

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

DESENVOLVIMENTO DE PVC REFORÇADO COM FIBRAS DE VIDRO  
LONGAS PARA FABRICAÇÃO DE PRODUTOS MOLDADOS

Leandro Henrique Grizzo

São Carlos - SP

2009

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

DESENVOLVIMENTO DE PVC REFORÇADO COM FIBRAS DE VIDRO  
LONGAS PARA FABRICAÇÃO DE PRODUTOS MOLDADOS

Leandro Henrique Grizzo

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

Orientador: Prof. Dr. Elias Hage Junior

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos - SP

2009

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

G872dp

Grizzo, Leandro Henrique.

Desenvolvimento de PVC reforçado com fibras de vidro longas para fabricação de produtos moldados / Leandro Henrique Grizzo. -- São Carlos : UFSCar, 2009.  
145 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2009.

1. Plásticos. 2. Compósitos poliméricos. 3. PVC. 4. Fibras de vidro longas. I. Título.

CDD: 620.1923 (20<sup>a</sup>)

## **DEDICATÓRIA**

Aos meus pais, Gilberto e Ivana, pelo amor, paciência e dedicação.

A minha irmã, Bárbara, pelo carinho e amizade.

A Sarah, minha grande companheira e meu grande amor.

E a todos o restante de minha família e amigos.

## **VITAE DO CANDIDATO**

Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2006).



MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO  
DE:

**LEANDRO HENRIQUE GRIZZO**

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA  
E ENGENHARIA DE MATERIAIS PELA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 04 DE JUNHO DE 2009

BANCA EXAMINADORA:

---

Prof. Dr. Elias Hage Junior  
Orientador  
(DEMa/UFSCar)

---

Prof. Dr. José Alexandrino de Sousa  
(DEMa/UFSCar)

---

Prof(a). Dr. Lúcia Helena Innocentini Mei  
(FEQ/UNICAMP)



## **AGRADECIMENTOS**

Pela total colaboração nas várias etapas do projeto, as seguintes empresas e pessoas responsáveis respectivamente:

Owens Corning: Daniela Gomes de Araujo (Engenheira de Produto – Fibras Picadas) e Edouard P. Zurstrassen (CSO – Leader);

Karina Indústria e Comércio de Plásticos Ltda: Carlos Eduardo S. Borges (Assistência Técnica e Desenvolvimento) e Edson Penido (Gerente de Vendas);

Lamine Tecnologia em Laminados Ltda: (José Roberto Júnior) (Técnico); Adolfo Barriceli Filho (Diretor) e Renato Marinho (Diretor);

A todos os integrantes da Braskem-Polímeros pelo suporte e pela possibilidade de participação no programa Neo-pvc (Núcleo de estudos orientados para o PVC).

A todos os professores, colegas e funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, em especial aos do programa de pós-graduação em ciência e engenharia de materiais (PPGCEM).

Ao prof. Dr. Elias Hage Junior pela sua orientação.

A CAPES, pela bolsa concedida.





## RESUMO

Neste trabalho foi desenvolvido um método para reforçar PVC rígido com fibras de vidro longas através da incorporação pelo processo de recobrimento da fibra de vidro contínua com um composto de PVC plastificado. Posteriormente o filamento foi picotado para a formação de grânulos de fibra de vidro, com fibras de vidro já incorporadas ao PVC, que foram misturados mecanicamente ao PVC rígido granulado para alimentação direta na máquina de transformação por moldagem. A moldagem por injeção direta foi realizada com sucesso não sendo necessária a compostagem prévia, o que foi considerado conveniente, pois reduziu as etapas de processamento da resina de PVC e que proporciona, possivelmente, redução de custos, redução da degradação do comprimento médio das fibras de vidro e diminuição da possibilidade de degradação da resina de PVC.

O reforçamento do PVC rígido com 20% em massa de fibras de vidro longas de comprimento inicial entre 13 e 14  $\mu\text{m}$  resultou em adequadas propriedades mecânicas, bem superiores ao PVC rígido não reforçado. Os módulos sob tração e sob flexão e a resistência ao impacto Charpy praticamente dobraram, mesmo os compósitos apresentando grande quantidade de plastificante em sua formulação.

Os compostos utilizados como compatibilizantes, Vinisol OH e COOH, produziram resultados ligeiramente superiores sob tração e sob flexão e ligeiramente inferior na resistência ao impacto, tornando seu uso praticamente não apropriado no balanço de propriedades. Todos os compósitos, com e sem compatibilizante, apresentaram adequada dispersão das fibras de vidro e boa adesão fibra-matriz com a formação de interface aliada à presença de matriz aderida à superfície das fibras.

De um modo geral o reforçamento do PVC com fibras de vidro longas apresentou um bom desempenho, na medida em que foi desenvolvido um processo de incorporação inovador para área de vinílicos, associado às boas propriedades mecânicas alcançadas que permitem ao PVC poder ser utilizado

em outras aplicações não antes possíveis, como em aplicações de peças técnicas de engenharia.

## ABSTRACT

This work presents a method of the long glass fiber reinforced PVC compound through incorporating continuous glass fibers with plasticized vinyl matrix prepared by wire coating process and pelletizing the coated roving (by cutting in the range 13 to 14  $\mu\text{m}$  in length). The pellets (of long fiber glass incorporating in PVC) were mixed with granulated rigid PVC and this blend was fed directly into the injection-molding process machine. The direct injection molding – in which composite parts are molded directly from the resin and reinforcement, eliminating the preliminary melt-compounding process - was achieved successfully. It was excellent because it reduced the number of processing steps that allowed cutting expenses, reduced the deterioration of the glass fibers' length and reduced the possibility of PVC resins' degradation happened. The vinyl composites – long glass fiber reinforced PVC with 20 wt. %, exhibits excellent mechanical properties better than unreinforced rigid PVC. Its tensile modulus, flexural modulus and notched Charpy impact strength were twice that of unreinforced PVC even with the composites were formulated with a high quantity of plasticizer. The materials utilized to be compatibilizer (Vinisol OH e COOH) resulted in a moderately increased of tensile and flexural properties, moreover decreasing the notched Charpy impact strength of the vinyl composites. Therefore, they are not useful compatibilizer to PVC matrix based on balance of mechanical properties performance. All of the vinyl composites, formulated with or without compatibilizer, presented suitable dispersion of the glass fibers and good interfacial adhesion of fiber-matrix besides to be observed the presence of matrix adhered to the glass fiber's surface. In summary, long glass fiber reinforced PVC compound through incorporating by wire coating process was possible and it was created an innovating process of reinforcement into the vinyl area, in addition to the better mechanical properties achieved that allow PVC can be used in a unrecognized high-performance applications that was not possible before.



## SUMÁRIO

<b>MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA .....</b>	<b>i</b>
<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>iii</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>v</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>vii</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS .....</b>	<b>xiii</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>xv</b>
<b>SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....</b>	<b>xxi</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1 Objetivo .....	3
<b>2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....</b>	<b>5</b>
2.1 Fundamentos sobre PVC .....	5
2.1.1 Principais características tecnológicas.....	5
2.1.2 Aplicações.....	6
2.1.3 Polimerização .....	7
2.1.4 Resinas de suspensão.....	9
2.1.5 Aditivos .....	12
2.1.6 Obtenção de Compostos do tipo <i>Dry-Blend</i> .....	16
2.2 Fundamentos sobre Reforçamento e Propriedades Mecânicas de Termoplásticos Reforçados .....	19
2.2.1 Interface .....	19
2.2.2 Molhabilidade, Adesividade e Agentes de Acoplamento.....	20
2.2.3 Mecanismos de Transferência de Tensão para Compósitos Poliméricos .....	22
2.3 Gelificação e Fusão de Resinas de PVC .....	28
<b>3) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>31</b>
<b>4) MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>59</b>
4.1 Etapa 1: Incorporação da fibra de vidro ao PVC através do processo wire coating e formação dos grânulos de fibra de vidro .....	60
4.2 Etapa 2: Preparação dos Compostos Rígidos de PVC .....	64
4.3 Etapa 3: Preparação das Composições .....	65

4.4 Etapa 4: Preparação dos Corpos de Prova para os ensaios mecânicos e HDT .....	67
4.5 Métodos Experimentais de Caracterização.....	69
4.5.1 Determinação da Concentração de Reforço .....	69
4.5.2 Determinação do Comprimento e Distribuição de Comprimentos da Fibra de Vidro .....	69
4.5.3 Reometria de Torque .....	72
4.5.4 Ensaio de Tração .....	72
4.5.5 Ensaio de Flexão.....	73
4.5.6 Ensaio de Impacto Charpy .....	73
4.5.7 Temperatura de termo-distorção (HDT) .....	74
4.5.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	74
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>75</b>
5.1 Determinação da Concentração de Reforço nos grânulos de FV e nos Compósitos .....	75
5.2 Determinação da Distribuição dos Comprimentos da Fibra de Vidro.....	76
5.2.1 Extração Soxhlet/ Lupa .....	78
5.2.2 Extração a Frio .....	80
5.2.3 Comprimento médio e Distribuição de Comprimentos Iniciais da Fibra de Vidro antes da Compostagem .....	82
5.3 Análise por Reometria de Torque .....	84
5.4 Propriedades Mecânicas sob Tração.....	87
5.5 Propriedades Mecânicas sob Flexão .....	90
5.6 Propriedades Mecânicas de Impacto.....	94
5.7 Temperatura de Termo-Distorção (HDT) .....	95
5.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	96
5.8.1 Superfícies Criofaturadas dos Grânulos de FV .....	96
5.8.2 Superfícies Criofaturadas de Corpos de Prova de Tração dos Compósitos .....	100
5.9 Resumo das Principais Observações Experimentais.....	104
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>108</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>110</b>

<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>112</b>
<b>APÊNDICE A - Conformação por Extrusão .....</b>	<b>116</b>
<b>APÊNDICE B - Moldagem por Injeção .....</b>	<b>118</b>
<b>APÊNDICE C - Análise de Resistência Mecânica para Materiais Compósitos .....</b>	<b>122</b>
<b>APÊNDICE D - Orientação .....</b>	<b>134</b>
<b>APÊNDICE E - Anisotropia .....</b>	<b>138</b>
<b>APÊNDICE F – Principais Dificuldades Encontradas .....</b>	<b>140</b>





## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Principais aditivos incorporados ao PVC e seus efeitos nas formulações .....	13
Tabela 2 – Variação das propriedades das fibras de vidro em função de sua composição .....	15
Tabela 3 – Propriedades de compósitos de PVC rígido com fibras de vidro curta .....	38
Tabela 4 – Métodos e propriedades dos compósitos de PVC rígido com fibras de vidro curtas .....	41
Tabela 5 – Propriedades de compósitos de PVC rígido com fibras de vidro ..	43
Tabela 6 – Condições de processamento de compósitos de PET com FV .....	52
Tabela 7 – Propriedades da fibra de vidro. ....	60
Tabela 8 – Três formulações diferentes de compostos de PVC plastificados (Dureza Shore A 75) utilizadas para o recobrimento da fibra de vidro.....	62
Tabela 9 – Condições de processamento para a produção de fios contínuos de PVC plastificado com fibra de vidro. ....	63
Tabela 10 – Formulação de um composto rígido de PVC.....	64
Tabela 11 – Formulação de um composto rígido de PVC com 11% em massa de DOP. ....	64
Tabela 12 – Condições de granulação.....	65
Tabela 13 – Composição das amostras moldadas. ....	66
Tabela 14 – Condições de injeção dos corpos de prova.....	68
Tabela 15 – Concentração de reforço no grânulo de FV: sem compatibilizante; com compatibilizante Vinisol OH e com compatibilizante Vinisol COOH. ....	75
Tabela 16 – Concentração de reforço nos corpos de prova injetados: A, B e C. ....	76
Tabela 17 – Distribuição de comprimentos iniciais dos grânulos de FV: sem compatibilizante; com compatibilizante Vinisol OH e com compatibilizante Vinisol COOH.....	82
Tabela 18 – Estabilidade térmica dinâmica e torque de estabilização para as diversas amostras (ensaio de reometria de torque).....	87

Tabela 19 – Valores médios das propriedades sob tração para as diversas amostras: DOP; PVC Rígido; A; B e C. ....	89
Tabela 20 – Valores médios das propriedades sob flexão para as diversas amostras: DOP; PVC Rígido; A; B e C. ND = não determinado. ....	93
Tabela 21 – Valores médios da resistência ao impacto charpy com entalhe para as diversas amostras: DOP; PVC Rígido; A; B e C. ....	95
Tabela 22 – Valores médios das temperaturas de termo-distorção (HDT) para as diversas amostras: DOP; PVC Rígido; A; B e C. ....	95
Tabela 23 – Formas e razões de aspectos de cargas e reforços. ....	124

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Principais Mercados de Aplicações do PVC no Brasil em 2006 . . . . .	1
Figura 2 – Representação da unidade de repetição do PVC . . . . .	9
Figura 3 – Morfologia das partículas de PVC obtidas pelo processo de suspensão . . . . .	1
Figura 4 – Micrografia de partículas PVC obtida pelo processo de suspensão obtidas por microscopia eletrônica de varredura (Braskem, Centro de Tecnologia e Inovação – Vinílicos) . . . . .	1
Figura 5 – Micrografia de partículas PVC obtida pelo processo de suspensão obtidas por microscopia eletrônica de varredura (Braskem, Centro de Tecnologia e Inovação – Vinílicos) . . . . .	11
Figura 6 – Representação de um misturador intensivo com um resfriador vertical . . . . .	1
Figura 7 – Representação de um misturador intensivo com um resfriador horizontal (tipo <i>Ribbon Blender</i> ) . . . . .	1
Figura 8 – Equilíbrio das energias superficiais durante processo de molhamento de uma gota sobre um substrato sólido . . . . .	20
Figura 9 – Equilíbrio de forças de um comprimento infinitesimal de uma fibra descontínua paralela à direção de aplicação da carga aplicada. . . . .	23
Figura 10 – Variação da tensão tracional na fibra com diferentes razões de aspecto . . . . .	25
Figura 11 – Distribuição de tensão tracional na fibra e da tensão de cisalhamento interfacial . . . . .	26
Figura 12 – Curva típica de um ensaio de reometria de torque de um composto de PVC. . . . .	29
Figura 13 – Módulos de Elasticidade ( ● Tração, ▲ Flexão) versus o conteúdo de fibra de vidro para uma matriz de PP [3] . . . . .	1
Figura 14 – Resistências ( ● Tração, ▲ Flexão) versus o conteúdo de fibra de vidro para uma matriz de PP . . . . .	33
Figura 15 – Deformação de compósitos de PP em relação ao conteúdo de fibra de vidro . . . . .	34

Figura 16 – Resistência ao impacto com entalhe (● Charpy, ▲ Izod) em função do conteúdo de fibras de vidro para compósitos de PP .....	35
Figura 17 – Curvas tensão-deformação típicas para a matriz de PP pura e reforçada com 20% e 30% em peso de fibra de vidro injetadas em 190°C e analisadas sob tração a temperatura ambiente.....	46
Figura 18 – Variação da resistência à tração para a matriz de PP pura e reforçada com 20% e 30% em peso de fibra de vidro, injetadas em várias temperaturas – letras diferentes indicam diferença significativa entre conjunto de dados ( $p < 0,05$ ). .....	47
Figura 19 – Variação da resistência ao impacto para a matriz de PP pura e reforçada com 20% e 30% em peso de fibra de vidro, injetadas em várias temperaturas. ....	49
Figura 20 – Evolução da resistência a tração (●) e deformação na ruptura (□) com o grau de cristalinidade do compósito de PET com 30% em peso de FV.. .....	51
Figura 21 – Micrografia eletrônica de varredura de compósitos de PVC com pobre (a) e com excelente (b) adesão com as fibras de vidro. ....	55
Figura 22 – Método de extração Soxhlet .....	71
Figura 23 – Amostras de corpos de prova de flexão a temperatura ambiente (antes da calcinação): A, B e C. ....	77
Figura 24 – Amostras de corpos de prova de flexão calcinados a 650°C: amostras A, B e C. ....	78
Figura 25 – Amostras de corpos de prova de flexão calcinados a 850°C: amostras A, B e C. ....	78
Figura 26 – Amostras de corpos de prova de flexão calcinados a 1050°C: amostras A, B e C. ....	78
Figura 27 – Fotografia das amostras: (a) A, (b) B e (c) C após extração Soxhlet. ....	79
Figura 28 – Micrografia das fibras de vidro após extração Soxhlet das amostras: (a) A, (b) B, (c) C (aumento de 16x), (d) B e (e) C (aumento de 40x). ....	80

Figura 29 – Fotografia das amostras: (a) A, (b) B e (c) C extraídas via Soxhlet imersas em THF.....	81
Figura 30 – Histograma de distribuição de comprimentos iniciais dos grânulos de FV: sem compatibilizante (a); com compatibilizante Vinisol OH (b) e com compatibilizante Vinisol COOH (c).....	84
Figura 31 – Curvas de torque versus tempo para as várias amostras: DOP; PVC Rígido; A; B e C.....	85
Figura 32 – Torque de estabilização para as diversas amostras: DOP; PVC Rígido; A; B e C.....	86
Figura 33 – Estabilidade térmica dinâmica para as várias amostras: DOP; PVC Rígido; A; B e C.....	86
Figura 34 – Curvas tensão-deformação sob tração para as diversas amostras: DOP; PVC Rígido; A; B e C.....	88
Figura 35 – Módulo sob tração para as diversas amostras: DOP; PVC Rígido; A; B e C.....	88
Figura 36 – Limite de resistência a tração para as diversas amostras: DOP; PVC Rígido; A; B e C.....	89
Figura 37 – Deformação no limite de resistência a tração para as diversas amostras: DOP; PVC Rígido; A; B e C.....	90
Figura 38 – Curvas tensão-deformação sob flexão para as diversas amostras: DOP; PVC Rígido; A; B e C.....	91
Figura 39 – Módulo sob flexão para as diversas amostras: DOP; PVC Rígido; A; B e C.....	92
Figura 40 – Limite de resistência sob flexão para as diversas amostras: DOP; A; B e C.....	92
Figura 41 – Deformação no limite de resistência sob flexão para as diversas amostras: DOP; A; B e C.....	93
Figura 42 – Resistência ao impacto charpy com entalhe (J/m) para as diversas amostras: DOP; PVC Rígido; A; B e C.....	94
Figura 43 – Temperatura de termo-distorção (HDT) para as diversas amostras: DOP; PVC Rígido; A; B e C.....	96

Figura 44 – Micrografias de superfícies criofaturadas dos grânulos de FV: sem compatibilizante (a,d); com compatibilizante Vinisol OH (b) e com compatibilizante Vinisol COOH (c) (100 – 200x). .....	97
Figura 45 – Micrografias de superfícies criofaturadas dos grânulos de FV: sem compatibilizante (a,b); com compatibilizante Vinisol OH (c,d) e com compatibilizante Vinisol COOH (e,f) (800 – 900x). .....	98
Figura 46 – Micrografias de superfícies criofaturadas dos grânulos de FV: sem compatibilizante (a); com compatibilizante Vinisol OH (b) e com compatibilizante Vinisol COOH (c,d) (1600 – 3600x). .....	99
Figura 47 – Micrografias das superfícies criofaturadas das amostras A (a,b), B (c,d) e C (e,f) (30 – 31x). .....	101
Figura 48 – Micrografias de superfícies criofaturadas dos compósitos: A (a,b), B (c,d) e C (e,f) (100-800x). .....	102
Figura 49 – Micrografias de superfícies criofaturadas dos compósitos: A (a) (10.000x), (b) (5000x); B (c) (5000x), (d) (10.000 x); e C (e) (5000x), (f) (10.000x). .....	103
Figura 50 – Representação esquemática de uma extrusora .....	117
Figura 51 – Representação esquemática de uma injetora convencional .....	120
Figura 52 – Modelos de arranjos geométricos em compósitos unidirecionais: .....	124
Figura 53 – Módulos elásticos longitudinal ( $E_{11}$ ) e transversal ( $E_{22}$ ) em função da fração volumétrica de fibras ( $\phi_f$ ).....	126
Figura 54 – Representação das curvas de tensão-deformação para a fibra, a matriz e o compósito .....	1
Figura 55 – Predição da resistência à tração (RT) de um compósito com fibras frágeis em função da fração volumétrica de fibras ( $\phi_f$ ) e determinação de $\phi_{fcrít}$ e $\phi_{f\ min}$ .....	1
Figura 56 – Orientação das fibras em diferentes tipos de escoamento .....	134
Figura 57 – Representação do perfil de orientação ao longo da espessura de compósitos moldados por injeção sem linha de solda ou em regiões distantes da mesma .....	136

Figura 58 – Matriz similar a de recobrimento de fios e cabos ..... 134





## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- PVC – Poli (Cloro de Vinila)
- HDT – Temperatura de Termo-Distorção
- MVC – Monômero Cloro de Vinila
- PCR ou PHR – Parte por Cem de Resina
- HCl – Cloro de Hidrogênio
- PS – Poliestireno
- PMMA – Poli (Metacrilato de Metila)
- PET – Poli (Teraftalato de Etileno)
- PBT – Poli (Teraftalato de Butileno)
- PA 6 – Poliamida 6
- PA 6,6 – Poliamida 6,6
- PP – Polipropileno
- PC – Policarbonato
- FV – Fibra de Vidro
- LF – Fibra de Vidro Longa
- PP-g-MAH – Polipropileno Grafitizado com Anidrido Maleico
- EPR-g-MA – Borracha de Etileno-Propileno Grafitizada com Anidrido Maleico
- $L_N$  – Comprimento Médio Numérico
- $L_W$  – Comprimento Médio Ponderal ou Volumétrico
- DP – Polidispersividade
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- RPM – Rotação por Minutos
- DOP – Dioctil Ftalato
- THF – Tetrahidrofurano



## 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem ocorrido um rápido crescimento no desenvolvimento e aplicação de compósitos poliméricos com matrizes termoplásticas para uso em engenharia, devido a sua facilidade de conformação e fabricação/processabilidade, da obtenção de produtos leves em relação aos materiais tradicionais e da boa relação custo/desempenho mecânico.

O poli(cloreto de vinila), ou popularmente PVC ou vinil, é atualmente o segundo termoplástico mais consumido mundialmente, apresentando grande importância, principalmente nas áreas ligadas à construção civil, ao mercado calçadista, de laminados técnicos, etc. O PVC apresenta como principais características: versatilidade; isolamentos térmico, elétrico e acústico; resistência à propagação de chama; resistência química, às intempéries e à fluência; reciclabilidade, boa processabilidade, boa relação custo/benefício, entre outras [1]. Porém, seu baixo desempenho termo-mecânico e sua baixa rigidez em relação aos materiais tradicionais, torna-o inadequado para o uso em peças técnicas para aplicações de engenharia quando utilizado isoladamente.

Uma possível solução para o uso de PVC em peças técnicas para aplicações de engenharia é a incorporação de fibras de vidro longas ao composto rígido de PVC, que pode possibilitar alguns benefícios para aplicação em peças técnicas tais como: aumento na resistência mecânica, no módulo de elasticidade e/ou rigidez, na temperatura de termo-distorção (HDT), na estabilidade dimensional, na resistência à fluência e à fadiga, diminuição dos efeitos sob elevadas temperaturas e por tempos prolongados de carregamento, além da boa relação custo/desempenho mecânico, que proporciona um maior valor agregado ao PVC. [1,2]

Segundo Thomason [3], a incorporação de fibras longas em termoplásticos pode ser feita por dois métodos: o método de recobrimento de fios (*wire coating*) ou através do método de pultrusão com termoplásticos. Esses métodos que utilizam fibras longas (de comprimento aproximadamente

12,5 mm) produzem resultados de propriedades superiores aos compósitos termoplásticos que incorporam fibras curtas (de comprimento de 3 – 4 mm), pois existe a possibilidade de incorporação com uma concentração maior utilizando fibras de vidro longas (0-70% em peso) em relação às fibras curtas (0-40% em peso). Também a incorporação com fibras longas reduz a degradação do comprimento médio final das fibras possivelmente em virtude do recobrimento prévio com a matriz antes do processamento possibilitar uma maior proteção às fibras.

As principais dificuldades encontradas para o projeto foram: a elevada viscosidade do PVC fundido; a estreita janela de processabilidade do PVC rígido, devido a sua sensibilidade à degradação termo-mecânica, que será ainda mais restrita com a presença da fibra de vidro; e a não disponibilidade de fibras de vidro adequadas para PVC no mercado brasileiro [4]. Essas dificuldades são refletidas na carência de artigos científicos sobre compósitos de PVC reforçados com fibra de vidro [5], que por um lado dificultou a evolução do trabalho, mas por outro possibilitou uma excelente oportunidade na área de desenvolvimento tecnológico.

O desafio principal deste trabalho foi promover a incorporação da fibra de vidro ao PVC fundido, que possui alta viscosidade, sem promover a quebra acentuada da fibra que reduz o desempenho mecânico. Para isto, foi proposto revestir a fibra de vidro contínua com um composto de PVC com formulação adequada, utilizando o método de recobrimento de fios (*wire coating*), seguido de picotamento para a formação de grânulos com fibras de vidro já incorporadas, que poderão ser alimentados diretamente nos equipamentos de transformação (moldagem por injeção direta, extrusão) ou poderão ser compostados previamente para posterior processamento (moldagem por injeção, termoformagem).

Inicialmente foi testada a injeção direta em virtude de serem reduzidas as etapas de processamento, que além da redução de custos diminui a probabilidade de degradação da resina de PVC e do comprimento final da fibra de vidro. Porém na moldagem por injeção é aconselhável a alimentação com material granulado (compostado) para minimizar os efeitos da variação de

fluxo, o que possibilitaria uma alternativa quando da ineficiência da moldagem por injeção direta, o que não ocorreu.

### **1.1 Objetivo**

O principal objetivo do trabalho foi promover o reforçamento do composto de PVC rígido através da introdução de fibra de vidro longas, de modo a produzir o melhor balanço de propriedades para aplicações estruturais em peças técnicas moldadas.



## **2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

### **2.1 Fundamentos sobre PVC**

#### **2.1.1 Principais características tecnológicas**

O composto de PVC pode ser encontrado em qualquer cor, transparência e opacidade, podendo ser designado como um polímero polivalente. É o mais versátil dentre os plásticos, devido à necessidade de incorporação de aditivos, formulando materiais com diversas características e aplicações, desde o material rígido, como os tubos e perfis para construção civil, até o material flexível, como para brinquedos e calçados, utilizando diversas formas de processamento como injeção, extrusão, calandragem, espalmagem, etc. Também a presença do átomo de cloro torna a molécula polar o que aumenta a afinidade com uma ampla gama de aditivos em comparação com outros termoplásticos, adequando características desejáveis às diversas aplicações.

A resina é atóxica e inerte, e quando utilizando aditivos com as mesmas características, podem ser produzidos materiais especiais: materiais que permitem contato com alimentos, como filmes, lacres e laminados para embalagens; materiais médico-hospitalares, como mangueiras para sorologia, cateteres e bolsas de acondicionamento de sangue e plasma; até brinquedos e materiais infantis.

O PVC apresenta propriedades de isolante elétrico, como muitos materiais plásticos, além de outra duas características importantes, sendo anti-chamas (resistência ao fogo), devido à molécula de cloro que é naturalmente anti-chama, e sendo auto-extingüível, ou seja, ao cessar a fonte de calor, a chama se apaga imediatamente. Estas características lhe permitem ser muito utilizado em recobrimento e isolamento de fios e cabos elétricos, forros e revestimentos residenciais, além de eletrodutos.

O PVC também apresenta boa resistência química e ao intemperismo, isolamento térmico e acústico adequados, excelente acabamento e estética, etc. além da excelente relação custo-benefício que tornam este material

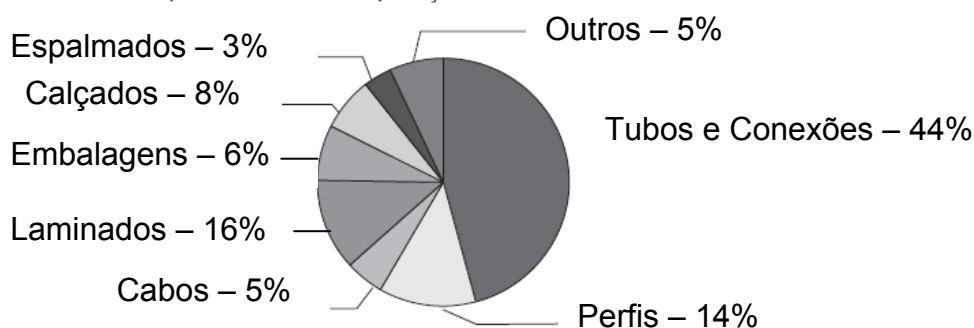


apropriado para aplicações ligadas à construção civil, como em tubos e conexões, perfis, cabos e fios.

Apresenta 43% de seus insumos provenientes de fontes não renováveis, como o petróleo e o gás natural, porém existindo tecnologias alternativas disponíveis para a substituição destes por alcoóis vegetais, como o proveniente da cana-de-açúcar. É um plástico caracterizado pelos produtos finais apresentarem longo ciclo de vida, maiores que 20 anos, como as lonas, os tubos e conexões, as mangueiras, etc.

### 2.1.2 Aplicações

As principais aplicações do PVC estão na infra-estrutura e saneamento, construções civil, calçados, embalagens, brinquedos, laminados técnicos, etc. A seguir na figura 1 são apresentados os principais segmentos de mercado para a aplicação do PVC no Brasil ocorridos em 2006. Significativamente os principais produtos são ligados à área da construção civil como tubos, conexões, perfis, fios e cabos.



**Figura 1** – Principais Mercados de Aplicações do PVC no Brasil em 2006 [6].

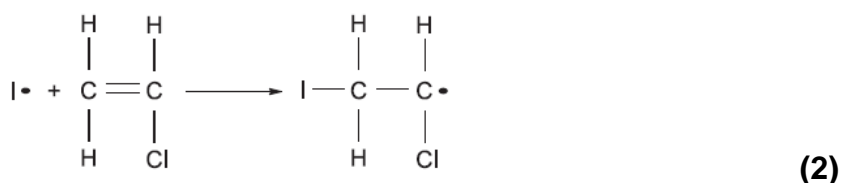
O segmento de perfis é o que apresenta o maior potencial de crescimento no Brasil, apresentando como principais aplicações as esquadrias, as chapas rígidas, os “display” para comunicação visual, os materiais para revestimento e outros tipos de perfis. No segmento de laminados e espalmados é possível uma ampla quantidade de produtos desde laminados flexíveis e semi-flexíveis, como materiais que imitam o couro e a camurça, materiais emborrachados (expandidos), entre outros, que são utilizados na indústria calçadista e na de confecção de roupas; até laminados reforçados, como lonas,

bolsões de piscina, geomembranas, pisos de revestimento, entre outras aplicações diversas. Também no mercado calçadista, o PVC pode ser utilizado em solados e outros componentes diversos. No segmento de embalagens é utilizado em frascos soprados e em filmes esticáveis e encolhíveis.

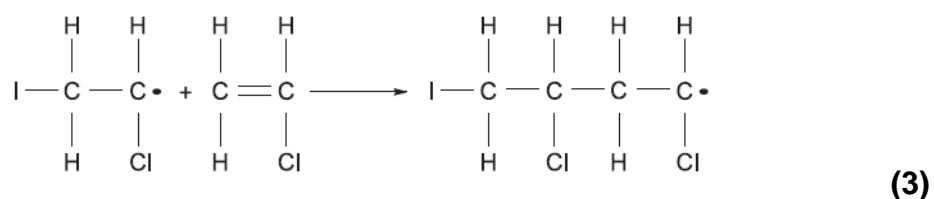
### 2.1.3 Polimerização

A polimerização do PVC é em cadeia via radicais livres ocorrendo em três estágios: iniciação, propagação e terminação.

Na iniciação ocorre decomposição do iniciador sob aquecimento, produzindo espécies muito energéticas, com formação de dois centros ativos, como representado na equação 1. Imediatamente os radicais ativos atacam a dupla ligação do MVC (monômero cloreto de vinila), transferindo o centro ativo, dando início a polimerização, como visto na equação 2. Normalmente para a polimerização do MVC em suspensão são utilizados como iniciadores: peroxidicarbonatos, peróxidos de diacila e ésteres peróxidos.



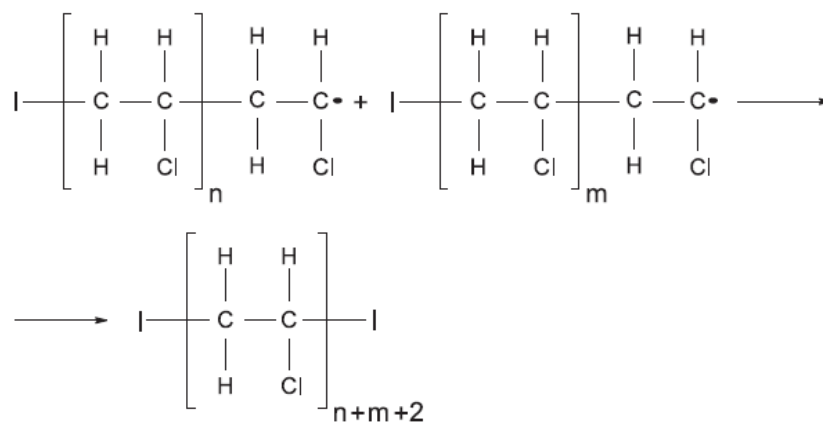
Na propagação ocorre transferência do centro ativo do radical monomérico para outro monômero, com crescimento da cadeia em altíssima velocidade e com a formação de macro-radicais, como representado na equação 3.



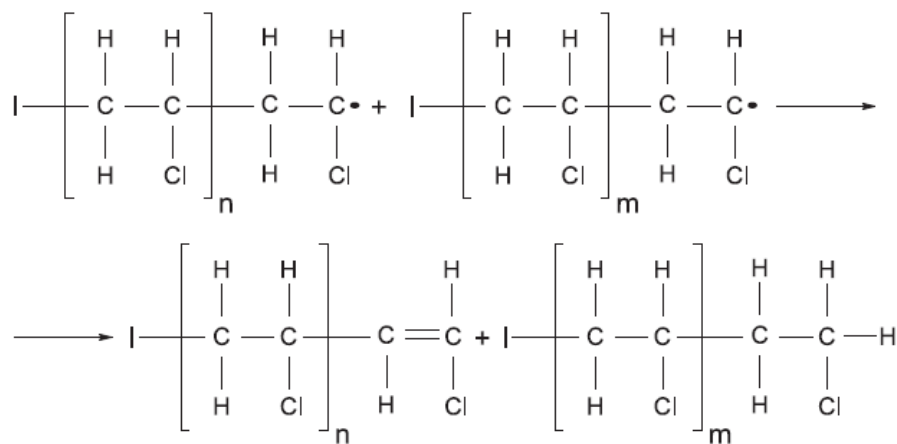
A terminação consiste na interrupção do crescimento da cadeia através do desaparecimento do centro ativo, ou seja, através da estabilização dos

macro-radicais através de dois processos: combinação e/ou desproporcionamento.

Na combinação ocorre junção de dois macro-radicais formando uma única macromolécula. Já no desproporcionamento temos uma transferência do hidrogênio carbono-cauda de uma ponta da cadeia para o carbono-cabeça localizado na extremidade da outra cadeia formando duas macromoléculas [7]. As equações 4 e 5 demonstram a terminação por combinação e por desproporcionamento respectivamente.

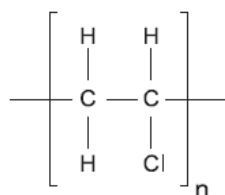


(4)



(5)

Geralmente o PVC é denotado por meio de seu mero ou unidade de repetição, que é representado a seguir pela figura 2, onde n significa o grau de polimerização, ou seja, o número de unidades de repetição contidas na cadeia [7].



**Figura 2** – Representação da unidade de repetição do PVC [1].

#### 2.1.4 Resinas de suspensão

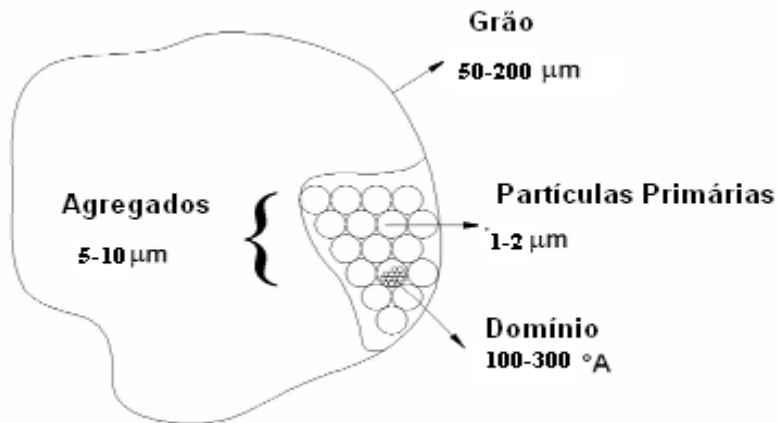
A resina de PVC pode ser sintetizada através de diferentes processos: suspensão; micro-suspensão; emulsão; solução e em massa. As resinas de suspensão atendem a cerca de 80% do consumo de PVC, e as resinas produzidas por micro-suspensão e emulsão a cerca de 10 a 15% e os 5% restante por outras técnicas como solução e em massa.

No processo de polimerização em suspensão ocorre primeiramente o carregamento do reator com água desmineralizada, seguido de aditivos de polimerização, dispersantes (agentes de suspensão) e iniciadores. A seguir é feito vácuo no reator, seguido da adição de MVC liquefeito e de aquecimento da camisa do reator, sendo iniciada a polimerização seguida de forte agitação. Nesta síntese o iniciador é solúvel no monômero que é protegido e dispersado pelo agente de suspensão, formando inúmeras gotas que se mantêm estáveis pela ação do dispersante, evitando-se a coalescência das gotas, sendo que com aquecimento a polimerização ocorre em cada gota individualmente. O diâmetro das gotas está entre 30 e 150  $\mu\text{m}$ . A água é utilizada como meio de troca de calor, mantendo o sistema com temperatura controlada [7].

A resina final de PVC, produzida via suspensão, se encontra na forma de pó e apresenta uma estrutura de partículas complexa com baixo grau de cristalinidade, normalmente de 5 a 10%. A morfologia da partícula é representada pela figura 3.

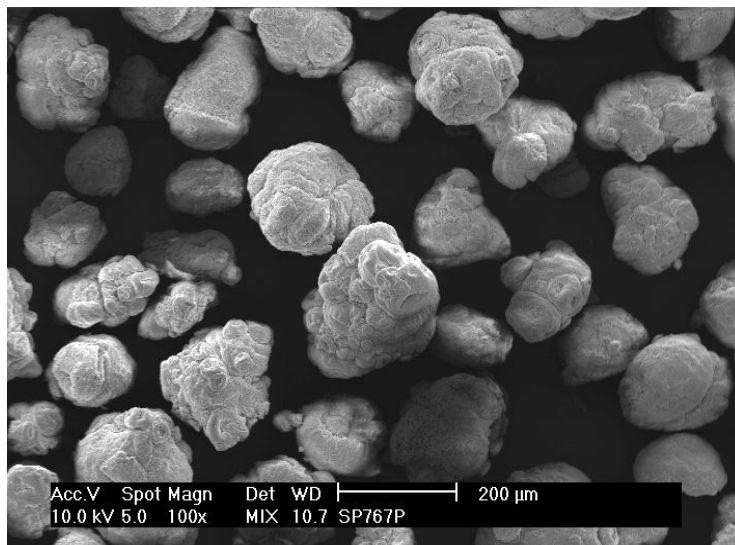
Conforme a representação da figura 3, a resina de suspensão é constituída de grãos com tamanho médio variando de 50 a 200  $\mu\text{m}$ ; sendo que cada grão é constituído por muitos agregados formados por inúmeras partículas primárias de 1 a 2  $\mu\text{m}$  de tamanho. As partículas primárias são compostas por domínios de 100 a 300  $\text{Å}$ , formados por regiões cristalinas de tamanhos entre 50 e 100  $\text{Å}$ ; constituídas de estruturas lamelares com

configuração predominantemente atática, mas apresentando pequenos segmentos sindiotáticos; interconectadas por segmentos de cadeias desordenadas da região amorfa [8].

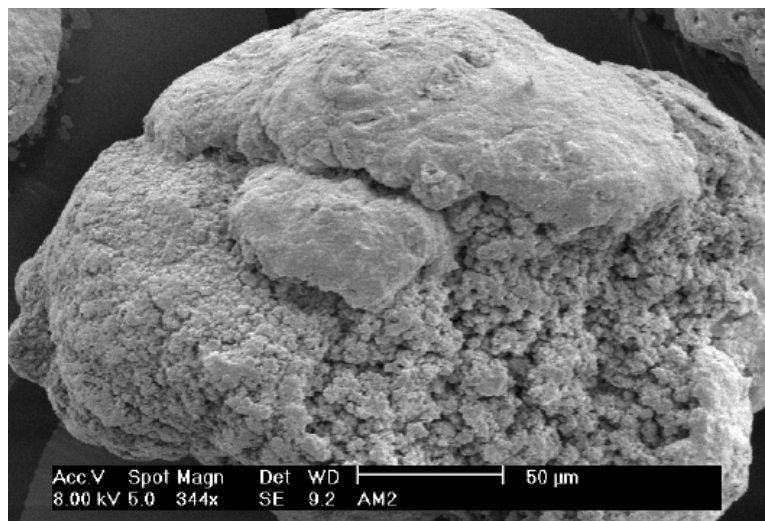


**Figura 3** – Morfologia das partículas de PVC obtidas pelo processo de suspensão [8].

As partículas formadas terão formatos irregulares, semelhante à pipoca, com distribuição granulométrica larga de 50 a 200 µm, e serão extremamente porosas, devido aos vazios existentes entre os aglomerados de partículas primárias formadas no interior da gota, que proporcionarão a essas resinas facilidade de absorção de aditivos, incorporados na preparação do composto. Na figura 4 são mostradas imagens da resina de suspensão, que notadamente apresenta formato irregular. Na figura 5 observa-se uma partícula de PVC suspensão que externamente é envolta por uma membrana, que apresenta aberturas que exibem sua estrutura interna, formada por aglomerados de partículas primárias e vazios, que tornam esta resina porosa e de fácil incorporação de aditivos.



**Figura 4** – Micrografia de partículas PVC obtida pelo processo de suspensão obtidas por microscopia eletrônica de varredura (Braskem, Centro de Tecnologia e Inovação – Vinílicos) [1].



**Figura 5** – Micrografia de partículas PVC obtida pelo processo de suspensão obtidas por microscopia eletrônica de varredura (Braskem, Centro de Tecnologia e Inovação – Vinílicos) [1].

### 2.1.5 Aditivos

A resina de PVC, salvo em aplicações específicas, não pode ser processada pura devido a sua elevada sensibilidade à degradação termo-mecânica, o que requer e beneficia a resina de PVC ser misturada com substâncias químicas variadas, conhecidas como aditivos, que propicia a formação de inúmeras quantidades diferentes de compostos, que são traduzidas em sua alta versatilidade de aplicações.

A versatilidade do PVC, uma de suas principais características, se deve principalmente devido a sua capacidade de incorporação de aditivos que confere ao composto características adequadas ao processamento e/ou as propriedades do produto final, como flexibilidade ou rigidez, resistência à exposição ao intemperismo, tenacidade, etc.

Ao se quantificar os aditivos numa formulação de PVC, geralmente se utiliza a unidade pcr, ou seja, *parte por cem de resina*, que corresponde à uma massa de aditivo em relação a 100 unidades de massa de resina. Assim, se numa formulação tivermos 5 pcr de um determinado aditivo, para uma carga de resina de 100 Kg, temos exatamente 5 Kg desse aditivo a ser incorporado na resina.

A tabela 1 a seguir, demonstra os principais aditivos introduzidos nas resinas de PVC, tanto as produzidas pelos processos de suspensão como de emulsão, além dos efeitos produzidos por cada aditivo em uma dada formulação.

A seguir descreveremos a fibra de vidro, um tipo de carga de reforço, que será utilizado neste trabalho para o reforçamento termo-mecânico e dimensional do PVC para a formação de peças técnicas. Mais a frente será apresentado um aditivo importante, o estabilizante térmico, responsável por evitar que o processo de degradação atinja um estágio crítico que comprometa o desempenho final do produto.

**Tabela 1** – Principais aditivos incorporados ao PVC e seus efeitos nas formulações [1].

Aditivo	Usado em resinas de		Efeito na formulação
	Micro-suspensão ou emulsão	Suspensão	
Agentes de expansão			Formação de estrutura celular, com conseqüente redução de densidade.
Antibloqueios			Redução da aderência entre camadas de filmes de PVC.
Antiestáticos			Redução da tendência de formação de cargas estáticas superficiais.
<i>Antifogging</i> (tensoativos)			Redução da tendência de embaçamento em filmes de PVC decorrentes da condensação de umidade ou vapor.
Biocidas			Redução da tendência de formação de colônias de fungos e bactérias em aplicações flexíveis.
Cargas			Redução de custos e alteração de propriedades mecânicas, térmicas e dielétricas.
Deslizantes (slip)			Redução do coeficiente de atrito entre camadas de filmes de PVC.
Desmoldantes			Redução da tendência de adesão às paredes dos moldes.
Espessantes			Aumento da viscosidade do plastisol.
Estabilizantes			Inibição das reações de degradação pelo calor, luz e agentes oxidantes.
Lubrificantes			Lubrificação interna e/ou externa, com conseqüente redução da fricção durante o processamento.
Modificadores de fluxo			Alteração do comportamento de fluxo durante o processamento.
Modificadores de impacto			Aumento da resistência ao impacto.
Pigmentos			Modificação da aparência.
Plastificantes			Modificação da dureza e da flexibilidade.
Redutores de viscosidade			Redução de viscosidade de pastas.
Retardantes de chama			Modificação das características de inflamabilidade.
Solventes			Formação de soluções com o PVC.

### 2.1.5.1 Cargas para Reforço: Fibra de Vidro

As fibras de vidro são reforços produzidos através da fiação de determinados óxidos fundidos, que depois de misturados na composição desejada são alimentados continuamente num forno numa temperatura próxima a 1400 °C e quando se atinge uma temperatura adequada a mistura de óxidos torna-se uma massa de vidro fundida com viscosidade suficiente para ser forçada a passar, pela ação da gravidade, por matrizes perfuradas com centenas de orifícios, produzindo uma série de filamentos extrudados, que recebem em seguida um tratamento superficial (*sizing*) antes de serem simultaneamente embobinados em carretéis especiais. O *sizing* (enzimazem) é uma emulsão polimérica constituída por: a) PVAI (Poli (álcool vinílico)) que



protege a fibra e evita a absorção de água; b) por uma substância lubrificante que facilita o atrito entre as fibras durante o processamento; c) e por um agente de acoplagem, geralmente um organossilano, que melhora a adesão fibra-matriz polimérica [9].

O tamanho do orifício da matriz, a viscosidade da massa fundida e a velocidade de embobinamento são os principais parâmetros que controlam o diâmetro final de cada filamento produzido. As fibras de vidro são comercializadas na forma de filamentos contínuos (*rovings*), de tecidos, de mantas (não tecidas) e de fibras picadas ou curtas, sendo esta última forma a mais utilizada para a fabricação de compósitos termoplásticos [9].

As fibras podem possuir diferentes propriedades físicas e mecânicas dependendo da composição dos óxidos, como mostrado na tabela 2.

O primeiro desenvolvimento para a produção da fibra de vidro contínua foi o óxido de cal-trióxido de alumínio-silicato de boro, designado por Vidro-E (*E-glass*) ou também conhecido por *fiberglass*, possuindo alta resistência, rigidez e resistência elétrica, além de possuir o menor custo em relação aos outros tipos de vidros, correspondendo aproximadamente entre 80 e 90% da produção comercial das fibras de vidro. As fibras do tipo S (*S-glass - strength*) possuem alto teor de sílica apresentando resistência e módulo de elasticidade superiores as fibras do tipo E, além de possuírem boas propriedades sob altas temperaturas. As fibras do tipo C (*C-glass - chemical glass*) têm uma maior resistência à corrosão química em relação as do tipo E, porém seu custo é superior e sua resistência mecânica é inferior. As fibras do tipo A (*A-glass*) são utilizadas com finalidade estética para melhorar a aparência das superfícies e a transparência. Ainda existem outros tipos de fibras de vidro, como a do tipo AR (*alkali resistance glass* – resistência alcalina), tipo E-CR (*chemical resistance*), etc. [10].

**Tabela 2** – Variação das propriedades das fibras de vidro em função de sua composição [9].

<b>Composição</b>	<b>Tipo A</b>	<b>Tipo C</b>	<b>Tipo E</b>	<b>Tipo S</b>
SiO <sub>2</sub>	72,0	64,4	55,2	64,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	4,1	14,5	25,0
CaO	8,0	13,4	18,7	-
MgO	4,0	3,3	4,6	10,3
Na <sub>2</sub> O	14,0	8,5	0,3	0,3
K <sub>2</sub> O	-	1,1	0,2	-
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	4,7	6,5	-
<b>Características</b>	<b>Tipo A</b>	<b>Tipo C</b>	<b>Tipo E</b>	<b>Tipo S</b>
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	2,50	2,49	2,54	2,48
Resistência a Tração (GPa)	3,00	3,3	3,45	4,59
Módulo de Elasticidade (GPa)	69	69	70	86
Diâmetros (µm)	-	-	3-20	8-13
Coefficiente de Condutividade Térmica (W/mK)	-	13	13	13
Coefficiente de Expansão Térmica (ppmK <sup>-1</sup> )	8,6 x 10 <sup>-6</sup>	7,2 x 10 <sup>-6</sup>	4,9 x 10 <sup>-6</sup>	5,6 x 10 <sup>-6</sup>

### 2.1.5.2 Estabilizantes Térmicos

O processo de degradação do PVC ocorre pelo processo de desidrocloração quando o PVC, sem aditivação adequada, é exposto ao calor, ou aos agentes oxidantes ou ainda às radiações ultravioleta, infravermelho e gama. A desidrocloração envolve uma reação progressiva entre os átomos vizinhos de hidrogênio e cloro, formando uma dupla ligação na cadeia nas posições onde estavam originalmente ligados os átomos, liberando cloreto de

hidrogênio (HCl) que funciona como catalisador para a reação. A reação prossegue com a formação de seqüências poliênicas e ligações cruzadas na cadeia, resultado de um rápido processo de degradação, que é revelado pela mudança de coloração para o amarelo até o marrom escuro. Os estabilizantes atuam capturando e estabilizando os íons cloretos formados, controlando a formação de HCl de modo a evitar que o processo de degradação alcance um estágio que comprometa o desempenho final do produto. Os estabilizantes são divididos em dois grandes grupos: os estabilizantes metálicos e os estabilizantes orgânicos [1].

### **2.1.6 Obtenção de Compostos do tipo *Dry-Blend***

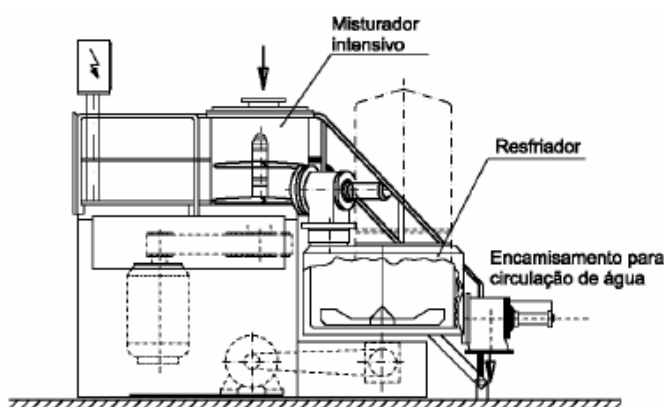
Compostos do tipo *dry-blend* são compostos na forma de pó, formados pela mistura da resina de PVC, obtido pelo processo de polimerização em suspensão, com os aditivos em misturadores intensivos do tipo bateadeira, também denominados turbomisturadores ou misturadores de alta velocidade, num processo em batelada. Os misturadores intensivos são formados por uma câmara cilíndrica, onde no fundo são instaladas pás de misturas, capazes de se movimentarem em altas velocidades, promovendo agitação do sistema e mistura dos componentes.

Os aditivos líquidos são absorvidos pela resina de PVC devido à porosidade inerente das partículas de PVC obtidas pelo processo de polimerização em suspensão, formando uma mistura final na forma de um pó seco de fluxo livre (*dry-blend*), que pode ser diretamente alimentada nos equipamentos de transformação, como na produção de tubos, perfis rígidos, filmes e laminados extrudados ou calandrados.

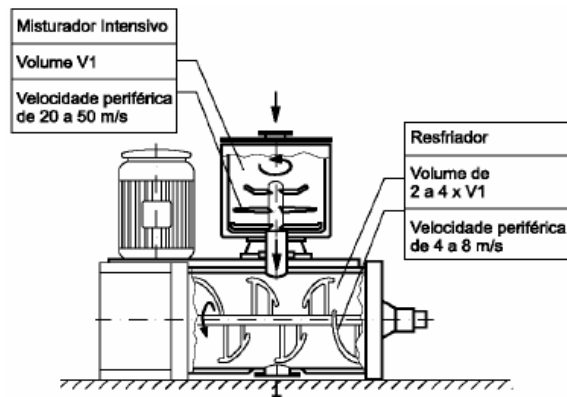
Os aditivos são adicionados de acordo com recomendações práticas. Para compostos rígidos, os aditivos da formulação são introduzidos no início e misturados em alta velocidade até a temperatura na faixa de 120 a 130°C, assim todos os estabilizantes térmicos e lubrificantes sólidos sofrem fusão, revestindo completamente as partículas de PVC. A adição de cargas minerais e outros aditivos particulados pode ser realizada no início da mistura, porém parte dos aditivos poderá ser absorvida por eles, alterando algumas

características dos compostos, como por exemplo, a dureza ou o desempenho reológico, em função da absorção de lubrificantes. Após mistura, o composto deve ser resfriado a faixa de 40 a 50°C, de forma a prevenir a formação de aglomerados e reduzir a tendência à degradação térmica do composto. Resfriadores, verticais ou horizontais (tipo *Ribbon Blender*), são normalmente utilizados no resfriamento, sendo encamisados para circulação de água, que aumenta a eficiência de troca de calor entre as paredes do resfriador e o composto. As figuras 6 e 7 a seguir mostram a combinação de misturadores intensivos com dois tipos diferentes de resfriadores.

Conforme já mencionado, o composto *dry-blend* pode ser alimentado diretamente nos equipamentos de transformação, mas também, pode ser granulado após sofrer o processo de plastificação e homogeneização. Para aplicações de compostos flexíveis ou algumas aplicações de compostos rígidos (moldagem por injeção) dá-se preferência à utilização dos compostos de PVC na forma granulada, pois apresentam melhores características na alimentação. A granulação do composto de PVC geralmente é realizada em extrusoras de rosca dupla, extrusoras planetárias ou em misturadores contínuos (plastificadores).



**Figura 6** – Representação de um misturador intensivo com um resfriador vertical [1,8].



**Figura 7** – Representação de um misturador intensivo com um resfriador horizontal (tipo *Ribbon Blender*) [1,8].

## **2.2 Fundamentos sobre Reforçamento e Propriedades Mecânicas de Termoplásticos Reforçados**

Em termoplásticos reforçados temos três componentes básicos principais: a) Fibra ou carga mineral de reforço; b) Matriz polimérica e c) Interface polímero-reforço.

A fibra ou carga mineral de reforço apresenta geralmente alto módulo e elevada resistência em relação à matriz polimérica, sendo normalmente frágil, com a função de suportar a maior parte da tensão aplicada ao sistema. A matriz polimérica por sua vez apresenta baixa rigidez e resistência, baixa densidade, maior coeficiente de expansão em relação ao reforço, apresentando geralmente boa tenacidade e ductilidade, tendo a função de transmitir e distribuir as tensões para o reforço, desde que haja uma boa adesão interfacial polímero-reforço, também apresentando função de proteção contra abrasão do reforço e proteção contra exposição à umidade e à penetração de líquidos (ambientes agressivos). Por último, a matriz separa as fibras e, em virtude de sua relativa plasticidade e ductilidade, previne a propagação de fraturas frágeis de fibra para fibra que poderiam resultar em ruptura catastrófica. Ou seja, a matriz serve como uma barreira para propagação de fissuras, porém uma fratura completa não ocorrerá até que um grande número de fibras adjacentes tenha falhado e tenham formado um agrupamento de falha de tamanho crítico [11].

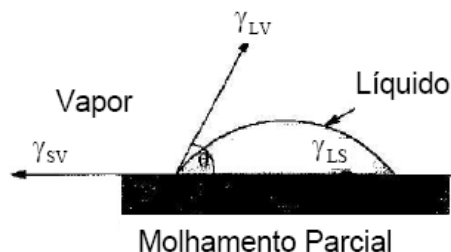
### **2.2.1 Interface**

Interface é a região de contato entre os componentes do compósito que pode ser quantificada pela área de contato entre o reforço e a matriz. É de fundamental importância, pois é responsável pela transferência de solicitação mecânica da matriz para o reforço e onde se concentram as tensões impostas ao compósito, sendo uma região de descontinuidade, já que as propriedades da matriz mudam repentinamente para as propriedades do reforço, podendo causar uma falha catastrófica no compósito. Assim uma boa adesão interfacial gera um reforçamento mais efetivo do compósito pelo reforço.

Primeiramente a resina polimérica molha a superfície do reforço durante a incorporação, sendo que após a mistura o reforço fica aderido à matriz através da interface e dependendo do grau de interação entre a matriz e o reforço poderá se formar uma fase na interface (interfase) com propriedades diferentes daquelas da matriz. A adesão interfacial dependerá da molhabilidade da matriz, ou seja, da capacidade da resina se espalhar pela superfície do reforço; e também das forças coesivas responsáveis pela interação interfacial.

### 2.2.2 Molhabilidade, Adesividade e Agentes de Acoplagem

Molhabilidade é a capacidade da matriz se espalhar pela superfície do reforço, sendo que quanto maior for representará um maior contato efetivo entre os componentes, aumentando a capacidade de adesão do reforço na matriz. A molhabilidade resulta do balanço de forças ou energias superficiais durante o processo de molhamento do reforço pela resina, sendo representado na figura 9, que apresenta o ângulo de contato ( $\theta$ ) como forma de quantificar a molhabilidade, através de relações trigonométricas entre as tensões superficiais do líquido e do sólido e a tensão interfacial do líquido/sólido, através da equação de Young conforme equação 6 e 7, onde  $\gamma$  representa a tensão ou energia superficial e os sub-escritos SV, SL e LV representam as interfaces sólido/vapor, sólido/líquido e líquido/vapor respectivamente, que é representado na figura 8. O ângulo de contato pode ser medido através de um goniômetro ou calculado através da equação 7. Quanto menor o ângulo de contato maior o molhamento, sendo que para  $\theta$  nulo temos molhamento completo, e num outro extremo não temos molhamento, para  $\theta$  igual a  $180^\circ$ .



**Figura 8** – Equilíbrio das energias superficiais durante processo de molhamento de uma gota sobre um substrato sólido [9].

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (6)$$

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (7)$$

A rugosidade superficial afeta o valor de  $\theta$ , sendo que o aumento da rugosidade superficial melhora a molhabilidade, segundo a equação 8 onde  $r$  representa o grau de rugosidade.

$$\cos \theta = r \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (8)$$

Um baixo ângulo de contato é uma condição necessária, mas não suficiente, para uma boa adesão interfacial. As interações entre as macromoléculas poliméricas da matriz e as moléculas da superfície do reforço é que definirão o nível de adesividade. Os principais mecanismos de adesão são por ligação mecânica e por ligação química que podem atuar isoladamente ou em conjunto. A ligação mecânica ocorre através de um inter-travamento mecânico ou ancoramento mecânico do reforço na matriz, sendo que esse mecanismo isoladamente não é suficiente, pois em elevadas temperaturas, as diferenças de expansão térmica dos componentes pode aliviar o inter-travamento. O ancoramento mecânico da fibra na matriz é originado tanto pelo encolhimento diferencial entre os componentes no resfriamento e pela solidificação depois do processamento às elevadas temperaturas, quanto pela contração lateral diferencial (diferença na razão de Poisson) decorrente da tensão de tração aplicada. Na ligação química ocorre a formação de um produto decorrente da reação entre os componentes na interface, proporcionando maior ligação e adesão entre reforço e matriz. Para melhorar a adesão interfacial recorre-se a tratamentos superficiais que através de alteração químicas na superfície do reforço alteram a tensão superficial por um processo de oxidação controlada, aumentando a polaridade e favorecendo a interação com matrizes polimérica polares; ou através de revestimentos superficiais no reforço de modo a melhorar ambos, molhabilidade e adesividade, sendo um exemplo o recobrimento da fibra de vidro com agentes de acoplagem.



Agentes de acoplagem melhoram a resistência interfacial através da compatibilização física e química dos componentes, através de suas características bi ou polifuncionais. Agentes de acoplagem são compostos organometálicos onde uma parte da molécula tem afinidade pelas características orgânicas dos polímeros e a outra parte pelas características não orgânicas do reforço. Também tem função de proteger a superfície da fibra contra o intemperismo. Os principais agentes são os organo-silanos e organotitanatos, sendo também encontrados os organozirconatos, organoboratos e os complexos de cromo. As fibras de vidro encontradas no mercado são tratadas geralmente com aminosilanos.

No caso de reforços fibrosos altamente polares, como as fibras de vidro, em matrizes apolares, a adesão interfacial é fraca, podendo reduzir as propriedades mecânicas, pelo fato de não desenvolverem forças de cisalhamento interfacial suficientes para resistir ao deslizamento entre a fibra e a matriz quando da solicitação mecânica. Assim, são introduzidos promotores de adesão como agentes de acoplagem nas fibras de vidro e compatibilizantes interfaciais na matriz, promovendo aumento na adesão interfacial, que melhora a transferência de tensão da matriz para as fibras quando a solicitação mecânica é aplicada.

### **2.2.3 Mecanismos de Transferência de Tensão para Compósitos Poliméricos**

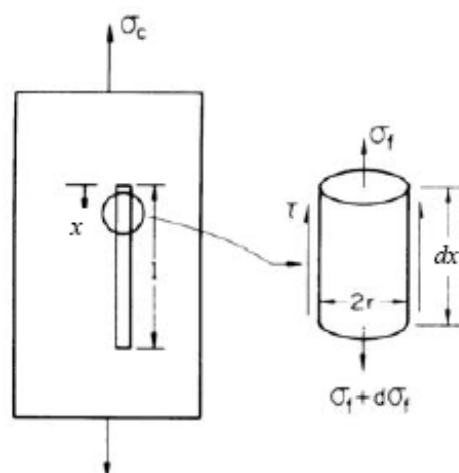
Para os compósitos poliméricos existem dois casos a serem analisados sobre a distribuição de tensão ao longo da interface fibra-matriz, ou seja, um em que a fibra e a matriz são elásticas (frágeis) e outro em que a fibra é elástica e a matriz é plástica (dúctil).

No primeiro caso, a fibra é elástica como a fibra de vidro, e a matriz também é elástica, como PS, PMMA, matriz termofixa. Neste caso a resistência do compósito é determinada pela resistência das fibras; o módulo elástico também é determinado pela resistência das fibras, mas também influenciado pela matriz; e a deformação na fratura é determinada pelos módulos relativos tanto da fibra como da matriz, desde que se assuma que as razões de Poisson

dos componentes sejam semelhantes e que estes componentes estejam perfeitamente aderidos.

No segundo caso em que a matriz é dúctil, está tenderá a escoar - deformar plasticamente - ao longo das fibras (elásticas), exercendo uma força de cisalhamento tangencial a superfície das fibras tensionando-as, sendo que a deformação cisalhante da matriz é o mecanismo de transferência de tensão da matriz plástica para as fibras elásticas. Em fibras curtas, a tensão é transferida da matriz para a fibra através do efeito de atrito e cisalhamento na interface, sendo a adesão interfacial e o comprimento real da fibra fatores de grande importância.

A distribuição de tensão ao longo de uma fibra pode ser modelada através de um equilíbrio de forças em um pequeno elemento de volume da fibra conforme a figura 9 seguinte.



**Figura 9** – Equilíbrio de forças de um comprimento infinitesimal de uma fibra descontínua paralela à direção de aplicação da carga aplicada. [12]

Através do equilíbrio de forças no elemento de fibra da figura 9, temos:

$$\frac{d\sigma_f}{dx} = \frac{2\tau_i}{r} \quad (9)$$

Onde:

$\sigma_f$  = resistência à tração do reforço;

$\tau_i$  = Tensão de cisalhamento na interface;

$r$  = Dimensão onde se faz a transferência de tensão (raio da fibra);

$dx$  = Distância infinitesimal da extremidade da fibra.

Resolvendo a equação 9 anterior para uma matriz com deformação plástica e reforço com deformação elástica, obtemos:

$$\sigma_f = \frac{2\tau_i x}{r} \quad (10)$$

Tem sido demonstrado que para obter um reforçamento mecânico eficiente se deve possuir uma elevada razão de aspecto para uma transferência efetiva da tensão aplicada sob a forma de deformações em cisalhamento da matriz junto à interface. Assim é necessário um comprimento crítico mínimo para se atingir uma máxima transferência de carga da matriz para o reforço para valores próximos à tensão de ruptura da fibra.

Considere o comprimento total da fibra ( $l$ ), o comprimento mínimo efetivo, chamado de comprimento crítico ( $l_c$ ), que deve suportar a máxima transferência de tensão da matriz na metade do seu comprimento ( $l/2$ ), no centro da fibra, quando se atinge a resistência máxima da fibra na fratura do compósito, tornando a tensão na região central da fibra curta igual à tensão na fibra contínua, conforme demonstrado por Kelly e Tyson [9, 13] na equação 11 seguinte:

$$\left(\frac{l}{d}\right)_c = \frac{\sigma_{fu}}{2\tau_i} \quad (11)$$

Onde:

$\left(\frac{l}{d}\right)_c$  = Razão de aspecto crítica;

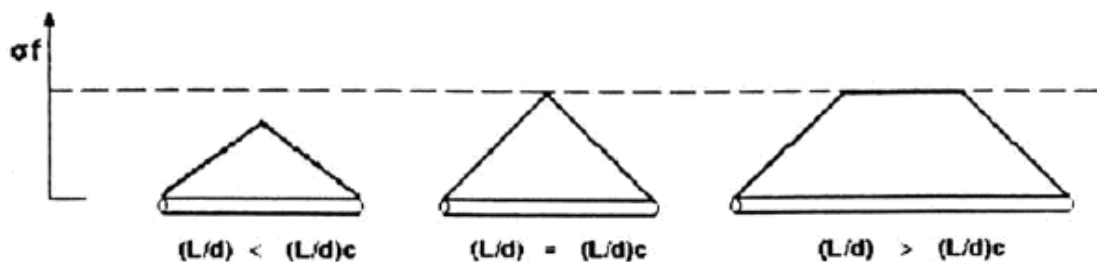
$\sigma_{fu}$  = Resistência máxima da fibra na falha do compósito (tensão de ruptura da fibra).

Para uma matriz plástica, a tensão de cisalhamento interfacial ( $\tau_i$ ) terá como limite superior à tensão de cisalhamento da matriz no ponto de escoamento ( $\tau_y$ ). Assim, como é mais provável que ocorra escoamento da

matriz do que cisalhamento na interface pode-se substituir  $\tau_i$  por  $\tau_y$  na equação 11.

Assim, para se utilizar toda a resistência à tração da fibra é necessário que o comprimento da fibra seja igual ou maior que o comprimento crítico (ou razão de aspecto crítica), caso contrário, as fibras não poderão suportar a tensão máxima, fraturando e causando a falha do compósito.

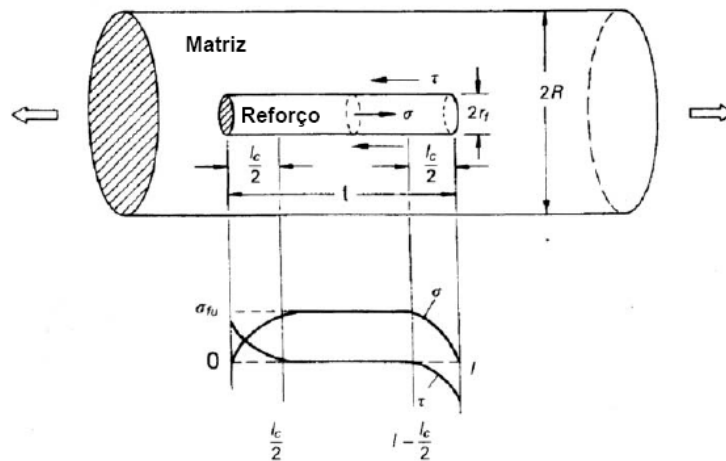
A tensão no reforço cresce linearmente até um valor máximo no centro do reforço, se ele for suficientemente longo ( $l > l_c$ ) para suportar o carregamento até sua tensão de ruptura. Para um reforço elástico (fibra de vidro) e uma matriz plástica, a distribuição de tensão tracional em relação à razão de aspecto é dada conforme a figura 10:



**Figura 10** – Variação da tensão tracional na fibra com diferentes razões de aspecto [9,14].

Quando ambos, reforço e matriz, têm comportamento elástico, a transferência de tensão tracional da matriz para a fibra e a tensão de cisalhamento interfacial são não lineares, conforme a figura 11 seguinte.

Na moldagem por injeção é importante saber a influência das fibras descontínuas no processo de reforçamento mecânico. O modelo teórico mais simples é proveniente da Regra da mistura, onde a resistência à tração do compósito é a média volumétrica ponderada de cada componente do compósito, conforme a equação 28 do Apêndice C, desde que todas as fibras permaneçam alinhadas paralelamente à direção de tensão de tração aplicada.



**Figura 11** – Distribuição de tensão tracional na fibra e da tensão de cisalhamento interfacial [9,14].

No caso de fibras descontínuas como no processo de injeção, as fibras podem estar alinhadas numa direção preferencial, porém normalmente estão em uma configuração semi-aleatória, mais próxima de uma orientação planar. Também há o problema da variação de comprimentos das fibras, devido à degradação do comprimento durante o processamento, acarretando uma distribuição da razão de aspecto das fibras. Assim, existirão fibras com tensões nas extremidades inferiores àquelas verificadas nas fibras contínuas. Portanto, calcula-se a tensão média da fibra através da equação 12:

$$\bar{\sigma}_f = \sigma_f \left( 1 - \frac{l_c}{2l_f} \right) \quad (12)$$

Onde:  $l_f$  é o comprimento médio das fibras do compósito.

$$(l/d) \geq (l/d)_c$$

Introduzindo a equação 12 anterior na equação 28 do Apêndice C, que prediz à resistência a tração longitudinal do compósito quando são utilizadas fibras contínuas, e introduzindo-se um fator de correção para o alinhamento das fibras ( $\eta$ ), pode-se determinar uma equação para predição de compósitos com fibras descontínuas, dada pela equação 13:

$$\sigma_{c.\max} = \sigma_f \cdot \phi_f \cdot \left(1 - \frac{l_c}{2l_f}\right) \eta + \sigma'_m \cdot (1 - \phi_f) \quad (13)$$

Onde:

$\sigma_{c.\max}$  = Resistência máxima do compósito com fibras descontínuas;

$\sigma_f$  = Tensão máxima de tração no compósito;

$\sigma'_m$  = Tensão na matriz “in situ” quando na deformação de fratura da fibra.

Quando  $l \gg l_c$ , o termo  $\frac{l_c}{2l_f}$  tende a zero, então a equação 13 retorna

ao formato original para fibras contínuas, conforme equação 28 do Apêndice C, onde temos um reforçamento máximo. Na prática se  $l \geq 10.l_c$  implica reforçamento semelhante ao de fibras contínuas.

Para  $l_c \leq l < 10.l_c$  temos um aumento na resistência do compósito, porém com a resistência à tração da fibra sendo alcançada primeiramente.

Para  $l < l_c$  temos uma redução na resistência do compósito, devido à resistência à tração da matriz ser alcançada primeiramente.

Assim, as propriedades mecânicas dos compósitos moldados com fibras descontínuas, como os produzidos pela compostagem por extrusão e pela moldagem por injeção, serão resultados das contribuições das fibras com  $l \geq l_c$  (contribuição positiva) com  $l < l_c$  (contribuição negativa), adicionadas às características da interface formada.

Também podemos introduzir o fator de alinhamento das fibras ( $\eta$ ) na equação 18 do Apêndice C, que representa o módulo longitudinal de compósitos que utilizam fibras contínuas (regra da mistura), para prever o módulo longitudinal de compósitos reforçados com fibras descontínuas, dado pela equação 14:

$$E_{cl} = E_f \cdot \phi_f \eta + E_m \cdot \phi_m \quad (14)$$

O fator de alinhamento ( $\eta$ ) varia de acordo com a orientação das fibras em relação à direção de aplicação da tensão:

$\eta = 1$ : Fibras estão totalmente alinhadas à direção da solicitação mecânica;

$\eta < 1$ : Implica redução da resistência mecânica e do módulo;

$\eta = 1/3$ : Distribuição aleatória em um só plano;

$\eta = 1/6$ : Distribuição aleatória nas três dimensões (direções);

A energia de impacto imposta pela solicitação mecânica num compósito reforçado com fibras é distribuída através de alguns mecanismos, principalmente o desacoplamento (*debonding*), onde a matriz se separa da fibra absorvendo energia durante seu escoamento contra a fibra, seguida pelo arrancamento (*pull-out*) das fibras após o crescimento da trinca na matriz.

### 2.3 Gelificação e Fusão de Resinas de PVC [1]

Os processos de transformações dos compostos de PVC em produtos finais dependem do fenômeno de gelificação e fusão da resina de PVC. Esses processos ocorrem através da aplicação de cisalhamento e temperatura (malaxação), sendo resumidamente descrito pela destruição progressiva dos aglomerados de partículas primárias (grãos) com posterior liberação das partículas primárias e formação de um gel, seguido da destruição do gel e da fusão das partículas primárias através da interdifusão das macromoléculas poliméricas.

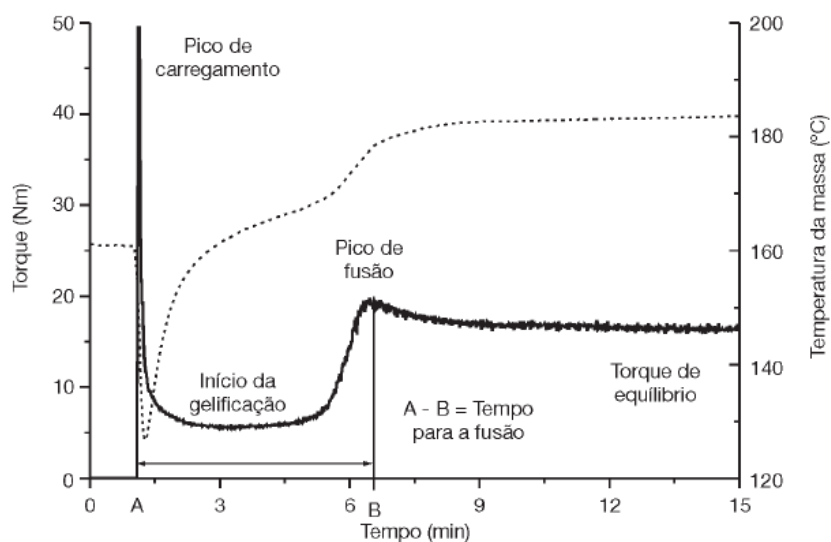
As resinas de PVC obtidas pela polimerização em suspensão possuem um mecanismo de gelificação e fusão com algumas etapas bem definidas:

- a) Densificação do composto: sob ação de calor e de cisalhamento, os grãos ou aglomerados particulados sofrem destruição progressiva e dispersão das partículas primárias.
- b) Gelificação do composto: as partículas primárias isoladas da estrutura dos grãos na fase anterior sofrem uma nova densificação a partir da ação progressiva de calor e cisalhamento, sendo formado um gel homogêneo cujas forças de interação entre as partículas primárias são fracas, não existindo consolidação do composto em um material coeso. Apesar de haver pequeno grau de interação entre as partículas, o fluxo predominante é particulado (partículas primárias).
- c) Fusão do composto: com progressiva aplicação da malaxação, entre 180 e 210°C, as partículas primárias serão destruídas, promovendo um alto grau

de interdifusão macromolecular com a formação de um estado de polímero fundido, aumentando a resistência do composto fundido (viscoelasticidade) que resultará em aumento da resistência mecânica do moldado. Como ocorre destruição das partículas, o fluxo predominante não é mais particulado e sim deformacional ou viscoso.

- d) A aplicação contínua de calor e cisalhamento pode levar a destruição da estrutura interna das partículas, ou seja, dos domínios cristalinos (cristalitos), o que não é interessante devido à perda de propriedades mecânicas (ruptura das cadeias de PVC).
- e) Se o cisalhamento e o calor prosseguirem ocorrerá degradação do composto.

Para se estudar a gelificação e a fusão dos compostos de PVC utiliza-se o ensaio de reometria de torque, que será descrito na seção 4.5.3. Uma curva típica da reometria de torque é mostrada na figura 12, que mostra as etapas do processo de gelificação e fusão do composto, além da determinação de parâmetros importantes no processamento, como o torque e o tempo necessário para a fusão e estabilização do composto de PVC.



**Figura 12** – Curva típica de um ensaio de reometria de torque de um composto de PVC. A linha pontilhada denota a temperatura da massa e a linha sólida denota o torque necessário para movimentar os rotores [1].



O grau de gelificação possui relação direta com o desempenho mecânico dos produtos finais de PVC. Um nível adequado situa-se entre 60 a 80%, pois nessa situação as partículas primárias apresentam alto grau de coesão através de ligações fortes, porém apresentando ainda pequenos vazios estruturais que trabalham como aliviadores das tensões. Quando o grau de gelificação é alto, superior a 80%, a matriz fica sem vazios estruturais o que torna o material frágil devido a concentração de tensão além da fácil propagação da fratura.

### 3) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A pesquisa bibliográfica foi realizada através de uma busca direcionada para termoplásticos reforçados com fibra de vidro, principalmente, os poliésteres – PET e PBT -, as poliamidas – PA 6 e 6,6 -, o polipropileno (PP), policarbonato (PC), e o material de estudo, o poli(cloreto de vinila) (PVC). Este procedimento foi utilizado devido à carência de artigos sobre PVC reforçado com fibras de vidro. Esta carência de artigos sobre o PVC reforçado com fibra de vidro assegura uma excelente oportunidade de pesquisa e desenvolvimento tecnológico. As bases de consulta bibliográfica foram principalmente:

- i. Sistemas on line: Probe (<http://www.sciencedirect.com/>);  
Web of Science (<http://www.webofscience.com/>);  
Rapra Abstracts (<http://abstracts2.rapra.net>);  
Scielo (<http://www.scielo.br>);  
Periódicos Capes (<http://acessolivre.capes.gov.br>);  
Google Acadêmico (<http://scholar.google.com.br>);
- ii. Acervos disponíveis em bibliotecas de instituições de ensino e pesquisa;
- iii. Livros e revistas sobre polímeros e compósitos;
- iv. Artigos Técnicos.

Neste item serão apresentados alguns resumos relevantes dos principais trabalhos científicos selecionados que se relacionam com a linha de pesquisa deste trabalho, principalmente algumas variáveis que influenciam as propriedades mecânicas dos compósitos termoplásticos moldados por injeção. Entre elas estão:

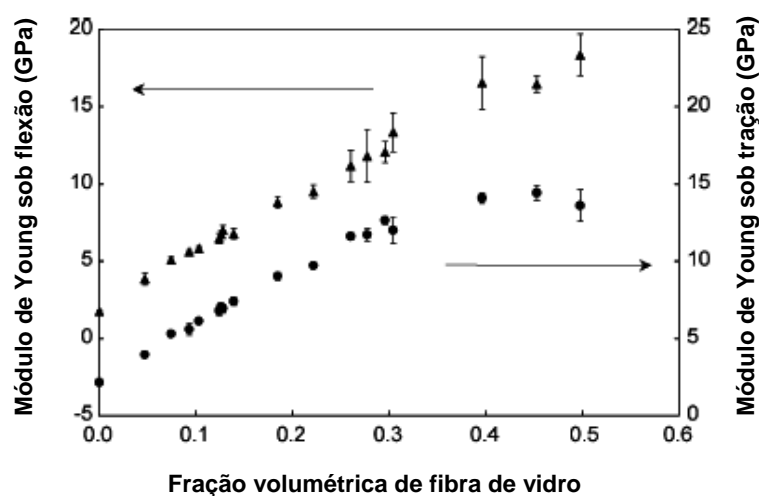
- Propriedades características individuais dos componentes: tipo, diâmetro, comprimento e *sizing* das fibras de vidro; e diferentes matrizes termoplásticas;
- Concentração relativa dos componentes;
- Eficiência do processo de compostagem e de moldagem por injeção: dispersão, orientação e principalmente a degradação dos comprimentos médios das fibras de vidro, além da morfologia resultante e da anisotropia.

- Parâmetros de processamento, como a rotação da rosca e o torque na extrusão (compostagem); temperatura do molde, tempo de empacotamento e tempo de molde fechado (ciclo de injeção);
- Natureza da interface polímero-reforço e da região da interfase através do uso de compatibilizantes interfaciais e de diferentes agentes de acoplagem.

### ***Influência do Conteúdo e do Comprimento Médio da Fibra de Vidro nas Propriedades Mecânicas***

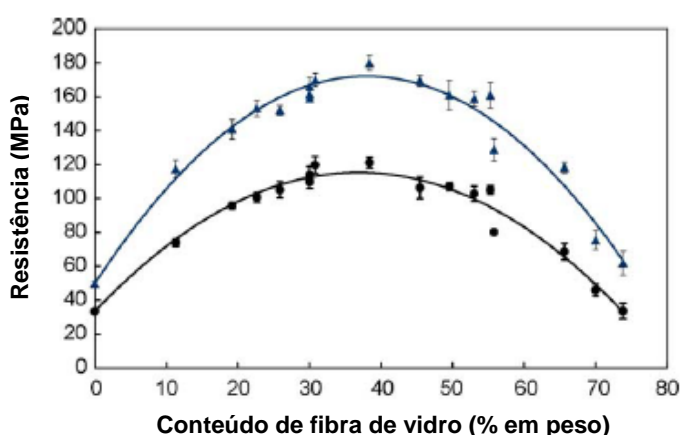
Segundo Thomason [3] as técnicas utilizando fibras longas (mas descontínuas), como *Glass Mat Thermoplastic* (GMT) e *'long fibre'-polypropylene* (LF-PP) para moldagem por injeção, utilizando pellets produzidos pela técnica de recobrimento de fios (*wire coating*) – (*cross-head extrusion*) ou pela técnica de pultrusão de termoplásticos, tem recebido muita atenção do mercado de termoplásticos reforçados devido ao significativo ganho de propriedades que estas técnicas possibilitam, através da possibilidade de utilização de um conteúdo de fibra maior (0-73% em peso) em comparação com as técnicas convencionais (0-40% em peso) que utilizam a compostagem com fibras curtas (*short-fibre*).

Thomason [3] estudou a influência do comprimento e da concentração (0-73% em peso) da fibra de vidro (FV) contínua (LF) de 20  $\mu\text{m}$  de diâmetro para a moldagem de compósitos de polipropileno (LF-PP). Foi utilizado o processo de recobrimento de fios e cabos (*coating technique*) para recobrir a fibra de vidro com o polipropileno fundido, sendo utilizado 2 phr de Polybond 3200 como agente de acoplagem. Após resfriamento em água gelada, as fibras recobertas foram cortadas, formando pellets de 12,5 mm de comprimento. O aumento da concentração de FV produziu um aumento no módulo do compósito. O módulo sob tração apresentou um aumento linear com a concentração volumétrica, porém para altos conteúdos ocorreu um aumento da variabilidade e um desvio da linearidade. O módulo sob flexão apresentou uma boa relação linear por toda faixa estudada. A variação dos módulos, sob tração e sob flexão, com a fração de fibras de vidro pode ser vista na figura 13.



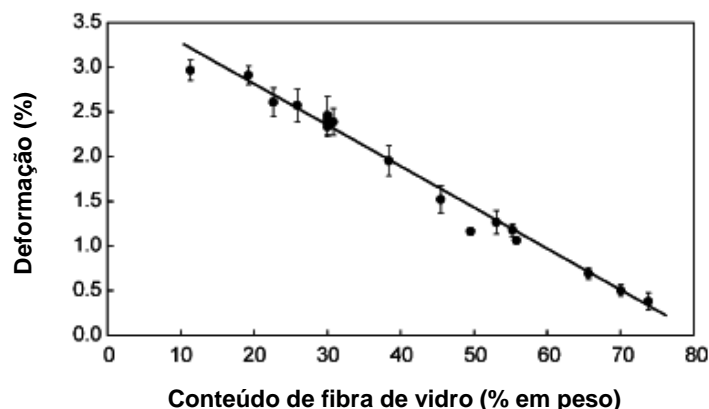
**Figura 13** – Módulos de Elasticidade ( ● Tração, ▲ Flexão) versus o conteúdo de fibra de vidro para uma matriz de PP [3] .

As resistências (a tração e a flexão) não seguiram a mesma linearidade como o módulo. As resistências aumentam com a concentração de FV até atingir um máximo na faixa de 40-50% em peso de FV, acima dessa faixa ocorreu uma diminuição das resistências com a adição de FV. Perto de 73% em peso de FV a resistência do compósito quase retorna ao valor da matriz de PP pura. A variação das resistências, a tração e a flexão, com o conteúdo de FV pode ser vista na figura 14.



**Figura 14** – Resistências ( ● Tração, ▲ Flexão) versus o conteúdo de fibra de vidro para uma matriz de PP [3] .

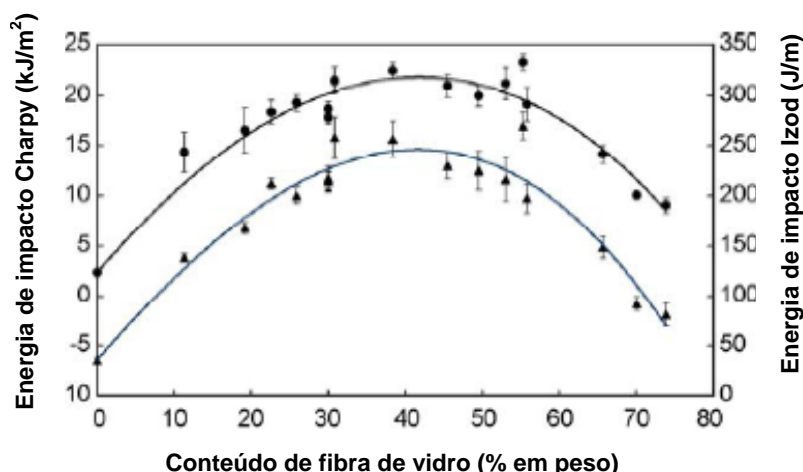
A elongação na ruptura diminui quase linearmente para a faixa entre 10-73% em peso de FV, sendo que a adição de uma pequena fração de reforço dramaticamente diminui a elongação em 9% em relação à matriz de PP pura, isto é devido às fibras ancorarem as cadeias poliméricas (efeito concentrador de tensão), aumentando seu caráter frágil, diminuindo sua deformação. A figura 15 mostra a variação da elongação dos compósitos de PP em função do conteúdo de fibra de vidro.



**Figura 15** – Deformação de compósitos de PP em relação ao conteúdo de fibra de vidro [3].

A resistência ao impacto (Izod e Charpy) com entalhe (efeito concentrador de tensão) segue a mesma tendência da resistência, com crescimento até um máximo de 40% em peso de FV e posterior decaimento até perto do valor da resina sozinha, conforme visto na figura 16.

A temperatura de termo-distorção (HDT) se mantém constante até aproximadamente 50% em peso de FV, num valor de 157°C perto da temperatura de fusão da matriz de PP (165°C), com posterior decaimento com o aumento do teor de FV.



**Figura 16** – Resistência ao impacto com entalhe ( ● Charpy, ▲ Izod) em função do conteúdo de fibras de vidro para compósitos de PP [3].

Em resumo as principais conclusões do trabalho foram: a) o módulo aumentou linearmente para uma ampla faixa de teor de FV; b) as resistências, à tração, à flexão e ao impacto, aumentaram até a faixa de 40% em peso, sendo que este comportamento pode ter sido causado, principalmente pelo comprimento médio residual e pelo fator de orientação das fibras que tiveram forte influência no desempenho mecânico; c) o comprimento médio das fibras sofreu uma redução quase que linear com o aumento da concentração das FV; d) a orientação das fibras aumentou na direção paralela ao fluxo com o aumento do conteúdo de FV (0-40% em peso).

Thomason e Vlugg [15] avaliaram a influência da concentração (3-60% em peso) e do comprimento das fibras de vidro nas propriedades mecânicas de laminados de polipropileno (PP) reforçados com FV através do processo comercial de impregnação do fundido (GMT), onde as fibras picadas são misturadas com uma dispersão de pó de PP, seguido de secagem e consolidação (prensagem) para a formação dos laminados (*wet route*). Os corpos de prova foram obtidos por prensagem dos laminados. As principais conclusões foram: a) os módulos sob tração e sob flexão aumentam com a concentração de FV, sendo linear até 40% de FV; b) as elevadas concentrações de FV (>40%) resultaram em problemas de empacotamento e de orientação das fibras o que provocou a redução da taxa de crescimento do

módulo com o conteúdo de FV; c) os módulos mostraram ser independentes do comprimento médio da FV para comprimentos acima de 0,5 mm; d) o peso molecular da matriz e a compatibilidade do *sizing* da fibra tiveram pouco efeito na rigidez dos laminados. Em outro estudo [16] determinaram a influência do comprimento médio das fibras nas propriedades de impacto de laminados de PP com FV. Pode-se concluir que: a) a resistência ao impacto aumentou com o aumento da concentração de FV; b) a resistência ao impacto aumentou inicialmente com o comprimento das fibras até o tamanho de 6 mm; c) os resultados de impacto Charpy foram relativamente não sensíveis a variação de temperatura na faixa de -50 até 40 °C, mostrando um pequeno aumento da resistência com a diminuição da temperatura.; d) a utilização de um *sizing* compatibilizante melhorou a resistência ao impacto Charpy cerca de 100%; e) o comprimento médio da FV acima de 8 mm produziu o máximo nível de rigidez-resistência-tenacidade, resultando o melhor balanço de propriedades ao melhorar aproximadamente em 90% as propriedades; f) existe uma dependência da rigidez, da resistência a tração e ao impacto Charpy dos laminados com o comprimento médio das fibras, apresentando uma tendência similar, que é a de baixos valores de propriedades para fibras menores, com um rápido crescimento com o aumento do comprimento médio das FV até se atingir um platô máximo para grandes comprimentos.

Kagan, McPherson e Chung [17] apresentam resultados do reforçamento de poliamida 6 e 6,6 com FV curtas em função do conteúdo (0-63% em peso) de FV e das características das FV, como diâmetros (10 - 17 $\mu$ m) e o tipo de fibra (E e S), para possíveis aplicações em peças automotivas. Pode-se concluir que: a) as propriedades elásticas de compósitos de PA 6,6 com 30% de FV são fortemente influenciadas pelo diâmetro da fibra; b) a deformação na ruptura, a resistência sob tensão e sob flexão, a resistência ao impacto (Izod), todas diminuíram de 5 a 10% quando do aumento do diâmetro de 10 para 17  $\mu$ m. c) aumento de 8% na resistência quando da adição de 20% de FV tipo S num compósito com fibra tipo E (17  $\mu$ m), o que poderia ser esperado visto à maior resistência e módulo da FV tipo S em relação a tipo E. d) diminuição na resistência a tração e a flexão de 18 a 20% quando do

aumento do diâmetro de 10 para 16  $\mu\text{m}$  em poliamida 6 reforçada com 50% e 63% em peso de FV; e) a resistência ao impacto com efeito concentrador de tensão (entalhe) não foi sensível a influência do diâmetro das FV para ambas matrizes (poliamida 6 e 6,6). f) o aumento no conteúdo de FV aumentou a degradação do comprimento das FV para compósitos de PA 6 com 10  $\mu\text{m}$  de diâmetro e concentração de FV de 0-63% em peso, sendo que a diminuição dos comprimentos médios das fibras foi de 4,7 mm (comprimento inicial) para a faixa de 400 a 200  $\mu\text{m}$ . g) a resistência aumentou linearmente com o conteúdo de FV na faixa de 6 a 45% de FV. h) o comportamento de impacto melhorou com o aumento da concentração de FV. i) a razão de aspecto crítica  $(l/d)_c$  foi de aproximadamente 20:1 para altas concentrações de FV (>50% em peso).

Thomason [18] estudou as propriedades mecânicas e a distribuição do comprimento da fibra residual de poliamidas 6,6 com diversos teores de fibras de vidro (FV). As principais conclusões foram: a) os módulos sob flexão e sob tração aumentaram linearmente com a concentração de FV até 40% em peso; b) a resistência aumentou com a concentração de FV, porém para a resistência sob flexão o comportamento foi não linear; c) a deformação diminuiu significativamente com a adição de FV; d) os comprimentos médios das fibras sofreram elevada redução durante a compostagem e posterior moldagem por injeção. Esta redução dos comprimentos médios das FV foi linear com o aumento do conteúdo das FV, isto devido ao aumento da probabilidade das interações fibra-fibra e fibra-metal (máquina) e também devido ao aumento da viscosidade aparente do fundido que resultaram em altas forças de dobramentos (flexão) nas fibras durante a compostagem e a moldagem; e) o nível de orientação diminuiu com a diminuição do conteúdo das FV.

Moriwaki, T. [19] estudou o reforçamento de poliamidas com FV através do processo de injeção direta, que corresponde à moldagem por injeção eliminando o processo de compostagem. As principais conclusões do trabalho foram: a) resistência 20% maior do que a produzida pelo método tradicional (dois estágios), decorrente da redução da deterioração do comprimento das FV. Assim o processo de injeção direta pode ser desenvolvido, visto que é



uma grande vantagem industrial, pois possibilita a produção de compósitos mais resistentes em apenas um estágio de processamento.

Silverman, E.D. [20] estudou o reforçamento de um composto de PVC rígido com 10, 20 e 30% em peso de fibras de vidro curtas de 0,64 mm ( $\frac{1}{4}$  in.). O composto de PVC foi preparado em um misturador intensivo, sendo que as fibras foram misturadas ao composto utilizando um misturador Banbury a 180°C. Em seguida o composto foi calandrado a 120°C por 2 minutos; granulado e injetado em corpos de prova padrão ASTM.

A tabela 3 a seguir resume as principais propriedades dos compósitos de PVC rígido com fibras de vidro curtas.

**Tabela 3** – Propriedades de compósitos de PVC rígido com fibras de vidro curta [20].

Propriedades	Porcentagem de Fibra de vidro em peso (%)			
	0	10	20	30
Tração				
Resistência (MPa)	53,8	71	90,3	98,6
Módulo (GPa)	3,24	4,89	7,24	8,6
Deformação na Ruptura (%)	3	2,22	2,04	1,74
Flexão				
Resistência (MPa)	91,7	101,4	128,9	135,1
Módulo (GPa)	3,17	4,55	6,46	8,34
Impacto IZOD com entalhe				
Resistência (J/m)	37	32	48	53
HDT (1,8 MPa, °C)	59	63	66	68

A adição de fibras de vidro aumentou a resistência e o módulo sob tração e sob flexão e reduziu consideravelmente a elongação, devido à restrição da matriz pelas fibras, reduzindo a deformação na ruptura. Observou-se que o composto de PVC rígido apresentava comportamento deformacional tipicamente dúctil enquanto que com a adição de fibras os corpos de prova fraturaram de maneira frágil.

A resistência ao impacto Izod com entalhe primeiramente diminui com a adição de 10% de fibra de vidro em virtude de:

- Geralmente as fibras reduzem drasticamente a deformação na ruptura, assim reduzindo a área sob a curva tensão-deformação;
- Ocorrer concentração de tensão na região em volta das pontas das fibras, nas áreas de pobre adesão e nas regiões onde existe contato fibra com outra fibra.

A redução da deformação plástica da matriz e a existência de concentradores de tensões são os fatores dominantes para a redução inicial da resistência ao impacto.

Após a diminuição inicial, ocorreu aumento da resistência ao impacto com o aumento do conteúdo de fibra devido:

- Fibras sofrerem arrancamento da matriz (*pull out*) prevenindo a concentração de tensão nas áreas em torno da fibra e dissiparem energia pelo mecanismo de fricção.
- Desacoplamento das fibras que dissipa energia e a tendência de parar a propagação da trinca.

Sobre a temperatura de termo-distorção (HDT) pequena melhora foi observada com a adição de fibras de vidro curtas. Com o aumento do conteúdo de fibras, a HDT tendeu a se aproximar da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do PVC, que é em torno de 76°C, comportamento que é normalmente observado para termoplásticos amorfos.

A adição de fibras de vidro reduz drasticamente o coeficiente de expansão térmica e aumenta a resistência a fadiga e a resistência a fluência, sendo que o comportamento sob fluência foi comparado ao do ABS e ao do PC reforçados.

De forma geral podemos concluir que a adição das fibras de vidro curtas aumentou as propriedades mecânicas e reduziu a expansão térmica dos compósitos em comparação ao PVC rígido não reforçado. Também acarretou aumento da habilidade de sustentar cargas quando submetido a tensões constantes (aumento da resistência a fluência) e aumento do número de ciclos antes da fratura cíclica (aumento resistência a fadiga).

Balow e Fuccella [21] estudaram o reforçamento do composto de PVC rígido com 10, 20 e 30% em peso de fibras de vidro curtas de 0,64 mm ( $\frac{1}{4}$  in.). Primeiramente o composto rígido granulado foi misturado às fibras de vidro em um misturador intensivo. Esse composto misturado foi preparado em uma extrusora dupla rosca, seguido de granulação e secagem. Os corpos de prova foram moldados utilizando uma injetora de 125 toneladas de pressão com rosca recíproca de 2:1 de razão de compressão. A tabela 4 resume os principais métodos ASTM utilizados e suas propriedades resultantes.

A partir da tabela 4 se pode observar que a taxa de aumento da resistência sob tração e sob flexão diminui significativamente acima de 30% em peso de fibra de vidro. O módulo de flexão continua a crescer continuamente acima de 30% em peso de fibra de vidro, com comportamento linear até 40% em peso de fibra, apesar de acima de 30% em peso de fibra a compostagem e a injeção foram restringidas comercialmente devido às altas porcentagens de fibra.

As resistências sob tração e sob flexão e o módulo sob flexão foram analisados em relação ao estireno-acrilonitrila e ao polipropileno com e sem agente compatibilizante, todos com a mesma quantidade de fibra incorporada. O compósito de PVC rígido mostrou comportamento semelhante aos compósitos de estireno-acrilonitrila e aos compósitos de polipropileno compatibilizado, e desempenho superior ao do compósito de polipropileno sem agente compatibilizante.

**Tabela 4** – Métodos e propriedades dos compósitos de PVC rígido com fibras de vidro curtas [21].

Propriedades	Porcentagem de Fibra de vidro em peso (%)			
	10	20	30	40
Tração (ASTM D-638)				
Resistência (MPa)	58,6	80	91	93,7
Deformação na Ruptura (%)	8	7	6	5
Flexão (ASTM D-790)				
Resistência (MPa)	103,4	130,3	146,1	153
Módulo (GPa)	3,9	5,5	7,2	8,9
Resistência ao Impacto IZOD (J/m) (ASTM D-256)				
Com entalhe	136,8	126,3	126,3	105,3
Sem entalhe	684,2	631,6	578,9	526,3
HDT (°C) (ASTM D-648)	73,9	76,7	79,4	81,1

A resistência sob flexão do compósito de PVC com 20% em peso de fibra de vidro teve uma diminuição relativamente uniforme desde -29°C até 65,5°C. Observa-se um substancial decaimento na faixa de 65,5°C até 76,6°C, temperatura próxima a temperatura de transição vítrea (72,2°C).

Pode-se concluir que o reforçamento do PVC rígido com fibras de vidro curtas melhorou as propriedades dos compósitos de modo a proporcionar ao PVC rígido competir com os plásticos de engenharia. Combinando sua habilidade inerente de retardância a chamas e estabilidade dimensional, os compósitos de PVC rígido oferecem uma ampla faixa de não reconhecidas

aplicações para esse material, que são convencionais para outros termoplásticos como em eletrônicos, eletrodomésticos e em aplicações químicas.

Deanin e Michaels [5] inicialmente identificaram a falta de artigos mencionando PVC reforçados, que associados as boas características do PVC rígido e a possibilidade de melhorias nas suas propriedades com a adição de fibras de vidro, permitiu que produzissem um trabalho sobre o reforçamento do PVC com fibras de vidro, que poderia se tornar útil para uma larga faixa de aplicações de alta performance.

Foi estudado o reforçamento do PVC rígido com fibras de vidro curtas de 0,64 mm (1/4 in.) revestidas com agente de compatibilização próprio para o PVC (Owens Corning), sendo que as concentrações de fibra foram de 0 a 40 phr. O composto de PVC rígido foi preparado em um misturador intensivo na faixa de temperatura entre 82 a 105°C. A seguir o composto foi fundido a 177°C em uma calandra, onde foram adicionadas as fibras nesta etapa, sendo misturadas de 4 a 7 minutos. O composto resultante foi prensado a 182°C por 10 minutos, e após resfriamento foram cortados corpos de prova padrões ASTM para futuros ensaios. Foi observada uma não uniformidade na dispersão das fibras de vidro nas placas prensadas, devido à dificuldade de dispersão durante a calandragem do composto. Foi citado que na prática industrial mais atual tem sido usada a extrusão (compostagem) para a melhor uniformidade, porém sendo limitada para o conteúdo de 10 a 20% de fibras de vidro. Foi sugerido que os problemas de dispersão e fluxo do fundido provavelmente deveriam beneficiar maiores pesquisas e desenvolvimento. A tabela 5 resume os métodos utilizados e as propriedades encontradas.

A adição de fibras de vidro curtas produziu um grande aumento na rigidez, sendo que os 10 primeiros phr tiveram uma taxa de aumento superior. A adição de fibras de vidro curtas também aumentou significativamente a resistência sob flexão.

**Tabela 5** – Propriedades de compósitos de PVC rígido com fibras de vidro [5].

Propriedades	Fibra de Vidro (phr)					ASTM
	0	10	20	30	40	
Módulo de Flexão (GPa)	3,4	5,3	5,8	5,9	8,0	D-790
Resistência sob Flexão (MPa)	82,7	99,3	102,0	93	113,7	D-790
Resistência ao Impacto Izod (sem entalhe) (J/m)	484,2	436,8	326,3	363,2	405,3	D-256
Resistência ao Impacto Izod (com entalhe) (J/m)	73,6	142,1	194,7	205,3	268,4	D-256
Fluência (%) (100 horas/ 3500 psi = 24,12 MPa)	0,87	0,39	0,10	0,19	0,10	
Coefficiente Linear de Expansão Térmica ( $10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ )	6,1	3,8	3,4	3,5	3,1	D-696
HDT ( $^{\circ}\text{C}$ )	71	76	79	79	79	D-648

As fibras de vidro produziram um gradual aumento na resistência ao impacto Izod com entalhe, porém não tão eficiente quanto o uso do modificador de impacto. Pode ser notado que o uso da fibra de vidro juntamente com o modificador de impacto acarretou prejuízo, destruindo os benefícios produzidos pelo modificador de impacto, pois quando há um conflito entre dois tipos de agente de melhoria de impacto, o menos efetivo, que no caso é a fibra de vidro,

controla o efeito. O trabalho sugere que fibras de vidro devem ser usadas para melhorar a resistência ao impacto de sistema que requerem desempenho intermediário, enquanto que o modificador de impacto deve ser utilizado em sistema que exigem alta resistência ao impacto de aplicações com PVC rígido.

A fluência gradual quando submetida a um carga constante é um problema comum em todos os plásticos, especialmente em commodities termoplásticos. Entre os termoplásticos, o PVC rígido apresenta uma relativa resistência à fluência, que o indica para uma ampla faixa de uso em tubos. O reforçamento com fibras de vidro curtas reduziu a fluência a valores bem inferiores, qualificando o PVC rígido para o uso em muitas novas aplicações de engenharia estrutural.

O alto coeficiente de expansão térmica dos termoplásticos é uma fonte de dificuldades para os designers de engenharia. O reforçamento do PVC rígido com a fibra de vidro reduziu o coeficiente de expansão térmica que deve proporcionar benefícios para certas aplicações.

Enquanto que o reforçamento para termoplásticos cristalinos produz grande aumento de HDT, para termoplásticos amorfos, como o PVC rígido, os efeitos são amenos, por volta de  $0,32^{\circ}\text{C}/\text{phr}$  de fibra de vidro. Os primeiros 10 phr foram os mais efetivos, sendo que para 40 phr o aumento foi de 8 a  $9^{\circ}\text{C}$  em relação ao PVC não reforçado. O aumento da HDT com a elevação da concentração de fibras, em termoplásticos amorfos, é pequena visto que ao ser atingida a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do material, as cadeias poliméricas adquirem mobilidade para deformarem (escoamento) de modo a não ocorrer mais ancoramento da matriz pelas fibras, ou seja temos as fibras imersas em um "líquido" viscoso. Já para os termoplásticos cristalinos, quando é atingida a  $T_g$  do material, as cadeias da fase amorfa adquirem mobilidade, porém a fase cristalina permanece rígida de modo a possibilitar um ancoramento mais eficiente das fibras sobre a matriz. Assim ao se adicionar uma maior quantidade de fibras está se restringindo cada vez mais o movimento das cadeias de modo a produzir uma boa elevação na HDT.

As principais conclusões do estudo foram que a adição de fibras de vidro curtas melhorou significativamente a rigidez, a resistência a fluência e o

coeficiente de expansão térmica; e de forma moderada, melhorou a resistência, a resistência ao impacto e a temperatura de termo-distorção, o que elevou o PVC rígido de um simples *commodity* a um plástico de engenharia, com a vantagem de seu menor custo.

Com o desenvolvimento prático, seria desejável a melhoria da dispersão das fibras de vidro e da processabilidade, o que facilitaria a aplicação do PVC rígido em diversas novas áreas.

### ***Influência das Condições de Injeção e de Extrusão nas Propriedades Mecânicas***

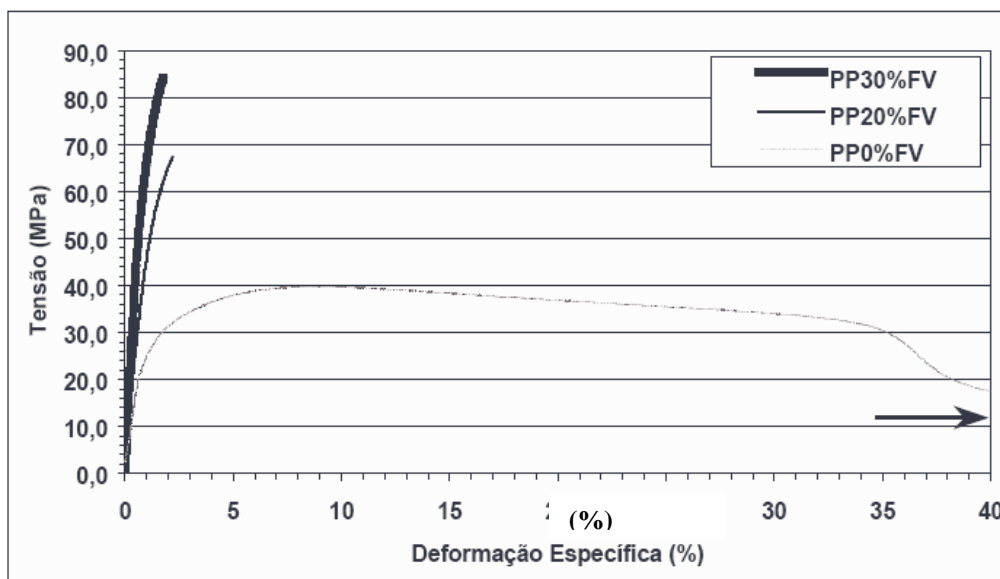
Ota, Satyanarayana e Amico [22,23] caracterizaram as propriedades mecânicas, térmicas e físicas de compósitos de polipropileno (PP) com fibras de vidro (FV) (20 e 30% em peso) com 14  $\mu\text{m}$  de diâmetro, processados em diferentes temperaturas de injeção (170, 190, 210, 230, e 250°C), utilizados pela indústria automotiva na fabricação de ventoinhas para o sistema de arrefecimento.

As principais conclusões do trabalho foram:

- a) Um aumento no módulo elástico (244-307%), na resistência à tração (103-131%) e uma diminuição no alongamento na ruptura. O PP não reforçado apresentou comportamento típico de termoplásticos, com estiramento a frio, elevada deformação na ruptura, elevada resistência e baixos módulos. Já os compósitos apresentaram comportamento frágil, com deformação linear em baixas tensões, e deformações não linear para altas tensões, sendo que a introdução das fibras curtas produziu significativa redução no estiramento e aumento no módulo e na resistência, conforme a figura 17.
- b) Um aumento da resistência à tração com o aumento do conteúdo de FV.
- c) Uma quebra acentuada da FV durante a compostagem e durante o processo de moldagem, que foi justificado pela redução do



comprimento médio das fibras nos compósitos para os diferentes teores de FV. Quanto maior o conteúdo de FV maior a degradação do comprimento médio, sendo que durante a compostagem houve uma redução de 62% e 74% no comprimento das fibras para compósitos com 20% e 30% em peso de FV, respectivamente. Já para a moldagem por injeção houve uma redução de 45% para os dois conteúdos.

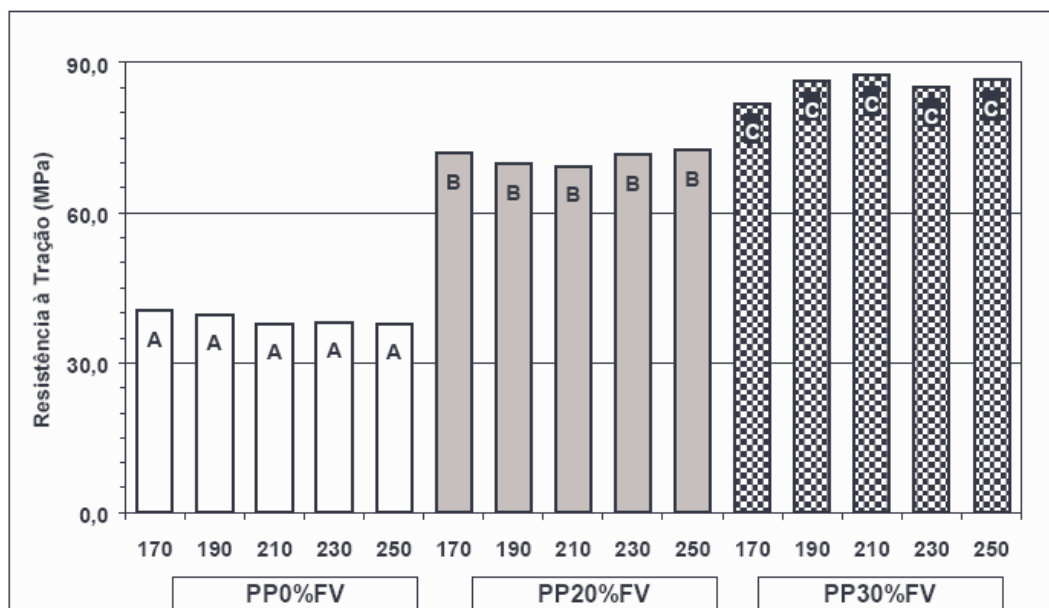


**Figura 17** – Curvas tensão-deformação típicas para a matriz de PP pura e reforçada com 20% e 30% em peso de fibra de vidro injetadas em 190°C e analisadas sob tração a temperatura ambiente [22,23].

A diminuição na redução percentual dos comprimentos das FV nas moldagens com diferentes conteúdos de FV em relação à compostagem é devido às fibras estarem se aproximando de um comprimento mínimo no qual o fluxo de resina e o contato fibra-fibra já não são tão eficientes em causar dano as FV. A redução do comprimento das fibras ocorre através da quebra das fibras nos seus pontos mais fracos ou com falhas. De forma geral, no carregamento sob tração as fissuras começam nas extremidades das fibras e se propagam ao longo da interface ou através da matriz até que ocorra falha. Nas extremidades das FV é onde se concentram as tensões da matriz adjacente, amplificando as tensões na ordem de dez ou mais, que somente

serem aliviadas através do fluxo da matriz, da descolagem da interface (debonding) ou da fratura da matriz.

- d) O aumento da temperatura de injeção reduziu a quebra das FV, aumentando a fração de fibras mais longas. Isto ocorre, pois o aumento na temperatura diminuiu a viscosidade, proporcionando as fibras maior mobilidade, o que ameniza a ocorrência de quebras durante a injeção.
- e) A resistência à tração não mostrou ser influenciada com a temperatura, como pode ser visto na figura 18. Assim, do ponto de vista da resistência pode se utilizar uma temperatura de processamento mais baixa o suficiente para fundir e produzir um fluxo satisfatório da matriz polimérica (PP).



**Figura 18** – Variação da resistência à tração para a matriz de PP pura e reforçada com 20% e 30% em peso de fibra de vidro, injetadas em várias temperaturas – letras diferentes indicam diferença significativa entre conjunto de dados ( $p < 0,05$ ) [22,23].

- f) O módulo apresentou uma queda acentuada com o aumento da temperatura, que foi evidenciado pela diminuição na taxa de cristalização, demonstrando que ocorreu o fenômeno de cisão das

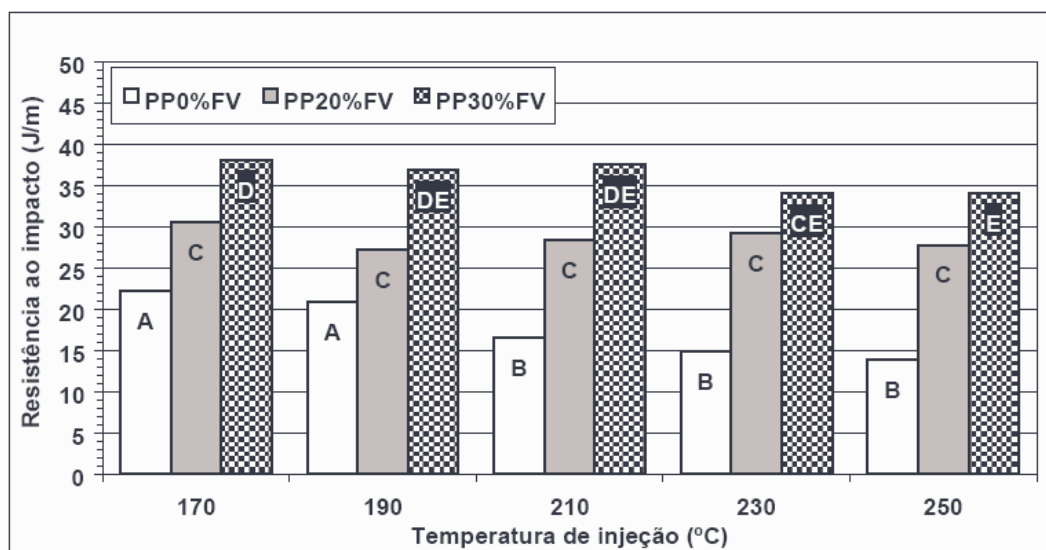
cadeias poliméricas. Assim, dependendo das temperaturas de injeção pode-se prejudicar o módulo a ponto do compósito com 20% em peso de FV poder substituir o com 30%.

- g) O aumento do teor de fibras produziu uma tendência de diminuição no alongamento máximo na ruptura, causada pelo efeito do aumento do caráter quebradiço do compósito, visto o enrijecimento do mesmo com o aumento do conteúdo de FV. Também foi apresentada uma tendência ao aumento do alongamento com a elevação da temperatura de moldagem.

Através do ensaio de impacto é difícil prever se um compósito terá maior resistência do que um plástico não reforçado, isto, pois à medida que se aumenta o conteúdo de FV aumenta-se a absorção de energia para uma determinada deformação da amostra (flexão) antes da quebra, porém a fratura ocorrerá numa deformação menor do que para um plástico não reforçado devido o caráter frágil do compósito.

- h) Um aumento da resistência ao impacto (70-145%) com o aumento do teor de fibras para todas as temperaturas analisadas conforme a figura 19, isto foi devido à presença da fibra no compósito que tende a desviar a propagação da trinca no material, produzindo um mecanismo de proteção da matriz polimérica. O aumento da resistência ao impacto com o aumento do conteúdo de FV não foi maior devido à maior degradação das fibras com a elevação de sua concentração, pois existe uma tendência de aumento na resistência ao impacto para maiores comprimentos médios das FV.
- i) Uma diminuição da resistência ao impacto com o aumento da temperatura de injeção como pode ser vista na figura 19. No entanto o compósito não se mostrou muito sensível a mudança nas temperaturas de injeção.

- j) Uma redução da quantidade de vazios, uma redução das fibras arrancadas (*pull out*), além de um aumento das quebras das fibras com o aumento da concentração de fibras.
- k) As propriedades mecânicas foram otimizadas para o conteúdo de 20% em peso de FV na temperatura de 170°C.



**Figura 19** – Variação da resistência ao impacto para a matriz de PP pura e reforçada com 20% e 30% em peso de fibra de vidro, injetadas em várias temperaturas [22,23].

Foi interessante notar que dependendo da temperatura de injeção que se processe o compósito com 30% em peso de FV pode-se degradar as suas propriedades a ponto de se equivalerem ao compósito com 20% de FV na temperatura de 170°C, o que demonstra a necessidade do controle da temperatura de injeção quando da moldagem da peça para a obtenção das propriedades desejadas.

Arencón e Velasco [24] investigaram a influência de três parâmetros da moldagem por injeção: a temperatura do molde, o tempo da pressão de recalque e o tempo de molde fechado (ciclo de moldagem), nas propriedades térmicas e mecânicas de compósitos de PET reforçados com fibras de vidro

curtas. As concentrações de FV foram de 17%, 25% e 30% em peso nos compósitos. As amostras foram compostadas em uma extrusora dupla-rosca com rosca de l/d de 36, rotação da rosca em 230 rpm e perfil de temperatura em 190-250-270-270-270-270-270°C. Em seguida as amostras foram injetadas com os seguintes parâmetros constantes:

- Perfil de temperatura (unidade de injeção): 220-250-270-270-270°C
- Pressão de injeção: 80 bar
- Pressão de recalque: 70 bar
- Contra-pressão: 10 bar

Os parâmetros estudados foram selecionados nos seguintes limites:

- Temperatura do molde: 80-170°C
- Tempo de recalque: 3-30s
- Tempo ciclo de injeção (tempo de molde fechado): 10-330s

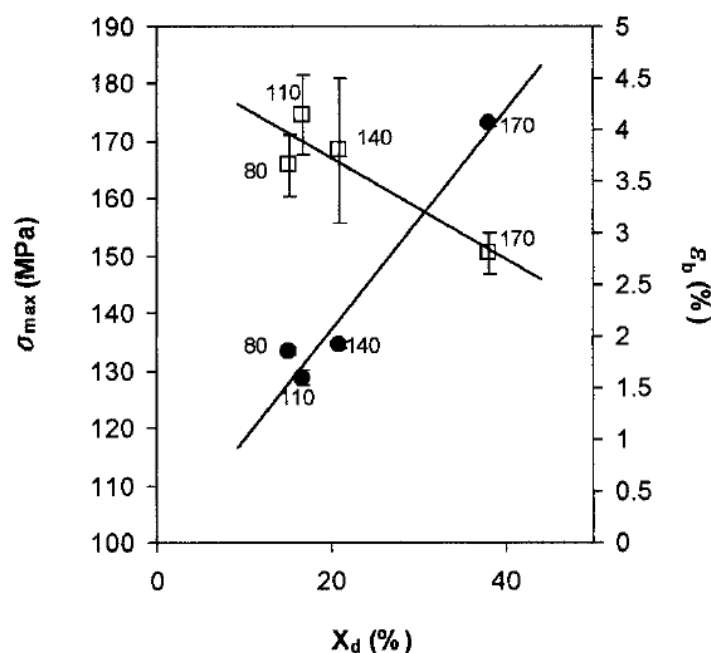
A temperatura real do molde encontra-se de 20 a 30°C abaixo da temperatura do display da injetora (temperatura do molde).

A temperatura do molde e o tempo do ciclo de injeção têm um papel decisivo no controle da cristalinidade desenvolvida pela matriz de PET, que esta diretamente relacionada com os valores de resistência a tração e alongação na ruptura. O tempo de recalque atua no aumento da compactação da peça. Longos tempos de ciclo desenvolveram altos valores de cristalinidade.

As principais conclusões do trabalho sobre a influência da temperatura do molde foram:

- a) O aumento na temperatura do molde implicou num resfriamento mais lento, promovendo um tempo maior para as cadeias poliméricas se rearranjarem e formarem as estruturas cristalinas, aumentando o grau de cristalinidade.
- b) A resistência a tração foi muito afetada pelas variações de cristalinidade desenvolvidas no molde, como pode ser observado na figura 20. Para baixas temperaturas do molde (cristalinidade <20%) a resistência a tração parece baixa, mas aumenta marcadamente na faixa de 140-170°C por causa da elevação da cristalinidade (por volta de 40%).

- c) A elongação na ruptura sofreu uma tendência oposta à resistência resultando em diminuição com o aumento do grau de cristalinidade, como visto na figura 20.
- d) O grau de cristalinidade que possibilitou elevada resistência e boa deformabilidade, produzindo um valor máximo de energia absorvida até a ruptura, se encontrou em temperaturas médias do molde (110-140°C), com cristalinidade perto de 20%.
- e) Os módulo de Young não foram afetados pela variação na temperatura do molde, o que pode ser explicado pelo fato do módulo ser governado principalmente pela rigidez da fibra de vidro ( $E=70$  GPa) que é muitas vezes superior a matriz de PET cristalina ( $E=3$  GPa).



**Figura 20** – Evolução da resistência a tração ( ● ) e deformação na ruptura ( □ ) com o grau de cristalinidade do compósito de PET com 30% em peso de FV. Os números ao lado dos símbolos se referem às temperaturas do molde [24].

As principais conclusões do trabalho sobre a influência do tempo da pressão de recalque foram:

a) O aumento do tempo de recalque aumentou o grau de compactação, conseqüentemente aumentando a densidade, o módulo elástico (a rigidez), a resistência a tração, a deformação na ruptura dos compostos. As principais conclusões do trabalho sobre a influência do ciclo de injeção (tempo de molde fechado) foram:

- a) A porcentagem de cristalinidade desenvolvida pela matriz de PET depende fortemente do tempo em que o molde permanece fechado. Longos tempos de molde fechado resultam em altos graus de cristalinidade.
- b) Um aumento da densidade com o aumento do ciclo de injeção.
- c) A rigidez do compósito não se mostrou afetada pelo tempo de molde fechado, porém a resistência a tração apresentou características semelhantes à densidade, que denota a influência da cristalinidade nessas propriedades.
- d) Uma tendência de diminuição da energia absorvida até a ruptura quando do aumento do tempo do ciclo de injeção.

Giraldi, Bartoli, Velasco e Mei [25] investigaram a influência de duas variáveis envolvidas no processo de extrusão: a rotação da rosca e o torque, nas propriedades mecânicas e térmicas do poli(tereftalato de etileno) (PET) reciclado reforçado com 30 % em peso de fibra de vidro (FV). A compostagem foi feita numa extrusora dupla rosca (Theysohn) com razão de aspecto (l/d) igual a 40 e perfil de temperatura: 260-270-270-280-290°C. As condições de extrusão são dadas na tabela 6.

Após extrudadas as amostras foram injetadas na temperatura do fundido de 270°C e com tempo de resfriamento de 40-50s.

As principais conclusões do artigo foram: o maior módulo encontrado foi para as maiores rotações (200 rpm); e a maior resistência ao impacto foi para os maiores torques (60%).

**Tabela 6** – Condições de processamento de compósitos de PET com FV [25].

PET	Condições de Processamento
-----	----------------------------

reciclado + FV (30% em peso)	1	2	3	4	5
<b>Rotação (rpm)</b>	100	100	200	200	150
<b>Torque (%)</b>	40	60	40	60	50

### ***Influência do Agente Compatibilizante e do Comprimento Médio da Fibra de Vidro nas Propriedades Mecânicas***

Segundo Lopes e Sousa [12,13] as propriedades mecânicas são fortemente influenciadas pelo tipo e grau de interação produzido na interface, dependendo da eficiência do agente de acoplamento silano e do compatibilizante interfacial utilizado no compósito, além da preservação do comprimento médio ( $L_n$ ) da fibra de vidro (FV) durante o seu processamento. Foram estudadas as características interfaciais e as propriedades mecânicas em compósitos de polipropileno (PP) com 30% de fibra de vidro (FV), tratadas com aminosilano (agente de acoplamento), com o compósito sendo modificado com diferentes concentrações de PP-g-MAH (anidrido maleico) como compatibilizante interfacial.

As principais conclusões do trabalho foram:

- a) A presença do agente compatibilizante proporcionou uma menor quebra da FV, isto é, o compósito final apresentou maiores comprimentos médios e menores dispersões, além de melhorar a adesão interfacial.
- b) A presença do compatibilizante interfacial proporcionou aos compósitos elevados aumentos na resistência a tração (50%), na resistência ao impacto Izod (50%) e na deformação na ruptura (90%). Porém o módulo de elasticidade permaneceu praticamente inalterado mesmo com o aumento do  $L_n$ .
- c) O aumento da concentração de compatibilizante de 5% para 15% em peso implicou uma redução no comprimento médio da fibra de 624  $\mu\text{m}$



para 585  $\mu\text{m}$ , porém com um valor bem superior ao compósito sem compatibilizante (499  $\mu\text{m}$ ).

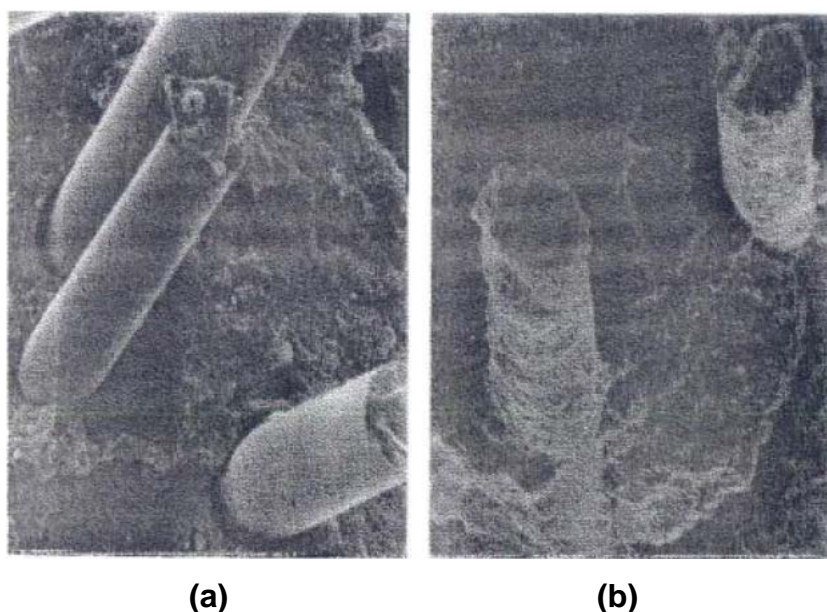
Isto foi provavelmente em função do compósito com 5% de PP-g-MAH ter atingido a saturação da superfície da FV. Mesmo assim as propriedades mecânicas do compósito com 15% de compatibilizante foram superiores ao de 5%, mostrando que a contribuição positiva da maior interação interfacial foi superior ao efeito negativo provocado pela diminuição de  $L_n$  nas propriedades mecânicas desses compósitos.

As propriedades mecânicas dos compósitos não sofreram influência significativa do pequeno aumento na cristalinidade com a presença da FV na matriz de PP.

Summers, Faber e Kinson [26] estudaram o reforçamento do PVC com fibras de vidro produzidos pela empresa B.F. Goodrich Chemical Company com a marca de Fiberloc. Os compósitos de PVC com 30% de fibras de vidro apresentam resistência a tração e módulo quase que duas vezes superior ao do PVC não reforçado, semelhante ao da madeira. A resistência ao impacto foi aumentada com a adição de fibras de vidro, especialmente devido ao aumento da resistência a propagação de trincas. Os valores da resistência ao impacto Izod com entalhe estiveram entre 42 e 95 J/m, e sem entalhe entre 263 e 473 J/m. A capacidade de suportar carga aumentou com o reforçamento, porém a temperatura de trabalho não teve aumento significativo, que pode ser ressaltado pelo pequeno aumento da HDT. O coeficiente linear de expansão térmica foi reduzido pela metade com a adição de fibras de vidro, semelhante ao do alumínio, podendo ser combinado com o alumínio numa faixa de temperatura superior, na qual o PVC não reforçado não pode ser usado.

Uma boa tecnologia de compatibilização é necessária para a manutenção das excelentes resistências a tração quando a matriz está em contato com a água, principalmente em aplicações em canos e em outras aplicações onde existe exposição à água. No trabalho foi mostrado que houve uma maior manutenção da resistência a tração em água aquecida quando foi usado um bom agente de compatibilização. A figura 21 a seguir mostra imagens resultantes de microscopia eletrônica de varredura do PVC com

excelente e com pobre adesão à fibra de vidro. O compósito de PVC com pobre adesão apresenta as superfícies das fibras limpas de matriz (lisas) e com a existência de um espaço vazio (sem matriz) na região de contato (interface), como se as fibras entrassem na matriz sem contato aparente com ela. Já na amostra com Fiberloc existe uma superfície e uma interface que demonstra boa compatibilidade e adesão entre PVC e a superfície da fibra.



**Figura 21** – Micrografia eletrônica de varredura de compósitos de PVC com pobre (a) e com excelente (b) adesão com as fibras de vidro [26].

### ***Influência do Agente de Acoplamento nas Propriedades Mecânicas***

Laura, Keskkula, Barlow e Paul [27] estudaram os efeitos da química interfacial nas propriedades mecânicas da poliamida 6 e da blenda de poliamida com EPR-g-MA, ambas reforçadas com 15% e 30 % de FV, além da variação no tratamento superficial aplicado sobre a fibra. Utilizaram-se três agentes diferentes de acoplamento silanos reativos, com funcionalidades anidrido, epóxi e amino; um grupo pouco reativo, polialcóxi; e um não reativo de funcionalidade octil.

As principais conclusões do trabalho foram:

- a) O módulo foi relativamente independente do tipo de tratamento silano aplicado na fibra, apesar de se obter um valor no módulo bem maior em relação à fibra sem tratamento superficial.
- b) A tensão de escoamento e a resistência ao impacto foram dependentes da natureza do tratamento silano aplicado. O tratamento silano octil produziu as mais baixas tensões de escoamento e as mais baixas resistências ao impacto que foram atribuídos a natureza não polar do grupo octil em relação à matriz polar de poliamida. O tratamento polialcóxi produziu tensão de escoamento e resistência ao impacto superior ao octil, devido sua natureza altamente polar, porém suas propriedades foram inferiores aos tratamentos com os três silanos reativos. O anidrido silano produziu o mais alto valor de tensão de escoamento e de resistência ao impacto, enquanto que o epóxi e a amina tiveram desempenho intermediário e inferior, respectivamente.
- c) As significantes diferenças nas propriedades mecânicas foram causadas pelas diferenças de adesão entre FV e a matriz polimérica. Na ausência do EPR-g-MA os três tratamentos com silanos reativos apresentaram propriedades mecânicas idênticas.
- d) O aumento do teor de fibra proporcionou um aumento no módulo, na tensão de escoamento e uma diminuição na deformação na ruptura e na resistência ao impacto (exceto para o anidrido silano que melhorou sua resistência ao impacto).

### ***Patentes Relacionadas***

Hattori et al. [28] desenvolveram um processo de reforçamento de termoplástico a partir de grânulos concentrados de fibra de vidro, através da impregnação de 10 a 30% em peso da resina termoplástica em multifilamentos contínuos de fibras de vidro, com posterior corte do filamento revestido para formação de grânulos que serão adicionados a resina pura na moldagem por injeção (injeção direta). Basicamente o processo consiste em atravessar os multifilamentos em banheiras contendo emulsões ou soluções poliméricas, ou

resina fundida, ou pré-polímeros ou até monômeros. Após a imersão, os multifilamentos passam por um forno, sendo granulados em seguida.

Iyengar [29] desenvolveu um método de revestimento (*coating*) para filamentos contínuos de fibra de vidro, onde um plástico na forma líquida é forçado por pressurização a gás a atravessar um orifício anelar de um tubo, recobrindo o filamento de vidro que atravessa o centro do tubo. Hall [30] também utilizou o processo de *coating* para a produção de grânulos com alta concentração de fibras, acima de 60% em peso.

A partir da introdução teórica e dos resumos anteriores, podemos notar que a manutenção do comprimento médios das fibras de vidro é de primordial influência nas propriedades mecânicas dos compósitos termoplásticos. Para reduzir a degradação dos comprimentos médios das fibras temos como proposta revestir as FV com o PVC plastificado através de um processo semelhante ao de revestimentos de fios e cabos, onde o composto de PVC (dry-blend) é fundido, homogeneizado e plastificado numa extrusora, e ao sair fundido da matriz recobre a FV (*coating*), revestindo-a. Como alternativa existe a possibilidade de se utilizar o processo de pultrusão, onde a fibra de vidro passaria imergindo através de uma banheira cheia de composto de PVC (plastisol), recobrindo-a. Na seqüência após o recobrimento da FV com o PVC plastificado, a fibra seria picotada num tamanho que possibilitasse a moldagem por injeção e que promovesse um reforçamento mecânico eficiente. Após o corte das fibras, teríamos duas frentes a serem analisadas, através do processo de compostagem que é tradicionalmente utilizado com posterior moldagem por injeção, ou através do processo de injeção direta. Se for possível a moldagem direta é mais recomendável devido à tendência de produzir um moldado final com maior comprimento médio da fibra [19], porém a de ser analisada a alimentação da injetora com material não granulado (não compostado), visto que tradicionalmente é utilizada a alimentação com material granulado [1]. Após a definição dessa etapa, devemos controlar os parâmetros de processamento de modo a produzir as melhores propriedades nos moldados finais, como pode ser visto em alguns resumos anteriores, apenas com o controle da temperatura do molde, do tempo de recalque e do tempo de

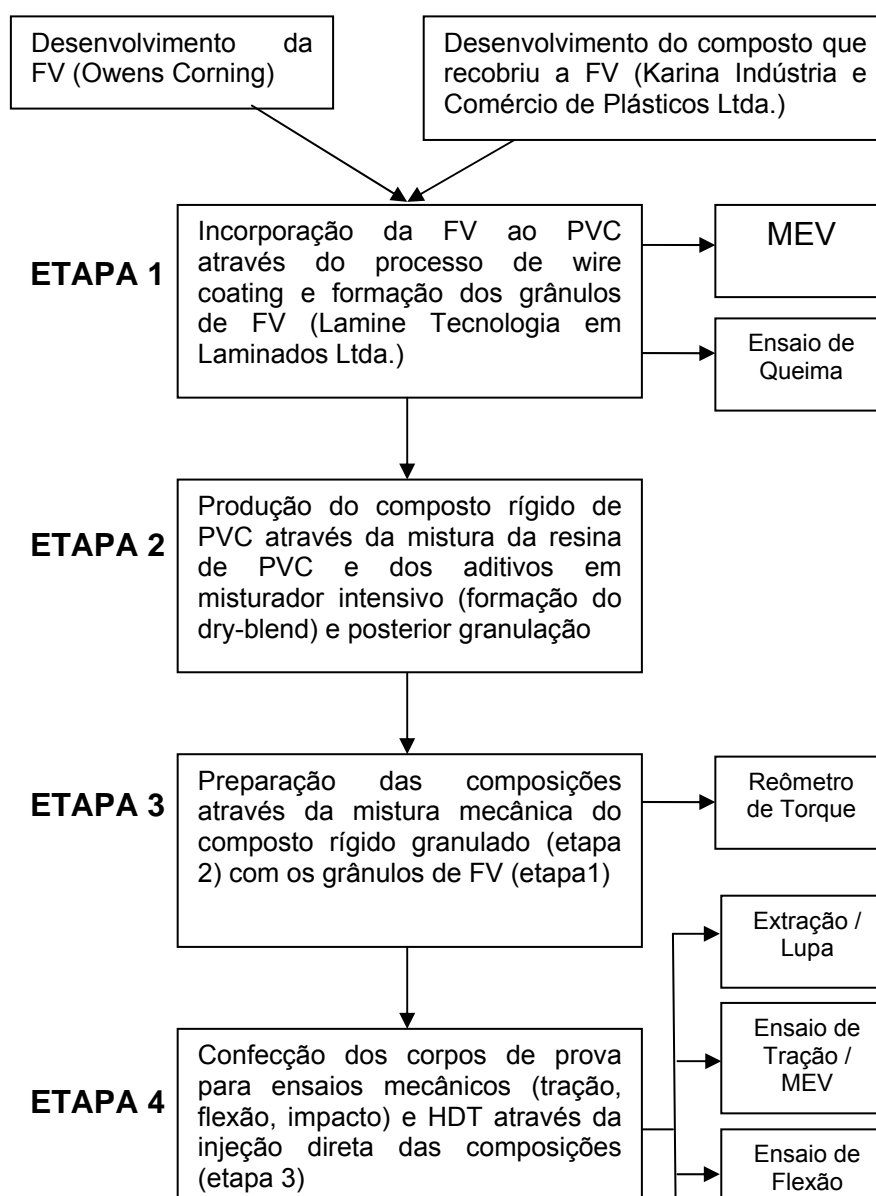
molde fechado na moldagem por injeção [24] e através da rotação da rosca e do torque na extrusão [25]. Outros parâmetros que podem ser controlados são a pressão de injeção, a pressão de empacotamento, a temperatura do fundido, etc.

Além da manutenção do comprimento médio da fibra de vidro, outro fator importante para as propriedades mecânicas é uma boa adesão interfacial fibra-matriz polimérica que pode ser melhorada pelo uso de compatibilizantes interfaciais e de agentes de acoplamento apropriados. Como pode ser visto em [12,13] o uso de um compatibilizante apropriado melhorou a adesão e reduziu a degradação do comprimento médio, resultando em melhores propriedades mecânicas. A utilização de um agente de acoplamento apropriado ao compatibilizante e/ou a matriz também melhorou as propriedades mecânicas como pode ser visto em [27].

#### 4) MATERIAIS E MÉTODOS

O fluxograma 1 simplifica as principais etapas de processamento e os principais métodos e ensaios experimentais utilizados em cada etapa deste trabalho [4].

#### FLUXOGRAMA



**Fluxograma 1** – Etapas experimentais do trabalho.

#### **4.1 Etapa 1: Incorporação da fibra de vidro ao PVC através do processo de wire coating e formação dos grânulos de fibra de vidro**

Antes de se efetuar o processo de recobrimento da fibra de vidro com PVC plastificado pelo processo de *wire coating* foi necessário o desenvolvimento da fibra de vidro, além do desenvolvimento da formulação do composto de PVC que pudesse recobrir a fibra.

A fibra de vidro utilizada foi desenvolvida pela Owens Corning, visto a não existência de fibras de vidro apropriadas para os compostos de PVC termoplásticos disponíveis no mercado brasileiro [4]. As fibras de vidro para termoplásticos são fornecidas normalmente picadas, porém para o processo wire coating teria que ser disponibilizada e desenvolvida no formato de *rovings* para facilitar seu revestimento. Segundo a Owens Corning, as fibras de vidro Advantex® combinam as excelentes propriedades mecânicas e elétricas do tradicional vidro 'E' com a resistência à corrosão ácida do vidro 'E-CR'. As fibras de vidro Advantex® atendem aos requerimentos ditados para ambos os vidros tipo 'E' e 'E-CR' tanto na norma ISO 2078, como na ASTM D578-98. A tabela abaixo apresenta as principais características da fibra de vidro desenvolvida pela Owens Corning.

**Tabela 7** – Propriedades da fibra de vidro.

Diâmetro do Filamento ( $\mu\text{m}$ )	13
Tex (g/Km)	98
Teor de Umidade (%)	0,004
Teor de Sólidos (%)	0,08
Mecha (filamentos por <i>bundle</i> )	300

Peso da Bobina (Kg)	5
Altura (mm)	105
Diâmetro externo (mm)	255
Diâmetro interno (mm)	162

O desenvolvimento do composto de PVC foi realizado com a colaboração da empresa Karina Indústria e Comércio de Plásticos Ltda., especializada na produção de compostos de PVC. Através de testes preliminares, os compostos de PVC com dureza 75 Shore A apresentaram melhores desempenho em relação à processabilidade e à incorporação/molhabilidade da fibra de vidro. A partir dessa dureza, foram desenvolvidas três formulações de compostos de PVC plastificados, dos quais uma era uma amostra padrão e as outras duas continham duas diferentes resinas terpolímeros, Vinisol OH (cloreto de vinila; acetato de vinila e hidróxi propil acrilato) e Vinisol COOH (cloreto de vinila; acetato de vinila e mono butil maleato), produzidas pela Braskem, que tinham como objetivo à atuação como um compatibilizante interfacial, com a possibilidade de melhoria na adesão fibra de vidro – matriz de PVC. A idéia central do uso dos compatibilizantes era que os meros hidróxi propil acrilato e o mono butil maleato pudessem interagir com a base de aminosilano presente na fibra de vidro enquanto que o mero cloreto de vinila do Vinisol interagisse com o cloreto de vinila do composto rígido de PVC (etapa 2), de modo a possibilitar uma compatibilização entre FV e matriz.

Os compostos de PVC plastificados desenvolvidos pela empresa Karina foram produzidos na forma granulada. As três diferentes formulações são dadas na tabela 8.

Após a produção dos compostos granulados de PVC plastificados pela Karina, o próximo passo foi à incorporação da fibra de vidro realizada com a colaboração da empresa Lamine Tecnologia em Laminados Ltda. Os compostos de PVC plastificados granulados foram alimentados numa extrusora monorosca sendo fundido, homogeneizado e plastificado num processo semelhante ao de revestimentos de fios e cabos (*wire coating*), onde o composto flexível de PVC saiu fundido pela matriz recobrando a FV, formando



um fio contínuo de FV revestida com PVC plastificado (semi-rígido), que além de revestir a FV, pudesse incorporar a mesma ao composto. A idéia central era que o composto de PVC, não só revestisse o roving semelhante a um fio, mas que pudesse penetrar entre as mechas de fibra de vidro, de modo a molhar a maior quantidade de fibras possível já as incorporando ao PVC.

**Tabela 8** – Três formulações diferentes de compostos de PVC plastificados (Dureza Shore A 75) utilizadas para o recobrimento da fibra de vidro.

Composto sem Compatibilizante (A)		Composto com Compatibilizante Vinisol OH (B)		Composto com Compatibilizante Vinisol COOH (C)	
<i>Formulação</i>	<i>PCR</i>	<i>Formulação</i>	<i>PCR</i>	<i>Formulação</i>	<i>PCR</i>
Resina PVC (K 65)	100	Resina PVC (K 65)	100	Resina PVC (K 65)	100
		Resina Vinisol OH	10	Resina Vinisol COOH	10
DOP	50	DOP	50		50
Óleo de Soja Epoxidado	6	Óleo de Soja Epoxidado	6	Óleo de Soja Epoxidado	6
Sulfato Tribásico de Chumbo	3	Sulfato Tribásico de Chumbo	3	Sulfato Tribásico de Chumbo	3
Estearina Tripla Pressão	0,05	Estearina Tripla Pressão	0,05	Estearina Tripla Pressão	0,05
Master 06/965-PO	0,028	Master 06/965-PO	0,028	Master 06/965-PO	0,028

A tabela 9 resume as principais condições utilizadas durante o processo de *wire coating* para a produção dos fios contínuos de fibra de vidro com os diferentes compostos de PVC plastificados. As condições do processo são: as temperaturas das zonas de aquecimento da extrusora (zona 1, zona 2, zona 3, zona 4 – cabeçote -), a rotação da rosca da extrusora e a rotação do puxador.

Esse fio contínuo de fibra recoberta com PVC foi picotado manualmente formando grânulos de FV que já continham fibras de vidro incorporadas ao

PVC, com o tamanho dos grânulos variando entre 13 e 14 mm como será visto no item 5.2.3. O picotamento manual foi realizado com o auxílio de uma tesoura, devido à dificuldade de picotamento, além dos danos decorrentes com o uso de equipamento de corte disponível. Futuramente seria recomendado aperfeiçoar o processo com o desenvolvimento de um equipamento de corte especializado, de modo a promover uma maior homogeneização dos comprimentos dos grânulos de FV, além de se acelerar esta etapa do processo. Ao final do picotamento foram produzidos três diferentes tipos de grânulos de FV:

- Grânulo de FV sem compatibilizante;
- Grânulo de FV com compatibilizante Vinisol OH;
- Grânulo de FV com compatibilizante Vinisol COOH.

**Tabela 9** – Condições de processamento para a produção de fios contínuos de PVC plastificado com fibra de vidro.

<b>Compostos</b>	<b>Zonas</b>	<b>Temperatura (°C) Fixada / Temperatura (°C) Real</b>	<b>Rotação da Rosca (RPM)</b>	<b>Rotação do Puxador (RPM)</b>
<b>Composto de PVC Plastificado sem Compatibilizante</b>	Zona 1	167/163	7,65	32
	Zona 2	170/171		
	Zona 3	167/161		
	Zona 4	158/171		
<b>Composto de PVC Plastificado com Compatibilizante Vinisol OH</b>	Zona 1	167/164	7,62	31,8
	Zona 2	170/165		
	Zona 3	167/169		
	Zona 4	158/152		
<b>Composto de PVC Plastificado com</b>	Zona 1	167/168	7,63	31,8
	Zona 2	170/167		
	Zona 3	167/168		

<b>Compatibilizante</b> <b>Vinisol COOH</b>	Zona 4	158/177		
--	--------	---------	--	--

#### 4.2 Etapa 2: Preparação dos Compostos Rígidos de PVC

Para a produção dos compostos rígidos de PVC, primeiramente os ingredientes da formulação foram adicionados em um misturador intensivo Mecanoplast ML-9 com resfriador vertical RH-20, responsável pela incorporação e homogeneização dos aditivos na resina de PVC.

Foram preparadas duas formulações diferentes de PVC, uma atualmente utilizada para compostos rígidos injetados (conexões) e a outra sendo adicionado plastificante de modo que o composto final tivesse 11% em peso de DOP para servir como referência para os compostos com fibras de vidro (compósitos). As formulações são dadas pelas tabelas seguintes:

**Tabela 10 – Formulação de um composto rígido de PVC.**

<b>Componente</b>	<b>Quantidade (pcr)</b>	<b>Função</b>
SP 700HF	80	Resina de PVC K57 (grade comum em injeção)
S50SA	20	Resina de PVC baixo peso molecular (K50, auxiliar de injeção)
Naftomix PB2022	5	Estabilizante térmico base Pb
Ácido esteárico	0,3	Lubrificante externo
Paraloid K120	1	Auxiliar de processamento

**Tabela 11 – Formulação de um composto rígido de PVC com 11% em massa de DOP.**

<b>Componente</b>	<b>Quantidade (pcr)</b>	<b>Função</b>
SP 700HF	80	Resina de PVC K57 (grade comum em injeção)
S50SA	20	Resina de PVC baixo peso molecular (K50, auxiliar de injeção)
Naftomix PB2022	5	Estabilizante térmico base Pb
Ácido esteárico	0,3	Lubrificante externo
Paraloid K120	1	Auxiliar de processamento
DOP	13,2	Plastificante

Para a formulação rígida de PVC os componentes foram adicionados na câmara cilíndrica do misturador e misturados em alta velocidade (2800 RPM) até que a temperatura da massa atingisse 120°C. Depois o composto foi descarregado para o resfriador de modo que o *dry-blend* fosse resfriado até uma temperatura por volta de 40°C. Para o composto rígido de PVC com 11% de DOP, os componentes exceto o plastificante foram adicionados na câmara do misturador e agitados a uma velocidade de 1500 RPM até ser alcançado uma temperatura de 80°C, na qual foi adicionado o DOP. Nesta temperatura a resina apresenta uma boa porosidade (poros mais abertos) de modo a facilitar a incorporação do plastificante. Após adição total do DOP a rotação foi aumentada para 2800 RPM até atingir 120°C, sendo em seguida o *dry-blend* descarregado para o resfriador, permanecendo até por volta de 40°C.

Após o resfriamento do *dry-blend*, o composto foi granulado em uma extrusora monorosca Miotto - linha de granulação Grom 25 (L/D 25, granulação por anel de água). As condições do processo de granulação são dadas na tabela 12:

**Tabela 12 – Condições de granulação.**

Temperatura Zona 1 (°C)	160
Temperatura Zona 2 (°C)	165
Temperatura Zona 3 (°C)	170
Rotação da Rosca (RPM)	150
Rotação do Cortador (RPM)	450
Pressão de Água (bar)	0,6
Produção (Kg/h)	20,8

### 4.3 Etapa 3: Preparação das Composições

Para a preparação das composições foi utilizado o resfriador RH - 20 onde foram misturados mecanicamente os grânulos de FV, produzidos na etapa 1, com o composto rígido de PVC (granulado), produzido na etapa 2, nas devidas proporções, de modo a fixar uma fração mássica de FV na composição. Para se fixar a fração de fibra tivemos que levar em consideração

que o grânulo de FV é composto por 35% em peso de FV e por outros 65% de composto semi-flexível (30% em massa de DOP), assim ao se aumentar a fração de fibra está se aumentando conjuntamente a fração de plastificante no composto final, isto porque cada grânulo de FV contém fibras já incorporadas ao composto de PVC. Portanto tem que existir um balanço entre o benefício proveniente da FV e o prejuízo causado pelo plastificante nas propriedades mecânicas dos compósitos. A fração escolhida para cada composição foi de 20% em massa de FV, de modo que o composto final apresentasse 11% em massa de DOP. Desse modo a proporção final foi de 43% em massa de composto rígido para 57% em massa de grânulo de FV na composição final a ser injetada para a confecção dos corpos de prova para ensaios mecânicos e HDT. A homogeneização do PVC rígido granulado com os grânulos de FV foi realizada no compartimento de resfriamento (resfriador RH-20) do misturador intensivo ML-9, sendo que a mistura foi efetuada de 20 a 30s em baixa rotação. A mistura acima de 30s causava danificação dos grânulos de FV.

Assim, ao final das três primeiras etapas foram produzidas cinco composições diferentes para a confecção dos corpos de prova para ensaios mecânicos e HDT, conforme a tabela 13:

**Tabela 13** – Composição das amostras moldadas.

<b>Amostras</b>	<b>Composição</b>
<b>DOP</b>	PVC rígido com DOP (11% em massa);
<b>PVC Rígido</b>	PVC rígido
<b>A</b>	PVC rígido + Grânulo de FV sem compatibilizante *
<b>B</b>	PVC rígido + Grânulo de FV com compatibilizante Vinisol OH *
<b>C</b>	PVC rígido + Grânulo de FV com compatibilizante Vinisol COOH *

\* Cada composição apresenta 20% em massa de fibra de vidro e 11% em massa de DOP.

Para a injeção dos corpos de prova, geralmente é recomendada a alimentação dos materiais na forma de grânulos (“pellets”) para a moldagem dos corpos de prova, sendo necessário o uso da compostagem dos materiais utilizando-se uma extrusora apropriada. Porém foi decidido não utilizar a compostagem vista a tentativa do uso da injeção direta, ou seja, uma possibilidade de injetar a partir da alimentação de composições não previamente compostadas; apenas a partir das provenientes da mistura mecânica do composto rígido granulado com os grânulos de FV. A tentativa da injeção direta foi em virtude da mesma possibilitar melhores propriedades mecânicas finais em relação à injeção com material compostado, visto a menor degradação do comprimento médio da FV e a eliminação de uma etapa de processo, que além de reduzir custos diminui a possibilidade de degradação termo-mecânica dos compostos vinílicos [19]. Caso existisse ocorrência de falha no processo de injeção direta, seria utilizada a etapa de compostagem do material, o que não foi necessário.

#### **4.4 Etapa 4: Preparação dos Corpos de Prova para os ensaios mecânicos e HDT**

A injeção das composições para a confecção dos corpos de prova para os ensaios de tração, de flexão, de impacto e HDT foram realizados com sucesso a partir da injeção direta da mistura do composto rígido de PVC com os grânulos de FV numa injetora Sandretto Logica 770/170 operando no modo semi-automático e utilizando condições empregadas industrialmente que foram pré-fixadas e são dadas na tabela 14. O funil de alimentação foi removido para a execução de alimentação manual, devido às dificuldades de escoamento do material no funil de alimentação. Os parâmetros utilizados para a preparação dos corpos de prova de tração tipo 1 foram os mesmos empregados para os outros corpos de prova tipo barra (flexão, impacto e HDT). A injeção foi por posição com cota passagem para recalque 15 mm.

Devido à baixa fluidez dos grânulos de FV a velocidade de dosagem foi aumentada com o objetivo de melhorar a alimentação no “pé-da-rosca” (zona de alimentação).

As principais dificuldades encontradas neste trabalho são explanadas no Apêndice F.

**Tabela 14** – Condições de injeção dos corpos de prova.

Pressão de Injeção (bar)	100
Pressão de Recalque (bar)	80
Pressão de Descompressão (bar)	40
Contra-pressão (bar)	0
Recuo do Bico	Não
Curso – Dosagem (mm)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 35 (PVC rígido com DOP (11% em massa));</li> <li>• 55 (outros compostos).</li> </ul>
Curso – Descompressão (mm)	1
Velocidade de Dosagem (RPM)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 35 (PVC rígido com DOP (11% em massa));</li> <li>• 40 (outros compostos).</li> </ul>
Velocidade de Descompressão (mm/s)	35
Tempo de Resfriamento (s)	10
Tempo de Reciclo (s)	0
Temperatura Zona 1 (°C)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 155 (PVC rígido com DOP (11% em massa));</li> <li>• 150 (outros compostos).</li> </ul>
Temperatura Zona 2 (°C)	160

Temperatura Zona 3 (°C)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 170 (PVC rígido com DOP (11% em massa));</li> <li>• 165 (outros compostos)</li> </ul>
Temperatura do Molde (°C)	19

## 4.5 Métodos Experimentais de Caracterização

### 4.5.1 Determinação da Concentração de Reforço [13,14]

A determinação da concentração em massa das FV foi realizada em amostras retiradas de corpos de prova injetados para ensaios de flexão. As amostras foram secas em estufas por algumas horas (3) em temperaturas adequadas (80°C) para a retirada da umidade superficial e colocadas em cadinhos cerâmicos que foram pesados na ausência e na presença das amostras. Os cadinhos foram colocados em um forno de microondas onde foram calcinados a uma temperatura (1050 ± 50 °C) suficiente para eliminar todos os resíduos orgânicos das amostras em um período de tempo (60 minutos) no qual a massa final fosse constante e formada somente de FV e ela fosse estável após a queima, alterando sua massa apenas em milésimos de grama. Após a queima, os cadinhos foram colocados em um dissecador para resfriamento e posterior pesagem dos cadinhos com o resíduo final. Por fim calculou-se a concentração real das FV em uma composição pelas diferenças das massas dos cadinhos antes e após a queima das amostras.

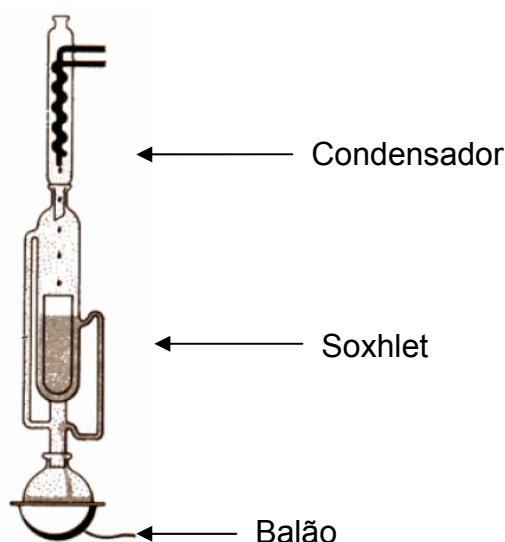
### 4.5.2 Determinação do Comprimento e Distribuição de Comprimentos da Fibra de Vidro [13,14]

Para análise da distribuição dos comprimentos finais das FV, primeiramente retirou-se amostras de corpos de prova de flexão injetados, calcinando-as a 1050°C em um forno de microondas CEM Phoenix Airwave Unit, conforme a norma de referência (NBR-14295) para a remoção da matriz



vinílica. Porém nesta temperatura não foi possível a separação das fibras, possivelmente em função nesta temperatura já ter ocorrido fusão das fibras de vidro, promovendo uma massa de compósito aglutinado. Também foi tentada a calcinação em temperaturas inferiores (650-1050°C), porém sem sucesso na separação das fibras de vidro, que se mantiveram aderidas a matriz.

O método seguinte foi utilizar a extração Soxhlet. O extrator Soxhlet é uma peça de vidro de laboratório inventada em 1879 por Franz Von Soxhlet, sendo criado especialmente para a extração de lipídeos a partir de um material sólido e outros compostos difíceis de extrair a partir de um material sólido. Esta técnica inicia-se colocando a amostra num papel de filtro (forma cilíndrica) dentro do Soxhlet. O solvente do balão de fundo redondo é aquecido e evapora passando para o condensador onde é refrigerado passando ao estado líquido e enchendo o extrator até ao nível do tubo lateral. Quando o solvente condensado ultrapassa certo volume, ele escoar de volta para o balão por um sifão, onde é aquecido, e novamente evaporado. Ao longo do tempo, o solvente vai arrastando compostos solúveis presentes na amostra e após vários ciclos obtém-se o extrato final. Os solutos são concentrados no balão. O solvente quando entra em contato com a fase sólida está sempre puro, pois vem de uma destilação. O solvente utilizado foi ciclohexanona e as amostras utilizadas foram retiradas de corpos de prova de flexão injetados. A figura 22 seguinte exemplifica o método.



**Figura 22** – Método de extração Soxhlet [31].

Com o método de extração Soxhlet com ciclohexanona não foi obtido sucesso na separação das fibras, visto que o material extraído formava um aglomerado de fibras e composto de PVC residual. Também foi utilizada uma lupa Leica CH-9345 Heerbugg para uma análise qualitativa do comprimento da fibra do extraído. A tentativa final foi à utilização de tetrahidrofurano (THF) como solvente para a extração a frio do extraído Soxhlet (com ciclohexanona).

A análise da distribuição de comprimentos iniciais da fibra de vidro foi possível através da medida dos comprimentos dos grânulos de FV, fibras de vidros já incorporadas aos compostos de PVC. Após um número superior de fibras analisadas (100-300) foi determinado o comprimento médio numérico ( $L_N$ ), o comprimento médio ponderal ou volumétrico ( $L_W$ ), e a polidispersividade (DP) para a construção do histograma da distribuição dos comprimentos médios iniciais das fibras a partir dos comprimentos iniciais dos grânulos de FV:

$$L_N = \frac{\sum_{i=1} l_i n_i}{\sum_{i=1} n_i} \quad (15)$$

$$L_W = \frac{\sum_{i=1} l_i^2 n_i}{\sum_{i=1} l_i n_i} \quad (16)$$

$$DP = \frac{(L_w - L_N)}{L_N} \quad (17)$$

Onde:

$l_i$  = comprimento da fibra.

$n_i$  = número de fibras de comprimento  $l_i$ .

#### 4.5.3 Reometria de Torque [1,8,13]

O ensaio de reometria de torque é caracterizado pelo processamento do material em uma câmara aquecida de mistura de temperatura controlada e equipada com dois rotores giratórios de geometria adequada contra-rotacionais a uma rotação constante pré-determinada. O equipamento utilizado foi um Thermo Haake PolyLab System - Rheocord com módulo Rheomix – e a condição do ensaio foi: rotação de 80 RPM e Temperatura de 170°C. Ao final do ensaio de reometria de torque foram produzidas curvas de torque x tempo que permitiram algumas análises como o torque de estabilização e o tempo necessário para degradação das composições (estabilização térmica dinâmica).

#### 4.5.4 Ensaio de Tração [13,14]

O ensaio de tração é a principal forma de avaliação das propriedades mecânicas de curta duração, com solicitações estáticas dos compósitos. Os ensaios foram realizados em uma máquina universal de ensaios mecânicos MTS Alliance RT/5. Os corpos de prova injetados foram acondicionados no mínimo 48 horas em um desumidificador na temperatura de 23°C e com umidade relativa de 50%. O ensaio seguiu a norma de referência ASTM D638 (Tipo 1) e podem-se determinar as seguintes propriedades mecânicas:

Módulo de elasticidade à tração: é a razão entre a tensão e a deformação na região de comportamento elástico (limites de deformação entre 0,001 mm e 0,002 mm).

Resistência à tração: é a tensão máxima de tração para compósitos frágeis. Já para materiais dúcteis o valor máximo aceitável da tensão para aplicações em engenharia é no ponto de escoamento (tensão de escoamento)

visto que após esse ponto a deformação é elevada, o que implica a perda de dimensões e formas originais.

Deformação na ruptura à tração: é a deformação percentual até a ruptura da amostra em relação ao comprimento original (extensômetro).

A célula de carga utilizadas foi de 5KN e a velocidade foi de 5 mm/min. A velocidade é função da rigidez do material, sendo definida pelo tempo de ruptura que deve estar entre 0,5 e 5 minutos. Para análise comparativa esta velocidade foi mantida constante para os materiais dúcteis como para os compósitos. O comprimento  $L_0$  do extensômetro foi de 50 mm.

#### **4.5.5 Ensaio de Flexão**

Os ensaios de flexão consistem na aplicação de uma carga crescente em determinados pontos de uma barra de geometria padronizada, sendo medido o valor da carga versus a deformação máxima. O ensaio foi a três pontos seguindo a norma ASTM D790, sendo as principais propriedades encontradas o limite de elasticidade em flexão (tensão máxima de flexão sem apresentar deformação plástica); o limite de escoamento em flexão (tensão nominal na interface elasto-plástica para deformações de 0,01, 0,05 e 0,1%); o módulo de elasticidade em flexão, deformação na ruptura em flexão, etc. [32]. O ensaio foi realizado na máquina de ensaio universal MTS Alliance RT/5 no modo *flatwise* com célula de carga de 5 KN, distância entre apoios de 51,2 mm e velocidade de 1,37 mm/min.

#### **4.5.6 Ensaio de Impacto Charpy**

Os ensaios de impacto Charpy foram realizados segundo procedimentos de acordo com a norma ASTM D256, utilizando um equipamento Ceast Resil 5,5 com martelo tipo pêndulo de 0,5 J de energia. Os entalhes em V foram realizados por uma fresa de entalhes, sendo verificado por um micrômetro que assegurou uma incerteza na região central abaixo do entalhe entre +/- 0,05 mm, conforme normalização. A resistência ao impacto Charpy foi quantificada pela energia absorvida por unidade de espessura na seção do plano iniciado na frente do entalhe [13].

#### **4.5.7 Temperatura de termo-distorção (HDT)**

A temperatura de termo-distorção é um indicativo da resistência ao aquecimento / estabilidade dimensional quando da aplicação de uma carga estática. O equipamento utilizado foi um Ceast HDT 3 Vicat e o ensaio seguiu a norma ASTM D648, com taxa de aquecimento de 2°C/min, deflexão de 0,25 mm e tensão máxima de cisalhamento nas fibras superficiais de 1,82 MPa.

#### **4.5.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) [3,6]**

Foram analisadas as características morfológicas dos compósitos, principalmente a região da interface/interfase polímero-FV sendo relacionadas com os ensaios mecânicos realizados. Por possuir uma elevada resolução aliada a uma adequada profundidade de campo pode-se produzir imagens de grande relevo geométrico da superfície da amostra o que é uma vantagem para a análise da morfologia do compósito visto apresentar uma região complexa. Assim foi utilizada para a obtenção de imagens tridimensionais das fibras e da interfase. Os corpos de prova de tração a serem analisados por MEV (Phillips XL30 FEG) foram apresentados na forma deformados por tração ao nível de tensão de 70% da resistência à tração. Após o pré-estiramento os corpos de prova foram imersos em nitrogênio líquido por mais de duas horas e fraturados mecanicamente. A seguir as partes cortadas foram fixadas em porta-amostras e pintadas com tinta prata condutora.

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada principalmente para analisar a dispersão das fibras na matriz; observar as fibras expostas; analisar as características da interface e o grau de adesão fibra-polímero; e observar o desacoplamento fibra-matriz e o arrancamento das FV (*pull out*).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Determinação da Concentração de Reforço nos grânulos de FV e nos Compósitos

Inicialmente para ser estabelecida a fração de reforço no compósito, foi necessário encontrar a proporção de fibra de vidro no grânulo de FV produzido na etapa 1. A tabela 15 mostra a porcentagem de fibra de vidro nos grânulos de FV. Pode se notar que a fração observada foi em torno de 35% em massa, que foi utilizada para o cálculo da fração de reforço na composição dos compósitos (A,B e C). Assim a fração de fibra fixada foi de 20% em massa ou 30 phr de fibra de vidro no compósito final.

**Tabela 15** – Concentração de reforço no grânulo de FV: sem compatibilizante; com compatibilizante Vinisol OH e com compatibilizante Vinisol COOH.

<b>Grânulo de FV</b>	<b>% Real da FV em Peso</b>
<b>Sem Compatibilizante</b>	35,5 ± 0,4
<b>Com Compatibilizante Vinisol OH</b>	33,9 ± 0,1
<b>Com Compatibilizante Vinisol COOH</b>	34,9 ± 0,1
<b>Média</b>	35 ± 1

A tabela 16 mostra a porcentagem nominal e real em massa das fibras de vidro nos compósitos injetados. A porcentagem real em massa foi obtida após calcinação a 1050°C seguindo norma de referência NBR-14295.

Nota-se que houve um desvio razoável entre as porcentagens nominais e reais, possivelmente devido a não uniformidade na alimentação durante a injeção, visto que mesmo sendo misturados mecanicamente, os grânulos de FV e o composto rígido granulado possuem densidades e formatos diferentes, que durante o processo de alimentação pode ter acarretado um desbalanceamento da proporção nominal, gerando os desvios reais. Os compósitos com compatibilizantes apresentaram maiores valores de concentração.

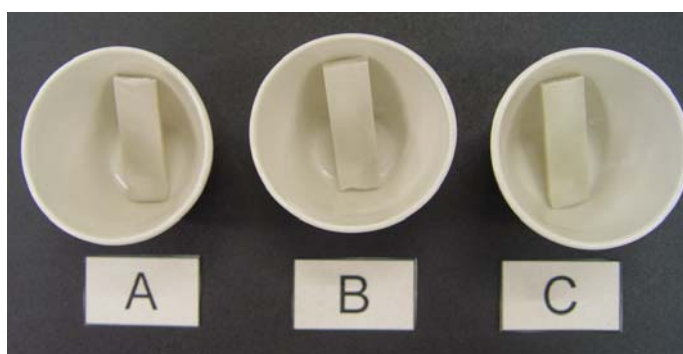
**Tabela 16** – Concentração de reforço nos corpos de prova injetados: A, B e C.

<b>Compósitos</b>	<b>% Nominal da FV em Massa</b>	<b>% Real da FV em Massa</b>
<b>A (Sem compatibilizante)</b>	20	17,6 ± 0,2
<b>B (Com Vinisol OH)</b>	20	20,1 ± 0,1
<b>C (Com Vinisol COOH)</b>	20	21,4 ± 0,1

## **5.2 Determinação da Distribuição dos Comprimentos da Fibra de Vidro**

Para determinação da distribuição dos comprimentos das FV nos compósitos, geralmente utiliza-se a calcinação, com posterior introdução de uma solução aquosa de álcool (1:1) para limpeza das fibras, separando-as das cinzas dos materiais orgânicos, para posterior análise quantitativa através de microscopia ótica. Para compostos de PVC, segundo a norma NBR-14295, a temperatura para medir o teor de cinzas e eliminar o material orgânico é de 1050°C. Porém nesta temperatura foi formado um aglomerado incapaz de separar as fibras da matriz para posterior análise. Esse aglomerado

possivelmente foi em virtude das fibras de vidro tipo E amolecerem a aproximadamente  $824^{\circ}\text{C}$  [14]. Assim a tentativa seguinte foi calcinar os compósitos em temperaturas inferiores como  $650^{\circ}\text{C}$  e  $850^{\circ}\text{C}$ , mas mesmo assim não foi obtido sucesso na separação das fibras da matriz polimérica. As figuras a seguir (23-26) mostram os aspectos da queima das amostras nas várias temperaturas. Na temperatura de  $650^{\circ}\text{C}$  ocorreu deformação das amostras possivelmente decorrente da queima e/ou amolecimento de pequena quantidade de material orgânico. A partir da temperatura de  $850^{\circ}\text{C}$  pode se notar que ocorreu amolecimento das fibras. Em todas as temperaturas não foi possível a separação das fibras de vidro para análise da distribuição dos comprimentos das fibras de vidro nos compósitos.



**Figura 23** – Amostras de corpos de prova de flexão a temperatura ambiente (antes da calcinação): A, B e C.





**Figura 24** – Amostras de corpos de prova de flexão calcinados a 650°C: amostras A, B e C.



**Figura 25** – Amostras de corpos de prova de flexão calcinados a 850°C: amostras A, B e C.

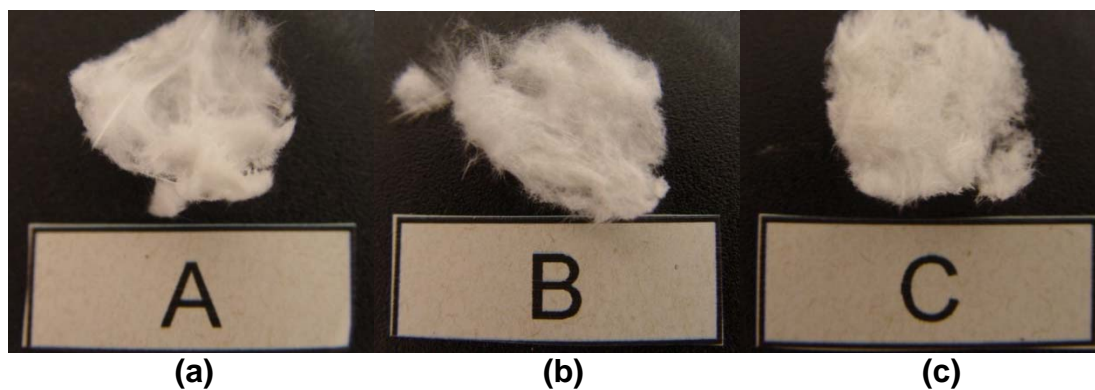


**Figura 26** – Amostras de corpos de prova de flexão calcinados a 1050°C: amostras A, B e C.

### 5.2.1 Extração Soxhlet/ Lupa

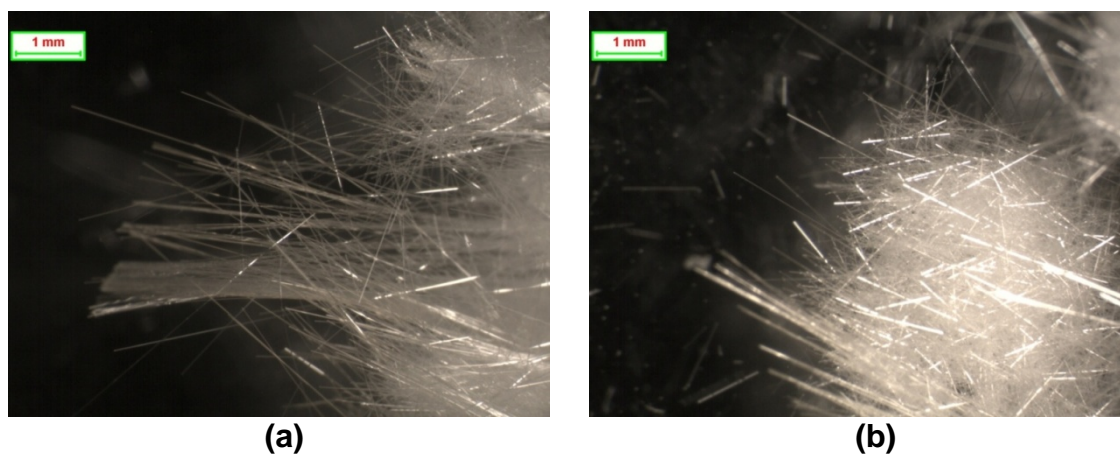
Após não ser possível utilizar o processo convencional de queima para a análise quantitativa do comprimento das fibras, utilizou-se o método de extração Soxhlet com ciclohexanona como uma tentativa subsequente. Porém como pode ser observado na figura 27, o extraído resultante foi um aglomerado de fibras de vidro, como se fosse uma trama coesa formada por fibras

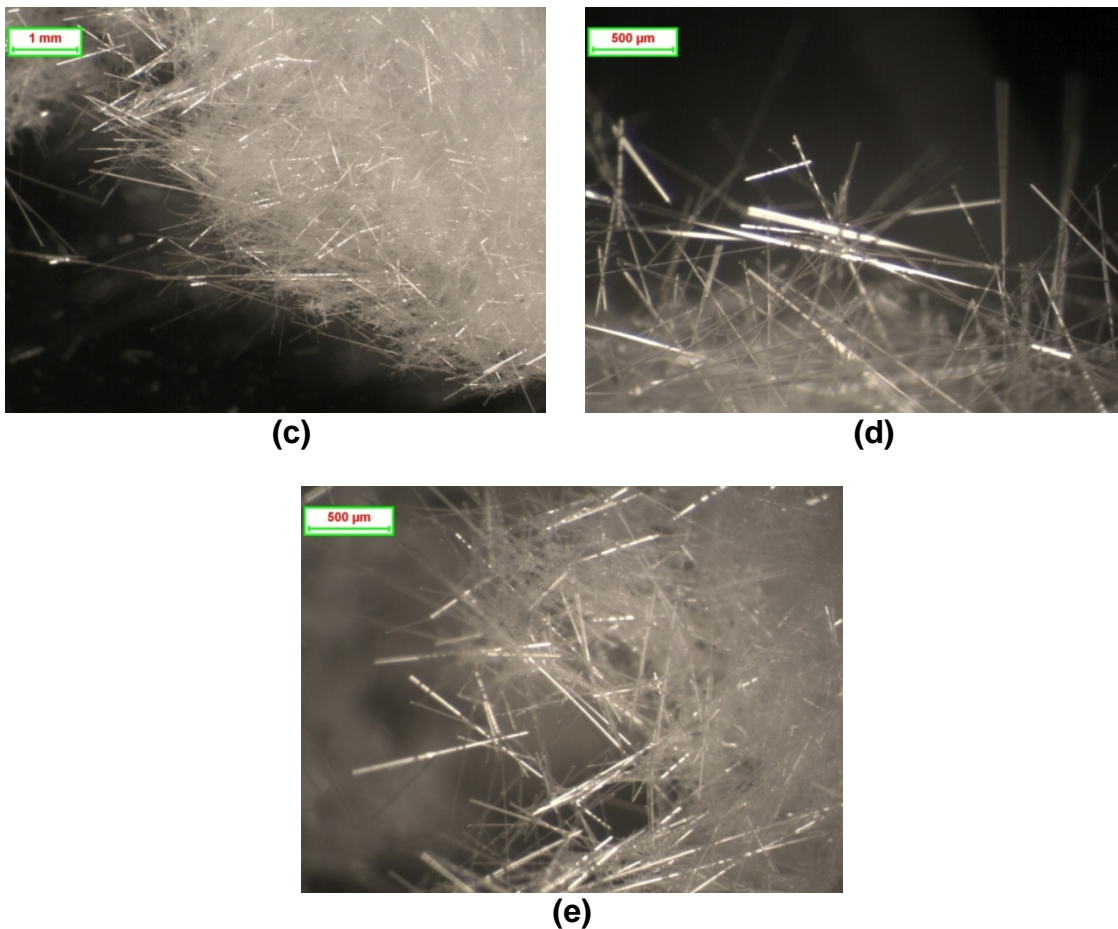
entrelaçadas, não sendo possível separá-las sem danificar seu comprimento real.



**Figura 27** – Fotografia das amostras: (a) A, (b) B e (c) C após extração Soxhlet.

Para análise qualitativa dos comprimentos finais dos compósitos foi utilizada uma lupa, como pode ser visto em imagens posteriores, na figura 28. Nota-se a existência de um elevado número de fibras grandes, de comprimentos finais superiores a 1 mm.

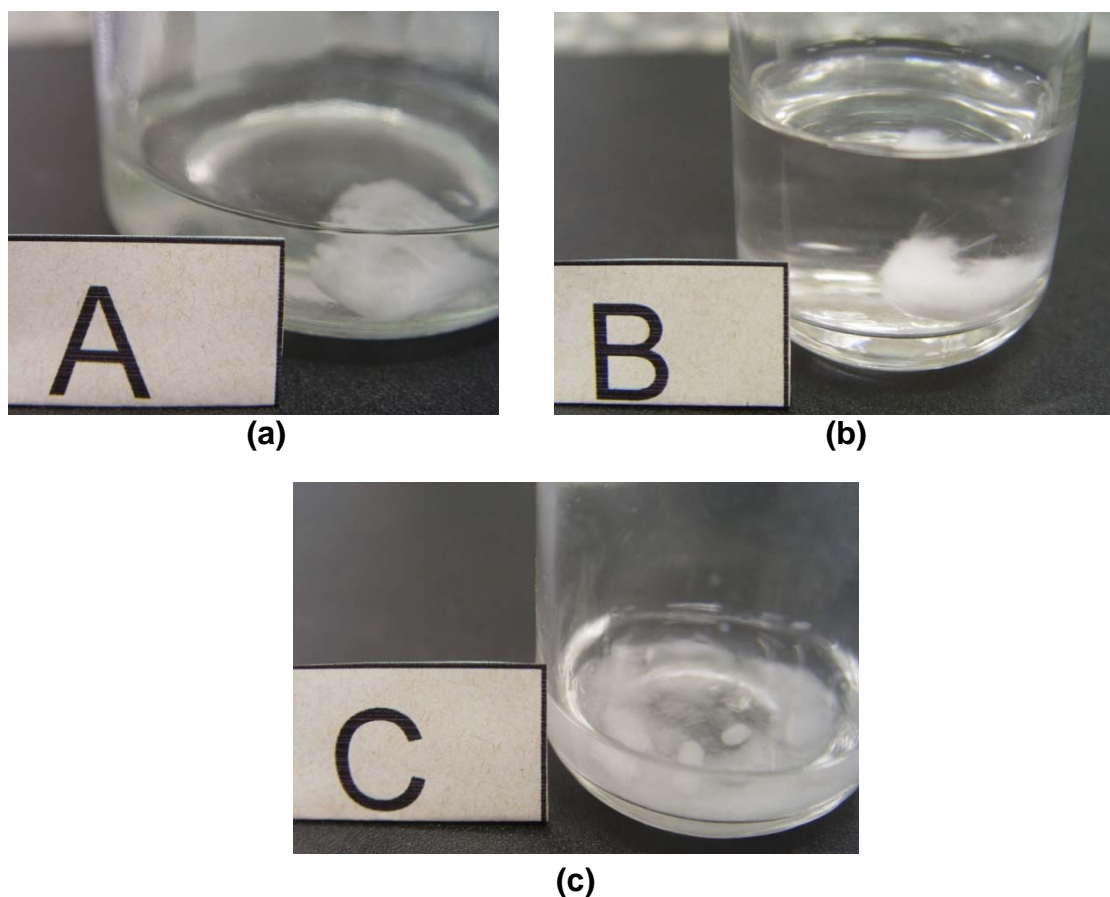




**Figura 28** – Micrografia das fibras de vidro após extração Soxhlet das amostras: (a) A, (b) B, (c) C (aumento de 16x), (d) B e (e) C (aumento de 40x).

### 5.2.2 Extração a Frio

Para tentar dispersar as fibras do extraído Soxhlet, o aglomerado resultante foi introduzido em tetrahidrofurano (THF) para tentativa de dissolução de algum composto de PVC residual, de modo a desemaranhar as fibras. As imagens seguintes, da figura 29 mostram as amostras imersas em THF.



**Figura 29** – Fotografia das amostras: (a) A, (b) B e (c) C extraídas via Soxhlet imersas em THF.

Nota-se que não houve alteração na coloração do solvente, que industrialmente é incolor e após dissolução de compostos de PVC torna-se de tom amarelado, portanto não existindo uma maior dissolução de PVC, o que mostra que o aglomerado resultante era basicamente de fibras de vidro longas. Fibras de vidro de comprimentos menores foram dispersas no solvente, sendo que com agitação podiam ser notadas. Porém a grande maioria das FV, de comprimentos bem superiores, ficava aglomerada. Na amostra C houve uma maior dispersão das fibras no solvente, porém nota-se a presença de pequenos aglomerados, o que torna errôneo qualquer possibilidade de análise dos comprimentos das fibras, visto a exclusão das fibras longas que permaneciam aglomeradas.

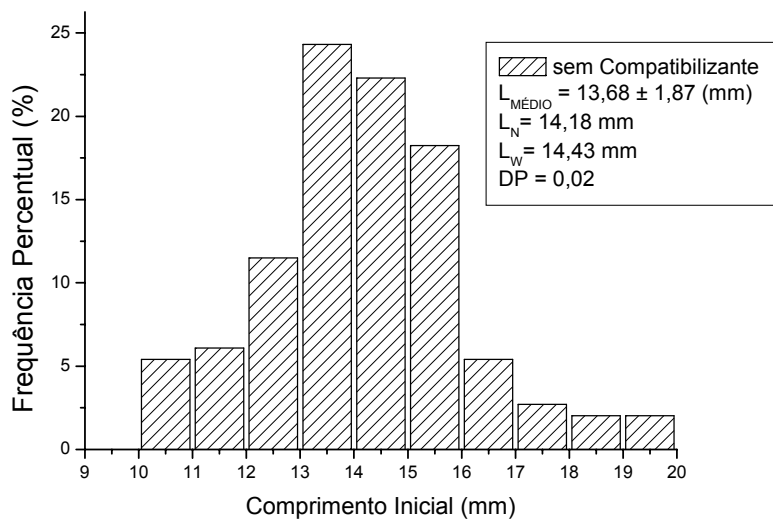
### 5.2.3 Comprimento médio e Distribuição de Comprimentos Iniciais da Fibra de Vidro antes da Compostagem

Os comprimentos médios iniciais das fibras de vidro foram baseados na medida dos comprimentos dos grânulos de FV, que apresentaram comprimentos médios iniciais entre 13 e 14 mm. As amostras sem compatibilizante e com compatibilizante COOH tiveram comprimentos maiores, por volta de 14 mm, enquanto que a amostra com compatibilizante OH apresentou comprimentos inferiores em torno de 13 mm. Analisando os desvios pode se considerar que as amostras possuíam os mesmos comprimentos médios iniciais. A figura 30 e a tabela 17 apresentam os resultados das distribuições de comprimentos médios iniciais dos grânulos de FV: sem compatibilizante, com compatibilizante OH e COOH.

**Tabela 17** – Distribuição de comprimentos iniciais dos grânulos de FV: sem compatibilizante; com compatibilizante Vinisol OH e com compatibilizante Vinisol COOH.

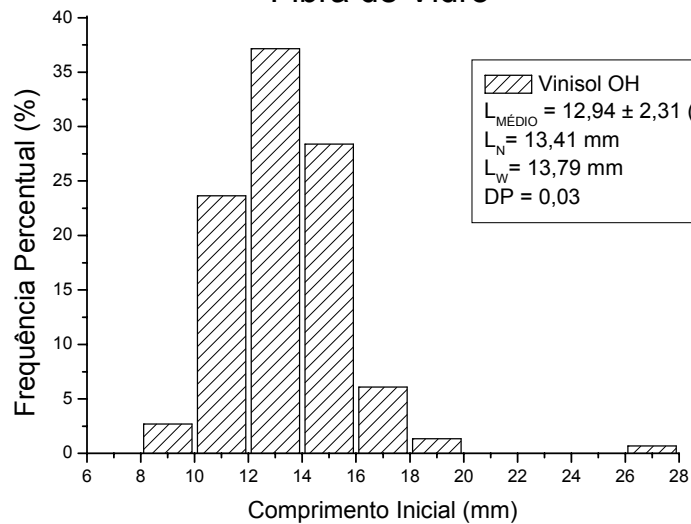
<b>Comprimentos iniciais</b>	<b>Sem Compatibilizante</b>	<b>Com Compatibilizante Vinisol OH</b>	<b>Com Compatibilizante Vinisol COOH</b>
<b>L<sub>MÉDIO</sub> (mm)</b>	13,7 ± 1,9	12,9 ± 2,3	13,8 ± 2,4
<b>L<sub>N</sub> (mm)</b>	14,2	13,4	14,2
<b>L<sub>W</sub> (mm)</b>	14,4	13,8	14,6
<b>DP</b>	0,02	0,03	0,03

## Fibra de Vidro



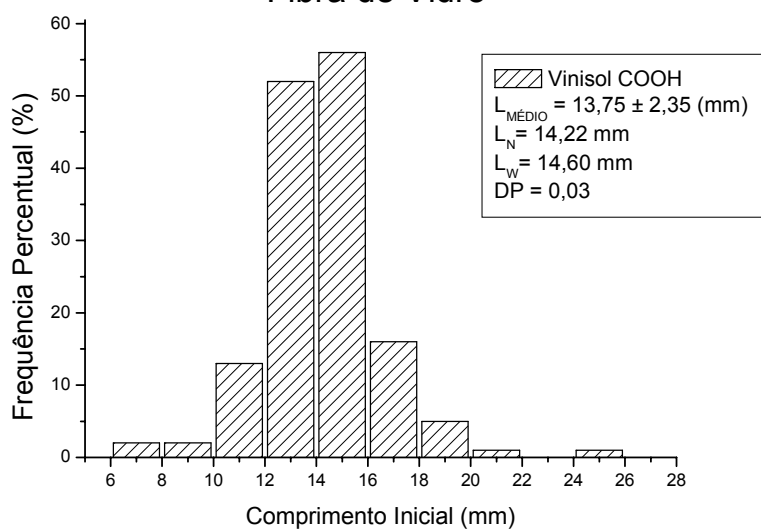
(a)

## Fibra de Vidro



(b)

## Fibra de Vidro



(c)

**Figura 30** – Histograma de distribuição de comprimentos iniciais dos grânulos de FV: sem compatibilizante (a); com compatibilizante Vinisol OH (b) e com compatibilizante Vinisol COOH (c).

### 5.3 Análise por Reometria de Torque

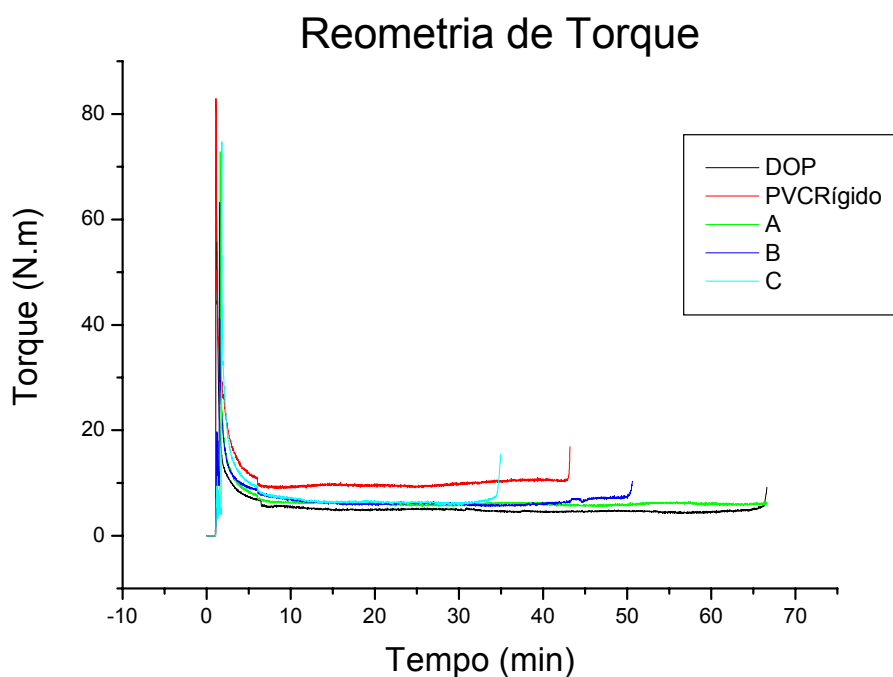
As curvas de reometria de torque para as diversas amostras (DOP, PVC Rígido, A, B e C) são apresentadas nas figuras seguintes (31-33). Pode-se notar que as composições já se encontravam gelificadas, devido terem sido processadas em etapas anteriores, como o processo de *wire coating* e a granulação. Assim os parâmetros a serem analisados no ensaio de análise térmica dinâmica por reometria de torque das composições foram: o torque de estabilização e o tempo de estabilidade térmica dinâmica.

O torque de estabilização segue em ordem crescente:  $DOP < A = B < C < PVC \text{ Rígido}$ . O PVC Rígido por não possuir plastificante apresentou um torque de estabilização maior. Já a amostra DOP apresentou o menor torque, por apresentar em sua formulação plastificante e ausência de fibra de vidro. As amostras A, B, C apresentaram torques de estabilização intermediários entre as amostras DOP e PVC Rígido. De um lado temos o plastificante como redutor do torque. De outro lado a presença da fibra como agente de aumento do torque. O torque de estabilização pode ser uma medida indireta qualitativa da processabilidade do composto, quanto maior o torque, maior a dificuldade de se processar o material.

O tempo de estabilidade térmica seguiu a seguinte ordem crescente:  $C < PVC \text{ Rígido} < B < DOP < A$ . A amostra C obteve o menor valor, possivelmente devido este composto possuir um compatibilizante que apresenta grupos COOH de baixa estabilidade térmica, além de possuir fibras de vidro que atuam como agentes para degradação termo-mecânica. O PVC Rígido por não possuir plastificante, tem uma mobilidade entre as cadeias reduzidas o que diminui sua estabilidade. A amostra B possivelmente por possuir compatibilizante com grupos OH de estabilidade moderada, apresentou estabilidade intermediária. A amostra DOP por possuir plastificante, tem maior mobilidade de cadeias poliméricas o que diminui a formação de pontos de baixa estabilidade (pontos de degradação). Também por não possuir fibras de

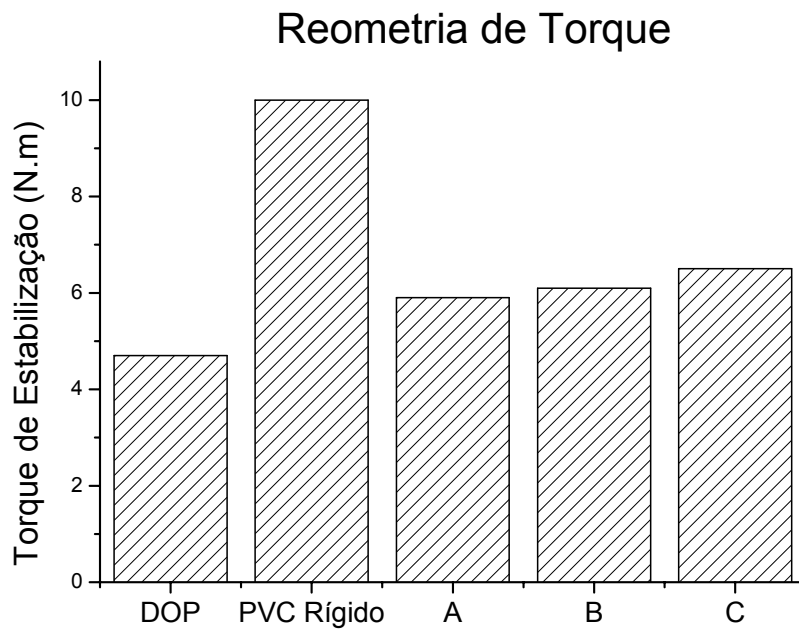
vidro, que geram pontos que propiciam a degradação, aumentou seu tempo de estabilidade. A amostra A apresentou o maior tempo de estabilização, possivelmente por não possuir compatibilizante de baixa estabilidade. Em relação à amostra com DOP, apesar de apresentar em sua formulação fibra de vidro, que deveria reduzir o tempo de estabilidade, a amostra A também apresentava óleo de soja epoxidado que funcionava como estabilizante secundário, aumentando seu tempo de estabilidade antes do início da degradação. As amostras B e C apesar de apresentarem óleo de soja epoxidado, como a amostra A, continham compatibilizantes que possivelmente reduziram sua estabilidade térmica.

A tabela 18 mostra os valores do tempo de estabilidade térmica dinâmica e do torque de estabilização para as diversas amostras.

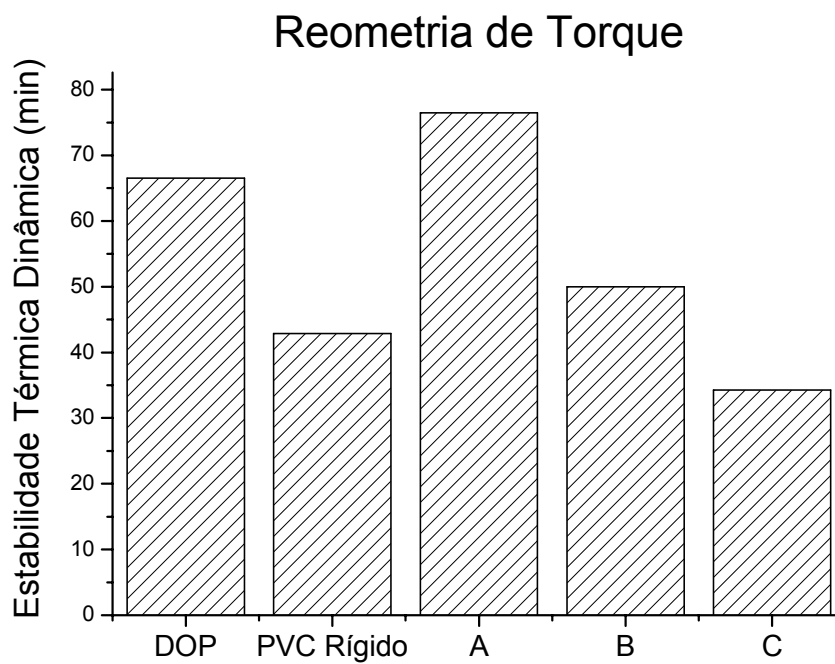


**Figura 31** – Curvas de torque versus tempo para as várias amostras: DOP; PVC Rígido; A; B e C.





**Figura 32** – Torque de estabilização para as diversas amostras: DOP; PVC Rígido; A; B e C.



**Figura 33** – Estabilidade térmica dinâmica para as várias amostras: DOP; PVC Rígido; A; B e C.

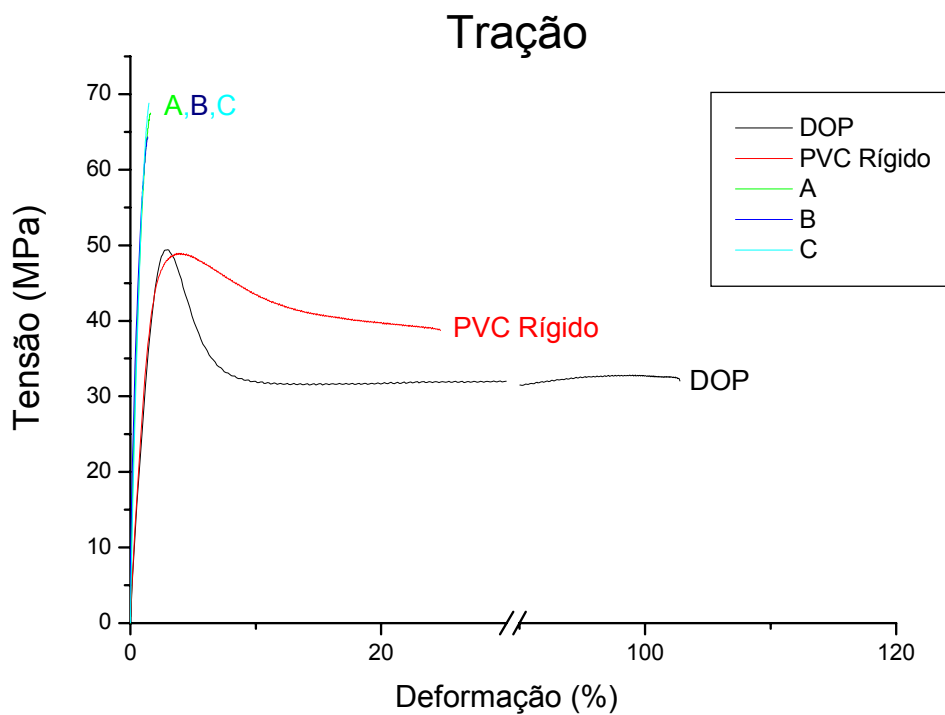
**Tabela 18** – Estabilidade térmica dinâmica e torque de estabilização para as diversas amostras (ensaio de reometria de torque).

<b>Amostras</b>	<b>Estabilidade Térmica Dinâmica (min)</b>	<b>Torque de Estabilização (N.m)</b>
<b>DOP</b>	67	5
<b>PVC Rígido</b>	43	10
<b>A</b>	77	5
<b>B</b>	50	6
<b>C</b>	34	7

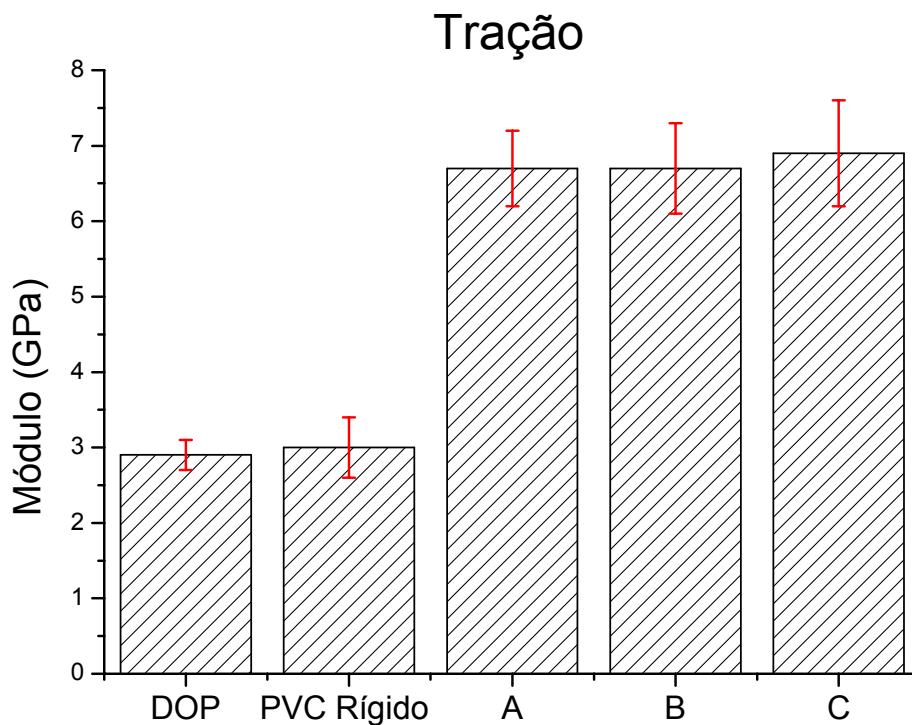
#### **5.4 Propriedades Mecânicas sob Tração**

As figuras de 34-36 mostram o comportamento sob tração das diversas amostras. Pode-se notar que os compósitos (amostras A, B e C) apresentaram comportamento frágil, ou seja, logo que foi iniciado o escoamento, ocorreu ruptura dos corpos de prova sem uma deformação considerável; porém apresentando elevados módulos e elevadas resistências à tração. Já as amostras DOP e PVC Rígido apresentaram comportamento dúctil, sofrendo deformações significativas antes da ruptura, mas apresentando módulos e resistências à tração bem inferiores aos compósitos (amostras A, B e C).

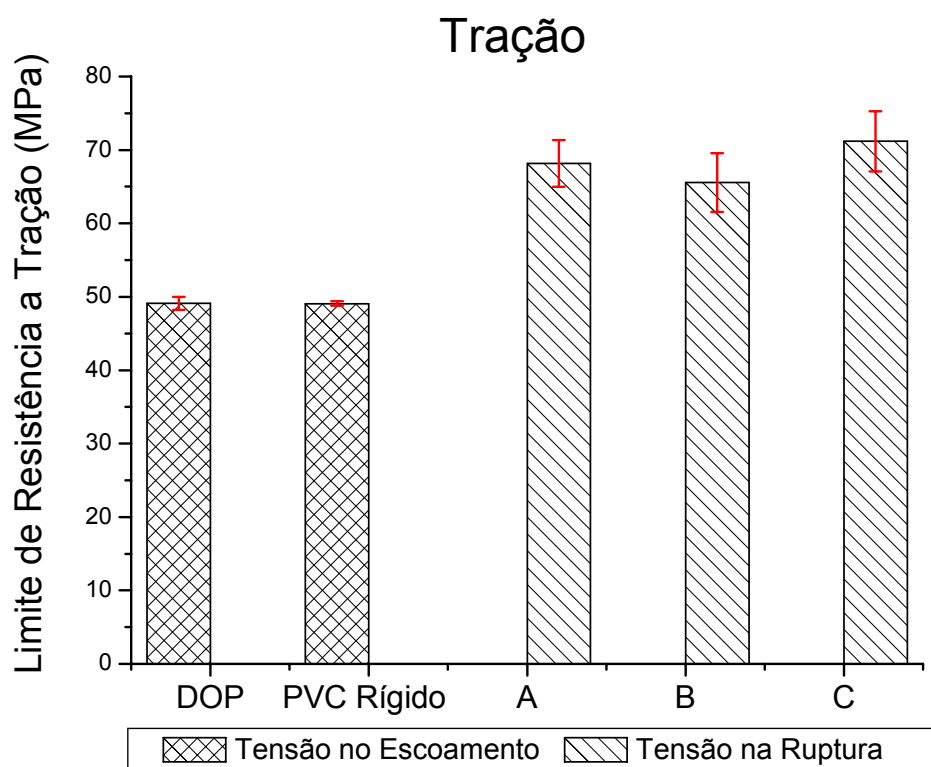
A tabela 19 resume as principais propriedades sob tração das amostras. Os compósitos (A, B e C) apresentaram módulos 123% maiores e resistências sob tração 30% maiores que ambas as amostras sem fibras (PVC Rígido e DOP). A resistência sob tração para os compósitos foi a tensão na qual os compósitos sofreram fratura, enquanto que para as amostras PVC Rígido e DOP o limite de resistência a tração correspondente foi a tensão na qual foi iniciada o escoamento (ponto de escoamento), um ponto crítico de engenharia. O compósito C apresentou módulo e resistência sob tração ligeiramente superior a dos compósitos A e B. Os compósitos devido suas maiores rigidez apresentaram deformações no limite de resistência a tração (fratura) bem inferiores as deformações (no escoamento) das amostras dúcteis, DOP e PVC Rígido, 50% e 150% respectivamente.



**Figura 34** – Curvas tensão-deformação sob tração para as diversas amostras: DOP; PVC Rígido; A; B e C.



**Figura 35** – Módulo sob tração para as diversas amostras: DOP; PVC Rígido; A; B e C.



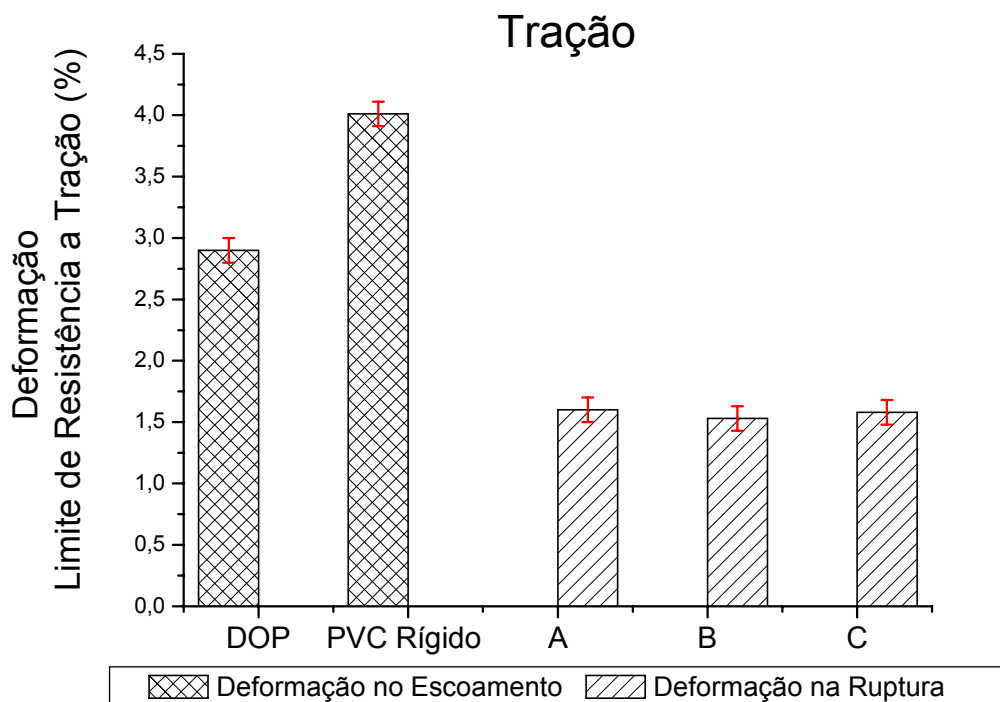
**Figura 36** – Limite de resistência a tração para as diversas amostras: DOP; PVC Rígido; A; B e C.

**Tabela 19** – Valores médios das propriedades sob tração para as diversas amostras: DOP; PVC Rígido; A; B e C.

Amostras	Módulo (GPa)	Tensão no Escoamento (MPa)	Deformação no Escoamento (%)	Tensão na Ruptura (MPa)	Deformação na Ruptura (%)
<b>DOP</b>	2,9 ± 0,2	49,1 ± 0,9	2,9 ± 0,1	33,1 ± 1,1	103 ± 12,1
<b>PVC Rígido</b>	3,0 ± 0,4	49,1 ± 0,3	4,0 ± 0,1	37,1 ± 0,6	24,7 ± 6,3
<b>A</b>	6,7 ± 0,5	-	-	68,2 ± 3,8	1,6 ± 0,1
<b>B</b>	6,7 ± 0,6	-	-	65,6 ± 4,0	1,5 ± 0,1
<b>C</b>	6,9 ± 0,7	-	-	71,2 ± 4,1	1,6 ± 0,1

O módulo do compósito C é praticamente o mesmo do artigo [20], PVC rígido com fibras curtas, mesmo com o compósito C apresentando alta quantidade de plastificante (11 phr). Já a resistência a ruptura foi inferior 15% e

29% em relação aos artigos [20] e [21], respectivamente (artigos sobre reforçamento de PVC com fibras curtas). Para a deformação na ruptura os resultados foram semelhantes aos do artigo [20].



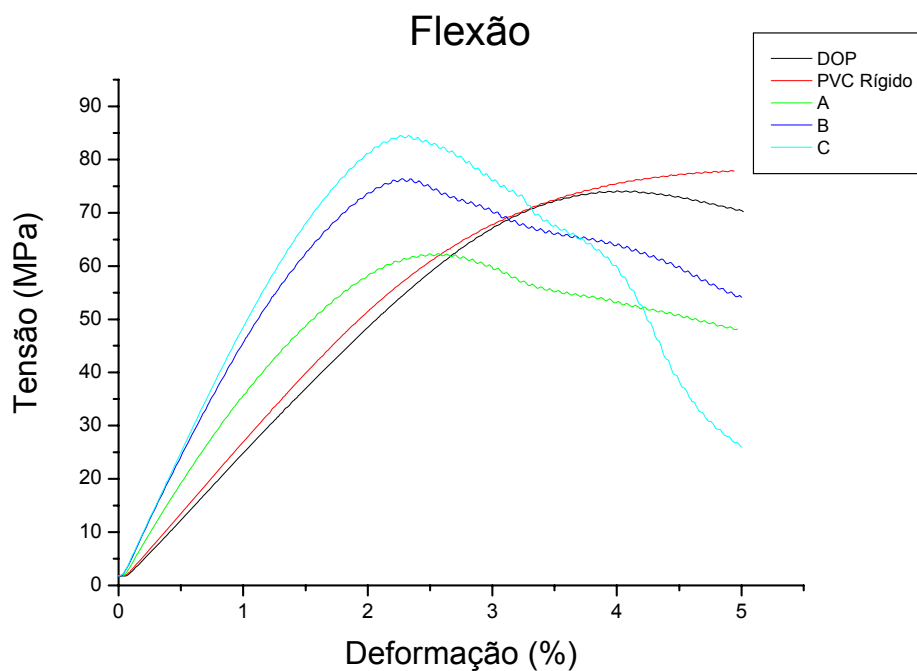
**Figura 37** – Deformação no limite de resistência a tração para as diversas amostras: DOP; PVC Rígido; A; B e C.

### 5.5 Propriedades Mecânicas sob Flexão

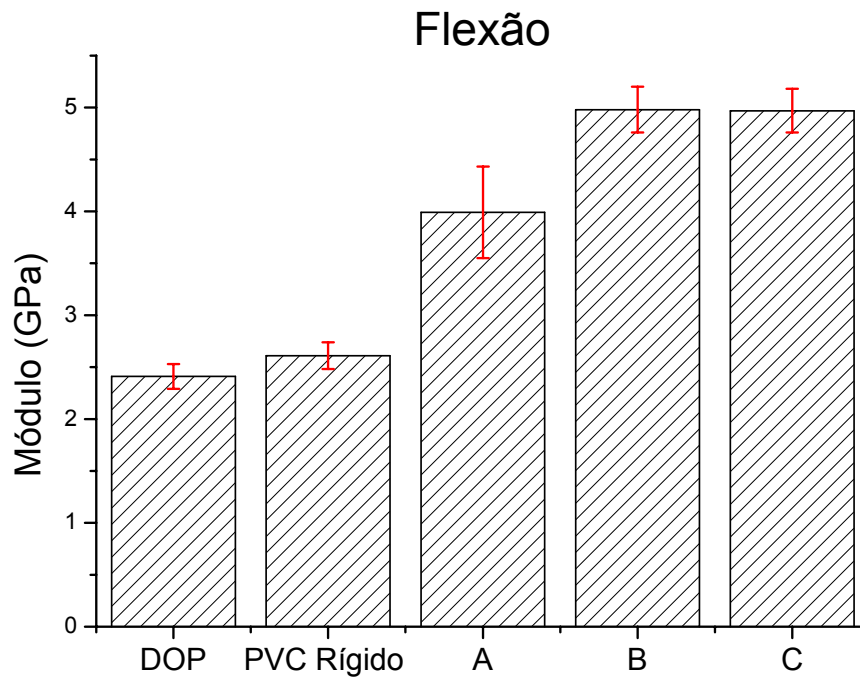
Nenhuma das amostras sofreu ruptura sob flexão, visto que o ensaio foi finalizado a 5% de deformação. Sob flexão as amostras apresentaram comportamento dúctil como pode ser observado na figura 38. Os módulos sob flexão dos compósitos B e C foram iguais e superiores as amostras DOP, PVC Rígido e A em aproximadamente 107%, 91% e 25%, respectivamente. A resistência sob flexão (ponto de escoamento) para o PVC Rígido não pode ser determinada. Os compósitos B e C praticamente apresentaram o mesmo desempenho, sendo superiores as amostras DOP e A em aproximadamente 10% e 23% respectivamente. As amostras B e C que continham compatibilizantes apresentaram melhores desempenhos sob flexão, tanto no

módulo como na resistência. A deformação da amostra DOP foi superior aos compósitos (amostras A, B e C) em aproximadamente 60%. Os módulos, as resistências e as deformações no escoamento podem ser observados nas figuras 39, 40 e 41 respectivamente e na tabela 20.

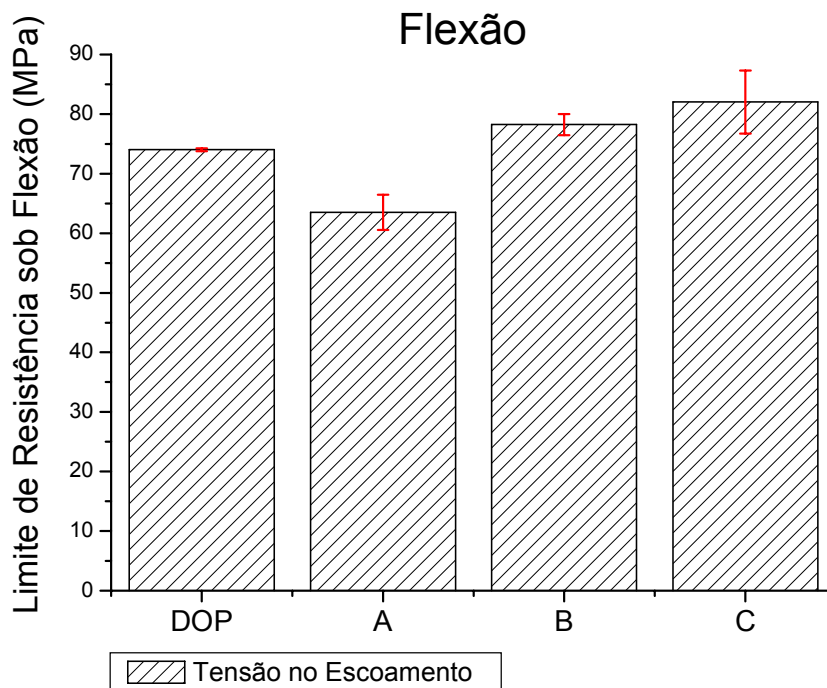
Os módulos sob flexão dos compósitos B e C foram inferiores 20% as amostras de PVC com fibras curtas dos artigos [5,20,21], enquanto que as resistências sob flexão dos compósitos B e C foram aproximadamente 60% inferiores as amostras dos artigos [20,21], possivelmente devido a elevada quantidade de plastificantes dos compósitos B e C (11 phr) que diminui a rigidez e a resistência dos compósitos.



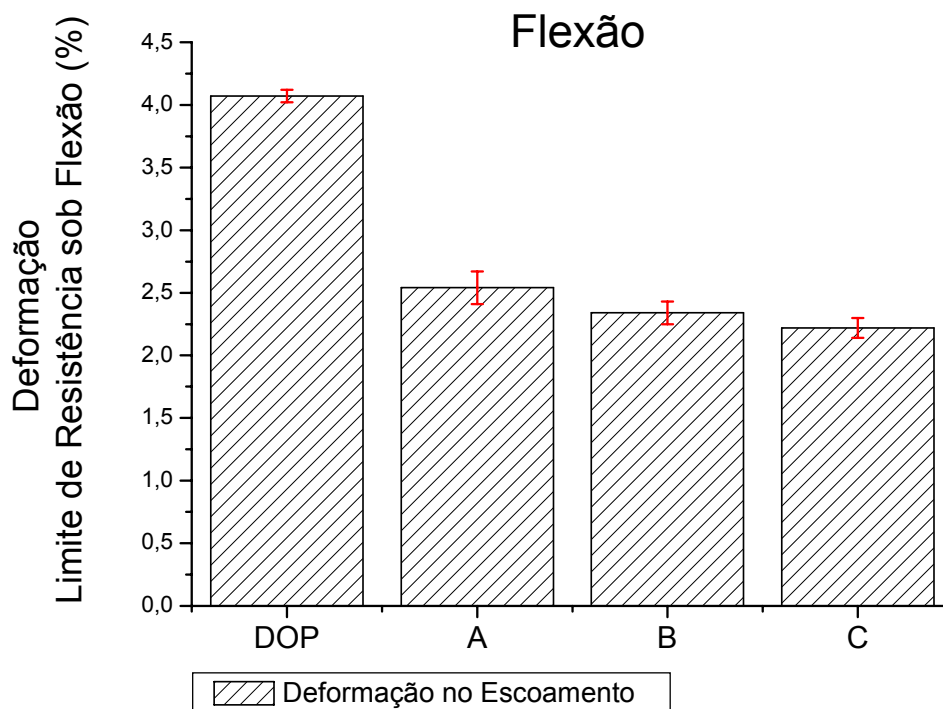
**Figura 38** – Curvas tensão-deformação sob flexão para as diversas amostras: DOP; PVC Rígido; A; B e C.



**Figura 39** – Módulo sob flexão para as diversas amostras: DOP; PVC Rígido; A; B e C.



**Figura 40** – Limite de resistência sob flexão para as diversas amostras: DOP; A; B e C.



**Figura 41** – Deformação no limite de resistência sob flexão para as diversas amostras: DOP; A; B e C.

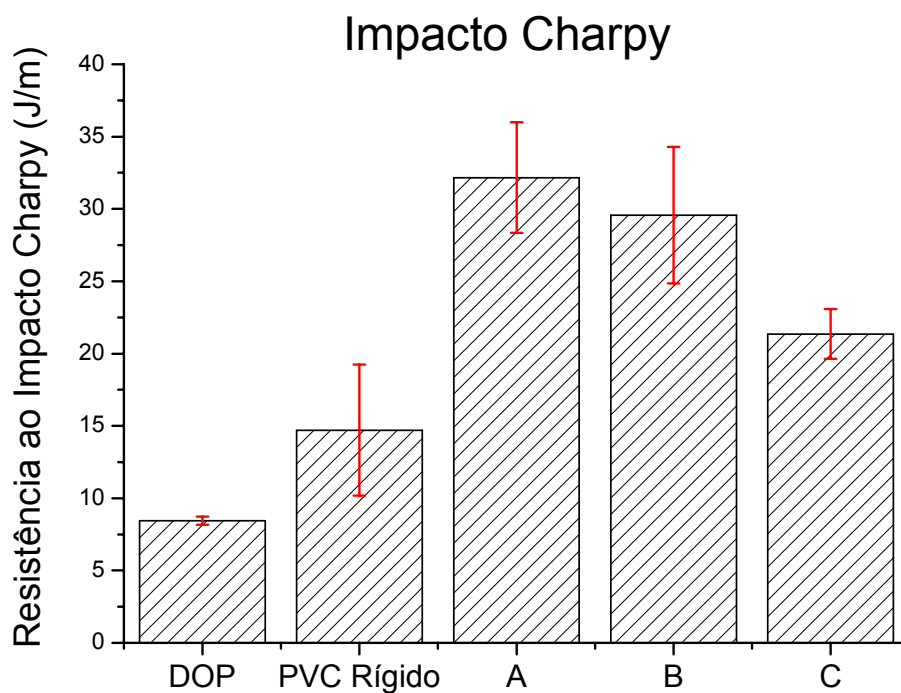
**Tabela 20** – Valores médios das propriedades sob flexão para as diversas amostras: DOP; PVC Rígido; A; B e C. ND = não determinado.

Amostras	Módulo (GPa)	Tensão no Escoamento (MPa)	Deformação no Escoamento (%)
<b>DOP</b>	2,4 ± 0,1	74,0 ± 0,2	4,1 ± 0,1
<b>PVC Rígido</b>	2,6 ± 0,1	ND	ND
<b>A</b>	4,0 ± 0,4	63,5 ± 2,9	2,5 ± 0,1
<b>B</b>	5,0 ± 0,2	78,2 ± 1,8	2,3 ± 0,1
<b>C</b>	5,0 ± 0,2	82,0 ± 5,3	2,2 ± 0,1



## 5.6 Propriedades Mecânicas de Impacto

Os compósitos (amostras A, B e C) apresentaram os melhores resultados entre as amostras sendo que a resistência ao impacto Charpy do compósito  $A \cong B > C$ , que pode ser visualizado na figura 42 e na tabela 21. Possivelmente em virtude do compósito C apresentar uma boa compatibilização, que aparentemente produziu uma melhor adesão fibra-matriz e que proporcionou uma diminuição do arrancamento das fibras (*pull out*), reduzindo a resistência ao impacto. A amostra A apresentou resistência ao impacto superior aos compósitos B e C em aproximadamente 9% e 50%. A amostra A apresentou resistência ao impacto Charpy superior as amostras DOP e PVC Rígido em aproximadamente 280% e 119% respectivamente.



**Figura 42** – Resistência ao impacto charpy com entalhe (J/m) para as diversas amostras: DOP; PVC Rígido; A; B e C.

**Tabela 21** – Valores médios da resistência ao impacto charpy com entalhe para as diversas amostras: DOP; PVC Rígido; A; B e C.

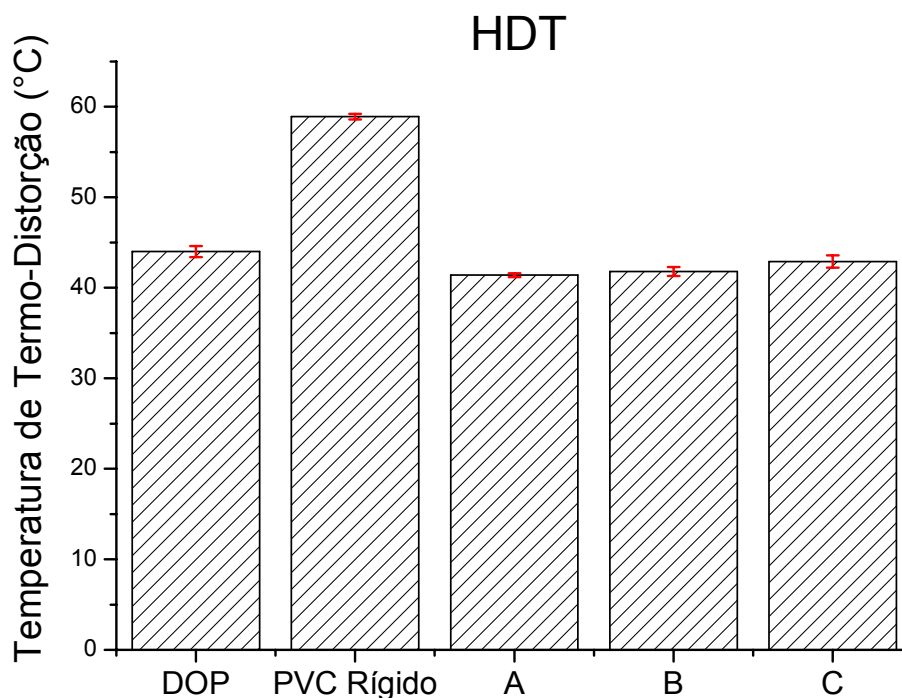
<b>Amostras</b>	<b>Resistência ao Impacto Charpy (J/m)</b>
<b>DOP</b>	8,5 ± 0,3
<b>PVC Rígido</b>	14,7 ± 4,5
<b>A</b>	32,2 ± 3,8
<b>B</b>	29,6 ± 4,7
<b>C</b>	21,4 ± 1,7

### 5.7 Temperatura de Termo-Distorção (HDT)

A análise das temperaturas de termo-distorção permitiu definir que todas as amostras que apresentavam plastificantes (DOP, A, B, C) também apresentavam resultados de HDT inferiores ao do PVC Rígido (sem plastificante) 34%, 42%, 41% e 37%, respectivamente. A figura 43 e a tabela 22 resumem esta propriedade. Os compósitos deveriam apresentar resultados de HDT ligeiramente maiores do que a amostra DOP devido à presença das fibras de vidro nos compósitos. Entretanto os compósitos apresentavam em sua formulação óleo de soja epoxidado que possivelmente reduziu a HDT. Em relação aos compósitos, a amostra C apresentou valores ligeiramente superiores as amostras A e B, por volta de 3,5%, que corresponde a um aumento de 1,5°C.

**Tabela 22** – Valores médios das temperaturas de termo-distorção (HDT) para as diversas amostras: DOP; PVC Rígido; A; B e C.

<b>Amostras</b>	<b>HDT (°C)</b>
<b>DOP</b>	44,0 ± 0,6
<b>PVC Rígido</b>	58,9 ± 0,3
<b>A</b>	41,4 ± 0,2
<b>B</b>	41,8 ± 0,5
<b>C</b>	42,9 ± 0,7



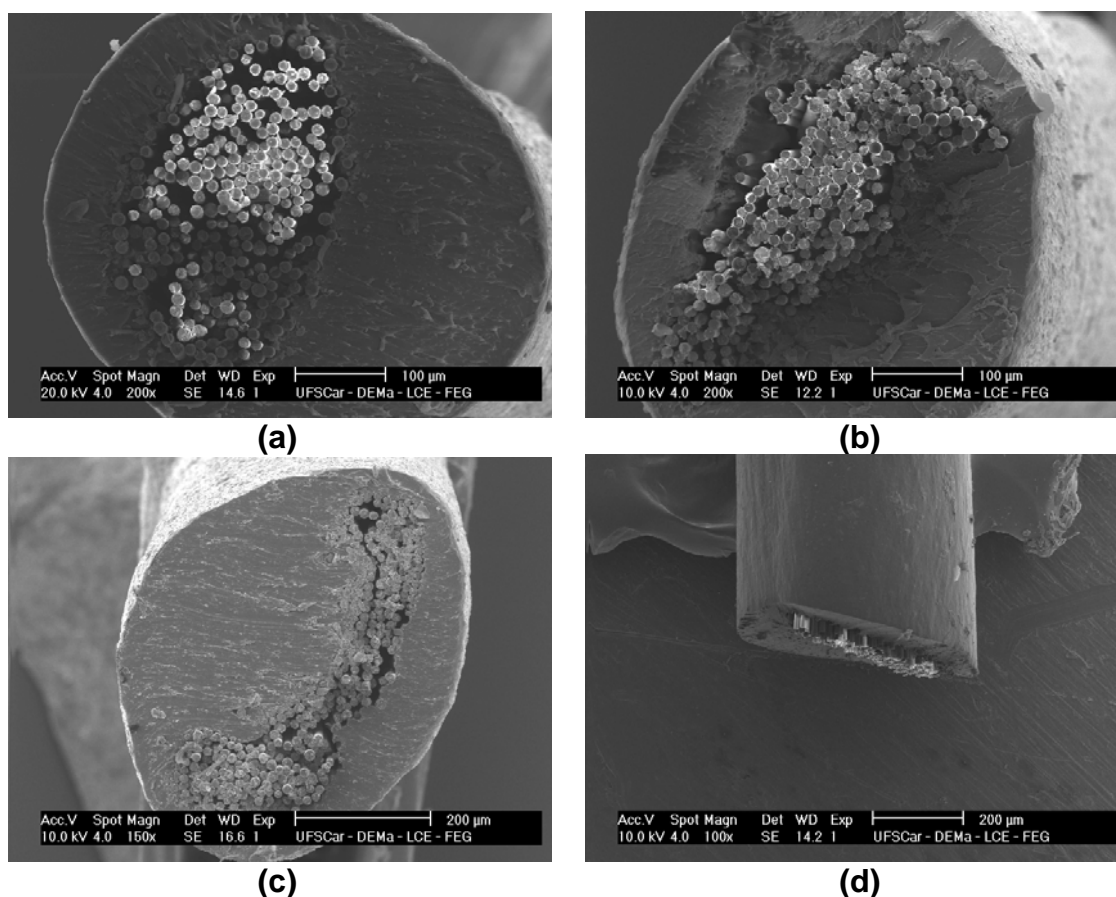
**Figura 43** – Temperatura de termo-distorção (HDT) para as diversas amostras: DOP; PVC Rígido; A; B e C.

## 5.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

### 5.8.1 Superfícies Criofraturadas dos Grânulos de FV

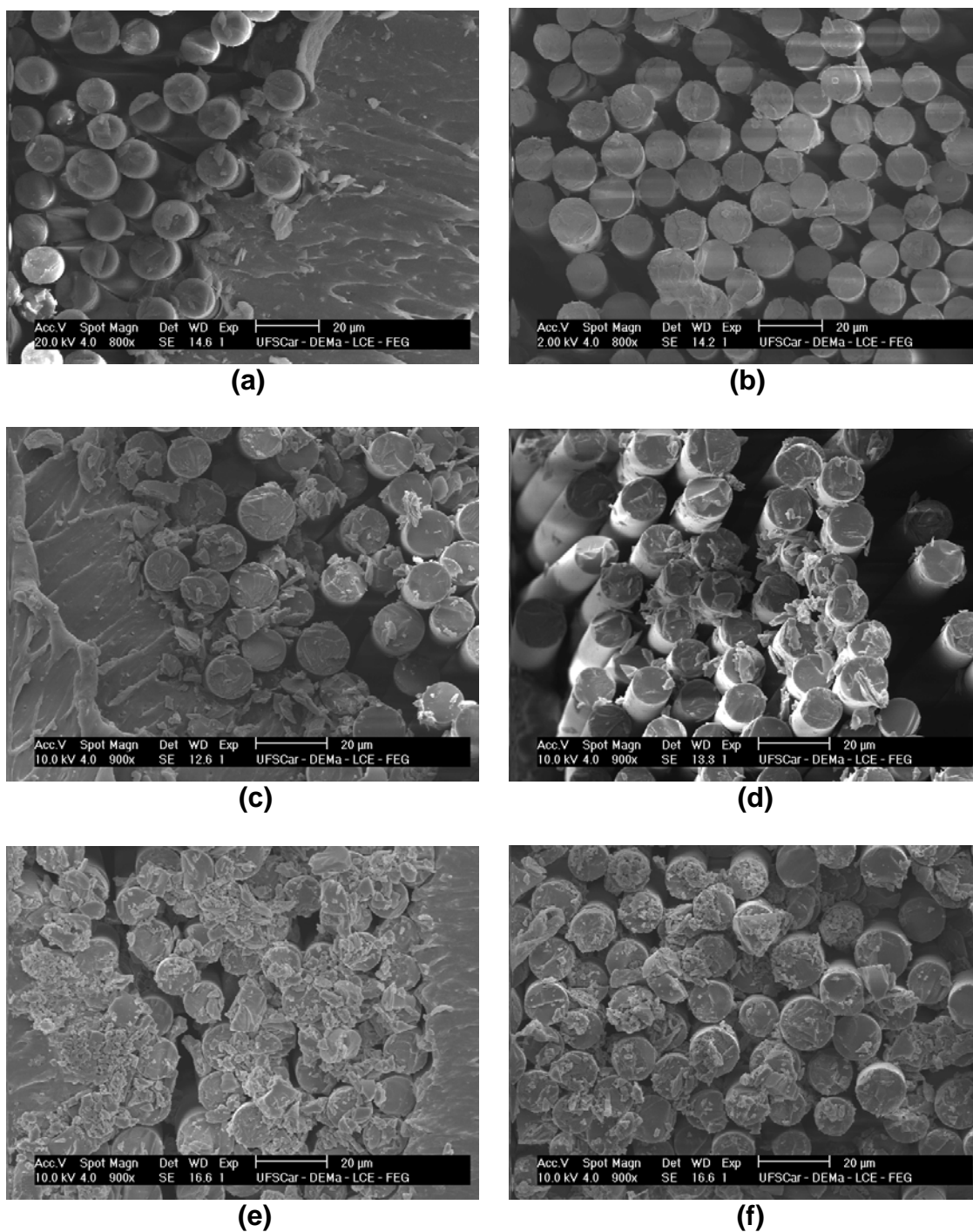
Pode-se observar que a incorporação da fibra de vidro ao PVC plastificado pelo processo de *wire coating* seguido de picotamento produziu grânulos de FV formados no interior por um feixe de fibras de vidro revestido pelo composto de PVC plastificado. Nota-se que na figura 44 que o feixe de fibras de vidro não é concêntrico em virtude desse feixe (roving) não ser um cabo (perfil circular), mas sim como se fosse uma fita (perfil retangular), além das alterações produzidas pelas variações de fluxo que geraram diâmetros irregulares.

Nas figuras 45 e 46 observou-se que houve uma boa molhabilidade da matriz vinílica nas fibras de vidro, visto que existia uma boa penetração do composto de PVC plastificado no interior do feixe de fibras, aliado a presença da matriz na superfície das fibras.



**Figura 44** – Micrografias de superfícies criofaturadas dos grânulos de FV: sem compatibilizante (a,d); com compatibilizante Vinisol OH (b) e com compatibilizante Vinisol COOH (c) (100 – 200x).

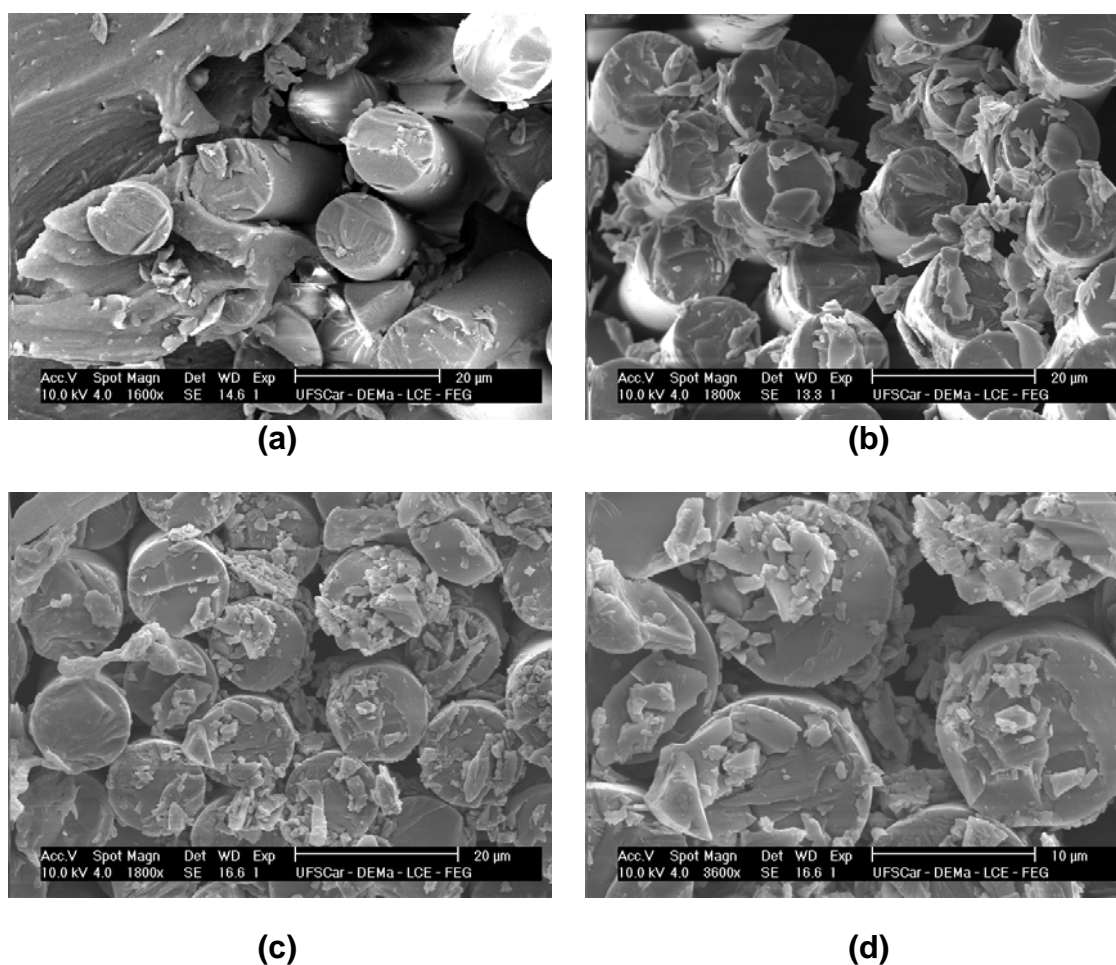
Durante os testes experimentais notou-se que o aumento da rotação da rosca, gerava uma maior pressão implicando uma maior penetração da matriz no interior do feixe de fibra, o que era interessante para formar um grânulo onde as fibras de vidro estivessem incorporadas ao PVC, formando uma interfase coesa, de modo que quando o grânulo fosse processado não houvesse separação da fibra e da matriz. O revestimento de composto de PVC plastificado, que na realidade era o processo de incorporação das fibras de vidro ao PVC, além de formar uma interface, tinha o objetivo de proteger as fibras de vidro do interior do grânulo, de modo a preservar o comprimento das fibras quando o material fosse processado para a produção dos compósitos.



**Figura 45** – Micrografias de superfícies criofraturadas dos grânulos de FV: sem compatibilizante (a,b); com compatibilizante Vinisol OH (c,d) e com compatibilizante Vinisol COOH (e,f) (800 – 900x).

Nas figuras 45 e 46 observou-se que os grânulos de FV com compatibilizantes (Vinsol OH e COOH) apresentavam melhor molhabilidade

que o grânulo de FV sem compatibilizante, em virtude da maior penetração das matrizes compatibilizadas pelo interior do feixe de fibras aliada a maior quantidade desses compostos aderidos à superfície das fibras. No grânulo de FV sem compatibilizante não foi observado quantidade apreciável de material entre as fibras de vidro nem mesmo foi vista matriz aderida às fibras; que do contrário foi observado nos grânulos de FV com compatibilizantes.

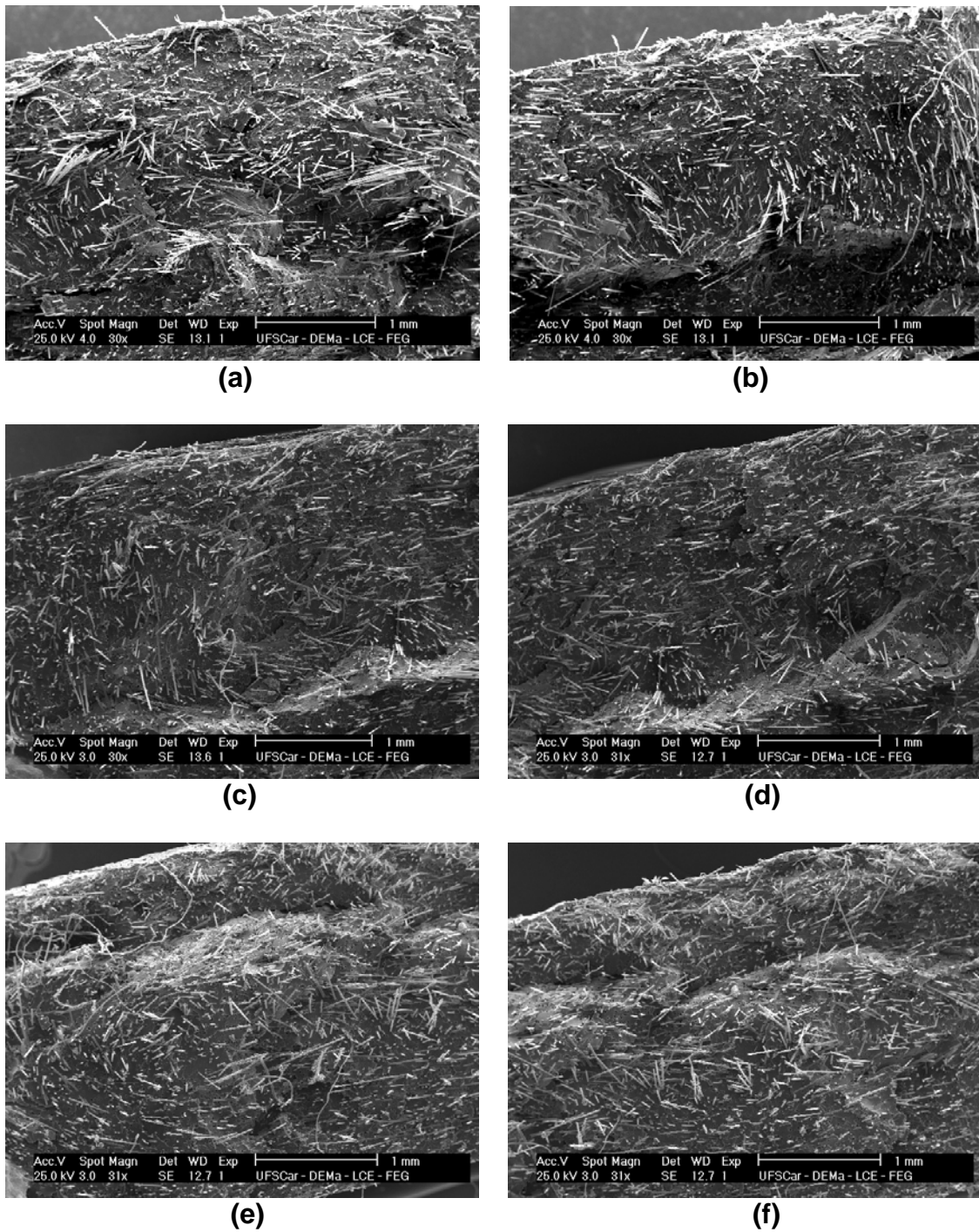


**Figura 46** – Micrografias de superfícies criofraturadas dos grânulos de FV: sem compatibilizante (a); com compatibilizante Vinisol OH (b) e com compatibilizante Vinisol COOH (c,d) (1600 – 3600x).

### 5.8.2 Superfícies Criofaturadas de Corpos de Prova de Tração dos Compósitos

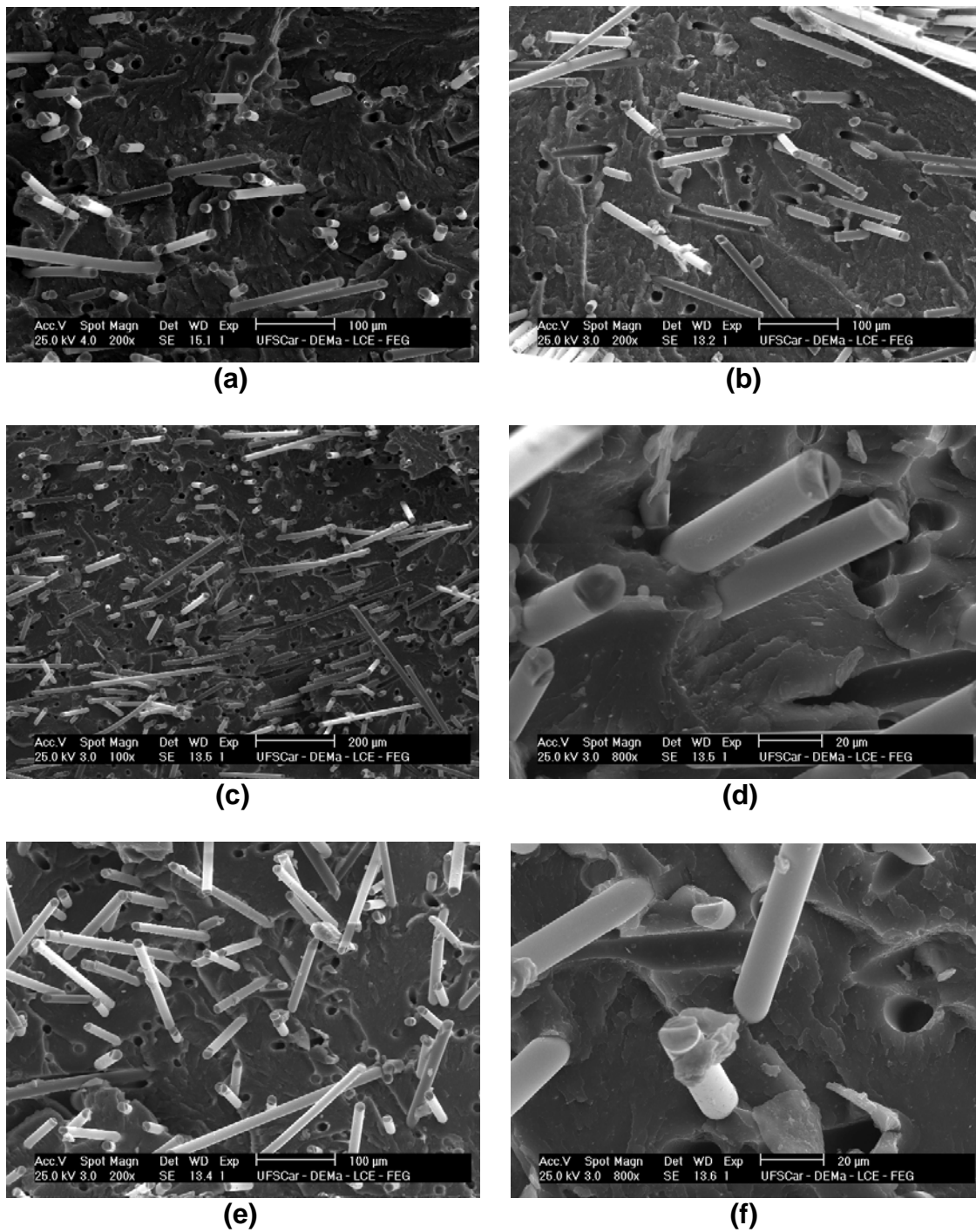
De um modo geral todos os compósitos apresentaram excelente dispersão das fibras de vidro e boa adesão fibra-matriz. Na figura 47 pode se observar que as fibras de vidro encontravam-se bem dispersas em todos os compósitos com a formação de apenas alguns aglomerados de fibras e com a presença de apenas algumas fibras extremamente longas resíduas. Também não foi observada a estrutura casca-miolo típica de termoplásticos reforçados com fibras de vidro moldados por injeção (Apêndice D). Na figura 48 observou-se a presença de pontos de arrancamento das FV (*pull out*) em todos os compósitos. Na figura 49 notou-se a formação de uma interface em todos os compósitos aliada a presença de matriz aderida à superfície das fibras. Nos compósitos B e C que apresentavam compatibilizante em sua formulação houve a adesão de uma maior quantidade de matriz aderida à superfície das fibras de vidro, porém no compósito B a adesão foi mais aleatória; já no compósito C existiu uma maior constância, ou seja, foi observado que na maioria da superfície das fibras de vidro foi encontrada matriz aderida. Comparando as micrografias dos compósitos com as imagens do artigo [26] percebe-se que os compósitos foram bem semelhantes à amostra do artigo que apresentava excelente compatibilidade e boa adesão fibra-matriz.

Resumindo todos os compósitos (amostras A, B e C) apresentaram boa adesão fibra-matriz com a formação de uma interface bem definida. A presença dos compatibilizantes (amostras B e C) aumentou a quantidade de matriz aderida às fibras, que de certa forma contribuiu para a formação de uma interface ligeiramente mais espessa que a do compósito sem compatibilizante (amostra A).

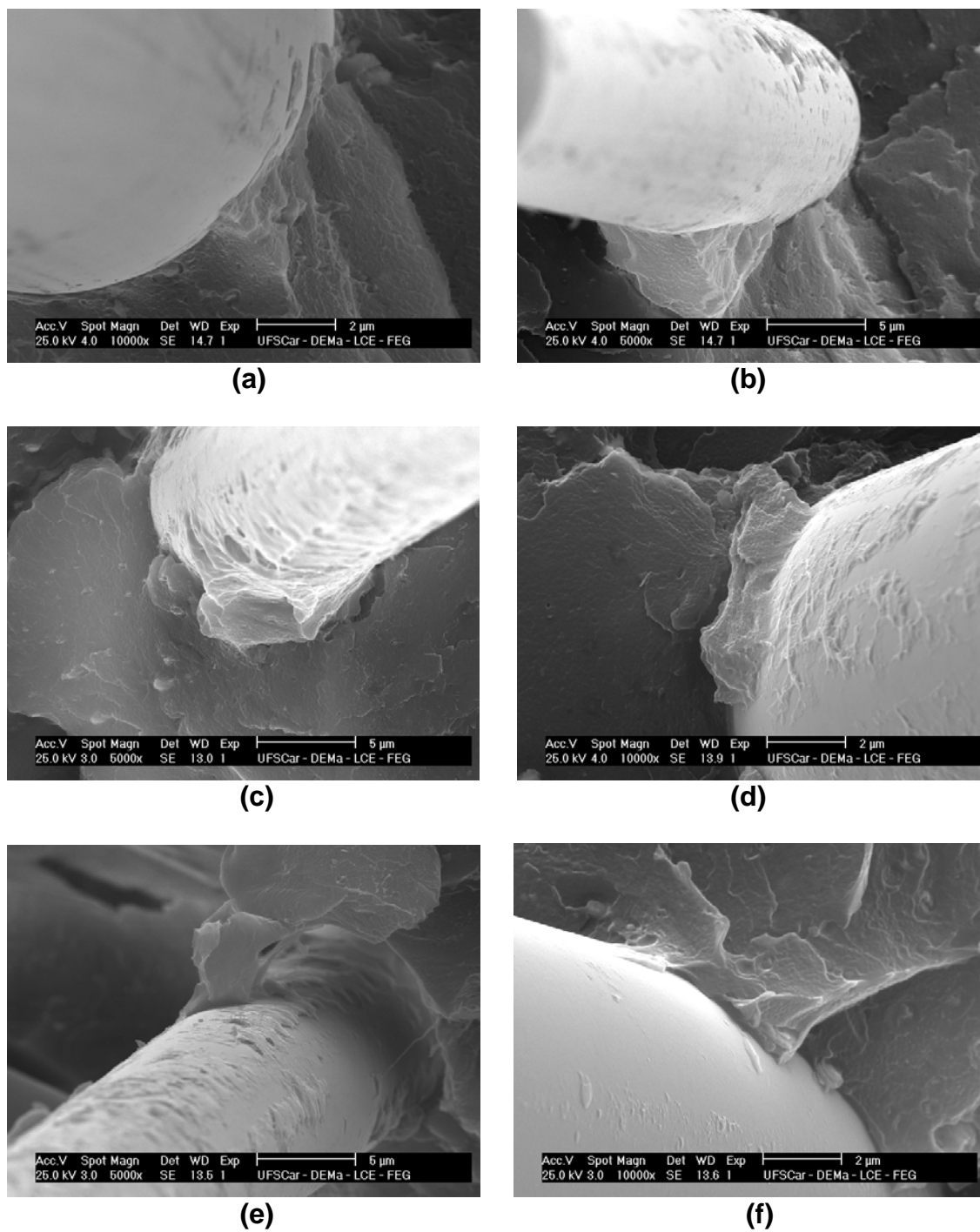


**Figura 47** – Micrografias das superfícies criofaturadas das amostras A (a,b), B (c,d) e C (e,f) (30 – 31x).





**Figura 48** – Micrografias de superfícies criofaturadas dos compósitos: A (a,b), B (c,d) e C (e,f) (100-800x).



**Figura 49** – Micrografias de superfícies criofaturadas dos compostos: A (a) (10.000x), (b) (5000x); B (c) (5000x), (d) (10.000 x); e C (e) (5000x), (f) (10.000x).

## 5.9 Resumo das Principais Observações Experimentais

Dentre os resultados apresentados destacam-se:

- Nas propriedades sob tração, o módulo e a resistência dos compósitos (amostras A, B e C) foram aproximadamente 123% e 30% maiores que a das amostras sem fibras de vidro (amostras DOP e PVC Rígido). Entre os compósitos a amostra C apresentou desempenho ligeiramente superior aos outros dois compósitos;
- Nas propriedades sob flexão, os módulos dos compósitos B e C foram iguais e superiores as amostras DOP, PVC Rígido e A em aproximadamente 107%, 91% e 25%, respectivamente. A resistência para o PVC Rígido não pode ser determinada. Os compósitos B e C praticamente apresentaram o mesmo desempenho, sendo suas resistências superiores as amostras DOP e A em aproximadamente 10% e 23% respectivamente;
- Nas propriedades sob impacto, os compósitos apresentaram melhores resultados em relação às amostras sem fibras (DOP e PVC Rígido), sendo que a resistência ao impacto Charpy do compósito  $A = B > C$ . A amostra A apresentou resistência superior aos compósitos B e C em aproximadamente 9% e 50%. Já em relação às amostras sem fibras, DOP e PVC Rígido, amostra A apresentou resistência ao impacto Charpy superior em aproximadamente 280% e 119% respectivamente;
- Para as temperaturas de termo-distorção, todas as amostras que apresentaram plastificantes (DOP, A, B, C) também apresentaram resultados de HDT inferiores ao do PVC Rígido (sem plastificante) 34%, 42%, 41% e 37%, respectivamente. Em relação aos compósitos, a amostra C apresentou valores ligeiramente superiores as amostras A e B, por volta de 3,5%, que corresponde a um aumento de 1,5°C.
- Os grânulos de FV com compatibilizantes (Vinisol OH e COOH) apresentaram melhores molhabilidades que o grânulo de FV sem compatibilizante, em virtude da maior penetração dos compostos compatibilizados pelo interior do feixe de fibras, aliada à uma maior

adesão de matriz na superfície das fibras. No grânulo de FV sem compatibilizante não foi observada quantidade apreciável de material entre as fibras de vidro, nem a de matriz aderida às fibras;

- Nos compósitos B e C que apresentavam compatibilizantes houve a adesão de uma maior quantidade de matriz aderida à superfície das fibras de vidro, porém no compósito B a adesão foi mais aleatória que em C, ou seja no compósito C existiu uma maior constância, sendo observado que na maioria da superfície das fibras foi encontrada matriz aderida.
- No ensaio de reometria de torque, o torque de estabilização para os compósitos apresentaram torques de estabilização intermediários entre as amostras DOP e PVC Rígido. O plastificante presente nas amostras DOP, A, B e C causou redução do torque. A presença das fibras aumentou o torque em relação à amostra DOP, que apresentava plastificante e ausência de fibras de vidro. O tempo de estabilidade térmica seguiu a seguinte ordem crescente: C < PVC Rígido < B < DOP < A;
- No balanço de propriedades, em geral todos os compósitos apresentaram desempenhos mecânicos superiores as amostras sem fibras, DOP e PVC Rígido. A amostra C apresentou desempenho sob tração e sob flexão superior a amostra A, e ligeiramente superior a B. Porém a amostra C apresentou resistência ao impacto bem inferior aos compósitos A e B, sendo A ligeiramente superior. Assim no balanço de propriedades mecânicas (tração-flexão-impacto) o compósito B apresentou melhor desempenho;
- As propriedades mecânicas superiores alcançadas pelos compósitos poderiam ser melhoradas com o desenvolvimento de um composto que recobrisse as fibras, no processo de *wire coating*, com ausência ou com a presença de pouca quantidade de plastificante (DOP), o que proporcionaria um desempenho brilhante ao PVC rígido, visto que mesmo com presença de 11% em peso, que é uma quantidade bem elevada, foram produzidas boas propriedades aos compósitos. Também

a redução da quantidade de plastificante, proporcionaria à condição de poder ser aumentada a quantidade de fibra de vidro para teores mais elevados (como 30% e 40% em peso), visto que à medida que estava se adicionado grânulo de FV (fibra já incorporada ao PVC), era introduzindo conjuntamente fibra e plastificante ao compósito;

- Considerando as propriedades e as análises de microscopia eletrônica, os compósitos com compatibilizantes apresentaram melhor adesão fibra-matriz. O compósito C possivelmente apresentou melhor adesão que B, que pode ser observada nas propriedades superiores sob tração e sob flexão. A amostra B por apresentar uma adesão mais aleatória, possivelmente implicou em uma resistência ao impacto mais próxima a do compósito sem compatibilizante (amostra A);



## 6. CONCLUSÕES

As principais conclusões deste trabalho são apresentadas a seguir:

- O reforçamento do PVC rígido com fibras de vidro longas foi alcançado com sucesso através da incorporação pelo processo de recobrimento da fibra de vidro contínua por uma formulação de PVC plastificado (*wire coating*), com posterior picotamento para a formação de grânulos de FV, PVC com fibra de vidro já incorporada, para posterior alimentação direta nas máquinas de processamento;
- O processo de alimentação direta sem a necessidade de compostagem foi realizado com sucesso na moldagem por injeção (injeção direta);
- O reforçamento do PVC rígido com fibras de vidro longas resultou em excelentes propriedades mecânicas, bem superiores ao composto padrão (amostra DOP) (formulação de PVC rígido com 11% em peso de DOP) e ao composto de PVC rígido;
- Todos os compósitos apresentaram boa dispersão das fibras de vidro, baseado na boa distribuição das fibras de vidro nas amostras dos compósitos avaliados por MEV; boa molhabilidade da matriz vinílica e boa adesão fibra-matriz com a formação de uma interface em todos os compósitos, aliada a presença de matriz aderida à superfície das fibras.
- O uso dos compatibilizantes (Vinisol OH e COOH) produziu resultados ligeiramente superiores sob tração e sob flexão e ligeiramente inferior na resistência ao impacto, o que torna a introdução dos compostos Vinisol não apropriado para o uso como compatibilizante, baseado no balanço dessas propriedades, para a formulação utilizada.
- A presença dos compatibilizantes melhorou a adesão fibra-matriz, porém, a grande quantidade de plastificante possivelmente pode ter influenciado na menor sensibilidade das propriedades para com o uso de compatibilizantes, o que novamente mostra a tendência ao desenvolvimento de um composto com menor fração de plastificante para a melhoria das propriedades.

- De um modo geral o trabalho desenvolveu um processo de incorporação inovador para área de vinílicos, utilizando fibras longas como reforços, que permite ao PVC poder ser utilizado em outras aplicações não antes possíveis, como para aplicações em peças técnicas de engenharia, em virtude das boas propriedades alcançadas.



## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas sugestões de trabalhos de complementação à pesquisa realizada nesta dissertação são apresentadas a seguir:

- 1) Estudo para o desenvolvimento de uma formulação com baixa quantidade ou ausência de plastificante para recobrimento da fibra de vidro contínua (*wire coating*), de modo a produzir grânulos de FV (PVC com fibras de vidro já incorporadas) com baixa quantidade de plastificante;
- 2) Estudo para analisar o uso da compostagem antes da moldagem por injeção em fibras de vidro incorporadas por *wire coating*;
- 3) Estudo para desenvolver o reforçamento do PVC rígido com fibras de vidro longas para fabricação de produtos conformados;
- 4) Estudo para análise de outras propriedades como resistência a fluência e a fadiga, temperatura de amolecimento Vicat, coeficiente de expansão térmico, etc. para compósitos de PVC reforçados com fibras de vidro.



## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Rodolfo, A.J.; Nunes, L.R.; Ormanji, W. Tecnologia do PVC. 2. ed. São Paulo: Proeditores/Braskem, 448p, 2006.
- [2] Titow, W.V. PVC Technology. 4 ed. London: Elsevier Applied Science Publishers, 1984.
- [3] Thomason, J.L. The Influence of Fibre Length and Concentration on the Properties of Glass Fibre Reinforced Polypropylene. 6. The Properties of Injection Moulded Long Fibre PP at High Fibre Content. Composites: Part A 36, 995-1003, 2005.
- [4] Feltran, M.B.; Diaz, F.R.V. Compósitos de PVC Reforçados com Fibra de Vidro: Utilização de Técnicas de Processamento Convencionais da Indústria Brasileira. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol 17, nº 4, 2007.
- [5] Deanin, R.D.; Michaels, G.C. Reinforced Poly(vinyl chloride) – The Ultimate Rigid Vinyl\*. Journal of Vinyl Technology, March 1984, Vol 6, nº 1.
- [6] Tieghi, C.; South American PVC Market. II Brazilian PVC Congress, 2007.
- [7] Canevarolo, S.V.Jr. Ciência dos Polímeros, 2ª edição: Artliber, 2002.
- [8] Alves, J.P.D. Análise do Processo de Gelificação de Compostos Rígidos de PVC. Universidade Federal de São Carlos, 2007.
- [9] Sousa, J.A.; Hage Jr, E. Compósitos Termoplásticos. Tecnologia de Termoplásticos. Módulo 4. Núcleo de Excelência em Reologia e Processamento de Polímeros (NRPP). Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa). Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), 2005.

- [10] Pierin, I. Estudo de Estabilidade de Perfis Pultrudados de Materiais PRFV. Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.
- [11] Souza Almeida, S.P. Avaliação das Propriedades Mecânicas de Compósitos Pultrudados de Matriz Polimérica com Reforço de Fibra de Vidro. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.
- [12] Lopes, P.E.; Sousa, J.A. Modificação nas Características da Interface/Interfase em Compósitos de Polipropileno/Fibras de Vidro com Compatibilizante PP-g-MAH e sua Influência nas Propriedades Mecânicas. Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia. Ano IX,4, Out/Nov, p. 98-103,1999.
- [13] Lopes, P.E. Influência das Características do Compatibilizante de Polipropileno Maleificado nas Propriedades Mecânicas de Polipropileno Reforçado com Fibras de Vidro Curtas/ Paulo Edson Lopes. São Carlos: UFSCar, 366p, 2003.
- [14] Sena Neto, A. R. Resistência de Linha de Solda em Moldados por Injeção de Compósitos de Polipropileno com Talcos e Fibra de Vidro/ Alfredo Rodrigues de Sena Neto. – São Carlos: UFSCar, 132p, 2004.
- [15] Thomason, J.L.; Vlugg, M.A. Influence of Fibre Length and Concentration on the Properties of Glass Fibre-reinforced Polypropylene: 1. Tensile and Flexural Modulus. Composites: Parte A 27A, 1996.
- [16] Thomason, J.L.; Vlugg, M.A. Influence of Fibre Length and Concentration on the Properties of Glass Fibre-reinforced Polypropylene: 4. Impact Properties. Composites: Parte A 28A, 1996.
- [17] Kagan, V.A.; McPherson, R.; Chung, J.S. An Advanced High Modulus (HMG) Short Glass-Fiber Reinforced Nylon 6: Part I – Role and Kinetic of Fiber-Glass Reinforcements. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2003.

- [18] Thomason, J.L. Micromechanical Parameters from Macromechanical Measurements on Glass Reinforced Polyamide 6,6. *Composites Science and Technology* 61, 2001.
- [19] Moriwaki, T. Mechanical Property Enhancement of Glass Fibre-reinforced Polyamide Composite Made by Direct Injection Moulding Process. *Composites: Part A* 27A, 1996.
- [20] Silverman, E.D. Short-Glass-Fiber Reinforcement of PVC Molding Compounds. *Plastics Compounding*, January/February 1986.
- [21] Balow, M.J.; Fuccella, D.C. Glass-Fiber-Reinforced Poly(Vinyl Chloride), a Valuable Engineering Thermoplastics. *Journal of Vinyl Technology*, June 1982, Vol 4, n°2.
- [22] Ota, W.N. Análise de Compósitos de Polipropileno e Fibras de Vidro Utilizados pela Indústria Automotiva Nacional. Universidade Federal do Paraná, 2004.
- [23] Ota, W.N.; Satyanarayana, K.G.; Amico, S.C. Influência das Condições de Injeção em Compósitos de Polipropileno/Fibra de vidro. Parte II: Propriedades Mecânicas. II Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada – CBTERMO, 2004.
- [24] Arencón, D.; Velasco, J.I. The Influence of Injection-moulding Variables and Nucleating Additives on Thermal and Mechanical Properties of Short Glass Fiber/PET Composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*; 15;317, 2002.

- [25] Giraldi, A.L.F.M.; Bartoli, J.R.; Velasco, J.I.; Mei, L.H.I. Glass Fibre Recycled Poly(ethylene terephthalate) Composites: Mechanical and Thermal Properties. *Polymer Testing* 24, 507-512, 2005.
- [26] Summers, J.W.; Faber, E.; Kinson, P.L.; Rabinovitch, E.B. Vinyl Composites – Fiberglass Reinforced PVC. *Journal of Vinyl Technology*, June 1990, Vol 12, n° 2.
- [27] Laura, D.M.; Keskkula, H.; Barlow, J.W.; Paul, D.R. Effect of Glass Fiber Surface Chemistry on the Mechanical Properties of Glass Fiber Reinforced, Rubber-toughened Nylon 6. *Polymer* 43, 2002.
- [28] Hattori et al. Glass Fiber Reinforced Thermoplastics Composition and Process for its Preparation. United States Patent. 4.037.011. 19 de Julho de 1977.
- [29] Iyengar. Method of Coating a Glass Fiber Filament. United States Patent. 3.969.530. 1° de Junho de 1976.
- [30] Hall, N.T. Glass Reinforced Injection Molding Pellet. United States Patent Office. 3.709.773. 9 de Janeiro de 1973.
- [31] D. de Souza, C.D. Regeneração Térmica de Argilas Comerciais para Reutilização na Clarificação de Óleo de Soja. Universidade Federal de Santa Catarina. Fevereiro de 2002.
- [32] Garcia, A.; Spim, J.A.; dos Santos, C. A. *Ensaio dos Materiais*. LTC Editora, 2000.
- [33] Chawla, K.K. *Composite Materials: Science and Engineering*. 2<sup>nd</sup>. Ed. New York: Springer-Verlag, 1998.

## **APÊNDICE A - Conformação por Extrusão [1]**

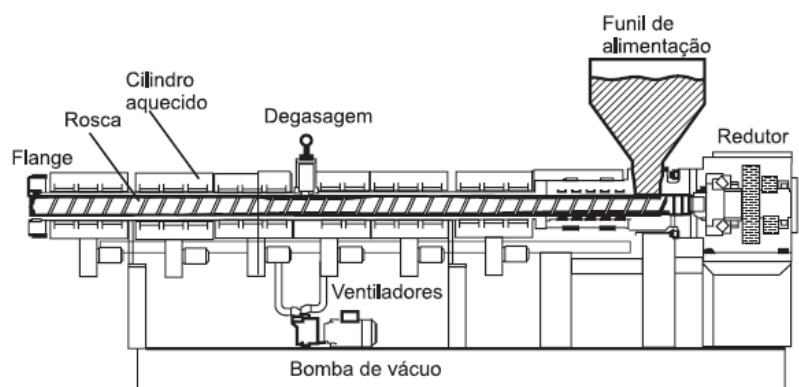
O processo de conformação por extrusão é uma das técnicas mais utilizadas para a conversão do composto de PVC em produtos comerciais, sendo que de 45 a 50% de todos os produtos são produzidos por essa técnica de processamento. A capacidade do PVC em aceitar diversas modificações através da incorporação de aditivos implica uma ampla diversidade de produtos produzidos pela moldagem por extrusão, dentre os quais os principais são: filmes para embalagens, fios e cabos elétricos, perfis diversos, chapas e tubos.

O processo de extrusão consiste na alimentação do material através de um funil no qual o material é alimentado até um cilindro aquecido, sendo o material forçado pela ação bombeadora de uma ou duas roscas sem fim. A rosca promove cisalhamento ao material fundindo-o, homogeneizando-o e plastificando-o, além de bombeá-lo até a saída do cilindro onde é comprimido contra uma matriz de perfil desejado que dará formato ao produto, que pode ser em seguida calibrado, resfriado, cortado ou enrolado.

O PVC rígido possui alta viscosidade do fundido tornando necessário um projeto adequado da extrusora, principalmente cilindro, matrizes e seus componentes, além da rosca. Em virtude dessas condições severas de processamento o composto de PVC rígido necessita de uma correta estabilização e lubrificação, garantindo a integridade do composto durante todo o processo, de modo a não comprometer a vida útil do produto final. A faixa de temperatura típica para composto de PVC rígido está entre 150 e 220°C [1].

Além de projeto adequado da extrusora, as partes metálicas, principalmente cilindro, rosca e matriz devem ser tratadas de modo a garantir sua preservação durante o processamento, visto a elevada emissão de voláteis corrosivos existentes, principalmente HCl.

A figura 50 seguinte mostra uma representação esquemática de uma extrusora.



**Figura 50** – Representação esquemática de uma extrusora [1].



## **APÊNDICE B - Moldagem por Injeção [1]**

O processo de moldagem por injeção se dá de forma intermitente, onde as peças são produzidas através de ciclos pré-estabelecidos, sendo um processo muito versátil (peças com geometrias complexas) e muito competitivo, devido as altas velocidades de produção. O processo consiste basicamente em forçar um material fundido a entrar no interior da cavidade de um molde através da utilização de uma rosca-pistão, sendo que após resfriamento da peça a mesma é extraída, iniciando o novo ciclo de moldagem. Os principais produtos de PVC produzidos por essa técnica são as conexões, solados de calçados, peças técnicas diversas e alguns acabamentos de perfis.

O ciclo de moldagem ou ciclo de injeção pode ser descrito através de algumas etapas:

- a) Fechamento do molde: Início do ciclo onde ocorre o fechamento e travamento do molde, necessário por suportar as altas pressões no interior da cavidade do molde durante o processo de injeção do material fundido.
- b) Dosagem: O material que foi alimentado através do funil de alimentação chega ao interior do cilindro onde é cisalhado, fundido, homogeneizado e plastificado pela rosca, semelhante ao processo de extrusão, sendo acumulado material fundido no final da rosca, pois apresenta um anel de bloqueio (retenção) que permite a passagem do composto fundido durante a dosagem, porém impedindo seu refluxo durante a aplicação da pressão de injeção.
- c) Injeção: Após ser acumulado material suficiente no final da rosca, o material é injetado para dentro da cavidade do molde através do movimento linear de avanço da rosca recíproca (pois funciona como rosca e pistão). Parâmetros importantes dessa etapa são a pressão e a velocidade de injeção.
- d) Recalque: Ao final do preenchimento da cavidade do molde, ocorre a manutenção da pressão nas cavidades até a solidificação completa dos pontos de injeção, sendo essa pressão conhecida como recalque, tendo

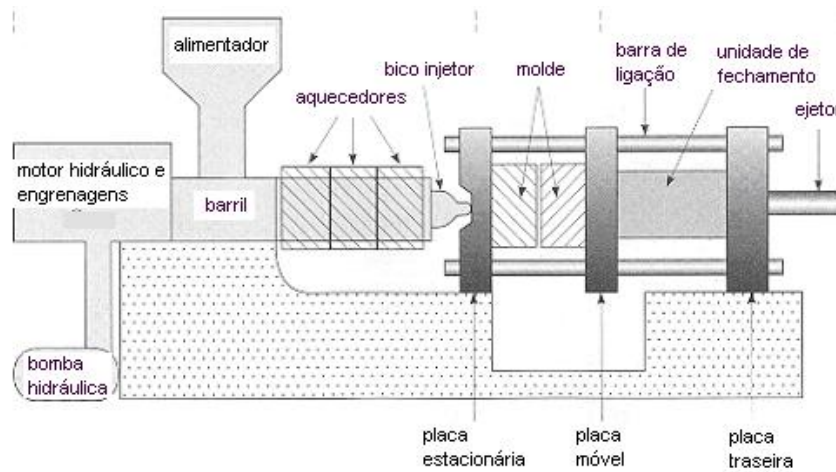
a função de compensar a contração da peça moldada durante seu resfriamento, evitando defeitos como “rechupes” ou a perda de estabilidade dimensional. A dosagem do material deve ser de 5 a 10% maior que o necessário para o preenchimento completo da cavidade para permitir a aplicação da pressão de recalque que é aproximadamente 75% da pressão de injeção.

- e) Resfriamento: O resfriamento propriamente dito ocorre desde que o material fundido entra em contato com as paredes do molde frio, prosseguindo até que a peça moldada tenha resistência mecânica suficiente para ser extraída sem sofrer deformidades ou perda de parâmetros dimensionais. Juntamente com a etapa de resfriamento, após a aplicação da pressão de recalque, é iniciada uma nova etapa de dosagem do material para a próxima injeção.
- f) Extração: Após a etapa de resfriamento o molde é aberto e a peça é extraída. A seguir um novo ciclo de moldagem é iniciado por um novo fechamento do molde e suas futuras etapas.

O composto de PVC possui alta viscosidade quando fundido o que implica aplicações de pressões superiores às exigidas normalmente pelos termoplásticos. Para a redução da viscosidade do fundido se utiliza resinas de PVC com valores K menores, ou seja, com pesos moleculares menores. O aumento da temperatura diminui a viscosidade do fundido, porém esse aumento de temperatura é limitado para o PVC devido a sua tendência a degradar quando exposto as elevadas temperaturas de fusão (baixa estabilidade térmica) por longos períodos (tempo de residência do material fundido dentro da máquina), tornando-se necessário o uso adequado de aditivos como estabilizantes térmicos; lubrificantes internos e plastificantes (reduzem a viscosidade do fundido e diminuem a temperatura de fusão); auxiliares de processamento (aumentam a resistência do fundido); etc. As cargas, como a fibra de vidro, e outros aditivos sólidos (pigmentos, retardantes de chama, supressores de fumaça, etc.) aumentam significativamente a

viscosidade do fundido, principalmente quando utilizados em altas concentrações.

A figura 51 mostra as principais partes de uma máquina injetora que utiliza a moldagem por injeção como técnica de processamento.



**Figura 51** – Representação esquemática de uma injetora convencional [1].



## **APÊNDICE C - Análise de Resistência Mecânica para Materiais Compósitos**

Propriedades mecânicas são parâmetros caracterizados pela resposta dos materiais quando submetidos a esforços de tensões ou deformações, que são correlacionados através de constantes de proporcionalidade que dependem do tempo, da temperatura e do nível de solicitação mecânica, e indiretamente, das alterações físicas e/ou químicas das morfologias resultantes das condições de processamento e principalmente, das interações interfaciais dos componentes do compósito.

Assim, torna-se necessário o conhecimento das propriedades físicas e mecânicas dos componentes do compósito, para um melhor entendimento de como cada componente isoladamente ou em conjunto, possa interferir nas propriedades mecânicas do compósito, de modo a proporcionar o uso racional dos componentes, para a predição das propriedades mecânicas em uma dada formulação e condições de processamento.

As principais propriedades mecânicas analisadas em compósitos são: o módulo de elasticidade (E), a tensão e a deformação no escoamento, a deformação na ruptura, a resistência à tração (RT) e a resistência ao impacto (RI). Os ensaios de tração, flexão e compressão são geralmente executados com cargas estáticas em curta duração, enquanto que os ensaios de impacto são de curtíssima duração. Já ensaios de fluência, fadiga ou relaxação de tensão ocorrem numa escala de tempo muito maior, podendo ser os ensaios interrompidos mesmo sem atingir a falha do material.

### **Predição do Módulo de Elasticidade do Compósito**

O módulo de elasticidade é uma das propriedades mais importantes sobre o comportamento mecânico, sendo caracterizado pela intensidade da resistência mecânica oferecida pelo material quando deformado elasticamente – deformação totalmente recuperável - através da solicitação de tração, compressão ou cisalhamento.

Polímeros possuem normalmente baixos módulos de elasticidade o que os tornam, em diversas situações, inviáveis para aplicações estruturais. Porém, como possuem diversas características desejáveis, como a baixa densidade, o baixo custo, resistência química, processabilidade, é conveniente a incorporação de reforços de modo a aumentar a sua rigidez, mantendo suas principais propriedades no compósito final. O aumento da rigidez através da incorporação de reforços de alto módulo em matrizes poliméricas é devido à restrição da mobilidade das cadeias poliméricas através do ancoramento mecânico das cadeias, diminuindo a deformação sob aplicação de forças, que aumenta o módulo elástico. A restrição é função da fração volumétrica do reforço, e quando aumentada temos uma diminuição da fração de matriz polimérica livre para se deformar, sendo necessário um maior esforço para causar deformação, aumentando o módulo elástico.

Uma variável que influencia o módulo elástico em compósitos é a fração volumétrica máxima de empacotamento do reforço ( $\phi_{f\max}$ ), ou seja, é a disposição espacial que proporciona a maior quantidade de reforço, reduzindo os vazios criados entre eles. Mantendo-se constante a fração em volume de reforço ( $\phi_f$ ) e aumentando-se o valor da fração volumétrica de empacotamento máxima, através da variação das características das partículas, como um aumento na distribuição granulométrica, é produzida uma diminuição no módulo de elasticidade devido à menor restrição elástica ao deslocamento sob carregamento, aumentando a deformação do compósito ( $\varepsilon_c$ ). Assim ao se alterar as características das partículas do reforço, podemos aumentar a fração volumétrica máxima de empacotamento, sendo necessária uma quantidade maior de reforço para atingir um mesmo módulo. Isso é vantajoso na medida em que cargas e reforços geralmente são mais baratos que as matrizes, produzindo compósitos de menores custos.

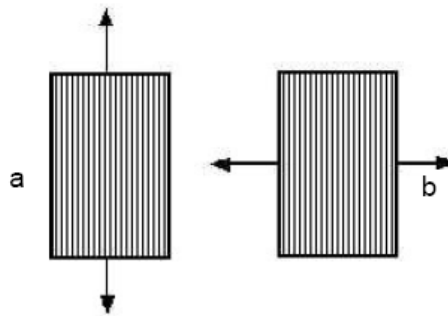
A forma do reforço também influencia no módulo elástico, visto que reforços com razões de aspecto ( $l/d$ ) maiores tendem a se orientarem paralelamente à direção de fluxo, aumentando o módulo nesta direção. A tabela 23 mostra as formas, as razões de aspecto e alguns exemplos de carga e reforços.

**Tabela 23** – Formas e razões de aspectos de cargas e reforços. [12]

Forma	Globular/Granular	Lamelar	Fibrosa/Acicular
Representação			
Razão de aspecto (l/d)	1-5	5-100	>100
Exemplos	Giz, Microesferas, Óxido de Silício, CaCO <sub>3</sub>	Grafite, Caulim, Mica, Talco	Amianto, Fibra de Carbono, Fibra Mineral, FV

A adesão interfacial também influencia no módulo, sendo que uma melhor adesão interfacial proporciona uma maior tensão transferida da matriz ao reforço, aumentando o módulo.

Para a predição do módulo de elasticidade do compósito, consideram-se dois modelos de arranjos geométricos em compósitos com fibras unidirecionais, onde os dois componentes, fibra e matriz, estão completamente aderidos e possuem as mesmas razões de Poisson (razão entre a deformação transversal -  $\varepsilon_{ct}$  e a longitudinal -  $\varepsilon_{cl}$ ) conforme a figura 52.

**Figura 52** – Modelos de arranjos geométricos em compósitos unidirecionais:

- a) Modelo de Voigt: Isodeformação ou “ação em paralelo”;
- b) Modelo de Reuss: Isotensão ou “ação em série” [14].

Através do modelo de Voigt, onde as tensões são aplicadas paralelamente à orientação unidirecional das fibras, assume-se a existência de adesão perfeita entre fibra e matriz, e que as fases estão submetidas à deformação constante (isodeformação), assim pode-se prever o limite superior de rigidez do compósito, que corresponde ao módulo elástico longitudinal máximo ( $E_{11}$ ) para uma determinada concentração de fibras, dado

pela equação 18, onde os subíndices cl, f e m representam o compósito (na direção longitudinal), a fibra e a matriz, respectivamente. A letra grega  $\phi$  representa a fração volumétrica enquanto E representa o módulo elástico.

$$E_{11} = E_{cl} = E_f \cdot \phi_f + E_m \cdot \phi_m \quad (18)$$

Onde:

$$\phi_f + \phi_m = 1 \quad (19)$$

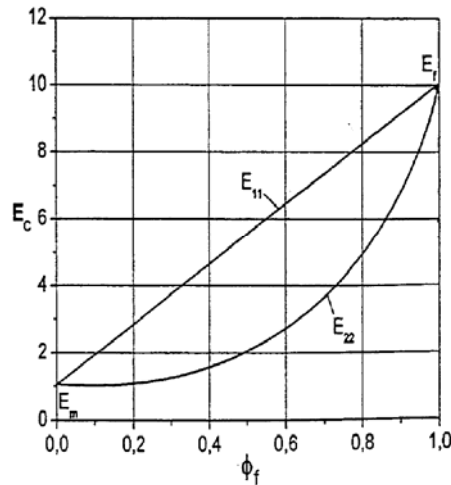
Através do modelo de Reuss, onde as tensões são aplicadas transversalmente à orientação unidirecional das fibras, assumindo-se a existência de adesão perfeita entre fibra e matriz, e que as fases estão submetidas a uma tensão constante (isotensão), se pode prever o limite inferior de rigidez do compósito, que corresponde ao módulo elástico transversal mínimo ( $E_{22}$ ) para uma determinada concentração de fibras. Assim para o modelo de isotensão, as tensões são aplicadas perpendicularmente à orientação das fibras e são iguais em qualquer dos componentes do compósito além das deformações se somarem.

O valor do módulo de elasticidade transversal ( $E_{22}$ ), que corresponde ao limite inferior do módulo de elasticidade, é dado pela equação 20:

$$E_{22} = E_{ct} = \frac{E_m \cdot E_f}{E_m \cdot \phi_f + E_f \cdot \phi_m} \quad (20)$$

Assim, foram estabelecidos os limites superior ( $E_{11}$ ) e inferior ( $E_{22}$ ) para o módulo elástico, que representam os módulos na direção longitudinal e transversal as fibras, respectivamente; conforme apresentado na figura 53. Caso o valor do módulo seja inferior ao valor de  $E_{22}$ , isto significa que o compósito não apresenta uma boa adesão interfacial, não apresentando reforçamento mecânico.





**Figura 53** – Módulos elásticos longitudinal ( $E_{11}$ ) e transversal ( $E_{22}$ ) em função da fração volumétrica de fibras ( $\phi_f$ ) [13,33].

A modelagem teórica para representar o comportamento mecânico de um compósito é complexa devido às muitas variáveis envolvidas. Assim, Halpin e Tsai desenvolveram equações empíricas que fornecem resultados rápidos e satisfatórios para prever as constantes elásticas de um compósito, sendo úteis na determinação das propriedades dos compósitos contendo fibras descontínuas (curtas e não esféricas) que são orientadas na direção do carregamento, com boa precisão para baixas frações volumétricas de fibras no compósito, conforme a equação 21:

$$\frac{G_c}{G_m} = \frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + A \cdot B \phi_f}{1 - B \cdot \phi_f} \quad (21)$$

Onde: E e G representam os módulos de elasticidade em tração e em cisalhamento, respectivamente; os subíndices c e m designam o compósito e a matriz, respectivamente; e  $\phi_f$  é a fração volumétrica das fibras. A e B são constantes.

Os módulos de elasticidade em tração (E) e em cisalhamento (G) podem ser relacionados através da equação 22 seguinte:

$$E = 2G \cdot (1 + \nu) \quad (22)$$

Onde:  $\nu$  representa o coeficiente de Poisson da matriz, que significa a razão entre a deformação transversal -  $\varepsilon_{ct}$  e a longitudinal -  $\varepsilon_{cl}$  da matriz.

A constante A depende do coeficiente de Poisson da matriz ( $\nu$ ), da distribuição das fibras na matriz (K) – fator K é um fator de desalinhamento experimental desenvolvido por Tsai; das tensões aplicadas ( $\sigma$ ) e da razão de aspecto das fibras ( $l_c/d$ ). A constante A influencia o módulo principalmente para altos valores de razão de aspecto. Para o módulo longitudinal ( $E_{11}$ ), A é igual a duas vezes a razão de aspecto do reforço, e para o módulo transversal ( $E_{22}$ ) com arranjo geométrico das fibras hexagonal ou quadrático, A será igual a 2. O parâmetro B está relacionado com o parâmetro A e com a razão entre os módulos elásticos do reforço e da matriz, conforme a equação 23:

$$B = \frac{\frac{M_f}{M_m} - 1}{\frac{M_f}{M_m} + A} \quad (23)$$

Onde: M é referido a qualquer um dos módulos elásticos - em tração (E), em cisalhamento (G), etc.; e os subíndices f e m representam a fibra (reforço) e matriz, respectivamente.

Assim, quanto maior a relação entre os módulos, ou seja, quanto maior o módulo elástico do reforço e menor o módulo da matriz, maior o valor do fator B, que representa um maior módulo ao compósito. O valor de B será menor que 1 se A tender a 0, sendo que quanto maior a relação entre os módulos da fibra em relação a matriz, B tenderá a ser 1.

Para a equação 21 de Halpin-Tsai temos que se:

$$\phi_f = 0 \Rightarrow E_c = E_m$$

$$\phi_f = 1 \Rightarrow E_c = E_f$$

Embora os valores da fração volumétrica das fibras ( $\phi_f$ ) estar entre 0 e 1, na prática dificilmente este valor superará 0,7 devido a limitação em função do máximo empacotamento (arranjo geométrico) do reforço na matriz.

Lewis e Nielsen estudaram a influência da fração volumétrica máxima de empacotamento das fibras ( $\phi_{f \max}$ ), modificando a equação Halpin-Tsai para:

$$\frac{G_c}{G_m} = \frac{E_c}{E_m} = \frac{\nu_c}{\nu_m} = \frac{1 + A \cdot B \cdot \phi_f}{1 - B \cdot \Psi \cdot \phi_f} \quad (24)$$

Onde:  $\Psi$  representa um fator de empacotamento empírico que depende da fração volumétrica máxima de empacotamento da carga ( $\phi_{f \max}$ ).

Duas funções empíricas fornecem as condições de contorno necessárias para a resolução da equação 24:

$$\Psi = 1 + \left( \frac{1 - \phi_{f \max}}{\phi_{f \max}^2} \right) \cdot \phi_f \quad (25)$$

$$\Psi \cdot \phi_f = 1 - \exp \left[ \frac{-\phi_f}{1 - \left( \frac{\phi_f}{\phi_{f \max}} \right)} \right] \cdot \phi_f \quad (26)$$

Para um arranjo cúbico compacto das fibras na seção transversal temos que  $\phi_{f \max} \approx 0,785$ ; para um arranjo hexagonal compacto das fibras temos  $\phi_{f \max} \approx 0,907$ . Para empacotamento aleatório das fibras,  $\phi_{f \max}$  está próximo de 0,820. Na prática estes valores estão na faixa de 0,320 a 0,350.

Money propôs uma equação que considera o efeito de empacotamento do reforço no módulo através das viscosidades antes e depois do reforçamento do polímero. Normalmente esta equação é utilizada em sistemas no estado “borrachoso”, ou seja, acima da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), sendo dada pela equação 27.

$$\ln \frac{G_c}{G_m} \cong \ln \frac{\eta_c}{\eta_m} = \frac{2,5\phi_f}{1 - (S\phi_f)} = \frac{K_E \phi_f}{1 - \left( \frac{\phi_f}{\phi_{f \max}} \right)} \quad (27)$$

Onde:  $\eta$  corresponde a viscosidade; S significa o volume de sedimentação relativo ao reforço, sendo definido como a razão do volume aparente em relação ao volume verdadeiro de reforço, e experimentalmente utiliza-se o valor de 1,4; e  $K_E$  corresponde ao coeficiente de Einstein.

Assim, preliminarmente podemos prever o módulo elástico (ou a rigidez) de um compósito polimérico através das equações anteriores. Porém na moldagem por injeção, o arranjo final das fibras influenciará o valor do

módulo, visto o alto grau de orientação das fibras, as condições de processamento, a viscosidade do fundido, o tipo de entrada e a geometria da cavidade do molde, que proporcionam anisotropia de propriedades no moldado, alterando o valor teórico do módulo de elasticidade.

### **Predição da Resistência à Tração do Compósito**

Os resultados de predição da resistência à tração dos compósitos poliméricos fibrosos não alcançaram os níveis de exatidão do módulo elástico, sendo que a maioria dos modelos físicos apresenta um alto grau de integração entre a observação física com a descrição mecânica do fenômeno.

Considerando um modelo de isodeformação ou de Voigt para um compósito ideal (figura 52-a) contendo as fibras contínuas orientadas unidirecionalmente e com perfeita adesão entre fibra e matriz, quando da solicitação em tração na direção paralela as fibras, podem ocorrer quatro etapas de deformação dependendo da ductilidade relativa dos componentes do compósito:

1. Fibra e matriz se deformam elasticamente.
2. Fibras continuam a se deformar elasticamente e a matriz se deforma plasticamente.
3. Fibra e matriz se deformam plasticamente.
4. Fibras fraturam seguidas pela falha do compósito.

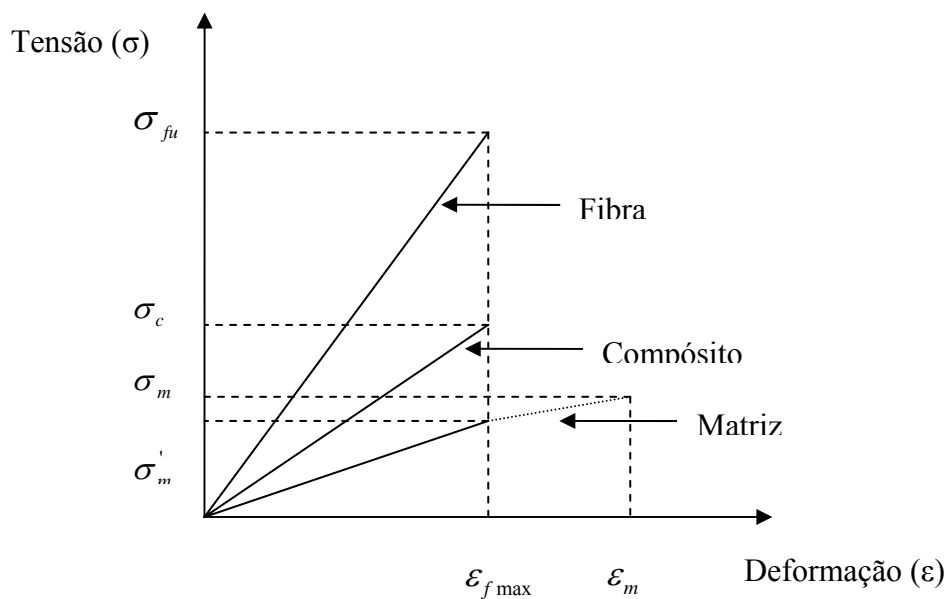
Para fibras frágeis, como as fibras de vidro, em matrizes termoplásticas, o terceiro estágio não será realizado, devido à falha da fibra. Assim a fratura do compósito acontecerá quando a fibra ou a matriz falharem, dependendo da ductilidade/fragilidade relativa da fibra e da matriz.

Considerando que todas as fibras são uniformes e idênticas, possuindo mesma resistência à tração ( $\sigma_f$ ) ao longo de seu comprimento, e que sejam frágeis em relação à matriz, temos que a resistência máxima à tração de um compósito ( $\sigma_{c\max}$ ) ocorrerá quando as fibras forem estiradas até sua tensão máxima de tração no compósito ( $\sigma_{fu}$ ). A deformação do compósito ( $\varepsilon_c$ ) será igual à deformação máxima das fibras ( $\varepsilon_{f\max}$ ), portanto sendo a fibra o ponto

crítico sob o ponto de vista da deformação. Como a deformação da fibra é supostamente igual à deformação da matriz ( $\varepsilon_m$ ) na direção das fibras, então a predição da resistência à tração máxima do compósito ( $\sigma_{c\max}$ ) na direção longitudinal será idealmente o valor quando da deformação máxima das fibras que causam fratura do compósito ( $\varepsilon_{f\max} = \varepsilon_c$ ):

$$\sigma_{c\max} = \sigma_{fu} \cdot \phi_f + \sigma'_m \cdot (1 - \phi_f) \quad \text{se } \phi_f > \phi_{f\min} \quad (28)$$

Onde  $\sigma'_m$  é a tensão na matriz “in situ” quando na deformação de fratura da fibra, que corresponde à deformação na resistência à tração máxima da fibra no compósito, conforme representado na figura 54.



**Figura 54** – Representação das curvas de tensão-deformação para a fibra, a matriz e o compósito [9,33].

O valor mínimo da fração volumétrica da fibra ( $\phi_{f\min}$ ) é a fração na qual o reforço fibroso contribui mais do que a matriz, ou seja, após a fratura das fibras o compósito falhará. Assim, a resistência à tração máxima do compósito ( $\sigma_{c\max}$ ) deve ser maior que a carga suportada pela matriz, isto é, maior que a contribuição da matriz polimérica ( $\sigma_{mu}(1 - \phi_f)$ ), onde ( $\sigma_{mu}$ ) representa a resistência máxima à tração da matriz, conforme a desigualdade 29.

$$\sigma_{c\max} = \sigma_{fu} \cdot \phi_f + \sigma'_m \cdot (1 - \phi_f) \geq \sigma_{mu} (1 - \phi_f) \quad (29)$$

Da igualdade da equação 29 anterior, determina-se a fração volumétrica de fibras mínima, dada pela equação 30:

$$\phi_{f\min} = \frac{\sigma_{mu} - \sigma'_m}{(\sigma_{fu} + \sigma_{mu}) - \sigma'_m} \quad (30)$$

Para valores entre 0 e  $\phi_{f\min}$  a resistência do compósito é controlada pela resistência da matriz, visto que o pequeno número de fibras seria insuficiente para suportar as altas deformações fraturando, ou seja, a resistência do compósito neste caso é proveniente da contribuição da matriz, conforme a equação 31.

$$\sigma_{c\max} = \sigma_{mu} (1 - \phi_f) \text{ se } \phi_f < \phi_{f\min} \quad (31)$$

Na prática se procura obter um valor volumétrico de fibra que proporcione ao compósito uma resistência à tração máxima ( $\sigma_{c\max}$ ) superior a proporcionada pela matriz isolada ( $\sigma_{mu}$ ). Assim:

$$\sigma_{c\max} = \sigma_{fu} \cdot \phi_f + \sigma'_m \cdot (1 - \phi_f) \geq \sigma_{mu} \quad (32)$$

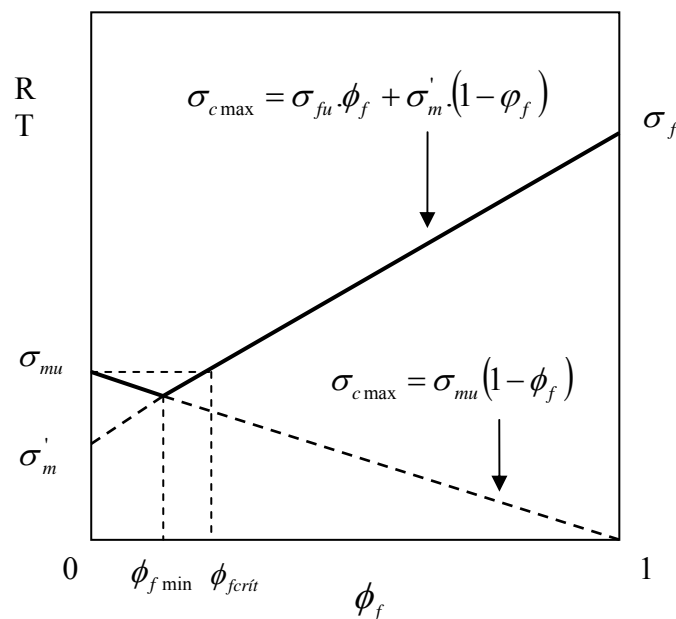
A partir da desigualdade da equação 32 anterior, se pode determinar a fração volumétrica de fibras crítica ( $\phi_{f\text{crít}}$ ) que proporciona ao compósito reforçamento mecânico superior ao da matriz isolada, sendo um parâmetro do sistema fibra/matriz mais importante do que  $\phi_{f\min}$ .

$$\phi_{f\text{crít}} = \frac{\sigma_{mu} - \sigma'_m}{\sigma_{fu} - \sigma'_m} \quad (33)$$

Os valores de  $\phi_{f\text{crít}}$  e  $\phi_{f\min}$  diminuem com o aumento da resistência à tração da fibra e aumentam à medida que a resistência à tração da matriz ( $\sigma_{mu}$ ) se aproxima da resistência da fibra. Assim, quando reforçamos matrizes com fibras um pouco mais resistentes que a matriz isolada, é necessária uma elevada fração volumétrica de fibras para se alcançar um bom reforçamento mecânico do compósito. Geralmente para compósitos poliméricos esses valores estão entre 2 e 4% em volume de fibra.

A partir da figura 55 seguinte, se pode prever a resistência à tração máxima do compósito em função da fração volumétrica de fibra, sendo possíveis três situações:

- i.  $\phi_f < \phi_{f \min}$ : A resistência do compósito é controlada pela deformação da matriz, sendo que sua resistência é menor que a da matriz isolada;
- ii.  $\phi_{f \min} < \phi_f < \phi_{f \text{crit}}$ : A resistência do compósito é controlada pela deformação da fibra, mas ainda sua resistência é menor que a da matriz isolada;
- iii.  $\phi_f > \phi_{f \min}$ : A resistência do compósito é controlada pela deformação da fibra, porém sua resistência é superior a da matriz isolada, promovendo reforçamento mecânico fibroso.



**Figura 55** – Predição da resistência à tração (RT) de um compósito com fibras frágeis em função da fração volumétrica de fibras ( $\phi_f$ ) e determinação de  $\phi_{f \text{crit}}$  e  $\phi_{f \min}$  [9,13,33].

No caso de termoplásticos reforçados com fibras curtas os principais fatores que afetam as propriedades mecânicas são a concentração, a distribuição e os comprimentos finais das fibras curtas associada à adesão interfacial fibra-polímero. Para grandes concentrações de fibras, estas tendem a se aglomerar numa determinada região da matriz, aumentando

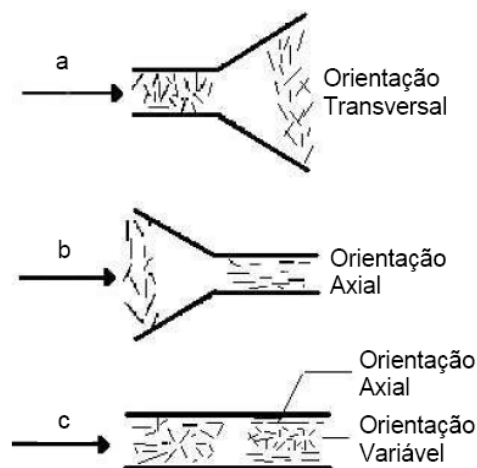
indesejavelmente a viscosidade do fundido, promovendo maiores quebras das fibras pelo aumento na restrição do fluxo do fundido na compostagem e na moldagem por injeção, que pode diminuir o reforçamento mecânico.



## APÊNDICE D - Orientação

Para compósitos com matrizes termoplásticas reforçadas com fibras descontínuas temos um perfil de orientação ao longo da espessura do moldado decorrente de fluxos tanto cisalhantes como elongacionais, proporcionados pela matriz polimérica durante a moldagem por injeção. A distribuição de orientação dependerá da habilidade da fibra se orientar durante o escoamento (razão de aspecto); das condições de injeção – vazão, temperatura do fundido e do molde, tempo de compactação, pressão de injeção, etc.; das condições de resfriamento; da geometria do molde, e da forma de entrada (*gate*) e da espessura da cavidade. [9,14].

Durante o processamento de termoplásticos reforçados com fibras descontínuas, o escoamento da matriz polimérica fundida tem forte influência na orientação das fibras. Quando temos um escoamento divergente às fibras se alinham perpendicularmente à direção de escoamento, enquanto que para fluxos convergentes, as partículas se orientam paralelamente a direção de escoamento. Para escoamento invariável, temos uma variação na orientação das fibras através da espessura. A figura 56 abaixo exemplifica os três possíveis tipos de fluxo e seu efeito na orientação preferencial das fibras.



**Figura 56** – Orientação das fibras em diferentes tipos de escoamento [14].

Tadmor propôs um modelo que explica a orientação das moléculas e das partículas no interior de uma cavidade em forma de placa. Durante o

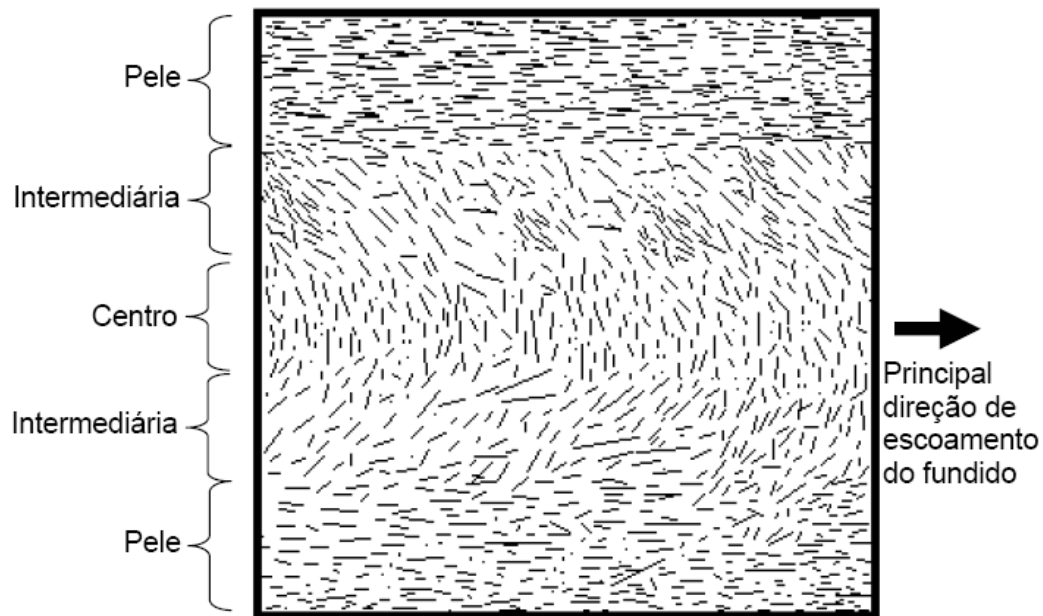
preenchimento da cavidade, temos três regiões de fluxo: a entrada, a região de fluxo cisalhante plenamente desenvolvido e a região de avanço da frente de fluxo.

A frente de fluxo avança com uma velocidade média ao longo do comprimento da cavidade do molde. Na região central as moléculas poliméricas sofrem uma desaceleração axial ao se aproximarem da frente de fluxo sendo projetadas contra as paredes do molde, através de um fluxo elongacional. Próximas a parede do molde as moléculas sofrem estiramento estando orientadas paralelamente à parede do molde. Como o molde encontra-se mais frio que a massa, o material fundido irá congelar-se formando uma camada altamente orientada (pele) na superfície da peça final moldada.

A massa fundida do fluxo cisalhante plenamente desenvolvido, que avança após a passagem da onda frontal, induz uma alta orientação devido o contato com a camada superficial congelada sofrendo altas taxas de cisalhamento, estando orientada após o congelamento. Na região central o material fica por mais tempo fundido, relaxando a orientação sofrida por um período maior, diminuindo a orientação obtida durante a moldagem por injeção do compósito.

Após o resfriamento e congelamento do compósito, se obtém um perfil de orientação ao longo da espessura da peça, formando uma representação que pode ser dividida em cinco camadas e três regiões principais: pele, região intermediária e centro, como representado na figura 57.

Na pele o reforço fica orientado paralelamente à direção de escoamento durante o preenchimento do molde, através de um fluxo extensional explicado pelo modelo de Tadmor que lança os reforços em direção à parede do molde mais fria, ocorrendo formação de uma camada congelada. No centro a orientação dos reforços é na maioria ortogonal ou na direção transversal à direção de escoamento. Na região intermediária os reforços perdem o alinhamento paralelo da pele, para um alinhamento oblíquo e intermediário entre a pele (orientação paralela) e a região central (orientação ortogonal ao escoamento).



**Figura 57** – Representação do perfil de orientação ao longo da espessura de compósitos moldados por injeção sem linha de solda ou em regiões distantes da mesma [14].

O restante do perfil de orientação é decorrente do fluxo cisalhante no restante do preenchimento da cavidade, sendo função da taxa de cisalhamento que varia ao longo da espessura da cavidade, sendo nula imediatamente junto à parede, passando por um máximo logo abaixo da parede congelada e diminuindo até um valor muito baixo na região central da cavidade do molde.

A orientação gera nas peças moldadas uma série de problemas como tensões residuais não simétricas, deformações e empenamento devido ao encolhimento diferencial. Os reforços apresentam menores coeficientes de dilatação térmicos em relação às matrizes poliméricas. Assim, na moldagem por injeção, os reforços promovem uma menor variação de dilatação térmica na direção do fluxo em relação a outras direções, pois ancoram as cadeias poliméricas, atuando como imobilizadores das deformações da matriz, produzindo nas peças moldadas deformações (empenamento), que prejudicam seu design e seu desempenho.



## APÊNDICE E - Anisotropia

O perfil de orientação através da espessura da cavidade proporciona camadas de moldados com várias intensidades de orientação das fibras. Como conseqüência as propriedades do moldado são muito dependentes do estado de orientação, isto é, a orientação produzirá no composto anisotropia de propriedades, desde mecânicas, térmicas até óticas, produzindo diferença nas propriedades nas três direções: na direção de fluxo, na espessura e na profundidade. Assim, anisotropia das propriedades é uma das desvantagens da orientação, principalmente para reforços com altas razões de aspecto como as fibras de vidro, devido o alto reforçamento obtido na direção paralela à orientação das fibras – direção de fluxo – em relação ao baixo reforçamento produzido nas outras direções, o que pode comprometer seu desempenho e, conseqüentemente, sua utilização.

Às vezes é preferível a utilização de reforços com menores razões de aspecto, pois mesmos com diminuição de propriedade, obtém-se uma melhor uniformidade nas propriedades em todas as direções, amenizando a anisotropia.

A anisotropia pode ser analisada através da medida de valores de determinadas propriedades nas varias direções, como ocorre para as propriedades mecânicas nas direções paralelas e transversais ao fluxo de preenchimento do molde. Outra forma bastante utilizada é o método de análise por raios-X [14].



## APÊNDICE F – Principais Dificuldades Encontradas

O reforçamento de PVC com fibras de vidro longas não é usual, o que torna este trabalho inovador. Por essa razão foram surgindo várias dificuldades durante o desenvolvimento do trabalho, sendo que as principais são citadas a seguir:

### i. Procura pelo processo apropriado

Conforme ressaltado por Thomason [3] a incorporação de fibras de vidro em termoplásticos pode ser feita por dois métodos: por recobrimento da fibra de vidro contínua (roving) por uma matriz termoplástica, num processo semelhante ao de revestimento de fios e cabos (*wire coating*), como feito neste trabalho; ou pelo processo de pultrusão de termoplásticos, onde o roving é passado por uma banheira contendo matriz polimérica, monômeros, soluções poliméricas, etc. Assim para o PVC poderíamos ter as duas possibilidades: utilizar o método de *wire coating* com uma formulação contendo resina de PVC produzida por suspensão, que é normalmente utilizada, ou através do método de pultrusão com plastisol, que é um composto produzido pela mistura dos aditivos com uma resina de PVC produzida por emulsão. Utilizar a formulação com a resina produzida via suspensão era o mais indicado visto às melhores propriedades mecânicas finais. Porém para decidir qual processo utilizar, primeiramente era preciso encontrar parceiros que dispusessem equipamentos e máquinas específicas para PVC, visto que o PVC quando processado libera muitos voláteis corrosivos, aliado a sua alta viscosidade quando fundido, sendo necessárias ferramentas apropriadas. A partir da parceria com a empresa Braskem no projeto Neo-pvc (núcleo de estudos orientados para o PVC) foi possível encontrar empresas parceiras que viessem a viabilizar o trabalho: Empresa Lamine Tecnologia em Laminados Ltda. e Karina Indústria e Comércio de Plásticos Ltda. A empresa Lamine detinha os equipamentos necessários para o processo de *wire coating* enquanto que a empresa Karina, especializada em compostos de PVC, iria fornecer o composto que recobriria a fibra de vidro.

## **ii. Desenvolvimento da fibra de vidro**

A partir da expertise do orientador confirmada pela referência [4], não existia uma fibra de vidro apropriada para PVC disponível no mercado brasileiro. Dessa forma, foi necessário encontrar um parceiro que desenvolvesse uma fibra de vidro adaptada. A empresa Owens Corning foi responsável pelo desenvolvimento da fibra de modo a atender as necessidades do processo. Primeiramente as fibras de vidro para termoplásticos são fornecidas picadas, porém para o processo era necessário que as fibras fossem contínuas (roving). Também para se obter as melhores propriedades mecânicas dos compósitos era necessário o menor diâmetro possível, conforme a referência [17]. A não existência de fibras apropriadas para PVC no mercado brasileiro pode ser entendida principalmente, pela ausência de um agente de acoplagem e/ou compatibilizante específico para o PVC. Assim foi utilizada uma base aminosilano padrão.

## **iii. Desenvolvimento dos compostos compatibilizantes**

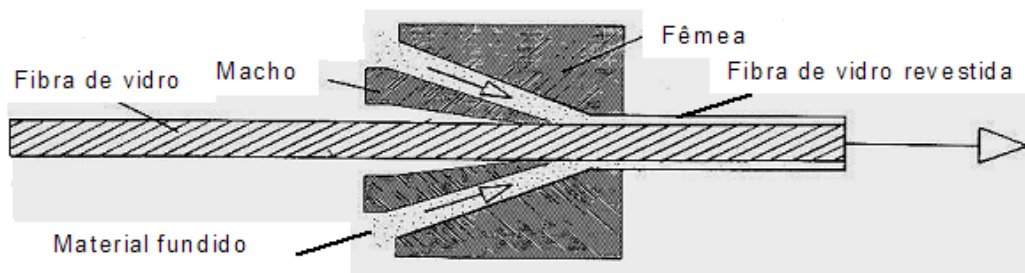
Devido à ausência de fibras apropriadas para o PVC era necessária a busca por algum compatibilizante que pudesse aumentar a adesão entre fibra e matriz, que especificamente não existia indicação no mercado. Uma possibilidade foi à tentativa de se utilizar as resinas da família Vinisol, produzidas pela empresa Braskem, porém são resinas utilizadas para aplicações em solução, como primers (embalagens alimentícias de alumínio e em peças metálicas); em tintas e vernizes (em pintura para calçados, plásticos automotivos, laminados, papel de parede e emborrachados); em adesivos (selagem de “blisters” na indústria de fármacos e agente de adesão para camadas internas de tampas de alumínio); em revestimentos (madeiras, de peças metálicas, de plástico e de alumínio); etc. Assim estas resinas não eram indicadas para aplicações de engenharia, porém por serem resinas terpolímero de cloreto de vinila com acetato de vinila e outros monômeros, existia a possibilidade de que alguns desses meros dos outros monômeros pudessem reagir com a fibra de vidro base aminosilano produzida pela Owens Corning, de



modo a melhorar a adesão. Vale ser ressaltado que as resinas Vinisol utilizadas no trabalho (Vinisol OH e COOH), não são utilizadas comercialmente como compatibilizantes para fibras de vidro, nem em aplicações estruturais de peças técnicas de engenharia.

#### **iv. Adaptação de máquinas e equipamentos especializados**

Os equipamentos disponibilizados pela empresa Lamine, eram utilizados para revestir fibra de poliéster com PVC plastificado pelo processo de wire coating para aplicações médico-hospitalares. Desse modo era necessário fazer algumas alterações nos equipamentos para atender as especificações da fibra de vidro. A fibra de poliéster que atravessava a matriz da extrusora era alimentada na forma de carretel que era acoplado a um equipamento para facilitar o desenrolar do material e ainda manter o fio estável para uniformizar o revestimento do material fundido. Porém o roving da fibra de vidro era fornecido em formato de bobina com um diâmetro diversas vezes superior ao do carretel, aliado a alta densidade da fibra de vidro, que poderia gerar deformação do suporte devido ao elevado peso da bobina, que tornava inviável algum tipo de adaptação para se utilizar este sistema. Assim foi necessária a criação de um equipamento que facilitasse a alimentação da fibra de vidro, semelhantes aos fios guias utilizados nas indústrias têxteis. Também foi necessário alterar o diâmetro do macho da matriz da extrusora conforme visualizado na figura 58 devido às maiores dimensões da fibra de vidro. A rotação da rosca da extrusora, o diâmetro da fêmea da matriz e a velocidade de embobinamento são os parâmetros que controlavam o diâmetro da fibra revestida, ou seja, da quantidade de material que revestia a fibra de vidro. Dessa forma caso fosse necessário aumentar a quantidade de composto de PVC em relação à fibra de vidro (aumentar o diâmetro da fibra revestida) poderíamos aumentar o diâmetro da fêmea da matriz, caso os outros dois parâmetro já estivessem na suas condições mais elevadas, o que neste trabalho não foi necessário. Para o embobinador não foi necessária adaptação, somente pequenos ajustes nas velocidades.



**Figura 58** – Matriz similar a de recobrimento de fios e cabos [9].

**v. Desenvolvimento da formulação do composto de PVC que recobriu a fibra pelo processo de *wire coating***

O composto que recobriu a fibra de vidro pelo processo de wire coating foi desenvolvido pela empresa Karina. Os compostos de PVC plastificados foram produzidos inicialmente com as durezas 95 e 85 Shore A. Primeiramente foi testada a de dureza 85, apresentando elevada dificuldade de processamento, visto a elevada viscosidade do fundido que gerava elevada pressão, causando vazamento do material pela matriz; dificuldades e falhas no recobrimento da fibra, além das freqüentes rupturas do roving. Baseada nas dificuldades de processamento do composto com dureza 85, já era previsto que o composto de dureza 95 seria de dificuldade superior, o que foi comprovado, na medida em que não foi possível gerar fibra revestida, visto a constante ruptura do roving. Também foram testadas diversas rotações da rosca para uma mesma dureza, em busca de se encontrar a melhor rotação. Após análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi concluído que com o aumento da rotação da rosca uma maior quantidade de material penetrava para o interior do roving, melhorando a molhabilidade do composto plastificado sobre as fibras de vidro. A partir das dificuldades encontradas durante o processamento das formulações com dureza 85 e 95 Shore A, foram produzidas e testadas novas amostras, mais moles, de dureza 65 e 75 Shore A. Para as duas amostras foram atingidos resultados mais satisfatórios, baseados na boa processabilidade; na boa qualidade e na uniformidade de diâmetro do fio revestido. Na análise por MEV as duas amostras apresentaram

boa molhabilidade visto que foi visualizada elevada quantidade de material no interior do feixe de fibras. A formulação escolhida foi a de dureza 75 Shore A devido à menor quantidade de plastificante contida, que poderia gerar melhores resultados nas propriedades finais dos compósitos de PVC. A partir da escolha da dureza foram fabricadas e processadas outras duas formulações, sendo apenas adicionados os possíveis compatibilizantes, Vinisol OH e COOH, na formulação padrão de dureza 75 Shore A.

#### **vi. Picotamento para produção dos grânulos de FV**

Após os roving terem sido recobertos pelos compostos de PVC plastificados pelo processo de wire coating, a próxima etapa foi o picotamento do mesmo. Inicialmente foi utilizado um granulador (picotador) convencional, porém devido ao reduzido diâmetro do fio revestido não ocorreu corte, mesmo com excelentes lâminas que foram devidamente amoladas, somente existindo esmagamento e danificação do roving recoberto. Além do amolamento das lâminas, foram elevadas as velocidades de corte, porém sem sucesso. Por fim foram feitas várias mechas dos fios revestidos a fim de ser aumentada a sensibilidade do equipamento de corte com um diâmetro maior, porém novamente não foi obtido sucesso. A solução mais trivial foi o picotamento manual utilizando uma tesoura grande, que apesar de disponibilizar elevado esforço e tempo, pode resolver o problema. O picotamento manual apesar de aparentemente fácil, foi uma etapa primordial do trabalho, na medida em que custou um elevado tempo, comprometendo prazos e principalmente a quantidade de material disponível, aliado à menor homogeneidade dos comprimentos dos grânulos de FV caso fosse utilizado um equipamento automatizado. Futuramente seria interessante a procura ou o desenvolvimento de um equipamento de corte (picotador) especializado de modo a otimizar esta etapa, aumentando a produção dos grânulos de FV num gasto de tempo menor.

**vii. Necessidade da introdução do composto rígido**

Inicialmente os grânulos de FV, fibras já incorporadas ao PVC, deveriam ser compostos apenas por material rígido (ou apenas com uma pequena quantidade de plastificante) de modo que o grânulo de FV pudesse ser alimentado diretamente nas máquinas de processamento. Porém devido às restrições da extrusora e do processo de *wire coating*, os grânulos de FV tiveram que ser formulados com uma elevada quantidade de plastificante, em torno de 35% em peso no grânulo de FV, sendo necessária a introdução de compostos rígidos granulados a fim de reduzir a porcentagem de plastificante nas composições finais e assim possibilitar melhorias nas propriedades finais dos compósitos. A diminuição da quantidade de plastificante na formulação utilizada no processo de *wire coating* é de extrema importância para se melhorar o desempenho dos compósitos de PVC. Para isso é essencial uma melhor adequação da formulação associado ao uso de equipamentos mais eficazes no processo de *wire coating*. Dessa forma os grânulos de FV poderiam ser alimentados diretamente nos equipamentos de transformação, reduzindo os custos de produção com a eliminação de uma etapa do trabalho (produção dos compostos rígidos), o que poderia ser um dos objetivos em trabalhos futuros.

**viii. Conciliar prazos com a disponibilidade das empresas colaboradoras**

O trabalho apresentou quatro empresas colaboradoras:

- Braskem;
- Owens Corning;
- Lamine Tecnologia em Laminados Ltda.;
- Karina Indústria e Comércio de Plásticos Ltda.

Administrar prazos referentes ao mestrado acadêmico juntamente com os prazos e a disponibilidade das quatro empresas colaboradoras foi uma dificuldade a mais, que já era prevista, visto este ser um trabalho inovador em desenvolvimento tecnológico, porém com pequena possibilidade de controle,

na medida em que contávamos com a pré disponibilidade das empresas, o que de certa forma ocorreu dentro do previsto, acarretando somente um pequeno atraso na finalização do trabalho.