversos compósitos de PP/ PP-g-MAH/30%FV.....	165
Figura 5. 19 - Módulo de perda (E'') para o PP controle e para os diversos compósitos de PP/PP-g-MAH/30%FV, no intervalo de 60 a 100 °C.....	166
Figura 5. 20 - Amortecimento mecânico ($\tan \delta$) para o PP controle e os diversos compósitos de PP/PP-g-MAH/30%FV, em função da temperatura.	167
Figura 5. 21 - Amortecimento mecânico ($\tan \delta$) para o PP controle e os compósitos de PP/PP-g-MAH/30%FV no intervalo de temperaturas entre 60 e 100 °C.....	169
Figura 5. 22 - Valores de $\tan \delta$ dos compósitos não envelhecidos de PP/PP-g-MAH/30%FV em função da adição de PP-g-MAH ao compósito, nas temperaturas de 60, 70 e 80 °C.....	170
Figura 5. 23 - Módulos de armazenamento (E') dos compósitos de PP/PP-g-MAH/30%FV envelhecidos sob fadiga em 8500 ciclos, em função da temperatura.	171
Figura 5. 24 - Módulos de perda (E'') dos compósitos de PP/PP-g-MAH/30%FV envelhecidos sob fadiga em 8500 ciclos, em função da temperatura.....	172
Figura 5. 25 - Amortecimento mecânico ($\tan \delta$) dos compósitos de PP/PP-g-MAH/30%FV envelhecidos sob fadiga em 8500 ciclos, em função da temperatura.	173
Figura 5. 26 - Amortecimento mecânico ($\tan \delta$) para o PP controle e para os compósitos de PP/PP-g-MAH/30%FV pré-envelhecidos, no intervalo de temperaturas entre 60 e 100 °C.	174
Figura 5. 27 - Amortecimento mecânico ($\tan \delta$) dos compósitos de PP/PP-g-MAH/30%FV envelhecidos sob fadiga em 8500 ciclos, em função do teor de PP-g-MAH no compósito.	176

Figura 5. 28 - 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.	176
Figura 9. 1 - Perfil de rosca utilizado neste trabalho.....	195
Figura 9. 2 – Registro de tensão durante os ensaios de fadiga para os PPs controle.	207
Figura 9. 3 - Registro de tensão durante os ensaios de fadiga para os compósitos de PP/30%FV.....	207
Figura 9. 4 - Registro de tensão durante os ensaios de fadiga para os compósitos de PP/30%FV/0,5%PP-g-MAH.....	208
Figura 9. 5 - Registro de tensão durante os ensaios de fadiga para os compósitos de PP/30%FV/1%PP-g-MAH.....	208
Figura 9. 6 - Registro de tensão durante os ensaios de fadiga para os compósitos de PP/30%FV/2%PP-g-MAH.....	209
Figura 9. 7 - Registro de tensão durante os ensaios de fadiga para os compósitos de PP/30%FV/5%PP-g-MAH.....	209
Figura 9. 8 - Amplitude de tensão durante os ensaios de fadiga para os CPs de PP controle.	211
Figura 9. 9 - Amplitude de tensão durante os ensaios de fadiga para os CPs de PP/30%FV.....	211
Figura 9. 10 - Amplitude de tensão durante os ensaios de fadiga para os CPs de PP/30%FV/0,5%PP-g-MAH.....	212
Figura 9. 11 - Amplitude de tensão durante os ensaios de fadiga para os CPs de PP/30%FV/1%PP-g-MAH.....	212
Figura 9. 12 - Amplitude de tensão durante os ensaios de fadiga para os CPs de PP/30%FV/2%PP-g-MAH.....	213
Figura 9. 13 - Amplitude de tensão durante os ensaios de fadiga para os CPs de PP/30%FV/5%PP-g-MAH.....	213

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

- AA - ácido acrílico
c.u. - célula unitária
cp - calor específico
CP - corpo-de-prova
APS - aminopropiltriétoxissilano
DMTA - análise térmica dinâmico-mecânica
EESC - Escola de Engenharia da USP São Carlos
HDPE - polietileno de alta densidade
HDT - temperatura de distorção térmica
ISS - propriedade de resistência ao cisalhamento interfacial
FC - fibra de carbono
FK - fibra de Kevlar
FV - fibra de vidro
FVc - fibra de vidro curta
LVDT - linear voltage differential transformer
MAH - anidrido maleico
MEV - microscopia eletrônica de varredura
MFI - índice de fluidez
PM - peso molecular
PP - polipropileno
PP-g-MAH - polipropileno enxertado com anidrido maleico
RF - resistência à flexão
RI - resistência ao impacto
RT - resistência à tração
TPRFVc - termoplásticos reforçados com fibra de vidro curta
TRC - tubo de raios catódicos no microscópio eletrônico de varredura
%fibra corrigida - teor de fibra obtido através dos ensaios de perda ao fogo
%umidade - porcentagem de umidade presente na superfície da fibra
 δ - ângulo de fase
 θ - ângulo de molhamento

ε - deformação

ρ - densidade do material (g/cm^3)

ξ - fator empírico, medida do reforçamento que depende das condições de contorno (geometria da fibra, distribuição das fibras, e condições de carregamento)

ω - frequência angular

β - parâmetro de transferência de carga

σ - tensão

τ - tensão de cisalhamento interfacial

$(\sigma_f)_{\max}$ - tensão máxima na fibra que ocorre na metade do seu comprimento

α' - transição secundária

α' - transição térmica secundária do polímero

ε'_m - deformação na matriz "in situ" na deformação correspondente à resistência à tração máxima suportada pela fibra no compósito

σ'_m - tensão na matriz "in situ" na deformação correspondente à resistência à tração máxima suportada pela fibra no compósito

ε_0 - amplitude de deformação

σ_0 - amplitude de tensão

θ_0 - ângulo intrínseco

η_0 - constante de orientação das fibras

ν_{12} - razão de Poisson

θ_a - ângulo de avanço

σ_{alt} - tensão alternante sobreposta

ε_c - deformação no compósito

ε_{cl} - deformação no compósito na direção longitudinal das fibras

σ_{cl} - tensão no compósito na direção longitudinal

σ_{clu} - resistência à tração do compósito na direção longitudinal

ε_{ct} - deformação no compósito na direção transversal das fibras

σ_{ct} - tensão no compósito na direção transversal

σ_{cu} - resistência à tração do compósito

π_e - pressão de espalhamento de equilíbrio do vapor no substrato

ε_f - deformação na fibra

ϕ_f - fração volumétrica de fibra no compósito

ν_f - razão de Poisson da fibra

σ_f - tensão na fibra

$\sigma_{f \text{ media}}$ - tensão média na fibra

$\phi_{f \text{ crit}}$ - concentração crítica de fibra

$\phi_{f \text{ máx}}$ - concentração máxima de fibra

$\phi_{f \text{ min}}$ - concentração mínima de fibra

ε_{fu} - deformação de ruptura da fibra

σ_{fu} - resistência à tração da fibra

σ_i - intervalo de tensões

τ_i - tensão de cisalhamento interfacial ou tensão de escoamento da matriz em cisalhamento

ΔK - fator de intensidade de tensão

ΔK_t - fator de intensidade de tensão abaixo do qual a propagação da trinca não é observada

ΔK_{th} - fator de intensidade de tensão suficiente de atividade na região da ponta da trinca para causar sua propagação

η_l - constante de comprimento das fibras

Δl - deslocamento na direção longitudinal

γ_{LS} - energia superficial específica do contato líquido-sólido

γ_{LV} - energia superficial do contato líquido-vapor

ε_m - deformação na matriz

ϕ_m - fração volumétrica de matriz no compósito

ν_m - razão de Poisson da matriz

σ_m - tensão média

σ_m - tensão na matriz

σ_{max} - tensão máxima

σ_{max} - tensão máxima

σ_{min} - tensão mínima

σ_{mu} - resistência à tração da matriz

θ_r - ângulo de recuo

γ_{sv} - energia superficial do contato sólido-vapor

Δt_c - deslocamento do compósito na direção transversal

Δt_f - deslocamento da fibra na direção transversal

Δt_m - deslocamento da matriz na direção transversal

θ_W - ângulo de Wenzel

ϕ_x - concentração de fibras com comprimentos subcríticos

ϕ_y - concentração de fibras com comprimentos supercríticos

τ_y - tensão de escoamento da matriz em cisalhamento

a - comprimento da trinca

A^* - fator de adesão

A_c - área da seção transversal do compósito

A_f - área seção transversal de todas as fibras

a_f - tamanho crítico de trinca

a_i - tamanho inicial de trinca

A_m - área da seção transversal matriz

A_s - área de superfície

A_s' - área de superfície aparente

b - largura do CP

D - deflexão

d - espessura do CP

D_1 - deflexão aparente, medida nos pontos de aplicação de carga nos ensaios de flexão quatro-pontos

D_2 - deflexão real medida no centro do CP nos ensaios de flexão quatro-pontos

d_f - diâmetro da fibra

$D_{m\acute{a}x}$ - deflexão máxima

$D_{m\acute{i}n}$ - deflexão mínima

D_n - amplitude de deflexão nominal

D_{rosca} - diâmetro da rosca da extrusora

E - módulo de elasticidade, módulo elástico ou módulo de Young sob tração

E' - módulo dinâmico de armazenamento em tração

- E^* - módulo complexo em tração
- E'' - módulo dinâmico de perda em tração
- E_0 - módulo elástico no início do ensaio de fadiga mecânica
- E_1 - equivalente em gramas (g/mol)
- E_{11} - módulo do compósito na direção longitudinal
- E_{22} - módulo do compósito na direção transversal
- E_c - módulo do compósito
- E_f - módulo da fibra
- E_m - módulo da matriz
- f - frequência
- G - módulo elástico sob cisalhamento
- G^* - módulo complexo em cisalhamento
- G' - módulo dinâmico de armazenamento em cisalhamento
- G'' - módulo dinâmico de perda em cisalhamento
- G_m - módulo elástico sob cisalhamento da matriz
- J'' - compliance de perda ou flexibilidade de perda do polímero
- K - parâmetro de orientação das fibras
- K_c - fator de intensidade de tensão crítico
- K_c - tenacidade à fratura do material
- K_{Ic} - fator de intensidade de tensão crítico para o modo I de fratura (sendo I uma designação de tração; já o índice II indicaria o modo em cisalhamento e III o modo em torção)
- l - comprimento
- L - distância de apoio nos ensaios estáticos e dinâmicos de flexão quatro-pontos
- l_c - comprimento crítico da fibra
- L_d - comprimento médio de fibra que sofreu desacoplamento (“debonding”)
- l_f - comprimento da fibra
- L_n - comprimento numérico médio das fibras
- L_{rosca} - comprimento da rosca da extrusora
- l_t - comprimento de transferência de tensão da fibra
- L_w - comprimento ponderal médio das fibras

m - massa

M - massa molar

m' - inclinação da tangente da porção inicial linear da curva força versus deflexão nos ensaios estáticos de flexão quatro pontos

M_n - peso molecular numérico médio

M_W - peso molecular ponderal médio

N - número de ciclos para falha

n - número de hidroxilas ou hidrogênios ionizáveis

N_A - normalidade da solução ácida

N_B - normalidade da solução básica

N_f - durabilidade, vida útil em fadiga ou número de ciclos para falha

P - força aplicada

P_c - força aplicada no compósito

p_c - propriedade do compósito

Peso_{cadinho} - peso do cadinho

Peso_{cadinho+compósito} - peso do cadinho mais o peso do compósito

Peso_{cadinho+compósito após queima} - peso do cadinho mais o peso do compósito após a perda ao fogo

Peso_{cadinho+fibra} - peso do cadinho mais o peso da fibra de vidro

Peso_{cadinho+fibra após queima} - peso do cadinho mais o peso da fibra de vidro após realizada a perda ao fogo

P_f - força aplicada na fibra

pH - potencial de hidrogênio

P_m - força aplicada na matriz

p_m - propriedade da matriz

r - fator de rugosidade

R - razão entre as amplitudes das tensões mínima e máxima

R^* - raio de um cilindro de matriz concêntrico que envolve a fibra

R' - grupos organofuncionais

R_c - razão de aspecto crítica das fibras

r_f - raio da fibra

R_x - razão de aspecto das fibras subcríticas

R_y - razão de aspecto das fibras supercríticas

T - temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

$\tan \delta$ - tangente de perda ou amortecimento mecânico

$\tan \delta_{adh}$ - medida relativa de energia dissipada devido a uma fraca adesão interfacial

$\tan \delta_c$ - tangente de perda ou amortecimento mecânico do compósito

$\tan \delta_{calc}$ - amortecimento mecânico calculado para o compósito

$\tan \delta_{exp}$ - amortecimento mecânico experimentalmente determinado para o compósito

$\tan \delta_f$ - tangente de perda ou amortecimento mecânico da fibra

$\tan \delta_m$ - tangente de perda ou amortecimento mecânico da matriz

$\tan \delta_{Tg}$ - amortecimento mecânico medido na Tg do compósito

Tg - temperatura de transição vítrea

Tm - temperatura de fusão cristalina

V - volume

V_A - volume da solução ácida

V_B - volume da solução básica

V_T - velocidade da travessa nos ensaios estáticos de flexão quatro-pontos

W_{ad} - trabalho de adesão

$W_{debonding}$ - trabalho de desacoplamento (“debonding”) da fibra

W_f - trabalho de fratura da fibra

W_{if} - trabalho de fratura na interface

W_m - trabalho de fratura da matriz

$W_{pull-out}$ - trabalho específico de fratura no arrancamento (“pull-out”) da fibra

W_{redist} - trabalho de fratura devido à redistribuição da energia de deformação, atribuído à energia de deformação perdida na fibra

$W_{superfície}$ - trabalho relacionado à energia absorvida em novas superfícies criadas na fibra, matriz e interface

x - distância ao longo da interface à partir de uma extremidade da fibra

X - grupos hidrolisáveis

Y - fator da geometria estrutural da trinca

xxx

Z e m - constantes do material variando com a temperatura, meio ambiente e frequência

1 INTRODUÇÃO

A utilização de compósitos de polipropileno (PP) reforçado com fibras de vidro curtas (FVc), como uma opção técnico-econômica para aplicações de engenharia na indústria automobilística, engenharia mecânica leve e de eletrodomésticos, tornou-se uma realidade a partir da combinação eficiente de adequados agentes de acoplagem e compatibilizantes interfaciais, buscando-se aprimorar a adesão interfacial fibra-polímero. Este aprimoramento na adesão interfacial num compósito de matriz termoplástica quimicamente inerte, como é o caso do PP, contribuiu de forma marcante para que o seu desempenho mecânico se tornasse competitivo em relação aos termoplásticos de engenharia, como as poliamidas e poliésteres reforçados, devido a sua ótima relação custo/desempenho mecânico em ambientes quimicamente agressivos [1, 2, 3].

Uma variedade de publicações foi apresentada na última década sobre compósitos de PP reforçado com FV e compatibilizado com polipropileno funcionalizado com anidrido maleico (PP-g-MAH), buscando explorar o tema sobre a influência de compatibilização interfacial fibra-polímero nas propriedades mecânicas de curta duração destes materiais, tais como as obtidas nos ensaios de resistência à tração, flexão e ao impacto [4, 5, 6]. Estudos sobre o tema têm demonstrado que existe uma concentração ótima do compatibilizante de PP-g-MAH que contribui para maximização das propriedades mecânicas de curta duração dos compósitos de PP/FVc. Esta concentração ótima de compatibilizante é alcançada quando ocorre a saturação da interface fibra-polímero com a formação de um copolímero de PP-co-siloxano, gerando uma interfase cujas características dependem de alguns fatores tais como: (i) a concentração relativa de grupos funcionais corretivos de anidrido maleico do compatibilizante e grupos aminas do siloxano, presente na superfície da FV, (ii) compatibilidade entre a massa molar do compatibilizante e da matriz de PP, etc. [1, 7].

Entretanto, pouca literatura divulgada existe sobre a eficiência deste processo de compatibilização interfacial no desempenho mecânico de longa

duração de compósitos de PP/FVc. Obtenção de dados sobre o comportamento mecânico de longa duração é um fator importante visto que estimativas na literatura indicam que um grande número de falhas em peças de compósitos termoplásticos empregado em aplicações de engenharia pode ser atribuído à queda na sua resistência à fluência ou fadiga mecânica sob solitação cíclica [8].

Um dos principais problemas na obtenção de dados sobre o comportamento mecânico de longa duração de compósitos termoplásticos, está associado ao fato que existem muitas variáveis que afetam os resultados dos ensaios de resistência à fluência e fadiga. Assim, a tentativa de caracterizar o desempenho mecânico de longa duração de qualquer tipo de material com uma única metodologia é uma tarefa relativamente difícil. Dados de ensaios de fadiga que se assemelham às condições reais de uso são úteis no entendimento do desempenho sob fadiga mecânica de componentes plásticos, classificando os materiais e servindo como um guia qualitativo para projetos de dimensionamento estrutural dos mesmos para aplicações de engenharia. Estes dados são também importantes no entendimento da influência das variáveis materiais e operacionais, tais como tipo de compósito polimérico (matriz e reforço), frequência da solitação, temperatura e condições de carregamento no desempenho sob fadiga de plásticos [8]. Isto implica numa análise elaborada e demorada na caracterização do comportamento mecânico sob fadiga de compósitos termoplásticos, o que explica a escassez de dados de longa duração destes materiais.

A resistência à fadiga mecânica sob solitação cíclica de compósitos poliméricos depende, não apenas da eficiência de reforçamento, dependendo do tipo de reforço empregado, mas também das características de dissipação de energia viscoelástica dos compósitos. Esta energia viscoelástica seria gerada devido à histerese mecânica atribuída tanto à resposta viscoelástica da matriz polimérica como ao atrito interfacial fibra-polímero, em função do grau de compatibilização interfacial. Assim, sob fadiga mecânica, o compósito termoplástico poderá falhar por amolecimento térmico quando a resposta

viscoelástica da matriz polimérica predominar, enquanto a falha mecânica ocorrerá essencialmente por propagação de trincas, associada ao gradual desacoplamento interfacial fibra-polímero com o tempo de ciclagem mecânica. Portanto, a falha mecânica por propagação de trincas poderá ser diretamente associada ao grau de dissipação viscoelástica atribuído ao atrito interfacial fibra-polímero, em função da compatibilização interfacial alcançada no compósito.

As características de dissipação viscoelástica do compósito associada a esse atrito interfacial fibra-polímero podem ser relacionadas com a propriedade de amortecimento dinâmico-mecânica ($\tan \delta$) do compósito, monitorada nos ensaios mecânicos de curta duração por análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) [9, 10]. Publicações científicas têm buscado relacionar a redução no valor de $\tan \delta$, determinado a temperaturas acima do ambiente quando as tensões térmicas interfaciais do compósito são anuladas, com o aumento efetivo no grau de adesão interfacial do compósito [7]. Assim, espera-se que esta propriedade dinâmico-mecânica ($\tan \delta$) melhor reflita a influência da compatibilização interfacial fibra-polímero de PP-g-MAH no comportamento mecânico de fadiga em compósitos de PP reforçado com FVc.

Portanto, com o objetivo de encurtar o tempo necessário para obtenção de informações sobre a influência do teor de PP-g-MAH na durabilidade sob fadiga mecânica de compósitos de PP reforçado com 30% em peso de FVc, propõe-se neste trabalho implementar uma metodologia experimental que busque correlacionar os dados das propriedades mecânicas de curta duração, obtidas por análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) de compósitos de PP com o efetivo desempenho sob fadiga mecânica por propagação de trinca dos compósitos em análise.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste tópico serão abordadas algumas bases teóricas sobre compósitos, como as teorias de reforçamento mecânico, bem como o uso de equações empíricas como a de Halpin-Tsai na predição das propriedades mecânicas, além da influência do comprimento médio e distribuição de comprimentos da FV na resistência mecânica de compósitos poliméricos. Também serão abordados fundamentos teóricos sobre a compatibilização interfacial fibra-polímero, comportamento dinâmico-mecânico e fadiga mecânica sob solitação cíclica em compósitos termoplásticos.

2.1 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

De modo geral, os materiais compósitos ou conjugados podem ser definidos como materiais gerados pela combinação macroscópica de dois ou mais materiais quimicamente e/ou fisicamente distintos, possuindo uma interface bem definida entre eles [11]. Já uma definição mais específica diria que os materiais compósitos são materiais gerados pela mistura ou combinação racional de dois ou mais materiais macroconstituintes, diferindo em composição química e/ou forma, e que estes sejam essencialmente insolúveis entre si [12].

Para que as propriedades desejadas em um material compósito sejam alcançadas, cada elemento constituinte (matriz, reforço e a interface formada por eles) deve apresentar características apropriadas, atingindo-se a máxima eficiência de reforçamento nas propriedades almejadas. Assim, as propriedades dos compósitos dependerão, portanto, das propriedades e características dos seus constituintes (estrutura morfológica da matriz e os fatores relacionados à fibra, aqui responsável pelo reforçamento mecânico), da concentração relativa

destes, da eficiência no processo de composição/compostagem (condições de processamento, como temperatura, vazão, torque, perfil da rosca) e do processo de transformação (moldagem por injeção, por exemplo) em assegurar a melhor morfologia desejada no compósito final e das características da região interfacial.

A eficiência de reforçamento mecânico obtido depende, entre outros fatores, da escolha do elemento de reforço. De forma geral, as fibras de vidro (FV), carbono (FC) e aramida (Kevlar – FK) apresentam desempenho superior em compósitos poliméricos em relação a outras cargas como os carbonatos de cálcio natural e precipitado, caulim e sílica. Isto porque a maioria dos materiais é mais resistente e mais rígida na forma de fibras do que em qualquer outra forma.

De forma geral, as principais vantagens na utilização de fibras e cargas reforçantes em termoplásticos podem ser resumidas por [13]:

- 1) Aumento substancial no módulo de elasticidade/rigidez do compósito;
- 2) Aumento na resistência mecânica (tração, flexão ou compressão) e às vezes nas propriedades de tenacidade/resistência ao impacto do compósito, dependendo do tipo de carga e matriz polimérica em questão. Por exemplo, quando um polímero é reforçado com um tipo de fibra de módulo elástico maior do que o módulo da matriz, e quando se consegue uma boa adesão interfacial, boa parte da tensão que será aplicada ao compósito será transmitida pela matriz, através da interface, para a fibra, o que gerará um aumento na resistência mecânica do compósito em relação à da matriz. Além disso, a presença da fibra provavelmente aumentará também a resistência ao impacto do compósito em relação à resistência ao impacto da matriz. Isto porque o arrancamento das fibras ou também o seu desacoplamento da matriz serão mecanismos que dissipação de energia que aumentarão a resistência ao impacto deste material de matriz frágil.
- 3) Melhoria substancial na resistência à fluência (isto é, deformação lenta), alterando às vezes levemente as características viscoelásticas da matriz polimérica;

4) Melhoria na resistência mecânica a longo prazo (durabilidade e resistência à fadiga), dependendo do tipo de reforço e da natureza das interações interfaciais;

5) Aumento na temperatura de distorção térmica (HDT);

6) Aumento na estabilidade dimensional (redução da expansão térmica e encolhimento de moldados);

7) Modificação nas características reológicas, elétricas e de permeabilização dos compósitos.

As propriedades mecânicas dos compósitos são parâmetros caracterizados pela resposta destes materiais quando submetidos a esforços de tensão ou deformação. As tensões ou deformações são correlacionadas a partir de constantes de proporcionalidade dependentes do tempo, da temperatura e do nível de solicitação mecânica aplicada, e também dependem indiretamente de alterações físicas e/ou químicas ocorridas na estrutura morfológica, resultante de condições de processamento e das interações interfaciais alcançadas. As principais propriedades mecânicas a serem avaliadas em um compósito são o módulo de elasticidade (E), a resistência à tração (RT), a deformação na ruptura (ϵ), a resistência ao impacto (RI) e sua resistência à flexão (RF). Para se avaliar estas propriedades, os ensaios podem ser realizados estática ou dinamicamente, podendo ser de curta ou de longa duração, como os ensaios de fadiga, que serão posteriormente discutidos.

2.2 TEORIA DO REFORÇAMENTO MECÂNICO DOS COMPÓSITOS

A micromecânica examina em escala microscópica a interação dos materiais constituintes de um compósito, favorecendo o estudo detalhado do seu comportamento mecânico [3]. Com já mencionado, o principal efeito da incorporação da fibra de reforço numa matriz polimérica é o de aumentar o módulo

de rigidez e a resistência do polímero. O tratamento teórico mais simplificado destes efeitos é baseado na simples “Regra de Misturas”, onde numa primeira aproximação, o módulo elástico longitudinal do compósito, na direção paralela às fibras é dado por:

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

Onde E_c , E_f e E_m são os módulos do compósito, da fibra e da matriz, respectivamente e ϕ_f é a fração em volume da fibra. A equação (2.1) é válida para fibras longas (ou contínuas), todas alinhadas numa única direção e ensaiadas na direção de orientação das fibras, sendo que se considera neste caso: uma adesão perfeita entre os componentes; que as seções planas do compósito permanecem planas após a deformação; que não existem vazios no compósito; que a fibra e a matriz têm comportamento elástico linear até a ruptura, e que cada componente possui a mesma razão de Poisson, diminuindo-se um pouco a complexidade da análise. A Regra de Misturas considera as propriedades mecânicas do compósito como médias ponderadas em volume das propriedades características de cada componente individualmente, com seus tamanhos, distribuição e arranjos geométricos. Ela prevê propriedades relativamente insensíveis à microestrutura, como no caso do módulo de elasticidade, porém há restrições para a previsão da resistência à tração (RT), pois esta é uma propriedade altamente sensível à microestrutura e à interação interfacial [11].

2.2.1 MICROMECAÂNICA DE REFORÇAMENTO DE POLÍMEROS COM FIBRAS DE ALTO MÓDULO

Quando uma solicitação mecânica é aplicada a um compósito de matriz polimérica reforçada com fibras, matriz e reforço vão compartilhar a carga aplicada. Em termos comparativos e na maioria dos casos, a matriz polimérica é o componente de relativa baixa rigidez e resistência, razoavelmente tenaz ou dúctil,

de baixa densidade e coeficiente de expansão térmica superior ao do componente de reforço, que por sua vez possui alto módulo e resistência e é normalmente frágil. A matriz polimérica deve proteger as fibras contra abrasão e contra a exposição à umidade e penetração de líquidos, sendo que estas funções são também promovidas pela interface através do uso de agentes de acoplamento (acoplagem) interfacial. Portanto, é a fibra que deve, idealmente, suportar a maior parte da carga mecânica ou tensão aplicada ao sistema, enquanto é função da matriz polimérica transmitir e distribuir as tensões para as fibras ou partículas de reforço individualmente. Este é o princípio básico que determina a eficiência de reforçamento de compósitos poliméricos, desde que a adesão interfacial fibra-polímero seja mantida integralmente.

2.2.1.1 PREVISÃO TEÓRICA DAS CONSTANTES ELÁSTICAS DOS COMPÓSITOS UNIDIRECIONAIS

A partir da consideração de dois modelos de arranjos geométricos em um compósito com fibras unidirecionais, conforme mostrado na Figura 2.1, assume-se que as secções planas deste compósito permaneçam planas após a deformação.

Aplicando-se uma força P_c na direção da fibra (ver Figura 2.1 a) e assumindo-se que os dois componentes estão aderidos perfeitamente e que eles possuem a mesma razão de Poisson (razão entre a deformação transversal e a longitudinal), cada componente sofrerá o mesmo deslocamento longitudinal Δl . Assim, a deformação em cada componente (fibra, matriz e compósito, respectivamente) será igual:

$$\varepsilon_f = \varepsilon_m = \varepsilon_{cl} = \frac{\Delta l}{l} \quad (2.2)$$

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

Esta situação é chamada de estado de isodeformação ou Critério de Voigt. Se a fibra e matriz forem elásticas, pode-se relacionar a tensão nos dois componentes com a deformação, através do módulo de Young:

$$\sigma_f = E_f \varepsilon_{cl} \quad \text{e} \quad \sigma_m = E_m \varepsilon_{cl} \quad (2.3)$$

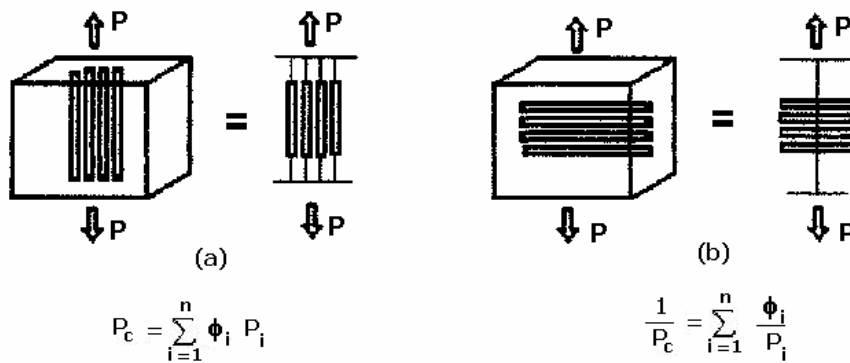


Figura 2. 1 - Modelos: a) isodeformação (Modelo de Voigt) e b) isotensão (Modelo de Reuss) [11].

Considerando-se A_c a área da seção transversal do compósito, A_m a área da matriz e A_f a área de todas as fibras, então a partir do equilíbrio de forças na direção da fibra (longitudinal do compósito), tem-se:

$$P_c = P_f + P_m \quad (2.4)$$

$$\sigma_c \cdot A_c = \sigma_f \cdot A_f + \sigma_m \cdot A_m \quad (2.5)$$

Das equações (2.4) e (2.5), tem-se:

$$\sigma_{cl} \cdot A_c = (E_f \cdot A_f + E_m \cdot A_m) \cdot \varepsilon_{cl} \quad (2.6)$$

Ou, dividindo por A_c :

$$E_{11} = \frac{\sigma_{cl}}{\varepsilon_{cl}} = E_f \cdot \left(\frac{A_f}{A_c} \right) + E_m \cdot \left(\frac{A_m}{A_c} \right) \quad (2.7)$$

Para um dado comprimento de compósito, $A_f/A_c = \phi_f$ e $A_m/A_c = \phi_m$, então a equação (2.7) pode ser simplificada, obtendo-se o valor limite superior do módulo elástico do compósito na direção paralela à direção das fibras:

$$E_{11} = E_f \phi_f + E_m (1 - \phi_f) \quad (2.8)$$

Onde os índices m e f referem-se, respectivamente, à matriz e à fibra, ϕ_f é a fração volumétrica de fibras no compósito e E_{11} refere-se ao módulo do compósito na direção longitudinal.

Quando $E_f \gg E_m$ e ϕ_f é alto, a contribuição da matriz para o módulo longitudinal pode ser insignificante. A fração volumétrica da matriz será $\phi_m = 1 - \phi_f$, quando o nível de porosidade apresentado pelo compósito for praticamente nulo.

A equação (2.8) é conhecida como “Regra de Misturas”, como citado anteriormente. Esta equação mostra que o módulo do compósito na direção longitudinal é proporcional à fração volumétrica dos componentes individuais, e pode ser utilizada para prever outras propriedades do compósito como: densidade, condutividade térmica e elétrica na direção da fibra.

Uma expressão similar poderia ser obtida para a tensão em tração longitudinal do compósito (σ_{cl}) de mesmo comprimento (em isodeformação) dividindo-se a equação (2.5) pela área A_c :

$$\sigma_{cl} = \sigma_f \cdot \phi_f + \sigma'_m \cdot \phi_m \quad (2.9)$$

Onde σ'_m é a tensão na matriz “in situ” na deformação correspondente à resistência à tração máxima suportada pela fibra no compósito (para $\varepsilon'_m = \varepsilon_{f \max}$).

Em geral, a deformação na fratura da fibra é menor que a deformação na fratura da matriz. Assumindo que todas as fibras possuem a mesma resistência, a tensão de ruptura das fibras precipitará a tensão de ruptura no compósito. Assim, através da equação 2.9, a resistência à tração longitudinal (σ_{clu}) de um compósito com fibras contínuas unidirecionais pode ser estimada pela equação 2.16.

Como exemplo de ordem de grandeza, para um compósito de epóxi/FV alguns valores importantes são: $\sigma_{mu} = 89$ MPa, $E_m = 0,7$ GPa, $\sigma'_m = 17$ MPa, $E_f = 69$ GPa, $\sigma_{fu} = 1,72$ GPa, $\varepsilon_{fu} = 0,025$ e $\phi_{f \text{ crit}} = 0,0303$ ou 3,03% [14], onde E_m é o módulo da matriz, E_f é o módulo da fibra, σ_{mu} e σ_{fu} são as tensões de tração máxima suportada pela matriz e pela fibra no compósito, respectivamente, ε_{fu} é a

deformação máxima suportada pela fibra no compósito e ϕ_f *crit* é a fração volumétrica crítica.

Para as propriedades na direção transversal, pode-se representar um compósito unidirecional como o da Figura 2.1 b. Aplicando-se ao compósito uma força na direção transversal à direção das fibras tem-se a condição em que as tensões são iguais, tanto na fibra quanto na matriz, representando o chamado estado de isotensão ou Critério de Reuss.

Assim:

$$\sigma_{ct} = \sigma_f = \sigma_m \quad \text{e} \quad \varepsilon_{ct} = \varepsilon_m + \varepsilon_f \quad (2.10)$$

Onde σ_{ct} e ε_{ct} são respectivamente a resistência e deformação do compósito na direção transversal.

O deslocamento do compósito Δt_c na direção de sua espessura t_c será a soma dos deslocamentos das componentes, ou seja, $\Delta t_c = \Delta t_m + \Delta t_f$. Dividindo-se por t_c , temos a deformação do compósito na direção transversal:

$$\varepsilon_{ct} = \left(\frac{\Delta t_c}{t_c} \right) = \left(\frac{\Delta t_m}{t_c} \right) + \left(\frac{\Delta t_f}{t_c} \right) \quad (2.11)$$

Sendo $\Delta t_c = \varepsilon_m \cdot t_m + \varepsilon_f \cdot t_f$:

$$\varepsilon_{ct} = \varepsilon_m \cdot \left(\frac{t_m}{t_c} \right) + \left(\frac{t_f}{t_c} \right) \quad (2.12)$$

Para uma dada seção transversal do compósito, as frações volumétricas da matriz e da fibra são: $\phi_m = \left(\frac{t_m}{t_c} \right)$ e $\phi_f = \left(\frac{t_f}{t_c} \right)$. Obtém-se, então que:

$$\varepsilon_{ct} = \varepsilon_m \cdot \phi_m + \varepsilon_f \cdot \phi_f \quad (2.13)$$

Considerando que os componentes (polímero e reforço fibroso), no comportamento linear tensão-deformação, são elásticos e que $\sigma_{ct} = \sigma_f = \sigma_m$:

$$\frac{1}{E_{22}} = \frac{\phi_f}{E_f} + \frac{\phi_m}{E_m} \quad (2.14)$$

ou

$$E_{22} = \frac{E_f E_m}{E_m \phi_f + E_f (1 - \phi_f)} \quad (2.15)$$

A Figura 2.2 mostra as curvas para os dois modelos, sendo o modelo de Voigt representado pela curva de E_{11} e o modelo de Reuss representado pela curva de E_{22} . Estes são respectivamente, os valores máximo e mínimo de rigidez do compósito a uma dada concentração de fibras [11]. Deve-se lembrar que estas relações são obtidas a partir de aproximações simplificadas, desconsiderando-se, por exemplo, a existência de vazios no compósito.

Embora matriz e fibra sejam constituídas por materiais isotrópicos, o compósito resultante é anisotrópico, isto é, as propriedades, no caso exemplificado os módulos elásticos, dependerão da direção considerada.

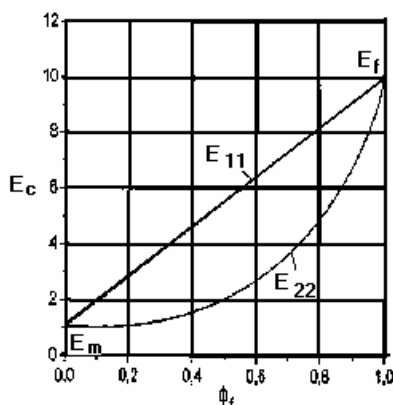


Figura 2. 2 - Dependência do módulo elástico longitudinal (E_{11}) e transversal (E_{22}) em relação à fração volumétrica de fibras (ϕ_f) [11].

Na Figura 2.2, observa-se que com 50% em volume de fibras, consegue-se elevar o módulo longitudinal do compósito para mais de cinco vezes em relação ao da matriz. Teoricamente, o módulo transversal do compósito também poderia ser elevado de cinco vezes, mas isso a custa de uma concentração volumétrica de fibras de 90%, o que não é tecnicamente aplicável. Assim, observa-se que as fibras não contribuem muito para o módulo transversal do compósito, a menos que a sua concentração volumétrica seja muito alta [13].

2.2.1.2 RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DOS COMPÓSITOS UNIDIRECIONAIS (DIREÇÃO LONGITUDINAL)

Pode-se mostrar que os compósitos devem ter uma fração volumétrica mínima (ϕ_{min}) para apresentar um reforçamento mecânico real. Assumindo-se que as fibras são idênticas e uniformes, ou seja, as fibras possuem a mesma resistência à tração máxima, pode-se calcular a resistência à tração máxima do compósito (σ_{clu}) que será idealmente atingida na deformação na qual haverá a fratura das fibras. Assim, pode-se escrever da equação de Regra de Misturas que:

$$\sigma_{clu} = \sigma_{fu} \phi_f + \sigma'_m (1 - \phi_f) \quad (2.16)$$

Onde σ_{fu} é a tensão de tração máxima suportada pela fibra no compósito, σ'_m , como já citado, é a tensão na matriz “in situ” na deformação correspondente à resistência à tração máxima suportada pela fibra no compósito (para $\epsilon'_m = \epsilon_{fmax}$).

A baixas frações volumétricas de fibras (abaixo de ϕ_{fmin}), a matriz controla a resistência do compósito (pois não há um número suficiente de fibras para tal), suportando toda a carga do compósito, quando todas as fibras quebram. Assim, a matriz será capaz de suportar uma carga adicional, com um aumento na deformação. Geralmente se assume que as fibras não suportam nenhuma carga ($\sigma_f = 0$) na deformação do compósito maior que a deformação na fratura das fibras. O compósito eventualmente falha quando a tensão na matriz se iguala à sua resistência ($\sigma_m = \sigma_{mu}$). Assim, a resistência do compósito com uma fração volumétrica menor que ϕ_{fmin} é dada por:

$$\sigma_{cu} = \frac{\sigma_{mu}(1 - \phi_f)}{\quad} \quad (2.17)$$

↘
→ Contribuição máxima da matriz.

Neste caso, a matriz estará suportando a maior parte da carga aplicada ao compósito, mesmo depois de todas as fibras terem sido rompidas. Assim, o compósito irá romper quando a tensão aplicada atingir o limite de resistência da

matriz. Esta resistência pode ser observada na Figura 2.3, em função da fração volumétrica de fibra no compósito.

A seguinte relação deveria ser satisfeita para se obter um reforçamento real do compósito:

$$\sigma_{cu} = \sigma_{fu} \phi_f + \sigma'_m (1 - \phi_f) \geq \sigma_{mu} (1 - \phi_f) \quad (2.18)$$

A igualdade desta expressão fornece a fração volumétrica mínima de fibra ($\phi_{f \min}$) que deverá ser excedido para se obter o reforçamento real do compósito.

$$\phi_{f \min} = \frac{\sigma_{mu} - \sigma'_m}{\sigma_{fu} + \sigma_{mu} - \sigma'_m} \quad (2.19)$$

Nota-se desta equação que o valor de $\phi_{f \min}$ aumenta com o decréscimo da resistência da fibra. Na realidade procura-se que a resistência do compósito seja maior que a resistência à tração máxima da matriz isolada (σ_{mu}). Pode-se, então, definir uma fração volumétrica crítica ($\phi_{f \text{crit}}$) que deve ser excedida. Assim,

$$\sigma_{cu} = \sigma_{fu} \phi_f + \sigma'_m (1 - \phi_f) \geq \sigma_{mu} \quad (2.20)$$

A igualdade na equação (2.20) fornece o valor de $\phi_{f \text{crit}}$ que aumenta com o aumento do reforçamento da matriz ($\sigma_{mu} - \sigma'_m$).

$$\phi_{f \text{crit}} = \frac{\sigma_{mu} - \sigma'_m}{\sigma_{fu} - \sigma'_m} \quad (2.21)$$

A Figura 2.3 mostra graficamente a determinação de $\phi_{f \min}$ e $\phi_{f \text{crit}}$. Nota-se que $\phi_{f \text{crit}}$ é sempre maior que $\phi_{f \min}$. Além disso, quando ϕ_f for menor que $\phi_{f \min}$, a resistência do compósito será controlada pela deformação da matriz e será menor que a resistência da matriz, como já citado. Já quando ϕ_f for maior que $\phi_{f \min}$, e menor que $\phi_{f \text{crit}}$, a resistência do compósito será controlada pela deformação da fibra, mas a resistência do compósito ainda será menor que a resistência inerente da matriz. Quando o valor de ϕ_f exceder o $\phi_{f \text{crit}}$, o compósito ganhará a resistência do reforço fibroso, sendo a resistência do compósito controlada pela deformação da fibra.

Além disso, pode-se concluir das equações (2.19) e (2.21) que a fração volumétrica mínima e a crítica diminuem com o aumento da resistência à tração da fibra e aumentam à medida que a resistência à tração da matriz se aproxima daquela da fibra, ou seja, $\sigma_{mu} \cong \sigma'_m$.

A fração volumétrica crítica é uma propriedade do sistema fibra-polímero muito mais importante do que a fração volumétrica mínima (normalmente ϕ_{fmin} não possui significado técnico para polímeros reforçados).

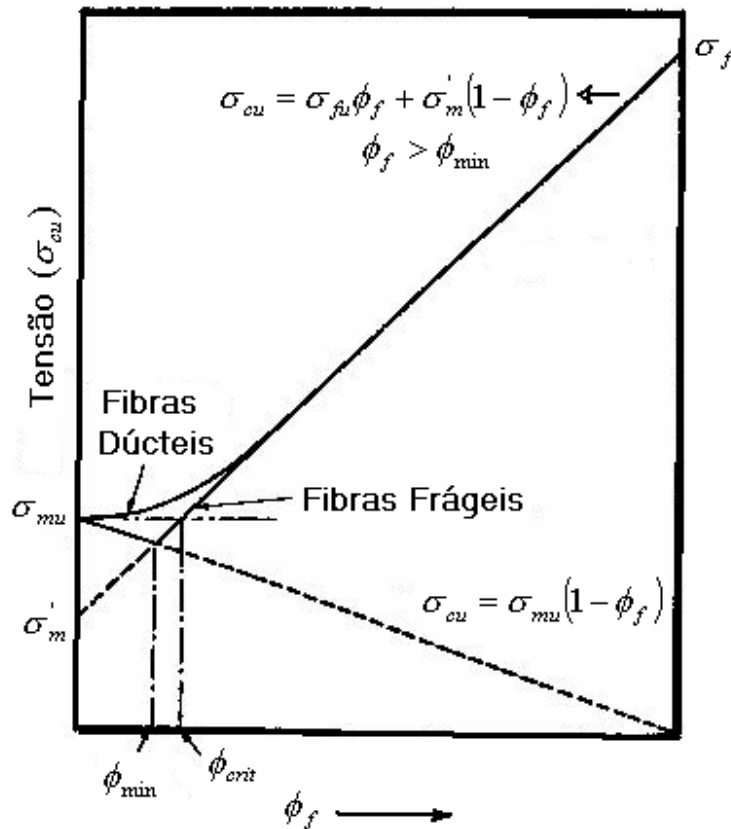


Figura 2. 3 - Frações volumétricas mínima (ϕ_{fmin}) e crítica (ϕ_{fcrit}) para reforçamento [11].

2.2.1.3 TRANSFERÊNCIA DE TENSÃO EM TERMOPLÁSTICOS REFORÇADOS COM FIBRAS CURTAS

Um esquema de uma fibra de alto módulo, embebida em uma matriz de baixo módulo pode ser observado na Figura 2.4.

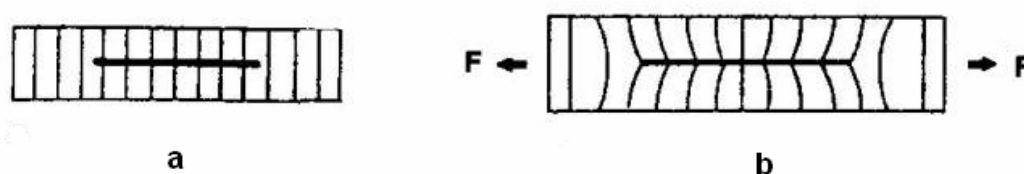


Figura 2. 4 - Esquema de uma fibra de alto módulo, embebida em uma matriz de baixo módulo [11].

Esta Figura 2.4 mostra a situação antes da aplicação de uma força externa. Assume-se que a fibra e a matriz estão perfeitamente ligadas e que a razão de Poisson é a mesma para as duas. Pode-se imaginar linhas contínuas no estado não tensionado como mostrado na Figura 2.4 a. Carregando-se este compósito uniaxialmente, como mostrado na Figura 2.4 b, a fibra e a matriz sofrerão deslocamentos axiais localmente diferentes devido à diferença no módulo elástico dos componentes. Diferenças em deslocamentos axiais das fibras e da matriz significam que deformações cisalhantes são produzidas na matriz em planos paralelos ao eixo da fibra e em uma direção paralela a este eixo. Assim, as linhas paralelas agora se apresentarão distorcidas, como mostrado na Figura 2.4 b. Portanto, a transferência da tensão aplicada ocorre por esta deformação cisalhante na matriz. Existem dois casos importantes nesta transferência: (1) quando as fibras e a matriz apresentam comportamento elástico, e (2) quando a matriz possui comportamento plástico e as fibras comportamento elástico, caso onde se enquadram os termoplásticos semicristalinos reforçados com fibras de vidro curtas (TPRFVc). Quando as fibras são elásticas e a matriz plástica, e assumindo-se que a fibra e a matriz estejam perfeitamente aderidas (sem

escorregamento) e que os coeficientes de Poisson sejam semelhantes (não há tensão transversal quando a carga é aplicada ao longo da direção da fibra), espera-se que a resistência do compósito seja alcançada pela resistência das fibras e que o módulo elástico seja similarmente controlado pela fibra, mas também afetado pela matriz, sendo que a deformação na falha será determinada pelos módulos relativos da fibra e da matriz.

Já para o caso onde a matriz e as fibras apresentam comportamento elástico, temos:

$$\tau = \frac{E_f r_f \varepsilon \beta \sinh \beta (l_f / 2 - x)}{2 \cosh(\beta l_f / 2)} \quad (2.22)$$

onde

$$\beta = \left(\frac{B}{A_f E_f} \right)^{1/2} = \left[\frac{2\pi G_m}{E_f A_f \ln(R^* / r_f)} \right]^{1/2} \quad (2.23)$$

E o máximo valor possível de deformação na fibra é a deformação imposta ε , assim a tensão máxima é εE_f . Já r_f e l_f são o raio e o comprimento da fibra, respectivamente, τ é a tensão de cisalhamento interfacial, x é a distância ao longo da interface a partir da extremidade da fibra, G_m é o módulo de cisalhamento da matriz, R^* é o raio de um cilindro de matriz concêntrico que envolve a fibra, A_f é a área da secção transversal da fibra, $B = \frac{2\pi G_m}{\ln(R^* / r_f)}$, β é o parâmetro de

transferência de carga e τ é a tensão de cisalhamento.

A tensão de cisalhamento máxima será a menor das seguintes tensões: (1) a tensão de cisalhamento no escoamento da matriz ou (2) a resistência ao cisalhamento da interface fibra/matriz. A tensão que for atingida primeiro controlará o fenômeno de transferência de tensão e deverá ser usada na equação (2.22). O valor de R^*/r_f na equação (2.23) é uma função do empacotamento da fibra. Pode-se definir $\ln(R^* / r_f) = \frac{1}{2} \ln(\phi_{f_{\max}} / \phi_f)$, onde $\phi_{f_{\max}}$ é a concentração máxima de fibra. Substituindo-se na equação (2.22), tem-se:

$$\beta = \left[\frac{4\pi G_m}{E_f A_f \ln(\phi_{f_{\max}} / \phi_f)} \right]^{1/2} \quad (2.24)$$

Quanto maior é o valor da razão G_m/E_f , maior é o valor de β e mais rápido a tensão aumenta na fibra a partir de cada extremidade, lembrando que esta correlação não é válida para o sistema PP/FV.

2.2.1.4 PREVISÃO DA RESISTÊNCIA DE COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FIBRAS CURTAS

Este tipo de previsão é realizado para compósitos de matrizes estritamente plásticas reforçadas com reforço elástico.

Em compósitos, a carga não é aplicada diretamente na fibra, mas sim aplicada à matriz e transferida para as fibras através dos finais destas e também através da superfície cilíndrica das fibras. Quando o comprimento da fibra é muito maior que o comprimento acima do qual a transferência de tensão ocorre, os efeitos das extremidades de fibras podem ser negligenciados e a fibra pode ser considerada contínua. No caso de compósitos com fibras curtas, os efeitos finais não podem ser negligenciados e as propriedades do compósito são funções do comprimento da fibra. Os efeitos dos finais das fibras influenciam significativamente o comportamento e os efeitos de reforçamento em compósitos com fibras descontínuas. Para se entender o comportamento de compósitos com fibras descontínuas, torna-se necessário o entendimento do mecanismo de transferência de tensão.

A distribuição de tensão ao longo do comprimento da fibra pode ser entendida considerando-se o equilíbrio de um elemento de fibra. O equilíbrio de forças de um comprimento infinitesimal dz requer que:

$$(\pi r_f^2) \sigma_f + (2\pi r_f dz) \tau = (\pi r_f^2) (\sigma_f + d\sigma_f) \quad (2.25)$$

Ou

$$\frac{d\sigma_f}{dz} = \frac{2\tau}{r_f} \quad (2.26)$$

Onde σ_f é a tensão na fibra na direção axial; τ é a tensão de cisalhamento na interface cilíndrica fibra-matriz e r_f é o raio da fibra. A equação 2.26 indica que para fibras de raios uniformes, a taxa de crescimento da tensão na fibra é proporcional à tensão de cisalhamento na interface e pode ser integrada para a obtenção da tensão na fibra na seção transversal a uma distância x da extremidade da fibra.

Um método de aproximação freqüentemente usado para se determinar a tensão na fibra assume que a matriz ao redor das fibras é um material rígido perfeitamente plástico (com a tensão de cisalhamento não variando com a deformação em cisalhamento). Para este caso, a tensão de cisalhamento interfacial é constante ao longo do comprimento da fibra e é igual à tensão de escoamento da matriz em cisalhamento, τ_y . Tem-se, então:

$$\sigma_f = \frac{2\tau_y x}{r_f} \quad (2.27)$$

Para fibras curtas, a tensão máxima na fibra ocorre na metade do comprimento da fibra ($x = l_f/2$). Portanto,

$$(\sigma_f)_{\max} = \frac{\tau_y l_f}{r_f} \quad (2.28)$$

Onde l_f é o comprimento da fibra. Porém, se a tensão na fibra tiver um valor limitante, a equação (2.28) não pode prevê-la. O valor limitante da tensão na fibra é a tensão que poderia ser aceita por uma fibra contínua ou com comprimento infinito, para uma dada tensão aplicada no compósito. Assumindo-se que $\varepsilon_c = \varepsilon_f =$

ε_m , para fibras contínuas carregadas ao longo de seus eixos, pode-se mostrar que a tensão máxima na fibra é dada por:

$$\frac{(\sigma_f)_{\max}}{E_f} = \frac{\sigma_c}{E_c} \quad (2.29)$$

Onde σ_c é a tensão aplicada no compósito, sendo que o módulo do compósito, E_c , pode ser calculado pela regra de misturas (equação (2.1)). O comprimento mínimo de fibra, no qual a máxima tensão na fibra, $(\sigma_f)_{\max}$, pode ser atingido, pode ser definido como um comprimento de transferência de tensão, l_t . Acima deste comprimento a carga é transferida da matriz para a fibra. Este comprimento é dado por:

$$\frac{l_t}{d_f} = \frac{(\sigma_f)_{\max}}{2\tau_i} = \frac{(E_f / E_c)\sigma_c}{2\tau_i} \quad (2.30)$$

Onde $d_f (= 2r_f)$ é o diâmetro da fibra e $(\sigma_f)_{\max}$ é dado pela equação (2.29) e τ_i resistência ao cisalhamento interfacial fibra-matriz ou a tensão de escoamento da matriz. Como $(\sigma_f)_{\max}$ é uma função da tensão aplicada, o comprimento de transferência de tensão é também função da tensão aplicada [15]. .

Um comprimento de fibra crítico, l_c , independente da tensão aplicada, pode ser definido como o comprimento mínimo de fibra no qual a tensão máxima permitida na fibra (ou a resistência da fibra), σ_{fu} , pode ser atingida [15]. Assim, com $(\sigma_f)_{\max} = \sigma_{fu}$:

$$\left(\frac{l_f}{d_f}\right)_c = \frac{\sigma_{fu}}{2\tau_i} \quad (2.31)$$

A equação (2.31), conhecida como a equação de Kelly-Tyson, mostra que quanto maior for o valor da resistência ao cisalhamento interfacial fibra-matriz ou a tensão de escoamento da matriz (τ_i), obtido pelo aprimoramento da adesão interfacial, menor será o valor da razão de aspecto crítica (l_c/d_f) da fibra (menores comprimentos médios de fibra) necessária para um reforçamento eficiente no compósito, e que o comprimento de transferência de tensão, l_t , para um dado diâmetro de fibra, deve ser igual ou maior que l_c , para que a fibra seja carregada

até a tensão máxima na falha do compósito (σ_{tu}). Se $l_t < l_c$, a matriz se deformará plasticamente ao redor da fibra e a carregará na sua porção central até um valor de tensão inferior ao seu máximo, ou seja:

$$\sigma_f = 2\tau \frac{l_f}{d_f} < \sigma_{fu} \quad (2.32)$$

Pode-se notar que o comprimento crítico de fibra é o valor máximo do comprimento de transferência de tensão.

Assim, pelas equações 2.30 e 2.31, podem-se fazer as seguintes observações:

1. Para $l_t < l_c$, a tensão máxima na fibra pode nunca atingir a resistência à tração da fibra (Figura 2.5 a). Neste caso, a ligação interfacial fibra/matriz ou a matriz pode falhar antes da fibra atingir sua resistência potencial;
2. Para $l_t > l_c$, a tensão máxima na fibra pode atingir a resistência à tração da fibra (Figura 2.5 c). Porém, abaixo de uma distância de $l_c/2$ de cada extremidade, a fibra permanece inefetiva;
3. Para um reforçamento efetivo, isto é, para a fibra ser usada em sua resistência potencial, deve-se selecionar $l_t \gg l_c$;
4. Para um dado diâmetro e uma dada resistência de fibra, l_c pode ser controlado aumentando-se ou decrescendo-se τ_i . Um agente de acoplagem compatível com a matriz pode aumentar τ_i , diminuindo o valor de l_c . Se l_c pode ser reduzido, o reforçamento efetivo pode ser atingido sem se mudar o comprimento original da fibra [14].

A distribuição de tensão (tensão na fibra e tensão de cisalhamento interfacial) em fibras com diferentes comprimentos está mostrada na Figura 2.5 para uma dada tensão no compósito. A Figura 2.5c mostra a variação da tensão na fibra para uma tensão no compósito crescente, para um comprimento de fibra maior que o comprimento crítico. Pode-se observar que com comprimentos pequenos, a extremidade da fibra é tracionada com uma tensão menor que a máxima tensão na fibra. Isto afeta a resistência e o módulo elástico do compósito.

Quando a fibra possui um comprimento muito maior que o comprimento de transferência de tensão, o comportamento do compósito se aproxima do comportamento de compósitos reforçados com fibras contínuas.

Examinando-se a Figura 2.5 nota-se que a tensão de cisalhamento é máxima nas extremidades da fibra, assim a falha interfacial é mais provável de ocorrer nestas extremidades.

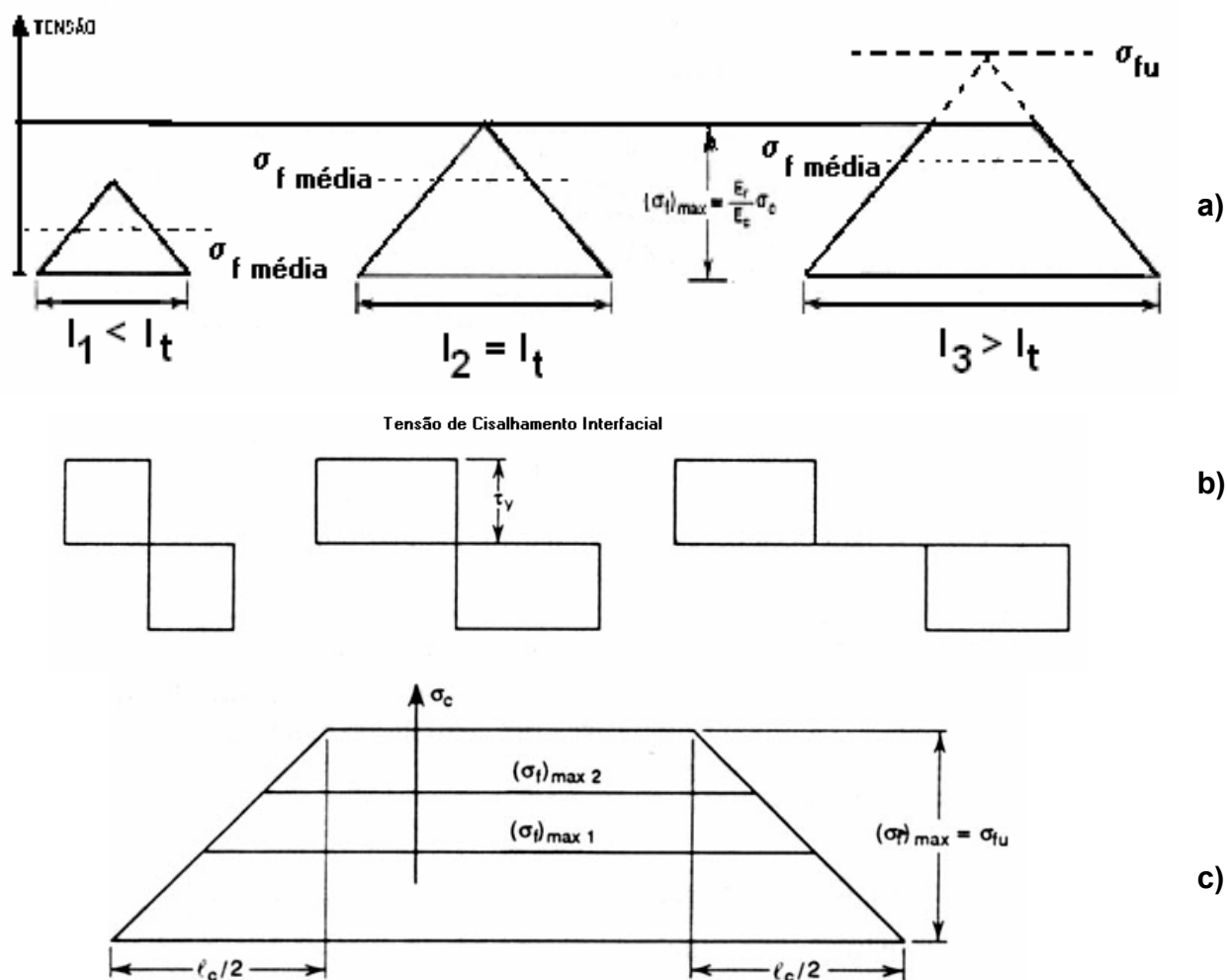


Figura 2. 5 - (a) e (b) Variação de tensão e tensão de cisalhamento interfacial em fibras com diferentes comprimentos (compósito submetido à mesma tensão) e (c) Influência de mudança na tensão no compósito em uma fibra mais longa que o comprimento crítico [15].

Nesta figura, nota-se que mesmo para $(l_f/d_f) > (l_f/d_f)_c$, a tensão média na fibra ($\sigma_{f\text{ média}}$) será menor que a tensão máxima para a qual a fibra é carregada em sua região central (σ_{fu}):

$$\sigma_{f\text{ média}} = \frac{1}{l_f} [\sigma_f l_f - l_c (\sigma_f - \beta \sigma_f)] \quad (2.33)$$

ou

$$\sigma_{f\text{ média}} = \sigma_f \left(1 - \frac{1-\beta}{l_f/l_c} \right) \quad (2.34)$$

Onde $\beta\sigma_f$ é a $\sigma_{f\text{ média}}$ sobre uma porção $l_c/2$ do comprimento da fibra em ambas as extremidades e β o fator de transferência de tensão, sendo que este será 0,5 para um material idealmente plástico, ou seja, o aumento da tensão na fibra ao longo da porção $l_c/2$ será linear.

Assim, para a resistência de um compósito com fibras curtas, pela Regra das Misturas, pode-se escrever:

$$\sigma_c = \sigma_{f\text{ média}} \phi_f + \sigma'_m \phi_m \quad (2.35)$$

$$\sigma_c = \sigma_f \phi_f \left(1 - \frac{1-\beta}{l_f/l_c} \right) + \sigma'_m (1 - \phi_f) \quad (2.36)$$

Se β , fator de transferência de tensão, for igual a 0,5:

$$\sigma_c = \sigma_f \phi_f \left(1 - \frac{l_c}{2l_f} \right) + \sigma'_m (1 - \phi_f) \quad (2.37)$$

Onde σ'_m é a tensão da matriz máxima “in situ” na deformação considerada [11].

A hipótese de que todas as fibras se encontram orientadas na mesma direção não é a situação mais comum em compósitos com fibras descontínuas, pois a orientação varia de uma fibra para outra. Normalmente tem-se uma distribuição de orientação de fibras no compósito. A estimativa, nesse caso, é muito mais complicada. Numa análise mais simplificada, pode-se chegar a uma equação como a (2.38) para calcular a resistência longitudinal de um compósito reforçado com fibras curtas, em função de um parâmetro de orientação das fibras

K . Para uma orientação das fibras aleatória no plano longitudinal, tem-se, por exemplo, $K = 0,33$; para uma orientação aleatória tri-dimensional, o valor é de 0,18.

$$\sigma_{clu} = K\sigma_{fu} \left(1 - \frac{l_c}{2l_f}\right)\phi_f + \sigma'_m(1 - \phi_f) \quad (2.38)$$

As equações (2.37) e (2.38) fornecem estimativas para a resistência à tração longitudinal do compósito com fibras descontínuas, controlada pela ruptura das fibras, desde que a fração volumétrica de fibras seja maior do que um valor crítico, definido de modo análogo àquele usado no caso de fibras contínuas. Assim sendo, no caso de fibras curtas a fração volumétrica mínima e a crítica assumirão os valores dados pelas equações (2.39) e (2.40).

$$\phi_{f,\min} = \frac{\sigma_{mu} - \sigma'_m}{\sigma_{fu} \left(1 - \frac{l_c}{2l_f}\right) + \sigma_{mu} - \sigma'_m} \quad (2.39)$$

$$\phi_{f,crit} = \frac{\sigma_{mu} - \sigma'_m}{\sigma_{fu} \left(1 - \frac{l_c}{2l_f}\right) - \sigma'_m} \quad (2.40)$$

Nessas equações, σ_{fu} e σ_{mu} , representam, respectivamente, as resistências à tração de fibras e matriz e σ'_m é a tensão na matriz na deformação de ruptura das fibras. Fica evidente que os valores das frações volumétricas mínima e crítica, para um mesmo sistema fibra-polímero, são ligeiramente maiores para um compósito de fibras curtas em comparação com o de fibras contínuas; à medida que o comprimento da fibra (l_f) aumenta, ou seja, à medida que a relação (l_c/l_f) tende para zero, esses valores se aproximam. No caso de compósitos com comprimento de fibras menor do que o valor crítico, evidentemente, a falha do compósito não será mais controlada pela ruptura das fibras, pois a tensão máxima na fibra vai ser sempre menor do que a sua tensão de ruptura. Nesse caso, há duas possibilidades de falha no compósito: a) falha na ligação interfacial entre fibra e matriz, com o correspondente arrancamento (“*pull-out*”) da fibra da matriz, ou b) falha da matriz em tração. Na primeira alternativa, a resistência à tração

longitudinal do compósito será dada pela equação (2.41); na segunda, pela equação (2.42).

$$\sigma_{clu} = \left(\frac{\tau l_f}{d_f} \right) \phi_f + \sigma_m'' (1 - \phi_f) \quad (2.41)$$

$$\sigma_{clu} = \left(\frac{\tau_y l}{d_f} \right) \phi_f + \sigma_{mu} (1 - \phi_f) \quad (2.42)$$

Onde τ é a resistência ou tensão de cisalhamento na interface fibra/matriz e σ_m'' é a tensão na matriz no desacoplamento da fibra τ_y é a tensão de escoamento sob cisalhamento da matriz e σ_{mu} é a resistência à tração da matriz.

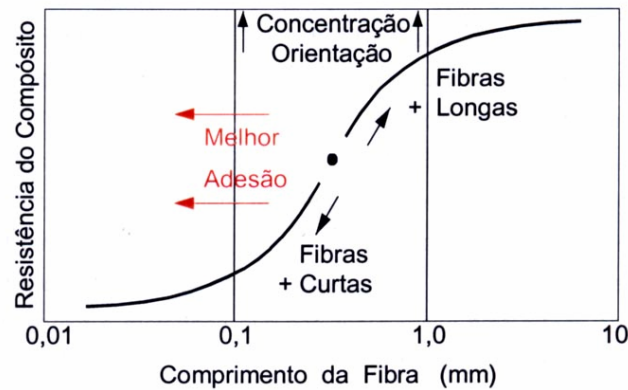


Figura 2. 6 - Principais fatores que afetam a resistência de termoplásticos reforçados [13].

Conforme descrito na equação (2.37) sobre a teoria de reforçamento simplificada de compósitos poliméricos, resumimos na Figura 2.6 de forma clara, a influência dos principais parâmetros materiais que influenciam em maior ou menor grau na eficiência de reforçamento de termoplásticos com fibras curtas. Pode-se verificar neste gráfico que a resistência do compósito desloca ao longo da curva sigmoideal, através do ponto de referência na curva em “S” para valores maiores ou menores em função do comprimento da fibra. Um aumento na concentração e grau de orientação da fibra desloca a curva verticalmente para cima. Esta curva também é deslocada horizontalmente à esquerda para comprimentos menores da

fibra com aumento da adesão interfacial fibra-polímero, conforme as equações (2.31) e (2.37) já demonstradas. Quando a adesão interfacial é incrementada pelo uso de uma agente de acoplagem interfacial no tratamento superficial da fibra numa matriz polimérica funcional (ex.: nylons ou poliésteres) ou no caso de uma matriz inerte como de PP em combinação com um compatibilizante interfacial polimérico (normalmente, a própria matriz de PP funcionalizada com anidrido maleico ou ácido acrílico), a curva inteira é deslocada para a esquerda e com desempenho superior do compósito, conforme estipulado na equação (2.31) de Kelly-Tyson. Portanto, é importante ressaltar a influência marcante do processo de compatibilização interfacial fibra-polímero para aumentar a eficiência de reforçamento de termoplásticos reforçados.

As fibras de vidro longas ($l_f > 5-10$ mm) proporcionam resistência superior ao compósito do que as fibras curtas ($l_f = 0,2 - 1,0$ mm), pelo fato das primeiras se aproximarem do comportamento de fibras contínuas [13].

Assim, as propriedades mecânicas dos compósitos serão dadas pela soma das contribuições das fibras curtas nas duas situações de $l_f \geq l_c$ e $l_f < l_c$, visto que existirão estas condições após a sua fabricação no processo de composição/compostagem, associadas às características resultantes da interface.

A maioria dos compósitos termoplásticos reforçados com fibras curtas (TPRFVc) contém fibras com uma larga distribuição de comprimentos dispersos com uma orientação semi-aleatória, mais próxima de uma orientação aleatória planar. Entretanto, o fluxo durante o seu processo de moldagem em produtos acabados normalmente resulta em distribuições de orientações mais complexas, dependentes da geometria do componente e dos parâmetros de moldagem. Para tratar o problema da variação de comprimentos, é necessário determinar a distribuição da razão de aspecto das fibras. Então, se a resistência ao cisalhamento for conhecida, a eficiência de cada fibra poderá ser determinada usando-se o modelo de Kelly-Tyson. O procedimento mais simples é usar a razão de aspecto e os dados de orientação para produzir duas constantes que podem ser aplicadas na equação de Voigt de isodeformação:

$$E_c = \eta_0 \eta_l E_f \phi_f + E_m (1 - \phi_f) \quad (2.43)$$

Onde η_l e η_0 são as constantes de comprimento e de orientação, respectivamente. Elas possuem o valor máximo de 1 (quando as fibras contínuas estão alinhadas longitudinalmente), sendo a eficiência do reforço igual à de fibras contínuas. Para compósitos TPRFVc moldados, valores entre 0,3 e 0,5 são típicos.

Uma metodologia apresentada por Bowyer-Bader pode ser usada para prever a resposta tensão – deformação dos TPRFVc. Seguindo a análise de Kelly-Tyson, a tensão no compósito (σ_c) numa dada deformação ε_c pode ser computada ajustando-se a resposta a uma forma como a da equação (2.43) com dois parâmetros: o fator de orientação das fibras, η_0 , e a resistência ao cisalhamento interfacial τ .

$$\sigma_c = \eta_0 \left[\sum_0^{R_c} \phi_x R_x \tau + \sum_{R_c}^{\infty} \varepsilon_c E_f \phi_y \left(1 - \frac{\varepsilon_c E_f}{4 R_y \tau} \right) \right] + \varepsilon_c E_m (1 - \phi_f) \quad (2.44)$$

Onde $R_c = l_c/d_f$ é a razão de aspecto crítica das fibras ($R_y > R_c > R_x$), R_x é a razão de aspecto das fibras subcríticas, R_y é a razão de aspecto das fibras supercríticas, e l_c é o comprimento crítico da fibra.

Desde que a distribuição de tamanhos de fibras não seja estreita e R_c função de ε_c , o termo $\sum_0^{R_c} \phi_x R_x \tau$ será a contribuição das fibras subcríticas e o termo

$\sum_{R_c}^{\infty} \varepsilon_c E_f \phi_y \left(1 - \frac{\varepsilon_c E_f}{4 R_y \tau} \right)$ será a contribuição das fibras supercríticas. A contribuição da matriz será $\varepsilon_c E_m (1 - \phi_f)$ [3].

No caso específico de termoplásticos reforçados com fibras curtas, a eficiência da fibra no reforço da matriz termoplástica depende da relação de módulos fibra-matriz (E_f/E_m). A relação ótima sugerida é de 50:1 [16]. A explicação para este fato pode ser obtida pela análise da equação (2.24), onde o aumento substancial na relação de módulos E_f/E_m do compósito contribui para elevado nível de tensões na interface e, inevitavelmente, levando a falha por cisalhamento da

matriz polimérica na interface polímero-fibra. Assim, a matriz de baixa resistência fica impedida de transferir eficientemente a tensão para a fibra de alto reforço [13].

A resistência do compósito pode ser melhorada transmitindo-se a força aplicada para as fibras através da resistência ao cisalhamento na interface fibra-matriz. Conseqüentemente, a resistência do compósito é altamente influenciada pela resistência ao cisalhamento na interface. Quando uma tensão é aplicada na direção de orientação das fibras, resistência ao cisalhamento na interface (τ) é maior nos finais de fibra e decai a zero com a distância a partir do final da fibra até o centro desta, e vice-versa: a tensão na fibra (σ_f) é zero no final e atinge um valor de platô a certa distância da extremidade. O comprimento da fibra no qual σ_f pode atingir o platô é o comprimento crítico de fibra l_c , já citado anteriormente (equação 2.31).

O comprimento crítico é dependente da temperatura, aumentando com o aumento desta. Este efeito é causado pela dependência em relação à temperatura da resistência ao cisalhamento da matriz, a relaxação de tensão térmica, e ligações secundárias na interface.

2.2.1.4 MÓDULO DE COMPÓSITOS COM FIBRAS CURTAS

As relações e variantes da regra de misturas são obtidas através de aproximações simplificadas de resistência dos materiais. Assim, para a obtenção das constantes elásticas dos compósitos fibrosos devem ser usados modelos micromecânicos mais compreensíveis, baseados na teoria de elasticidade. Diversas equações empíricas foram desenvolvidas e propostas, fornecendo resultados bastante satisfatórios, quando comparados com os das soluções exatas, para as propriedades mecânicas de compósitos fibrosos. Dentro dessa categoria, um conjunto de equações das mais conhecidas e utilizadas é o que corresponde às equações de Halpin -Tsai. Além destas poderem prever os

módulos longitudinais e transversais de compósitos unidirecionais, elas também podem ser usadas para estimar os módulos longitudinal e transversal do compósito com fibras curtas, orientadas na direção de carregamento. Uma expressão geral para essas equações pode ser dada pela equação (2.45), onde p_c , p_m e p_f são representam o módulo do compósito (E_{11} , E_{22} , G_{12} ou G_{23}), da matriz e da fibra, respectivamente.

$$\frac{p_c}{p_m} = \frac{1 + \xi \eta \phi_f}{1 - \eta \phi_f} \quad (2.45)$$

A função η foi construída de modo a satisfazer as condições extremas, isto é, quando a fração volumétrica de fibras for igual a zero, deve-se ter, obrigatoriamente, $p_c = p_m$; no outro extremo, quando a fração volumétrica de fibras for igual à unidade, deve-se ter $p_c = p_f$. A equação (2.46) representa essa função.

$$\eta = \frac{\left(\frac{p_f}{p_m}\right) - 1}{\left(\frac{p_f}{p_m}\right) + \xi} \quad (2.46)$$

O termo ξ é uma medida do reforçamento que depende das condições de contorno (geometria da fibra, distribuição das fibras, e condições de carregamento). Este é um fator empírico que é usado para fazer a equação (2.46) se ajustar aos dados experimentais.

Assim, ξ assume valores diferentes, conforme a geometria e a distribuição das fibras e as condições da solitação do compósito. Observe-se que se $\xi = 0$, valem os resultados do inverso da regra das misturas, isto é, a propriedade do compósito é dada por uma expressão do tipo da equação (2.14), e se $\xi = \infty$, a propriedade é calculada com uma expressão equivalente à equação da regra das misturas, ou equação (2.1). Assim, valores de ξ entre 0 e ∞ fornecerão expressões para p entre estes extremos. Já se $\phi_f = 0$, $p_c = p_m$ e se $\phi_f = 1$, $p_c = p_f$. Halpin e Tsai sugeriram esta equação geral pode ser modificada substituindo-se $\xi = 2(l_f/d_f)$ para se obter o módulo longitudinal do compósito (substituindo-se também p_m por E_m

(módulo da matriz) e ρ_c por E_c , módulo do compósito). Outro caso seria a substituição de ξ por 2 (dependendo do arranjo das fibras), obtendo-se assim o módulo transversal do compósito. Assim, eles previram que o módulo transversal de um compósito reforçado com fibras curtas alinhadas não é influenciado pela razão de aspecto da fibra (l_f/d_f) sendo seu valor igual ao do módulo transversal de compósito reforçados com fibras contínuas [15]. Resumindo, temos na Tabela 2.1 os parâmetros que são comumente utilizados para se calcular os módulos longitudinais e transversais em tração, o módulo de cisalhamento longitudinal e a razão de Poisson.

Tabela 2. 1 - Parâmetros tradicionais utilizados na equação 2.45 para compósitos com fibras curtas [17].

P	Pf	Pm	ξ	Comentário
E_{11}	E_f	E_m	$2(l_f/d_f)$	Módulo longitudinal
E_{22}	E_f	E_m	2	Módulo transversal
G_{12}	G_f	G_m	1	Módulo de cisalhamento
ν_{12}				Razão de Poisson, = $\nu_f \cdot \phi_f + \nu_m \cdot \phi_m$

A seguinte equação empírica [16] é usada para se prever o módulo elástico de compósitos contendo fibras orientadas aleatoriamente no plano:

$$E_{aleatório} = \frac{3}{8}E_{11} + \frac{5}{8}E_{22} \quad (2.47)$$

L. E. Nielsen [16] modificou as equações de Halpin-Tsai incluindo a fração de empacotamento máximo do reforço na estimativa do módulo elástico. As equações, para o caso do módulo elástico, são:

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + \zeta \eta \phi_f}{1 - \eta \Psi \phi_f} \quad (2.48)$$

$$\eta = \frac{E_f / E_m - 1}{E_f / E_m + \zeta} \quad (2.49)$$

$$\Psi \cong 1 + \left(\frac{1 - \phi_{\text{máx}}}{\phi_{\text{máx}}^2} \right) \phi_f \quad (2.50)$$

Onde $\phi_{\text{máx}}$ é o fator de empacotamento máximo. Este permite considerar a fração máxima de empacotamento. Para um arranjo cúbico das fibras contínuas, $\phi_{\text{máx}} = 0,785$, enquanto que para um arranjo hexagonal, $\phi_{\text{máx}} = 0,907$. Em geral, $\phi_{\text{máx}}$ está entre estes dois extremos e próximo do arranjo aleatório, onde $\phi_{\text{máx}} = 0,82$ [11].

2.2.2 TENACIDADE EM COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

A tenacidade do compósito pode ser definida como a energia absorvida ou dissipada durante a propagação da trinca. A energia pode ser absorvida ou dissipada deformando-se a interface e a matriz, pela ocorrência de desacoplamento (“*debonding*”) da interface e finalmente puxando-se a fibra desacoplada da matriz (“*pull-out*”). A presença de fibras num sistema sob carregamento faz com que a energia imposta pela solicitação mecânica seja distribuída no sistema através de alguns mecanismos como o de desacoplamento (“*debonding*”), quando a matriz se separa da fibra em energia que absorve o deslizamento da matriz contra a fibra, seguida da energia de arrancamento (“*pull-out*”), que se refere especificamente àquelas fibras que são arrancadas após o crescimento da trinca na matriz.

O trabalho específico de fratura no arrancamento (“*pull-out*”) da fibra pode ser formulado assumindo-se fratura aleatória da fibra, tal que o comprimento médio de fibra exposta na superfície de fratura seja $l_c/4$, constante resistência ao cisalhamento e ausência de fluxo plástico na matriz. A fórmula proposta por A. H. Cottrel [18] e A. Kelly [19] é:

$$W_{\text{pull-out}} = \frac{\phi_f \sigma_f l_c}{12} = \frac{\phi_f \sigma_f^2 d_f}{24\tau} \quad (2.51)$$

O trabalho de fratura é atribuído ao trabalho friccional em puxar a fibra quebrada.

Não-uniformidades na resistência ao cisalhamento interfacial foi posteriormente considerada, baseada na análise de H. L. Cox [20] para a distribuição de tensão cisalhante ao longo da interface. Para compósitos nos quais as fibras são menores que o comprimento crítico de fibra, o trabalho de fratura será:

$$W_{pull-out} = \frac{8\phi}{dl_f} \int_{x=0}^{1/2} (1/2 - x)\tau(x)x dx \quad \text{para } l_f \leq l_c \quad (2.52)$$

Quando o comprimento da fibra é maior que o comprimento crítico,

$$W_{pull-out} = \frac{8\phi}{dl_f} \left(\frac{l_c}{l_f}\right)^{1/2} \int_{x=0}^{l_c/2} \left(\frac{l_c}{2} - x\right)\tau(x)x dx \quad \text{para } l_f \geq l_c \quad (2.53)$$

Estas equações predizem que o trabalho de fratura será maior quando o comprimento de fibra é igual ao comprimento crítico l_c .

O trabalho de fratura na interface W_{if} descrito por C. Gurney [21] é:

$$W_{if} = \frac{\sigma_f^2 d_f}{8E_f} \quad (2.54)$$

Onde E_f denota o módulo de Young da fibra e σ_f é a tensão aplicada à fibra. O processo de desacoplamento (“*debonding*”) pode ser expresso pela equação de M. C. Murphy e J. O. Outwater [22], que é derivada equacionando-se a energia para deformação em um comprimento de fibra sob tensão para o trabalho de fratura.

$$W_{debonding} = \frac{\phi\sigma_f^2 L_d}{2E_f} \quad (2.55)$$

Onde L_d é o comprimento médio de fibra que sofreu desacoplamento (“*debonding*”).

Quando ocorre a fratura da fibra, a energia de deformação é redistribuída da fibra para a matriz. O trabalho de fratura devido à redistribuição da energia de

deformação é atribuído à energia de deformação perdida na fibra. M. J. Piggott [23] propôs a seguinte equação:

$$W_{redist} = \frac{\phi_f \sigma_f^2 l_c}{3E_f} = \frac{\phi_f \sigma_f^3 d_f}{6E_f \tau} \quad (2.56)$$

Uma outra equação, que leva em consideração a energia absorvida em novas superfícies criadas na fibra, matriz e interface [24] é:

$$W_{superfície} = \phi_f W_f + (1 - \phi_f) W_m + \frac{\phi_f l_c W_{if}}{d_f} = \phi_f W_f + (1 - \phi_f) W_m + \frac{\phi_f \sigma_f W_{if}}{2\tau} \quad (2.57)$$

Onde W_f é o trabalho de fratura da fibra e W_m é o trabalho de fratura da matriz [25].

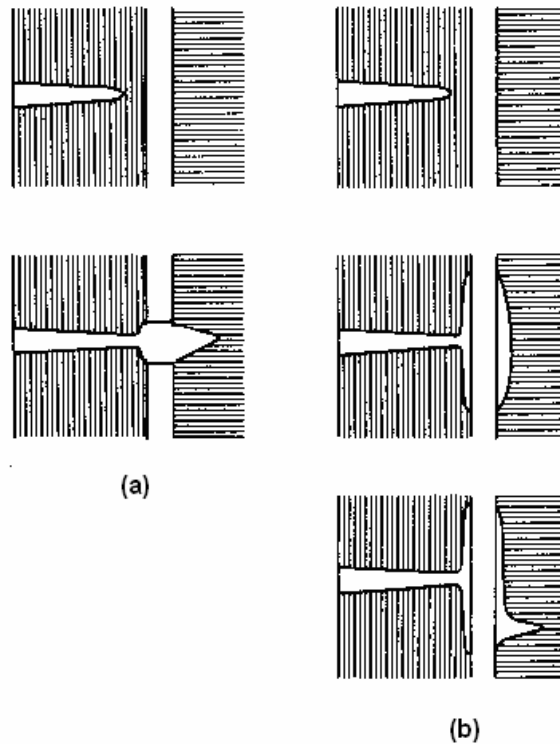


Figura 2. 7 - Efeito da interface fibra-polímero no avanço da trinca: (a) resistência adesiva da ligação igual à resistência coesiva da matriz; (b) resistência adesiva da ligação muito menor que a resistência coesiva da matriz [26].

Se a resistência adesiva da interface fibra-polímero estiver próxima da resistência coesiva do polímero, as fibras permitirão a passagem da trinca, ou seja, a propagação de trinca ocorrerá através da matriz e as fibras, sem a ocorrência de desacoplamento (“*debonding*”) na interface, ou seja, a interface presente do outro lado do plano da trinca permanecerá intacta (Figura 2.7-a). Já se a resistência adesiva for menor que a resistência coesiva da matriz, as tensões paralelas na ponta da trinca causarão desacoplamento na interface com o avanço da trinca. A propagação de uma trinca secundária depende de tensões residuais na interface. A propagação da trinca interfacial pode causar uma terminação completa da trinca primária ou a reiniciação desta em um outro nível (Figura 2.7 b). Isto foi interpretado usando-se $W_{\text{pull-out}}$ (equação 2.51) em conjunção com a dependência do comprimento crítico de fibra na resistência ao cisalhamento interfacial (equação 2.31). Além disso, a resistência adesiva será afetada pela presença de um compatibilizante interfacial. A presença do compatibilizante mudará a energia interfacial superficial para fratura, já que com a presença do compatibilizante interfacial teremos a presença de ligações químicas na região interfacial. Estas ligações químicas são ligações bem mais fortes que o simples intertravamento mecânico, resultante da contração diferencial dos materiais. Estas ligações químicas farão com que maiores níveis de energia sejam requeridos para que haja um desacoplamento da fibra [26].

2.3 ASPECTOS GERAIS SOBRE A INTERFACE FIBRA/MATRIZ

2.3.1 INTERFACE / INTERFASE

A interface é a região de contato entre os componentes do compósito; ela é o fator crítico que determina até que ponto as propriedades mecânicas em

potencial do compósito serão atingidas e mantidas durante seu uso em serviço, ou seja, é a principal responsável pela transferência da solicitação mecânica da matriz para o reforço. As tensões localizadas se concentram normalmente nas proximidades da interface e dependendo da natureza das interações entre o polímero e o elemento de reforço nesta, as tensões podem funcionar como um foco para falha prematura do compósito. A interface deve, portanto, apresentar características físicas e químicas adequadas para promover uma eficiente transferência de tensão da matriz para o elemento de reforço. O desempenho de um compósito é resultado do comportamento conjunto da fibra ou do elemento de reforço, da matriz e da interface.

A interface é comumente definida como uma superfície matematicamente bidimensional, dividindo duas fases ou componentes distintos em um compósito. A interface, para compósitos poliméricos, é caracterizada por uma mudança nas propriedades mecânicas e, freqüentemente, na composição química. Esta superfície bidimensional não possui nenhuma propriedade sozinha. Pode-se considerar que a transferência de tensão acontece na interface, que é então caracterizada por uma única propriedade que é a resistência ao cisalhamento interfacial. Esta aproximação é freqüentemente usada quando há uma ênfase na ligação química entre os constituintes como um parâmetro de controle da resposta mecânica do compósito [27].

Já a interfase é uma camada tridimensional na vizinhança imediata da superfície da fibra, possuindo propriedades físicas diferentes das duas fases principais em um compósito. Geralmente este termo é limitado a camadas introduzidas intencionalmente de uma maneira controlada, realizando uma engenharia das camadas de interfase. Nestas camadas, também pode existir um gradiente de composição química e de propriedades físicas. Uma das principais dificuldades é a definição e a avaliação da espessura da interfase e suas propriedades, principalmente rigidez e resistência à fratura [27]

A presença do agente de acoplamento na interface pode ser a melhor maneira de assegurar otimização das propriedades físicas e químicas do

compósito, como também da manutenção destas propriedades quanto da exposição às intempéries e ao envelhecimento.

A adesão entre matriz e reforço na região interfacial depende de dois fatores: o grau de contato (molhabilidade) das diferentes superfícies na interface e das forças coesivas (adesividade interfacial) nesta mesma região [28].

2.3.2 ADESIVIDADE E MOLHABILIDADE

Uma boa adesão é resultante da formação de ligações atômicas e moleculares, uniformemente ao longo de toda a interface entre fibra e matriz. A resistência dessa adesão, entretanto, pode variar com fracas ligações tipo van der Waals, até as fortes ligações covalentes ou iônicas.

É importante controlar o grau de ligação entre a matriz e o reforço. Diferentes mecanismos de ligação (por exemplo: ligação mecânica, química, etc.) podem ser identificados, os quais podem agir separadamente ou conjuntamente. Ligações puramente por “intertravamento mecânico” podem ser resultantes de uma contração da matriz sobre a fibra durante o processo de moldagem. Na maioria dos casos, entretanto, esse intertravamento mecânico não é suficiente para uma boa adesão, pois a uma temperatura mais elevada ou sob carregamento mecânico, as diferenças de expansão de fibra e matriz podem aliviar esse intertravamento. Apesar de sozinho o intertravamento não ser suficiente na grande maioria dos casos, este se mostra bastante eficiente na transferência de tensão da matriz para a fibra de reforço, quando a tensão aplicada é paralela à interface. No caso de ocorrência de ligação química, pode ocorrer a formação de uma solução sólida molecular ou de um composto, na interface, resultando numa zona interfacial com certa espessura, normalmente denominada de interfase [29].

Já a molhabilidade está relacionada à extensão na qual o contato é possível em nível molecular. Este termo é usado para descrever quanto o sólido é molhado

pelo líquido ou quando um líquido se espalha numa superfície sólida. No caso do compósito, o líquido corresponde à resina (matriz) e a superfície sólida à fibra. Pode-se medir a molhabilidade, considerando o equilíbrio de forças em um sistema constituído por uma gota de líquido, em repouso, sobre uma superfície sólida, como mostra o esquema da Figura 2.8.

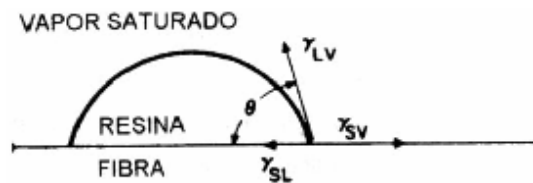


Figura 2. 8 - Equilíbrio das forças em sistema consistindo de uma gota sobre substrato sólido [29].

Uma gota vai se espalhar numa superfície sólida somente se isso resultar em uma redução da energia livre do sistema; nesse caso, uma parte da interface inicial sólido-vapor será, então, substituída por uma interface líquido-sólido, e isso só acontecerá se a relação dada pela equação (2.58) for satisfeita, sendo γ_{LS} a energia superficial específica do contato líquido-sólido, γ_{LV} a energia superficial do contato líquido-vapor e γ_{SV} do contato sólido-vapor. Se essa condição não for satisfeita, não ocorrerá molhamento espontâneo da superfície sólida pelo líquido.

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LV} < \gamma_{SV} \quad (2.58)$$

O líquido vai se espalhar até que um balanço de forças, atuando na superfície, seja atingido; nesse caso tem-se um molhamento que pode ser definido pelo ângulo θ (chamado ângulo de molhamento). Esse ângulo seria aquele que a gota de líquido faz com a superfície sólida, como mostrado na Figura 2.8. De um equilíbrio de energias tem-se a relação (2.59), com a qual se determina o ângulo θ .

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} \quad (2.59)$$

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (2.60)$$

O ângulo de molhamento depende da natureza da superfície sólida, da existência ou não de gases absorvidos ou de filmes de óxidos, da temperatura e da rugosidade superficial. Esta última diminui o ângulo de molhamento, como ilustra a expressão (2.61), onde r é o fator de rugosidade.

$$\frac{\cos \theta}{r} = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (2.61)$$

Quase todos os líquidos têm a sua tensão superficial (γ_{LV}) diminuída com o aumento da temperatura, aumentando, portanto, sua molhabilidade [11]. A tensão superficial de polímeros fundidos (γ_{LV}) praticamente tem seu valor diminuído “linearmente” quando a temperatura de molhamento é aumentada, ocorrendo assim uma maior interação como o reforço [29].

A adsorção de um vapor líquido em um sólido diminuirá a tensão superficial do sólido. Isto ocorre quando o vapor possui uma tensão superficial similar ou menor que a do sólido. A pressão de espalhamento (aumento da área superficial da interface pelo movimento da frente líquida), na condição de equilíbrio (π_e) é dada pelo decréscimo da tensão superficial devido à adsorção de vapor.

O equilíbrio mecânico entre as forças interfaciais atuantes nas condições de contorno da Figura 2.8 considera que a resultante dos componentes verticais é balanceada pela tensão elástica induzida no sólido $\gamma_{LV} \cdot \sin \theta$, e considerando a superfície rígida, a deformação é muito pequena, bem como o efeito termodinâmico da gravidade.

Se este processo de substituição da interface sólido-vapor implica em um aumento na energia livre do sistema, então um molhamento espontâneo completo não acontecerá sob tais condições, onde o líquido se espalhará na superfície sólida até que um balanço de forças atuantes na superfície seja alcançado, ou seja, ocorrerá um equilíbrio com molhamento parcial. Para que ocorra um molhamento completo durante a etapa de incorporação da fibra, a energia superficial da matriz deve ser menor do que a energia superficial crítica da superfície do reforço.

Um baixo ângulo de molhamento entre o líquido e o substrato indica boa molhabilidade. O ângulo θ tenderá a zero à medida que o líquido aumenta o seu grau de molhabilidade sobre o substrato até o ângulo θ se igualar a zero, quando ocorrerá o “molhamento perfeito”, e o vapor adsorvido no sólido será apenas suficiente tal que $\pi_e = \gamma_s - \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$ e $\gamma_{SV} - \gamma_{LV} - \gamma_{SL} = 0$, onde π_e é a pressão de espalhamento de equilíbrio do vapor no substrato.

Estes parâmetros de molhamento, dentro das hipóteses consideradas anteriormente para condição em equilíbrio, podem ser correlacionados com a energia de adesão através do trabalho de adesão (W_{ad}). Considerando que o líquido esteja em equilíbrio com seu próprio vapor saturado e o sólido em equilíbrio com o vapor saturado do líquido, o trabalho de adesão pode ser definido como sendo [29]:

$$W_{ad} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cdot (1 + \cos \theta) \quad (2.62)$$

Através da equação (2.62), pode-se afirmar que o trabalho de adesão entre o reforço e a matriz (interface) iguala ou supera o trabalho de coesão da resina, quando o ângulo de molhamento θ for igual a zero (molhamento perfeito). A matriz polimérica molha a superfície sólida da fibra, quando as forças de atração fibra-matriz (forças adesivas) igualam ou superam as forças de atração líquido-líquido (forças coesivas na resina).

Boa adesividade implica que ligações atômicas (ou moleculares) devem ser formadas uniformemente ao longo de toda a interface. A resistência da ligação interfacial pode variar desde fracas ligações secundárias de van der Waals até fortes ligações primárias covalentes. Um contato mais íntimo a nível atômico ou molecular ajuda na adesividade.

A influência da fase sólida sobre o ângulo de molhamento pode ser representada por três fatores: tensão superficial de reforço (γ_{SV}), rugosidade da superfície e temperatura de molhamento. A tensão superficial do reforço (γ_{SV}) depende das forças interatômicas ou intermoleculares na superfície. Estas forças podem ser modificadas através de tratamentos superficiais, como por exemplo,

reação química por uma melhor compatibilização interfacial fibra-matriz que proporcione diferentes características de molhabilidade.

A rugosidade superficial afeta a molhabilidade. A gota de um líquido em uma superfície pode residir em dois tipos de equilíbrio: estável, quando o estado de energia é mínimo; metaestável, quando a energia é separada por barreiras de energia entre estados vizinhos. O ângulo de molhamento em equilíbrio obtido em uma superfície idealmente lisa é o “ângulo de Young”, sendo que, com a minimização da energia livre do sistema, será igual ao ângulo chamado de “intrínseco” (θ_0), conforme visto na Figura 2.9 [29].

Em uma superfície rugosa, a existência de numerosos estados metaestáveis próximos, resulta em histerese, que é representada pela diferença entre os ângulos $\theta_a - \theta_r$ de uma superfície inclinada conforme a Figura 2.9 – a, onde θ_a seria o ângulo de avanço e θ_r , o ângulo de recuo, que aparecem devido à inclinação do substrato. Na Figura 2.9 – b temos a relação entre o ângulo intrínseco local (θ_0) e o ângulo macroscópico (θ) entre as duas fases.

Na superfície rugosa, a razão entre a área de superfície (A_s), levando em consideração os picos e os vales na superfície, e a área de superfície aparente (A_s') é definida como o fator de rugosidade (r) da superfície. Assim, a equação de Wenzel é obtida: $r = A/A' \rightarrow r \cdot dA_{LV} = \cos \theta \cdot dA_{SL}$, então:

$$r = \frac{\cos \theta_W}{\cos \theta_0} \quad \text{é o fator de rugosidade da superfície} \quad (2.63)$$

Onde θ_W é o ângulo de Wenzel e θ_0 é o ângulo de contato intrínseco.

Se $\theta_0 < 90^\circ$, logo o ângulo de Wenzel (θ_W) diminui com o aumento da rugosidade (r) e um molhamento espontâneo completo ocorrerá à uma rugosidade crítica igual a $r_c = \frac{1}{\cos \theta_0}$. A fibra de vidro tratada com silano apresenta uma superfície de profundidade e largura da rugosidade em torno de 0,33 e 3,4 nm, respectivamente [29].

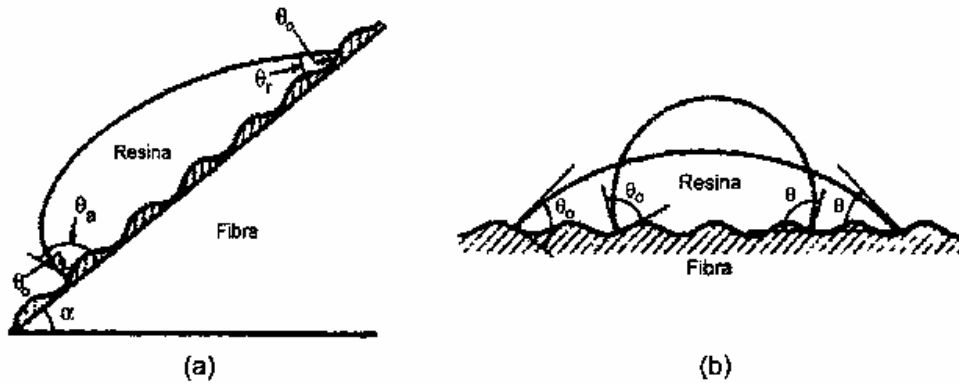


Figura 2. 9 - Ângulo de contato θ entre a gota de uma resina e a superfície rugosa inclinada da fibra (a); Configurações metaestáveis da resina líquida em uma superfície rugosa da fibra (b) [29].

2.3.3 AGENTES DE ACOPLAGEM E COMPATIBILIZANTES INTERFACIAIS

A principal razão para o aumento no uso dos agentes de acoplagem em compósitos reforçados com fibras de vidro advém da necessidade de uma eficiente transferência de tensão mecânica da matriz polimérica para o reforço fibroso via fortes ligações adesivas na interface polímero/fibra de vidro, que possuem origens químicas bem diferentes.

Vários fatores são responsáveis pela aproximação no desempenho entre os compósitos de plásticos de engenharia e os compósitos com resinas de PP. Os resultados das pesquisas sobre a acoplagem interfacial nos compósitos de PP/FV mostram que estes apresentam propriedades mecânicas que se aproximam do limite de perfeita acoplagem, podendo assim ser descritos como plásticos de engenharia [30].

A maioria das cargas e reforços utilizados como reforços possui caráter polar. O polipropileno, por outro lado, tem caráter apolar. Assim, uma pobre

adesão entre a superfície dos reforços fibrosos e a matriz de PP impede o molhamento das fibras pelo polímero fundido. Esta falha leva a um reforçamento não muito eficiente, fazendo com que o compósito apresente baixas propriedades mecânicas. Existem vários procedimentos que podem ser realizados para se superar estes problemas. Um método freqüentemente usado seria tratar as fibras com algum tipo de tratamento superficial, com o uso de silanos, por exemplo, que tornariam sua superfície mais hidrofílica. As substâncias usadas no tratamento superficial reagem com a superfície dos reforços e com o polímero (se este possuir grupos reativos, o que não ocorre com o PP) para aumentar a adesão entre os dois. Uma outra alternativa seria modificar quimicamente o PP com a adição nesta matriz de cadeias com grupos polares reativos, como é o caso do uso de ácido acrílico ou anidrido maleico, já que a reatividade do PP é baixa [30].

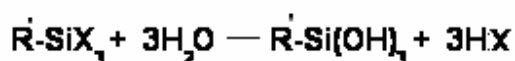
Agentes de acoplagem são constituídos de moléculas que possuem dois tipos diferentes de funcionalidade, promovendo maior adesão pela modificação química interfacial, favorecendo a ligação covalente entre duas superfícies. São utilizados normalmente em fibras de vidro empregadas para reforçamento de polímeros, melhorando a adesividade entre os componentes e a molhabilidade das fibras pela resina e permitindo transferência de tensão da matriz para a fibra mais eficiente. Portanto, o uso de agentes de acoplagem deve melhorar as propriedades mecânicas do compósito, aumentando assim o seu desempenho. Os promotores de adesão mais utilizados em superfícies inorgânicas, como a das FV, são à base de silanos organofuncionais, titanatos ou zirconatos, caracterizados pela dupla funcionalidade. Várias teorias de promoção de adesão por silanos foram propostas, sendo que a teoria por ligação química permanece a mais aceitável [29].

As moléculas do silano são grupos multifuncionais, com uma estrutura geral $R'-SiX_3$, onde X são os grupos hidrolisáveis (por exemplo, C_2H_5 ou CH_3) ligados ao átomo de silício e R' são os grupos organofuncionais (epóxi, amino, etc.) hidrolisados em “sizing” de solução aquosa contendo silano compatíveis com o

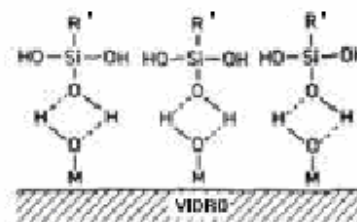
polímero orgânico a ser associados às fibras, resultando em silanóis com trihidroxilas ($r\text{-Si}(\text{OH})_3$), chamados silanotrióis, como mostrado na Figura 2.10 a.

No mecanismo de acoplagem, primeiro os silanos são hidrolisados em água gerando os trihidroxisilanóis. (Figura 2.10 a). Existe então a geração das ligações por pontes de hidrogênio formadas entre os grupos hidroxilas presentes na superfície do vidro com os grupos silanóis do silano (Figura 2.10 b), formando monocamadas ou multicamadas dependendo da concentração da solução (0,1 a 2%) e da condição do tratamento superficial. Essa hidrólise geralmente é catalisada, ajustando o pH para aproximadamente 3,5 com ácido acético. O mecanismo de hidrólise é reversível, sendo que durante a secagem das fibras ou imersão prolongada em água à temperatura ambiente, duas reações químicas ocorrem simultaneamente: condensação entre os grupos silanóis do silano e da superfície do vidro para formar a ligação éter entre o silano e o vidro na primeira camada de acoplagem (com dimensões nanométricas) e a reação de condensação entre os grupos silanóis de moléculas adjacentes do silano para formar uma camada de polisiloxano (com dimensões micrométricas) ligada covalentemente à superfície do vidro, como mostrado na Figura 2.10 c; isto é, reação de condensação entre os silanos hidrolisados ligados à superfície do vidro. E vice-versa no caso da secagem das fibras. Por último, o grupo funcional orgânico R' reage quimicamente com a resina (ligação covalente forte) ou se une às cadeias poliméricas através de entrelaçamento (forças de van der Waals), Figura 2.10 d.

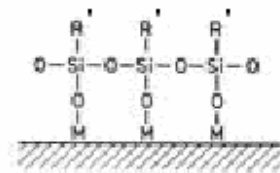
A teoria da ligação ou ponte química, embora sendo a mais conhecida dentre as teorias para explicar o funcionamento do silano, tem certas restrições. O modelo de interface mostrado na Figura 2.10 b resultaria numa força de ligação excepcional nessa região (50 a 100 kcal/mol), o que levaria a falhas na interface mesmo a baixas deformações [29]. Além disso, sob condições industriais de aplicação de agente silano a partir de soluções aquosas, ligações covalentes entre o agente e a superfície da fibra de vidro não ocorreriam a menos que aminas primárias ou secundárias estivessem presentes.



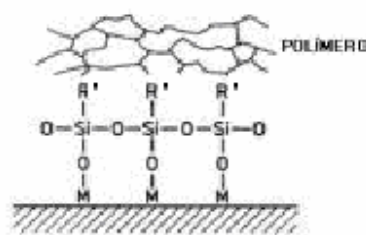
a



b



c



d

Figura 2. 10 - Reações e funções do agente de acoplamento silano: a) hidrólise do silano para trihidroxisilanol; b) pontes de hidrogênio entre as hidroxilas do silanol e do vidro; c) polisiloxano ligado à superfície de vidro; d) grupos funcionais R compatíveis com o polímero após reação com a matriz [11].

Embora se tenha mostrado que os silanos podem formar ligações covalentes com a superfície do vidro, sabe-se que estas ligações são hidrolisáveis pela água. Em condições extremamente críticas, nas quais o silano é aplicado à fibra de vidro a partir de soluções aquosas, sugere-se que pontes de hidrogênio entre os silanóis do agente de acoplamento e a superfície do vidro sejam o modo predominante de interação [29]. Considera-se que as ligações de pontes de hidrogênio entre o “sizing” e a fibra são ligações eficientes, porém, não se garante que haja um recobrimento completo da superfície da FV, podendo, portanto, haver falhas ao longo da camada depositada.

Segundo E. P. Plueddemann [31], apesar das ligações covalentes entre o silano e a fibra de vidro poderem ser destruídas por hidrólise, as interações entre esses materiais podem ser reversíveis mediante o deslizamento entre eles,

estabelecendo-se assim, uma espécie de equilíbrio dinâmico. A presença de água na interface faz com que a ligação covalente M-O seja hidrolisada (Figura 2.11 a). Se ocorrer cisalhamento paralelo na interface, polímero e fibra de vidro podem deslizar um sobre o outro, estabelecendo novas interações interfaciais sem que ocorra uma permanente ruptura da ligação. Essa teoria de Plueddemann é chamada mecanismo de ligação reversível após hidrólise.

Além desta, existem outras teorias para tentar explicar o mecanismo de adesão: teoria da camada deformável, teoria da molhabilidade superficial e teoria da camada restringida [3].

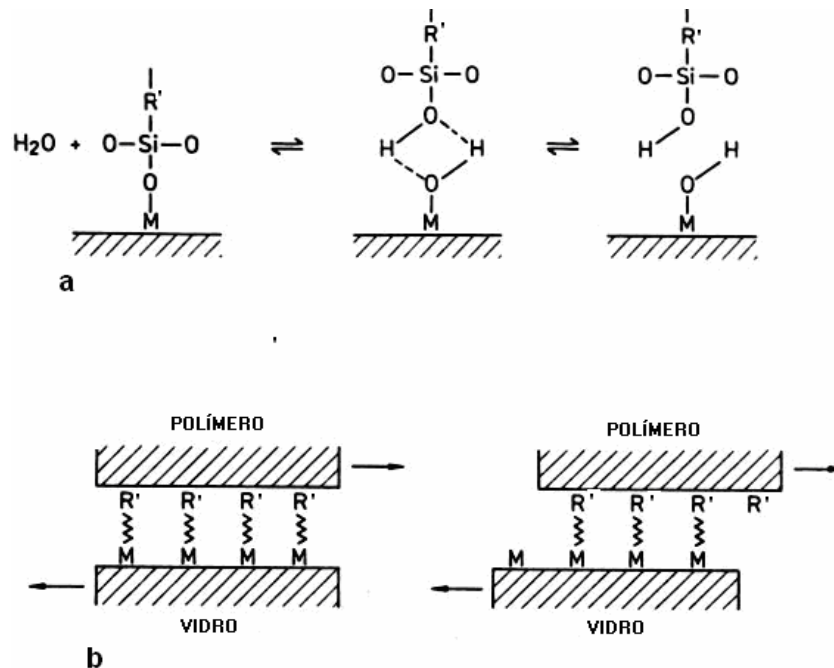


Figura 2. 11 - a) Ligação reversível de Plueddemann associada à hidrólise; b) Deslocamento cisalhante na interface vidro-polímero sem ruptura permanente da ligação [11].

Os promotores de adesão devem ter boas propriedades físicas para serem efetivos em qualquer sistema, incluindo resistências coesiva e adesiva, características de formação de filmes, compatibilidade de ligação e serem

facilmente molhados pela resina. A quantidade de grupos funcionais ou óxidos (-Si-OH ou Si-O-Si) na superfície da fibra depende da sua composição química e do grau de hidratação. A fibra de vidro tipo E, normalmente utilizada, se hidrata quase imediatamente em exposição à umidade devido a ~50% de óxidos alcalinos diferentes de SiO₂ (sílica), que são higroscópicos, ou seja, a adsorção da água no vidro é pela hidratação destes óxidos microheterogêneos.

A adição na interface de um polímero funcionalizado, ou peróxido, em combinação com grupos funcionais reativos do silano, promove alguns benefícios substanciais nas propriedades mecânicas de compósitos, como exemplo, de polipropileno maleificado reforçado com fibras de vidro curtas, moldado por injeção. A combinação da adição de PP funcionalizado com grupos carboxílicos (anidrido maleico ou ácido acrílico), ou de um peróxido em pequenas quantidades (0,001, a 0,1 em fração molar), com um silano insaturado, é uma das melhores opções para a adesão e molhabilidade das fibras de vidro pelo PP [11].

Polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-g-MAH) é usado como agente de acoplamento químico, ou melhor, como um compatibilizante interfacial em compósitos de polipropileno reforçado. Esta adsorção do PP-g-MAH junto à superfície da FV propicia um aumento da adesão interfacial entre a fibra e a matriz polimérica [4]. Esta acoplamento envolve dois tipos de interações, a física e a química, que propiciam a transferência de tensão efetiva da matriz de PP para o reforço de FV, melhorando as propriedades térmicas e mecânicas do compósito. Há, então, a formação de uma terceira fase, denominada interfase, por onde ocorre a transferência de tensão da matriz para a FV.

2.3.3.1 FUNCIONALIZAÇÃO DO POLIPROPILENO

Polipropileno enxertado ou graftizado com anidrido maleico (PP-g-MAH) e o PP enxertado com ácido acrílico (AA) são usados como agentes de acoplamento em

polipropileno reforçados e carregados. Estes agentes de acoplamento químicos promovem uma melhor adesão interfacial entre as fibras ou partículas de carga e a matriz polimérica. A acoplamento 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 seria a interação física entre os finais da cadeia do compatibilizante e a matriz polimérica e a segunda seria a interação química entre os grupos funcionais presentes na superfície da fibra e os grupos reativos do compatibilizante interfacial.

A funcionalização (enxertia) 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), que conferem propriedades únicas ao PP. Estes grupos funcionais polares promoverão uma maior interação à superfície das FV pela sua reação química com os grupos funcionais amino e hidroxila presentes na superfície da FV. A enxertia do monômero funcional ao PP também pode ser conseguida por outras técnicas, como ativação térmica ou em solução (este processo é caro, pois necessita de posterior separação do solvente e do excesso de anidrido maleico) [30].

O anidrido maleico derivado dos ácidos carboxílicos [OCOCH:CHCO] através da eliminação de água é apresentado na forma sólida, com massa molecular de 98,06 g/mol ponto de fusão de 52,8 e de evaporação de 202 °C [32].

A Figura 2.12 mostra sua estrutura molecular.

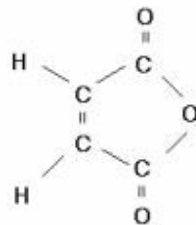


Figura 2. 12 - Estrutura molecular do anidrido maleico (MAH) [33].

As seqüências reais das mudanças físicas e químicas durante o processo de extrusão não são ainda muito entendidas pelos cientistas e fabricantes de compostos.

Qualquer processo de funcionalização baseia-se na iniciação por peróxido e a adição de um monômero enxertado. A cisão β da cadeia do PP (mostrada na Figura 2.13), que leva à quebra a cadeia com aumento no índice de fluidez, é um exemplo de reação lateral indesejável. Igualmente, a homopolimerização dos monômeros em oligômeros é uma fonte de desperdício, pois a monosubstituição dos grupos funcionais é preferida na melhoria da adesão da cadeia polimérica à superfície da FV.

Ainda existem algumas controvérsias a respeito do mecanismo exato de enxertia e sobre a estrutura química resultante deste mecanismo. Um resumo dos mecanismos de reação possíveis está ilustrado na Figura 2.13.

Para o PP, é aceito que dois radicais livres, produzidos pela decomposição de cada peróxido orgânico por cisão homolítica, atacam o átomo do hidrogênio no carbono terciário da cadeia polimérica. O radical polimérico resultante causa cisão β e redução de peso molecular do polímero, como mostrado no caminho **A**.

Se existir um monômero insaturado de MAH presente para reagir com o radical polimérico, a enxertia pode ocorrer antes da cisão β da cadeia polimérica, como mostrado no caminho **B**. Isto resultará num grupo funcional ligado de forma pendente à cadeia polimérica, como mostrado no caminho **C**. Esta reação **C** parece improvável como uma consequência da estabilidade do radical anidrido, mas a seqüência **B + C** é, de fato, indistinguível da seqüência **A + H** (mostrada a seguir).

O caminho **D** pode levar à enxertia por n-reações, mas para isso, muitas condições são necessárias para fornecer estas reações, tais como, PM muito baixo ($M_n = 1000$) para promover alta concentração de terminais de cadeias com ligações duplas, alta concentração de MAH (20% em peso), alta temperatura (225 °C) e pressão, e longo tempo de reação (4 horas).

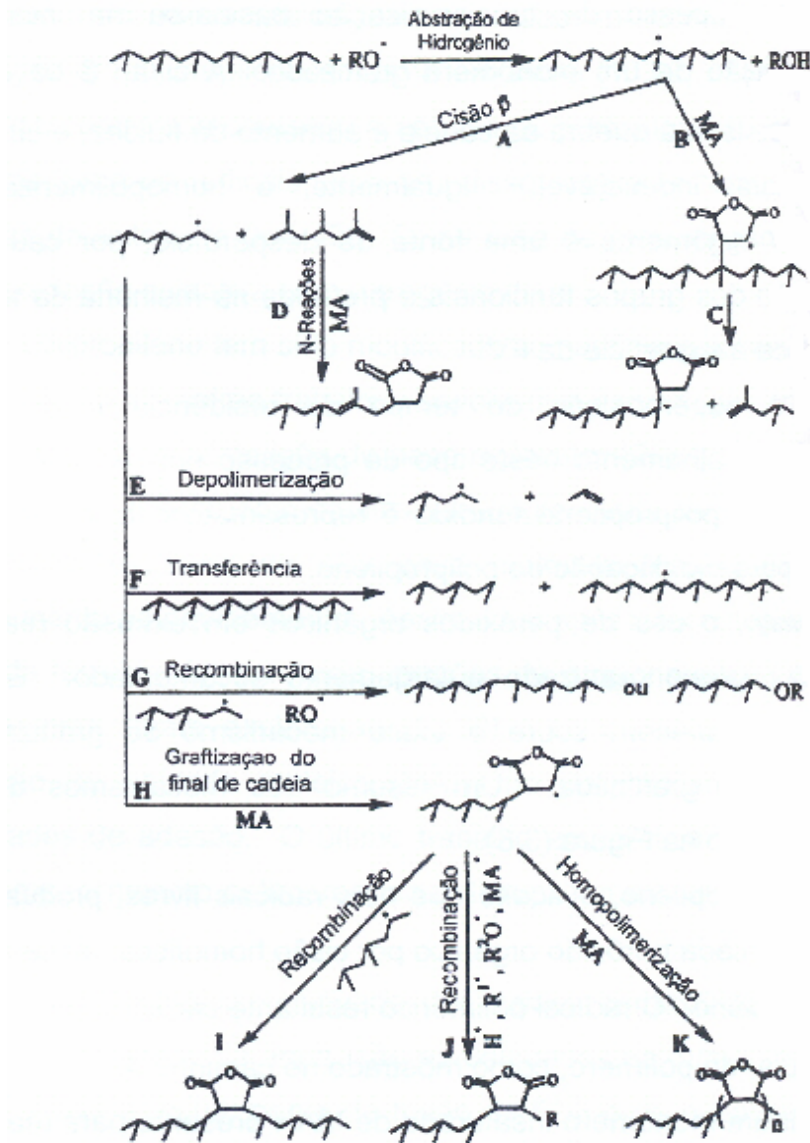


Figura 2. 13 - Mecanismos de reação possíveis para enxertia de anidrido maleico na cadeia do PP no estado fundido na presença de peróxido orgânico [34].

Existem várias reações que podem ocorrer se a enxertia for possível. Estas reações são denominadas de depolimerização (caminho **E**) significante apenas acima de 300 °C, de transferência (caminho **F**), e de recombinação (caminho **G**). Estes dois últimos caminhos não podem ser automaticamente descartados, necessitando serem discutidos. O caminho **H** mostra o radical polimérico

resultante podendo levar a uma enxertia. Neste caso, o monômero de MAH será enxertado no terminal da cadeia polimérica do PP. Depois de enxertar no final da cadeia, várias reações de terminação podem ocorrer (caminhos **I**, **J** e **K**), onde estes três caminhos são sujeitos à controvérsias. O radical do polímero e a estrutura enxertada podem então proceder através de vários mecanismos de terminação [34]. Vale ressaltar aqui que segundo o fabricante do compatibilizante interfacial, com efetivo controle do processo de funcionalização conseguido nos dias atuais, é possível se introduzir os grupos MAH com maior frequência nos terminais da cadeia do PP do que em qualquer outra posição na cadeia.

2.4 ASPECTOS GERAIS SOBRE ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMTA)

As propriedades dinâmico-mecânicas em compósitos são determinadas pelas propriedades dos seus componentes, pela morfologia do sistema e principalmente pela natureza da interface reforço-matriz polimérica, sendo o grau de adesão entre as fases uma propriedade da interface de alta importância para o bom desempenho dinâmico-mecânico de compósitos poliméricos [9].

Os materiais poliméricos são materiais que apresentam comportamento viscoelástico, ou seja, apresentam simultaneamente comportamentos elástico e viscoso sob condições deformacionais. Assim, quando um polímero é solicitado com uma tensão cíclica senoidal, a resposta na forma de deformação será também senoidal, mas estará atrasada em relação à tensão (ou seja, fora de fase), ou vice-versa, como apresentado na Figura 2.14. Isto é resultado do tempo necessário para que ocorram rearranjos moleculares (acomodação) ligados ao tempo de relaxação da cadeia polimérica, segmentos dela ou também de grupos laterais ou partes deles.

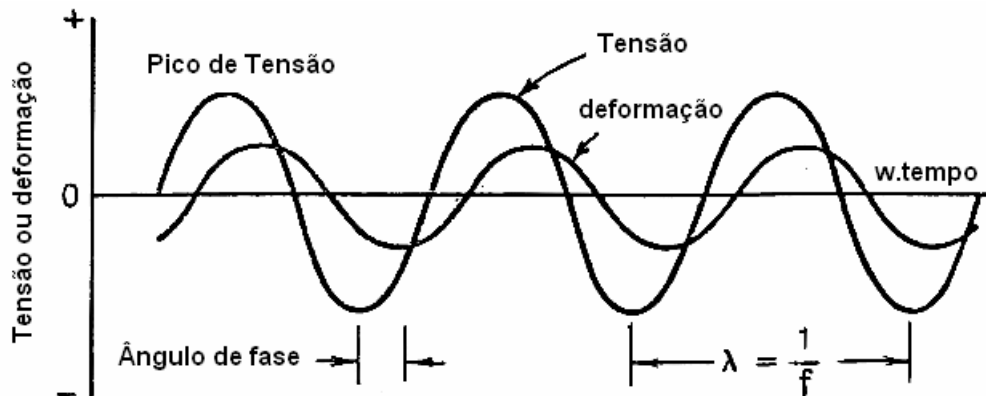


Figura 2. 14 - Relação entre tensão, deformação, frequência e ângulo de fase em DMTA de material viscoelástico (tensão média igual a zero) [35].

A análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) testa o material em uma região em que a resposta viscoelástica é linear, onde a tensão é diretamente proporcional à deformação, fornecendo um valor de módulo elástico ($E = \sigma / \epsilon$) constante. Deve-se, portanto, manter o nível de deformação aplicada em valores baixos, principalmente em temperaturas baixas, onde os materiais são rígidos, com um alto módulo de armazenamento elástico e baixa habilidade de amortecimento mecânico. Assim, a razão entre tensão e deformação fornecerá um valor constante de módulo, em tração (E) ou em cisalhamento (G), com o módulo independente da deformação comandada. Se isto não ocorrer, o material começará a sofrer deformação plástica, o que indicará que uma deformação crítica foi atingida. Após esta deformação crítica, o material sofrerá mudanças em suas propriedades e as equações usadas para avaliar sua resposta não serão mais válidas.

Quando um material polimérico é deformado, parte da energia é armazenada como energia potencial e parte é dissipada como calor, sendo esta manifestação o amortecimento mecânico ou atrito interno. Os resultados desta análise são informações da relação entre as propriedades mecânicas do material e seus parâmetros estruturais, tais como cristalinidade, orientação molecular, entre outras, com variáveis externas (temperatura, tensão, frequência, tempo,

etc.). Assim, parâmetros experimentais como frequência, amplitude, taxa de aquecimento, entre outros, além do tipo de ensaio (tração, flexão ou cisalhamento), influenciam fortemente nos resultados. A análise DMTA possibilita então a medição da dependência do material polimérico viscoelástico com a temperatura através do módulo dinâmico de armazenamento (E' no caso de ensaios em tração ou flexão ou G' no caso de ensaios em cisalhamento), relacionado à energia elástica armazenada como energia potencial; do módulo de perda (E'' no caso de ensaios em tração ou flexão ou G'' no caso de ensaios em cisalhamento), associado à dissipação de energia na forma de calor quando os materiais são deformados e, conseqüentemente, do amortecimento mecânico (ou tangente de perda) do material ($\tan \delta = E''/E'$ ou $\tan \delta = G''/G'$, razão adimensional), sendo a resposta (deformação de um material) avaliada em relação às forças periódicas (tensão) aplicadas, ou vice-versa. O módulo de armazenamento dinâmico indica a rigidez de um material sob condições de solitação dinâmica. Pode ser o módulo de cisalhamento (G'), de flexão ou de tração (E'), dependendo da técnica de investigação.

Os materiais poliméricos apresentam um comportamento viscoso em adição a uma resposta elástica, onde os parâmetros que descrevem as forças dissipativas podem ser determinados pela quantidade de energia dissipada pela relação entre tensão e deformação. Quando uma tensão é aplicada a um sólido perfeitamente elástico, a deformação ocorre exatamente em fase com a tensão aplicada. Na Figura 2.15, tem-se apresentado de maneira ilustrativa os dois comportamentos distintos de materiais elásticos e materiais viscoelásticos, que apresentam um amortecimento mecânico diferente de zero. No caso de um material completamente viscoso, este responderá com a deformação em atraso de 90° com a tensão aplicada. Logo, o equipamento utilizado para análise DMTA impõe uma tensão senoidal na amostra submetida à flexão em três pontos, cisalhamento ou tração, onde se determinam os módulos e o $\tan \delta$ como funções da temperatura e da frequência.

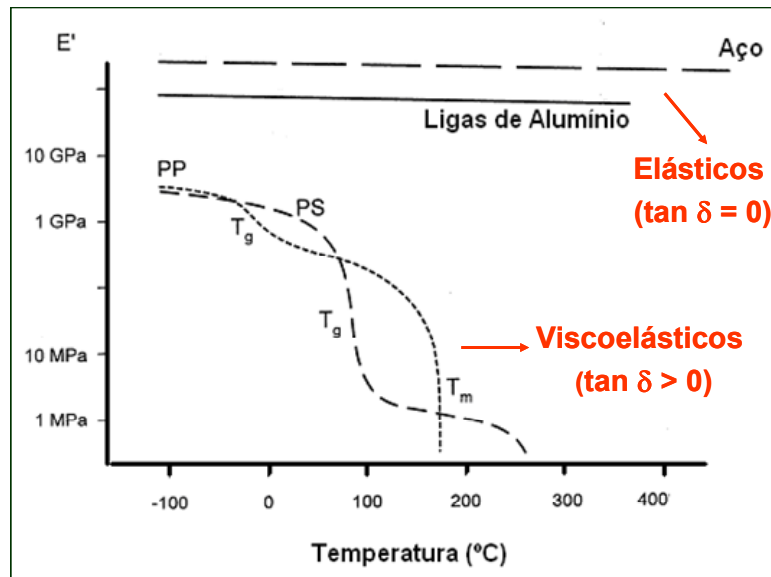


Figura 2. 15: Exemplo de comportamentos elásticos e viscoelásticos de materiais submetidos a análise térmica dinâmico-mecânica [35].

Para um comportamento viscoelástico linear, a tensão (σ) e a deformação (ε) podem ser expressas por:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \text{sen } \omega t \quad (\text{solicitação}) \quad (2.64)$$

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \delta) \quad \text{ou}$$

$$\sigma = \sigma_0 \cos \delta \text{ sen } \omega t + \sigma_0 \text{ sen } \delta \cos \omega t \quad (\text{resposta}) \quad (2.65)$$

Onde ω é a frequência angular e δ é o ângulo de fase.

Em materiais viscoelásticos, a deformação resultante estará defasada da tensão por um ângulo de fase (δ) menor que 90° e é função das magnitudes dos picos e dos valores encontrados. Neste caso, a força aplicada e a deformação resultante variam em forma senoidal com o tempo, a uma taxa especificada pela frequência em ciclos por segundo.

A tensão possui duas amplitudes de resposta:

- 1) $\sigma_0 \cdot \cos \delta \Rightarrow$ componente em fase com a deformação;
- 2) $\sigma_0 \cdot \text{sen } \delta \Rightarrow$ componente defasado com a deformação.

Quando a tensão é dividida pela deformação, o módulo pode ser obtido pela componente da tensão em fase (módulo “real” $\Rightarrow E'$) e pela componente da tensão defasada (módulo “imaginário” $\Rightarrow E''$).

$$E^* = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\sigma_0 \cos \delta \sin \omega t}{\varepsilon_0 \sin \omega t} + \frac{\sigma_0 \sin \delta \cos \omega t}{\varepsilon_0 \sin \omega t} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta + \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \frac{\cos \omega t}{\sin \omega t} \quad (2.66)$$

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad \text{e} \quad E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \quad (2.67)$$

Similarmente, as relações entre os picos de tensão e de deformação para outros tipos de deformação obedecem à relação: $|E^*| = E' + iE''$, sendo E^* o módulo complexo, ou $|G^*| = G' + iG''$. A faixa de frequência utilizada na análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) de materiais poliméricos é de 0,01 a 10^4 Hz, sendo a mais usual na maioria dos materiais poliméricos de 1 Hz [35].

Assim, tan delta será definida como:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} = \frac{\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta}{\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta} = \frac{\sin \delta}{\cos \delta} \quad (2.68)$$

Não esquecendo que tan δ , E' e E'' são propriedades de polímeros amorfos ou de fases amorfas.

2.5 DURABILIDADE A LONGO PRAZO

O conhecimento da resistência mecânica dos materiais a longo prazo, ou seja, a sua capacidade de resistir a solicitações mecânicas contínuas ao longo do tempo sob a influência de diversos ambientes sem apresentar falha em serviço, é

um fator importante que deve ser conhecido nos projetos de dimensionamento estrutural de peças técnicas de materiais plásticos.

Como em carregamento estático, existem várias maneiras de se realizar um carregamento dinâmico para avaliação desta resistência mecânica a longo prazo. O material pode ser carregado uniaxialmente em tração - compressão, flexão, cisalhamento ou torção (torcional). A taxa de carregamento pode ser senoidal, em etapas ou em forma de rampa. A carga pode ser aplicada de maneira periódica ou não, podendo ser uma carga complexa, ou seja, com mais de uma forma de carregamento (em tração, flexão ou torção). Além disso, a complexidade do teste pode ser conseguida por uma combinação de carregamento e efeitos ambientais, como temperatura [36].

2.5.1 LIMITES DE DURABILIDADE

Os critérios para se estabelecer os limites de durabilidade dos termoplásticos estão baseados nos seguintes mecanismos de falha [13]:

- 1) Fratura: falha macroscópica que pode ser frágil ou dúctil.
- 2) Não - homogeneidades microlocalizadas:
 - a) “Microfibrilamento sob tensão” (*stress crazing*): as superfícies das microfissuras formadas devido à deformação plástica são interligadas por fibrilas poliméricas. Apresentam uma estrutura altamente porosa;
 - b) “Micro-escoamento sob cisalhamento” (*shear yielding*): formação de bandas de cisalhamento em torno dos pontos de alta concentração de tensão. Não geram porosidades e têm capacidade de dissipar energia deformacional, dependendo da estrutura do polímero;
 - c) “Embranquecimento” (ou esbranquiçamento) sob tensão (*stress whitening*): o material se apresenta embranquecido devido a variações microlizadas no índice de refração devido à formação de micro-cavitação em

grande escala induzida pelos mecanismos de deformação (a), (b) ou pela desacoplagem interfacial de fibras em polímeros reforçados com fibras;

d) “Fissuramento sob tensão” (*stress cracking*): estágios de deformação posteriores aos de formação de “microfibrilações” ou “bandas de cisalhamento” quando se formam fissuras verdadeiras no material.

2.5.2 DURABILIDADE SOB CARREGAMENTO MECÂNICO PERIÓDICO – FADIGA

O carregamento cíclico de qualquer material sob solicitação mecânica que leva à falha depois de um certo número de ciclos é chamado fadiga dinâmica ou simplesmente fadiga.

A compreensão da deformação e do comportamento de plásticos submetidos a carregamentos cíclicos é necessária para se predizer o tempo de vida provável de estruturas fabricadas com estes materiais [37]. Sob estas circunstâncias de carregamento cíclico é possível a ocorrência de uma falha em um nível de tensão consideravelmente inferior ao limite de resistência à tração ou ao limite de escoamento para uma carga estática. Uma explicação para tal seria que sob carregamento cíclico, a deformação plástica formada na ponta da trinca não tem tempo de relaxar durante os períodos de carregamento. Por este mecanismo, o crescimento da deformação plástica é controlado e o começo da falha prematura é acelerado. Mesmo em baixas frequências, ocorre a redução no tempo de vida do componente.

Heterogeneidades inerentes à microestrutura da maioria dos materiais resultam em um campo de defeitos aleatório cuja geometria, tamanho e orientação também são aleatórios. Tal campo aleatório de defeitos, influenciado pela tensão imposta, causa o aparecimento de um processo complexo de crescimento e interação de defeitos, que levará à iniciação de trincas macroscópicas. Uma trinca

primeiramente se propaga de maneira estável até um estágio no qual começa uma transição para uma propagação instável ou sem controle [8]. O processo de falha ocorre então pela iniciação e propagação de trincas, e em geral a superfície de fratura é perpendicular à direção da tensão aplicada [38].

A falha por fadiga é reconhecida como uma das maiores causas de fratura em metais. Porém, como os materiais plásticos são susceptíveis a uma escala de mecanismos de falhas sob fadiga ainda maior, isto nos leva a acreditar que os estudos sobre este tema ainda devem ser bastante abordados. No caso de fadiga em polímeros, a estrutura molecular completamente diferente deste material provavelmente não levará a um tipo similar de processo de iniciação de trinca do presente em metais, porém, é possível que após esta iniciada, a subsequente fase de propagação deva ser similar [39].

Existem vários fatores que fazem a fadiga de polímeros um tópico complexo. A natureza do carregamento implica em variação simultânea de tensão e deformação. O comportamento viscoelástico não-linear dos materiais faz com que a taxa de deformação (ou frequência) seja um fator importante. Existem também variáveis especiais peculiares a este tipo de teste tais como o tipo de solitação (deformação controlada ou carga controlada) o nível de tensão média ou de deformação média, o formato da onda cíclica, etc. Para adicionar a essa complexidade, o amortecimento inerente, a baixa condutividade térmica e a alta histerese mecânica dos plásticos causam aumento de temperatura durante a fadiga. Isto pode causar a deterioração das propriedades mecânicas do material ou causar falha por amolecimento térmico.

Assim, a falha sob fadiga de materiais plásticos pode ser de dois tipos:

- 1) Falha por amolecimento devido ao aquecimento por histerese mecânica (falha térmica);
- 2) Falha por propagação de trinca (falha mecânica).

A magnitude do aquecimento por histerese em cada ciclo em um carregamento senoidal pode ser representada por:

$$\Delta \text{Energia} = \pi \sigma^2 J'' \quad \text{ou} \quad \dot{\text{Energia}} = \pi f J'' \text{ função}(f, T) \sigma^2 \quad (2.69)$$

Onde J'' é a *compliance* de perda ou flexibilidade de perda do polímero, f é a frequência e σ é a tensão aplicada. O aumento na temperatura por unidade de tempo pode então ser escrito como:

$$\dot{\Delta T} = \frac{\pi f J''(f, T) \sigma^2}{\rho c_p} \quad (2.70)$$

Onde ρ é a densidade do material e c_p é seu calor específico. Aparentemente, efeitos térmicos são predominantes nos estágios finais do teste de fadiga. Em baixas frequências e baixos níveis de tensão, a temperatura no corpo-de-prova polimérico aumentará e eventualmente atingirá um equilíbrio térmico quando o calor gerado pela combinação de fricção interna ou calor por histerese mecânica se iguala ao calor removido do corpo-de-prova por condução. Com aumento na frequência do teste, o aquecimento viscoso é gerado mais rapidamente, levando a um aumento ainda maior na temperatura. Depois de atingido o equilíbrio térmico, o corpo-de-prova eventualmente falha por fratura frágil convencional, pois neste caso, a temperatura alcançada não atingiu a temperatura de transição térmica crítica para a rigidez do polímero (T_g para polímeros amorfos e T_m para polímeros semicristalinos). Porém, se a frequência ou o nível de tensão for aumentado acima deste, a temperatura aumentará até o ponto em que o corpo-de-prova amolece e rompe antes de atingir o equilíbrio térmico. Este modo de fratura é usualmente referido como fadiga térmica. Este efeito está claramente demonstrado na Figura 2.16. Os pontos marcados com "T" denotam a falha devido à fadiga térmica do corpo-de-prova. Os outros pontos representam os corpos-de-prova que falham por falha convencional (fadiga mecânica), normalmente por propagação de trincas. Para desprezar o efeito de fadiga térmica, testes cíclicos com polímeros devem ser realizados a baixas frequências [37].

Alguns fatores que afetam o aquecimento por histerese mecânica são: frequência do teste, espessura do componente ou corpo-de-prova, a flexibilidade de perda (J'') do material (quanto maior a flexibilidade de perda, maior será o

aumento na temperatura sob carregamento cíclico). Além disso, a flexibilidade de perda J'' aumenta com o aumento na temperatura, havendo uma auto-aceleração da energia por histerese.

O polipropileno é um material que apresenta alto J'' (entre $0,5$ e 5×10^{-11} cm^2/dina), ou seja, a falha sob carregamento dinâmico para este material será quase que exclusivamente por aquecimento por histerese. Como pode ser notada na Figura 2.16, a falha mecânica parece ser independente da freqüência, ao contrário da falha térmica [40]. Assim, a ocorrência de falha térmica em plásticos depende não apenas da freqüência dos ciclos e do nível de tensão aplicado, mas também das características térmicas e de amortecimento do material.

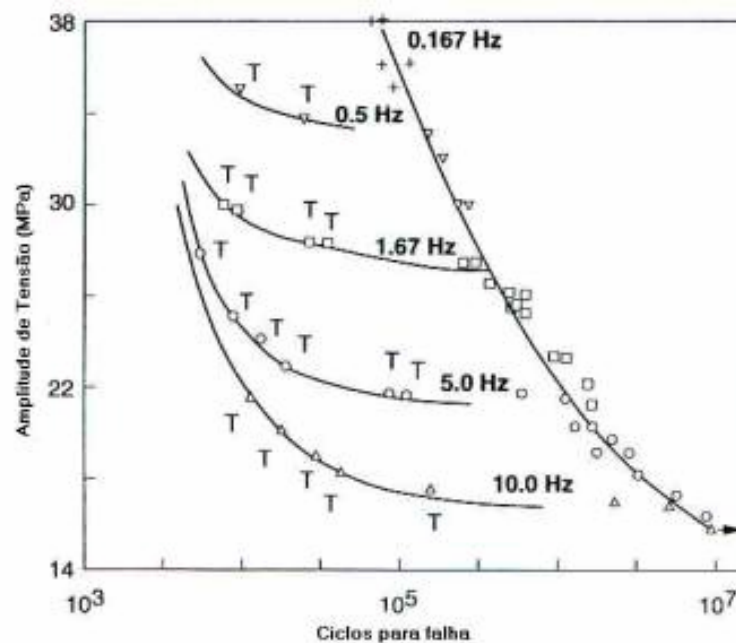


Figura 2. 16 - Exemplo da influência da freqüência na falha térmica e mecânica em poliacetal [37].

A usinagem de um artigo de plástico provavelmente introduzirá falhas superficiais que serão capazes de se propagar, e a fase de iniciação da falha poderá ser então desprezível. Já se o artigo for moldado, isto tende a produzir uma camada superficial de proteção que inibirá a iniciação/propagação da trinca. Nestes casos a iniciação das trincas capazes de propagação deve ocorrer através

do escorregamento das moléculas, se o polímero for cristalino. Plásticos moldados terão os locais de iniciação das trincas criados por defeitos de moldagem tal como linhas de solda, entradas à cavidades de moldes, etc. e partículas como pigmentos, estabilizantes, etc. e claro, concentradores de tensões causados por descontinuidades geométricas serão as maiores fontes de trincas de fadiga [39].

Alguns estudos já foram realizados a fim de salientar a influência de fatores materiais importantes na vida em fadiga de polímeros e de compósitos poliméricos, como por exemplo, a influência da orientação das fibras e dos efeitos concentradores de tensão nas propriedades de resistência à fadiga [14], mostrados como exemplos nas Figuras 2.17 e 2.18. Mas ainda hoje poucos resultados foram divulgados sobre a influência das características da adesão interfacial fibra-matriz nas propriedades de fadiga mecânica sob solicitação cíclica.

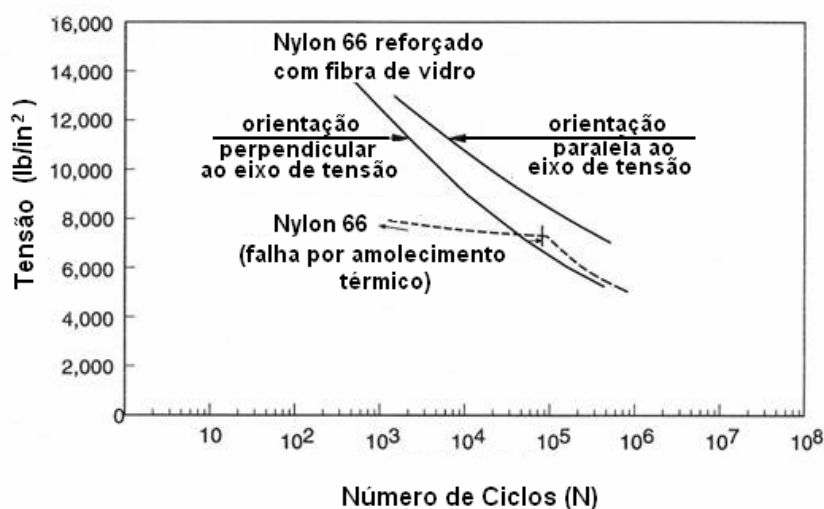


Figura 2. 17 - Curvas de resistência à fadiga sob flexão de PA 66 com e sem reforço de fibra de vidro, testado a 23 °C e $f = 0,5$ Hz e tensão média zero [41].

Em polímeros, a falha por fadiga se inicia em microvazios (originados a partir do fluxo viscoso) ao redor das moléculas repetitivamente tensionadas. Estes microvazios unem-se para formar microtrincas. Dependendo da natureza do polímero, estas microtrincas eventualmente se manifestam como

embranquecimento, microfibrilamento ou em bandas de escoamento. Assim, para polímeros, a falha pode não ocorrer de forma catastrófica. Bandas de escoamento, embranquecimento ou outros efeitos podem ser um sinal de final efetivo de vida útil do produto. Em uma tensão repetitiva fixa, a iniciação da trinca pode ocorrer bem antes da falha final.

Em um ciclo de tensões alternantes com onda senoidal, a amplitude de tensão alterna em torno de uma tensão média σ_m , que é definida como sendo a média entre as tensões máxima e mínima no ciclo $\left(\sigma_m = \frac{\sigma_{\max} + \sigma_{\min}}{2}\right)$. Adicionalmente, o intervalo de tensões σ_i é a diferença entre σ_{\max} e σ_{\min} . A amplitude da tensão σ_0 é a metade deste intervalo de tensões $\left(\Delta\sigma = \frac{\sigma_{\max} - \sigma_{\min}}{2}\right)$. Já a razão de tensões R é a razão entre as amplitudes das tensões mínima e máxima $\left(R = \frac{S_{\min}}{S_{\max}}\right)$. O ciclo em fadiga é normalmente caracterizado por uma tensão média σ_m com uma tensão alternante sobreposta σ_{alt} [38].

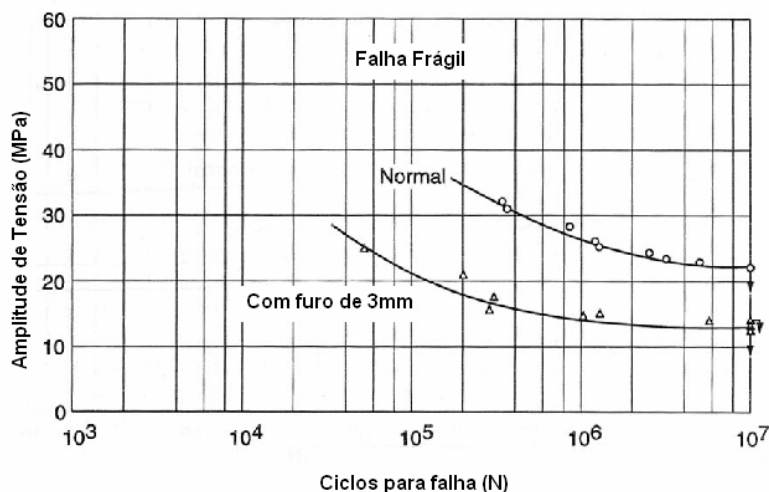


Figura 2. 18 - Curvas de fadiga de PA 66 (Durethan A30S) reforçado com 30%FV em corpos-de-prova com e sem efeito concentrador de tensão (furo de 3 mm), testados à 23 °C e $f = 7$ Hz e tensão média zero [41].

Os fatores descritos anteriormente consideram tensão média (σ_m) igual a zero. Porém, uma grande parte dos componentes poliméricos é submetida a carregamentos cíclicos que têm outras cargas e amplitudes de tensão aplicadas a eles, levando a tensões médias diferentes de zero. Esta superposição de dois tipos de carregamento irá levar a uma combinação de fluência, causada pela tensão média, e fadiga, causada pela tensão cíclica. Resultados dos testes dos experimentos com carregamento cíclico e tensão média diferente de zero são complicados pelo fato de que alguns corpos-de-prova falham devido à fluência e outras devido à fratura frágil por fadiga [36].

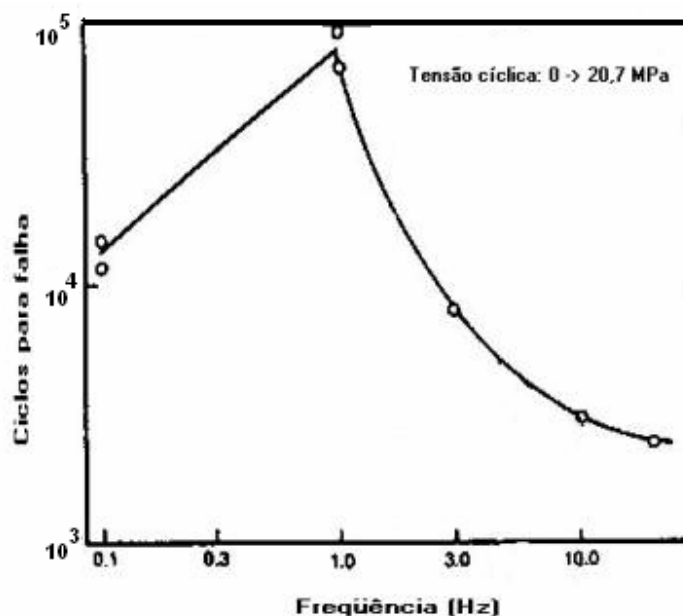


Figura 2. 19 - Polipropileno: tempo de vida em função da frequência cíclica (auto-aquecimento acima de 1 Hz) [36].

Um exemplo do efeito da frequência no tempo de vida em fadiga está mostrado na Figura 2.19, onde polipropileno foi submetido à ciclagem com tensão controlada variando de 0 a 20,7 MPa. Acima de 1 Hz, observa-se que o tempo de vida decai devido ao aquecimento por histerese, levando à falha térmica. Para 30 Hz, a temperatura da superfície aumentou 30 °C, enquanto para 1 Hz a temperatura aumentou poucos graus. Porém, para frequência abaixo de 1 Hz o

tempo de vida também diminui, mas por uma razão diferente: interação fadiga – fluência, citada anteriormente [36].

As normas conhecidas para testes em fadiga de materiais poliméricos são a ASTM – D 671 e a DIN 50100. Na norma ASTM – D 671, uma viga, cujas dimensões padrões estão mostradas na Figura 2.19, é engastada em um ponto e flexionada na outra extremidade (“cantilever”). Esta possui orifícios que são conectados a uma haste excêntrica de rotação variável (deformação por flexão com uma extremidade fixa). Esta geometria triangular mostrada na Figura 2.20 permite uma tensão constante com a distância a partir do ponto de aplicação da carga. Este teste é chamado de teste de tensão controlada.

Como os polímeros são maus condutores de calor, com o aumento da temperatura da amostra, a dissipação de calor não será muito eficiente, e assim, o módulo local decairá. Como o teste controla a tensão aplicada, a deflexão aumentará com este decaimento. Com já mencionado, isto aumenta a geração de energia dissipada por histerese mecânica. O resultado é uma auto-aceleração do efeito da temperatura que inibe o material de suportar a carga aplicada na deflexão máxima do processo.

A norma define a falha por fadiga térmica como o número de ciclos no qual o módulo aparente decai em 70% do módulo original, determinado no início do teste. A ASTM D-671 também restringe a frequência do teste em não mais que 30 Hz (30 ciclos por segundo). Além disso, neste teste de tensão controlada pode haver uma sobreposição dos efeitos de fadiga e fluência, já que durante o ensaio com controle de carga, a resposta do material na forma de deformação cíclica aumenta similarmente à deformação por fluência sob tensão constante.

Portanto, um outro tipo de teste de fadiga por flexão é proposto para minimizar o problema do aquecimento por histerese. Este seria um teste de deflexão controlada, no qual o decaimento da tensão é medido como função do número de ciclos. A falha é considerada quando o nível de tensão instantâneo decai a 70% do valor inicial. Neste caso, como a tensão decai com o aumento o número de ciclos, o aquecimento por histerese por ciclo diminuirá. Portanto, um

menor número de falhas pode ser classificado como causado completamente pela fadiga térmica. O teste mais familiar de deformação controlada é o teste de tração/compressão. Com o teste de deflexão controlada não há aquecimento por histerese e então a falha ocorrerá apenas mecanicamente por propagação de trincas [40]. Para os testes com controle de deflexão ou deformação uma relaxação de tensão (amolecimento) significativa pode ocorrer, algumas vezes resultando em ausência de falha por fadiga [36].

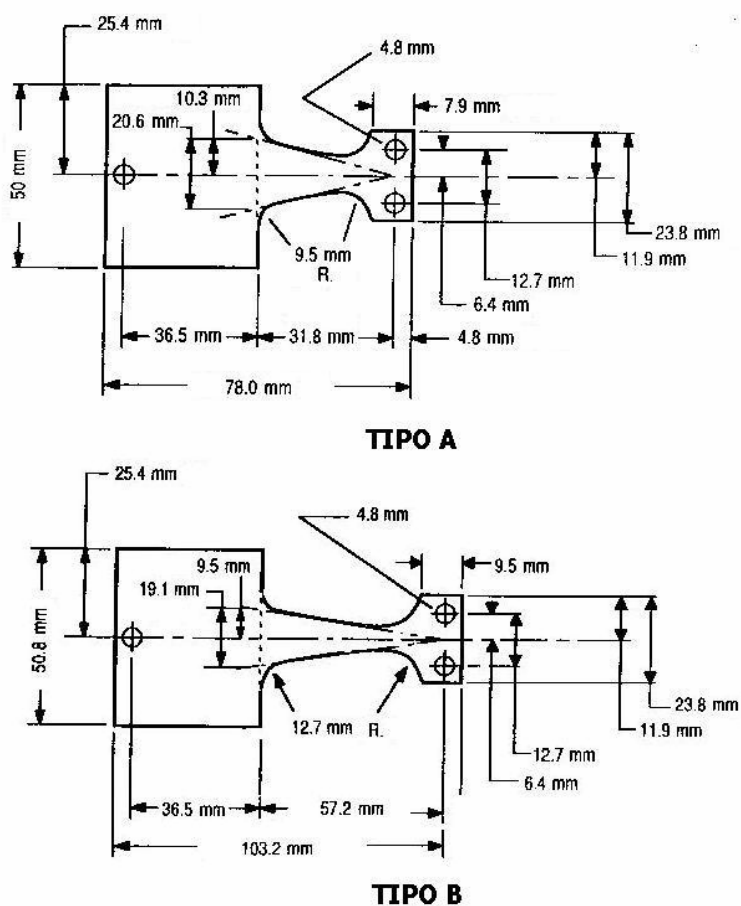


Figura 2. 20 – Corpos-de-prova ASTM D - 671 para testes de fadiga com tensão constante [37].

2.5.3 TÉCNICAS DE ANÁLISE DO COMPORTAMENTO SOB FADIGA

Existem duas técnicas distintas para se tratar e medir a fadiga em polímeros. A primeira aproximação seria através da medida tradicional do número de ciclos para a falha (N) em função da flutuação de carga ou tensão (σ) – curvas S-N. Neste caso, a “carga” controlada seria a força mínima e máxima ou um deslocamento na tensão ou flexão. As flutuações têm certa frequência e uma forma de onda. A outra técnica seria a medida da propagação cíclica de uma pré-trinca. Neste caso, o uso de mecanismos de fratura em fadiga cíclica envolve a medida da taxa de crescimento da trinca por número de ciclos em função do fator de intensidade de tensão.

2.5.3.1 REPRESENTAÇÃO GERAL DE FADIGA: CURVAS S-N

Neste caso, os ensaios são realizados a uma amplitude de tensão máxima relativamente grande (σ_{max}), geralmente da ordem de dois terços do limite estático de resistência à tração; o número de ciclos é, então, contado. Este procedimento é repetido com outros corpos de prova de acordo com amplitudes máximas de tensão progressivamente menores. Os dados são plotados na forma de uma tensão (σ) em função do logaritmo do número de ciclos (N) até a falha, para cada um dos corpos de prova.

Os valores de σ (tensão) são normalmente tomados na forma de amplitudes de tensão (σ_0). Em alguns plásticos a curva de falha por fadiga se torna quase horizontal em altos valores de N . O nível de tensão no qual isto ocorre é claramente importante para projetos e é conhecido como limite de resistência à fadiga, ou limite de resistência. Abaixo deste limite, a falha por fadiga não irá ocorrer. Já a resistência à fadiga é definida como sendo o nível de tensão no qual

a falha irá ocorrer para um dado número de ciclos. Um outro dado importante que caracteriza o comportamento de fadiga de um material é a vida útil sob fadiga (N_f). Este é o número de ciclos necessários para causar a falha em um nível de tensão específico. A Figura 2.21 (a e b) ilustra estes parâmetros no gráfico S-N.

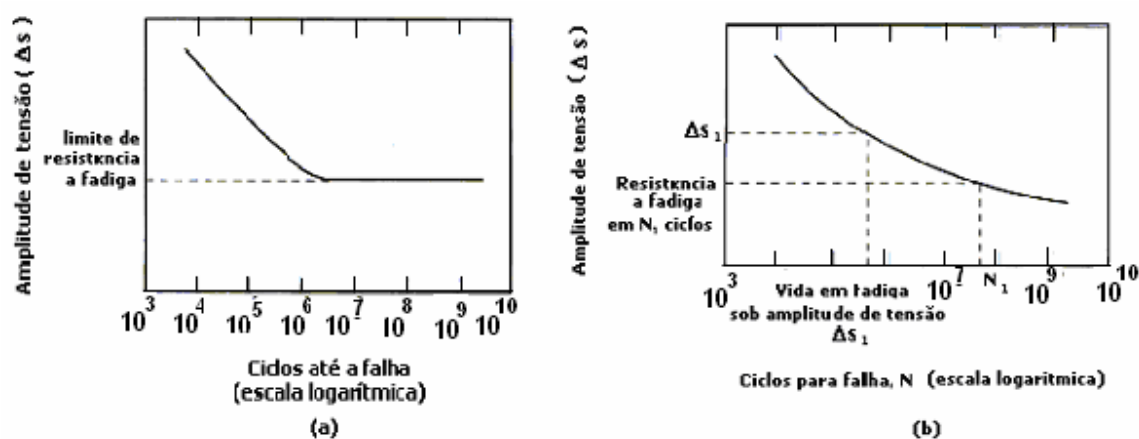


Figura 2. 21 - Amplitude de tensão versus logaritmo do número de ciclos para falha (N) para (a) material que apresenta limite de fadiga e (b) material que não apresenta limite de fadiga [38].

2.5.3.2 PROPAGAÇÃO DE TRINÇA POR FADIGA DINÂMICA

Mecanismos de fratura podem ser usados para a predição do tempo de vida de componentes. Uma característica adicional importante é a compreensão do crescimento de trincas através de medidas da taxa de crescimento de trinca por ciclo (da/dN) em função do fator de intensidade de tensão (ΔK). Apesar do fato de que plásticos são materiais com comportamento dependente do tempo, e de que o mecanismo de fratura linear é aplicado estritamente para materiais elásticos, nota-se que as taxas de propagação de trinca em vários polímeros podem ser correlacionadas com ΔK .

Durante o processo de fadiga, a amplitude de tensão (σ_0) geralmente permanece constante, e a falha ocorre como resultado do crescimento de pré-trincas de um tamanho inicial e subcrítico até um tamanho crítico relacionado à tenacidade à fratura (K_{Ic}) do material. O tempo de vida de um componente é assim, dependente do tamanho inicial da trinca, da taxa de propagação de trinca e do tamanho crítico de trinca. A relação, na forma de lei de potências (equação conhecida como equação de Paris-Erdogan), será:

$$\frac{da}{dN} = Z \Delta K^m \quad (2.71)$$

Onde Z e m são constantes do material variando com a temperatura, meio ambiente e frequência. A variação do fator de intensidade de tensão é dada por:

$$\Delta K = Y(\Delta S)\sqrt{a} \quad (2.72)$$

Onde Y é um fator da geometria estrutural da trinca e a é o comprimento da trinca.

Como mostrado no gráfico da Figura 2.22, o comportamento típico de fadiga por propagação de trinca possui três regiões típicas: crescimento lento da trinca, rápido e estável crescimento da trinca, e crescimento instável. A porção linear da curva ou a região de crescimento estável é usada para interpretar a resistência à fadiga. Um decréscimo na inclinação da região linear indica melhora na resistência à fadiga (diminuição na taxa de crescimento da trinca no mesmo nível de intensidade de tensão). Similarmente, um deslocamento na curva para a direita indica melhora na resistência à fadiga (maior intensidade de tensão para promover a mesma taxa de crescimento de trinca). Um valor crítico do fator de intensidade de tensão, convencionalmente designado por K_{Ic} , pode ser usado para definir a condição crítica de tensão na ponta da trinca para falha. Este fator, no ensaio de propagação de trinca torna-se muito próximo de K_{Ic} , fator de intensidade de tensão crítico para o modo I de fratura (sendo I uma designação de tração; já o índice II indicaria o modo em cisalhamento e III o modo em torção). Assim, para melhor determinação desta propriedade do material, geralmente se realizam testes específicos para este fim, sendo que o teste de K_{Ic} se adequa melhor a materiais com comportamento elástico.

Na Figura 2.22 observa-se a região denominada região I, que começa com um valor próximo do fator de intensidade de tensão (ΔK_t), abaixo do qual a propagação da trinca não é observada. O valor de ΔK_{th} é atribuído à consecução de um nível suficiente de atividade na região da ponta da trinca para causar sua propagação. A inclinação inicial da região I é geralmente muito íngreme. Conforme a trinca começa a crescer, ou seja, ΔK aumenta, ocorre a redução da aceleração da trinca, levando à região II. A curva de propagação de trinca sob fadiga é, na maioria dos casos, efetivamente linear na região II. Essa linearidade comum na região II promove a aceitação do modelo de Paris-Erdogan na descrição do fenômeno. A perda de linearidade em alguns polímeros é imediatamente perceptível quando o teste é conduzido em um escala ampla de ΔK . Contudo, o modelo de Paris pode ainda ser usado para avaliar a resistência relativa dos materiais à propagação de trinca sob fadiga (FCP – *Fatigue Crack Propagation*). Isto pode ser conseguido examinando-se a taxa de FCP em um valor particular de ΔK . Quanto maior for a relação da/dN , menor é a resistência à FCP. Alternativamente, quanto maior for ΔK , para uma dada da/dN , mais resistente o material se apresenta. A taxa da FCP se aproxima de um valor assintótico em $K = K_C$, onde ocorre a transição de uma condição estável para um crescimento rápido e instável da trinca (região III) [8].

Estudos recentes [42, 43] têm descrito os efeitos de variáveis externas e internas na taxa de propagação de trinca em polímeros. Estas variáveis incluem frequência, temperatura de teste, meio ambiente, tensão média, propriedades moleculares, e composição. A mudança de comportamento térmico (aquecimento por histerese) para comportamento mecânico tem sido considerada para geometrias regulares e entalhadas. Do ponto de vista de propagação de trinca, a zona de material altamente tracionada está localizada na ponta da trinca. O material na zona danificada na ponta da trinca e a sua vizinhança podem ser capazes de conduzir calor suficiente para evitar um aumento significativo na temperatura. Assim, é importante se considerar o efeito da frequência no

crescimento da trinca. O aumento na freqüência não é tão prejudicial quanto seria se a dissipação térmica fosse dominante. Razões para queda na taxa de crescimento de trinca com aumento da freqüência podem estar relacionadas ao aquecimento na ponta da trinca, efeitos mecânicos dependentes do tempo ou efeitos químicos, ou deformação heterogênea por microfibrilamento (“crazing”) ou por micro-escoamento sob cisalhamento (“shear yielding”), dependendo do mecanismo dominante. Em qualquer caso, informações sobre a taxa de crescimento de trinca podem fornecer um entendimento fundamental das influências importantes no tempo de vida útil de componentes de materiais plásticos.

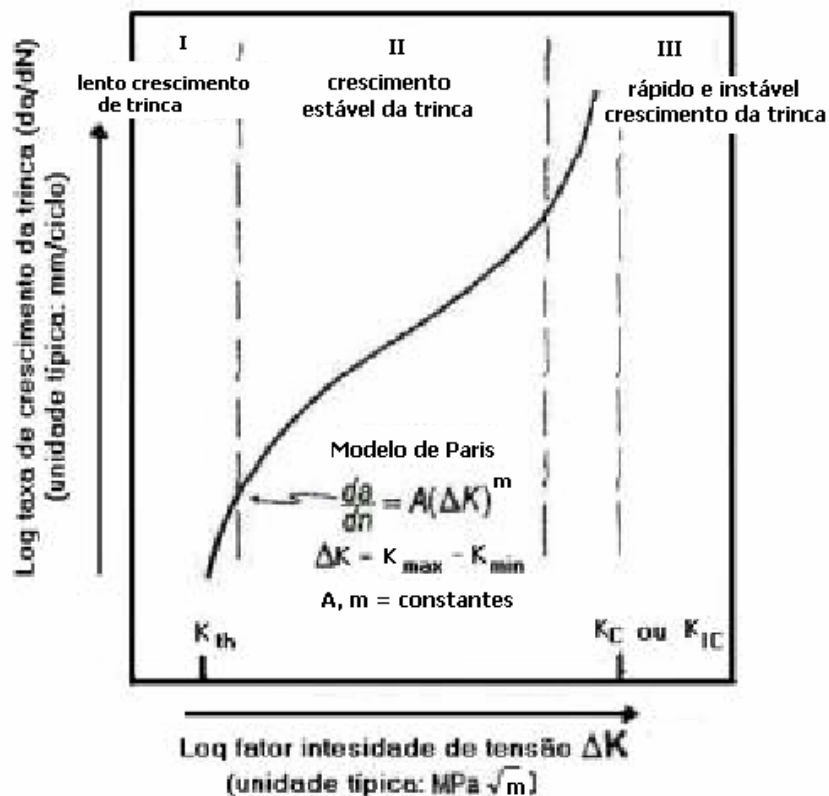


Figura 2. 22 - Três regiões distintas no comportamento de propagação de trinca sob fadiga [8].

Tempo de vida útil sob fadiga de componentes plásticos pode ser calculado para propósitos de projeto por:

$$\frac{da}{dN} = AY^m \Delta S^m a^{m/2} \quad (2.73)$$

Assumindo que o fator de geometria Y não muda com o crescimento da trinca, esta equação pode ser integrada para fornecer o número de ciclos para falha (N_f) que é necessário para a trinca crescer de um tamanho inicial a_i para o tamanho crítico a_f , para $m \neq 2$.

$$N_f = \frac{2}{(m-2)AY^m \Delta S^m} \left(\frac{1}{a_i^{(m-2)/2}} - \frac{1}{a_f^{(m-2)/2}} \right) \quad (2.74)$$

Esta expressão pode ser usada para previsão do tempo de vida útil sob fadiga de um componente com um defeito inicial de tamanho conhecido [36].

2.5.4 LIMITES DE RESISTÊNCIA

Compósitos reforçados com fibras são rígidos e menos susceptíveis à falha por fadiga. Plásticos reforçados também têm apresentado menores efeitos de aquecimento por histerese, fazendo com que eles sejam menos susceptíveis à fadiga térmica. Para materiais nos quais a falha em fadiga continua a ocorrer mesmo em relativamente baixos níveis de tensão, é necessário definir um limite de resistência, isto é, o nível de tensão no qual não poderia ser causada falha por fadiga até um grande número de ciclos de tensão aceitável. Nos compósitos, a fratura por fadiga é geralmente precedida pelo trincamento do CP, o que fornece um aspecto visual de fratura eminente [37]. Já se observou que as trincas se iniciam na interface fibra - polímero, sendo posteriormente propagadas através do resto do compósito, até a falha total ocorrer [44].

Além disso, nestes materiais uma área com pobre ligação entre as fibras e a matriz causará a falha interfacial em baixos níveis de tensão, e as

descontinuidades resultantes na interface também atuarão como concentradores de tensões. Melhoras significantes no desempenho de termoplásticos reforçados com fibras de vidro ressaltam a importância dos agentes de acoplagem, ou dos compatibilizantes interfaciais que geram camadas interfaciais entre a matriz e o reforço (podendo ser aplicado diretamente ao reforço ou como uma mistura com a matriz). Esta melhora nas propriedades pode atingir 200% em alguns casos. Dados de aumento nas propriedades de flexão ilustram a importante influência da qualidade da interface fibra-polímero na resistência à falha de materiais compósitos sob certas condições de carregamento. Para contabilizar estas melhoras nas propriedades físicas, o seguinte mecanismo de acoplagem foi proposto: (1) os agentes de acoplagem aumentam a resistência adesiva da interface fibra-polímero; (2) estes proporcionam a existência de uma interface flexível, com baixo módulo e (3) promovem uma melhor molhabilidade entre a matriz polimérica e a superfície do reforço, ou reduzem os vazios existentes na interface [26].

A incorporação de fibras e cargas de alto módulo aumenta substancialmente a resistência à fadiga de materiais termoplásticos. As curvas de tensão de falha para os termoplásticos semicristalinos reforçados tendem a apresentar um valor limite de resistência em torno de 10^6 ciclos. No caso de termoplásticos amorfos, as curvas tendem a decrescer continuamente com o tempo sem apresentar um limite de resistência. Evidentemente, fica claro que é vantajoso projetar peças técnicas com materiais que apresentam um limite de resistência, pois utilizando níveis de tensão de projeto inferiores ao valor limite do material, assegura-se uma vida útil para a peça que, teoricamente, será muito maior sob condições de fadiga dinâmica [13].

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Realizou-se aqui uma revisão bibliográfica que permitisse um conhecimento do estado da arte, com a seleção dos principais trabalhos selecionados na área de compatibilização interfacial em compósitos de PP/FV (como método de preparação do compósito, influência de peso molecular e concentração de grupos MAH do compatibilizante interfacial PP-g-MAH), sua influência nas propriedades mecânicas finais de compósitos de PP reforçados com fibras de vidro, além das propriedades de fadiga de compósitos poliméricos reforçados com fibras de vidro. As fontes principais de obtenção destes artigos foram as bases de dados nos endereços eletrônicos da CAPES, SCIENCE DIRECT e WEB OF SCIENCE, além das revistas da ANTEC.

3.1 COMPATIBILIZAÇÃO INTERFACIAL

Os artigos seguintes referem-se ao processo de interação/compatibilização interfacial, seu modelo e algumas propriedades que caracterizam diretamente a compatibilização interfacial (associada à resistência ao cisalhamento interfacial) dos compósitos.

- P. Peltronen e colaboradores [45] testaram compósitos de PP/FV com 40% de FV longas e curtas, e notaram, através de testes de DSC, que os promotores de adesão não afetaram a temperatura de fusão do polímero, mas tiveram um pequeno efeito na temperatura de início da cristalização. Com relação às propriedades mecânicas, a adição de anidrido maleico 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 promotores de adesão 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 então, a razão para tal seria a melhor adesão atingida. A mais efetiva adesão encontrada na interface de PP/FV foi com o promotor de adesão contendo 5% de anidrido maleico em peso no compósito.

- R. C. Constable e colaboradores [4] testaram a eficiência de diferentes agentes de acoplagem, utilizando para tal três tipos de polipropilenos homopolímeros comerciais modificados com anidrido maleico (com variações de MFI e %MAH), comparando-se as propriedades mecânicas do compósito de PP/FV_c. Em outro trabalho [5], o compatibilizante interfacial Polybond PB3150, se mostrou um excelente agente de acoplagem químico para PP/FV. Este agente forneceu um nível de funcionalidade e reatividade que permitiu ser usado a baixos níveis de adição (tipicamente de 1 a 2% em peso no compósito). Já neste trabalho, eles observaram que para se atingir uma resistência à tração comparável a 1% em peso de PB 3150, apenas 0,25% em peso de PB 3200 seria necessário. Isto demonstra que o PB 3200 é um agente de acoplagem mais eficiente quimicamente que o PB 3150 e que o PB 3001 (aumentando-se a funcionalidade no agente de acoplagem, consegue-se a utilização de menores quantidades). Porém, se os níveis de anidrido maleico nestes forem comparáveis, outros fatores torna-se importantes, já que os gráficos mostram que o PB 3200 permite maiores propriedades físicas para níveis equivalentes de anidrido maleico no compósito. Portanto, existem outros fatores que podem levar a melhora no desempenho, tal como diferenças em peso molecular dos compatibilizantes, quantidade de anidrido maleico livre para reagir, reatividade do grupo funcional, quantidade e qualidade da ligação interfacial entre a fibra e a resina.

- H. Hamada et. al. [46] conduziram um estudo da interfase em compósitos de PP/FV em função das condições de mistura e do compatibilizante interfacial nos compósitos com 20% de FV curtas. A matriz polimérica utilizada foi um PP isotático modificado com 0,1% de anidrido maleico (MAH) e PP homopolímero. Os *sizing* 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 com condições de alto e baixo nível de mistura cisalhante.

Como uma maneira de caracterizar a resposta mecânica de um dado tipo de interfase (variado conforme a variação do compatibilizante interfacial), mediu-se a resistência à tração e o comportamento sob fadiga mecânica. Segundo este trabalho, existem dois tipos de interfaces, entre as fibras e o compatibilizante e entre este e a matriz. Estas foram chamadas de interfase. Em todas as combinações de compatibilizante-matriz, a condição de mais alto nível de mistura na extrusão proporcionou a maior resistência interfacial comparada com a condição de baixo nível de mistura. A melhor compatibilização interfacial foi alcançada com um processo de extrusão com alto nível de mistura cisalhante, combinado 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”*) [47]. Esta compatibilização interfacial resultou em máxima resistência à tração e mais alta resistência à fadiga por propagação de trinca.

- K. M. McLoughlin & S. J. Elliot [48] investigaram os efeitos de PP funcionalizado com anidrido maleico e seu índice de fluidez (MFI) nas propriedades dos compósitos de PP/FV. Examinaram-se os efeitos individuais da concentração de MA e do MFI medindo-se a resistência à tração dos compósitos com 30% de FV. Em todas as concentrações, compósitos contendo PP-g-MAH com o mais baixo teor de anidrido maleico (MAH) e de MFI, tiveram menores resistências à tração. Contrariamente, com maiores valores de MAH e de MFI, os maiores valores foram obtidos. Em concentrações acima de 3% de PP-g-MAH, os

compósitos de PP/FV/PP-g-MAH apresentaram um platô na resistência à tração, que parecia não ser dependente do tipo de PP-g-MAH utilizado.

- H. G. Karian [34] considerou que o modelo apresentado na Figura 3.1 elucida bem a presença de uma interfase formada entre a matriz de PP e a FV pré-tratada com silano, que é composta de copolímero de PP-co-siloxano. Na presença do compatibilizante interfacial, o grupo funcional anidrido maleico (MAH) reage quimicamente com o grupo organofuncional do siloxano na superfície da FV e fisicamente através do emaranhamento molecular com a matriz de PP.

- X. Zhou e colaboradores [49] 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 enrosocos foram formados devido à interdifusão segmental entre as poliolefinas modificadas e a matriz de PP.

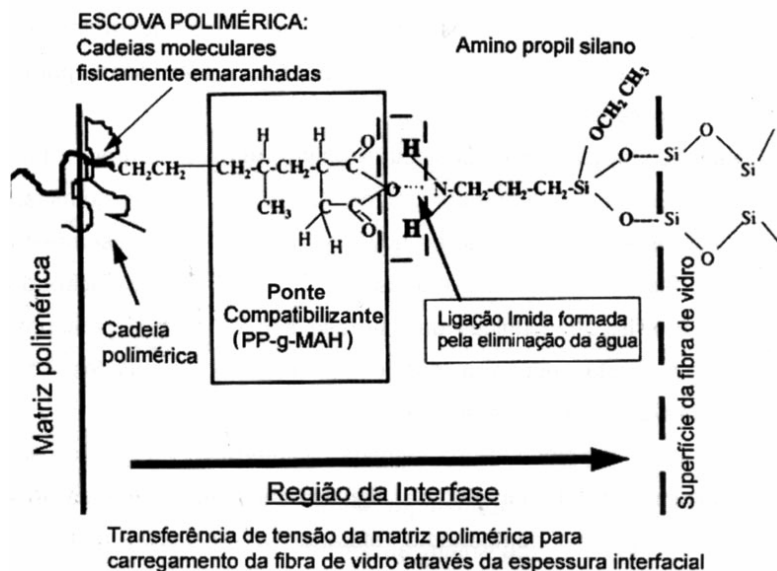


Figura 3. 1 - Compatibilizante PP-g-MAH reagido com o grupo funcional amino do polisiloxano da FV e emaranhado com a matriz de PP – Modelo de “Escova Polimérica” num sistema PP/FV [34].

Assim, o grau de adesão fibra/matriz foi melhorado. Verificou-se então que se aumentando o grau de enxertia da poliolefina modificada, o número de ligações químicas entre a poliolefina funcionalizada e o agente de acoplagem, aumentava-se conseqüentemente a ISS. 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 favorável 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.

- P. E. Lopes & J. A. Sousa [7] investigaram a influência do peso molecular 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/FV_c (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, como mostrado para RT na Figura 3.2.

Esta concentração ótima, expressa em termos de teor de MAH (mg) por unidade de área superficial de fibra (m²), corresponde ao nível de saturação da superfície da fibra com o copolímero de PP-co-siloxano formado na interfase.

Observa-se na Figura 3.2 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 M_w e maior concentração de MAH (PB3200) apresentou a melhor eficiência de compatibilização, tipo de compatibilizante também destacado por R. C. Constable [4, 5].

Quando os dados foram apresentados em função da concentração de MAH por unidade de área superficial de fibra (mg/m^2), obteve-se uma curva mestre, independentemente do tipo do compatibilizante usado, indicando que o aumento nas propriedades mecânicas é essencialmente uma função da concentração de MAH eficientemente reagida com os grupos funcionais do aminosilano na superfície da fibra. Neste caso, observou-se novamente que um aumento na concentração de MAH levou a um aumento substancial nas propriedades mecânicas, até uma concentração ótima, acima da qual estas tenderam a nivelar.

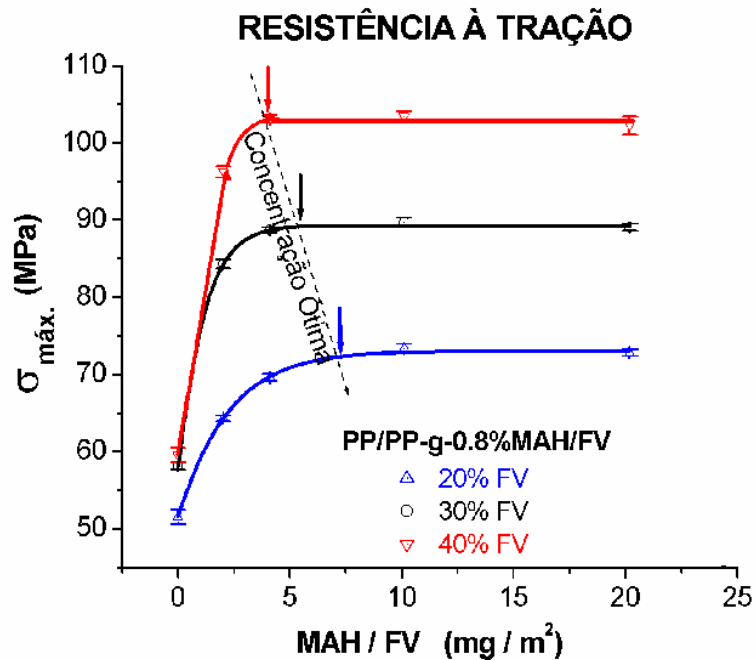


Figura 3. 2 - Resistência à tração versus concentração de MAH por unidade de área superficial de fibra para três concentrações de fibra (20, 30 e 40%FV) [7].

Em concentrações constantes de MAH do compatibilizante, a redução do M_w do PP-g-MAH levou a um pequeno aumento nas propriedades de tração e impacto. Esta pequena 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. Além disso, o aumento simultâneo nas propriedades de tração e impacto pode ser atribuído à maior adesão interfacial e à natureza dúctil da interfase, características que foram confirmadas pelas análises das superfícies criofaturadas dos compósitos. Como informação adicional, a espessura da interfase estimada por P. E. Lopes por microscopia eletrônica de varredura para os compósitos de PP/FV foi de 1 a 2 μm .

Nota-se nos artigos apresentados que existe uma certa controvérsia a respeito da influência do peso molecular 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. Apesar disso, 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.

3.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS DE LONGA DURAÇÃO – FADIGA MECÂNICA

Os artigos seguintes estão ligados às propriedades mecânicas de longa duração (fadiga) e a sua relação com o processo de compatibilização interfacial.

- J. A. M. Ferreira e colaboradores [42] consideraram os efeitos da frequência e da razão entre a tensão mínima e máxima (R) nas propriedades de fadiga em compósitos de PP/FV, usando-se uma malha bidirecional de fibras de vidro do tipo E, com uma fração volumétrica de fibras igual a 0,338. Além disso, avaliou-se o aumento da temperatura (utilizando-se um sistema com 3 termômetros localizados na região de falha) e a queda da rigidez (fator utilizado como critério de falha) durante os testes. Os testes de fadiga foram realizados com ondas senoidais de amplitude constante em testes de tensão-tensão. Os parâmetros utilizados foram R = 0 (com $\sigma_{\min} = 0$) e 0,25, f = 2 e 10 Hz e T = 25 e 60 °C.

Observou-se que o aumento na temperatura superficial dos corpos-de-prova foi insignificante em f = 2 Hz. A 10 Hz, a temperatura atingiu seu máximo na falha (entre 10 e 30 °C). À temperatura ambiente, observou-se um decréscimo significativo na resistência à fadiga quando R foi aumentado de 0 para 0,25. Isto porque, como pode ser visto na Figura 3.3, com $R \geq 0$ temos tensões positivas ou negativas agindo no corpo-de-prova. Assim, conforme se aumenta o valor de R, tem-se a sobreposição do efeito de fluência causado devido à existência de uma tensão média diferente de zero.

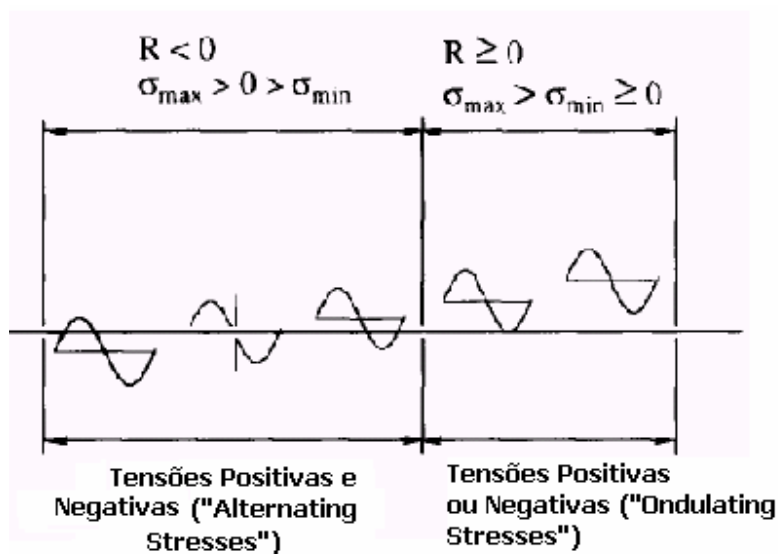


Figura 3. 3 - Posições possíveis da tensão média conforme se varia R [50].

Já para $R = 0$, também se observou um decréscimo na resistência à fadiga quando a temperatura de teste foi aumentada de 25 para 60 °C. Na temperatura ambiente, para $R = 0,25$, a queda na rigidez (E/E_0), sendo E_0 o módulo no início do teste de fadiga, foi manifestada cedo na vida sob fadiga (em baixos números de ciclos) havendo uma queda acentuada (10%) na rigidez (E/E_0) durante 10-20% da vida em fadiga (relaxação de tensão) que posteriormente tornou-se constante até a falha, como pode ser observado na Figura 3.4.

- Em outro trabalho, J. A. M. Ferreira e colaboradores [51] realizaram testes de fadiga em modo de deformação controlada (a deformação, no modo de deformação constante, foi imposta pela excentricidade de um pistão por um sistema de manivela e medida usando-se um extensômetro dinâmico axial fixado no corpo-de-prova) e em amplitude de tensão controlada.

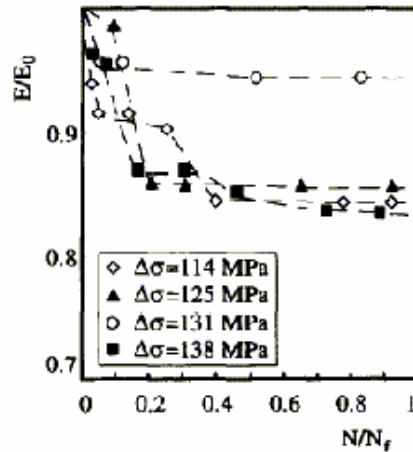


Figura 3. 4 - Módulo normalizado (E/E_0) versus número de ciclos normalizado (N/N_0). $R = 0,25$, $T = 25$ °C e $f = 10$ Hz [42].

Estes testes foram realizados em uma máquina eletromecânica onde a frequência e a razão de tensões podia ser mudada e a carga era controlada por uma célula de carga. Todos os testes foram realizados com $R = 0$ e $0,025$ e frequência = 10 Hz em temperatura ambiente. Periodicamente o procedimento era interrompido para a realização dos testes estáticos para a determinação do módulo.

O aumento na temperatura se apresentou dependente da amplitude de tensão, especialmente perto da falha (este ficou entre $25 - 75$ °C). Porém, não existe uma correlação evidente entre o aumento na temperatura e a amplitude de tensão. Comportamento similar ocorre para os dois tipos de modo de carregamento do ensaio de fadiga.

Notou-se uma queda significativa do módulo durante os primeiros ciclos em fadiga (uma queda de 5% durante os primeiros 5% da vida em fadiga), sendo que a rigidez (módulo) decaiu lentamente até próximo à falha final. Durante os últimos 5% da vida em fadiga, o módulo decaiu repentinamente. Durante os primeiro 20% da vida em fadiga um decréscimo mais pronunciado na rigidez foi observado nos ensaios com modo de controle por deformação em relação ao modo de controle

de tensão. A causa mais importante deve ser a queda na tensão sustentada pelo material durante este período (relaxação de tensão).

Testes conduzidos pelos autores mostram que esta perda de tensão à temperatura ambiente é muito significativa durante os primeiros 10 minutos de aplicação de carga. Tal comportamento pode ajudar a explicar a queda repentina na rigidez observada no primeiro estágio em fadiga. Depois deste primeiro período, os resultados obtidos para as duas condições de teste foram similares. Outros parâmetros como aumento na temperatura e delaminação interna contribuem para a queda no módulo.

Plotando-se a amplitude de tensão contra o número de ciclos para falha, para o ensaio no modo de controle de deformação, a amplitude de tensão foi calculada para o primeiro ciclo de fadiga. Apenas uma pequena tendência de aumento no tempo de vida em fadiga foi observada no caso de controle de deformação. Apesar da perda de tensão esperada em controle de deformação, e da queda na amplitude de tensão causada pela queda no módulo, o aumento na resistência à fadiga foi muito pequeno (menos de 5%).

- E. K. Gamstedt e colaboradores [52] estudaram os efeitos 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). O ensaio de fadiga foi executado com uma onda cíclica triangular em modo de tensão-tensão com $R = 0,1$ e taxa de deformação absoluta constante em 10^{-2} s^{-1} , para vários níveis de deformação; sendo o nível de deformação o pico de deformação inicial (primeiro ciclo) que foi calculado do pico de carga aplicada. Termômetros mediram a temperatura dos corpos-de-prova, sendo que o aumento desta não ultrapassou os $2 \text{ }^{\circ}\text{C}$, e as propriedades interfaciais dos dois sistemas com diferentes matrizes foi investigada usando-se fractografias.

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-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 melhora na resistência no ensaio sob solicitação estática foi insignificante, mas 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. Nos testes estáticos de tração, não houve diferença significativa entre os dois tipos de compósitos. Das observações microscópicas concluiu-se que a melhor resistência à fadiga dos compósitos de PP-g-MAH/FV pode ser atribuída à melhor resistência interfacial e resistência à propagação do 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-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. Através da análise de fractografia destes compósitos foi verificado que uma grande distribuição e um crescimento progressivo dos desacoplamentos juntamente com a quebra das fibras levaram a uma queda acelerada da rigidez. Esta degradação indicou uma taxa maior de acumulação dos danos e subseqüentemente uma menor vida em fadiga. Sucessivas quebras de fibra foram observadas nos compósitos de PP/FV, de onde o crescimento do desacoplamento causou um aumento nos comprimentos de fibras inefetivos e, portanto a redução gradual na rigidez longitudinal. Neste contexto, pode-se estabelecer uma correlação qualitativa entre a modificação química a nível molecular interfacial e as propriedades macroscópicas de fadiga.

Assim, os compósitos de 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. Na fadiga de compósitos unidirecionais, as características da interface são mais importantes que para as propriedades estáticas. A propensão à propagação do desacoplamento causada pela fraca interface tem um efeito adverso no desempenho sob fadiga.

- W. Van Paepegem e colaboradores [43] verificaram o efeito da fricção entre o corpo-de-prova (CP) e as garras da máquina, durante o ensaio de fadiga em flexão em três pontos, na variação da forma das curvas de histerese (curvas de força de flexão (N) versus deflexão (mm)). Concluíram que a área desta curva não poderia ser uma representação direta da dissipação de energia do material, já que esta será afetada pelo calor gerado pelo atrito entre os dois materiais. Neste trabalho também se observou o desgaste provocado pelo atrito existente entre os CPs e as garras da máquina de fadiga, como pode ser observado na Figura 3.5.



Figura 3. 5 - Desgaste observado no apoio de aço [43].

- F. Rodet e colaboradores [53] analisaram o comportamento de compósitos laminados unidirecionais de Epóxi/FV sob fadiga em condições de solicitações predominante em cisalhamento e significativa tensão/compressão, usando testes de flexão em três pontos. Os ensaios foram conduzidos por controle de deslocamento do atuador da máquina (deformação controlada), com uma onda senoidal e amplitude de deslocamento do atuador constante (chamada amplitude de deflexão nominal, D_n), D (deflexão) = $D_{\min}/D_{\max} = 0,1$ e $f = 10$ Hz. Os ensaios de fadiga foram conduzidos até a falha ou até 10^7 ciclos (o que fosse atingido

primeiro). Como os ensaios foram conduzidos sob controle de deflexão nominal, a queda na força durante a ciclagem foi considerada um fator indicativo de danos no material, correspondendo a um indicador da queda na rigidez do compósito. Plotando-se linearmente a queda na força versus o número de ciclos obteve-se uma curva com três regiões distintas. Na primeira região a força sofre uma queda brusca no estágio inicial da vida sob fadiga (parte 1 da Figura 3.6). Esta corresponde a um abaulamento no CP na região sob os apoios. Posteriormente, a força decai de maneira menos acentuada (parte 2 da Figura 3.6), onde não se observou nenhum dano a olho nu, provavelmente devido a danos microscópicos difusos. Finalmente, depois de um longo período de danos microscópicos, o CP quebra e a força decai drasticamente (parte 3 da Figura 3.6).

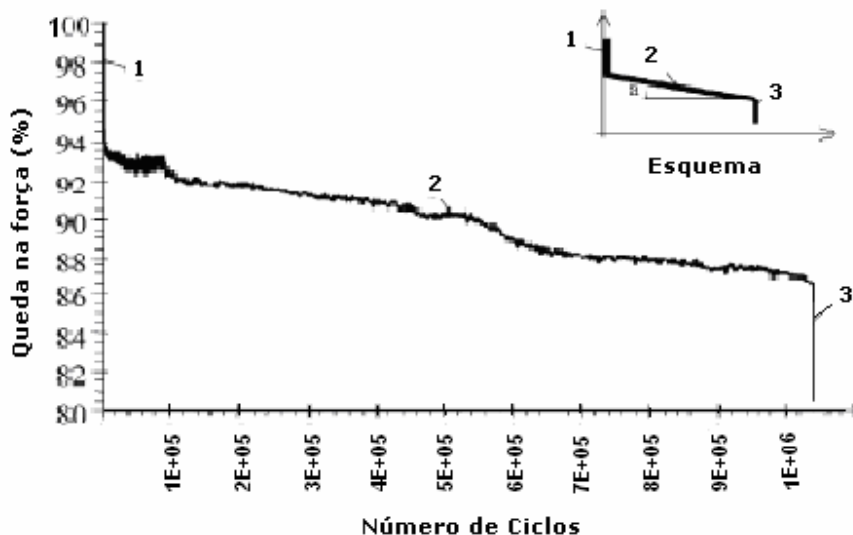


Figura 3. 6 - Evolução típica da queda na força durante a ciclagem (escala linear, com deflexão de 0,5 mm) [53].

As superfícies de fratura foram observadas em MEV, onde se constatou que as fibras quebradas e desacopladas estavam localizadas essencialmente nas proximidades dos apoios, onde a tensão compressiva é maior.

Os autores adotaram neste trabalho um critério de falha de 5% a 10% de queda na força (critério comumente usado em fadiga de compósitos de Epóxi/FV. Segundo este trabalho, o critério de falha adotado deve definir o mais

proximamente possível o número de ciclos para ruptura experimental. Neste caso, este critério foi adotado, pois:

- Com 5% de queda na força o dano no material é irreversível, mas ainda é possível se identificar os mecanismos.

- Acima de 10% de queda na força muitos mecanismos ocorrem ao mesmo tempo, e torna-se difícil identificá-los.

- Y. Zhou & P.K. Mallick [54] estudaram o comportamento sob fadiga em compósitos de PP/40%talco em corpos-de-prova moldados por injeção. Eles buscaram analisar efeitos de orientação relativa à direção de fluxo, linhas de solda, concentradores de tensão e freqüência de ensaio.

Os ensaios de fadiga foram realizados por controle de carga em tensão-tensão e com $R = 0,1$. Para a obtenção de curvas S-N nas análises de efeitos de orientação, linhas de solda e concentradores de tensão foi utilizado uma freqüência de 1 Hz, com níveis de tensão de 70 a 95% da resistência à tração obtida em ensaios de tração (com velocidade de 0,05 mm/min). Já para análise da influência da freqüência de ensaio foram utilizados de 80 a 85% da resistência à tração do material com freqüências variadas (0,5; 1; 2; 5; 10 e 20 Hz).

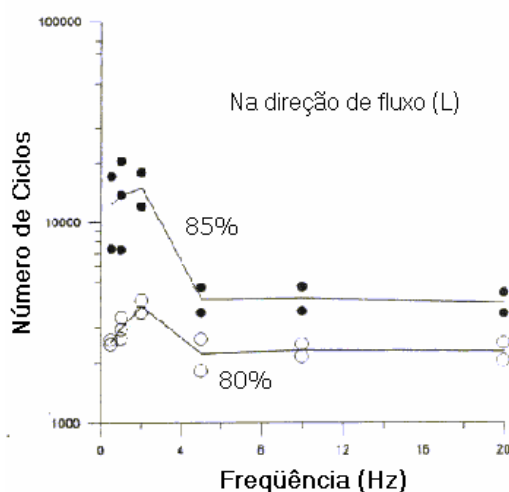


Figura 3. 7 - Efeito da freqüência na vida sob fadiga de compósitos de PP/talco [54].

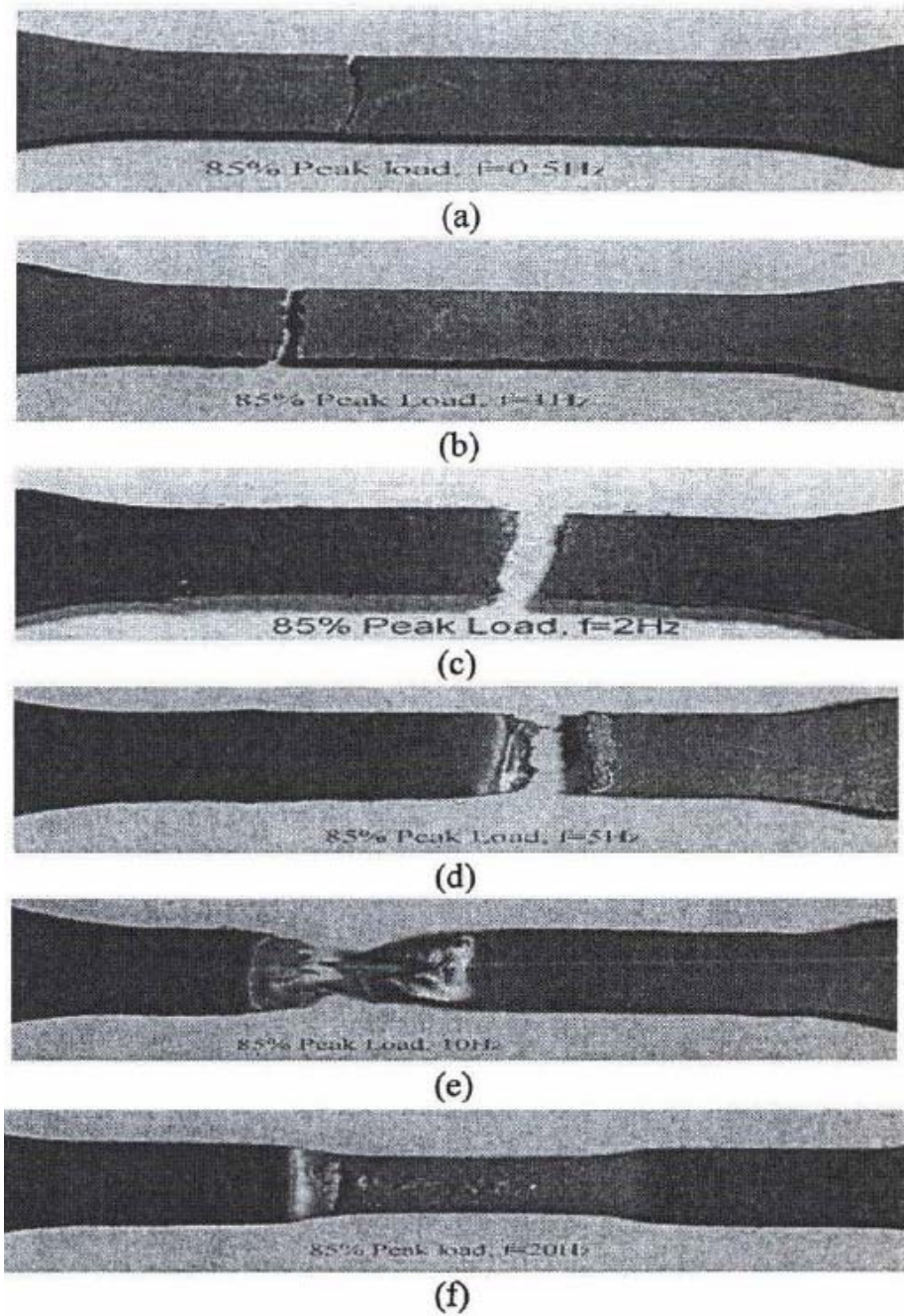


Figura 3. 8 - Fotografias de CPs do compósito PP/40%talco testados com diferentes freqüências com um pico de tensão em fadiga de 85% da tensão de ruptura do material. a) 0,5 Hz/ b) 1 Hz/ c) 2 Hz/ d) 5 Hz/ e) 10 Hz e f) 20 Hz [54].

Neste trabalho observou-se que a falha em fadiga foi influenciada pela frequência de solicitação. Para frequências menores ou iguais a 2 Hz (0,5; 1; e 2), observou-se que o modo de falha dos compósitos de PP/40%talco foi mecânico, sendo que a vida sob fadiga aumentou com o aumento da frequência. Porém, para frequências maiores ou iguais a 5 Hz, a falha dos compósitos foi devido amolecimento térmico (Figura 3.8). Além disso, neste caso a vida em fadiga pareceu não ser influenciada pela frequência (Figura 3.7).

Em relação aos artigos selecionados sobre o tema fadiga em compósitos poliméricos, nota-se que não houve ainda uma forte investigação sobre a influência do tipo de interface/interfase formada nesta propriedade, como por exemplo, com a utilização de diferentes teores de compatibilizante interfacial, como foi realizado na avaliação das propriedades de curta duração por P. E. Lopes [7, 33]. Além disso, a grande maioria dos trabalhos realizou este ensaio em modo de tração-tração. Apesar deste tipo de teste ser aceito por normas internacionais (como a ASTM D 3479), o ensaio que possui mais aceitação em pesquisas é o ensaio em flexão [43]. Neste tipo de ensaio pode-se trabalhar com tensões (ou deformações) alternantes, ou seja, com $R = -1$, o que minimiza a sobreposição do efeito da fluência para a falha do material, fato que não pode ser realizado em ensaio de tração-tração, onde na maioria dos casos se trabalha com $R = 0,1$ (razão entre tensões onde existem apenas tensões positivas ou negativas, como já mostrado na Figura 3.3)

Além disso, poucos trabalhos foram realizados com compósitos reforçados com fibras curtas, apesar destes compósitos serem utilizados em vários tipos de componentes que sofrem influências de solicitações cíclicas.

Verificou-se também através desta pesquisa que em fadiga sob solicitação cíclica de compósitos termoplásticos, a falha térmica salienta as propriedades da matriz (que possui propriedades muito dependentes da temperatura), enquanto a falha mecânica por propagação de trincas nos permitirá investigar a influência de parâmetros materiais que influenciam as interações interfaciais nos compósitos de PP/FV.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DA ADESÃO INTERFACIAL POR DMTA

Os três artigos a seguir se referem à caracterização da adesão interfacial utilizando a técnica de análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA).

- P. S. Chua [10] buscou a caracterização da adesão interfacial em compósitos de poliéster insaturado reforçado com fibras de vidro através da técnica de DMTA. Este tipo de análise se mostrou ser uma ferramenta importante em correlações de efeitos viscoelásticos com estrutura molecular e morfologia, e também útil na determinação da adesão interfacial através de medidas da perda de energia mecânica ($\tan \delta$) usando uma das relações:

$$\tan \delta_{adh} = \tan \delta_{calc} - \tan \delta_{exp} \quad (3.1)$$

$$\tan \delta_{calc} = \left(\frac{\tan \delta_f E_f \phi_f + \tan \delta_m E_m \phi_m}{E_f \phi_f + E_m \phi_m} \right) \quad (3.2)$$

Onde $\tan \delta_{adh}$ é a medida relativa de energia dissipada devido a uma fraca adesão interfacial, $\tan \delta_{exp}$ é a medida de perda de energia experimentalmente determinada para o compósito, e $\tan \delta_{calc}$ é a perda de energia calculada para o compósito, a partir da equação (3.2). E é o módulo de elasticidade e ϕ representa a fração volumétrica. Os subscritos f e m se referem à fibra e à matriz respectivamente.

Nos testes de DMTA também se observou que o alinhamento das fibras resultou em anisotropia do compósito. Foi realizada uma comparação entre $\tan \delta_{Tg}$ (na Tg do compósito) e a resistência ao cisalhamento interfacial (ISS), mostrando que os agentes de acoplamento usados nas fibras diminuem o valor de $\tan \delta_{Tg}$ medido e aumentam a ISS e, como conseqüência, há uma melhora na adesão interfacial. Assim, uma boa adesão interfacial estará relacionada com uma baixa dissipação de energia e conseqüentemente com baixo $\tan \delta_{Tg}$.

Foi mostrado que o $\tan \delta_{Tg}$ é afetado pela reatividade do organosilano com a matriz polimérica, pela quantidade de organosilano, fração volumétrica da fibra e diâmetro da fibra (reduzindo-se o diâmetro, ocorreu um aumento da área de adesão superficial), sendo que o valor de $\tan \delta_{Tg}$ é reduzido consideravelmente com o aumento da concentração de fibra de vidro no compósito. A qualidade da interface fibra-matriz pode ser então, caracterizada pelo $\tan \delta_{Tg}$. Ele mostrou, portanto que o tipo e a quantidade do sizing influenciam o $\tan \delta$ na temperatura de transição vítrea ($\tan \delta_{Tg}$).

- Segundo J. Kubát et. al. [9], as interações na interface podem levar a uma região de interfase próxima à superfície das partículas de carga, com propriedades diferentes daquelas da matriz polimérica. Como uma primeira observação em seu trabalho com esferas de vidro utilizadas como reforço de HDPE, pôde-se assumir que o fator de perda mecânica do compósito $\tan \delta_c$ pode ser escrito como:

$$\tan \delta_c = \phi_f \tan \delta_f + \phi_i \tan \delta_i + \phi_m \tan \delta_m \quad (3.3)$$

Onde os índices f , i e m representam o reforço, a interfase e a matriz polimérica respectivamente e ϕ as frações volumétricas. Esta equação não fornece uma predição detalhada da perda mecânica do compósito, visto que o $\tan \delta_c$ envolve uma combinação dos comportamentos viscoelásticos em “série” e em “paralelo”. Contudo, a equação acima é útil para comparar a influência de diferentes tratamentos superficiais no grau de adesão interfacial entre as fases envolvidas. As características das interações interfaciais que ocorreram entre o reforço e a matriz foram representadas através do fator de adesão A^* .

Assumindo que $\tan \delta_f = 0$ e que a fração volumétrica na interfase é pequena demais em relação aos principais constituintes do compósito, a equação (3.3) pode ser reformulada para fornecer:

$$\frac{\tan \delta_c}{\tan \delta_m} \cong (1 - \phi_f)(1 + A^*) \quad (3.4)$$

com

$$A^* = \frac{\phi_i \tan \delta_i}{1 - \phi_f \tan \delta_m} \quad (3.5)$$

A equação (3.4) pode ser escrita como:

$$A^* = \frac{1 \tan \delta_c}{1 - \phi_f \tan \delta_m} - 1 \quad (3.6)$$

Se há a ocorrência de fortes interações entre as partículas de reforço e a matriz na interface, a mobilidade macromolecular nas vizinhanças da superfície do reforço é reduzida, diminuindo-se o valor de $\tan \delta_i$ e, conseqüentemente, o valor de A^* . Assim, baixos valores de A^* indicam um alto grau de interação ou adesão entre as fases na interface fibra-matriz.

Concluiu-se, então que o tratamento superficial das partículas influencia o fator de perda mecânica e que o uso de agentes de acoplagem com ligações covalentes para melhorar a adesão interfacial pode reduzir significativamente o fator de perda dos compósitos (neste caso de HDPE reforçado com esferas de vidro) em temperaturas mais elevadas, provavelmente devido à redução da fricção polímero/partícula na interface.

- A. Afaghi-Khatibi & Y.-W. Mai [55] conduziram um estudo experimental para examinar a influência do carregamento cíclico nas propriedades interfaciais de compósitos laminados de Epóxi/FC. Utilizaram-se dois sistemas que diferiram apenas nos tratamentos superficiais das fibras (oxidada e tratada com sizing e não-tratada). A existência de diferentes interfases nestes materiais foi estudada usando-se a técnica de DMTA. Além disso, foram conduzidos testes de fadiga a vários níveis de carga e posteriormente utilizou-se o DMTA para caracterizar a degradação interfacial. Os testes de fadiga foram conduzidos nos laminados unidirecionais e nos laminados com fibras bidirecionais (transversal e longitudinal) com $R = 0,1$ e $f = 5$ Hz, em diferentes níveis de carga para se avaliar a vida em fadiga destes sistemas. As medidas em DMTA foram realizadas em uma configuração de flexão em 3 pontos, com taxa de aquecimento de $3^\circ \text{C}/\text{min}$ a 1 Hz.

Os resultados da DMTA das amostras que haviam sido submetidas aos ensaios de fadiga dinâmica mostraram que a fadiga sob carregamento cíclico não afetou as propriedades interfaciais dos laminados. Além disso, os compósitos com fibras tratadas apresentaram menor degradação interfacial comparado ao que utilizou as fibras não-tratadas. Assim, observou-se que o amortecimento mecânico na Tg para o compósito unidirecional sem tratamento da FC foi muito maior que para o com FC tratadas. Esta diferença pode ser atribuída ao aumento de mobilidade das cadeias poliméricas no compósito com pobre adesão interfacial.

Os resultados dos testes de fadiga indicaram que os laminados tratados, ou seja, com a adesão interfacial otimizada, apresentaram maiores tempos de vida útil sob fadiga nos níveis de tensão examinados neste estudo. A temperatura superficial das amostras foi medida durante os testes de fadiga nos compósitos com um concentrador de tensão (furo) usando-se um termômetro anexado ao corpo-de-prova. A temperatura dos corpos-de-prova com tratamento manteve-se praticamente constante, enquanto para os outros compósitos (não tratados), a temperatura aumentou, fato que pode ser atribuído à fricção entre as fibras que sofreram desacoplamento e a matriz, além da delaminação entre as camadas.

Nos trabalhos de P. S. Chua [10], J. Kubát et. al. [9] e A. Afaghi-Khatibi [55], a análise por DMTA (a 1 Hz de frequência) mostrou-se uma ferramenta útil na determinação das características da região interfacial fibra-polímero. Verificou-se, através desta revisão que o grau de adesão interfacial pode então ser caracterizado pela propriedade da tangente de perda mecânica ($\tan \delta$). Os autores observaram que a melhora nesta adesão levaria a uma redução na movimentação molecular nas regiões próximas à superfície do reforço, diminuindo, portanto a perda mecânica no compósito, ou seja, diminuindo seu $\tan \delta$. Assim, esta análise se apresentou muito condizente com os objetivos deste trabalho, já que aqui seriam analisadas as propriedades de compósitos de PP reforçados com FV com diferentes teores de PP-g-MAH e conseqüentemente diferentes concentrações de MAH no compósito. A alteração nos teores de PP-g-MAH nos

compósitos influenciaria no grau de adesão fibra-polímero e conseqüentemente nas propriedades dos compósitos de PP/PP-g-MAH/30%FV.

Desta maneira, como havia a plena consciência de que para se privilegiar a falha mecânica por propagação de trinca nos ensaios de fadiga dos compósitos de PP seria necessária a utilização de baixas frequências, o que estenderia muito o tempo de realização dos ensaios de fadiga até a falha, realizaram-se ensaios de DMTA em amostras pré-fadigadas, a fim de que fosse estabelecida uma correlação entre a resposta de interfase dos compósitos e os resultados de fadiga obtidos através de ensaios realizados até a falha mecânica dos materiais.

Assim, os principais objetivos desta pesquisa foram investigar em compósitos de polipropileno homopolímero (PP) reforçado com fibras de vidro curtas:

- 1) A influência das características da interfase polímero-reforço, através da variação na concentração do compatibilizante interfacial de PP funcionalizado com anidrido maleico, nas propriedades de fadiga mecânica sob solicitação cíclica com ensaios de flexão em quatro-pontos sob deformação controlada.

- 2) Utilizar a técnica de análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) na avaliação das características interfaciais antes e após a solicitação cíclica, com o objetivo de estabelecer uma relação entre propriedades dinâmico-mecânicas e a durabilidade sob fadiga dos compósitos. Neste caso, buscou-se minimizar o tempo necessário para avaliar comparativamente a influência da compatibilização interfacial de compósitos no desempenho sob fadiga, sem submeter os mesmos a longos períodos de solicitação cíclica.

4 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

4.1 MATRIZ POLIMÉRICA: ASPECTOS GERAIS

As matrizes usadas na confecção de compósitos poliméricos podem ser termoplásticas ou termorrígidas. Algumas das vantagens dos materiais termoplásticos seriam: facilidade de processamento, possibilidade de reprocessamento, ciclo de processamento curto e boa confiabilidade na reprodução das peças, fatores que justificam, por exemplo, o uso dos polímeros olefínicos, como matrizes em compósitos.

No início da década de 1950, Ziegler desenvolveu com sucesso um catalisador complexo para a polimerização do monômero etileno. Natta aplicou este catalisador de Ziegler no monômero de polipropileno (PP). Natta modificou o sistema catalítico de Ziegler, formando um sistema catalítico estereoespecífico capaz de levar à obtenção de polímeros de polipropileno de alto peso molecular (80.000 a 500.000) e semicristalino (60 a 70% de cristalinidade). Um catalisador estereoespecífico é aquele que controla a posição de cada unidade monomérica à medida que se adiciona à cadeia polimérica, dando assim lugar à formação de um polímero final de estrutura regular a partir de um monômero assimétrico como o propileno [56]. Atualmente todos os processos de polimerização do PP utilizam catalisadores Ziegler-Natta com alta atividade e estereoespecificidade. Podem ser usados catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos, que são baseados em compostos organo-metálicos e metais de transição e mais recentemente a nova geração de catalisadores metalocênicos, baseados em compostos ciclopentadiênicos de metais de transição [57].

Quatro anos após a descoberta de Natta, o PP começou a ser comercializado com os catalisadores estereoespecíficos que controlam a configuração polimérica, sendo que a isotaticidade do PP estaria diretamente relacionada à área superficial do catalisador.

O PP pode se apresentar em três formas quanto à taticidade: isotático, sindiotático e atático. A taticidade é a regularidade com que os grupos laterais são localizados, com relação ao plano definido através dos átomos da cadeia principal do polímero. Na estrutura isotática, que é a forma comercial mais comum do PP e também a que será utilizada neste trabalho, os grupos metila dispõem-se do mesmo lado da cadeia principal estendida [33].

A estrutura regular do PP isotático leva as moléculas do polímero a se aproximarem fortemente. Existe uma estreita relação entre a regularidade da estrutura molecular e a cristalinidade de materiais poliméricos. A presença de grupos metila limita um pouco o movimento das moléculas do polímero e por isso a cristalização raramente excede 65 – 70%, mesmo quando o material apresenta uma isotaticidade de 95 – 97%.

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 do peso molecular, do grau de cristalinidade e da porcentagem de material isotático presente. A maioria dos polipropilenos disponíveis no comércio tem aproximadamente a mesma isotaticidade, enquanto a cristalinidade de uma dada amostra, de dada isotaticidade, depende de sua história térmica.

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, morfologia do PP cristalino é caracterizada por uma estrutura esferulítica lamelar, formada por moléculas dobradas repetidamente sobre si mesmas em uma ordem tridimensional. A estrutura cristalina do PP geralmente é formada por estados esferulíticos compostos por células unitárias de forma monoclinica (α), podendo cristalizar-se também na forma hexagonal (β) por condições de resfriamento que ocorre em certas formações de esferulitos. Cada célula unitária (c.u.) possui quatro cadeias poliméricas e doze unidades monoméricas, sendo que

cada cadeia possui uma conformação helicoidal tríplice e densidade cristalográfica (fase cristalina) de $0,9376 \text{ g/cm}^3$.

Globalmente, a maior parte dos monômeros deriva do craqueamento térmico do petróleo, usando a nafta, uma fração disponível do óleo cru. Usualmente, o produto do craqueamento é o monômero de etileno. A segunda grande produção do PP vem do processo de refinamento da gasolina. Finalmente, e mais recentemente, um novo processo no qual o propano é desidrogenado a monômero de PP tem sido usado para a produção deste polímero. Uma vez produzido, o PP é purificado através da remoção do catalisador residual, tornando-se apto para obter a qualidade desejada da matéria-prima final [58].

4.1.1 RELAÇÃO ENTRE ESTRUTURA, PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DA MATRIZ POLIMÉRICA

O PP possui um excelente balanço de propriedades físicas quando comparado a outros termoplásticos de baixo custo. O módulo do PP semicristalino é dependente principalmente do grau de cristalinidade entre a temperatura de transição vítrea T_g e a temperatura de fusão cristalina (transição de primeira ordem) T_m . Abaixo da T_g , a fase amorfa também se torna rígida e o polímero apresenta um comportamento tipicamente frágil (vítreo). O intervalo de temperatura para seu uso é limitado entre suas temperaturas T_g , que varia entre -10 e $10 \text{ }^\circ\text{C}$, função da influência da taticidade, peso molecular e das técnicas experimentais utilizadas (ex. DMTA, DSC, etc.), uma transição secundária (α'), que geralmente aparece como um “ombro” nas curvas de $\tan \delta$ obtidas por DMTA, sendo relacionada à relaxação das cadeias de longas interligações entre os domínios cristalinos do PP, e a T_m do PP puro isotático e isotermicamente cristalizado é de $\sim 187 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo 23 a $28 \text{ }^\circ\text{C}$ maior que o determinado nos PP's comerciais [59].

O PP possui uma estrutura essencialmente de cadeias lineares, é apolar e semicristalino, com aparência transparente ou translúcida, dependendo da natureza e do grau de cristalinidade. Devido ao seu caráter cristalino, é solúvel apenas em temperaturas elevadas (acima de 80 °C) em solventes aromáticos, como xileno, tolueno e tricloroetileno. Possuem excelente resistência à água e soluções aquosas, solventes orgânicos e álcali.

Este polímero, devido ao seu bom balanço de propriedades, tem encontrado uma utilidade interessante na indústria automotiva. A penetração do PP neste mercado deve-se primeiramente à sua fácil coloração para aplicações no interior de veículos, e é um material de baixo custo. O PP pode também ser modificado com vários aditivos, como as fibras de vidro para melhora na resistência mecânica, negro de fumo e partículas/fibras de aço, para melhora nas propriedades de condução térmica e elétrica e com carbonato de cálcio, talco e mica para melhoras na rigidez e outros aditivos para produção de outros efeitos no composto [30]. O PP tem apresentado um crescimento significativo durante os últimos 45 anos, devido à sua versatilidade, sua habilidade de ser modificado para aplicações específicas, seu balanço entre propriedades físicas, mecânicas, elétricas, químicas e térmicas, e seu preço competitivo [30]. Adicionalmente, materiais com base em PP têm boa estabilidade em uma ampla faixa de temperaturas, além de manter boa parte de suas propriedades mecânicas após reciclagem. Este polímero pode ser processado em uma grande variedade de equipamentos, sendo possível a produção de artigos diversos, além de possuir uma baixa densidade em relação aos outros plásticos de engenharia, sendo este um fator fundamental para a obtenção de alta resistência específica (resistência/densidade) para aplicações estruturais de baixo custo.

O material polimérico que irá ser utilizado nesse trabalho é um polipropileno homopolímero isotático na forma de “pellet”, fabricado pela Polibrasil VM 6100K, indicado pelo fornecedor como um dos PP's mais apropriados para uso em compostagem com FV curtas (ver Apêndice A). Este tipo de resina também foi escolhido em função da sua relação custo/benefício sob condições de

reforçamento com FV. Este polímero está sujeito à degradação oxidativa em temperaturas elevadas de processamento, mas a adição de pequenas quantidades de antioxidante pode estabilizá-lo [56].

4.1.2 FIBRAS DE VIDRO

Apenas muito tempo depois da descoberta do vidro pelos egípcios (3000 anos a.C.), mais precisamente em 1713, o cientista René Antoine de Rèaumur previu que o vidro poderia ser fiado. Já em 1931, a Owens Illinois Company desenvolveu um processo comercialmente viável para esta fiação e em 1938 aperfeiçoou o método para a obtenção de fios contínuos de vidro. Já nesta época ela se uniu à Corning Glass Works para a formação da Owens-Corning Fiberglass Industry [57].

A composição das fibras de vidro varia de acordo com o tipo de vidro a ser obtido, com os tipos de óxidos utilizados na fabricação, com a temperatura e com a taxa de resfriamento, fatores que controlam a qualidade do material formado. As matérias-primas para a fabricação das fibras de vidro podem ser a areia, argila ou vidro recuperado. Na composição, o óxido mais importante e em maior concentração é a sílica (SiO_2). No processo de fabricação, utiliza-se o óxido de sódio (Na_2O) para se conseguir a fusão da sílica a temperaturas mais baixas. Já a adição de óxido de cálcio (CaO) estabiliza a fragilidade do material à corrosão e minimiza a propagação de microtrincas, mas sujeita o vidro à devitrificação. Pequenas quantidades de alumina (Al_2O_3) evitam esta devitrificação, porém causam um aumento na viscosidade de trabalho do material.

Tabela 4. 1 - Composição química aproximada de alguns tipos de FV [60].

Constituintes	Tipo E	Tipo S	Tipo C
SiO₂	55,2	65,0	65,0
Al₂O₃	8,0	25,0	4,0
MgO	4,6	10	3,0
Na₂O	0,3	0,3	8,5
K₂O	0,2	--	--
B₂O₃	7,3	--	5,0

A uma temperatura de 1.260 °C, o vidro fundido e viscoso passa por uma fieira com placa de platina e rádio, com uma quantidade de furos de 400 a 2000, 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. No resfriamento, lança-se um jato de água sobre o feixe de filamentos, fazendo com que o vidro não tenha tempo de cristalizar. Uma camada protetora (*sizing*) é então aplicada a cada filamento individualmente, antes deles serem agrupados em um fio (*strand*) que é enrolado em um carretel. O *sizing*, como é chamada a aplicação desta proteção, tem a função de proteger a fibra da umidade e da abrasão, além de funcionar como um promotor de adesão e proteger os filamentos durante o processamento e permitir uma boa molhabilidade da fibra pela resina.

A 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*". Eventualmente, o "*sizing*" pode conter pequenas porcentagens de um agente de acoplamento, que promova a adesão entre as fibras produzidas e a matriz específica para a qual essas fibras estão sendo fabricadas [13].

Algumas dificuldades do processo produtivo são a falta de homogeneidade na composição, a ocorrência da cristalização do vidro e a utilização de altas temperaturas de fabricação.

4.1.3 CARACTERÍSTICAS DO REFORÇO FIBROSO

A descrição de um compósito como um sistema, além de incluir os materiais constituintes e suas propriedades, necessita das características do reforço, em termos da forma geométrica, tamanho, distribuição de concentração e de orientação.

Em geral, partículas não são tão eficientes quanto as fibras na melhoria de propriedades, pois a maioria dos materiais é mais resistente e mais rígido na forma fibrosa. O uso de fibras em materiais de alto desempenho é baseado em três características:

a) fibras de pequeno diâmetro apresentam menor probabilidade de defeitos e, portanto, maior fração da resistência teórica do material pode ser atingida;

b) alta razão de aspecto (relação comprimento/diâmetro – l_f/d_f) permite que elevada fração de carga aplicada ao compósito seja transferida para o reforço fibroso rígido e de alta resistência;

c) alto grau de flexibilidade das fibras, o que facilita a fabricação dos compósitos, sendo viável o emprego de várias técnicas para tal.

As fibras de vidro apresentam como vantagens baixo custo e alta resistência à tração e rigidez por unidade de massa. Além disso, elas possuem boas propriedades térmicas, boa estabilidade dimensional e baixas constantes dielétricas. Sobre as desvantagens das fibras de vidro pode-se citar baixo módulo em tração, adesão complicada à matriz polimérica, principalmente na presença de umidade, e baixa resistência à abrasão.

As fibras de vidro correspondem a 90% de todos os reforços utilizados com matrizes poliméricas.

O reforçamento nas propriedades mecânicas do polímero pela incorporação da FV depende do efeito combinado da sua fração volumétrica e do seu arranjo (distribuição e orientação) na matriz. As mais altas resistências e rigidez são

obtidas quando as fibras estão paralelas umas às outras, com a carga aplicada nesta direção.

A FV para uso como reforço em termoplásticos é fornecida de duas formas: através de filamentos contínuos, ou seja, fibras longas (“*Continuous Roving*”) ou na forma de filamentos picados, fibras curtas (“*Chopped Strand*”), forma que será utilizada neste trabalho. Geralmente o comprimento das fibras curtas varia de 3 a 12 mm e seu diâmetro está entre 10 e 15 microns, sendo sua densidade (Tipo E) de aproximadamente 2,6 g/cm³.

A fibra de vidro a ser utilizada neste trabalho será a fibra do tipo E, fabricada pela Saint Gobain – Divisão Vetrotex do Brasil (ver Apêndice A). A designação da fibra é EC 13 4,5 P337, 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 P337 é um tipo de *sizing* específico da Vetrotex para tratamento superficial das FV a base de aminopropiltriétoxisilano (APS) – $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, adequado para uso em matrizes de PP.

4.1.4 COMPATIBILIZANTE INTERFACIAL DE POLIPROPILENO ENXERTADO COM ANIDRIDO MALEICO (PP-G-MAH)

Como o PP é um polímero apolar, uma de suas limitações é a falta de sítios reativos para promover a sua compatibilização em compósitos com FV. A modificação química do PP através da funcionalização da molécula é um meio eficiente para que propriedades desejáveis sejam introduzidas ao PP sem afetar a natureza de sua cadeia principal. Esta funcionalização é introduzida, mais comumente, através do processo de extrusão reativa, como citado anteriormente.

Existem algumas controvérsias sobre a posição exata da ligação do anidrido maleico à cadeia polimérica (ligação no final da cadeia ou pendente ao

longo desta), sendo que várias teorias têm surgido para explicar o mecanismo de enxertia, sendo que a maioria indica que o MAH enxertado na cadeia do polímero após a cisão β (Figura 2.13) [30]. A Figura 4.1 mostra a estrutura química final mais provável (geralmente sugerida pela maioria dos pesquisadores) e representativa da enxertia de MAH na cadeia polimérica, sendo esta assumida nos estudos junto à interface fibra-matriz, porém, na realidade, este grupo pode estar presente em outros lugares na cadeia polimérica do PP.

O anidrido maleico altera as propriedades físicas e reológicas da matriz, contribuindo para a melhor dispersão e adesão das fibras de vidro junto à matriz [30]. Este grupo reage com os grupos funcionais presentes na superfície das partículas para formar ligações químicas como um mecanismo de interação primário, esquema ilustrado nas Figuras 4.2 e 4.3. Dependendo do tipo de partícula de reforço, vários tipos de funcionalidade superficiais são disponíveis para a reação com o anidrido. O outro tipo de interação seria entre os finais livres das cadeias do compatibilizante e as cadeias da matriz polimérica.

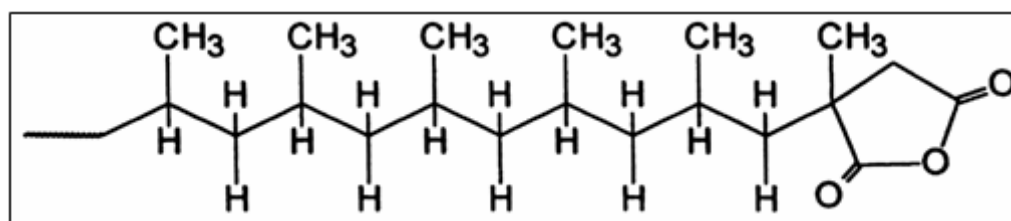
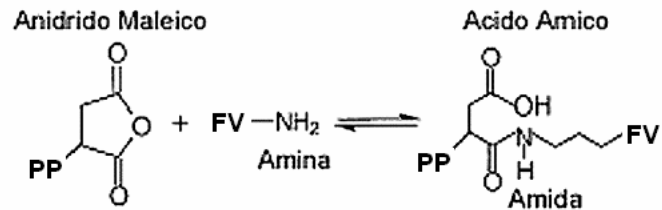


Figura 4. 1 - Estrutura química ilustrativa do PP enxertado com anidrido maleico [30].

Conforme literatura [61] existe duas etapas de reações químicas mais prováveis que podem ocorrer na superfície da FV entre os grupos funcionais MAH e NH_2 nos compósitos PP/PP-g-MAH/FV, que estão apresentadas na Figura 4.2 e resumidas na Figura 4.3. A Figura 4.2 mostra a formação dos grupos amida e posteriormente dos grupos imida, que estão ampliados resumidamente na Figura 4.3, sendo que no final tem-se a reação entre os grupos MAH e os grupos amino-

funcionais do siloxano na superfície da FV, gerando um copolímero de PP-co-siloxano na interface fibra-polímero.

Primeira Etapa:



Segunda Etapa:

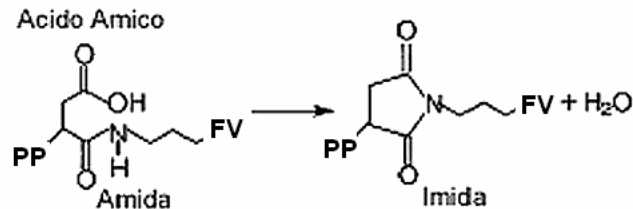


Figura 4. 2 - Modelo Cinético mais completo para Formação da Ligação Imida [61].

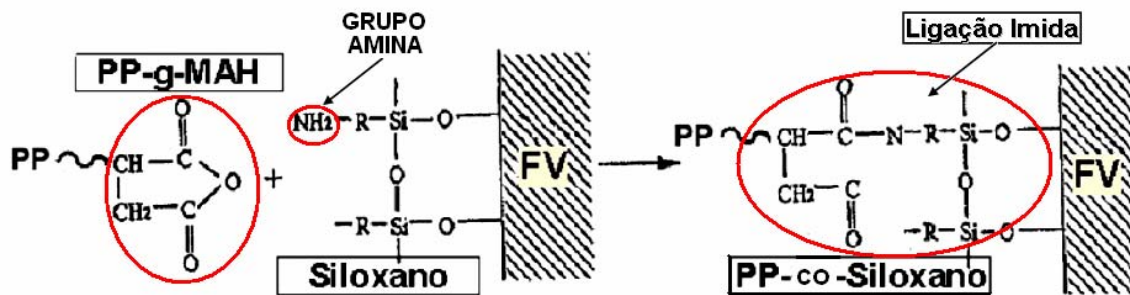


Figura 4. 3 - Esquema ilustrativo da acoplagem reativa entre os grupos de MAH e os grupos amino-funcionais do siloxano na superfície da FV.

O comportamento da interfase tem uma função preeminente na sua habilidade de transferir tensões da matriz aos reforços, na estabilidade hidrolítica e no comportamento à fratura do compósito. A transferência de tensão eficiente da

matriz polimérica para a fibra de vidro implica num envolvimento maior da matriz polimérica e não apenas uma adesão no contorno da interface fibra/matriz.

Neste trabalho o agente compatibilizante que será utilizado é o Polybond PB 3200 ($M_n = 51,5 \cdot 10^3$ g/mol, $M_w = 124 \cdot 10^3$ g/mol e % MAH_{nominal} = 1,0), fornecido pela Uniroyal Química (Crompton) com denominação de “Polybond Modified Polyolefin”, indicado para aplicações de PP reforçado e em blendas poliméricas. A escolha deste compatibilizante foi baseada na análise de resultados apresentados em vários trabalhos [33, 4, 5, 7] citados no Capítulo 3, sendo que nestes pode ser observado sua eficiência em relação aos outros tipos disponíveis no mercado.

4.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.2.1 PLANO DE TRABALHO

O desenvolvimento experimental deste trabalho foi dividido em:

- 1) Caracterização das matérias-primas;
- 2) Preparação das composições;
- 3) Preparação dos corpos de prova;
- 4) Avaliação das propriedades mecânicas de curta duração (ensaios estáticos de flexão em quatro pontos);
- 5) Avaliação das propriedades mecânicas de longa duração (ensaios de fadiga por flexão em quatro pontos sob deformação controlada)
- 6) Análise dinâmico-mecânica (DMTA) e análise microestrutural (MEV) dos materiais.

4.2.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

4.2.2.1 TITULOMETRIA ÁCIDO-BASE

A determinação da quantidade de anidrido maleico reagido na cadeia do PP do PP-g-MAH por titulometria foi realizada baseando-se na técnica desenvolvida por X. Zhou et al (indicador de fenolftaleína) [62], também utilizada nos trabalhos de S. H. P. Bettini [32] e P. E. Lopes [33].

Na titulometria determina-se a concentração (normalidade) através da mistura de uma solução de concentração conhecida (B) básica (N_B) que reage quimicamente com outra solução de concentração desconhecida (A) ácida (N_A), onde as concentrações são inversamente proporcionais aos volumes (V) das soluções, ou seja, $N_A \cdot V_A$ (líq.) = $N_B \cdot V_B$ (líq.). O volume exato da solução de concentração básica conhecida (V_B) que foi adicionado ao volume da solução ácida (V_A) suficiente para completar a reação ácido-base é determinado, por exemplo, através de mudança de cor, através da introdução de um indicador ácido-base.

Como no compatibilizante interfacial fornecido existe a presença de grupos anidrido exortados ou não na cadeia do PP, antes da titulação foi realizada uma extração dos grupos não incorporados ao polímero, presentes no PP-g-MAH, em um "Soxhlet" com acetona (solvente do anidrido maleico). Para tal, colocou-se 20g de PP-g-MAH em um "saquinho" feito de papel de filtro, e este foi então colocado em um extrator Soxhlet com acetona para extração do anidrido maleico por 12 horas. Esta amostra foi posteriormente colocada em estufa à vácuo a 130 °C por 100 horas para a remoção da acetona, e para se garantir a conversão completa dos grupos carboxílicos à anidridos maleicos, para a realização da titulação. Este procedimento é necessário visto que nas amostras de PP-g-MAH existem moléculas na forma de grupos ácidos e anidridos, necessitando convertê-los a um único grupo para assegurar apenas uma única estequiometria de reação.

Antes da titulação propriamente dita, foi realizada a padronização da base, utilizando-se para tal uma solução 0,005N de biftalato de potássio (que possui um elevado equivalente em grama (E_1), o que possibilita minimizar o erro decorrente da pesagem do KOH). Para a preparação da solução de biftalato de potássio em água destilada utilizaram-se as seguintes equações:

$$m = E_1 \cdot N \cdot V \quad (4.1)$$

$$E_1 = \frac{M}{n} \quad (4.2)$$

Sendo m a massa em gramas, E_1 o equivalente em gramas (g/mol), N a normalidade, V o volume em litros, M a massa molar do material e n o número de hidroxilas ou hidrogênios ionizáveis. No caso do biftalato, $N = 0,005N$, $E_1 = 204,22$, $V = 5\text{mL}$, $M = 204,22$ g/mol e $n = 1$. Assim, da equação 4.1, encontra-se que a massa necessária para a preparação desta solução seria de 0,00510g.

Assim, foram preparados três soluções com mesmos volumes (5,0 mL) de mesma concentração (0,005N) de biftalato de potássio em água destilada. A estas soluções foram adicionadas 5 gotas de uma solução com 1% em volume de fenolftaleína em metanol, para a indicação do ponto de viragem (mudança da coloração da solução de biftalato de incolor para rósea).

Já a solução básica de KOH em metanol foi preparada utilizando-se também as equações. Neste caso, para o KOH, $N = 0,005N$, $E_1 = 56,0982$, $V = 0,5L$, $M = 56,0982$ g/mol e $n = 1$. Portanto, a massa necessária para a preparação desta solução foi de 0,14024g.

Realizou-se, então a padronização da solução básica de KOH a 0,005N em metanol. Para a realização da padronização, a solução de KOH foi colocada em uma microbureta com capacidade para 5mL e precisão de 0,01mL. Esta solução foi gotejada nos erlenmeyers contendo a as soluções de biftalato de potássio com o indicador. Este gotejamento ocorreu até que a solução de biftalato de potássio apresentasse uma coloração rósea após agitação. Esta padronização foi realizada

três vezes para que se fosse obtida uma média da normalidade da solução de KOH.

Com a padronização, calculou-se o N_B real da solução de KOH através da equação $N_A V_A = N_B V_B$, onde N_A é a normalidade da solução de biftalato de potássio (estipulada em 0,005N, já que a estequiometria desta padronização seria de 1:1) e V_A o volume das soluções (5,0 mL). Já V_B é o volume gasto da base durante a padronização.

Após a padronização (realizada 1h antes da titulação para se minimizar possíveis erros), foi realizada a titulação à quente em meio não-aquoso dos grupos ácidos derivados dos anidridos presentes na amostra de PP-g-MAH para a quantificação do anidrido maleico reagido na cadeia do PP:

- Pesaram-se 1,85g de PP-g-MAH (com precisão de $1 \cdot 10^{-4}$ g) para um balão de 500mL (balão de 3 bocas, com especificação de 24/40 para cada boca);
- Adicionaram-se 150 mL de xileno por pelo menos 1 hora sob refluxo (em 130 °C), até a completa solubilização do PP-g-MAH.;
- Interrompeu-se o aquecimento e, após um rápido resfriamento (até 90 °C), adicionou-se pelo topo do condensador 1mL de água destilada para se hidrolisar as funções anidrido (realizando a abertura do anel deste grupo) presentes na solução, transformando-os em ácidos carboxílicos (COOH);
- Retornou-se o aquecimento por no mínimo 1 hora (ou em um tempo necessário para completa solubilização da amostra);
- Titularam-se imediatamente os grupos ácidos, antes de esfriar, com solução básica conhecida de 0,005 N de hidróxido de potássio (KOH) em metanol em um dosímetro Metrohm, modelo 665 Dosimat, após a adição de 5 gotas de solução indicadora a 1% de fenolftaleína em metanol. Quando toda a solução ácida (COOH) reagir com toda a solução básica (KOH) haverá a neutralização, sendo que uma gota a mais da solução básica adicionada à solução ácida tornará o meio básico, ocorrendo mudança de cor (a fenolftaleína é vermelha em meio básico). O ponto de viragem ocorre quando a coloração rósea permanece por

mais de 1 minuto. Deve-se lembrar que o PP-g-MAH deve estar solúvel à temperatura de refluxo e não deve precipitar durante a titulação.

O resultado da titulação é o volume da solução básica de KOH gasto até o ponto de viragem. Com este valor calcula-se a concentração de COOH obtido por esta análise, respeitando-se a estequiometria da reação.

4.2.2.2 MEDIDAS DE ÍNDICE DE FLUIDEZ (MFI)

As medidas de índice de fluidez (MFI) foram realizadas em um plastômetro manual no qual se mede o deslocamento do pistão em um dado tempo. Este ensaio é padronizado pela norma ASTM D1238. As amostras de PP e PP-g-MAH foram testadas na temperatura de 230 °C e submetidas a um peso de 2,16 kg. Considerando-se a densidade do fundido (0,74 g/cm³ para o PP) calculou-se a taxa de fluidez em gramas a cada 10 minutos para as amostras. Para o PP obteve-se um MFI de aproximadamente 20 g/10 min e para o PP-g-MAH, apesar da dificuldade no procedimento deste teste para este material, já que este é um material de alta fluidez, encontrou-se um valor maior que 170 g/10 min.

4.2.3 PREPARAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES

A preparação das composições foi realizada em uma extrusora dupla-rosca corrotacional, interpenetrante, modelo ZSK-30, da Werner-Pfleiderer ($D_{rosca} = 30$ mm e $L_{rosca}/D_{rosca} = 35$), com um perfil de rosca de alto cisalhamento para mistura, utilizado por P. E. Lopes [33] e mostrado no Apêndice B, transformando o material em forma de grânulos (“pellets”).

O barril desta extrusora possui treze segmentos, sendo que no último acopla-se o cabeçote, e neste encaixa-se a matriz. No barril existem seis zonas de aquecimento por resistência elétrica. Nesta extrusora existem dois alimentadores gravimétricos automáticos da K-Tron. O primeiro utilizado para controle da taxa de entrada e transporte dos grânulos (*pellets*) de PP misturados ao PP-g-MAH no primeiro barril, e o outro um alimentador lateral (*side feeder*) localizado no oitavo barril (início da zona de mistura/malaxagem) para a incorporação forçada da FV curta. Esta região é onde ocorre a molhabilidade, a dispersão e a quebra das FV, parâmetros que refletem diretamente nas propriedades do compósito.

A rosca dupla da extrusora possui vários elementos que são empregados em diversas funções (como a fusão, mistura e a condução do fundido polimérico), sendo que as dimensões destes podem ser variadas, ou eles podem ser posicionados de acordo com as características finais de mistura desejadas do extrudado.

Antes da extrusão, os materiais PP e FV foram secos a 90 °C durante 2 horas e o PP-g-MAH foi submetido a uma temperatura de 120 °C por 3 horas [33].

Houve uma mistura prévia do PP com estabilizantes térmicos e antioxidantes (produtos que previnem a cisão de cadeias do PP, e, também, devido à 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 PP durante o processamento), gerando um concentrado na proporção PP/estabilizantes de 3:1. 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 estabilizante secundários, reagindo com hidroperóxidos por mecanismo iônico, formando produtos não-radicaís) foi de 1:2, respectivamente (relação especificada por fornecedor).

Este concentrado foi posteriormente utilizado na estabilização de todas as composições, sendo utilizado 0,5% de estabilizantes em peso sobre o PP + PP-g-MAH (ou 2% em peso de concentrado), misturado manualmente com estes

materiais, antes de colocados no sistema de alimentação da extrusora. Para todas as extrusões houve um controle rigoroso das concentrações em peso dos componentes das misturas.

A taxa de produção (vazão total) e a rotação da extrusora utilizadas foram as mesmas otimizadas em um trabalho anterior [33] (15 kg/h e 200 rpm, respectivamente), parâmetros que foram determinados para que fosse alcançado um tempo de residência mínimo necessário para uma boa mistura/malaxagem das fibras com o polímero fundido, garantindo que o extrudado estivesse uniforme, sem degradação da matriz de PP e para que o polímero interagisse com as fibras sem que houvesse uma quebra excessiva destas, proporcionando uma maior molhabilidade (bom encapsulamento das fibras pela matriz) e melhor dispersão e promovendo as reações de compatibilização interfacial polímero-reforço.

A porcentagem de fibra (30% em peso no compósito) não foi alterada durante a preparação das composições, e o grau de adesão alcançado foi variado em função do teor de anidrido maleico em peso no compósito adicionado. A escolha dos teores de PP-g-MAH que seriam adicionados aos compósitos foi realizada de acordo com os resultados obtidos anteriormente por P. E. Lopes [7]. Neste trabalho [7], para as análises de propriedades de curta duração, foram utilizados os teores de 0; 0,25; 0,5; 1; 2; 5 e 10% de PP-g-MAH em peso no compósito, misturados manualmente com o PP, para alimentação gravimétrica. Estes resultados indicaram que o aumento na concentração relativa de MAH/FV contribuiu para o aumento das propriedades de RT e RI até alcançar uma concentração mínima crítica de MAH, acima da qual estas nivelariam. Para a propriedade de RT, o teor de PP-g-MAH ótimo seria de 2% e para a propriedade de RI seria de 5% em peso. Esta concentração ótima corresponderia ao ponto de saturação da superfície da FV, com a formação do copolímero de PP-co-siloxano na interfase. Com base nestes resultados foram escolhidos os teores de 0; 0,5; 1; 2 e 5% em peso no compósito para serem aqui analisados. Assim seriam observados três pontos com teores inferiores, o ponto de concentração mínima crítica (2% e 5%) para RI e RT, respectivamente, e um ponto acima para a

propriedade de RT, abrangendo-se assim todos os pontos da curva de resistência à tração versus teor de PP-g-MAH. Outros pontos poderiam ser analisados, mas infelizmente havia uma quantidade limitada de material para a compostagem dos materiais compósitos.

Corpos de prova para ensaios de fadiga de todas as composições foram moldados por injeção para a realização dos ensaios de resistência à fadiga por flexão em quatro pontos.

4.2.4 PREPARAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA

Após serem extrudados e picotados, os compósitos foram previamente secos em uma estufa (90 °C durante 2 ou 3 horas) antes de serem alimentados na injetora [33]. A máquina utilizada na preparação dos corpos-de-prova para os ensaios de flexão, na forma de barras retangulares segundo a norma ASTM D 6272, foi a injetora automática Arburg Allrounder, modelo 270 V/300-120, do tipo rosca recíproca, com diâmetro de rosca de 25 mm.

Tabela 4. 2 - Condições do processamento para injeção dos corpos-de-prova de flexão

Temperatura do Barril (°C)					Temp. do molde (°C)	Pressão de Injeção (bar)*	Dosagem (cm ³)	Pressão de Recalque (bar)*	Veloc. de Injeção (cm ³ /s)
Zonas									
1	2	3	4	5	70	1.300	24	500	10
190	210	230	240	240					

* Valor Nominal

4.2.5 TEOR DE FIBRA APÓS EXTRUSÃO E INJEÇÃO

Uma análise do teor de cinzas de diversas formulações foi realizada, após a extrusão para se verificar e confirmar as porcentagens de cada componente nas formulações, sendo que esta análise foi realizada em um forno microondas de marca CEM, modelo AW7000 a uma temperatura de 620 °C por 30 minutos, para que toda a matéria orgânica (composta pela matriz e pelo tratamento da fibra) fosse decomposta, restando apenas a parte inorgânica, referente às fibras de vidro.

O procedimento utilizado para a obtenção real de fibra de vidro presente no compósito esta detalhado abaixo.

- Pesagem dos cadinhos e das amostras antes da queima (cadinho e cadinho + amostra);
- Queima por 30 minutos a 620 °C;
- Descanso no dessecador por 20 minutos;
- Pesagem do cadinho mais a amostra após a queima (cadinho + amostra após queima)

OBS: A análise para determinação da concentração em peso do tratamento superficial da fibra de vidro foi realizada seguindo-se os mesmos procedimentos, porém queimando-se apenas fibras não processadas.

Assim, foi possível se calcular a porcentagem de reforço presente no compósito, através da equação 4.4. As pesagens foram realizadas em uma balança de precisão de 10⁻³ gramas. O mesmo procedimento foi adotado para os corpos-de-prova injetados.

$$\%umidade = 100 - \left(\frac{Peso_{cadinho+fibra} - Peso_{cadinho}}{Peso_{cadinho+fibra} \text{ após queima} - Peso_{cadinho}} * 100 \right). \quad (4.3)$$

$$\% fibra_{corrigida} = \frac{\left((Peso_{cadinho+compósito} - Peso_{cadinho}) * \left(1 + \frac{\%umidade}{100} \right) \right)}{Peso_{cadinho+compósito} \text{ após queima} - Peso_{cadinho}} \quad (4.4)$$

Esta temperatura de 620 °C foi escolhida pois acima de 650 °C as fibras de vidro sofrem um processo de devitrificação, tornando-se frágeis, o que poderia afetar posteriormente o manuseio das fibras (aumentando a quebra durante a preparação das lâminas para caracterização dos comprimentos de fibra presentes nos compósitos) [63].

4.2.6 CARACTERIZAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE COMPRIMENTOS DE FIBRA EM COMPÓSITOS

4.2.6.1 PROCEDIMENTO DE PREPARAÇÃO DA LÂMINA

Previamente as lâminas de vidro a serem utilizadas foram lavadas com água e limpas com álcool. Preparou-se, então, em um becker uma solução de água destilada + álcool na proporção de 1:1. Nesta solução dispersaram-se as fibras de vidro (FV) contidas no cadinho, extraídas do compósito por queima (ver item 4.4.5) com agitação vigorosa, não utilizando para tal nenhum utensílio (para evitar a quebra excessiva das fibras durante esta preparação). Durante a agitação algumas gotas desta suspensão foram retiradas e pipetadas na lâmina já limpa. Após o espalhamento das gotas com uma espátula de metal, colocou-se a lâmina com as fibras espalhadas para secar numa placa quente, até a total evaporação do álcool e da água. A amostra foi então identificada.

4.2.6.2 PROCEDIMENTO DE MEDIÇÃO DE COMPRIMENTOS DA FIBRA

Para a medição de comprimentos das fibras foi utilizado um microscópio ótico LEICA acoplado a um analisador de imagens (software ImageProPlus). Este analisador de imagens foi calibrado com escala graduada para dimensões (em décimos e centésimos de milímetro) na faixa de comprimentos de fibras esperada na amostra (foi realizada uma calibração para cada aumento utilizado no microscópio). Colocou-se a lâmina no microscópio e ajustou-se o foco e o aumento da lente com o objetivo de captar tanto fibras curtas e longas. Capturou-se a imagem da amostra de fibras no analisador de imagens e mediram-se os comprimentos de todas as fibras com uma razão de aspecto (relação entre comprimento e diâmetro da fibra) a partir de 2:1*¹ para cima, com ajuda do cursor do analisador de imagens. Estabeleceu-se o critério de medir um número mínimo 1.200 fibras (*¹ - para análise quantitativa empregada na determinação de resistência ao cisalhamento interfacial fibra-polímero ou comprimento mínimo crítico da FV);

Durante este procedimento evitou-se medir fibras que estavam sobrepostas uma ao lado da outra na mesma direção ou de fibras cujo comprimento estivesse interrompido na borda da imagem da amostra.

As medidas dos comprimentos das FV foram salvos e os dados foram transferidos para um programa de PC (Excel) para se calcular os valores de comprimento médio numérico (L_n) e ponderal (ou volumétrico - L_w) e a dispersão de comprimentos ($\frac{L_w - L_n}{L_n}$) e também para que fossem plotados os histogramas de distribuição de comprimentos da FV.

O cálculo dos comprimentos médios L_n e L_w e sua dispersão são dados por:

$$L_n = \frac{\sum l_i \cdot n_i}{\sum n_i}; \quad L_w = \frac{\sum l_i^2 \cdot n_i}{\sum l_i \cdot n_i} \quad \text{e} \quad \text{Dispersão} = \frac{L_w - L_n}{L_n} \quad (4.5)$$

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). O comprimento médio das fibras baseado no valor de L_w é de maior relevância, visto que o mesmo reflete a proporção do teor total de fibras de um dado comprimento.

4.2.7 PROPRIEDADES MECÂNICAS DE CURTA DURAÇÃO – ENSAIOS DE FLEXÃO EM QUATRO-PONTOS

A escolha dos ensaios de flexão em quatro pontos em detrimento dos ensaios em três pontos ocorreu com base nos objetivos centrais do trabalho. Como se pretendia envelhecer alguns corpos-de-prova em fadiga para posterior análise em DMTA, o dispositivo utilizado durante os ensaios de flexão estáticos e principalmente o ensaio de fadiga mecânica deveria possibilitar que uma porção significativa do CP (de pelos menos 50 mm de comprimento) não fosse danificada pelo atrito com o contato dos apoios. Assim, os ensaios de flexão em três pontos foram imediatamente descartados, já que o ponto de aplicação da carga, localizado no centro do CP, geraria defeitos superficiais que impossibilitariam a utilização desta região dos corpos-de-prova nas análises posteriores. Por outro lado, os ensaios de flexão em quatro-pontos submeteriam a região central dos CP a uma tensão constante e sem defeitos introduzidos em sua superfície, aumentando a confiabilidade e a reprodutibilidade dos ensaios.

O ensaio de flexão em quatro pontos consiste basicamente na aplicação de uma carga (P), em dois pontos, com uma velocidade constante sobre um corpo de prova na forma de uma barra retangular (largura “ b ” e espessura “ d ”) apoiado a uma distância de apoio (L), resultando numa deflexão ou flexão (D) (Figura 4.4). O

ensaio produz uma curva de carga (P) x deflexão (D), sendo que a inclinação da tangente (m) na porção inicial linear da curva carga-deflexão pode ser calculada para obtenção do módulo em flexão em quatro pontos.

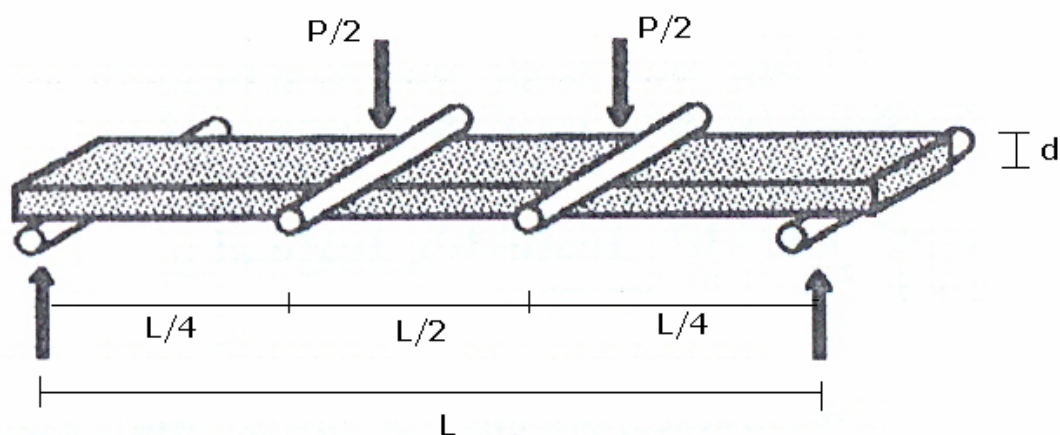


Figura 4. 4 - Esquema do ensaio de flexão em quatro pontos de barras retangulares. Os cilindros representam os apoios para os corpos-de-prova.

No caso deste trabalho, esta configuração de ensaio teve que ser adaptada, pois o mesmo tipo de configuração deveria ser utilizado nos ensaios dinâmicos de fadiga em flexão em quatro-pontos, no qual se buscava uma tensão média zero, ou seja, $R = -1$ (isto é, ensaio com tensões máximas positivas e negativas [42]). Deste modo, os ensaios de fadiga deveriam ser realizados de modo que o material fosse conduzido até os extremos de deformação máxima (positiva) e mínima (negativa), passando por um zero, mesmo que devido à viscoelasticidade dos materiais poliméricos ou devido ao amolecimento resultante de um possível aquecimento por histerese após um dado número de ciclos, ele não respondesse mais de forma elástica. O efeito da viscoelasticidade inerente dos materiais poliméricos resultaria, após uma solicitação em tensão ou em deformação, em uma resposta defasada em relação à solicitação imposta, como já apresentado na Figura 2.14. Isto provavelmente aumentaria a quantidade de ruídos registrados pelo equipamento durante os ensaios dinâmicos.

Assim, foi desenvolvido um dispositivo para substituir as garras tradicionalmente usadas para os ensaios de flexão em quatro pontos. Os apoios originais foram substituídos por um conjunto de roletes móveis (mantendo-se o diâmetro determinado pela norma ASTM D 6272), para evitar a geração de outros tipos de tensões na direção paralela à direção longitudinal do CP. Portanto, foram introduzidos outros quatro roletes (dois superiores e dois inferiores) para que fosse garantido que os corpos-de-prova realmente fossem conduzidos por estes roletes até os valores de deformação limite (Figura 4.5), já que os ensaios de fadiga seriam controlados por deslocamento do atuador da máquina do ensaio de fadiga (ensaios em modo de controle de deformação).

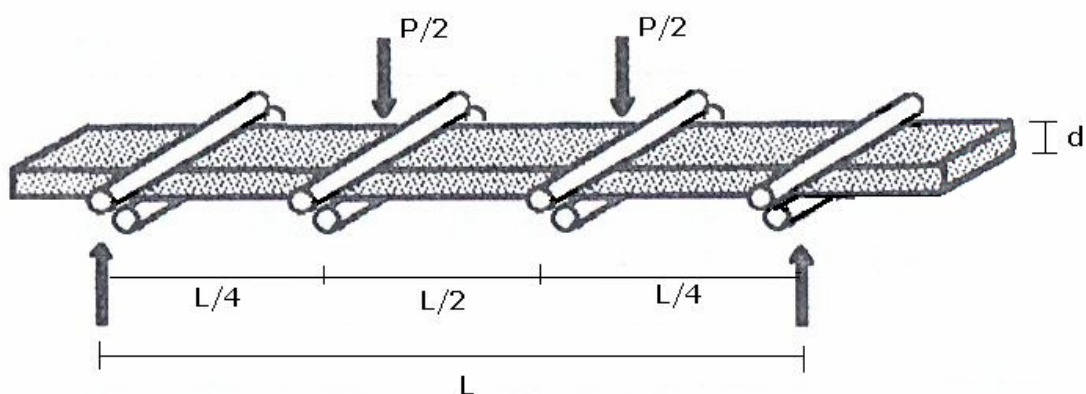


Figura 4. 5 - Esquema do ensaio de flexão em quatro pontos com a configuração adaptada. Os cilindros representam os roletes que, movimentando-se em torno de seu eixo, minimizam a introdução de tensões de tração no corpo-de-prova durante o ensaio.

O dispositivo desenvolvido para a realização dos ensaios estáticos e dinâmicos está apresentado na Figura 4.6.

Os ensaios de flexão estáticos em quatro pontos foram realizados na Máquina Universal Instrumentada de Ensaio Instron modelo 8802 (acoplada ao *software* Merlin e mostrada na Figura 4.7), segundo a Norma ASTM D 6272, de acordo com as seguintes condições: dimensões do corpo de prova na forma de

uma barra retangular de 127 x 12,7 x 3,2 mm e, L/d de 32/1 (distância entre os suportes de 102,4 mm, distância entre os pontos de aplicação da carga de 51,2 mm) e célula de carga de 5 kN.

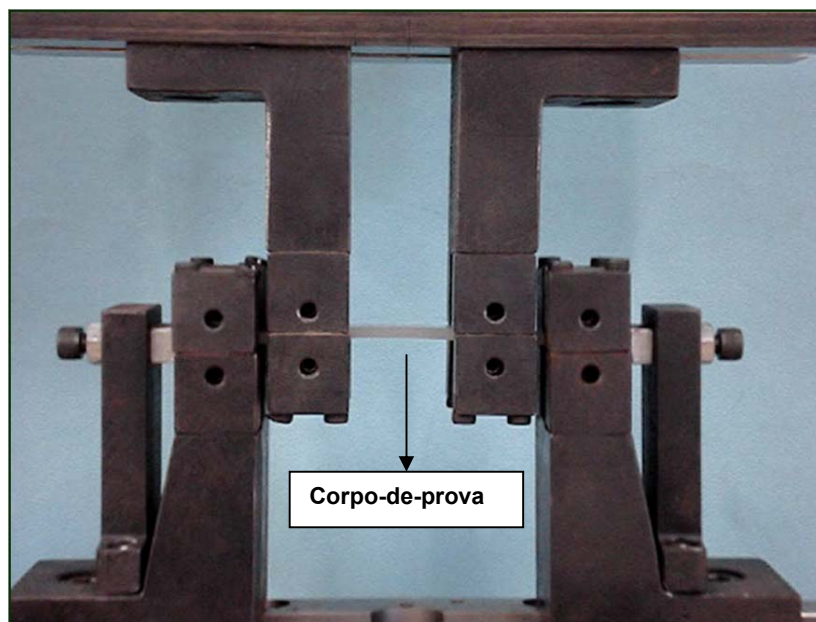


Figura 4. 6 - Foto do dispositivo desenvolvido para a realização dos ensaios estáticos e dinâmicos em flexão quatro pontos.

O L/d de 32/1 e a distância de aplicação da carga igual à metade da distância de apoio foram escolhidos para que a configuração das garras fosse facilmente confeccionada, e também porque esta configuração deveria ser mantida nos ensaios de fadiga em flexão em quatro pontos, sendo que destes últimos seriam retirados amostras dos os corpos-de-prova que seriam pré-envelhecidos em um dado número de ciclos para a realização de ensaios de DMTA na região de tensão constante, ou seja, entre os pontos de aplicação de carga, como mostra a Figura 4.8.



Figura 4. 7 - Foto da Máquina Universal Instrumentada de Ensaio Instron modelo 8802.

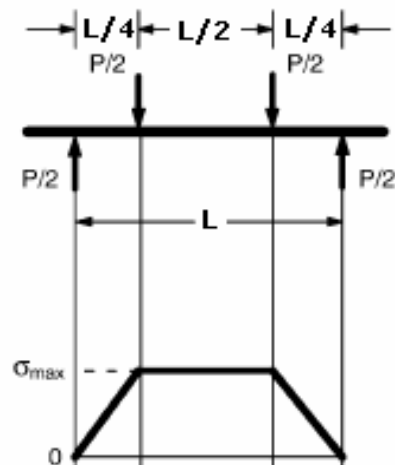


Figura 4. 8 - Esquema demonstrativo da distribuição de tensão ao longo da barra retangular durante um ensaio de flexão em quatro pontos [64].

A velocidade da travessa (V_T) para os ensaios estáticos foi num primeiro momento calculada de acordo com a norma ASTM D6272 de flexão em quatro pontos, sendo igual a 6,06 mm/min (para a distância de aplicação da carga igual à metade da distância de apoio). Partindo-se desta velocidade, encontrou-se, para cada material, a deflexão resultante na resistência à flexão dos CPs. Porém, considerando que em polímeros viscoelásticos, a velocidade de carregamento, a duração de carregamento e não-carregamento e a extensão da carga são todos fatores que determinarão como o polímero irá responder à carga aplicada [36], esta velocidade deveria ser corrigida, já que os ensaios estáticos e dinâmicos deveriam ser realizados na mesma ordem de grandeza de velocidade. Assim, foram realizados alguns ensaios preliminares de fadiga por controle de deformação a 1 Hz em 90% do valor máximo de deflexão atingido no ensaio estático. Calculou-se então a velocidade da travessa nestes ensaios dinâmicos

dada pela relação
$$V_T = \frac{\text{deslocamento da travessa (mm)}}{\text{tempo gasto no deslocamento (min)}}$$
.

Esta velocidade de travessa (1.636 mm/min) foi então efetivamente utilizada nos ensaios de flexão estáticos, garantindo-se a mesma velocidade nos dois ensaios (dinâmico e estático).

Nos ensaios de flexão estáticos e dinâmicos o alinhamento dos roletes foi conseguido observando-se o deslocamento do atuador. Este alinhamento foi determinado movimentando-se o atuador, já com o CP apoiado nos roletes, até que se fosse registrada uma carga padronizada de 0,01 kN pela célula de carga de 5 kN. Além disso, vários outros cuidados foram tomados nestes ensaios e também nos ensaios dinâmicos para que fosse conseguida uma boa reprodutibilidade de resultados. Deste modo, em todos os ensaios verificou-se a posição em que se colocava o CP, seu alinhamento, as condições aparentes dos CPs e o aperto dos roletes inferiores e superiores. Os roletes deveriam ser apenas encostados nos CPs, e não fortemente apertados, para que fosse permitido o movimento horizontal de deslocamento dos CPs durante a sua flexão no ensaio, evitando a geração de tensões de tração durante os ensaios de flexão. Também

foram observados os efeitos das marcas salientes dos pinos extratores nas barras retangulares moldadas quanto ao possível emperramento dos CPs nos apoios durante o ensaio de fadiga por flexão, já que os CPs eram apoiados nos roletes justamente nestas marcas. Felizmente não foi observado nenhuma variação significativa em CPs lixados para a remoção destas marcas dos pinos extratores e não lixados durante os ensaios estáticos e dinâmicos.

Como resultado da flexão da barra retangular no ensaio estático, sua superfície superior sofre compressão e a superfície inferior sofre tração, sendo que para ensaios de flexão em polímeros a deformação máxima permitida é 5% ou 5 mm/mm [65]. Desse ensaio estático podem ser determinadas informações importantes, como o módulo de elasticidade em flexão, a resistência à flexão, a deformação, a deflexão em flexão e a tensão máxima entre os apoios. O módulo de elasticidade tangente em flexão (E_{FL}), cujo valor é empregado como critério mais importante para a avaliação da rigidez dos materiais poliméricos é calculado através da equação [65]:

$$E_{FL} = \frac{0,17L^3 m'}{bd^3} \quad (4.6)$$

Sendo L a distância de apoio (102,4 mm, neste caso), b a largura do CP em mm, d a espessura do CP em mm e m' a inclinação da tangente da porção inicial linear da curva força versus deflexão. O módulo de elasticidade secante seria a razão entre a tensão e a correspondente deformação em um dado ponto na curva tensão - deformação ou a inclinação da linha reta que une a origem do gráfico e um ponto selecionado na curva tensão-deformação. Ele é calculado também pela equação 4.6, substituindo-se o m' pela inclinação da secante.

Já a tensão máxima entre os apoios para os ensaios de flexão em quatro-pontos (com uma distância de aplicação de carga igual à metade da distância de apoio), ou a tensão máxima na fibra externa pode ser calculada pela equação 4.7, também de acordo com a norma ASTM D 6272 [65].

$$\sigma = \frac{3PL}{4bd^2} \quad (4.7)$$

Onde L , b e d são os mesmos parâmetros usados na equação 4.6 e σ (em MPa) é a tensão na fibra externa entre os pontos de aplicação de carga e P (em N) é a força na curva força versus deflexão.

Foi observado em ensaios preliminares que o deslocamento no centro do CP era diferente do deslocamento dos pontos de aplicação de carga, já que nos ensaios de flexão em quatro pontos a deformação registrada pela máquina está relacionada ao deslocamento do atuador (D_1), tratando-se, portanto de uma deformação aparente, já que não corresponderia verdadeiramente à deformação da região central do corpo-de-prova, deflexão D_2 , como pode ser observado na ilustração da Figura 4.9.

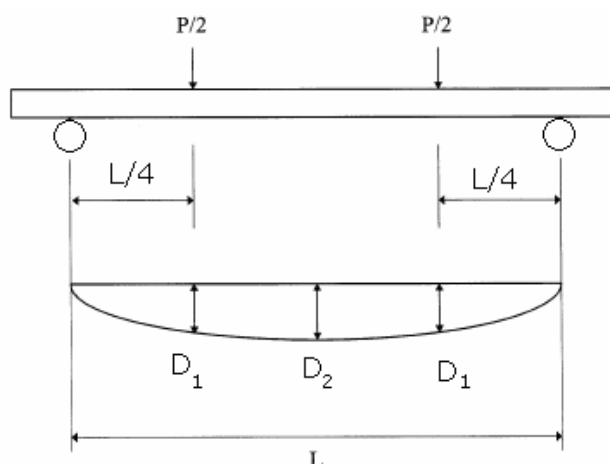


Figura 4. 9 - Diferença entre o deslocamento do pistão e o deslocamento real no centro do corpo-de-prova durante o ensaio de flexão em quatro pontos.

A norma ASTM D 6272 informa que a deformação máxima na fibra externa que ocorre no ponto médio entre os apoios em ensaios de flexão em quatro pontos pode ser expressa pela equação 4.8 [65].

$$r = \frac{4,36.D_2.d}{L^2} \quad (4.8)$$

Onde D_2 é a deflexão máxima no centro da barra em mm, r é a deformação máxima na fibra externa em mm/mm, L é a distância de apoio e d a espessura em mm.

Portanto, para que fosse estimada a deformação real no centro dos CPs (D_2), alguns ensaios de flexão em quatro pontos foram realizados nos compósitos e no PP controle no Laboratório de Geossintéticos da EESC (USP - São Carlos) em uma máquina universal de ensaios mecânicos, uma máquina de capacidade máxima de 100 kN, DL 10000 da marca Emic. Neste laboratório foi desenvolvido um dispositivo que funciona como um extensômetro à laser que registra o deslocamento de um ponto em uma superfície qualquer onde haja a mudança brusca de reflexão/não-reflexão do raio laser, registrada pelo equipamento.

O sensor a laser funciona em linhas gerais da seguinte forma: o dispositivo a laser, é composto de um emissor de luz e de um sensor. O emissor emite o fecho de laser continuamente. O sensor, por sua vez registra o recebimento da luz refletida a partir de um alvo. Enquanto o sensor está recebendo a luz refletida, o sistema permanece parado. Quando deixa de receber, significa que o alvo subiu. Neste caso, o motor é acionado, elevando o sistema até que o sensor receba novamente a luz refletida. Além disso, registram-se no equipamento a distância percorrida até se reencontrar a reflexão da luz. A deformação é calculada a partir da diferença entre os valores de distância, registrados em cada tempo, dividida pela distância inicial entre miras, que o aparelho automaticamente calcula.

Para se conseguir esta mudança de reflexão na superfície do corpo-de-prova, estes foram preparados para o ensaio colando-se em sua lateral uma fita isolante em sua meia espessura inferior e um pedaço de papel alumínio com fita adesiva na meia espessura superior, gerando uma diferença brusca de reflexão entre as duas superfícies, fazendo com que fosse fácil o registro da superfície de eminência de reflexão.

Assim, durante o ensaio de flexão em quatro pontos, o suporte onde o laser é fixo acompanha o deslocamento do corpo-de-prova durante ensaios mecânicos, com uma velocidade bem próxima à velocidade de ensaio, que neste caso teve que ser de 6,06 mm/min, pois o equipamento não permitia o uso da velocidade corrigida (1.636 mm/min), já que esta estaria muito acima da capacidade de

deslocamento do laser. Para a obtenção dos resultados desejados nestes testes, foram ensaiados quatro CPs de cada composição.

O registro do deslocamento do laser tornou possível a determinação da deformação máxima real no centro do CP de todas as composições.

4.2.8 METODOLOGIA DOS ENSAIOS DE FADIGA

No trabalho de mestrado aqui apresentado, as propriedades em fadiga mecânica sob solicitação cíclica foram observadas em compósitos reforçados com fibras curtas, buscando-se privilegiar a falha mecânica por propagação de trinca e também minimizar o atrito sofrido pelos corpos-de-prova nos apoios. As propriedades de fadiga dos materiais foram obtidas mantendo-se a tensão média nula ($R = -1$), buscando-se assim evitar o efeito da sobreposição de fluência para a falha dos materiais compósitos de PP/PP-g-MAH/30FV.

Neste trabalho, os ensaios de fadiga foram realizados na Máquina Universal Instrumentada de Ensaio Instron modelo 8802 (acoplada ao *software* Fast Tech), com a utilização de uma célula de carga dinâmica de 5 kN.

A fim de se desenvolver uma metodologia de ensaios e de se conhecer o comportamento dos materiais durante as solicitações cíclicas, primeiramente alguns ensaios de fadiga foram realizados em modo de controle de força imposta ao material, em vários níveis diferentes de carga (como 90, 80, 70, 60 e 50% da carga máxima de ruptura), sendo que estes valores de carga foram obtidos em ensaios estáticos para cada composição. Estes valores de níveis de carga foram escolhidos de acordo com o que é apresentado na literatura sobre o assunto [8, 3, 14, 42, 43, 53, 54].

Nestes ensaios preliminares pôde-se observar que não foi conseguido um ajuste ótimo da máquina para a realização dos ensaios de fadiga em modo de controle por força, havendo uma perda significativa entre os valores estabelecidos

para ciclagem e os valores realmente empregados aos CPs pela máquina. Além disso, notou-se também que para uma frequência baixa (1 Hz), os ensaios realizados a baixos níveis de carga (50 e 60% da carga máxima de ruptura obtidos em ensaios estáticos) seriam inviáveis, já que demandariam um tempo de realização extremamente excessivo, sendo que cada ensaio poderia demorar cerca de 2 semanas até a sua conclusão. Esta extensão na realização dos ensaios de fadiga mecânica poderia ser prejudicial, já que a máquina poderia estar mais susceptível a qualquer alteração na rede elétrica (o que facilitaria a perda dos dados), além de ser impossível de ser realizada para todas as composições, já que a máquina era de uso comum entre os alunos do departamento e de outros alunos autorizados. Esta mesma dificuldade foi encontrada quando foram realizados os primeiros ensaios com controle de deslocamento do atuador da máquina utilizando-se os níveis de 50 e 60% da deflexão de ruptura dos materiais.

Após a realização dos ensaios preliminares chegou-se a conclusão de que os melhores ajustes teriam sido conseguidos utilizando-se o modo de controle por deslocamento do atuador, sendo que os valores registrados pelo equipamento se mantiveram muito próximos do esperado, com uma flutuação quase insignificante. Assim, todos os ensaios foram realizados de modo a se tentar minimizar os efeitos adversos de aquecimento por histerese e da fluência, minimizando também a falha térmica e priorizando a falha mecânica por propagação de trinca, mais adequada para investigar a influência da compatibilização interfacial em compósitos de PP/PP-g-MAH/30FV.

Desta maneira, os ensaios de fadiga foram realizados em flexão em quatro pontos, após a confecção das quatro garras contendo dois roletes cada (um para apoio e outro para “fixação”), como já mencionado no item 4.2.7. A geometria dos corpos-de-prova foi a mesma utilizada nos ensaios de flexão estáticos: barra de 3,2 mm de espessura, 12,7 mm de largura e 127 mm de comprimento.

Sabe-se que forma da onda cíclica pode ter influência no tempo de vida em fadiga dependendo do mecanismo de falha. A forma de onda mais comum é a senoidal, mas as ondas quadradas e a rampa (linear) representam extremos que

podem ser ligados ao tempo de vida em fadiga. Para falhas por amolecimento térmico, as ondas quadradas resultam em dissipação máxima de energia por ciclo e assim, tem-se uma menor amplitude de tensão onde ocorre a falha térmica. Para formas de onda triangular, existe uma mínima dissipação de energia por ciclo, e assim maiores tensões são conseguidas antes da ocorrência de falha térmica. As formas de ondas senoidais representam um nível intermediário de dissipação de energia. A forma de onda cíclica pode também ter influência no mecanismo de falha de fluência – fadiga e no processo falha pela taxa de crescimento de trinca [36]. Neste caso, a forma de onda escolhida para os ensaios foi a senoidal, devido à larga difusão de utilização em ensaios de fadiga e porque esta forma de onda permitiria a correlação entre os dados de resistência à fadiga e as propriedades dinâmico-mecânicas obtidas por DMTA (que utilizam onda senoidal).

Nos ensaios de fadiga também foi utilizada uma frequência fixa de 1 Hz. Esta frequência foi escolhida, pois vários trabalhos [36, 54] citam que em compósitos de polipropileno, o uso de uma frequência de 1Hz não leva a falha térmica e, além disso, utilizando-se a curva de desempenho da máquina de ensaios dinâmicos Instron 8802, que informa a frequência ideal para uma dada amplitude de deslocamento utilizada nos ensaios, verificou-se que esta frequência poderia ser utilizada normalmente nos ensaios, mesmo com grandes amplitudes de deformação. Durante alguns ensaios preliminares também foi utilizada uma frequência de 0,5 Hz, além da já citada 1 Hz. Com esta frequência baixa, verificou-se que o número de ciclo para falha nos compósitos tornou-se extremamente diminuído em relação aos obtidos para a frequência de 1 Hz. Isto ocorreu porque provavelmente estaria ocorrendo a sobreposição dos efeitos de fluência em conjunto com os efeitos da fadiga propriamente dita. Assim, foi descartada a utilização desta frequência nos ensaios de fadiga mecânica sob solitação cíclica.

Nos ensaios de fadiga por controle de deslocamento do atuador, a deflexão resultante dos ensaios estáticos para o compósito PP/30%FV (sem compatibilizante) foi o parâmetro de referência para todas as demais

composições, com teores variados do compatibilizante de PP-g-MAH. Este compósito foi o escolhido como referência, pois no trabalho de P. E. Lopes [33] observou-se que o módulo elástico em tração se manteve praticamente inalterado nas diversas composições. Desta maneira, empregando-se um valor fixo de deflexão no ensaio de fadiga sob flexão, correspondente ao do compósito de pior desempenho sob fadiga, apenas a tensão em flexão seria a variável investigada nas diversas composições de PP/PP-g-MAH/30FV, em função do grau de adesão interfacial alcançado nestes compósitos com o teor do compatibilizante empregado. Além disso, era esperado que o tempo para o envelhecimento sob fadiga dos compósitos que seriam posteriormente levados para a análise em DMTA fosse minimizado, já que se acreditava que este compósito referência viesse a falhar em um número de ciclos menor que os compósitos com compatibilizante. A partir dos resultados em fadiga mecânica dos compósitos de PP/30%FV sem compatibilizante foi escolhido o número de ciclos que seria utilizado para o envelhecimento das amostras para análise posterior em DMTA (8500 ciclos), sendo que a justificativa da escolha do N para envelhecimento está detalhada após a apresentação dos resultados dos ensaios de fadiga (no item 5.6).

Assim, os ensaios de fadiga foram conduzidos a 70% da deflexão de ruptura do compósito referência, sendo este valor não tão próximo da deflexão de ruptura deste material, para que quaisquer tipos de defeitos (como vazios, por exemplo) não influenciassem significativamente na resistência à fadiga, anulando os efeitos de melhora na adesão interfacial com a adição do compatibilizante interfacial. Além disso, com esta condição de amplitude de deslocamento (em torno de 6 mm) não teríamos um tempo muito longo de ensaio (no máximo de 9 horas para cada CP), como chegou a ocorrer anteriormente. Com estas condições (amplitude de deslocamento de 6 mm e $f = 1$ Hz) não estaríamos fora da curva de desempenho da máquina, o que viabilizaria a realização dos ensaios.

Este valor de deflexão foi então mantido constante para todos os ensaios de fadiga, em todas as composições de PP/PP-g-MAH/30FV, sendo que esta

deflexão foi monitorada a partir do deslocamento do atuador da máquina, por não se dispor em tempo hábil de nenhum tipo de extensômetro dinâmico adequado para a realização dos ensaios de fadiga.

Já a temperatura dos corpos-de-prova foi monitorada continuamente durante os experimentos com a utilização de um termômetro de raio laser, para que o aquecimento fosse quantificado, caracterizando ou não a falha mecânica, de principal interesse. Foi verificado durante as medições, que a temperatura dos CPs não sofreu aumento significativo. Vale aqui destacar que o ambiente de realização dos ensaios não possuía controle de temperatura, sendo esta sujeita às variações ambientais diárias. Apesar deste fator, os ensaios foram realizados em dias com condições ambientais semelhantes, e não em dias de excessivo calor ou extremo frio, o que poderia influenciar nos resultados, já que a matriz dos compósitos (polipropileno) possui sua temperatura de transição vítrea (T_g) bem próxima à temperatura ambiente.

Nos ensaios realizados na configuração de flexão quatro-pontos, a tensão é máxima e constante entre os pontos de aplicação de carga. Nestes ensaios é evidente que o ponto de apoio nos CPs tem um efeito concentrador de tensão que influencia significativamente nas propriedades de longa duração dos materiais em análise. Desta maneira, seria bem provável que a falha dos materiais ensaiados neste tipo de configuração ocorresse exatamente nestes pontos de aplicação de carga. Conforme se assegura que a falha ocorra nestes pontos de aplicação de carga, a metodologia para pré-envelhecimento dos CPs para posterior análise em DMTA torna-se aplicável, já que a não ocorrência da falha na região central do CP possibilita o uso posterior desta região pré-envelhecida sob ciclagem mecânica para ser analisada em DMTA. Apesar disso, desta-se que a influência deste efeito concentrador de tensão não possibilita a análise do real comportamento dos materiais em fadiga mecânica, já que a presença deste fator antecipa a falha dos materiais sob ciclagem. Assim, neste trabalho a análise de durabilidade sob fadiga dos compósitos de PP/30%FV/PP-g-MAH torna-se uma análise de caráter comparativo.

O pré-envelhecimento dos materiais foi conduzido sob as mesmas condições utilizadas nos ensaios de fadiga mecânica, com frequência de 1Hz em flexão quatro-pontos. Já o número de ciclos para este envelhecimento foi escolhido com base na análise das propriedades do compósito de PP/30%FV sem compatibilizante interfacial, como será melhor detalhado nos resultados experimentais. Esta metodologia empregada teve como principal objetivo estabelecer uma correlação entre as propriedades de longa duração (fadiga mecânica) dos materiais e as propriedades de curta duração, representadas pelo amortecimento mecânico ($\tan \delta$) obtido pela análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) das amostras não envelhecidas e pré-envelhecidas sob fadiga. Assim, seria obtida a resposta medida na região viscoelástica linear através da análise em DMTA dos materiais que sofreram uma história de solicitação na região viscoelástica não linear pelo pré-envelhecimento. Assim, espera-se que uma boa correlação seja obtida entre as propriedades de fadiga e as propriedades dinâmico-mecânicas de curta duração das amostras pré-envelhecidas sob fadiga.

4.2.9 ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO-MECÂNICA (DMTA)

As medidas dinâmico mecânicas foram realizadas no laboratório de Físico-química da EESC (USP - São Carlos), em um equipamento da TA Instruments, modelo DMA 2980, utilizando-se um suporte (“frame”) do tipo grande (devido à grande espessura da amostra – 3,2 mm e seu alto módulo elástico). Para a realização dos ensaios, escolheu-se uma geometria “dual cantilever” ou bi-engastada (onde o corpo-de-prova – CP - em forma de barra é preso em suas extremidades e um dispositivo móvel preso ao centro do CP movimenta-se de forma cíclica), mantendo-se a deformação constante (em 64 microns). Neste ensaio se utilizou a porção central do corpo-de-prova do ensaio de flexão em quatro pontos, sendo seu comprimento um pouco reduzido para possibilitar sua

fixação no suporte. Foi utilizado um intervalo de temperatura de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, com taxa de aquecimento de $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e frequência de 1 Hz .

4.2.10 ANÁLISE MICROESTRUTURAL (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é utilizada geralmente para observação de amostras espessas, ou seja, não transparentes ao feixe de elétrons. Por esta análise consegue-se uma alta resolução, tipicamente na faixa de $3,0\text{ nm}$ com uma grande profundidade de foco (da ordem de 300 vezes melhor que a conseguida no microscópio ótico), resultando em imagens com aparência tridimensional. O MEV consiste basicamente de uma coluna ótico-eletrônica, da câmara para a amostra, sistema de vácuo, controle eletrônico e um sistema de imagem. As imagens no MEV são construídas ponto a ponto, do modo similar à formação de uma imagem de televisão. Um feixe de elétrons de alta energia é focalizado num ponto da amostra, o que causa emissão de elétrons com grande espalhamento de energia, que são coletados e amplificados para fornecer um sinal elétrico. Este sinal é utilizado para modular a intensidade de um feixe de elétrons num tubo de raios catódicos (TRC). Para construir a imagem completa, o feixe de elétrons é varrido sobre uma área da superfície da amostra enquanto um feixe no TRC é varrido sincronicamente sobre um rastro geometricamente similar.

A Figura 4.10 esquematiza uma varredura linear sobre uma superfície irregular, com as possíveis trajetórias dos elétrons utilizados para formar a imagem e a relação de aumento. Pode-se notar que muitos elétrons não conseguem atingir o detector, sendo que para formar a imagem, a intensidade do feixe no TRC é modulada proporcionalmente à intensidade do sinal de elétrons. A imagem observada será, portanto, equivalente ao posicionamento de nossos olhos na linha do detector, com o feixe de elétrons iluminando a amostra. O aumento será simplesmente a relação entre o comprimento da linha de varredura sobre o

TRC e o comprimento da linha de varredura sobre a amostra. Aumentos maiores são obtidos com a diminuição da área varrida sobre a superfície da amostra [66].

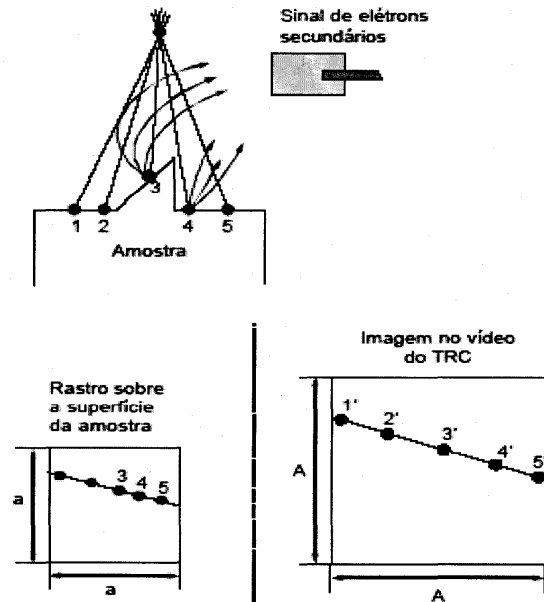


Figura 4. 10 - Varredura linear sobre uma superfície irregular; formação da imagem e relação de aumento [66].

Neste trabalho, a análise fractográfica foi realizada no microscópio eletrônico de varredura da Zeiss, modelo DSM 940^a em 15kV. As amostras não submetidas à fadiga foram previamente criofaturadas por imersão em nitrogênio líquido a uma temperatura de aproximadamente $-165\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas, secas superficialmente e fraturadas no entalhe no equipamento de impacto Izod da Ceast, garantindo a não deformabilidade da matriz na criofatura (bem abaixo da sua T_g). Não foi necessária a realização de um pré-estiramento para a análise destas amostras. Posteriormente, tanto as amostras foram então coladas no “porta-amostras” com araldite e as superfícies de análise das amostras foram revestidas com uma fina camada condutora de pó de ouro num vaporizador à vácuo “Sputter Coater”, para melhorar a condução dos elétrons durante a observação no MEV.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 INTRODUÇÃO

Aqui serão apresentados e discutidos os resultados obtidos segundo a metodologia experimental descrita no Capítulo 4. As discussões serão elaboradas buscando-se correlacionar os resultados dos ensaios realizados com os objetivos da proposta deste trabalho, fundamentados teóricos e na revisão bibliográfica, já apresentados.

A proposta principal deste trabalho foi basicamente a de avaliar a influência do teor do compatibilizante interfacial de PP funcionalizado com anidrido maleico (PP-g-MAH) nas propriedades de fadiga mecânica sob solicitação cíclica de compósitos de PP reforçados com 30 % de FV curta, buscando-se relacionar esta propriedade com as características dinâmico-mecânicas da interfase formada. Em outras palavras, como o tempo necessário para obtenção de dados sobre o comportamento de resistência à fadiga dinâmica de compósitos é normalmente longo, buscou-se neste trabalho obter informações sobre esta propriedade de longa duração em tempo curto de análise. Assim, serão estabelecidas correlações entre as características de perda mecânica ($\tan \delta$) da interface fibra-polímero determinada por DMTA dos compósitos de PP pré-envelhecidos por tempos curtos de solicitação sob fadiga (inferiores ao tempo necessário para falha por fratura) com a efetiva vida útil até falha sob fadiga dos mesmos, determinada nos ensaios de fadiga sob flexão em quatro pontos em modo de deformação controlada.

5.2 TITULOMETRIA ÁCIDO-BASE

Apesar da vantagem desta técnica ser uma medida absoluta para a determinação do teor de grupos anídrido efetivamente reagida nas cadeias de PP do compatibilizante interfacial de PP-g-MAH, vale ressaltar que existem algumas dificuldades inerentes a esta, como a dificuldade de solubilização do PP-g-MAH em xileno na sua temperatura de ebulição sob refluxo e a dificuldade na visualização do ponto de viragem na titulometria

Os resultados das titulações indicam que o teor de anídrido maleico (%MAH) não incorporado às cadeias de PP como sendo de 0,137% e %MAH efetivamente incorporado ao PP-g-MAH de 1,2 %. Este último valor se encontra dentro do limites máximo e mínimo aceitáveis para o tipo de PP-g-MAH empregado neste trabalho (PB 3200, fornecido pela Uniroyal). De acordo com a literatura [34] e com as informações do fabricante, este valor deveria se encontrar entre 0,8 e 1,2%; o que realmente foi observado.

5.3 TEOR DE FIBRA APÓS EXTRUSÃO E INJEÇÃO

Os teores de fibra obtidos após a queima dos corpos-de-prova e dos grânulos extrudados foram calculados a partir da equação 4.3 e encontram-se detalhados no Apêndice C. Nota-se que todos os valores médios apresentados na Tabela 5.1 encontram-se próximos dos valores nominais ajustados nos alimentadores (30% em peso no compósito) durante o processo de compostagem por extrusão dos compósitos de PP/PP-g-MAH/30FV, com exceção do compósito de PP/0,5%PP-g-MAH/30FV em CPs que se apresentou um pouco abaixo, devido principalmente a pouca quantidade de material fibroso disponível para

processamento, ocasionando uma certa instabilidade do alimentador gravimétrico da extrusora.

Tabela 5. 1 - Teores de fibra médios medidos após extrusão e após a injeção dos CPs.

	PP/30%FV	PP/30FV/0,5% PP-g-MAH	PP/30FV/1% PP-g-MAH	PP/30FV/2% PP-g-MAH	PP/30FV/5% PP-g-MAH
Teor após extrusão (%)	28,3 ± 0,3	26,8 ± 1,6	28,9 ± 0,1	29,0 ± 2,8	29,4 ± 0,2
Teor após injeção (%)	28,6 ± 0,3	26,8 ± 1,6	28,8 ± 0,2	29,0 ± 2,8	29,4 ± 0,2

5.4 CARACTERIZAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE COMPRIMENTOS DE FIBRA NOS COMPÓSITOS

A fim de verificar a influência do teor de PP-g-MAH nos compósitos de PP/30%FV na preservação ou não do comprimento das FV estão apresentados os dados de comprimento numérico médio (L_n) e ponderal médios (L_w) das fibras de vidro de todas as composições. Conforme procedimento descrito no Capítulo 4, as amostras para esta caracterização foram retiradas da região central dos corpos-de-prova de flexão moldados por injeção após queima em forno de microondas e devem, portanto, refletir diretamente nas propriedades mecânica em avaliação dos compósitos.

Após serem medidos e calculados, os comprimentos médios numéricos (L_n), ponderais (L_w) e a dispersão dos comprimentos estão apresentados na Tabela 5.2.

Observa-se pelos valores de comprimento de fibras apresentados na Tabela 5.2 que não houve uma mudança significativa nos valores de comprimento médios numérico e ponderal.

Tabela 5. 2 - Comprimentos médios, numérico, e ponderal, e dispersão para todos os compósitos de PP/PP-g-MAH/30%FV.

	PP/30%FV	PP/30FV/0,5% PP-g-MAH	PP/30FV/1% PP-g-MAH	PP/30FV/2% PP-g-MAH	PP/30FV/5% PP-g-MAH
L_n (μm)	366,1	360,7	363,9	364,8	369,4
L_w (μm)	535,6	536,4	517,2	518,1	540,0
Dispersão	0,463	0,487	0,421	0,420	0,462

A partir dos resultados obtidos, foram plotados os espectros de distribuição de comprimentos por meio de histogramas, conforme apresentado na Figura 5.1 para todas as composições aqui estudadas.

Aumentando a proporção dos grupos funcionais polares de MAH dispersos na matriz de PP, é de se esperar que estes grupos proporcionem uma maior ligação física de entrelaçamento entre as cadeias moleculares de PP-g-MAH e as da matriz de PP e mais sítios reativos para reação química com os grupos amina e hidroxilas presentes na superfície da FV, gerando grupos imidas que resultam na formação do copolímero de PP-co-siloxano na interfase. Assim, uma maior interação (adesão) interfacial proporciona a presença de concentrações crescentes de fibras com comprimentos maiores, (próximos à faixa entre 1.000 e 2.000 μm) nas composições de PP/30%FV/2%PP-g-MAH e PP/30%FV/5%PP-g-MAH, conforme verificado nos histogramas da Figura 5.1. Pode-se, portanto, inferir por estes resultados que a presença de fibras com comprimento superiores a 1600 μm nos compósitos com maior teor de PP-g-MAH (2 e 5%) pode ser atribuído ao maior grau de molhabilidade e mais rápido e eficiente encapsulamento das fibras pela matriz polimérica, advinda da redução na tensão interfacial fibra-polímero com a introdução de pequenas quantidades de grupos polares anidridos do PP-g-MAH na matriz apolar de PP [5, 14, 67].

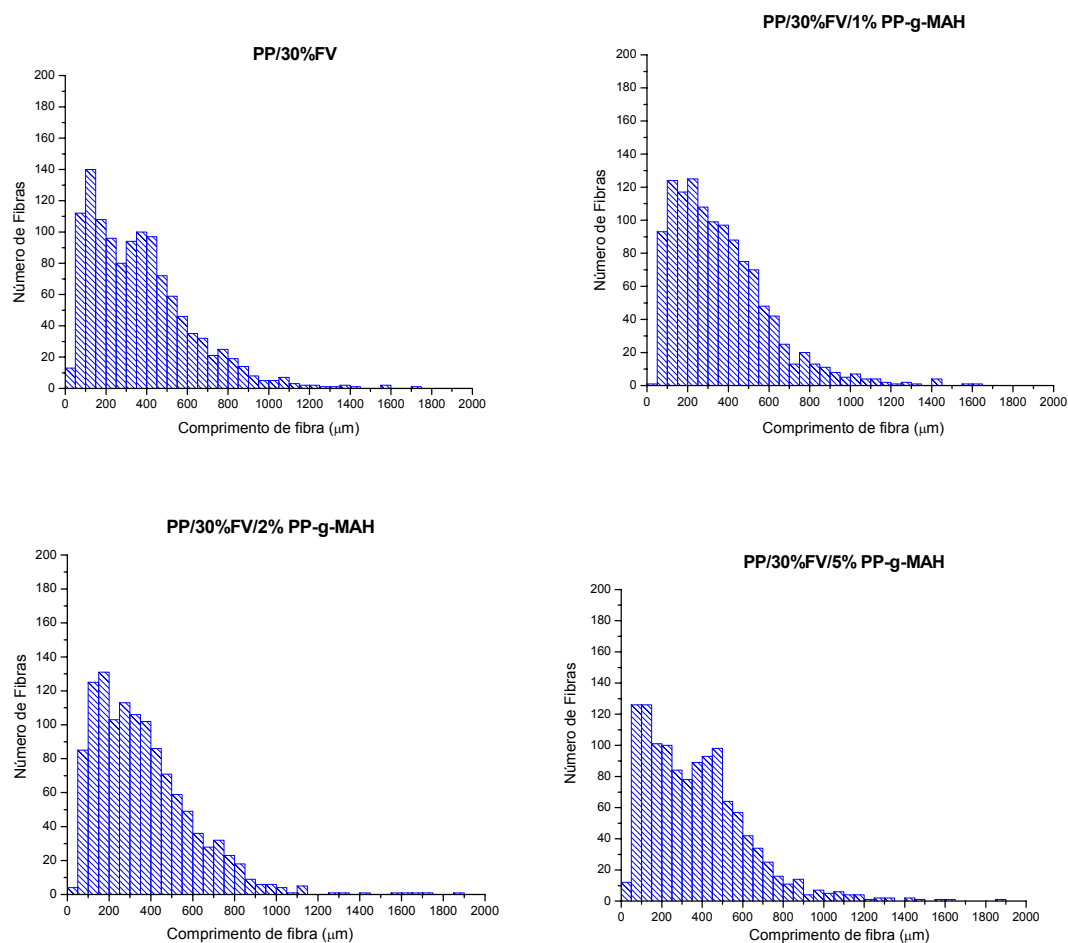


Figura 5. 1 - Histogramas de distribuição de comprimentos de FV nos compósitos de PP/PP-g-MAH/30%FV.

5.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS DE CURTA DURAÇÃO – ENSAIOS DE FLEXÃO EM QUATRO-PONTOS

Como apresentado no Capítulo 4, foram realizados ensaios de flexão em quatro-pontos em duas velocidades de travessa (V_T) para o compósito PP/30%FV sem compatibilizante interfacial, a fim de verificar a influência deste fator nas

propriedades mecânicas deste compósito e para que fosse determinada sua deflexão na máxima tensão nas duas velocidades. Neste caso, as velocidades seriam: 1) a velocidade recomendada pela norma ASTM D 6272 (6,06 mm/min) para ensaios estáticos em flexão quatro pontos e para a configuração de distância de aplicação da carga igual à metade da distância de apoio e 2) a velocidade correspondente à velocidade que seria utilizada nos ensaios dinâmicos (1.636 mm/min).

Como pode ser observado na Figura 5.2 e 5.3, conforme se aumentou a velocidade de deslocamento do atuador da máquina (V_T) de 6,06 mm/min para 1.636 mm/min houve um ligeiro aumento nos valores de resistência à flexão, com pouca influência nos resultados de módulo elástico em flexão (considerando-se o desvio obtido para a V_t de 1.636 mm/min) e na deflexão aparente (e correspondente deformação), apresentados na Tabela 5.3. Esta deflexão é chamada de aparente, pois se trata da deflexão relativa ao deslocamento do ponto de aplicação da força de flexão no CP, e registrada pelo movimento do atuador (D_1 na Figura 4.9), ao contrário da deflexão efetiva, que seria aquela que ocorre no centro do CP (D_2 na Figura 4.9). Este era um resultado previsto, principalmente devido à natureza viscoelástica inerente dos materiais poliméricos, característica que faz com que as propriedades dos materiais poliméricos sejam muito dependentes do tempo de solitação.

Tabela 5. 3 - Propriedades mecânicas do compósito de PP/30%FV em duas velocidades no ensaio de flexão estático em quatro pontos (célula de 5kN).

	Carga Máxima (N)	Tensão máxima (MPa)	Módulo em Flexão – E_{FL} (GPa)	Deflexão aparente (mm)*	Deformação aparente (%)*
PP/30%FV – V = 6,06 mm/min	304 ± 9	183 ± 8	7,3 ± 0,9	8,6 ± 0,6	1,1 ± 0,1
PP/30%FV – V = 1636 mm/min	353 ± 9	211 ± 6	7,2 ± 0,9	8,4 ± 0,5	1,0 ± 0,0

* Valores obtidos na máxima carga registrada pelo atuador da máquina.

Observa-se também que o formato das curvas de tensão em relação à deflexão aparente ou a deformação aparente não é muito alterado, lembrando que os valores de deflexão e de deformação foram, neste caso, calculados conforme o deslocamento do atuador da máquina, e não realmente a deformação ou deflexão no corpo-de-prova, como já dito no Capítulo 4.

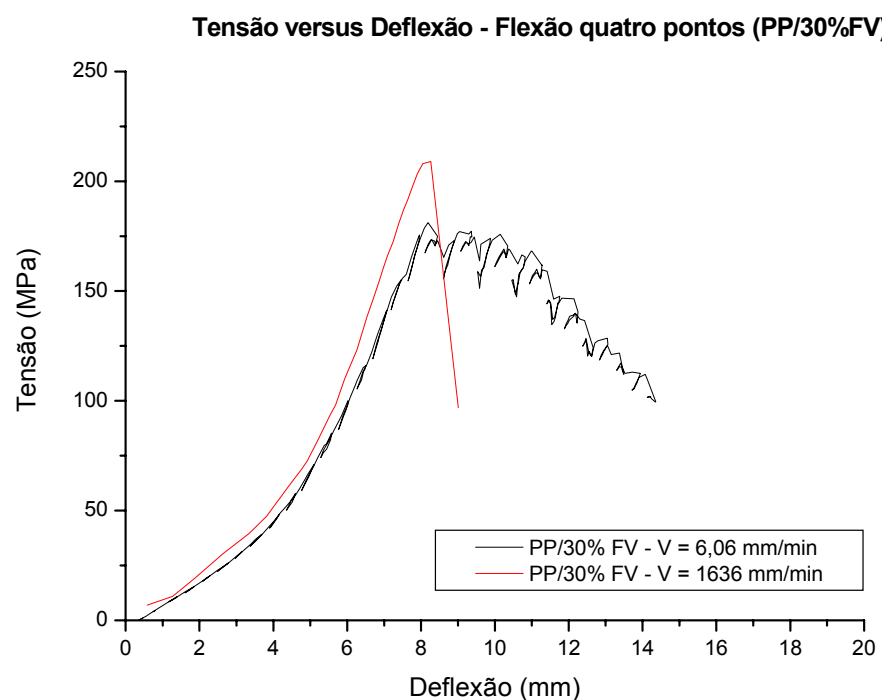


Figura 5. 2 - Influência da velocidade da travessa no ensaio de flexão em quatro pontos – Gráfico de tensão versus deflexão aparente para o compósito PP/30%FV.

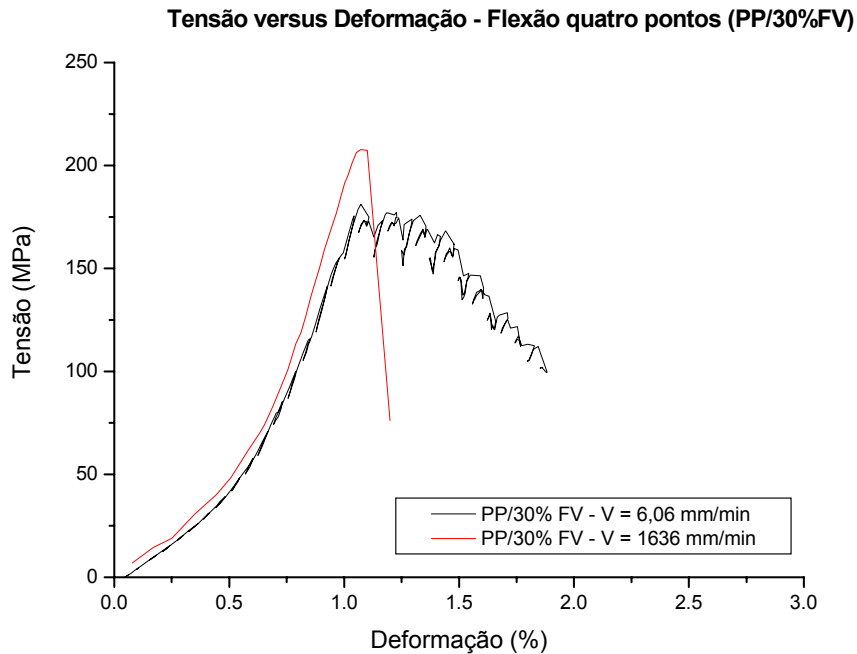


Figura 5. 3 - Influência da velocidade da travessa no ensaio de flexão em quatro pontos – Gráfico de tensão versus deformação aparente para o composto PP/30%FV.

As propriedades mecânicas de curta duração, neste caso representadas pelas propriedades de flexão em quatro-pontos, dos diversos compósitos de PP/PP-g-MAH/30%FV em função da concentração de PP-g-MAH (% em peso no compósito), estão apresentadas na Tabela 5.4 e na forma das curvas de tensão-deformação (registrada pelo movimento de atuador da máquina) na Figura 5.4.

Observa-se a partir dos resultados apresentados na Tabela 5.4 e na Figura 5.4 que conforme se aumenta o teor de PP-g-MAH introduzido no compósito, tem-se uma melhora significativa nas propriedades de flexão em quatro pontos dos compósitos de PP com 30% de fibra de vidro. Esta melhora pode ser atribuída ao aumento no grau de compatibilização interfacial obtido no compósito, conforme verificado claramente nas micrografias obtidas por MEV das superfícies criofraturadas destes compósitos da Figura 5.5.

Segundo resultados de um trabalho anterior [33], onde foi utilizada a mesma FV, lotes diferentes do compatibilizante interfacial de PP-g-MAH e do PP (matriz), e a mesma história térmica de cisalhamento na extrusora, mostram que os valores de módulo elásticos em tração para o mesmo sistema PP/PP-g-MAH/30%FV se encontram, na média, em torno de 6 GPa. Aqui, os valores de módulo elástico em flexão quatro-pontos se encontram em torno de 7 GPa. Este módulo maior, no caso dos ensaios estáticos em quatro-pontos poriam ser atribuídos ao efeito de anisotropia dos compósitos, onde as camadas do CP mais próximas à superfície (que possuem maior grau de orientação na direção da espessura) contribuem mais para este valor. Além disso, destaca-se que neste caso, devido à indisponibilidade de acessórios, os ensaios estáticos não foram realizados na presença de extensômetros de contato, e a presença de apoios superiores (mesmo que não estivessem fortemente em contato com os CPs) poderiam ter influenciado nos dados apresentados.

Tabela 5. 4 - Propriedades do ensaio de flexão (estático em quatro pontos) dos compósitos de PP/PP-g-MAH/30%FV em função do teor de PP-g-MAH ($V_T = 1636$ mm/min).

Tipo de Compósito	Carga Máxima (N)	Tensão Máxima (MPa)	Módulo em Flexão – E_{FL} (GPa)	Deflexão aparente* (mm)	Deformação aparente* (%)
PP puro	196 ± 5	121,0 ± 3,0	2,3 ± 0,0	14,0 ± 0,4	1,8 ± 0,1
PP/30%FV	354 ± 12	211,0 ± 6,5	7,2 ± 0,9	08,5 ± 0,5	1,1 ± 0,0
PP/30%FV/0,5% PP-g-MAH	400 ± 15	235,6 ± 8,9	7,4 ± 0,9	08,6 ± 0,1	1,1 ± 0,0
PP/30%FV/1% PP-g-MAH	496 ± 15	298,3 ± 8,4	7,8 ± 0,4	09,5 ± 0,2	1,2 ± 0,0
PP/30%FV/2% PP-g-MAH	550 ± 12	322,2 ± 11	7,7 ± 0,2	10,4 ± 0,2	1,4 ± 0,0
PP/30%FV/5% PP-g-MAH	565 ± 11	333,1 ± 6,7	7,3 ± 0,9	10,6 ± 0,2	1,4 ± 0,0

* Valores obtidos na máxima carga registrada pelo movimento do atuador da máquina.

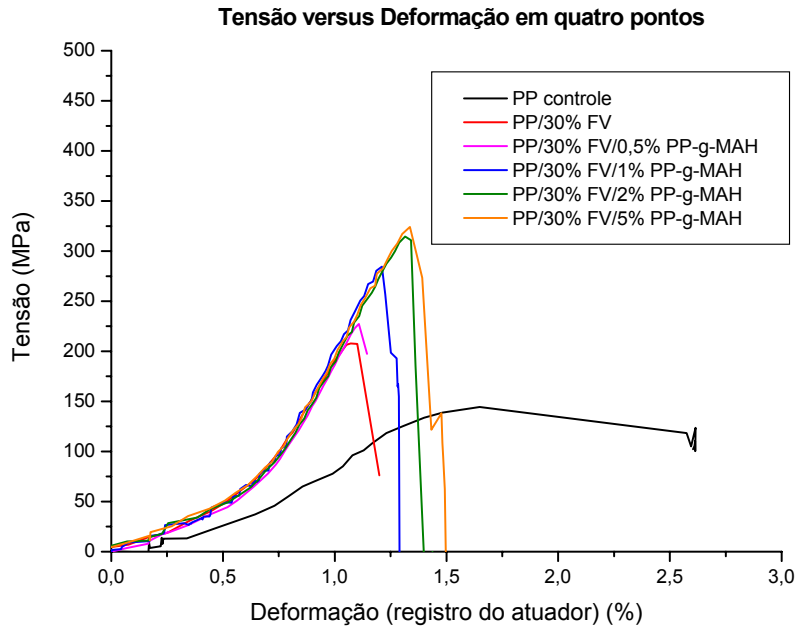
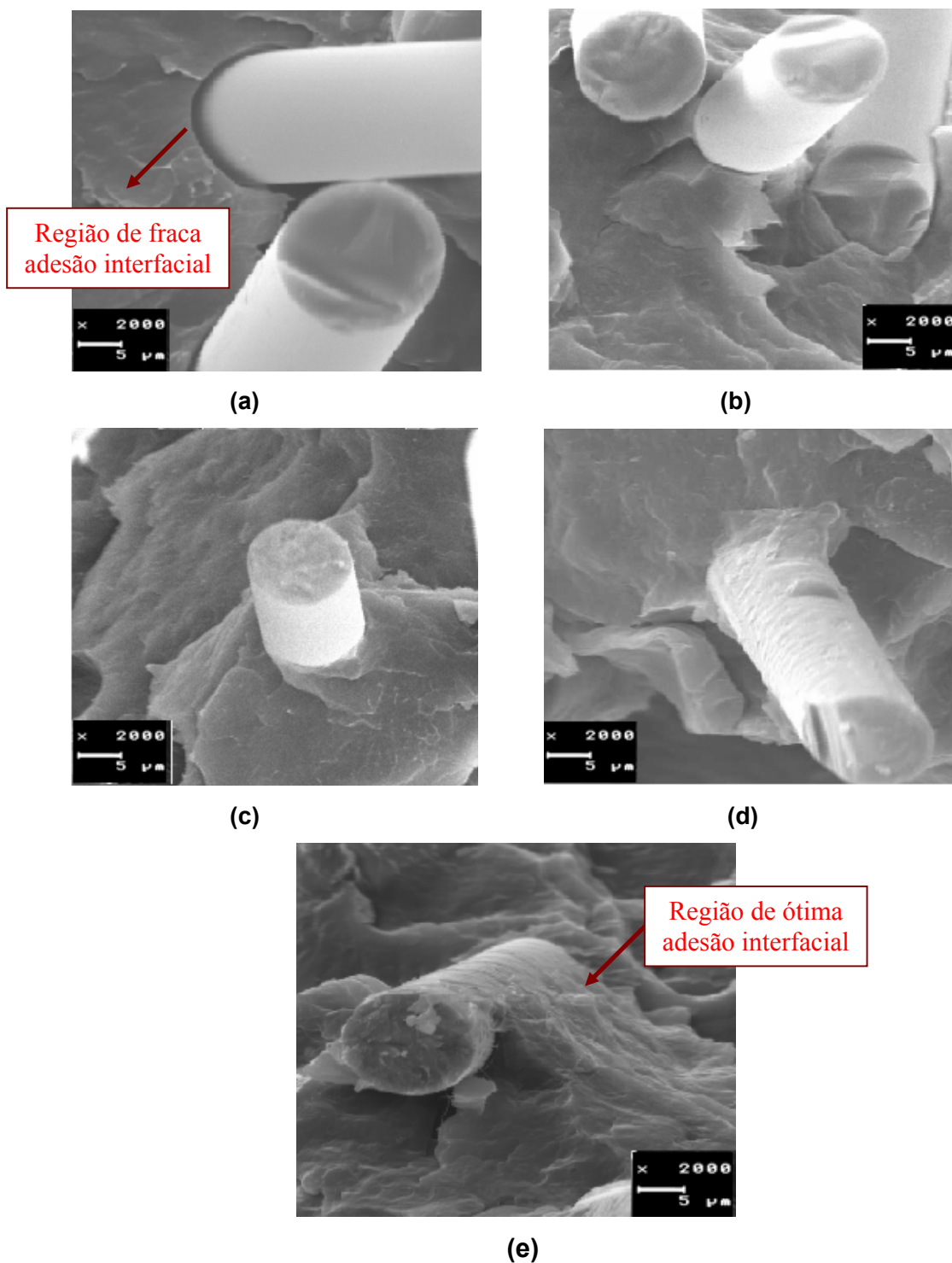


Figura 5. 4 - Curvas tensão versus deformação aparente (no ponto de aplicação de tensão) nos ensaios de flexão em quatro pontos para os compósitos de PP/PP-g-MAH/30%FV.

Na próxima Figura (5.5-a), observa-se uma interface nitidamente desacoplada, havendo apenas o ancoramento mecânico obtido pela contração térmica diferencial entre a matriz e a FV, com pouca molhabilidade e adesão da FV pela matriz (gerada apenas pela presença do siloxano na superfície da fibra). Já nas Figuras (5.5 – b, c, d, e) observa-se o efeito da adição do compatibilizante interfacial PP-g-MAH no aumento da molhabilidade da FV, alcançando uma ótima adesão interfacial pela camada espessa da interfase de PP-co-siloxano obtida através da reação química dos grupos amins do aminosilano com o PP-g-MAH na matriz do compósito.



Com este aumento na adesão interfacial alcançada em função do teor de PP-g-MAH presente no compósito, tem-se uma diminuição no valor do comprimento crítico da FV para transferência de tensão, fazendo com que um número maior de fibras presentes no compósito passe a contribuir para o reforçamento, aumentando gradativamente os valores de resistência em flexão com aumento no teor de PP-g-MAH.

Ressalta-se que nos resultados estáticos realizados em flexão quatro-pontos aqui apresentados, a influência da presença de crescentes teores do compatibilizante interfacial PP-g-MAH não altera significativamente o módulo elástico em flexão quatro pontos dos compósitos aqui estudados, sendo a variação inferior a 10%, fato também observado por P. E. Lopes [33]. Este foi um fato muito importante na garantia de que todos os compósitos seriam submetidos a um mesmo nível de tensão nos ensaios de fadiga mecânica realizados em modo de controle de deformação, e que as falhas, neste caso seriam quase que exclusivamente associadas às características estruturais de cada composição.

Foram realizados também outros ensaios estáticos em uma máquina Universal de Ensaio Mecânico, com capacidade máxima de 100 kN, DL 10000 da marca Emic, no Laboratório de Geossintéticos da EESC (USP - São Carlos), a fim de se calcular o valor real da deflexão (ou deformação) da região central dos corpos-de-prova (D_2) durante os ensaios estáticos e, portanto, alcançar uma estimativa dos valores de deformação (pela equação 4.8) dos compósitos nos ensaios de fadiga. Além disso, os valores de carga máxima, neste caso, foram obtidos com uma célula de carga disponível de 250 kgf de capacidade, sendo que os valores anteriores foram obtidos com uma célula de carga de 5 kN, cujos valores estão apresentados na Tabela 5.4. A Tabela 5.5 fornece estes valores.

Como esperado, os valores de deflexão efetiva na carga máxima ou de deformação efetiva na tensão máxima medidos no centro dos CPs foi superior aos valores obtidos através do deslocamento do atuador nos apoios, como previsto e mostrado na Figura 4.9.

Tabela 5. 5: Valores de deflexão, deformação e carga máxima medidos no centro dos CPs através de um extensômetro com raio laser ($V_T = 6$ mm/min).

	PP controle	PP/30% FV	PP/30% FV/0,5% PP-g-MAH	PP/30% FV/1% PP-g-MAH	PP/30% FV/2% PP-g-MAH	PP/30% FV/5% PP-g-MAH
Carga máxima (N)	179 ± 18	307 ± 2	339 ± 6	394 ± 4	415 ± 11	442 ± 6
Deflexão real (mm)*	15,6 ± 0,9	10,9 ± 0,2	11,0 ± 0,8	11,9 ± 0,6	12,6 ± 0,7	13,4 ± 0,6
Deformação real (%)*	2,0 ± 0,1	1,4 ± 0,0	1,5 ± 0,1	1,6 ± 0,1	1,7 ± 0,1	1,8 ± 0,1

* Valores determinados na máxima carga registrada.

Além disso, estes resultados ainda confirmam o que foi discutido acima, em relação à melhora nas propriedades mecânicas de curta duração com o aumento no teor de PP-g-MAH introduzido ao compósito.

5.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS DE LONGA DURAÇÃO – ENSAIOS DE FADIGA

Como já explicado, os ensaios de fadiga aqui realizados foram efetuados com amplitude de deflexão constante, cujo valor de deflexão máxima positiva (ou mínima negativa, já que $R = -1$) foi obtido anteriormente nos ensaios estáticos de flexão em quatro pontos. A fim de padronizar os ensaios e os parâmetros de ajuste da máquina, para que fossem obtidos resultados passíveis de comparação e de discussão, os compósitos de PP/30%FV sem compatibilizante foram escolhidos como os padrões, ou seja, o valor de deformação de 70% da deflexão aparente de ruptura do compósito de PP/30%FV (em torno de 6 mm) seria tomado com um valor referência para todos os ensaios de fadiga mecânica sob solicitação cíclica. Isto porque em ensaios estáticos este compósito demonstrou um comportamento de falha (tensão e deformação de ruptura) inferior ao dos

compósitos que continham o compatibilizante interfacial PP-g-MAH, como já explicado.

Os principais parâmetros de ajuste da máquina foram: vazão da servoválvula; ganho proporcional, sendo este um valor de estimativa complexa, pois está relacionado à vários fatores, como rigidez do material, tipo de ensaio (flexão, tração, etc.); tipo de controle (por carga ou por posição) e condições de ensaio, como frequência.

Primeiramente, para que se fosse analisada a reprodutibilidade e os parâmetros a serem ajustados nos ensaios de fadiga, foram testados apenas duas composições (PP/30%FV e PP/30FV/2%PP-g-MAH) com seis corpos-de-prova cada em uma frequência de ensaio de 1 Hz. Para cada uma destas composições foram obtidos valores de tensão máxima e mínima medida entre os apoios, deflexão máxima e mínima e número de ciclos. A partir destes dados foram obtidas os gráficos apresentando as curvas da amplitude de tensão ($\sigma_0 =$

$\frac{\sigma_{máxima} - \sigma_{mínima}}{2}$) versus número de ciclos (N) e amplitude de posição ($P_a =$

$\frac{P_{máxima} - P_{mínima}}{2}$) versus número de ciclos para os seis CPs de cada composição,

sendo que todos os CPs foram testados até a falha por fratura completa. Nas Figuras 5.6 e 5.7 estão apresentados estes dados para o compósito de PP/30%FV (sem compatibilizante) e nas Figuras 5.8 e 5.9 para o compósito de PP/30%FV/2%PP-g-MAH.

Nos gráficos destes ensaios preliminares foi verificado que a queda brusca na amplitude de tensão no final do ensaio de fadiga se tratava de uma reflexão natural da fratura do CP após a propagação das trincas geradas durante a ciclagem mecânica sob fadiga. Além disso, não foi observada nenhuma alteração significativa na temperatura dos CPs durante os ensaios, mesmo para o compósito sem incorporação intencional de compatibilizante interfacial (PP/30%FV), sendo a superfície de fratura referente a uma falha mecânica, e não a uma falha por amolecimento térmico.

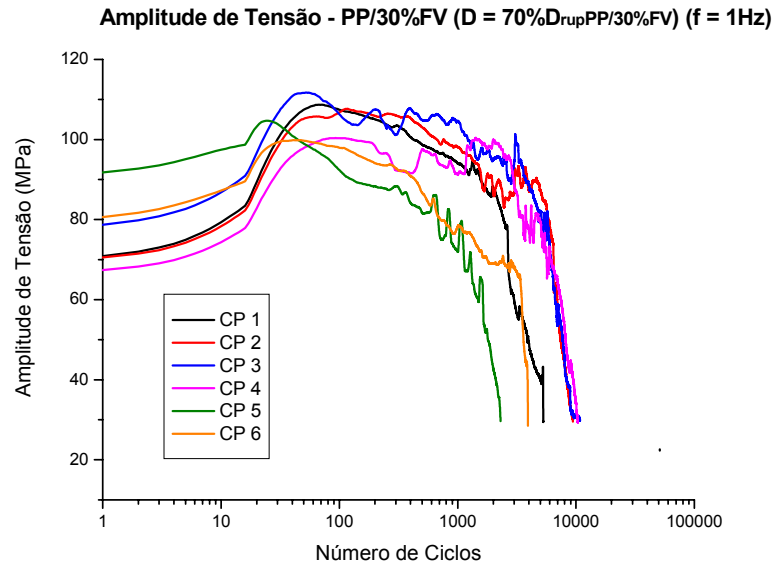


Figura 5. 6 - Amplitude de tensão versus número de ciclos para os compósitos de PP/PP-g-MAH/30%FV (f = 1 Hz).

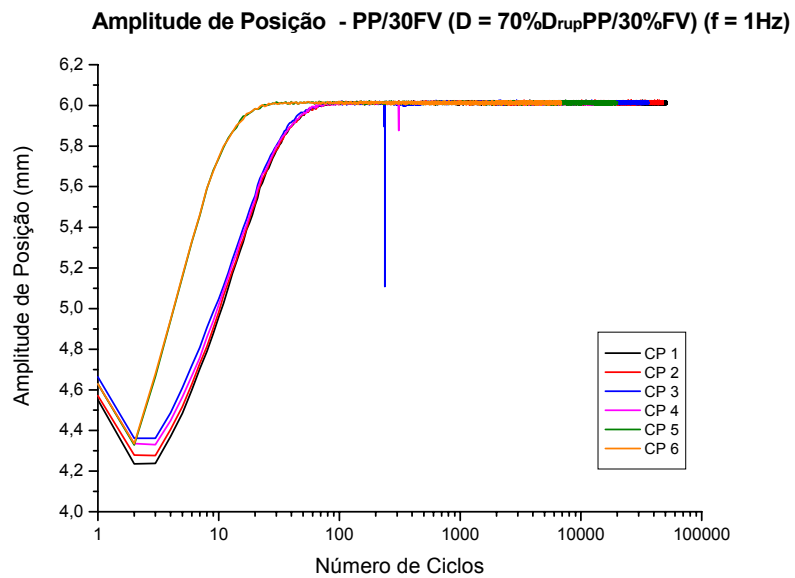


Figura 5. 7 - Amplitude de posição versus número de ciclos para PP/PP-g-MAH/30%FV (f = 1 Hz).

Observou-se também que a falha sempre ocorria nos pontos de aplicação da carga, apesar da tensão ser a mesma (constante) ao longo de todo o comprimento entre os pontos de apoio (ver Figura 4.8). Isto ocorria, provavelmente, porque nestes pontos havia a geração de defeitos superficiais devido ao atrito entre os apoios e os CPs ensaiados. Assim, nestes locais seria mais provável a geração de trincas superficiais, aumentando a probabilidade de falha nesta região.

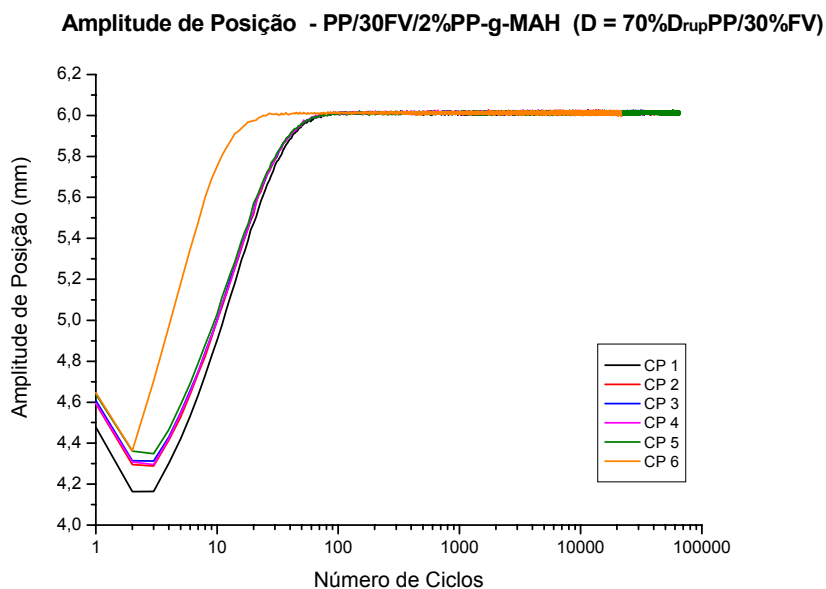


Figura 5. 8 - Amplitude de posição versus número de ciclos para os compósitos de PP/30%FV/2%PP-g-MAH ($f = 1$ Hz).

Nas Figuras 5.6 a 5.9 pode-se observar que apesar do número de CPs ensaiados, não foi obtida uma boa reprodutibilidade das curvas de amplitude de posição e de amplitude de tensão para ambas as composições. Observa-se a partir das Figuras 5.6 e 5.8 neste caso, que os valores ajustados da posição de deslocamento do atuador da máquina (que seriam posição máxima positiva = posição mínima negativa = 6 mm) como sendo constantes nos ensaios de fadiga

em controle de deslocamento não foram alcançados já no início dos ensaios, havendo um número de ciclos para ajuste da máquina até ser atingida a amplitude de posição máxima positiva e mínima negativa requerida. Além disso, nota-se uma variação neste número de ciclos para equilíbrio, mesmo entre os CPs de uma única composição.

Como resultado desta variação, o formato das curvas de amplitude de tensão versus número de ciclos foi bastante alterado, tanto no registro da amplitude máxima como no número de ciclos para falha (N_f) entre os CPs de uma única composição. Neste caso, a variação entre as curvas dos CPs de uma composição estaria quase sobrepondo com a variação das curvas da outra composição (PP/30%FV e PP/30%FV/2%PP-g-MAH).

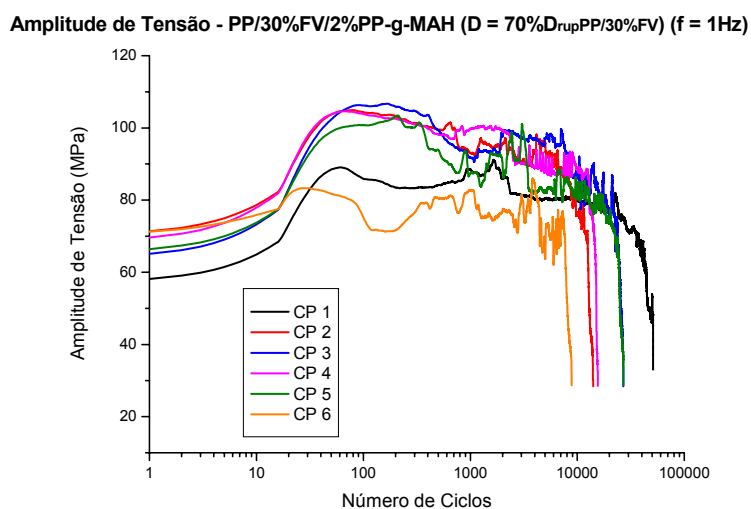


Figura 5. 9 - Amplitude de tensão versus número de ciclos para os compósitos de PP/30%FV/2%PP-g-MAH ($f = 1\text{ Hz}$).

Considerou-se, portanto que alguns parâmetros de ajuste da máquina onde foram realizados os ensaios dinâmicos deveriam ser modificados, buscando-se talvez melhorar ou minimizar o tempo para que fosse alcançado o valor de amplitude de posição estabelecido, e assim, melhorar a reprodutibilidade de resultados dos ensaios de fadiga para uma mesma composição.

A partir deste instante, conhecendo-se melhor o equipamento, tentou-se trabalhar para ajustar os parâmetros que melhor se adaptariam ao ensaio com 1 Hz de frequência. Com a ajuda de algumas ferramentas do software como a opção *LoopTunning* e *AutoTunning* os valores de ganho da máquina foram trabalhados e ajustados para as condições desejadas de ensaio. O valor de ganho que foi sugerido por estas ferramentas seria de 35,5 e a vazão de óleo na servoválvula seria utilizada em 50% de sua capacidade, sendo reduzida para 20L/min.

A seguir estão apresentados os resultados de reprodutibilidade em novos ensaios de fadiga para os compósitos de PP/30%FV sem compatibilizante interfacial, agora com novos parâmetros de calibração da máquina acima citados.

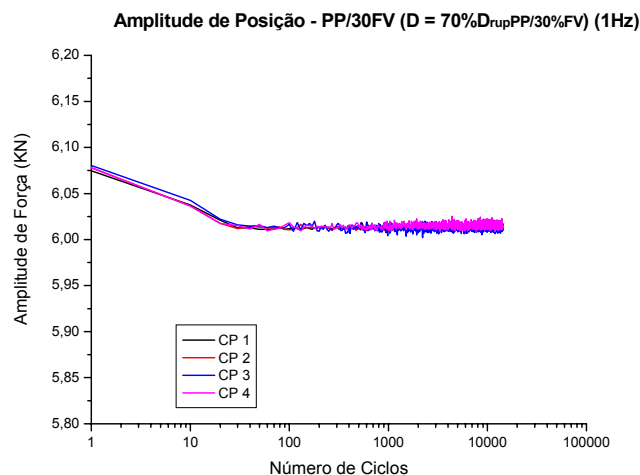


Figura 5. 10 - Amplitude de posição versus número de ciclos para os compósitos de PP/30%FV ($f = 1$ Hz).

Pode-se observar nas Figuras 5.10 e 5.11 a melhora no tempo (ou número de ciclos) para se atingir a amplitude requerida para o ensaio e, por conseqüência, na reprodutibilidade nos números de ciclos para falha, comparados às Figuras 5.6 e 5.7.

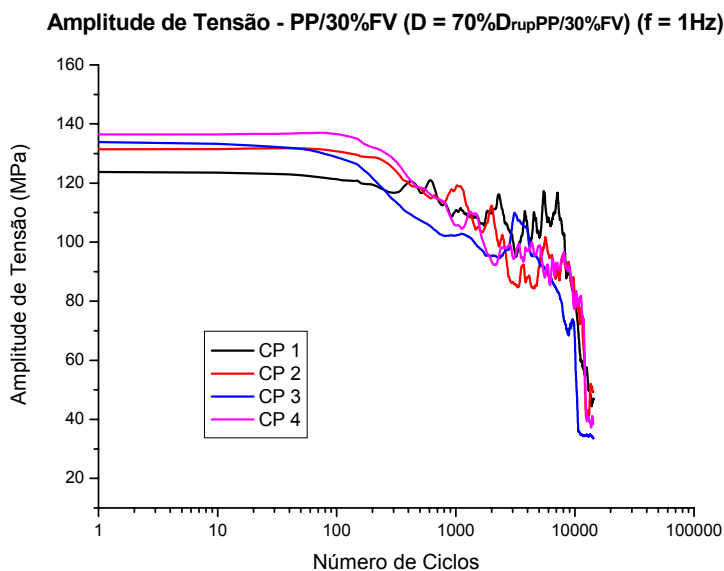


Figura 5. 11 - Amplitude de tensão versus número de ciclos (N) para falha de compósitos de PP/30%FV (f = 1 Hz).

Sendo assim, esta condução otimizada de operação da máquina de ensaios de fadiga foi utilizada para todas as composições, podendo-se verificar agora realmente a influência da compatibilização interfacial nas propriedades de fadiga mecânica nos compósitos de PP/PP-g-MAH/30%FV. Apesar das melhoras obtidas, vale salientar que o fato de se utilizar aqui um extensômetro do tipo “LVDT” (*linear voltage differential transformer*) para controle de deslocamento do atuador da máquina como único controle da deflexão nos ensaios de fadiga, em vez de um extensômetro de contato dinâmico específico para controle de deflexão (ou deformação) dos CPs nestes ensaios, pode também ter contribuído para a falta de reprodutibilidade adequada das curvas obtidas como resultado destes experimentos de fadiga, já que o módulo do material não sofre alteração significativa para resultar em diferenças nos níveis de amplitude de tensão, como os apresentados na Figura 5.11. Apesar do fato observado, verificou-se que estas diferenças nos níveis de amplitude de tensão, apresentadas nas Figuras 5.11 e

5.12, não alteraram significativamente o número de ciclos para a falha sob fadiga dos compósitos, o que motivou a continuidade do trabalho.

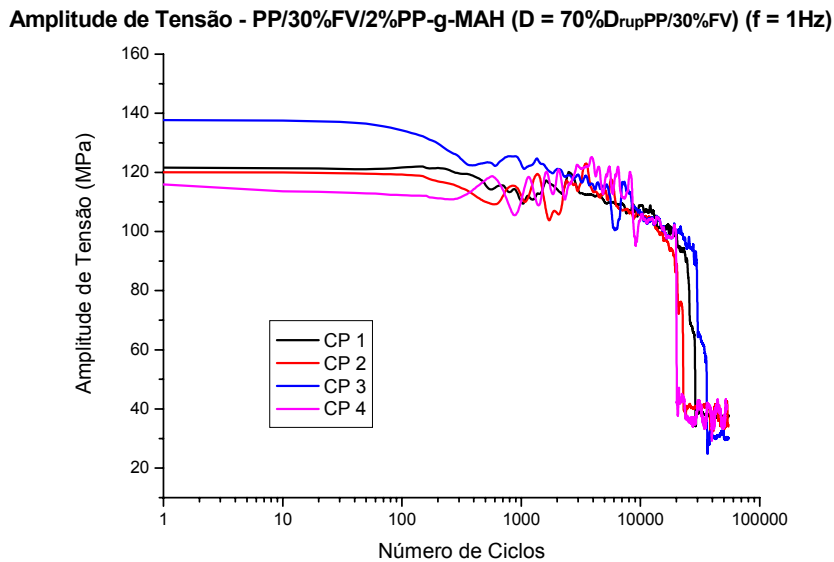


Figura 5. 12 - Amplitude de tensão versus número de ciclos (N) para falha de compósitos de PP/30%FV/2%PP-g-MAH ($f = 1\text{ Hz}$).

A vida em fadiga ou a durabilidade do material (número de ciclos suportado pelo material até a sua falha - N_f) é uma das propriedades mais importantes obtidas a partir dos ensaios de fadiga dinâmica dos materiais. Ensaios em fadiga realizados em modo por controle de deformação nos quais os materiais ensaiados são submetidos a níveis de deformação fixos, o comportamento dos materiais que apresentam módulos elásticos diferentes será bem distinto, sendo que os materiais com módulos elásticos inferiores serão submetidos a menores tensões em comparação aos materiais que apresentem módulos elásticos superiores. Assim, o nível de tensão sob fadiga suportado numa dada deformação é efetivamente proporcional ao módulo do material. Este fato geraria uma vantagem nas propriedades de longa duração para os materiais com módulos menores, fazendo com que sua vida em fadiga ou durabilidade seja ampliada em relação à dos materiais que apresentam módulos superiores [16]. Este fato pode ser

observado na Figura 5.13, quando se observa o comportamento do PP controle e dos compósitos de PP/PP-g-MAH/30%FV. Nota-se que o PP controle, com módulo elástico em flexão (E_{FL}) inferior em relação ao dos outros materiais (como apresentado na Figura 5.4 e na Tabela 5.4) apresenta um tempo de vida em fadiga superior ao dos compósitos.

Além disso, os efeitos da introdução de fibra de vidro e do compatibilizante interfacial nas propriedades de fadiga mecânica sob deformação constante indicam claramente que a adição de fibra de vidro ao PP por si só induz a falha deste material em um número de ciclos inferior ao do material não reforçado. Isto se deve ao fato de que sendo o compósito um material heterogêneo, as fibras de alto módulo atuam como concentradores de tensão no material e contribuem para maior geração de trincas no compósito. Apesar deste fato observado, torna-se mais significativo o aumento no nível de tensão suportado até a falha pelos compósitos de PP, em relação ao termoplástico não reforçado. Neste caso, o nível de tensão suportado pelo compósito PP/P30%FV é mais do que o dobro do nível de tensão suportado pelo PP controle. Sendo assim, a simples adição de FV a um material propicia ganhos substanciais no nível de tensão suportado pelo material durante sua sollicitação cíclica.

Melhoras significantes no desempenho de materiais termoplásticos reforçados com fibras de vidro ressaltam a importância dos agentes de acoplagem, e dos compatibilizantes interfaciais, que possam aprimorar as interações interfaciais entre a matriz e o reforço.

No compósito com compatibilizante interfacial (PP/30%FV/2%PP-g-MAH) teremos uma forte interação interfacial, ao contrário do compósito sem compatibilizante (PP/30%FV) que apresenta uma pobre ligação entre as fibras e a matriz. A existência de fortes ligações interfaciais com a presença do PP-g-MAH, além de aumentar o nível de tensão suportado pelo compósito, também contribuem para que o número de ciclos para falha catastrófica deste compósito seja mais que o dobro do número de ciclos para a falha do compósito PP/30%FV, como está mostrado na Figura 5.13.

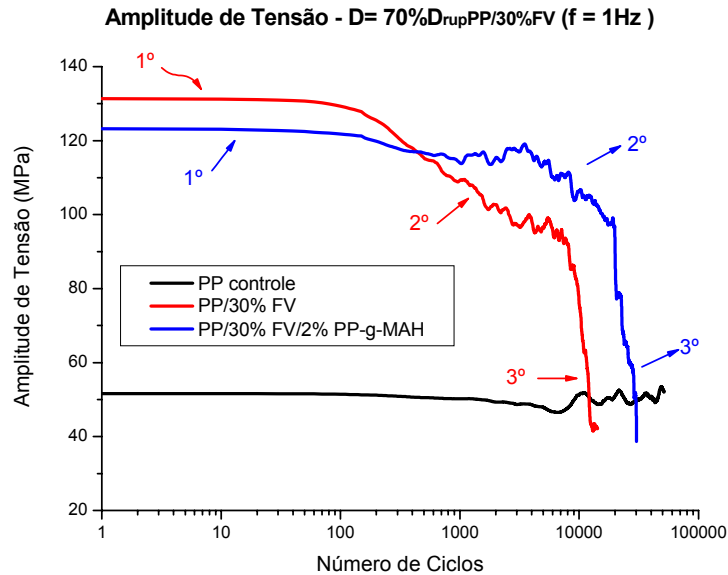


Figura 5. 13 - Amplitude de tensão versus número de ciclos: efeitos da adição de FV e PP-g-MAH nas propriedades de fadiga (f = 1 Hz).

Ainda analisando a Figura 5.13, podemos verificar que a presença de três estágios distintos de comportamento nas curvas de amplitude de tensão dos compósitos em análise, em função do número de ciclos sob fadiga. No 1º estágio observa-se um patamar constante (região de platô), onde os materiais ainda se apresentam em boas condições, não sofrendo tanto a influência da ciclagem mecânica. Já no 2º estágio temos uma região intermediária, onde há uma queda suave na tensão sustentada pelo material, e onde provavelmente, começam a ser geradas as trincas com propagação ainda estável. O 3º estágio seria a fase terminal, onde ocorre a queda brusca no nível de tensão suportada pelos compósitos, culminado com a propagação de uma trinca rápida através dos CPs em fadiga.

Analisando-se agora a influência propriamente dita da presença de variados teores em peso do compatibilizante interfacial PP-g-MAH nos compósitos de PP/PP-g-MAH/30%FV será apresentada a Figura 5.14 para discussão.

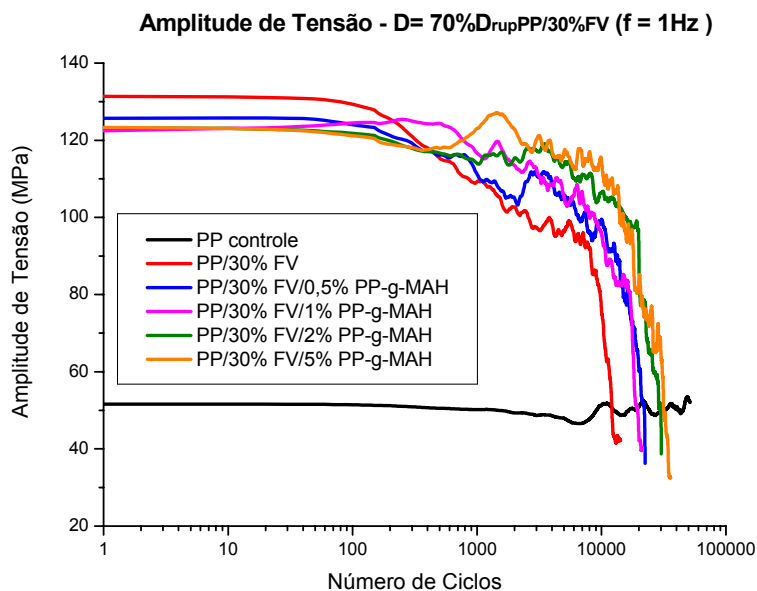


Figura 5. 14 - Amplitude de tensão versus número de ciclos: efeitos da adição de vários teores de PP-g-MAH nas propriedades de fadiga (f = 1 Hz).

Na análise da influência da adição do compatibilizante interfacial nas propriedades de fadiga, cada composição teve quatro corpos-de-prova ensaiados, e a partir dos resultados destes ensaios gerou-se uma curva média, que após ser suavizada para a eliminação dos ruídos, está apresentada na Figura 5.14. Nota-se, primeiramente, como citado anteriormente, o efeito da adição de fibra de vidro nas propriedades de fadiga. Posteriormente, poderemos agora discutir um pouco sobre a influência da adição do PP-g-MAH.

Considerando-se que a eficiência do compatibilizante interfacial no mecanismo de reforçamento mecânico dos compósitos de PP/PP-g-MAH/30%FV pode ser definida como uma função do máximo ganho na propriedade de resistência à fadiga alcançada com mínima concentração de PP-g-MAH, a análise dos dados da Figura 5.15 indica que um aumento na concentração de MAH leva a um ganho nas propriedades durabilidade sob fadiga. Traçando-se uma curva de ajuste nota-se que há uma tendência de nivelamento nesta propriedade com o

aumento do teor de PP-g-MAH presente no compósito. Esta tendência foi observada utilizando-se um teor máximo de PP-g-MAH adicionado ao compósito de 5%, sendo que no caso de P. E. Lopes [7, 33] foi utilizado 10% de PP-g-MAH para que fosse demonstrado com clareza esse efeito de concentração ótima. Além disso, as propriedades analisadas por P. E. Lopes foram propriedades mecânicas de curta duração, que seriam, provavelmente, menos sensíveis à influência de variação na espessura da camada da interfase formada pela adição do compatibilizante.

Apesar da tendência observada, com o número limitado de composições ensaiadas torna-se um pouco imprecisa a informação de qual seria exatamente o teor de MAH que corresponderia à saturação da superfície da FV com o copolímero PP-co-siloxano formado in situ para esta propriedade. Observa-se que se aumentando o teor de PP-g-MAH de 2 para 5% o ganho na resistência à fadiga não é tão significativo como foi de 1 ou 0,5 para 5%. Mas não se pode inferir que a concentração de 5% seria a concentração ótima, acima da qual nenhuma alteração seria observada. Assim, seria necessária uma análise mais detalhada, com composições em teores diferentes dos que foram aqui analisados, complementando-se os resultados obtidos neste trabalho.

Apesar disso, é fácil se notar o aumento no número de ciclos até a falha (N_f) com relação ao aumento no teor do compatibilizante interfacial presente no compósito. A adição do teor máximo de compatibilizante interfacial (5% de PP-g-MAH) chega a quase triplicar o número de ciclos até a falha em relação ao compósito que não apresenta introdução de PP-g-MAH (PP/30%FV), o que nos leva a inferir que na obtenção de uma interface com pobres ligações interfaciais, temos um maior número de fibras com comprimentos inferiores ao comprimento crítico sendo desacopladas, já que estas não estão fortemente aderidas à matriz. Sendo assim, a transferência de tensão da matriz para a fibra nestes materiais onde as ligações interfaciais são pobres não é muito boa e, um grande número de fibras se apresentariam desacopladas ou arrancadas, gerando a falha prematura do compósito.

Já a presença do compatibilizante interfacial afeta a adesão entre fibra e matriz. Como já dito anteriormente, se a resistência adesiva da interface fibra-polímero for aumentada, com um melhor molhamento da fibra pela resina, e se esta estiver próxima da resistência coesiva do polímero, as fibras permitirão a passagem da trinca, ou seja, a propagação de trinca ocorrerá através da matriz e as fibras, sem a ocorrência de desacoplamento (“*debonding*”) na interface (a interface presente do outro lado do plano da trinca permanecerá intacta (Figura 2.7 a)) [26]. Ou seja, o aumento no teor de compatibilizante interfacial no compósito gera um maior molhamento das fibras pela resina, aumentando a resistência adesiva da interfase e fazendo com que a transferência de tensão para a fibra seja eficiente. Assim, neste caso, as fibras contribuem para aumentar a resistência do material, necessitando de maiores energias ou de maior tempo de sollicitação para arrancamento e desacoplamento excessivo das fibras, devido à existência de uma zona interfacial mecanicamente forte. Desta maneira, apesar de haver a formação de trincas, sua propagação estável é mais lenta, prolongando a vida em fadiga do material, fazendo com que ele falhe em números de ciclos superiores. Além disso, também se pode inferir que o número de ciclos para falha nos compósitos aumenta em função da redução do efeito concentrador de tensão da FV no compósito com o aumento da espessura da interface/interfase formada na presença do copolímero PP-co-siloxano. Neste caso, existe também a contribuição de maiores energias dissipativas no trabalho de deformação cisalhante da interfase, da matriz próxima da região da interfase formada e no arrancamento das fibras da matriz (pull-out).

Um fato importante que deve ser levado em consideração neste trabalho seria a dispersão nos resultados observada nos ensaios de fadiga mecânica em flexão quatro-pontos e apresentada na Figura 5.15.

Apesar dos valores de amplitude de força média mostradas na Figura 5.15 nos mostrar que existe uma melhora na resistência à fadiga dos compósitos conforme se aumenta o teor de PP-g-MAH no compósito, este aumento no número de ciclos para falha foi menor que o esperado e verificado por exemplo

por E. K. Gamstedt [52], onde a vida em fadiga foi prolongada por aproximadamente dez vezes para os compósitos com interface mais forte (que possuíam PP-g-MAH em sua composição) e além disso observa-se na Figura 5.15 que estes valores apresentaram uma dispersão significativa.

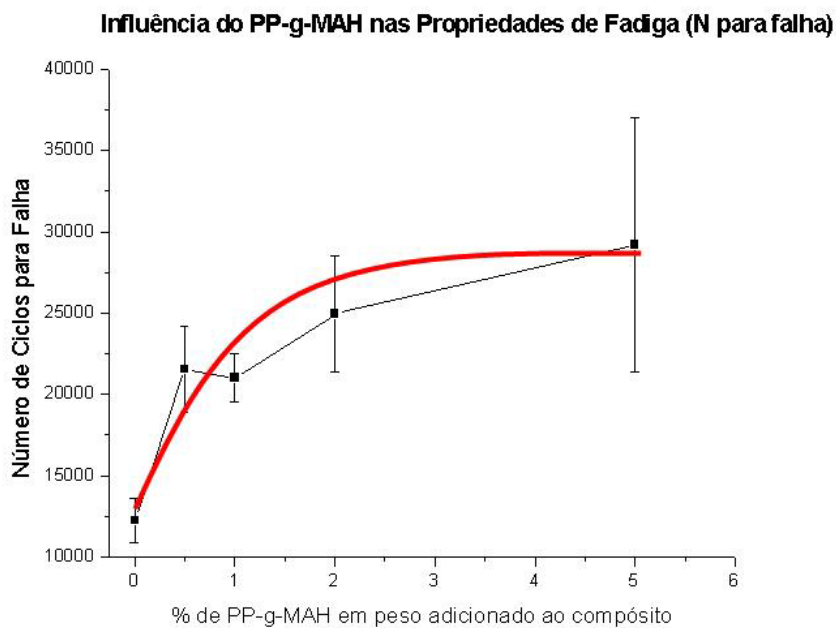


Figura 5. 15 - Influência da adição de PP-g-MAH nas propriedades de fadiga mecânica, neste caso, número de ciclos para falha dos compósitos.

K. K. Chawla [11] já ressaltou a dificuldade em relacionar os dados obtidos em ensaios de fadiga realizados em laboratórios e as propriedades apresentadas pelos materiais compósitos quando submetidos a aplicações reais de uso, devido principalmente à inerente heterogeneidade e anisotropia natural destes materiais. O comportamento em fratura dos materiais compósitos é caracterizado pela multiplicidade de modos de danos, como: microfibrilamento sob tensão (*crazing*) da matriz (em uma matriz polimérica), trincamento da matriz (em matrizes frágeis), fratura da fibra, delaminação, desacoplamento, crescimento de vazios, e trincamento multidirecional, sendo que estes mecanismos se manifestam cedo na

vida em fadiga de compósitos. No caso de materiais isotrópicos, uma única trinca se propaga na direção perpendicular à direção de carregamento. Já em compósitos reforçados, uma variedade de mecanismos de danos subcríticos leva a formação de uma zona de danos altamente difusa. Isto nos leva a concluir que o mecanismo de falha nos materiais compósitos é muito complexo, e pode ser atribuído a vários fatores, o que poderia justificar a existência de uma dispersão significativa obtida neste trabalho.

Além disso, ainda pode-se inferir que a realização dos ensaios de fadiga mecânica, conduzidos a 70% da deflexão de ruptura do compósito referência (PP/30%FV), privilegiou de alguma maneira a influência de quaisquer tipos de defeitos presentes nos materiais moldados, fazendo assim com que a diferença entre o comportamento (N_f) dos materiais reforçados com a presença do compatibilizante interfacial PP-g-MAH, apesar de ter sido aproximadamente três vezes superior em número, não forneceu ganhos significativos e esperados. Este privilégio de defeitos também pode ter influenciado na dispersão já apresentada na Figura 5.15.

Além disso, para que a metodologia dos ensaios fosse aprimorada, também deveria ser utilizado um sistema de extensômetros dinâmicos ou também *strain gages*, para que a deformação nos CPs fosse realmente obtida durante o ensaio, garantindo-se assim a medida em tempo real das deformações ou deflexões, além desta utilização disponibilizar a realização dos ensaios em controle de carga, melhorando o registro da deformação.

Seguindo com os objetivos deste trabalho, alguns corpos-de-prova dos compósitos reforçados com 30% de FV foram envelhecidos em fadiga para verificar se seria possível se realizar alguma previsão comparativa da vida útil sob fadiga com tempos de ensaios mais curtos, agilizando a obtenção de informações sobre as propriedades de fadiga dos materiais. Para tal, estes CPs pré-envelhecidos seriam posteriormente submetidos a análise dinâmico mecânica (DMTA), para que fosse verificado o comportamento dos materiais após o alívio das tensões térmicas interfaciais existentes após moldagem.

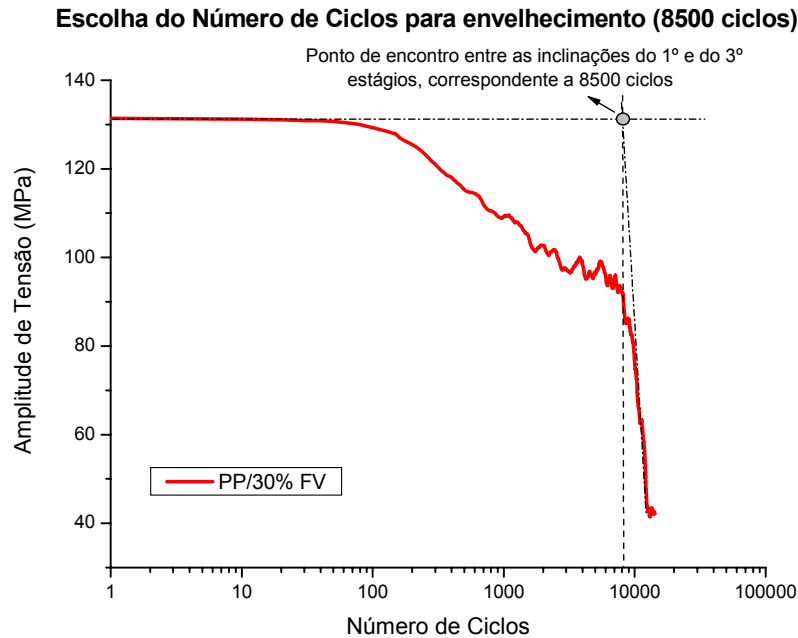


Figura 5. 16 - Escolha do número de ciclos para envelhecimento dos compósitos (com base nas propriedades do compósito PP/30%FV) a serem posteriormente analisados em DMTA.

A escolha do tempo de envelhecimento também foi baseada no comportamento sob fadiga do compósito de PP/30%FV sem compatibilizante interfacial. Como já citado anteriormente, observou-se a presença de três estágios distintos nos dados de amplitude de tensão versus número de ciclos para os compósitos. Para a escolha do número de ciclos para o envelhecimento das amostras que seriam conduzidas a ensaios em DMTA, foi utilizada a intersecção das inclinações do 1º e do 3º estágio, sendo uma região onde já teríamos a presença de alguns danos, mas ainda não seria atingida a falha completa do CP, possibilitando a sua utilização nos ensaios dinâmicos de curta duração. Assim, como mostrado na Figura 5.16, o número de ciclos definido para envelhecimento foi de 8500 ciclos.

5.7 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMTA)

Como um dos principais objetivos deste trabalho seria o de obter informações, em tempos curtos, que fornecessem indicativas sobre o comportamento sob fadiga mecânica de compósitos de PP reforçado com 30% de FV, apresentam-se, neste tópico, os resultados obtidos na busca de uma correlação entre a tangente de perda ($\tan \delta$), obtida por DMTA, e os resultados reais de durabilidade sob fadiga mecânica. Esta correlação pôde ser realizada, pois já se sabe que o atrito interfacial fibra-polímero sob solitação cíclica, conforme discutido no item 3.3 da Revisão Bibliográfica, pode ser ampliado ou reduzido em função do grau de interação ou adesão interfacial, podendo ser traduzido pelo parâmetro de perda mecânica ou tangente de perda ($\tan \delta$) do compósito durante a análise por DMTA [9, 10, 33, 55].

Ressalta-se aqui que o efetivo desempenho sob fadiga mecânica destes materiais já foi determinado por ensaios de fadiga em flexão quatro-pontos sob modo de controle por deformação e freqüência de 1 Hz, sendo os dados apresentados no item 5.6.

Neste sentido, a análise por DMTA permitiria observar o desempenho mecânico dos compósitos envelhecidos e não envelhecidos em fadiga, verificando suas propriedades características (E' , E'' e $\tan \delta$) com a influência da ciclagem mecânica no atrito interno do compósito.

Nesta análise por DMTA, seria obtida a resposta medida na região viscoelástica linear dos materiais que não foram pré-envelhecidos e dos materiais que sofreram uma história de solitação na região viscoelástica não linear pelo pré-envelhecimento sob fadiga. Assim, espera-se que a melhor correlação seja obtida entre as propriedades efetivas de fadiga mecânica (durabilidade ou vida útil em fadiga) e as propriedades dinâmico-mecânicas de curta duração das amostras pré-envelhidas sob fadiga.

Sabe-se que a geração de calor pode ser também um fator muito importante na queda da vida útil em fadiga, principalmente a altas frequências e altas tensões. L. E. Nielsen [16] observou que conforme as trincas são reveladas tem-se um aumento no atrito interno, principalmente próximo à interface, o que causa a geração de calor, ou aumento na temperatura, que não pode ser dissipado facilmente. Isso faz com que a resistência do polímero e o módulo elástico diminuam, sendo que a falha catastrófica pode ocorrer rapidamente [16]. Assim, espera-se que os ensaios dinâmico-mecânicos (DMTA) possam ser considerados como uma técnica aplicável no monitoramento da fadiga nos materiais.

Neste caso, pretendem-se obter, através da análise dinâmico-mecânica, algumas informações sobre a influência da adição do compatibilizante interfacial na interação ou adesão interfacial fibra-polímero dos compósitos e tentar ampliar o efeito desta compatibilização interfacial através do pré-envelhecimento sob fadiga dos compósitos.

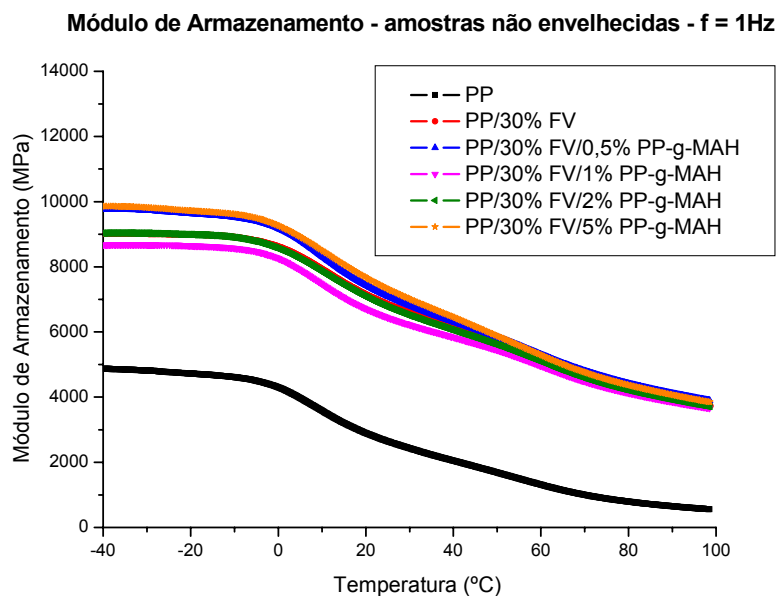


Figura 5. 17 - Módulo de armazenamento (E'), em função da temperatura, para o PP controle e para os diversos compósitos de PP/PP-g-MAH/30%FV.

Na Figura 5.17 estão apresentadas as curvas do módulo de armazenamento (E') do PP controle e dos compósitos de PP/PP-g-MAH/30%FV em função da varredura de temperatura na faixa de -40 a 100 °C, obtidos em DMTA com amplitude de deformação e frequência constantes. Estas curvas correspondem a curva média de dois ou três CPs para cada composição analisadas por DMTA.

Observa-se explicitamente uma queda do módulo de armazenamento com aumento da temperatura, sendo que o início da queda mais acentuada ocorre em torno de 10 °C, ou próximo à temperatura de transição vítrea (T_g) da matriz polimérica de PP homopolímero.

Além disso, na Figura 5.17 é marcante o efeito, já comentado anteriormente nos ensaios de fadiga, da adição da fibra no módulo de armazenamento dos materiais. Percebe-se, que neste caso, que na temperatura ambiente o módulo dos compósitos se apresenta, na melhor condição, (que seria para o compósito com 5% de PP-g-MAH), quase três vezes superior ao módulo do PP controle, evidenciando o efeito reforçativo das fibras de vidro nos compósitos. Ainda nota-se que as diversas curvas do módulo de armazenamento (E') dos compósitos de PP/PP-g-MAH/30%FV, em função do teor de PP-g-MAH incorporado, ficam distribuídas de uma maneira não muito coerente acima da temperatura da transição α' do PP (em torno de 40 °C), onde a influência da compatibilização interfacial se torna praticamente nula na propriedade do módulo de armazenamento elástico do compósito (E').

Na Tabela 5.6 buscou-se demonstrar o aumento “efetivo” verificado no módulo dos compósitos, em função do grau de compatibilização interfacial com PP-g-MAH, sendo que para tal foi realizada uma relação entre o módulo das diversas composições do compósito de PP/PP-g-MAH/30%FV e o módulo do PP controle (matriz), processado com a mesma história térmica recebida pelos compósitos.

Observou-se nos resultados apresentados na Tabela 5.6 que o efeito da maior adesão interfacial não proporcionou nenhum aumento no módulo relativo dos compósitos, mantendo-se este quase que inalterado em relação ao compósito de PP/30%FV sem compatibilizante, nas temperaturas acima de 60 °C (após relaxação das tensões térmicas interfaciais). Este fato também foi observado nos ensaios estáticos de flexão em quatro-pontos. Portanto, pode-se inferir que acima da temperatura de transição vítrea da matriz polimérica, a influência da compatibilização interfacial torna-se nula no módulo de engenharia dos compósitos de PP.

Tabela 5. 6 - Dados da Tg e do módulo de armazenamento relativo (E'_c/E'_m) dos compósitos de PP em várias temperaturas.

Amostras	Módulo Relativo Dinâmico (E'_c/E'_m)					Temperatura
	23 °C	40 °C	60 °C	80 °C	Tg	Tg (°C)*
PP controle - E' (valor absoluto em GPa)	2,74	2,04	1,31	0,79	3,75	7,9
PP/30%FV	2,54	3,02	3,97	5,42	7,99	9,2
PP/30%FV/0,5%PP-g-MAH	2,64	3,09	4,05	5,57	8,45	8,7
PP/30%FV/1%PP-g-MAH	2,38	2,86	3,77	5,21	7,64	8,1
PP/30%FV/2%PP-g-MAH	2,51	2,96	3,88	5,32	7,90	9,4
PP/30%FV/5%PP-g-MAH	2,72	3,16	4,04	5,52	8,59	8,9

* obtida da curva de E''.

Sabe-se que no resfriamento dos materiais, durante a sua moldagem por injeção, tem-se uma contração térmica diferencial inerente entre a matriz e as fibras, que conduz a um intertravamento mecânico das fibras pela matriz devido às tensões térmicas interfaciais, mesmo não havendo interações químicas na interface fibra-polímero [29]. A partir desta constatação deve-se destacar que para os resultados aqui apresentados, só será possível se analisar de maneira coerente a influência do compatibilizante interfacial na medida das propriedades dinâmico-mecânicas, obtidas por DMTA dos compósitos de PP, em temperaturas quando as

tensões térmicas interfaciais se tornam nulas, neste caso acima da faixa de 40 a 60 °C.

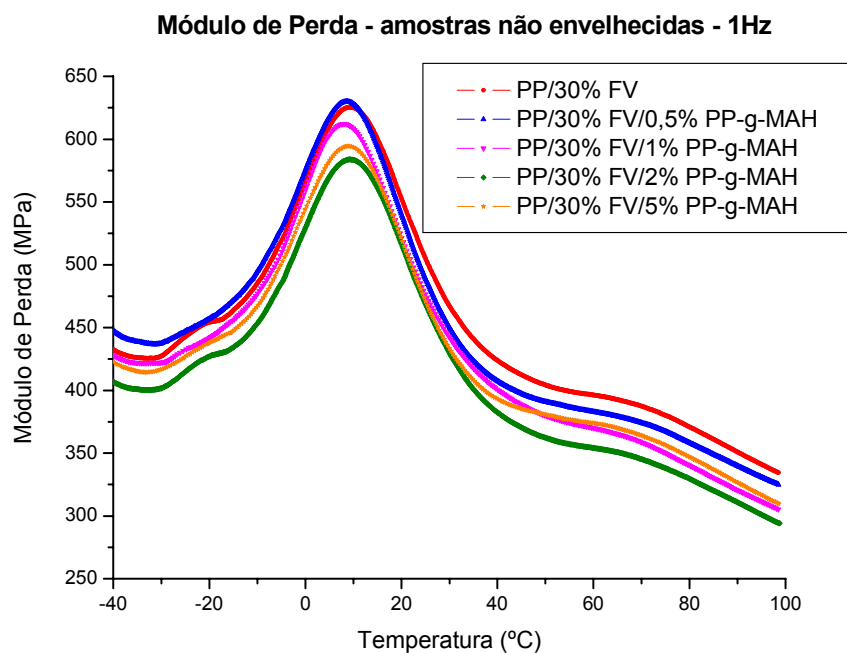


Figura 5. 18 - Módulo de perda (E''), em função da temperatura, para o PP controle e para os diversos compósitos de PP/ PP-g-MAH/30%FV.

Na Figura 5.18, observa-se um aumento no valor de E'' inversamente proporcional, na maioria dos compósitos, ao aumento no teor de PP-g-MAH, em função do aumento na temperatura, principalmente acima de 60 °C. Isto porque, quando a adesão interfacial não é muito forte, os valores dos fatores de perda mecânica (E'') que são associados à movimentação molecular do polímero na interface fibra-polímero, aumentam com o aumento da temperatura, tal como ocorreu para o compósito de PP/30%FV sem compatibilizante. Assim, observou-se que com o aumento no grau de interação interfacial induzido pelo teor crescente do compatibilizante empregado no compósito diminuiu a energia dissipada da componente viscosa sob sollicitação cíclica por deformação em flexão do compósito.

Apesar disso, o aumento no teor de PP-g-MAH no compósito reduziu o valor de E'' , até um teor de 2% de PP-g-MAH. Acima deste, ou seja, com 5% de PP-g-MAH, houve um aumento em E'' em relação ao de 2% de PP-g-MAH e até mesmo em relação ao compósito com 1% do compatibilizante interfacial funcionalizado com anidrido maleico.

Este aumento pode ser conferido de forma mais clara e ampliada nas temperaturas acima de 60 °C, após alívio das tensões térmicas interfaciais, conforme demonstrado na Figura 5.19.

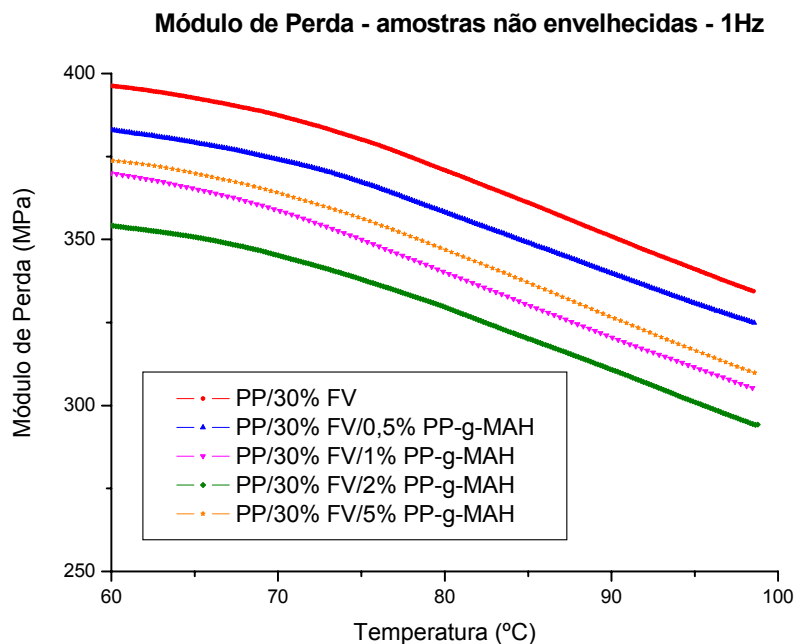


Figura 5. 19 - Módulo de perda (E'') para o PP controle e para os diversos compósitos de PP/PP-g-MAH/30%FV, no intervalo de 60 a 100 °C.

Portanto, nesta concentração de PP-g-MAH (5%) no compósito, pode-se inferir que o aumento de E'' deva ser atribuído à formação de uma interfase mais espessa de copolímero de PP-co-siloxano, acima da concentração mínima (concentração ótima) necessária para saturação de toda a superfície da FV, conforme estipulado por P. E. Lopes et al [7, 33]. Assim, conforme se aumenta a

espessura e, conseqüentemente o volume, desta interfase, maior será a sua contribuição para o módulo de perda do compósito.

Na Figura 5.20 estão apresentadas as curvas de tangente de perda mecânica, ou amortecimento mecânico ($\tan \delta$) dos compósitos, obtidos da relação dos módulos de perda (E'') e armazenamento (E') destes materiais, mostrando a relação entre os dois componentes anteriormente discutidos em um só gráfico e eliminando desta maneira influência de quaisquer fatores externos nestas propriedades individuais.

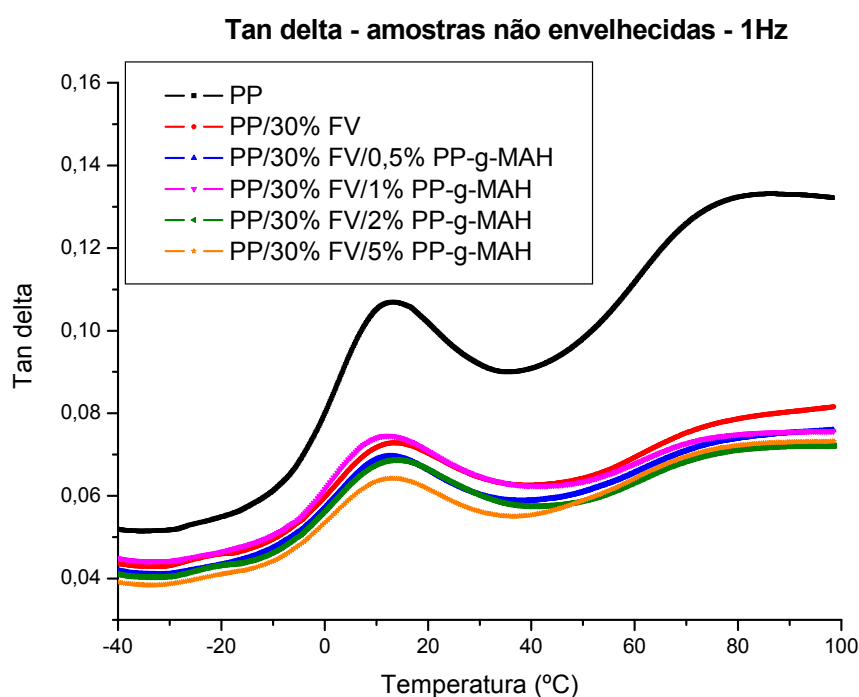


Figura 5. 20 - Amortecimento mecânico ($\tan \delta$) para o PP controle e os diversos compósitos de PP/PP-g-MAH/30%FV, em função da temperatura.

Nesta propriedade pode-se observar enfaticamente o efeito da substituição de parte da matriz (com propriedades viscoelásticas) por um material considerado por J. Kubát [9] como perfeitamente elástico (apresentando $\tan \delta = 0$), como é o caso da fibra de vidro, que foi usada aqui como reforço. Este fato está

explicitamente apresentado pela diferença nos valores de $\tan \delta$ das amostras de PP controle e do compósito de PP/30%FV sem compatibilizante. Nota-se claramente a diminuição no valor de $\tan \delta$ do compósito, ou tangente de perda mecânica, com a introdução de 30% de fibra de vidro no compósito, em relação ao $\tan \delta$ da matriz pura. Isto porque no PP controle temos a presença de 100% de material viscoelástico, que possui comportamento viscoso e elástico ao mesmo tempo (ou seja, que apresenta quando solicitado uma dissipação de energia viscosa), e no compósito, 30% em peso deste material viscoelástico foi substituído por um material elástico, que não apresenta perda de energia viscosa durante a solicitação (a tensão, ou deformação, aplicada não será defasada uma em relação à outra).

Analisando o comportamento de $\tan \delta$ dos compósitos de PP/PP-g-MAH/30%FV em função do grau de compatibilização interfacial com o teor de PP-g-MAH, na Figura 5.20 pode-se verificar que o valor de $\tan \delta$ do compósito de PP/30%FV sem compatibilizante apresenta um crescimento contínuo com o aumento da temperatura, se afastando bastante dos demais compósitos compatibilizados com PP-g-MAH.

Este aumento progressivo no $\tan \delta$ advém da alta dissipação de energia viscosa devido ao atrito interfacial no compósito com movimentação das cadeias moleculares, na ausência de boa compatibilização interfacial neste compósito de PP/30%FV sem o compatibilizante interfacial de PP-g-MAH.

Este efeito é mostrado de forma ampliada na Figura 5.21, na faixa de temperaturas entre 60 e 100 °C.

Desta maneira, a adesão interfacial fibra-polímero, que influi diretamente na mobilidade molecular polimérica na região da interfase, levaria também, por consequência, a um maior amortecimento mecânico ($\tan \delta$) para os compósitos que não apresentam uma boa compatibilização interfacial, conseguida em função do teor do compatibilizante interfacial de PP-g-MAH presente no compósito de PP/30%FV [29].

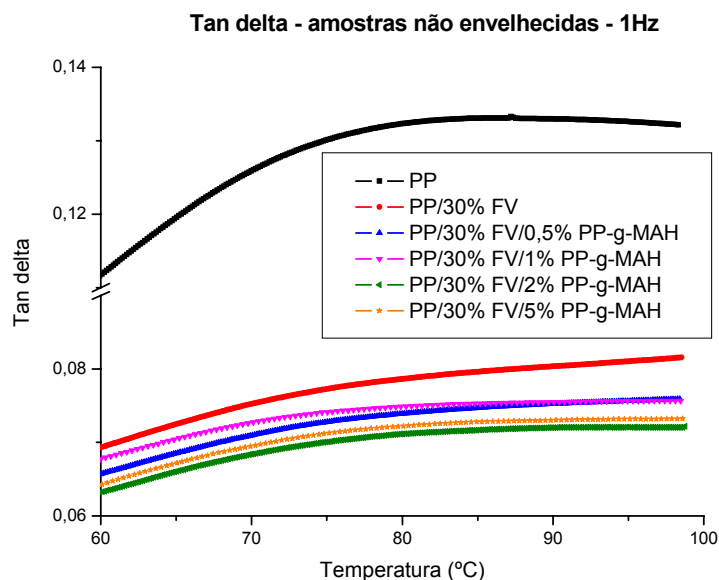


Figura 5. 21 - Amortecimento mecânico ($\tan \delta$) para o PP controle e os compósitos de PP/PP-g-MAH/30%FV no intervalo de temperaturas entre 60 e 100 °C.

Apesar disso, não se nota uma tendência estritamente direta entre o aumento na compatibilização interfacial gerada pelo aumento do teor de PP-g-MAH no compósito e a redução no valor de tan delta, mesmo acima de 60 °C, já que o valor de $\tan \delta$ para o compósito com 5% de PP-g-MAH volta a aumentar e se localizar acima do compósito com 2%, como também ocorreu para a propriedade de módulo de perda (E'').

Apesar deste fato, pode-se fazer uma análise de tendência entre o comportamento da propriedade de $\tan \delta$ dos compósitos de PP/PP-g-MAH/30%FV e a concentração do compatibilizante interfacial de polipropileno maleificado nestes compósitos. A Figura 5.22 mostra esta tendência nas temperaturas onde as tensões térmicas interfaciais são anuladas.

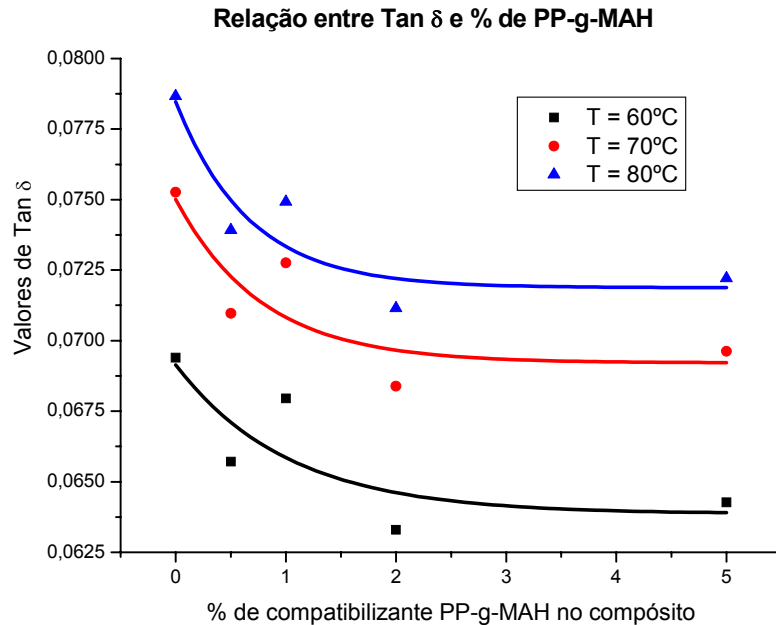


Figura 5. 22 - Valores de $\tan \delta$ dos compósitos não envelhecidos de PP/PP-g-MAH/30%FV em função da adição de PP-g-MAH ao compósito, nas temperaturas de 60, 70 e 80 °C.

Observa-se na Figura 5.22 que existe um desvio significativo nas curvas de ajuste para $T = 60, 70$ e 80 °C, mas que realmente há uma tendência geral de queda nos valores de $\tan \delta$ quando se adiciona PP-g-MAH ao compósito, sendo que com o ajuste, esta queda praticamente chega a nivelar entre os teores de 2 e 5% de PP-g-MAH, principalmente para as temperaturas superiores (melhor representada pela curva a 80 °C).

Este nivelamento também foi observado por P. E. Lopes [7, 33], nos ensaios dinâmico-mecânicos de DMTA, mas principalmente nas propriedades de curta duração de resistência à tração (RT) e resistência ao impacto (RI). Assim, os resultados das propriedades dinâmico-mecânicas avaliadas neste trabalho são de uma forma geral, muito similares aos apresentados por P.E. Lopes. Apesar dos equipamentos utilizados e as configurações empregadas nos ensaios das duas

análises por DMTA não serem efetivamente os mesmos, esta similaridade no comportamento dos compósitos de PP/PP-g-MAH/30%FV demonstra um bom grau de confiabilidade dos resultados de DMTA apresentados neste trabalho.

Na tentativa da obtenção de informações relevantes sobre o comportamento sob fadiga mecânica dos materiais, com uma diminuição no tempo necessário para a análise efetiva do comportamento dos compósitos submetidos à fadiga sob solitação cíclica, algumas amostras foram pré-envelhecidas sob curtos tempos de solitação cíclica e analisadas em DMTA. A seguir, estão apresentados estes resultados.

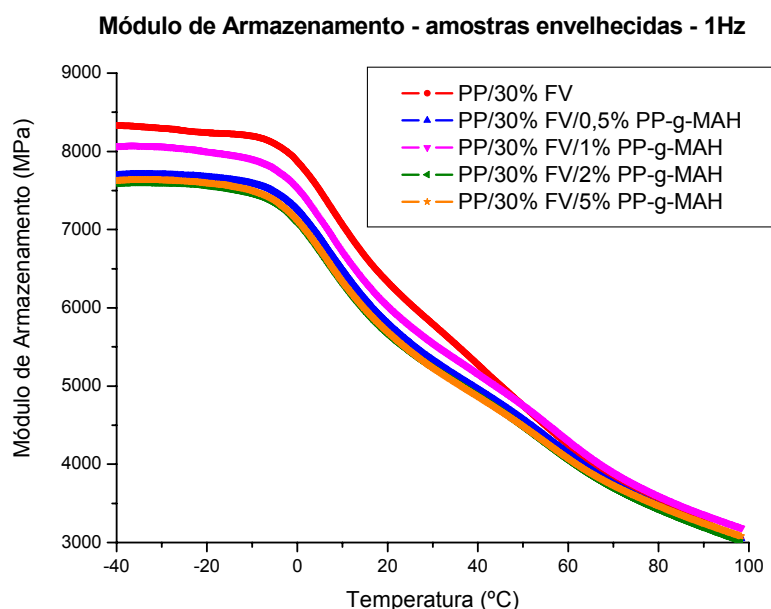


Figura 5. 23 - Módulos de armazenamento (E') dos compósitos de PP/PP-g-MAH/30%FV envelhecidos sob fadiga em 8500 ciclos, em função da temperatura.

Na Figura 5.23 nota-se que com o envelhecimento sob fadiga tem-se uma pequena diminuição de E' em relação aos valores obtidos sem envelhecimento, mostrados anteriormente na Figura 5.17, como pode ser claramente observado na Tabela 5.7. Isto porque provavelmente, apesar do tempo de envelhecimento não ter sido elevado, este teria sido suficiente para que as fibras menores presentes

nos compósitos fossem desacopladas, fazendo com que a rigidez em todos os compósitos pré-envelhecidos fosse reduzida.

Tabela 5. 7 – Comparação entre os valores do módulo de armazenamento das amostras não envelhecidas e pré-envelhecidas sob fadiga.

Amostras	Módulo de Armazenamento (E')					
	0 °C		20 °C		80 °C	
	Não Env.*	Env.**	Não Env.*	Env.**	Não Env.*	Env.**
PP controle	4294	-	2895	-	791	-
PP/30%FV	8615	7933	7143	6332	4290	3530
PP/30%FV/0,5%PP-g-MAH	9173	7315	7428	5803	4405	3461
PP/30%FV/1%PP-g-MAH	8261	7581	6708	6010	4123	3589
PP/30%FV/2%PP-g-MAH	8553	7146	7076	5660	4211	3411
PP/30%FV/5%PP-g-MAH	9247	7179	7659	5687	4366	3465

* Amostras que não foram envelhecidas em fadiga para análise em DMTA

** Amostras envelhecidas em 8500 ciclos e analisadas em DMTA

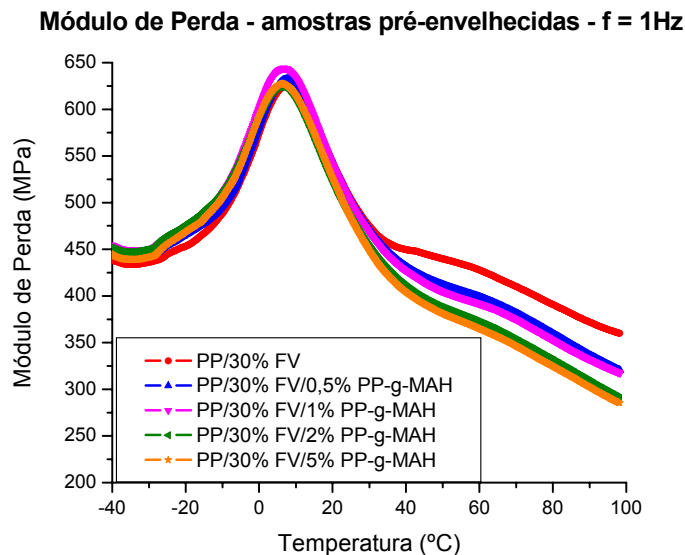


Figura 5. 24 - Módulos de perda (E'') dos compósitos de PP/PP-g-MAH/30%FV envelhecidos sob fadiga em 8500 ciclos, em função da temperatura.

Já na Figura 5.24 temos apresentado o módulo de perda (E'') dos compósitos de PP/PP-g-MAH/30%FV pré-envelhecidos. Nesta Figura observa-se que o compósito com maior teor de PP-g-MAH (5%) apresentou o menor valor de E'' e na faixa de temperaturas onde as tensões térmicas interfaciais são aliviadas, mas é notório que estes valores se encontram muito próximos e quase sobrepostos aos dos encontrados pelos compósitos com 2% em peso de PP-g-MAH. É interessante também poder se observar nesta propriedade um agrupamento entre os compósitos com 0,5 e 1% de PP-g-MAH e entre os que possuem 2 e 5% de PP-g-MAH acima de 40 °C. Este exato agrupamento também foi observado nos resultados de durabilidade ou número de ciclos para falha (N_f) nos ensaios de fadiga mecânica sob solitação cíclica, mostrando uma grande similaridade de comportamento entre os dois ensaios.

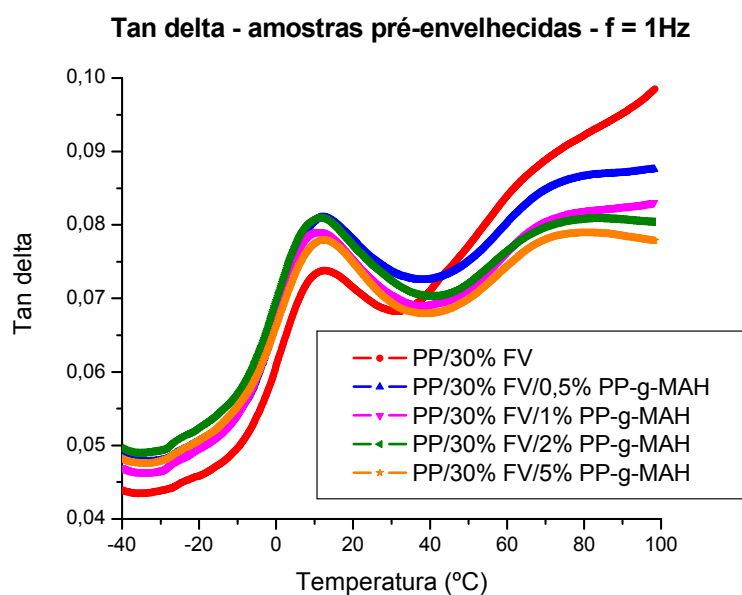


Figura 5. 25 - Amortecimento mecânico ($\tan \delta$) dos compósitos de PP/PP-g-MAH/30%FV envelhecidos sob fadiga em 8500 ciclos, em função da temperatura.

Na Figura 5.25 temos apresentado o amortecimento mecânico, ou $\tan \delta$, que nada mais é do que a relação entre os módulos de perda e de

armazenamento, para os compósitos que foram pré-envelhecidos. Os valores de $\tan \delta$ abaixo de 40 °C não apresentaram muita coerência, porém acima desta temperatura (onde as tensões térmicas interfaciais já começam a ser aliviadas) nota-se uma relação inversa entre o valor de $\tan \delta$ e o teor de PP-g-MAH no compósito. Conforme se aumenta o teor de PP-g-MAH observa-se a queda no valor de $\tan \delta$ para os compósitos, o que também reflete bem os resultados de N_f sob fadiga mecânica.

Deve-se observar também em destaque o comportamento do compósito PP/30%FV sem compatibilizante. Seus valores de $\tan \delta$ dispararam crescentemente com o aumento da temperatura, como melhor observado na ampliação mostrada da Figura 5.26.

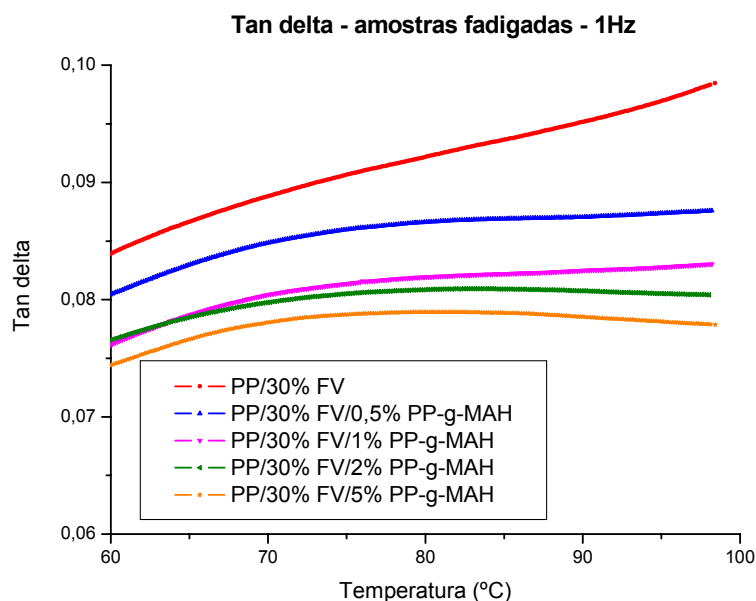


Figura 5. 26 - Amortecimento mecânico ($\tan \delta$) para o PP controle e para os compósitos de PP/PP-g-MAH/30%FV pré-envelhecidos, no intervalo de temperaturas entre 60 e 100 °C.

Este crescimento se apresentou notoriamente mais acentuado do que aquele observado nas amostras não envelhecidas. Certamente temos aqui um

maior número de fibras com comprimentos sub-críticos sendo desacopladas, devido à sollicitação ou ao pré-envelhecimento sob fadiga das amostras, fato que seria refletido em um maior número de danos interfaciais fibra-polímero principalmente pela existência de uma ligação fibra-polímero não tão eficiente nestes compósitos de PP/30%FV sem compatibilizante interfacial. Já os compósitos que possuem o compatibilizante interfacial de PP-g-MAH apresentam seu valor de $\tan \delta$ praticamente nivelado a partir de 80 °C, sendo que para os compósitos com 2 e 5% de PP-g-MAH em peso, estes valores chegam a ligeiramente cair acima da temperatura de 90 °C. Ou seja, adição crescente de PP-g-MAH ao compósito, traduzida em termos de aumento na adesão fibra-polímero, mostra-se presente na forma de um quase nivelamento nos valores de $\tan \delta$ acima de 60 °C.

Na Figura 5.27, os valores de $\tan \delta$ das amostras pré-envelhecidas sob sollicitação mecânica cíclica são apresentados, no intervalo de temperaturas entre 60 e 80 °C, quando as tensões térmicas interfaciais são nulas.

Observa-se nesta Figura 5.27 que o ajuste das curvas aos dados de $\tan \delta$ das amostras pré-envelhecidas, em função do teor de PP-g-MAH no compósito, é visivelmente melhor do que o mesmo verificado nas amostras não envelhecidas dos mesmos compósitos, conforme apresentado anteriormente na Figura 5.22. Esta menor dispersão nos dados de $\tan \delta$ das amostras pré-envelhecidas aumenta a confiabilidade na interpretação desta propriedade que monitora a intensidade do atrito interfacial fibra-polímero, em função do grau de interação interfacial alcançado com o teor de compatibilizante de PP-g-MAH. Portanto, avaliando o comportamento da curva de $\tan \delta$ em função do teor de compatibilizante, pode-se evidenciar de forma mais clara nestas amostras pré-envelhecidas sob fadiga a existência de uma concentração ótima do compatibilizante, em torno de 2 % de PP-g-MAH, acima da qual se verifica nenhuma melhoria no grau de adesão interfacial do compósito.

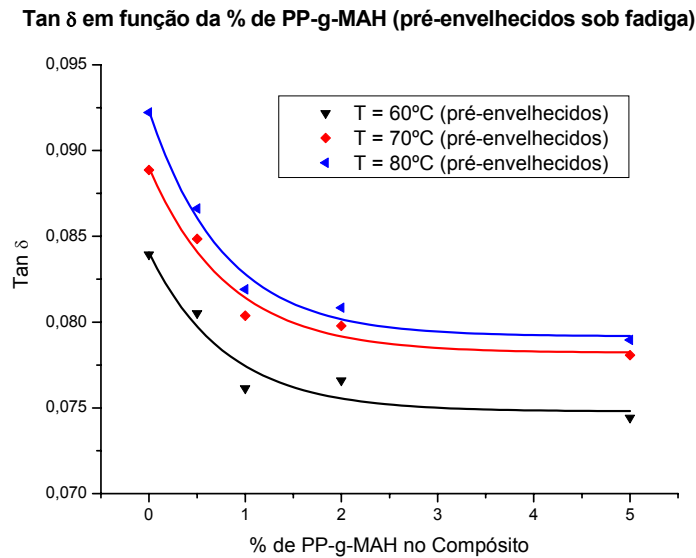


Figura 5. 27 - Amortecimento mecânico (tan δ) dos compósitos de PP/PP-g-MAH/30%FV envelhecidos sob fadiga em 8500 ciclos, em função do teor de PP-g-MAH no compósito.

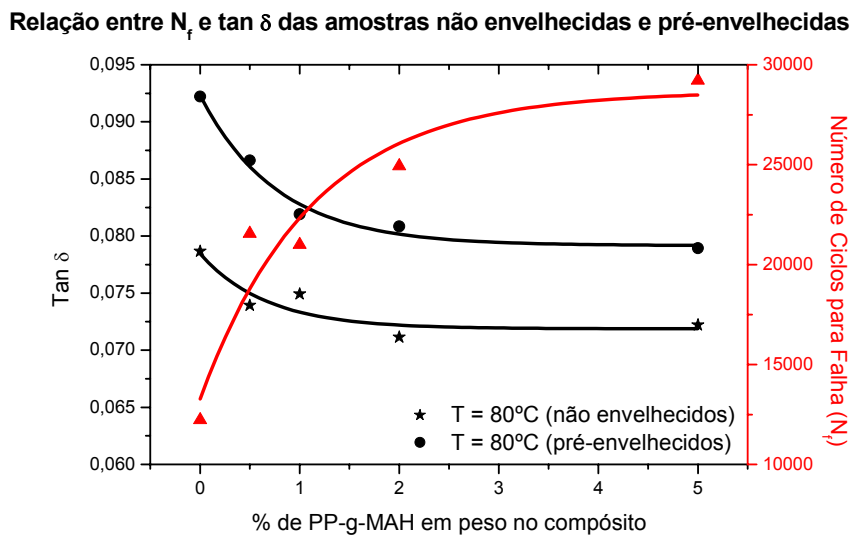


Figura 5. 28 - Relação entre N_f e tan δ determinada na temperatura de 80 °C para os compósitos de PP/PP-g-MAH/FV não envelhecidos e pré-envelhecidos sob fadiga, em função do teor de PP-g-MAH no compósito.

Na Figura 5.28 estão apresentadas as curvas de ajuste para as propriedades de $\tan \delta$ das amostras não envelhecidas e pré-envelhecidas sob fadiga em combinação com os dados efetivos de fadiga mecânica, representados em termos do número de ciclos para falha (N_f), para os compósitos de PP/PP-g-MAH/30%FV. Neste gráfico, podemos verificar que a propriedade de amortecimento mecânico ou tangente de perda mecânica ($\tan \delta$) se mostrou inversamente proporcional em relação à durabilidade ou número de ciclos para falha (N_f) em fadiga para todos os compósitos de PP/PP-g-MAH/30%FV. Apesar deste comportamento ser observado, de forma geral, em ambos os compósitos não envelhecidos e pré-envelhecidos sob fadiga mecânica, verifica-se que nos compósitos pré-envelhecidos o teor ótimo do compatibilizante interfacial ocorre em concentrações de PP-g-MAH quase equivalentes, tanto para a propriedade de $\tan \delta$ quanto na vida útil sob fadiga (N_f), demonstrando que esta correlação entre as propriedades dinâmico-mecânicas de curta e longa duração é melhor alcançada com as amostras pré-fadigadas. Apesar desta correlação ser essencialmente de natureza qualitativa, espera-se que previsões mais precisas e de natureza quantitativa possam ser estabelecidas quando os ensaios de fadiga forem realizados em baixos níveis de deformação, na região onde os materiais poliméricos se comportam de maneira viscoelástica linear. Neste caso, os aumentos expressivos no tempo de vida útil sob fadiga, esperados com a melhora no grau de compatibilização interfacial destes compósitos, poderiam evidenciar de forma mais conclusiva a existência de uma concentração ótima do compatibilizante de PP-g-MAH em compósitos de PP/FVc e também permitir melhores correlações entre os dados das propriedades dinâmico-mecânicos de curta e longa duração, investigada através desta metodologia experimental.

Assim, não deixando de lado todas as limitações verificadas e os possíveis refinamentos ainda necessários à metodologia experimental adotada neste trabalho, pode-se afirmar de forma geral que foi estabelecida uma boa correlação entre as propriedades de fadiga e a propriedade de amortecimento mecânico ($\tan \delta$) das amostras pré-envelhecidas por curtos tempos de ciclagem mecânica,

indicando que esta linha de estudos poderia ser melhor explorada, tornando esta metodologia de extrema utilidade para a predição em curtos tempos de análise das propriedades mecânicas de longa duração de compósitos termoplásticos.

6 CONCLUSÕES

Como o objetivo principal deste trabalho foi analisar a influência do teor de compatibilizante PP-g-MAH nas propriedades de fadiga mecânica de compósitos de PP reforçados com 30% em peso de FV curtas, e buscar informações indicativas sobre o comportamento de resistência à fadiga dinâmica através de análises dinâmico-mecânicas de curta duração, as principais conclusões alcançadas neste trabalho de mestrado foram:

- 1) A incorporação de teor crescente do compatibilizante interfacial de PP-g-MAH nos compósitos confirmou o esperado ganho nas propriedades mecânicas de flexão sob solicitação estática, propiciando aumentos na resistência à flexão e na deformação de ruptura, porém sem alterações significativas no módulo elástico de flexão (E_{FL}).
- 2) Os dados dos ensaios de fadiga mecânica por flexão em quatro-pontos e sob deformação controlada, na forma de curvas de amplitude de força versus número de ciclos (N), apresentaram três estágios distintos: o 1º estágio apresenta uma força constante (patamar), o 2º uma região intermediária, onde ocorre uma queda suave na força e, por último, o 3º estágio de fase terminal do ensaio, onde ocorre a queda brusca no nível de força, culminado com a fratura dos compósitos num número definido de ciclos até falha (N_f).
- 3) 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 MAH) apresentou um tempo de vida útil ($N_f = 3.10^3$) aproximadamente 2,5 vezes superior ao do compósito sem compatibilizante ($N_f = 1,2.10^3$).

- 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 a concentrações de aproximadamente 2% de PP-g-MAH. Esta concentração ótima é melhor identificada nas amostras pré-envelhecidas sob fadiga do que nas amostras sem envelhecimento.

- 5) 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, redução no $\tan \delta$ proporcionando um aumento no número de ciclos até falha mecânica por propagação de trinca nos compósitos de PP em análise.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para dar continuidade ao trabalho aqui desenvolvido sobre as correlações entre propriedades de fadiga mecânica sob solitação cíclica e análise dinâmico mecânica em compósitos de PP reforçado com FVc e compatibilizados com PP-g-MAH, sugere-se:

- 1) Utilizar extensômetros dinâmicos de contato diretamente nos corpos-de-prova, buscando melhorar a reprodutibilidade dos resultados obtidos nos ensaios de fadiga dos compósitos em análise e, assim, avaliar de forma mais conclusiva a existência da concentração ótima do compatibilizante de PP-g-MAH na durabilidade sob fadiga mecânica destes materiais.
- 2) Refinar a metodologia experimental empregada nos ensaios de fadiga mecânica, utilizando outros níveis de deformação cíclica (por exemplo, a 65 e 60% de deformação de ruptura dos CPs), com o objetivo de evidenciar de forma mais clara a influência do grau de compatibilização interfacial na efetiva vida útil sob fadiga (número de ciclos para falha) verificada nos compósitos em análise.
- 3) Estabelecer as mesmas correlações entre as propriedades dinâmico-mecânicas e a efetiva durabilidade sob fadiga dos compósitos de PP/PP-g-MAH/FV para outras composições com teores de reforço entre 20 e 40 % em peso.
- 4) Realizar ensaios de fadiga em modo de controle de tensão, visando obter curvas de Wöhler de resistência à fadiga em função de número de ciclos para falha, com intuito de obter dados de engenharia para fins de dimensionamento estrutural preciso de peças moldadas por injeção de compósitos de PP reforçado com FVc.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Karian, H. G. - **Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites**, Ed. Marcel Dekker, N. Y. (1999).
- [2] Bucknall, C. B., McCrum, N. G, Buckley, C. P. – **Principles of Polymer Engineering**, Ed. Oxford University Press, N. Y..
- [3] Jones, F. R. – **Handbook of Polymer – Fiber Composites**. Ed. John Wiley & Sons, N. Y. (1994).
- [4] Roberts D. H., Constable, R. C. & Thiruvengada, S. - **Advances in Maleated Polyolefins for Plastics Applications**. Polymer Engineering and Science, V. 37, p. 1421-1426 (1997).
- [5] Constable R. C. - **Evaluation of Chemically Modified Polypropylene with Various Glass Fiber Types for Performance Enhancement in Glass Filled Polypropylene**. SPE – ANTEC Tech. Papers, p.127-130 (1994).
- [6] Mader, E., Jacobasch, H. J., Grundke, K. & Gietzelt, T. – **Influence of Optimized Interphase on the Properties of Polypropylene/glass fibre Composites**. Composites Part A, v. 27 (1996).
- [7] Lopes, P. E. & Sousa, J. A., - **Influence of PP-g-MAH Compatibilizer Characteristics on Interphase and Mechanical Properties of Glass Fiber Reinforced Polypropylene Composites**. In: Polymer Processing Society Annual Meeting, 18th, CD # 496, pg 9, Guimarães – Portugal, Junho (2002).
- [8] **Fatigue and Tribological Proprieties of Plastics and Elastomers**. PDL Handbook Series.

- [9] Kubát, J., Rigdhal, M. & Welander, M. - **Characterization of Interfacial Interactions in High Density Polyethylene Filled with Glass Spheres Using Dynamic – Mechanical Analysis**. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 39, p. 1527-1539 (1990).
- [10] Chua, P. S. - **Dynamic Mechanical Analysis Studies of the Interphase**. Polymer Composites, v. 8, N° 5, p. 308-313 (1987).
- [11] Chawla, K. K. – **Composite Materials – Science and Engineering**, Ed. Springer – Verlag, N. Y. (1998).
- [12] Schwartz, M. M. – **Composite Materials Handbook**, 2ª Edição, N. Y.: Mc Graw Hill (1992).
- [13] Sousa J. A. & Cintra J. S. F. – **Propriedades de Engenharia de Termoplásticos**. Apostila do Curso de Aperfeiçoamento em Tecnologia de Plásticos. Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa). Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) (2005).
- [14] Mallick, P. K. - **Fiber-Reinforced Composites. Materials, Manufacturing, and Design**. Ed. Marcel Dekker, Inc, NY and Basel (1988).
- [15] Agarwal B. D. & Broutman L. J. – **Analysis and Performance of Fiber Composites**. Ed. John Wiley & Sons, N. Y. (1990).
- [16] Nielsen, L. E. – **Mechanical Properties of Polymers and Composites**. Ed. Marcel Dekker, N. Y., v.1 e 2 (1974).

- [17] Tucker, C. L. - **Stiffness Predictions for Unidirectional Short-Fiber Composites: Review and Evaluation.** GE Corporate Research and Development. Schenectady, NY (1998).
- [18] Cottrell, A. H., Proc. R. Soc., London, 282A, 8 (1964).
- [19] Kelly, A., Strong Solids, Oxford University Press, London (1966).
- [20] Cos, H. L., Br. J. Appl. Phys., 3, 72 (1952).
- [21] Gurney, C., Hunt, J., Proc. R. Soc., London, A229, 508 (1967).
- [22] Outwater, J. O., Murphy, M. C., 24th Annual Technical Conference, Composites Division, Soc. Plast. Ind., paper 11c (1969).
- [23] Piggott, M. J. Mater. Sci., 5, 669 (1970).
- [24] Marston, T. V., Atkins, A. G., Felbeck, D. K., J. Mater. Sci., 9, 447 (1974).
- [25] Tadmor Z. & Manas-Zloczower I. - **Mixing and Compounding of Polymers – Theory and Practice**, Hanser Publishers, New York (1994).
- [26] Broutman, J. L. & Krock, R. H. – **Modern Composite Materials.** Addison-Wesley Publishing Company (1967).
- [27] Jancar, J. – **Chapter: Engineered Interphases in Polypropylene Composites - Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites.** Ed. Karian H. G.. Marcel Dekker, Inc, NY (1999).

[28] Hage Júnior, E. - **Compósitos e Blendas Poliméricas**. Apostila do Curso do Instituto Latino Americano de Tecnologia, Campinas (1989).

[29] Wu, S. – **Polymer Interface and Adhesion**. Ed. Marcel Dekker, N.Y., p. 621, 1982.

[30] Constable R. C. – **Chapter: Chemical Coupling Agents for Filled and Glass-Reinforced Polypropylene Composites - Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites**. Edited by Karian, H. G.. Ed. Marcel Dekker, Inc, NY (1999).

[31] Plueddemann, E. P. – **Silane Coupling Agents**. Ed. Plenum Press, N.Y. p. 253 (1991).

[32] Bettini, S. H. P. – **Funcionalização de Polipropileno com Anidrido Maleico por Processamento Reativo**. – Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais. Departamento de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. p. 578 (1997).

[33] Lopes, P. E. - **Influência das Características do Compatibilizante de Polipropileno Maleificado nas Propriedades Mecânicas de Polipropileno Reforçado com Fibras de Vidro Curtas**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais – Departamento de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos (2003).

[34] Karian, H. G. – **Mega – Coupled Polypropylene Composites of Glass Fibers - Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites**. Ed. Karian H. G.. Marcel Dekker, Inc, NY (1999).

- [35] Murayama, T. – **Dynamic Mechanical Analysis of Polymer Material**. Amsterdam, Ed. Elsevier Scientific Publishing, p. 231 (1978).
- [36] Gerry Trantina; Ron Nimmer. – **Structural Analysis of Thermoplastic Components**. Ed. Peggy Malnati. Mc Graw Hill International Edition. Mechanical Engineering Series (1994).
- [37] Osswald, T. & Menges, G. – **Materials Science of Polymers for Engineers**, Hanser Publi, Munich (1995).
- [38] Jr. Callister W. D. – **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, 5ª edição. Editora LTC (2000).
- [39] Crawford, R. J. – **Plastics Engineering**, 2nd ed. Pergamon Press, Oxford (1987).
- [40] Progelhof, R. C. & Throne, J. M. – **Polymer Engineering Principles: Properties, Processes, Tests for Design**. Hanser Publi., Munich (1993).
- [41] Domininghaus, H. – **Plastics for Engineers Materials, Properties, Applications**. Hanser Publishers, Munich (1993)
- [42] Ferreira, J. A. M., Costa J. D. M. & Richardson, M. O. W. – **Effect of Notch and Test Conditions on the Fatigue of a Glass-Fiber-Reinforced Polypropylene Composite**. Composites Science and Technology, 57, 1243-1248 (1997).
- [43] Van Paepegem, W., De Geyter, K., Vanhooymissen, P. And Degrieck, J. – **Effect of Friction on the Hysteresis Loops from Three-Point Bending Fatigue of Fiber-Reinforced Composites**. Composites Structures (2004).

- [44] Broutman, J. L. – **Failure Mechanisms in Glass Reinforced Plastics Subjected to Static Compression, Creep and Fatigue.** Proc. 19th Conf. SPI Reinforced Plastics Division, Section 9-C (1964).
- [45] Peltonen, P., Pääkkönen, E. J., Järvelä, & Törmälä - **The Influence of Adhesion Promoters on the Properties of Injection Molded Long-Glass-Fiber Polypropylene.** *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications* v. 23, n°2 (1995).
- [46] Hamada, H., Hiragushi, M., Hamamoto, A. - **Effects of Interfacial Properties on Mechanical Properties in Glass Fiber Reinforced Polypropylene Injection Moldings.** SPE – ANTEC Tech. Papers, p.2519-2523 (1997).
- [47] Eggert, R. W., Hamada, H., Friedrich, K. - **Interfacial Effects on the Mechanical Properties of GF/PP Injection Molded Composites.** *Advanced Composites Letters*, v.. 7, n°1 (1998).
- [48] McLoughlin, K. M., Elliot, S. J. - **Properties of Glass-Filled Polypropylene, Nylon 6 and Polypropylene/nylon 6 Alloys Compatibilized using PP-g-MA.** SPE – ANTEC Tech. Papers, p. 1561-1570 (1998).
- [49] Zhou, X., Dai, G., Gou, W., Lin, Q. - **Influence of Functionalized Polyolefin on Interfacial Adhesion of Glass Fiber-Reinforced Polypropylene.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 76, p.1359-1365 (2000).
- [50] Troutignon, J. P. - **A New Universal Fatigue Machine for Plastics and Composites.** *Polymer Testing*, V.14, p.129-147. Elsevier Science Limited (1995).

- [51] Ferreira, J. A. M., Costa J. D. M. & Richardson, M. O. W. – **Analysis of Fatigue and Damage in Glass-Fiber-Reinforced Polypropylene Composite Materials.** Composites Science and Technology. v.59, p. 1461-1467 (1999).
- [52] Gamstedt, E. K., Berglund L. A. & Peijs, T. - **Fatigue Mechanisms in Unidirectional Glass-Fiber-Reinforced Polypropylene.** Composites Part A. v. 29A, p. 227-239 (1999).
- [53] Roudet F., Desplanques, Y., Degallaix, S. – **Fatigue of Glass/Epoxy Composite in Three-Point-Bending with Predominant Shearing.** International Journal of Fatigue, v.24, p. 327-337 (2002).
- [54] Zhou, Y. & Mallick, P. K. – **Fatigue Performance of an Injection Molded Talc-Filled Polypropylene.** Polymer Engineering and Science (2005).
- [55] Afaghi-Khatibi, A. & Mai, Y.-W. - **Characterisation of Fiber/Matrix Interfacial Degradation under Cyclic Fatigue Loading using Dynamic Mechanical Analysis.** Composites: Part A, v.33, p.1585–1592 (2002).
- [56] Miles D. C. & Briston J. H. – **Tecnologia dos Polímeros.** Editora da Universidade de São Paulo – Editora Polígono S.A (1975).
- [57] Chu, P. F. – **Chapter: Glass Fiber-Reinforced Polypropylene - Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites.** Ed. Karian H. G.. Marcel Dekker, Inc, NY (1999).
- [58] Kissel, W. J. and Han, J. H. – **Chapter: Polypropylene: Structure, Properties, Manufacturing Processes, and Applications - Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites.** Ed. Karian H. G.. Marcel Dekker, Inc, NY (1999).

[59] Vittoria, V. - **Handbook of Polymer Science and Technology** - Performance of Plastic and Elastomers - Properties of Isotactic Polypropylene. Marcelo Dekker, N. Y, (1989).

[60] Catálogo de produtos, fornecido pela Vetrotex (2002).

[61] Orr, C. A., Cernohous, J. J., Guegan, P., Hirao, A., Jeon, H. K. & Macosko, C. W. – **Homogeneous Reactive Coupling of Terminally Funcional Polymers**. Polymer, v. 42, p. 8171-8178 (2001).

[62] Zhou, X., Daí, G., Guo, W. & Lin, Q. – **Influence of Funcionalized Polyolefin on Interfacial Adhesion of Glass Fiber-Reinforced Polypropylene**. Journal of Applied Polymer Science, v. 76, (2000).

[63] Shortall, J. B. & Pennington, D. – **The Characterization of Fiber Length Distribution in Injection Moulded Plastics**. Plastics and Rubber Processing and Applications v. 2, p. 33-40 (1982).

[64] O'Brien, K. Chawan A. D., Krueger, R. Paris, I. L. – **Transverse Tension Fatigue Life Characterization Through Flexure Testing of Composite Materials**. International Journal of Fatigue, v. 24, p.127-145 (2002).

[65] Norma ASTM D 6272 – 00: **Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials by Four-Point Bending**.

[66] Jorge Jr., A. M.; Botta F^o, W. J. – **Microscopia Eletrônica de Varredura e sua Utilização na Resolução de Problemas Industriais**. Apostila. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos (2003).

[67] Rijdsdijk, H. A., Contant, M. & Peijs, A. M> - **Glass Fibre Reinforced Polypropylene Composites: I. Influence of Maleic Anhydride Modified Polypropylene on Mechanical Properties.** Composites Science and Technology, v. 48, p. 161-172 (1993).

APÊNDICE A

Características dos materiais utilizados no trabalho.

Tabela 9. 1 - Propriedades do PP VM 6100K.

Propriedade	Norma	Valor Médio	
MFI (g/10min)	ASTM – D1238 (2,16 kg e 230 °C)	20,0	
Módulo em flexão (GPa)	ASTM – D790 (Método I/A)	1,30	
Tensão no escoamento sob tração (MPa)	ASTM – D 638 (50 mm/min)	33,0	
Dureza Shore D	ASTM – 2240 (1s)	70	
Resistência ao Impacto Izod (J/m)	ASTM – D256	23 °C	30
		-20 °C	–
HDT (°C)	ASTM – D648	0,45 MPa	105
		1,8 MPa	63
Ponto de Amolecimento Vicat (°C)	ASTM – D1525 (10 N/taxa A)	150	

Tabela 9. 2 - Propriedades físicas da fibra tipo E [60].

Propriedades Típicas das FV Tipo E	Valores
Densidade (g/cm ³) (filamento - ASTM C 693)	2,60 g/cm ³
Resistência à tração do filamento virgem (ASTM D 2343)	3400 MPa *
Resistência à tração do fio impregnado no compósito (ASTM D 2343)	2400 MPa
Módulo de Elasticidade (ASTM D 2101)	73 GPa
Deformação na Ruptura (ASTM D 2101)	4,5%
Condutividade Térmica (λ)	1,0 W/m.k
Coeficiente de Expansão térmica Linear (entre 20 e 100 °C) ASTM D 696	5.10 ⁻⁶ m/m/K
Flamabilidade	inflamável

* Danos nas superfícies produzidos pela abrasão resultante do contato fibra-fibra ou fibra-equipamento de fabricação, reduzem essa resistência para uma faixa de 1,7 a 2,1 GPa.

APÊNDICE B

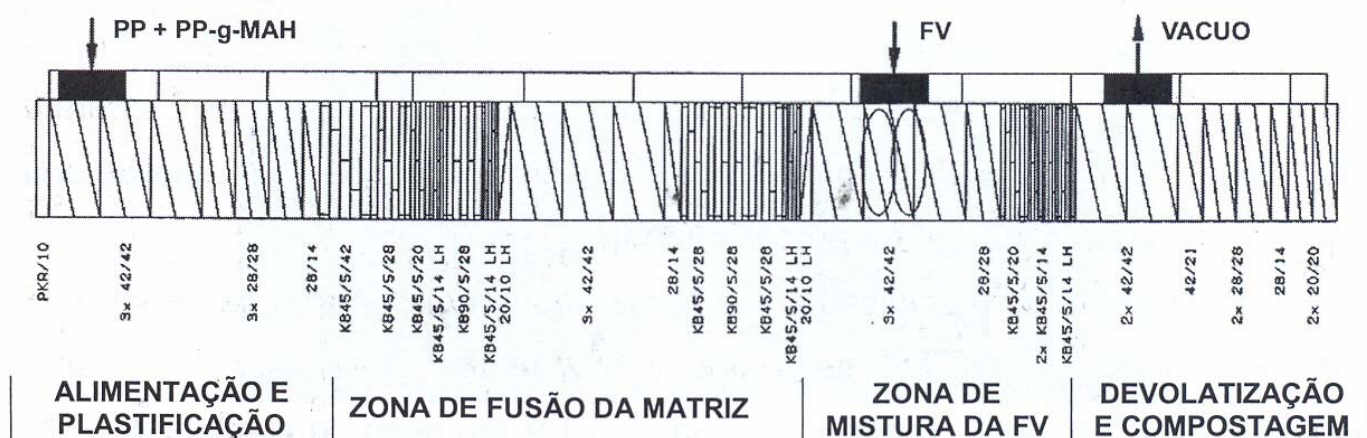


Figura 9. 1 - Perfil de rosca utilizado neste trabalho [33].

Tabela 9. 3 - Perfil de temperatura ajustado durante o processamento em extrusão.

Zonas	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Cabeçote
Temp. (°C)	210	230	250	260	260	250

Tabela 9. 4 - Perfil de temperatura real da extrusora durante o processamento.

	Temperatura das zonas da extrusora (°C)						Temperatura da massa (°C)	Torque (%)
	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Cabeçote		
PP controle	192	228	248	259	260	245	254	75 - 80
PP/30FV	207	230	250	260	261	249	249	65 - 70
PP/30FV/ 0,5%PP-g-MAH	207	230	250	260	261	250	249	65 - 70
PP/30FV/ 1% PP-g-MAH	209	228	250	260	260	250	248	65 - 70
PP/30FV/ 2% PP-g-MAH	201	226	248	257	262	250	249	65 - 70
PP/30FV/ 5% PP-g-MAH	197	228	248	256	262	250	249	65 - 70

APÊNDICE C

Tabela 9. 5 - Valores de porcentagem de umidade presente na superfície da fibra, utilizados na correção para determinação dos valores reais de porcentagem de fibra de vidro presentes nos compósitos.

Amostra	Peso do cadinho (g)	Peso do cadinho + amostra (g)	Peso do cadinho + amostra após queima (g)	Concentração de FV (%)	% água eliminada na queima
FV pura	0,8490	1,5471	1,5420	99,26945	0,730554
	0,9199	1,6927	1,6849	98,99068	1,009317
	0,8260	1,3074	1,3042	99,33527	0,664728
	0,9476	2,0289	2,0232	99,47286	0,527143
Média					0,733*

Tabela 9. 6 - Determinação da concentração real de fibra de vidro nos compósitos após extrusão.

Amostra	Peso do cadinho (g)	Peso do cadinho + amostra (g)	Peso do cadinho + amostra após queima (g)	Concentração de FV (%)	% de FV Média corrigida
PP/30FV	0,9968	2,4275	1,4102	28,8949	29,11
	0,9841	2,1622	1,3168	28,2404	28,45
	0,9740	2,1469	1,3061	28,3144	28,52
	0,9997	2,2891	1,3607	27,9960	28,20
	0,9771	2,2449	1,3390	28,5455	28,75
Média					28,61 ± 0,34
PP/30FV/0,5% PP-g-MAH	0,9537	2,4748	1,3441	25,6656	25,85
	0,9775	2,2146	1,2917	25,3981	25,58
	0,9970	2,6675	1,4229	25,4924	25,68
	0,9568	2,0881	1,2786	28,4452	28,65
	0,8786	2,3181	1,2853	28,2529	28,46
Média					26,85 ± 1,57
PP/30FV/1% PP-g-MAH	0,9835	2,2028	1,3327	28,6394	28,85
	0,9920	2,4138	1,3986	28,5975	28,81
	0,9790	2,4140	1,3938	28,9059	29,12
	0,9858	2,0880	1,3016	28,6482	28,86
	0,9815	2,5060	1,4175	28,5982	28,81
Média					28,88 ± 0,13
PP/30FV/2% PP-g-MAH	0,9026	2,1689	1,3118	32,3146	32,55
	0,8998	3,1313	1,4892	26,4127	26,61
	0,9587	2,4863	1,3652	26,6097	26,80
	0,8626	2,2257	1,2692	29,8290	30,05
Média					29,00 ± 2,84
PP/30FV/5% PP-g-MAH	0,9828	2,1976	1,3392	29,3382	29,55
	0,9630	2,5655	1,4327	29,3104	29,52
	0,9859	3,1006	1,6013	29,1010	29,31
	0,9204	2,5872	1,4058	29,1241	29,33
	0,9942	2,3273	1,3798	28,9258	29,14
Média					29,37 ± 0,17

* Porcentagem de água presente na superfície da fibra, usada na correção das porcentagens de fibra para todos os compósitos.

Tabela 9. 7 - Determinação da concentração real de fibra de vidro nos compósito após injeção.

Amostra	Peso do cadinho (g)	Peso do cadinho + amostra (g)	Peso do cadinho + amostra após queima (g)	Concentração de FV (%)	% de FV Média corrigida
PP/30FV	0,9968	2,4275	1,4102	28,8949	29,11
	0,9841	2,1622	1,3168	28,2404	28,45
	0,9740	2,1469	1,3061	28,3144	28,52
	0,9997	2,2891	1,3607	27,9960	28,20
	0,9771	2,2449	1,3390	28,5455	28,75
Média					28,61 ± 0,34
PP/30FV/0,5 % PP-g-MAH	0,9537	2,4748	1,3441	25,6656	25,85
	0,9775	2,2146	1,2917	25,3981	25,58
	0,9970	2,6675	1,4229	25,4924	25,68
	0,9568	2,0881	1,2786	28,4452	28,65
	0,8786	2,3181	1,2853	28,2529	28,46
Média					26,85 ± 1,57
PP/30FV/1% PP-g-AMH	0,9835	2,2028	1,3327	28,6394	28,85
	0,9920	2,4138	1,3986	28,5975	28,81
	0,9790	2,4140	1,3938	28,9059	29,12
	0,9858	2,0880	1,3016	28,6482	28,68
	0,9815	2,5060	1,4175	28,5982	28,81
Média					28,89 ± 0,16
PP/30FV/2% PP-g-MAH	0,9026	2,1689	1,3118	32,3146	32,55
	0,8998	3,1313	1,4892	26,4127	26,61
	0,9587	2,4863	1,3652	26,6097	26,80
	0,8626	2,2257	1,2692	29,8290	30,05
Média					29,00 ± 2,84
PP/30FV/5% PP-g-MAH	0,9828	2,1976	1,3392	29,3382	29,55
	0,9630	2,5655	1,4327	29,3104	29,52
	0,9859	3,1006	1,6013	29,1010	29,31
	0,9204	2,5872	1,4058	29,1241	29,33
	0,9942	2,3273	1,3798	28,9258	29,14
Média					29,37 ± 0,17

* Porcentagem de água presente na superfície da fibra, usada na correção das porcentagens de fibra para todos os compósitos.

APÊNDICE D

Cálculos realizados na determinação do teor de MAH incorporado e não incorporado ao compatibilizante PP-g-MAH (PB 3200).

▪ Titulação da Acetona (MAH não incorporado ao PP):

1) Padronização da solução básica de KOH em metanol para titulação da solução de acetona/MAH:

Para a obtenção da concentração da solução de KOH utilizou-se a seguinte equação $V_A \cdot N_A = V_B \cdot N_B$, sendo V_A e N_B o volume e a normalidade da solução de biftalato, respectivamente, e V_B e N_B o volume e a normalidade da solução de KOH em metanol. Neste caso, como a estequiometria de reação entre grupos ácido do biftalato e grupos básicos do KOH obedece à proporção de 1:1, a concentração da solução de KOH foi obtida diretamente da equação que relaciona concentração e volume. Estes resultados estão apresentados na Tabela 9.8.

Tabela 9. 8 - Obtenção da normalidade da solução básica de KOH em metanol.

$V_{\text{solução biftalato}}$ (mL)	$N_{\text{solução}}$ biftalato	$V_{\text{titulante da solução de KOH}}$ (mL)	$N_{\text{solução de KOH}}$
5	0,00538	5,41	0,0049723
5	0,0051	3,98	0,006407
5	0,0051905	4,95	0,0052429
5	0,005876	4,41	0,0066621
5	0,0072471	4,79	0,0075648
5	0,0054843	5,4	0,0050781
Média da normalidade da solução básica			$N_{\text{KOH}} = 0,0056725 \text{ mol/L}$

2) Titulação da solução de acetona/MAH:

Para a obtenção da concentração da solução de acetona utilizou-se a mesma equação que relaciona concentração e volume de duas soluções $V_A \cdot N_A = V_B \cdot N_B$, sendo V_B e N_B o volume e a normalidade da solução de KOH, respectivamente, e V_A e N_A o volume e a normalidade da solução de acetona. Porém, como a estequiometria de reação entre grupos ácido e grupos básicos neste caso obedece à proporção de 2 (KOH) :1 (MAH), ou seja, 1 MAH em presença de água (hidrolisado, com anel aberto) gera dois COOH (ácidos carboxílicos) que precisam reagir com 2 KOH para obter a reação de neutralização, ou seja, como $\frac{N_{MAH}}{2} = N_{OH^-}$, teremos que a concentração da solução de acetona deverá ser dividida por dois para se manter a estequiometria da reação entre ácido e base.

A Tabela 9.9 apresenta os valores de concentração e volume, já respeitando este fato da estequiometria da reação obedecer à proporção de 2:1, ou seja, seguindo a seguinte equação: $N_{KOH} \cdot V_{KOH} = \frac{N_{acetona/MAH}}{2} \cdot V_{acetona/MAH}$.

Tabela 9. 9 - Obtenção da normalidade da solução de MAH em acetona.

V titulante da solução de KOH (mL)	N solução de KOH	V solução da acetona (mL)	N solução de acetona
0,79	0,0056725	2,5	0,00358502
0,84	0,0056725	2,5	0,00381192
0,82	0,0056725	2,5	0,00372116
0,85	0,0056725	2,5	0,0038573
Média da normalidade da solução de acetona			N Acetona = 0,00374385 mol/L

Como $m = N \cdot E_1 \cdot V$, para um volume inicial de 150 mL de solução de acetona teremos que a massa de MAH será de 0,02753 g MAH, sendo $E_1 = 98,06/2 =$

49,03. Assim, lembrando que a massa inicial de PP-g-MAH que sofreu a extração na acetona foi de 20g, a porcentagem de MAH não incorporado ao PP será:

$$\%MAH \text{ não incorporada} = \frac{0,02753}{20} \cdot 100 = 0,137\%$$

▪ **Titulação da solução de PP-g-MAH em xileno (MAH incorporado ao PP):**

1) Padronização da solução básica de KOH em metanol para titulação da solução de xileno/PP-g-MAH:

Como no caso de padronização anterior, para a obtenção da concentração da solução de KOH utilizou-se a seguinte equação $V_A \cdot N_A = V_B \cdot N_B$, sendo V_A e N_A o volume e a normalidade da solução de biftalato, respectivamente, e V_B e N_B o volume e a normalidade da solução de KOH em metanol. Neste caso, como a estequiometria de reação entre grupos ácido do biftalato e grupos básicos do KOH obedece à proporção de 1:1, a concentração da solução de KOH foi obtida diretamente da equação que relaciona concentração e volume. Estes resultados estão apresentados na Tabela 9.10.

Tabela 9. 10 - Obtenção da normalidade da solução básica de KOH em metanol.

V solução biftalato (mL)	N solução biftalato	V titulante da solução de KOH (mL)	N solução de KOH
5	0,005876	5,41	0,0054307
5	0,0067574	6,07	0,0055662
5	0,0041132	3,77	0,0054552
Média da normalidade da solução básica			N_{KOH} = 0,005484 mol/L

2) Titulação da solução de xileno/PP-g-MAH:

Para a obtenção da concentração da solução de xileno, utilizou-se também a equação que relaciona concentração e volume de duas soluções $V_A \cdot N_A = V_B \cdot N_B$, sendo V_B e N_B o volume e a normalidade da solução de KOH, respectivamente, e V_A e N_A o volume e a normalidade da solução de xileno. Porém, como aqui também a estequiometria de reação entre grupos básicos e grupos anidridos neste caso obedece à proporção de 2:1, ou seja, cada anidrido em presença de água gera dois grupos H^+ e cada base gera um grupo OH^- , teremos que a concentração da solução de xileno deverá ser dividida por dois para se manter a estequiometria da reação entre ácido e base, ou seja,

$$N_{KOH} \cdot V_{KOH} = \frac{N_{xileno/MAH}}{2} \cdot V_{xileno/MAH}$$

A Tabela 9.11 apresenta os valores de concentração e volume, já respeitando este fato da estequiometria da reação obedecer à proporção de 2:1.

Tabela 9. 11 - Obtenção da normalidade da solução de PP-g-MAH em xileno.

V titulante da solução de KOH (mL)	N solução de KOH	V solução de xileno (mL)	N solução de xileno
0,63	0,005484	2	0,00345492
0,6	0,005484	2	0,0032904
0,9	0,005484	3	0,0032904
2,61	0,005484	10	0,002862648
2,7	0,005484	10	0,00296136
Média da normalidade da solução de xileno			N_{xileno} = 0,0031172 mol/L

Como $m = N \cdot E_1 \cdot V$, para um volume adicionado de 150 mL de xileno teremos que a massa de MAH no xileno será de 0,02292g (para $E_1 = 49,03$). Assim, lembrando que a massa inicial de PP-g-MAH que foi realmente dissolvida em 150 mL de xileno foi de 1,85 g, teremos que 1,85 g de PP-g-MAH teriam

0,02292g MAH. Portanto, em 20g de PP-g-MAH (massa inicial colocada para extração em acetona) teremos 0,248 g de MAH.

Assim, a porcentagem de MAH incorporado ao PP será:

$$\% \text{MAH incorporado} = \frac{0,248}{20} \cdot 100 = 1,2 \%$$

APÊNDICE E

Tensão versus Número de Ciclos - PP controle - $D = 70\%D_{rupPP/30\%FV}$ ($f = 1\text{Hz}$)

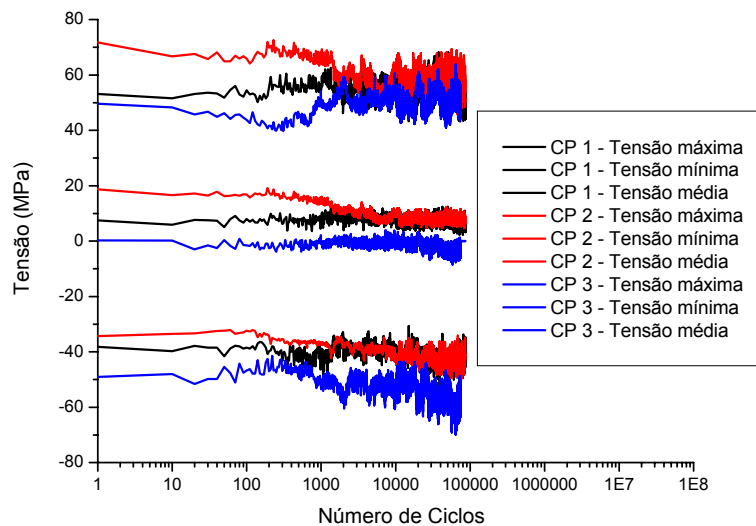


Figura 9. 2 – Registro de tensão durante os ensaios de fadiga para os PPs controle.

Tensão - PP/30%FV - $D = 70\%D_{rupPP/30\%FV}$ ($f = 1\text{Hz}$)

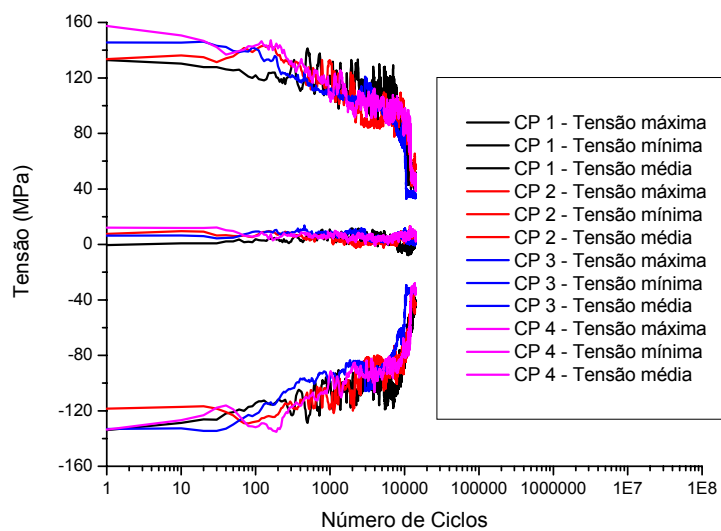


Figura 9. 3 - Registro de tensão durante os ensaios de fadiga para os compósitos de PP/30%FV.

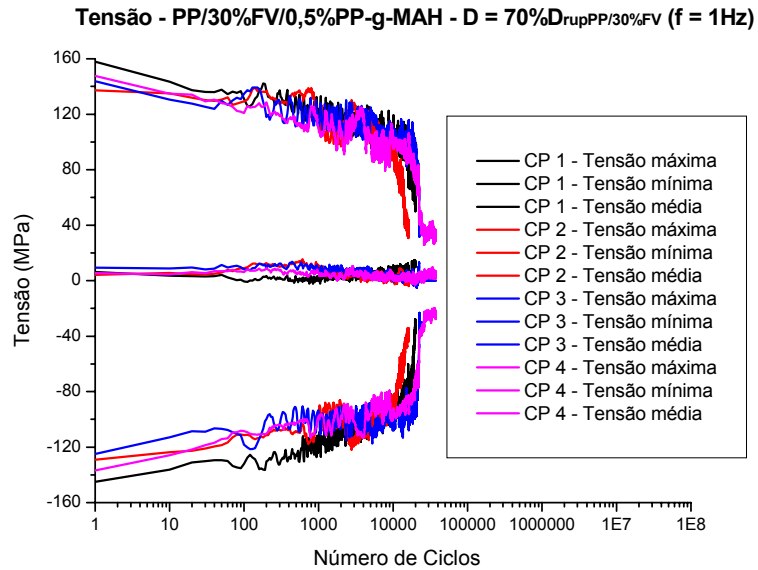


Figura 9. 4 - Registro de tensão durante os ensaios de fadiga para os compósitos de PP/30%FV/0,5%PP-g-MAH.

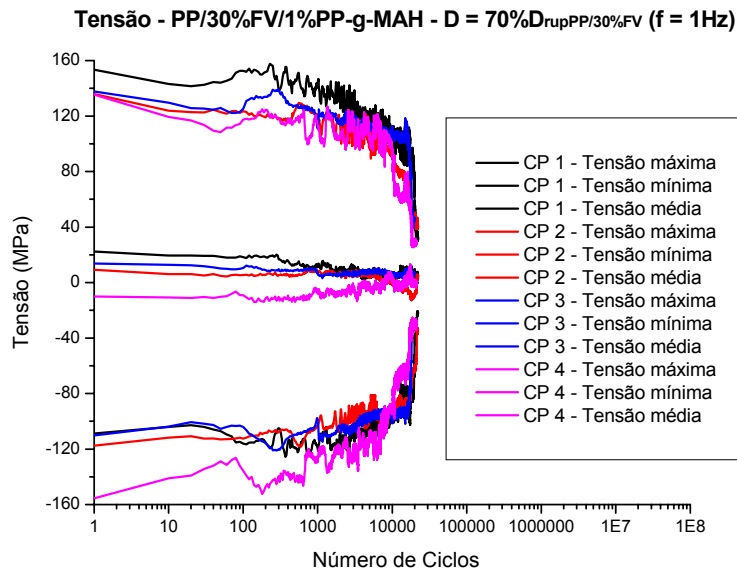


Figura 9. 5 - Registro de tensão durante os ensaios de fadiga para os compósitos de PP/30%FV/1%PP-g-MAH.

Amplitude de Tensão - PP/30%FV/2%PP-g-MAH - D = 70% $D_{rupPP/30\%FV}$ (f = 1Hz)

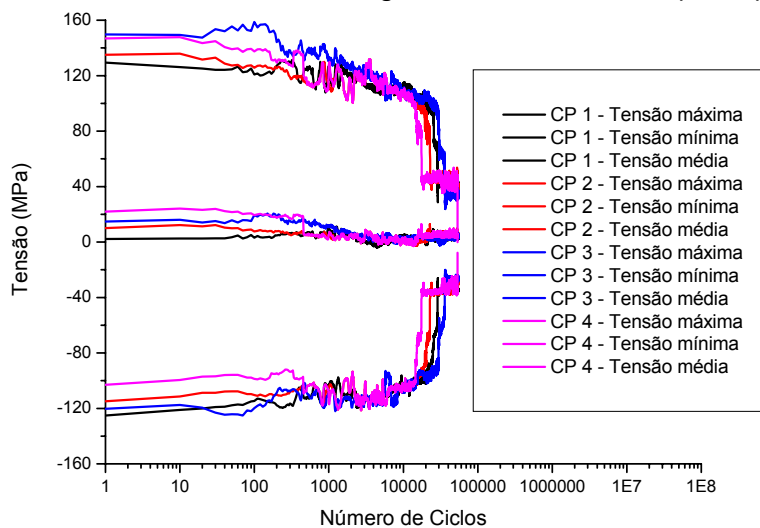


Figura 9. 6 - Registro de tensão durante os ensaios de fadiga para os compósitos de PP/30%FV/2%PP-g-MAH.

Tensão - PP/30%FV/5%PP-g-MAH - D = 70% $D_{rupPP/30\%FV}$ (f = 1Hz)

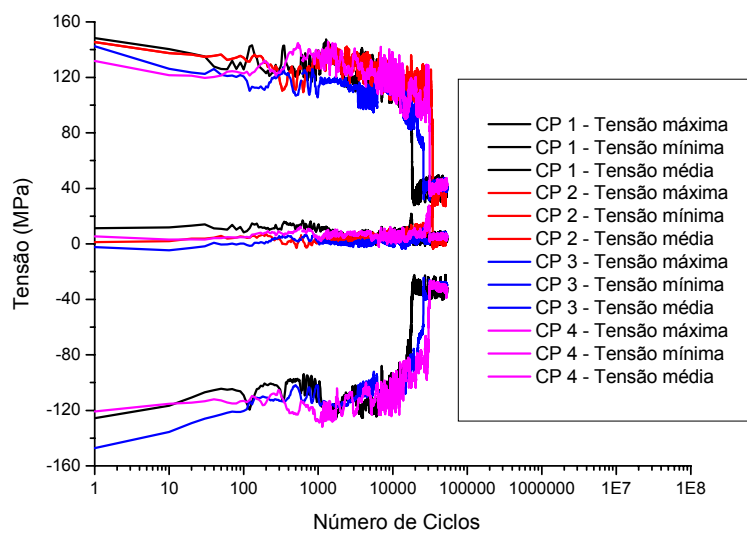


Figura 9. 7 - Registro de tensão durante os ensaios de fadiga para os compósitos de PP/30%FV/5%PP-g-MAH.

APÊNDICE F

Amplitude de Tensão - PP controle - $D = 70\%D_{rupPP/30\%FV}$ ($f = 1\text{Hz}$)

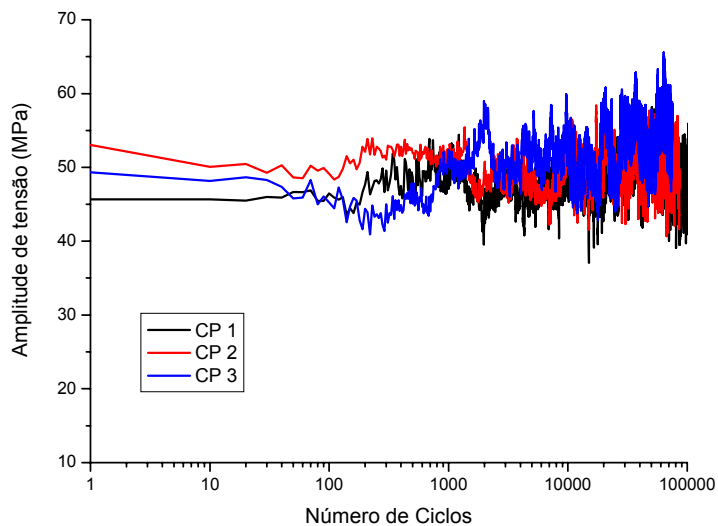


Figura 9. 8 - Amplitude de tensão durante os ensaios de fadiga para os CPs de PP controle.

Amplitude de Tensão - PP/30%FV - $D = 70\%D_{rupPP/30\%FV}$ ($f = 1\text{Hz}$)

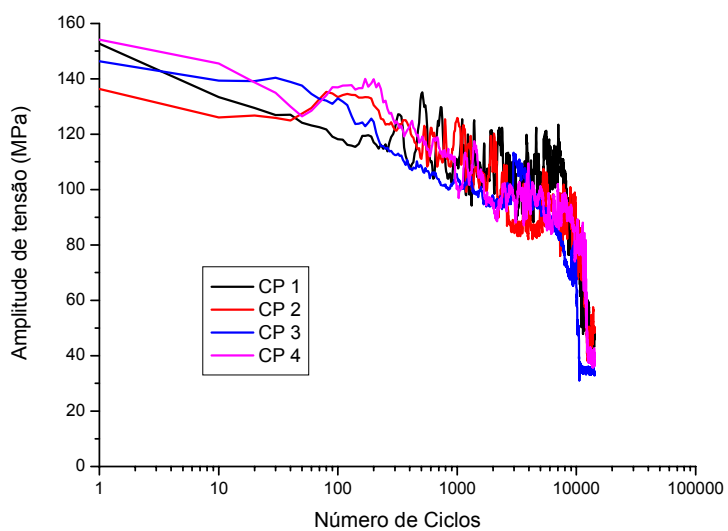


Figura 9. 9 - Amplitude de tensão durante os ensaios de fadiga para os CPs de PP/30%FV.

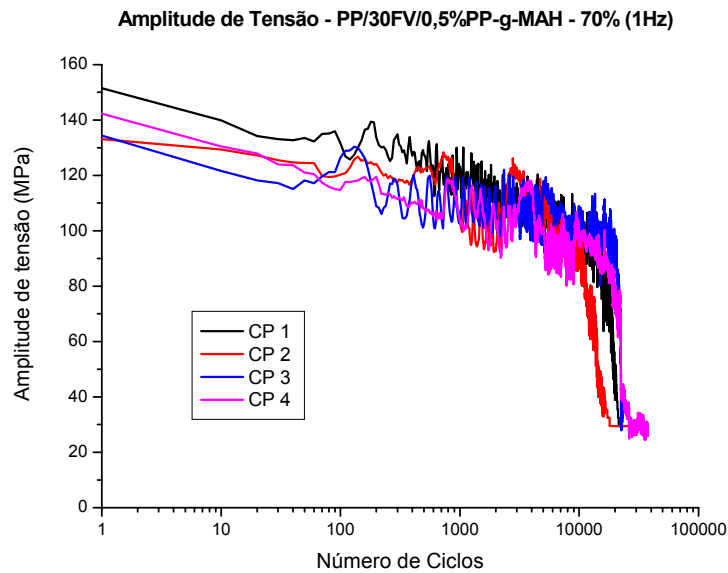


Figura 9. 10 - Amplitude de tensão durante os ensaios de fadiga para os CPs de PP/30%FV/0,5%PP-g-MAH.

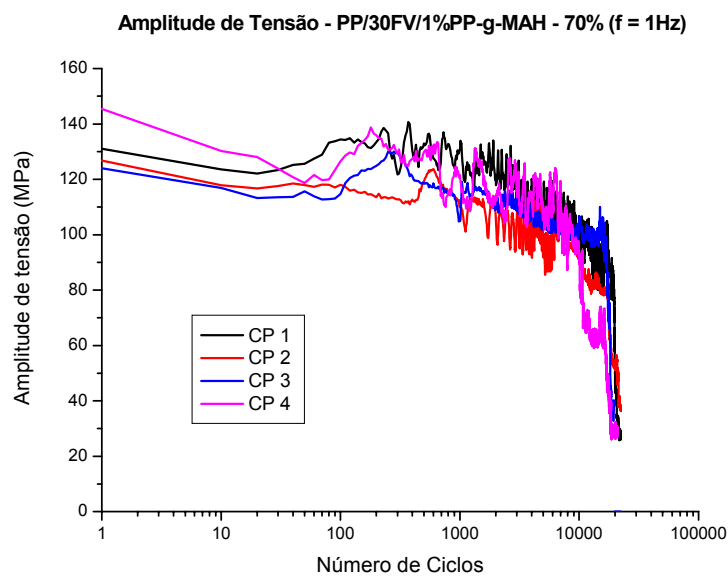


Figura 9. 11 - Amplitude de tensão durante os ensaios de fadiga para os CPs de PP/30%FV/1%PP-g-MAH.

Amplitude de Tensão - PP/30%FV/2%PP-g-MAH - D = 70% $D_{rupPP/30\%FV}$ (f = 1Hz)

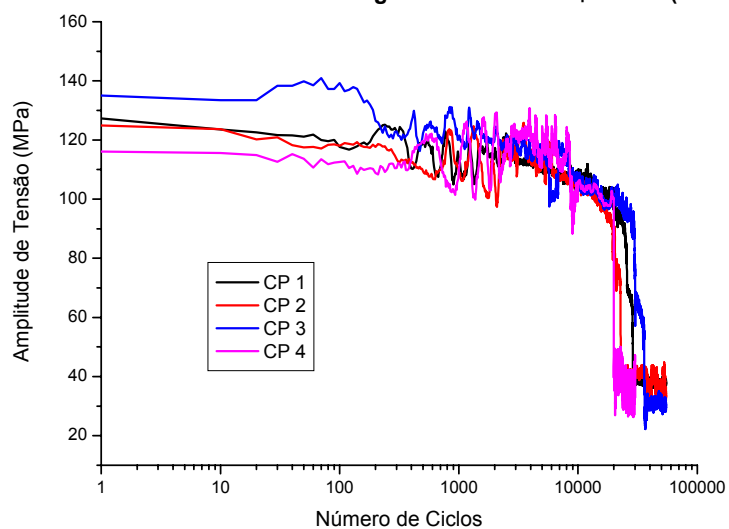


Figura 9. 12 - Amplitude de tensão durante os ensaios de fadiga para os CPs de PP/30%FV/2%PP-g-MAH.

Amplitude de Tensão - PP/30FV/5%PP-g-MAH - 70% (f = 1Hz)

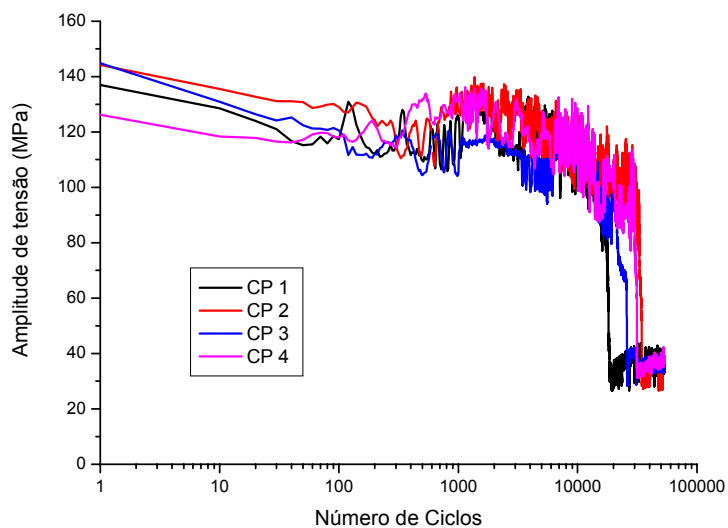


Figura 9. 13 - Amplitude de tensão durante os ensaios de fadiga para os CPs de PP/30%FV/5%PP-g-MAH