

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

INFLUÊNCIA DA COMPATIBILIZAÇÃO INTERFACIAL SELETIVA NAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS HÍBRIDOS TERNÁRIOS
DE PET/FIBRA DE VIDRO/ELASTÔMEROS OLEFÍNICOS REATIVOS

Gustavo Baldi de Carvalho

São Carlos
2009

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

**INFLUÊNCIA DA COMPATIBILIZAÇÃO INTERFACIAL SELETIVA NAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS HÍBRIDOS TERNÁRIOS
DE PET/FIBRA DE VIDRO/ELASTÔMEROS OLEFÍNICOS REATIVOS**

Gustavo Baldi de Carvalho

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

Orientador: Prof. Dr. José Alexandrino de Sousa

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos
2009

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

C331ic

Carvalho, Gustavo Baldi de.

Influência da compatibilização interfacial seletiva nas propriedades mecânicas de compósitos híbridos ternários de PET/fibra de vidro/elastômeros olefínicos reativos / Gustavo Baldi de Carvalho. -- São Carlos : UFSCar, 2010. 165 p.

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

1. Polímeros. 2. PET - reciclado. 3. Elastômeros olefínicos. 4. Compósitos poliméricos. 5. Compatibilização interfacial. 6. Propriedades mecânicas. I. Título.

CDD: 620.192 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

GUSTAVO BALDI DE CARVALHO

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 25 DE SETEMBRO DE 2009.

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. José Alexandrino de Sousa

Orientador
DEMa/UFSCar



Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan

DEMa/UFSCar



Prof. Dr. Marcos Akira d'Ávila

DEMa-FEM/UNICAMP

APROVADO / HOMOLOGADO / REFERENDADO
PELA CPG-CEM EM SUA REUNIÃO
Nº 519 / 10 DE 30 / 11 / 2010
SECRETARIA DO PPG-CEM

DEDICATÓRIA

A meus pais Gabriel e Madalena, aos irmãos Gabriel e André e a Daniela. Pelo amor, incentivo, companheirismo e pelo apoio incondicional.

VITAE DO CANDIDATO

Graduado em Engenharia de Materiais com ênfase em Materiais Poliméricos pela UFSCar (2005).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

GUSTAVO BALDI DE CARVALHO

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 25 DE SETEMBRO DE 2009.

BANCA EXAMINADORA:

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

Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan
DEMa/UFSCar

Prof. Dr. Marcos Akira d'Ávila
DEMa-FEM/UNICAMP

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. José Alexandrino de Sousa, pela orientação, paciência e dedicação ao desenvolvimento desta dissertação;

Aos colegas do setor de polímeros do DEMa, em especial ao Marcelo Henrique Motta Dias, Rafaela Imamura, Joice Érica Motezuki e Felipe Nogueira Mattos Costa, que me ajudaram durante os ensaios e práticas experimentais deste trabalho e a Márcia C. Branciforti, pela dedicação e ajuda com a microscopia eletrônica;

Aos técnicos dos laboratórios de polímeros do DEMa, Mário e Sebastião pela atenção e orientações quanto à operação dos equipamentos;

Aos amigos, professores e funcionários da UFSCar, pela grande parcela de contribuição em minha formação de pós-graduação;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro;

Às empresas Recipet do Gruppo Mossi e Ghisolfi, Arkema através de sua distribuidora Midland Química, Owens Corning/Vetrotex e Ciba Specialty Chemicals pelo fornecimento das matérias-primas utilizadas.

RESUMO

O poli(tereftalato de etileno) (PET) é um termoplástico semi-cristalino largamente utilizado na fabricação de embalagens de refrigerantes, a ponto de necessitar a sua reciclagem pós-consumo para evitar impacto ambiental negativo do seu descarte. A reciclagem do PET como um termoplástico de engenharia pode ser realizada mediante a incorporação de reforço de fibra de vidro (FV) e modificador de impacto elastomérico à matriz de PET, formando um compósito híbrido ternário. Para assegurar um adequado balanço de propriedades mecânicas de rigidez, resistência e tenacidade neste compósito é importante que as fibras de vidro e as partículas de borracha estejam dispersas separadamente na matriz, evitando o encapsulamento da FV pela borracha e promovendo, simultaneamente, mecanismos de reforço mecânico com FV e tenacificação com partículas de borracha. Neste trabalho é analisada a influência da compatibilização interfacial seletiva nas propriedades mecânicas de compósitos híbridos de PET reciclado modificados com elastômeros olefínicos reativos E-MA-GMA (polietileno-co-acrilato de metila-co-metacrilato de glicidila) e E-EA-MAH (polietileno-co-acrilato de etila-co-anidrido maléico), assim como com FV's curtas contendo tratamentos superficiais de silanos epóxi (FV952) ou amino-funcionais (FV983). Sistemas ternários de PET/E-MA-GMA/FV952, PET/E-MA-GMA/FV983 e PET/E-EA-MAH/FV983 foram preparados numa extrusora dupla rosca corrotacional ZSK-30 e, dependendo da reatividade relativa entre as funcionalidades presentes na superfície das FV's, nos terpolímeros E-MA-GMA e E-EA-MAH, e dos grupos co-reativos finais de cadeia do PET, a FV é encapsulada ou não pelo elastômero e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas dos compósitos híbridos são afetadas de maneira distinta. Ensaio mecânicos e de reometria de torque indicaram alta reatividade entre o PET e o terpolímero E-MA-GMA, e baixa reatividade com o E-EA-MAH. A análise de resultados dos ensaios mecânicos de tração e impacto Izod, assim como das interfaces fibra-polímero observadas em MEV, indicou a ocorrência de boa adesão das fibras nos sistemas de PET/E-MA-GMA/FV952 e PET/E-MA-GMA/FV983, e encapsulamento da FV pela fase elastomérica no sistema de PET/E-EA-MAH/FV983.

INFLUENCE OF SELECTIVE INTERFACIAL COMPATIBILIZATION ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF TERNARY HYBRID COMPOSITES OF PET/GLASS FIBER/REACTIVE OLEFIN ELASTOMERS

Poly(ethylene terephthalate) (PET) is a semi-crystalline thermoplastic widely used for packaging of aerated soft drinks, which makes the recycling of post-consumer PET material necessary to prevent the negative environmental impact of its disposal. The recycling of PET as an engineering thermoplastic can be accomplished by the incorporation of glass fiber (GF) and elastomeric impact modifier to the PET matrix, forming a ternary hybrid composite. To assure an appropriate balance of mechanical properties of stiffness, strength and toughness in this composite, it is important that the GF and rubber particles are dispersed separately in the matrix, avoiding the encapsulation of the fibers by the rubber phase and promoting, simultaneously GF reinforcement and rubber toughening mechanisms. In this work, the influence of selective interfacial compatibilization on the mechanical properties of hybrid composites of recycled PET was studied, as the matrix polymer was modified with reactive olefin elastomers of E-MA-GMA and E-EA-MAH, as well as with short GF treated with either epoxy (FV952) or aminesilanes (FV983). Ternary systems of PET/E-MA-GMA/FV952, PET/E-MA-GMA/FV983 and PET/E-EA-MAH/FV983 were compounded in a twin-screw corotating ZSK-30 extruder and, depending on the relative reactivities of PET's chain-end groups with the functionalities present on the GF surfaces and in the E-MA-GMA and E-EA-MAH terpolymers, the GF is encapsulated or not by the elastomer phase and, consequently, the mechanical properties of the hybrid composites are affected differently. Mechanical tests and torque rheometry data indicated high reactivity between PET and E-MA-GMA terpolymer, and low reactivity with the E-EA-MAH. Analysis of tensile and Izod impact tests results, as well as from fiber-polymer interfaces observations by SEM, indicated good fiber-polymer adhesion in PET/E-MA-GMA/FV952 and PET/E-MA-GMA/FV983 systems, and fiber encapsulation by rubber particles in the case of the PET/E-EA-MAH/FV983 system.

PUBLICAÇÕES

- Giraldi, A.L.F.M., Carvalho, G.B., Mei, L.H.I., Sousa, J.A. - Influence of Selective Interfacial Compatibilization on Mechanical Properties of Ternary Hybrid Composites of PET/Glass Fiber/Reactive E-MA-GMA Elastomer. In: Proceedings 25th. Annual Meeting of Polymer Processing Society (PPS-25), Goa, India, March 15, 2009.
- Carvalho, G.B., Sousa, J.A. - Comportamento Mecânico de Compósitos de PET Reciclado/Fibra de Vidro/Elastômeros Olefínicos Reativos. In: Anais 10º Congresso Brasileiro de Polímeros (10º CBPol), 10 p., Foz do Iguaçu, Brasil, 13 de Outubro de 2009.
- Carvalho, G.B., Sousa, J.A. - Compatibilização Reativa e Tenacificação em Blendas Poliméricas de PET Reciclado com Elastômeros Olefínicos. In: Anais 10º Congresso Brasileiro de Polímeros (10º CBPol), 10 p., Foz do Iguaçu, Brasil, 13 de Outubro de 2009.

SUMÁRIO

	Pag.
BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
ÍNDICE DE ABREVIACÕES E NOMENCLATURA.....	xxv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 O Poli(tereftalato de etileno) – PET.....	5
2.1.1 Estrutura Química do PET.....	5
2.1.2 Cristalinidade no PET.....	6
2.1.2.1 Cristalinidade em Compósitos PET/Fibra de Vidro.....	9
2.1.2.2 Cristalinidade em Blendas de PET.....	9
2.1.3 Degradação do PET.....	10
2.1.3.1 Degradação do PET pela presença do PVC.....	10
2.2 Compósitos Poliméricos.....	11
2.2.1 Definição e Características.....	11
2.2.2 Teoria de Reforçamento Mecânico de Compósitos Poliméricos..	12
2.2.2.1 Micromecânica de Reforçamento de Polímeros com Fibras de Alto Módulo.....	13
2.2.2.1.1 Cálculo teórico do módulo elástico de compósitos unidirecionais.....	13
2.2.2.1.2 Resistência à tração de compósitos unidirecionais (direção longitudinal).....	18
2.2.2.1.3 Transferência de tensão em compósitos reforçados com	

fibras curtas.....	20
2.2.2.1.4 Resistência de compósitos reforçados com fibras curtas.....	21
2.2.2.1.5 Módulo de compósitos reforçados com fibras curtas.....	30
2.2.2.2 Tenacificação em Compósitos Poliméricos.....	32
2.2.3 Aspectos Gerais sobre o Reforço e a Interface Fibra/Matriz.....	35
2.2.3.1 Fibra de Vidro.....	35
2.2.3.2 Agentes de Acoplagem.....	36
2.2.3.2.1 Silanos.....	36
2.2.3.3 Interface / Interfase.....	37
2.3 Blendas Poliméricas.....	38
2.3.1 Definição e Características.....	38
2.3.2 Desenvolvimento da Morfologia de Fases em Blendas Poliméricas Imiscíveis (Microrreologia de Blendas Poliméricas).	39
2.3.2.1 Deformação e quebra de partículas em sistemas Newtonianos.	40
2.3.2.2 Deformação e quebra de partículas em sistemas poliméricos...	44
2.3.2.3 Coalescência de partículas em blendas poliméricas.....	45
2.3.2.4 Influência de parâmetros dos polímeros sobre o desenvolvimento da morfologia de fases em blendas imiscíveis.	46
2.3.2.4.1 Razão de viscosidades.....	46
2.3.2.4.2 Efeito da elasticidade.....	47
2.3.2.4.3 Efeito da taxa de cisalhamento.....	47
2.3.2.4.4 Efeito da composição.....	48
2.3.2.4.5 Efeito da modificação interfacial.....	48
2.3.3 Mecanismos de Deformação em Blendas de Polímeros Modificados com Elastômeros.....	51
2.3.3.1 Considerações gerais.....	51
2.3.3.2 Microfibrilamento sob tensão (“crazing”).....	52
2.3.3.3 Escoamento por cisalhamento (“shear yielding”).....	54
2.3.3.4 Cavitação de partículas.....	55
2.3.3.5 Ação conjunta de microfibrilamento múltiplo e microescoamento por cisalhamento.....	55
2.3.3.6 Efeito de parâmetros morfológicos sobre a tenacificação.....	57

2.3.3.6.1 Tamanho de partículas.....	57
2.3.3.6.2 Adesão entre as fases.....	58
2.3.3.6.3 Grau de ligações cruzadas.....	59
2.3.3.6.4 Fração volumétrica da fase dispersa.....	59
2.3.3.6.5 Condições de ensaio.....	59
2.4 Extrusão Reativa.....	60
3 ESTADO DA ARTE.....	61
4 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	71
4.1 Materiais.....	71
4.1.1 Matriz (PET reciclado).....	71
4.1.2 Fibras de Vidro.....	71
4.1.3 Elastômeros Olefínicos Reativos / Não-Reativos.....	72
4.1.4 Estabilizante.....	75
4.1.5 Sistemas de Compatibilização Propostos.....	75
4.2 Preparação dos Compósitos (Extrusão).....	77
4.3 Preparação dos Corpos de Prova (Moldagem por Injeção).....	79
4.4 Reometria de Torque.....	80
4.5 Determinação do Teor de Grupos Finais de Cadeia Carboxílicos do PET (Titulometria Ácido-Base).....	81
4.6 Caracterização do Comportamento Mecânico das Blendas e Compósitos.....	83
4.7 Determinação da Concentração Real de Fibra de Vidro nos Compósitos (Teor de Cinzas).....	84
4.8 Determinação das Curvas de Distribuição de Comprimento das Fibras de Vidro.....	85
4.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	86
4.10 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	89
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	91
5.1 Teor de Grupos Finais de Cadeia Carboxílicos do PET (Titulometria Ácido-Base).....	91
5.2 Concentração Real de Fibra de Vidro nos Compósitos (Teor de Cinzas).....	91

5.3 Curvas de Distribuição de Comprimento das Fibras de Vidro.....	94
5.4 Reometria de Torque Haake.....	95
5.5 Comportamento Mecânico das Blendas e Compósitos de PET.....	101
5.5.1 Módulo Elástico sob Tração.....	101
5.5.2 Resistência à Tração.....	108
5.5.3 Deformação sob Tração.....	112
5.5.4 Resistência ao Impacto Izod com entalhe.....	116
5.6 Elucidação da Morfologia dos Sistemas Conjugados de PET por MEV e MET.....	122
6 CONCLUSÕES.....	144
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	147
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	149
9 APÊNDICES.....	157

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela 4.1 – Propriedades da resina A80W [58].....	71
Tabela 4.2 – Propriedades do terpolímero de E-MA-GMA [60].....	73
Tabela 4.3 – Propriedades do terpolímero de E-EA-MAH [60].....	74
Tabela 4.4 – Propriedades do copolímero de E-MA [60].....	75
Tabela 4.5 – Propriedades do estabilizante termo-oxidativo IRGAMOD 195 [62].....	75
Tabela 4.6 – Formulações dos diversos sistemas conjugados de PET.....	77
Tabela 4.7 – Concentrações dos componentes nas misturas realizadas no reômetro de torque Haake.....	81
Tabela 5.1 – Concentração de grupos finais carboxílicos do PET.....	91
Tabela 5.2 – Concentração real de fibras de vidro nos compósitos.....	92
Tabela 5.3 – Concentrações em peso e em volume dos componentes nos sistemas conjugados de PET.....	93
Tabela 5.4 – Comprimento médio numérico (\bar{ln}), ponderal (\bar{lw}) e dispersão das fibras de vidro nos compósitos.....	94
Tabela 5.5 – Valores de torque em equilíbrio após 8 minutos de mistura no reômetro de torque Haake (condições de mistura: 250°C e 50 rpm).....	96
Tabela 5.6 – Sistemas de compatibilização interfacial seletiva.....	107
Tabela 5.7 – Deformação na ruptura das blendas binárias de PET/E- MA-GMA, PET/E-MA e PET/E-EA-MAH e ternária de PET/(E- MA-GMA/E-MA) (teor total de borracha constante em 20% em peso).....	112
Tabela 9.1 – Medidas realizadas para os cálculos das concentrações reais de fibra de vidro nos compósitos.....	159
Tabela 9.2 – Módulo elástico (GPa).....	162
Tabela 9.3 – Resistência à tração na ruptura (MPa).....	163

Tabela 9.4 – Deformação na ruptura (%).....	164
Tabela 9.5 – Resistência ao impacto Izod com entalhe (J/m).....	165

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 2.1 – Esterificação direta do ácido tereftálico com etileno glicol.....	5
Figura 2.2 - Transesterificação do dimetil tereftalato com etileno glicol.....	5
Figura 2.3 - Estrutura química geral do PET.....	6
Figura 2.4 - Estruturas dos ácidos isoftálico e tereftálico e respectivas posições da cadeia no anel aromático.....	8
Figura 2.5 – Representação esquemática das reações de degradação (a) térmica e (b) hidrolítica.....	10
Figura 2.6 - Modelos: a) isodeformação (Modelo de Voigt) e b) isotensão (Modelo de Reuss).....	14
Figura 2.7 - Dependência do módulo elástico longitudinal (E_{cl}) e transversal (E_{ct}) do compósito em relação à fração volumétrica de fibras (Φ_f).....	18
Figura 2.8 - Frações volumétricas mínima ($\Phi_f \text{ min}$) e crítica ($\Phi_f \text{ crit}$) para reforçamento.....	20
Figura 2.9 - Esquema de uma fibra de alto módulo embebida numa matriz de baixo módulo.....	20
Figura 2.10 - Equilíbrio de forças de um comprimento infinitesimal de uma fibra descontínua alinhada paralelamente à carga aplicada.....	22
Figura 2.11 - (a) e (b) Variação de tensão e tensão de cisalhamento interfacial em fibras com diferentes comprimentos (compósito submetido à mesma tensão) e (c) Influência da mudança na tensão no compósito em uma fibra mais longa que o comprimento crítico.....	26
Figura 2.12 - Principais fatores que afetam a resistência de termoplásticos reforçados com fibras de vidro curtas.....	29

Figura 2.13 - Efeito da interface fibra-polímero no avanço da trinca: (a) resistência adesiva da ligação igual à resistência coesiva da matriz; (b) resistência adesiva da ligação muito menor que a resistência coesiva da matriz.....	34
Figura 2.14 - Reação esquemática de funcionalização de uma fibra de vidro com agente de acoplamento alcooxissilano.....	37
Figura 2.15 - Tipos de regiões interfaciais.....	38
Figura 2.16 - Representação esquemática da deformação e orientação de uma partícula segundo a teoria de Taylor: (a) fluxo cisalhante; (b) fluxo elongacional (hiperbólico) com definição de L, B, α	41
Figura 2.17 - Representação esquemática do distúrbio senoidal da fibrila com definição de R_0 , R_m , λ e α	43
Figura 2.18 - Esquema ilustrativo do mecanismo pelo qual compatibilizantes interfaciais evitam o processo de coalescência.....	49
Figura 2.19 - Representação esquemática de uma microfibrilação (craze).....	52
Figura 2.20 - Representação esquemática do mecanismo de microdeformação por bandas de cisalhamento.....	54
Figura 2.21 - Representação esquemática do processo de cavitação de partículas de borracha.....	55
Figura 2.22 - Medidas de deformação volumétrica.....	56
Figura 3.1 - Representação esquemática das possíveis reações entre o PBT e polímeros contendo grupos epoxídicos.....	63
Figura 4.1 – Estrutura química do Lotader E-MA-GMA.....	73
Figura 4.2 – Estrutura química do Lotader E-EA-MAH.....	74
Figura 4.3 – Estrutura química do Lotryl E-MA.....	74
Figura 5.1 – Curvas de torque dos componentes puros.....	96
Figura 5.2 – Curvas de torque da mistura PET/E-MA para diferentes teores de borracha.....	97
Figura 5.3 – Curvas de torque da mistura PET/E-MA-GMA para	

diferentes teores de borracha.....	98
Figura 5.4 – Curvas de torque da mistura PET/E-EA-MAH para diferentes teores de borracha.....	99
Figura 5.5 – Curvas de torque da mistura PET(E-MA-GMA/E-MA) para um teor total de borracha constante (20% em peso) e diferentes teores relativos das borrachas reativa/não-reativa.....	101
Figura 5.6 – Módulo elástico das blendas binárias de PET/E-MA-GMA, PET/E-MA e PET/E-EA-MAH contendo 20% em peso de borracha, e ternária de PET/(E-MA-GMA/E-MA) variando o teor relativo de borracha na blenda e mantendo o teor total constante em 20% em peso.....	102
Figura 5.7 – Módulo elástico e resistência à tração no escoamento das blendas de PET em função do teor do grupo funcional epóxi (GMA) presente na fase elastomérica.....	103
Figura 5.8 – Módulo elástico dos compósitos binários de PET/FV952 e PET/FV983 em função da concentração em peso das fibras de vidro no compósito.....	104
Figura 5.9 – Módulo elástico sob tração dos compósitos híbridos ternários de PET/E-MA-GMA/FV952, PET/E-MA-GMA/FV983 e PET/E-EA-MAH/FV983 contendo 35% em peso de FV em função da concentração de borracha na matriz do compósito (% em peso da matriz).....	105
Figura 5.10 – Concentrações reais em peso e volume das fibras de vidro no compósito de PET/E-EA-MAH/FV983 em função da variação no teor em peso (%) de borracha no compósito.....	106
Figura 5.11 – Resistência à tração das blendas binárias de PET/E-MA-GMA, PET/E-MA e PET/E-EA-MAH contendo 20% em peso de borracha e ternária de PET/(E-MA-GMA/E-MA) variando o teor relativo de borracha na blenda e mantendo o teor total constante em 20% em peso.....	108
Figura 5.12 – Resistência à tração dos compósitos binários de PET/FV952 e PET/FV983 em função da concentração em peso	

das fibras de vidro no compósito.....	109
Figura 5.13 – Resistência à tração dos compósitos híbridos ternários de PET/E-MA-GMA/FV952, PET/E-MA-GMA/FV983 e PET/E-EA-MAH/FV983 contendo 35% em peso de FV em função da concentração de borracha na matriz do compósito (% em peso da matriz).....	111
Figura 5.14 – Deformação no escoamento das blendas binárias de PET/E-MA-GMA, PET/E-MA e PET/E-EA-MAH contendo 20% em peso de borracha e ternária de PET/(E-MA-GMA/E-MA) variando o teor relativo de borracha na blenda e mantendo o teor total constante em 20% em peso.....	113
Figura 5.15 – Deformação na ruptura dos compósitos binários de PET/FV952 e PET/FV983 em função da concentração em peso das fibras de vidro no compósito.....	114
Figura 5.16 – Deformação na ruptura dos compósitos híbridos ternários de PET/E-MA-GMA/FV952, PET/E-MA-GMA/FV983 e PET/E-EA-MAH/FV983 contendo 35% em peso de FV em função da concentração de borracha na matriz do compósito (% em peso da matriz).....	115
Figura 5.17 – Resistência ao Impacto Izod com entalhe das blendas binárias de PET/E-MA-GMA, PET/E-MA e PET/E-EA-MAH contendo 20% em peso de borracha e ternária de PET/(E-MA-GMA/E-MA) variando o teor relativo de borracha na blenda e mantendo o teor total constante em 20% em peso.....	116
Figura 5.18 – Resistência ao impacto Izod com entalhe dos compósitos binários de PET/FV952 e PET/FV983 em função da concentração em peso das fibras de vidro no compósito.....	118
Figura 5.19 – Resistência ao Impacto Izod com entalhe dos compósitos híbridos ternários de PET/E-MA-GMA/FV952, PET/E-MA-GMA/FV983 e PET/E-EA-MAH/FV983 contendo 35% em peso de FV em função da concentração de borracha na matriz do compósito (% em peso da matriz).....	120

Figura 5.20 – Relação entre a Resistência ao Impacto Izod com Entalhe e o Módulo Elástico sob Tração dos compósitos híbridos ternários de PET/E-MA-GMA/FV952, PET/E-MA-GMA/FV983 e PET/E-EA-MAH/FV983 conforme variado o teor em peso de borracha na matriz e mantendo constante o teor em peso de FV em 35%.....	122
Figura 5.21 – Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de uma amostra pré-tensionada sob tração da blenda de PET/E-MA-GMA (80/20).....	124
Figura 5.22 – Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de uma amostra pré-tensionada sob tração da blenda de PET/(E-MA-GMA/E-MA) 80/(6/14).....	124
Figura 5.23 – Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de uma amostra pré-tensionada sob tração da blenda de PET/E-MA (80/20).....	125
Figura 5.24 – Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de uma amostra pré-tensionada sob tração da blenda de PET/E-EA-MAH (80/20).....	125
Figura 5.25 – Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de uma amostra pré-tensionada sob tração da blenda de PET/E-MA-GMA (80/20).....	127
Figura 5.26 – Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de uma amostra pré-tensionada sob tração da blenda de PET/(E-MA-GMA/E-MA) 80/(6/14).....	127
Figura 5.27 – Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de uma amostra pré-tensionada da blenda de PET/E-MA (80/20).....	128
Figura 5.28 – Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de uma amostra pré-tensionada da blenda de PET/E-EA-MAH (80/20)...	128
Figura 5.29 – Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de uma amostra da blenda de PET/E-MA-GMA (80/20), pré-deformada acima do limite de escoamento e submetida ao ataque com xileno para remoção da fase elastomérica.....	130

Figura 5.30 – Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de uma amostra da blenda de PET/(E-MA-GMA/E-MA) 80/(6/14), pré-deformada acima do limite de escoamento e submetida ao ataque com xileno para remoção da fase elastomérica.....	130
Figura 5.31 – Micrografia de MET de uma amostra ultra-microtomada da blenda de PET/E-MA-GMA (80/20) – aumento de 25000x e contraste feito com RuO ₄	132
Figura 5.32 – Micrografia de MET de uma amostra ultra-microtomada da blenda de PET/(E-MA-GMA/E-MA) 80/(6/14) – aumento de 25000x e contraste feito com RuO ₄	132
Figura 5.33 – Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de uma amostra pré-tensionada sob tração do compósito binário de PET/FV952 (65/35).....	136
Figura 5.34 – Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de uma amostra pré-tensionada sob tração do compósito binário de PET/FV983 (65/35).....	136
Figura 5.35 – Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de uma amostra pré-tensionada sob tração do compósito binário de PET/FV952 (65/35).....	137
Figura 5.36 – Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de uma amostra pré-tensionada sob tração do compósito binário de PET/FV983 (65/35).....	137
Figura 5.37 – Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de uma amostra pré-tensionada sob tração do compósito híbrido ternário de PET/E-MA-GMA/FV952 (46,5/18,5/35).....	138
Figura 5.38 – Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de uma amostra pré-tensionada sob tração do compósito híbrido ternário de PET/E-MA-GMA/FV983 (46,5/18,5/35).....	138
Figura 5.39 – Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de uma amostra pré-tensionada sob tração do compósito híbrido ternário de PET/E-EA-MAH/FV983 (46,5/18,5/35).....	139
Figura 5.40 – Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de uma	

amostra pré-tensionada sob tração do compósito híbrido ternário de PET/E-MA-GMA/FV952 (46,5/18,5/35).....	140
Figura 5.41 – Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de uma amostra pré-tensionada sob tração do compósito híbrido ternário de PET/E-MA-GMA/FV983 (46,5/18,5/35).....	140
Figura 5.42 – Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de uma amostra pré-tensionada sob tração do compósito híbrido ternário de PET/E-EA-MAH/FV983 (46,5/18,5/35).....	141
Figura 5.43 – Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de uma amostra pré-tensionada sob tração do compósito híbrido ternário de PET/E-MA-GMA/FV952 (46,5/18,5/35).....	142
Figura 5.44 – Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de uma amostra pré-tensionada sob tração do compósito híbrido ternário de PET/E-MA-GMA/FV983 (46,5/18,5/35).....	142
Figura 5.45 – Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de uma amostra pré-tensionada sob tração do compósito híbrido ternário de PET/E-EA-MAH/FV983 (46,5/18,5/35).....	143
Figura 9.1 – Curvas de Torque-Temperatura vs Tempo das misturas binárias de PET/E-MA-GMA.....	161
Figura 9.2 – Curvas de Torque-Temperatura vs Tempo das misturas ternárias de PET/(E-MA-GMA/E-MA).....	161

ÍNDICE DE ABREVIações E NOMENCLATURAS

- ABS – terpolímero em bloco de poli(acrilonitrila-butadieno-estireno)
- CP – corpo de prova
- DSC – calorimetria exploratória diferencial
- E-EA-MAH – terpolímero aleatório de polietileno-co-acrilato de etila-co-anidrido maléico
- E-MA – copolímero aleatório de polietileno-co-acrilato de metila
- E-MA-GMA – terpolímero aleatório de polietileno-co-acrilato de metila-co-metacrilato de glicidila
- EPR – borracha de etileno-propileno
- FV – fibra de vidro
- HDPE – polietileno de alta densidade
- HIPS – poliestireno de alto impacto
- ME – módulo elástico sob tração
- MET – microscopia eletrônica de transmissão
- MEV – microscopia eletrônica de varredura
- PBT – poli(tereftalato de butileno)
- PET – poli(tereftalato de etileno)
- PMMA – polimetacrilato de metila
- POE – polietileno-octeno
- POM – poliacetal
- PP – polipropileno
- PS – poliestireno
- RI – resistência ao impacto
- RT – resistência à tração
- SEBS – terpolímero em bloco de estireno-etileno-butadieno-estireno
- T_c – temperatura de cristalização
- T_g – temperatura de transição vítrea
- T_m – temperatura de fusão

1. INTRODUÇÃO

O poli(tereftalato de etileno) (PET) é um poliéster termoplástico semi-cristalino que desde a década de 50 tem assumido um papel importante no mercado de resinas termoplásticas como matéria-prima para fabricação de fibras e produtos moldados à sopro e por injeção, com grande expressão na indústria de embalagens [1].

Essa resina atinge hoje patamares de produção mundial da ordem de 50 milhões de toneladas por ano [1]. O PET, dentre inúmeras aplicações, começou a ser utilizado em grande escala na fabricação de embalagens para bebidas carbonatadas (refrigerantes) a partir da década de 80, e desde então seu consumo vem crescendo de forma expressiva [2]. Dessa forma, preocupações com o impacto ambiental causado pelo descarte destas embalagens após seu consumo têm ganhado força, e sua reciclagem tem hoje fundamental importância na preservação do meio ambiente.

Desde que o conceito de reciclagem surgiu, décadas atrás, a preservação do meio ambiente era sua principal motivação. Entretanto, o progresso das técnicas de reciclagem viabilizou muitas atividades industriais, tornando-a também uma alternativa de investimento e geração de trabalho e renda [1]. A aplicação em produtos têxteis continua sendo o mais importante destino do PET reciclado, juntamente com outras aplicações tais como as fitas de arquear, as embalagens e resinas sintéticas [1]. No caso de resinas sintéticas, a alternativa de reciclagem do PET “grau garrafa” (PET-GG) pós-consumo para um termoplástico de engenharia, ou seja, para uma aplicação de maior valor agregado que compense os altos custos inerentes ao processo de reciclagem, é certamente uma proposição comercialmente muito atraente.

A reciclagem do PET, assim como dos termoplásticos em geral, tem como principal limitação, no que diz respeito à suas propriedades, a degradação do mesmo decorrente de seu reprocessamento. Como serão discutidos posteriormente, os dois principais mecanismos de degradação do PET são: térmica e hidrolítica. Nos dois casos, o peso molecular do polímero sofre significativa redução, dependendo é claro, do grau de degradação, como consequência das consecutivas cisões de cadeia sofridas. Dentre alguns

resultados da degradação do PET, podemos citar a redução da viscosidade do material, fator que representará menor estabilidade do polímero em processamento. Além da redução da viscosidade, outro fator importante é a queda da resistência ao impacto, significando perda de tenacidade do material.

De forma a amenizar as conseqüências negativas da degradação do polímero em seu desempenho após ser submetido ao processo de reciclagem, a adição de partículas de borracha e fibras de reforço para tenacificação e reforço mecânico respectivamente, é uma alternativa interessante. No caso do PET, a tenacificação, com conseqüente aumento na resistência ao impacto do material, pode ser conseguida através da formação de uma blenda polimérica imiscível pela incorporação, por exemplo, de ABS ou de partículas elastoméricas (constituindo a fase discreta da blenda) devidamente dispersas e compatibilizadas com a matriz [3-5]. Em ambos os casos, é de se esperar que ocorra perda de rigidez do polímero pela presença de uma nova fase de menor módulo e perda de resistência mecânica. Assim, a incorporação de fibras de reforço de alto módulo é uma alternativa a contrabalancear essas perdas, aumentando então, ambos módulo e resistência do polímero [6].

Blendas poliméricas têm na maioria dos casos, o objetivo de melhorar a tenacidade de compósitos, ou mais precisamente, alcançar o balanço desejado entre rigidez e tenacidade nestes materiais [7]. É geralmente assumido que as características de rigidez e resistência estão relacionadas ao reforço fibroso e que a tenacidade está relacionada à matriz; entretanto, o mecanismo de aumento de tenacidade nesses tipos de compósitos é complexo, e ambos os eventos de deformação da matriz e falha das fibras estão envolvidos [7]. É apropriado chamar atenção para o grande diferencial existente entre a literatura comercial/patentes e a literatura científica em termos do enfoque dado ao tema de blendas poliméricas reforçadas, onde se tem um abundante número de aplicações, patentes e literatura comercial (por exemplo folders de produtos, etc) em comparação ao número limitado de artigos publicados sobre este tópico em periódicos, livros, handbooks, etc [7].

Podemos encontrar no mercado, produtos de PET reforçados com cargas e fibras de vidro, com modificadores de impacto elastoméricos e outros

aditivos desenvolvidos para aplicações de engenharia. Mundialmente podemos encontrar grades comerciais de PET destinados para aplicações de engenharia que são produzidos de material 100% reciclados, tais como o “Rynite” (DuPont) e “Impet” (Ticona). No Brasil não existem fabricantes dos “grades” modificados de PET indicados para esse tipo de aplicação [2].

A incorporação de partículas elastoméricas e fibras de vidro na matriz termoplástica de PET formam o que chamamos de compósito híbrido ternário [8, 9]. O aumento nos teores de ambos os constituintes leva a aproximação entre as partículas de borracha e as fibras, com conseqüente aumento da interação entre elas assim como da competição entre os respectivos mecanismos de tenacificação e reforçamento mecânico, decorrente da sobreposição de campos de tensões localizadas induzidas pela presença das partículas de borracha e fibras de vidro.

A obtenção de um balanço adequado de propriedades mecânicas de rigidez, resistência e tenacidade num compósito híbrido ternário será determinada pela compatibilização interfacial seletiva entre os grupos funcionais presentes na matriz termoplástica de PET, na fase elastomérica e no tratamento superficial das fibras de vidro. A compatibilização interfacial seletiva define quais as reações de compatibilização entre os grupos funcionais reativos presentes nos componentes do compósito (matriz, partículas de borracha e fibras de vidro) irão ocorrer preferencialmente, ou seja, qual a seqüência das reações de compatibilização. Este é um fator determinante na morfologia final do compósito e é importante que as reações ocorram preferencialmente entre a matriz e os componentes dispersos (borracha e fibras). Caso a compatibilização ocorra preferencialmente entre as duas fases dispersas, ao invés de ocorrer entre elas e a matriz, é possível que as fibras sejam encapsuladas pela fase elastomérica e que, decorrente deste fenômeno, sejam prejudicados os mecanismos de tenacificação e reforço mecânico.

Outro problema crítico ao desenvolvimento de compósitos híbridos ternários de PET está relacionado à elevação substancial da viscosidade da matriz de PET tenacificada com elastômeros reativos, associada às possíveis reações de reticulação do PET durante o seu processo de compatibilização

interfacial com as partículas de borracha [10, 11]. Esta elevação substancial na viscosidade da matriz termoplástica implica em elevada orientação preferencial do reforço fibroso durante o processamento de compósitos termoplásticos que resultam em problemas de elevado grau de anisotropia de propriedades mecânicas e defeitos como empenamento de peças moldadas por injeção associados com elevado grau de encolhimento diferencial. Para minimizar estes problemas no processamento, torna-se importante restringir a compatibilização interfacial reativa da matriz de PET tenacificado essencialmente na interface entre a matriz e as partículas de borracha. Isto pode ser alcançado pela diluição da borracha reativa pela adição da mesma borracha não-funcionalizada, porém miscível na anterior, de forma que resulte em menor aumento de viscosidade do sistema.

Assim, neste trabalho, foram desenvolvidas diferentes formulações de compósitos híbridos ternários de PET reciclado com a incorporação de tipos distintos de elastômeros olefínicos reativos – um terpolímero de poli(etileno-acrilato de metila-metacrilato de glicidila) – (E-MA-GMA) ou um terpolímero de poli(etileno-acrilato de etila-anidrido maléico) – (E-EA-MAH), em conjunto com fibras de vidro (FV) curtas com tratamentos superficiais silanos contendo funcionalidades epóxi (FV952) ou amina (FV983), de forma a avaliar a influência da compatibilização interfacial seletiva dos respectivos conjuntos de grupos funcionais co-reativos presentes nos componentes do compósito híbrido ternário e, conseqüentemente, nas propriedades mecânicas desses compósitos. Esta avaliação foi realizada através da manipulação de diferentes combinações de sistemas de compatibilização interfacial, induzindo a comportamentos distintos conforme alterados os componentes no compósito. Além disso, foi avaliada a eficiência simultânea dos processos de reforço mecânico fibroso e de tenacificação com borracha conforme aumentou-se a concentração dos componentes dispersos na matriz termoplástica.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O Poli(tereftalato de etileno) – PET

2.1.1 Estrutura Química do PET

O poli(tereftalato de etileno) (PET) é um poliéster termoplástico obtido da policondensação do ácido tereftálico com etileno glicol. Industrialmente o PET pode ser produzido por duas vias químicas [12]:

- (1) Esterificação direta do ácido tereftálico purificado (PTA) com etileno glicol, conforme ilustra a Figura 2.1;
- (2) Transesterificação do dimetil tereftalato (DMT) com etileno glicol, conforme a Figura 2.2.

Esterificação direta do PTA:

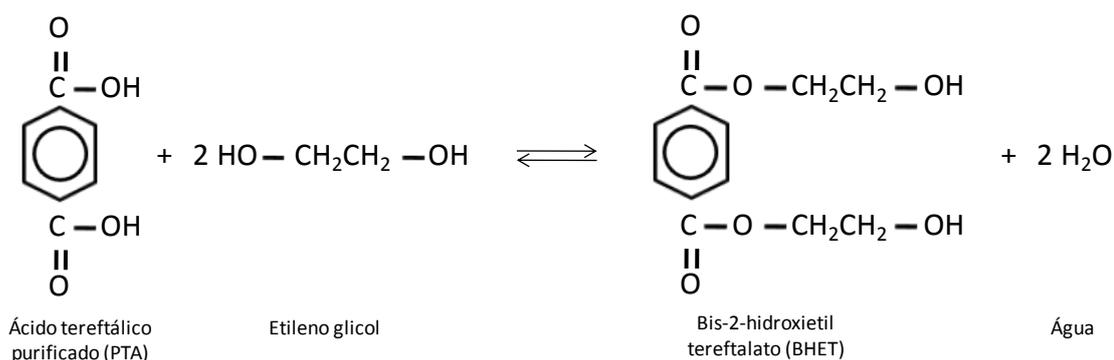


Figura 2.1 – Esterificação direta do ácido tereftálico com etileno glicol [12].

Transesterificação direta do DMT:

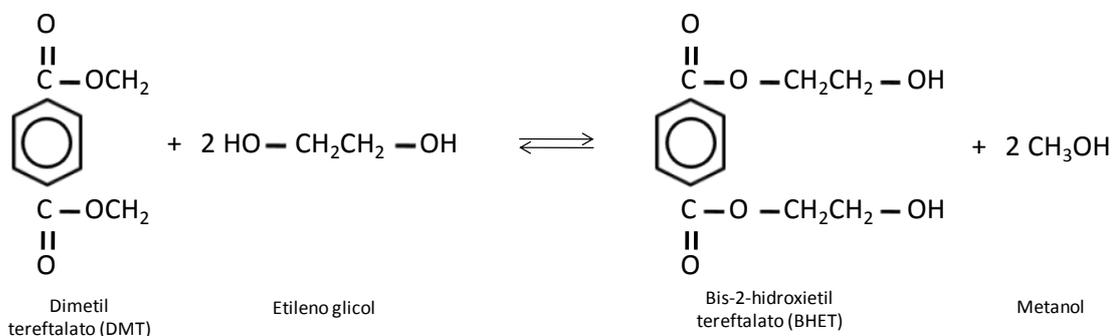


Figura 2.2 - Transesterificação do dimetil tereftalato com etileno glicol [12].

Independente da via química utilizada na produção da resina, geralmente o produto final passará por duas etapas principais antes de ser transformado. A primeira é chamada de polimerização no estado líquido, onde o material adquire uma viscosidade intrínseca baixa (IV em torno de 0,6) e outra etapa chamada de polimerização no estado sólido, onde a IV é ajustada ao tipo de processamento a que a resina será submetida [12], resultando numa estrutura geral conforme ilustrada pela Figura 2.3 abaixo.

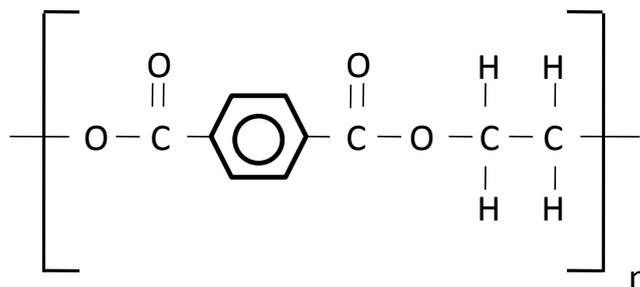


Figura 2.3 - Estrutura química geral do PET.

O resultado final é um termoplástico semi-cristalino com boas propriedades físicas e químicas [6, 13].

2.1.2 Cristalinidade no PET

Em termos gerais, polímeros podem ser totalmente amorfos ou parcialmente cristalinos (semi-cristalinos), dependendo do arranjo apresentado por suas cadeias moleculares no estado sólido. Este arranjo, portanto, determina a morfologia do polímero. No caso de ser semi-cristalino, a morfologia no estado sólido é formada por regiões amorfas e regiões cristalinas. A região amorfa é a região onde as moléculas do polímero se encontram sem qualquer grau de organização, ao contrário da região cristalina, na qual as moléculas estão arranjadas com certo grau de organização, ou seja, com segmentos moleculares preenchendo o elemento fundamental da estrutura cristalina, a célula unitária [14].

A maioria das propriedades físicas, mecânicas e termodinâmicas dos polímeros semi-cristalinos dependem do seu grau de cristalinidade e da

morfologia das regiões cristalinas. Quanto maior a cristalinidade, mais elevadas são as propriedades de densidade, rigidez, estabilidade dimensional, resistência química, temperatura de fusão cristalina (T_m), temperatura de transição vítrea (T_g), etc. Por outro lado, reduzem-se as propriedades de resistência ao impacto, alongação na ruptura, claridade ótica, etc [14].

A ocorrência de cristalinidade em polímeros depende da estrutura química dos mesmos, além das condições de processamento a que são submetidos. Em termos da estrutura química do polímero, fatores tais como linearidade da cadeia, presença de grupos laterais, polaridade, copolimerização, dentre outros, determinam a cinética e o grau de cristalinidade final do material [14]. Dentro dessa variedade de fatores, a flexibilidade de cadeia (determinada pela estrutura e pela composição dos grupos que fazem parte da cadeia principal e, portanto, pela facilidade de rotação das ligações primárias) [15] é outra característica importante para determinar sua morfologia final. Esta flexibilidade de cadeia é prejudicada quando grupos presentes na cadeia principal geram, devido à barreira de energia coesiva, um impedimento estérico a essa flexibilidade [14]. No caso do PET, apesar de existirem grupos ésteres flexibilizantes, predominará a rigidez imposta pelos grupos enrijecedores p-fenileno, que atuam como facilitadores para a cristalização do PET.

Com o propósito de melhorar a característica de transparência do PET pela diminuição de seu grau de cristalinidade, foi desenvolvido um copolímero de ácido tereftálico e ácido isoftálico (ver Figura 2.4) com menor velocidade e cinética de cristalização, resultando num material com maior transparência e, portanto, indicado para a aplicação em embalagens. Este copolímero recebeu a denominação de PET grau garrafa (PET-GG).

Sabemos que o PET grau garrafa é um copolímero cujos monômeros são obtidos do ácido tereftálico e isoftálico. A adição ao PET deste novo monômero proveniente do ácido isoftálico para formar um copolímero altera a cinética de cristalização e o ponto de fusão do polímero, adequando o material a um grau de transparência exigido para seu uso como embalagem [12].

No trabalho de Baozhong [16], foi estudado a relação entre as propriedades físicas e estruturas químicas do copolímero poli(tereftalato de etileno – co – isoftalato de etileno) em diferentes concentrações dos monômeros provenientes dos ácidos tereftálico / isoftálico (100/0 a 0/100). A principal diferença entre os dois tipos de monômeros envolvidos no copolímero é a posição da seqüência de cadeia no anel aromático, sendo o ácido tereftálico meta e o isoftálico para, como ilustrado na Figura 2.4.

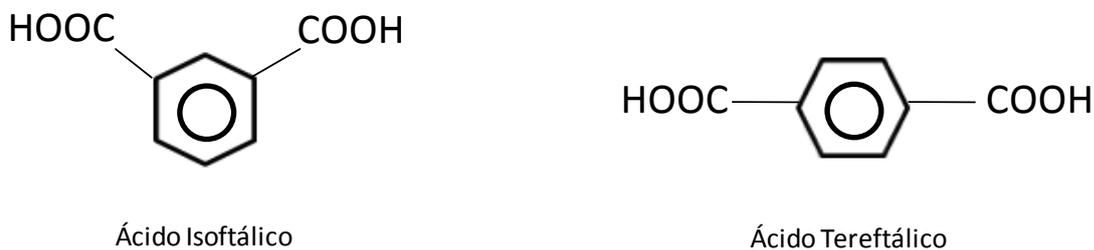


Figura 2.4 - Estruturas dos ácidos isoftálico e tereftálico e respectivas posições da cadeia no anel aromático [16].

Esta diferença é suficiente para que as cadeias tenham dificuldade em organizar-se e formar cristais, inibindo a cristalização do material. O autor conclui que acima de 20% de ácido isoftálico em PET não ocorre mais cristalinidade no material, e suas temperaturas de transição T_g , T_c e T_m diminuem com o aumento da concentração do mesmo [16].

Problemas do PET com relação ao processamento de moldagem por injeção são conhecidos e encontra-se na literatura que o material tem uma taxa de crescimento de esferulitos de $10\mu\text{m}/\text{min}$, enquanto outros termoplásticos como o poliacetal homopolímero (POM) e o polietileno de alta densidade (HDPE) apresentam taxas de $400\mu\text{m}/\text{min}$ e $5000\mu\text{m}/\text{min}$ respectivamente [17]. Portanto é necessário o ajuste adequado da temperatura de molde, tempo e, portanto da taxa de resfriamento para se obter um grau de cristalização considerável da peça moldada. O uso de agentes nucleantes é um artifício também utilizado para se obter um maior grau de cristalização do material.

2.1.2.1 Cristalinidade em Compósitos PET/Fibra de Vidro

É de se esperar que a cinética de cristalização de um material seja favorecida quando se incorpora fibra de vidro ao mesmo, acreditando que a fibra atue como pontos de nucleação, aumentando a cristalinidade final da matriz.

Gauthier et al. [18] estudaram a influência de diferentes condições térmicas e a influência de fibras de vidro na morfologia final de compósitos de PET/fibra de vidro. O trabalho mostrou que as fibras de vidro influenciam pouco na cinética e temperatura de cristalização.

2.1.2.2 Cristalinidade em Blendas de PET

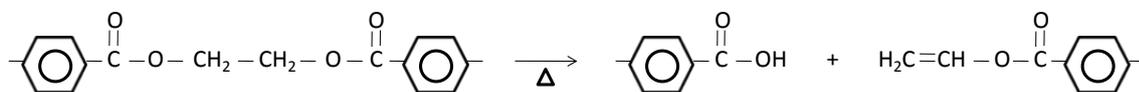
Conforme será apresentado no Item 2.3, é possível tenacificar uma matriz termoplástica de PET pela formação de uma blenda polimérica imiscível, composta por uma fase discreta elastomérica adequadamente compatibilizada com a matriz. Entretanto, quando da incorporação desta segunda fase, o comportamento quanto à cinética de cristalização da matriz pode ser alterado. Segundo resultados de calorimetria diferencial de varredura (DSC) dos trabalhos de Loyens [19] e Sun [4], este comportamento é alterado no sentido de, quando da incorporação de uma fase elastomérica altamente reativa/compatível com a matriz, prejudicar a cinética de cristalização da matriz, resultando em um menor grau de cristalinidade da mesma, enquanto que a presença de uma fase pouco reativa/compatível resulta em maior grau de cristalinidade da matriz. Segundo os autores, esta diminuição no grau de cristalinidade é explicada pelo aumento da viscosidade resultante de reações de extensão de cadeia (aumento de peso molecular) em sistemas de alta compatibilidade, onde, cadeias maiores e com menos mobilidade têm maior dificuldade em se organizar e formar domínios cristalinos. Consequentemente, possíveis reações de reticulação no sistema de PET/E-MA-GMA explicadas detalhadamente no Item 3 (“Estado da Arte”) tendem a prejudicar fortemente a cinética de cristalização da matriz, resultando em um material com baixo grau de cristalinidade.

2.1.3 Degradação do PET

Degradação é o conjunto de reações que envolvem quebras de ligações primárias da cadeia principal do polímero e formação de outras, com conseqüente mudança da estrutura química e redução da massa molar [14]. Esta alteração química normalmente implica em mudanças nas propriedades físico-químicas do polímero. A presença de ligações químicas na cadeia principal de um heteropolímero com energia de ligação menor que a da ligação covalente simples C-C pode ser instabilizada termicamente e atacada por uma molécula de baixa massa molar, como por exemplo, oxigênio, água, etc. Esse ataque normalmente gera a cisão da cadeia principal neste ponto [14].

No caso do PET, os tipos mais importantes de degradação são as degradações térmica e por hidrólise na ligação éster, sendo a última a principal a ocorrer [2]. As Figuras 2.5a e 2.5b ilustram estas reações de degradação.

(a) Degradação Térmica



(b) Degradação Hidrolítica

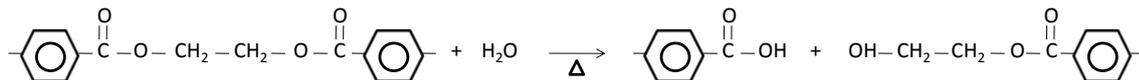


Figura 2.5 – Representação esquemática das reações de degradação (a) térmica e (b) hidrolítica [20].

2.1.3.1 Degradação do PET pela presença do PVC

Este tipo de degradação é importante devido à presença comum de resíduos de PVC (policloreto de vinila) provenientes de tipos de embalagens/garrafas fabricadas desse material no PET reciclado, considerando a grande dificuldade de separação dos tipos entre si [21]. A presença do PVC no PET provoca degradação intensa no mesmo devido a fatores tais como a diferença de propriedades térmicas de ambos, onde o

ponto de fusão do PVC é bem menor que o do PET, além de ser um material altamente sensível a degradação térmica. Além disso, quando o PVC é submetido à temperatura de processamento do PET (aproximadamente 250°C), irá degradar gerando um subproduto (ácido hidrolórico) que catalisa a degradação do PET [21].

2.2 Compósitos Poliméricos

2.2.1 Definição e Características

Compósitos são definidos como materiais constituídos de duas ou mais fases distintas, com uma interface/interfase entre elas. Esta definição é geralmente usada para materiais contendo reforços caracterizados por uma alta razão de aspecto (razão do comprimento pela largura), tais como os casos de reforços fibrosos. A incorporação deste tipo de reforço em matrizes termoplásticas resulta em melhores (mas possivelmente anisotrópicas) propriedades térmicas e mecânicas [7, 22, 23].

A matriz é responsável pela transferência da carga aplicada para o reforço, pela distribuição da tensão entre os elementos de reforço, pela proteção do reforço contra “ataques ambientais” e pelo posicionamento do material de reforço. Ao mesmo tempo, o papel do reforço é o de suportar a carga aplicada, devido a sua maior rigidez e resistência comparadas as da matriz termoplástica. A interface por sua vez, tem o papel de transferir a tensão da matriz para o reforço [7, 22, 23].

Para que as propriedades desejadas em um material compósito sejam alcançadas, cada elemento constituinte (matriz, reforço e a interface formada) deve apresentar características apropriadas. Assim, as propriedades dos compósitos dependerão das propriedades e características dos seus constituintes, da concentração relativa, da eficiência no processo de composição/compostagem, do processo de transformação, em assegurar a melhor morfologia no compósito final e das características da interface [24].

De forma geral, a incorporação de fibras de reforço e cargas em termoplásticos apresenta vantagens, dentre as quais as seguintes características são principais [25]:

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

2.2.2 Teoria de Reforçamento Mecânico de Compósitos Poliméricos

Como já mencionado, um dos principais efeitos da incorporação de fibras de reforço numa matriz polimérica é o de aumentar o módulo de rigidez e a resistência mecânica do polímero. O tratamento teórico mais simplificado destes efeitos é baseado na simples “Regra de Misturas”, onde numa primeira aproximação, o módulo elástico longitudinal no compósito na direção paralela às fibras é dado por [22, 23]:

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

Onde E_c , E_f e E_m são os módulos do compósito, da fibra e da matriz respectivamente e ϕ_f é a fração volumétrica da fibra. A Equação 2.1 é válida para compósitos com fibras longas (ou contínuas) alinhadas numa única direção, ensaiados na direção de orientação das fibras, sendo considerados os seguintes aspectos [22, 23]:

- (a) Perfeita adesão entre os componentes que formam o compósito;
- (b) As seções planas do compósito permanecem planas após a deformação;
- (c) Não existem vazios no compósito;
- (d) Fibra e matriz têm comportamento elástico linear até a ruptura;
- (e) Cada componente possui a mesma razão de Poisson.

2.2.2.1 Micromecânica de Reforçamento de Polímeros com Fibras de Alto Módulo

Quando uma solicitação mecânica é aplicada a um compósito de matriz polimérica reforçada com fibras, matriz e reforço vão compartilhar a carga aplicada. Em termos comparativos e na maioria dos casos, a matriz polimérica é o componente de relativa baixa rigidez e resistência, razoavelmente tenaz ou dúctil, de baixa densidade e coeficiente de expansão térmica superior ao do componente de reforço, que por sua vez possui alto módulo e resistência e é normalmente frágil. A matriz polimérica deve proteger as fibras contra abrasão e contra a exposição à umidade e penetração de líquidos, sendo que estas funções são também promovidas pela interface através do uso de agentes de acoplagem interfacial. Portanto, é a fibra que deve, idealmente, suportar a maior parte da carga mecânica ou tensão aplicada ao sistema, enquanto é função da matriz polimérica transmitir e distribuir as tensões para as fibras ou partículas de reforço individualmente. Este é o princípio básico que determina a eficiência de reforçamento de compósitos poliméricos, desde que a adesão interfacial fibra-matriz seja mantida integralmente.

2.2.2.1.1 Cálculo teórico do módulo elástico de compósitos unidirecionais

Considerando os dois modelos de arranjos geométricos em um compósito com fibras unidirecionais, conforme ilustrado na Figura 2.6, e assumindo que as seções planas do compósito permanecem planas após a deformação, que os dois componentes estão aderidos perfeitamente e que eles possuem a mesma razão de Poisson (razão entre deformação transversal e longitudinal), é possível assumir que, quando da aplicação de uma força P no compósito (na direção de orientação das fibras) conforme ilustrado pela Figura 2.6a, cada componente sofrerá o mesmo deslocamento longitudinal Δl . Assim, a deformação em cada componente (fibra, matriz e compósito respectivamente) será igual [22]:

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

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

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

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

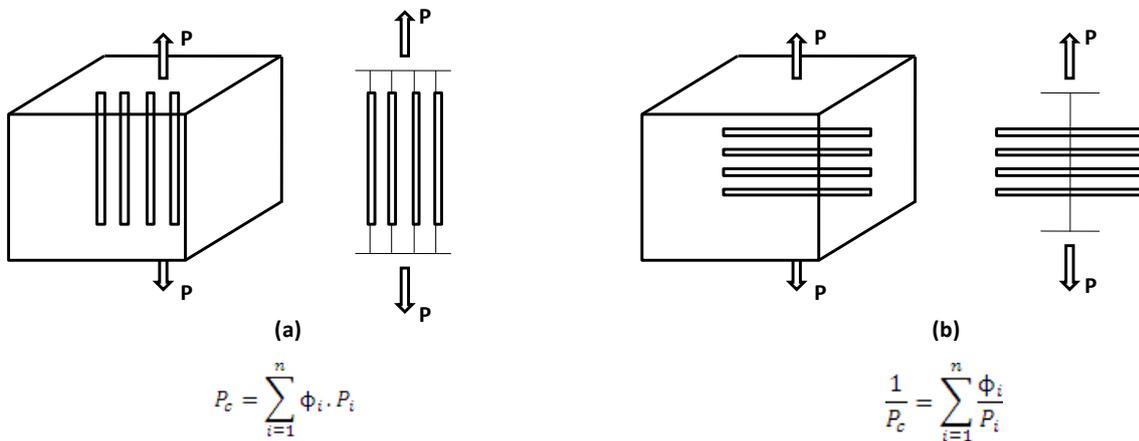


Figura 2.6 - Modelos: a) isodeformação (Modelo de Voigt) e b) isotensão (Modelo de Reuss) [22].

Considerando A_c a área da seção transversal do compósito, A_m a área correspondente a matriz e A_f a área de todas as fibras temos, a partir do equilíbrio de forças na direção longitudinal do compósito:

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

$$\sigma_{cl} \cdot A_c = \sigma_f \cdot A_f + \sigma_m \cdot A_m \quad (2.5)$$

Das Equações 2.3 e 2.5 temos:

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

Dividindo por A_c :

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

Para um dado comprimento do compósito, $A_f/A_c = \phi_f$ e $A_m/A_c = \phi_m$; então a Equação 2.7 pode ser simplificada, obtendo-se o valor limite superior do módulo de elasticidade do compósito na direção paralela à direção das fibras, onde os índices m e f referem-se, respectivamente, à matriz e à fibra, ϕ_f é a fração volumétrica de fibras no compósito e E_{cl} refere-se ao módulo do compósito na direção longitudinal (direção de orientação das fibras):

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

Conforme citado anteriormente, a Equação 2.8 é conhecida como “Regra de Misturas”, e fornece uma aproximação ao valor do módulo elástico longitudinal do compósito. Esta equação mostra que o módulo do compósito é proporcional à fração volumétrica dos componentes individuais. Pode também ser utilizada para prever outras propriedades do compósito tais como densidade, condutividade térmica e elétrica na direção de orientação das fibras [22].

A tensão em tração longitudinal do compósito (σ_{cl}) em isodeformação também pode ser obtida dividindo-se a Equação 2.5 pela área A_c :

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

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

Em geral, a deformação na fratura da fibra é menor que a deformação na fratura da matriz. Assumindo que todas as fibras possuem a mesma resistência, a tensão de ruptura das fibras precipitará a tensão de ruptura do compósito. Assim, através da Equação 2.9, a resistência à tração longitudinal de um compósito com fibras contínuas unidirecionais (σ_{clu}) pode ser estimada por:

$$\sigma_{clu} = \sigma_f \cdot \phi_f + \sigma'_m \cdot (1 - \phi_f) \quad (2.10)$$

Onde σ_f é a tensão máxima em tração suportada pela fibra no compósito.

Para as propriedades na direção transversal, pode-se representar um compósito unidirecional como o da Figura 2.6b. Aplicando ao compósito uma força na direção transversal à direção de orientação das fibras tem-se a condição em que as tensões são iguais, tanto nas fibras como na matriz, representando o chamado estado de isotensão ou Critério de Reuss [22].

Assim:

$$\sigma_{ct} = \sigma_f = \sigma_m \quad e \quad \varepsilon_{ct} = \varepsilon_f + \varepsilon_m \quad (2.11)$$

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

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

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

Sendo $\Delta t_m = \varepsilon_m \cdot t_m$ e $\Delta t_f = \varepsilon_f \cdot t_f$:

$$\varepsilon_{ct} = \varepsilon_m \cdot \left(\frac{t_m}{t_c}\right) + \varepsilon_f \cdot \left(\frac{t_f}{t_c}\right) \quad (2.13)$$

Para uma dada seção transversal do compósito, as frações volumétricas da matriz e da fibra são respectivamente: $\phi_m = (t_m/t_c)$ e $\phi_f = (t_f/t_c)$. Dessa forma:

$$\varepsilon_{ct} = \varepsilon_m \cdot \phi_m + \varepsilon_f \cdot \phi_f \quad (2.14)$$

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

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

Ou,

$$E_{ct} = \frac{E_f \cdot E_m}{E_m \cdot \phi_f + E_f \cdot (1 - \phi_f)} \quad (2.16)$$

A Figura 2.7 mostra a relação entre o módulo do compósito e a fração volumétrica de fibras para os dois modelos, sendo o modelo de Voigt (isodeformação) representado pela curva E_{cl} e o modelo de Reuss (isotensão) representado pela curva E_{ct} . Esses valores são, respectivamente, os valores máximo e mínimo de rigidez do compósito a uma dada concentração de fibras [22, 25]. Deve-se lembrar que estas relações são obtidas a partir de aproximações simplificadas, desconsiderando, por exemplo, a existência de vazios no compósito.

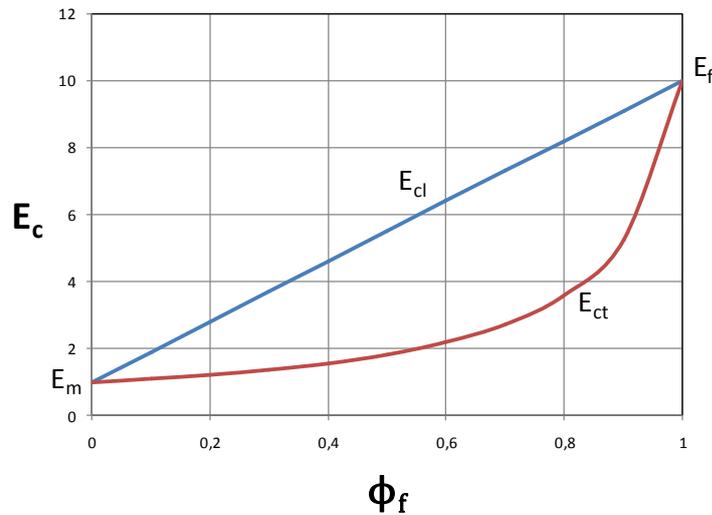


Figura 2.7 - Dependência do módulo elástico longitudinal (E_{cl}) e transversal (E_{ct}) do compósito em relação à fração volumétrica de fibras (ϕ_f) [22].

2.2.2.1.2 Resistência à tração de compósitos unidirecionais (direção longitudinal)

Através da equação da “Regra de Misturas” (Equação 2.10) é possível calcular a resistência à tração máxima do compósito com fibras unidirecionais atingida na deformação na qual haverá fratura das fibras, assumindo que as fibras possuem a mesma resistência à tração máxima [22].

No caso em que o compósito tem baixa fração volumétrica de fibras (abaixo de $\phi_{f \min}$), a matriz controla a resistência do compósito, suportando toda a carga aplicada. Assim, o compósito romperá quando a tensão aplicada atingir o limite de resistência da matriz, conforme:

$$\sigma_c = \sigma_m \cdot (1 - \phi_f) \quad (2.17)$$

Onde $\sigma_m \cdot (1 - \phi_f)$ representa a contribuição máxima da matriz na resistência à tração do compósito. Esta resistência pode ser observada na Figura 2.8 em função da fração volumétrica de fibra no compósito.

Para obter um reforçamento real do compósito, é necessária uma fração volumétrica mínima de fibra ($\phi_{f \min}$), conforme a seguinte relação:

$$\sigma_c = \sigma_f \cdot \phi_f + \sigma'_m \cdot (1 - \phi_f) \geq \sigma_m \cdot (1 - \phi_f) \quad (2.18)$$

A igualdade desta expressão fornece o valor da fração volumétrica mínima de fibra ($\phi_{f \min}$), conforme a Equação 2.19.

$$\phi_{f \min} = \frac{\sigma_m - \sigma'_m}{\sigma_f + \sigma_m - \sigma'_m} \quad (2.19)$$

Nota-se por esta equação que, quanto menor a resistência da fibra, maior a fração volumétrica mínima de fibra ($\phi_{f \min}$) para o reforçamento do compósito.

No entanto, é desejado que a resistência do compósito seja maior que a resistência à tração máxima da matriz isolada (σ_m), definindo então uma fração volumétrica crítica ($\phi_{f \text{ crit}}$):

$$\sigma_c = \sigma_f \cdot \phi_f + \sigma'_m \cdot (1 - \phi_f) \geq \sigma_m \quad (2.20)$$

A igualdade nesta equação fornece o valor de $\phi_{f \text{ crit}}$:

$$\phi_{f \text{ crit}} = \frac{\sigma_m - \sigma'_m}{\sigma_f - \sigma'_m} \quad (2.21)$$

A Figura 2.8 mostra graficamente a determinação de $\phi_{f \min}$ e $\phi_{f \text{ crit}}$. Nota-se que $\phi_{f \text{ crit}}$ é sempre maior do que $\phi_{f \min}$. Quando ϕ_f for menor do que $\phi_{f \min}$, a resistência do compósito será controlada pela deformação da matriz e terá valor menor do que a resistência da matriz isolada. Quando ϕ_f for maior que $\phi_{f \min}$ e menor que $\phi_{f \text{ crit}}$, a resistência do compósito será controlada pela deformação da fibra; ainda assim, a resistência do compósito será menor que a da matriz isolada. Quando ϕ_f for maior que $\phi_{f \text{ crit}}$, a resistência do compósito também será controlada pela deformação da fibra, mas neste caso, maior do que a resistência da matriz isolada [22].

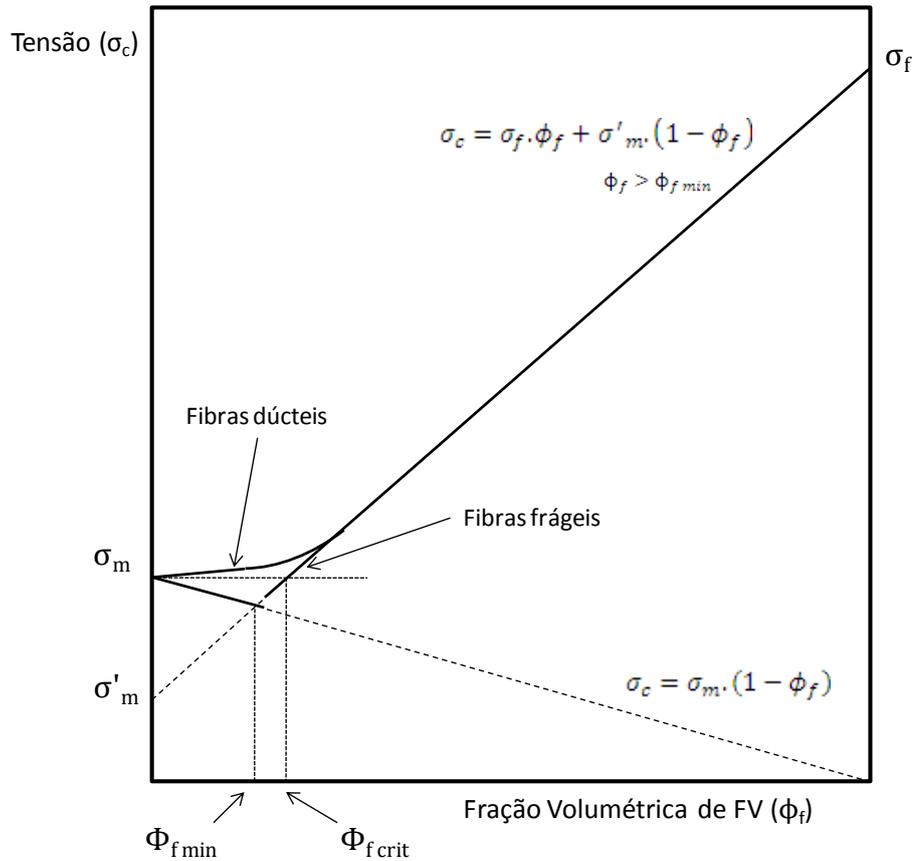


Figura 2.8 - Frações volumétricas mínima ($\phi_{f \min}$) e crítica ($\phi_{f \text{ crit}}$) para reforçamento [22].

2.2.2.1.3 Transferência de tensão em compósitos reforçados com fibras curtas

Um esquema de uma fibra de alto módulo, embebida em uma matriz de baixo módulo pode ser observado na Figura 2.9.

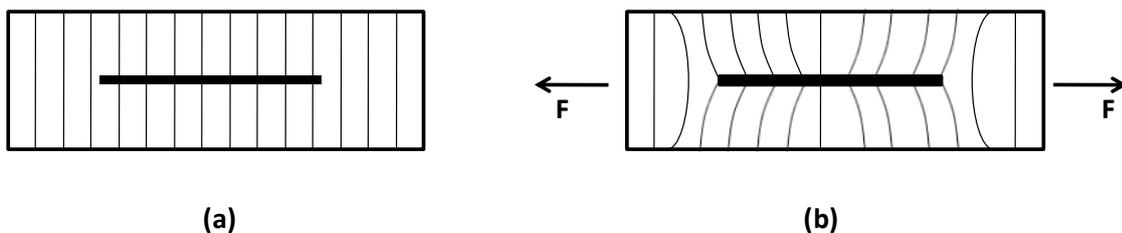


Figura 2.9 - Esquema de uma fibra de alto módulo embebida numa matriz de baixo modulo [22].

Assume-se que fibra e a matriz estão perfeitamente ligadas e que têm a razão de Poisson. A Figura 2.9a mostra o compósito não tensionado (ausente de aplicação de forças externas) enquanto que a Figura 2.9b representa o carregamento uniaxial do compósito. Neste último caso, a fibra e a matriz sofrerão deslocamentos axiais localmente diferentes devido à diferença de módulo elástico existente entre os dois componentes. Diferenças de deslocamentos axiais das fibras e da matriz significam que deformações cisalhantes são produzidas na matriz em planos paralelos ao eixo da fibra e em uma direção paralela a este eixo. Assim, as linhas inicialmente paralelas apresentam-se distorcidas. A transferência de tensão ocorre através dessa deformação cisalhante na matriz [22].

2.2.2.1.4 Resistência de compósitos reforçados com fibras curtas

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

A distribuição de tensões ao longo do comprimento da fibra pode ser entendida considerando-se o equilíbrio de forças em um elemento de fibra com comprimento infinitesimal dz :

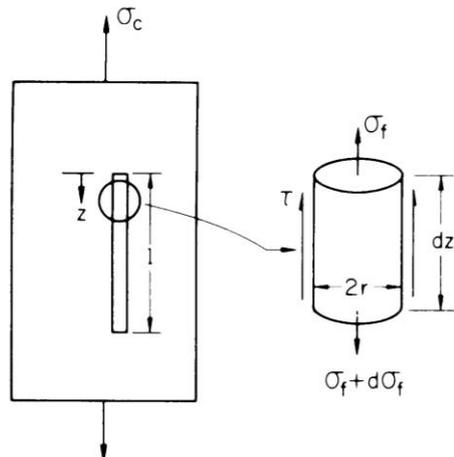


Figura 2.10 - Equilíbrio de forças em um comprimento infinitesimal de uma fibra descontínua alinhada paralelamente à carga aplicada [22].

$$(\pi r_f^2) \cdot \sigma_f + (2\pi r_f dz) \cdot \tau = (\pi r_f^2) \cdot (\sigma_f + d\sigma_f) \quad (2.22)$$

Ou,

$$\frac{d\sigma_f}{dz} = \frac{2\tau}{r_f} \quad (2.23)$$

Onde σ_f é a tensão na fibra na direção axial; τ é a tensão de cisalhamento na interface cilíndrica fibra-matriz e r_f é o raio da fibra. A Equação 2.23 indica que para fibras de raios uniformes, a taxa de crescimento da tensão na fibra é proporcional à tensão de cisalhamento na interface e pode ser integrada para a obtenção da tensão na fibra na seção transversal a uma distância x da extremidade da fibra.

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

$$\sigma_f = \frac{2\tau_y \cdot x}{r_f} \quad (2.24)$$

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

$$\sigma_{f \max} = \frac{\tau_y \cdot l_f}{r_f} \quad (2.25)$$

Onde l_f é o comprimento da fibra. Porém, se a tensão na fibra tiver um valor limitante, a Equação 2.25 não pode prevê-la. O valor limitante da tensão na fibra é a tensão que poderia ser aceita por uma fibra contínua ou com comprimento infinito, para uma dada tensão aplicada ao compósito. Assumindo que $\epsilon_c = \epsilon_f = \epsilon_m$, para fibras contínuas carregadas ao longo de seus eixos, pode-se mostrar que a tensão máxima na fibra é dada por:

$$\frac{\sigma_{f \max}}{E_f} = \frac{\sigma_c}{E_c} \quad (2.26)$$

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

$$\frac{l_t}{d_f} = \frac{\sigma_{f \max}}{2\tau_{int}} = \frac{\left(\frac{E_f}{E_c}\right) \cdot \sigma_c}{2\tau_{int}} \quad (2.27)$$

Onde d_f é o diâmetro da fibra, $\sigma_{f \max}$ é dado pela Equação 2.26 e τ_{int} é a resistência ao cisalhamento interfacial fibra-matriz ou a tensão de escoamento

da matriz. Como $\sigma_{f \max}$ é uma função da tensão aplicada, o comprimento de transferência de tensão é também função da tensão aplicada [26].

Um comprimento de fibra crítico (l_{crit}), independente da tensão aplicada, pode ser definido como o comprimento mínimo de fibra no qual a resistência da fibra (σ_f) pode ser atingida [26]. Assim, $\sigma_{f \max} = \sigma_f$:

$$\left(\frac{l_f}{d_f}\right)_{crit} = \frac{\sigma_f}{2\tau_{int}} \quad (2.28)$$

A Equação 2.28, conhecida como equação de Kelly-Tyson, mostra que quanto maior for o valor da resistência ao cisalhamento interfacial fibra-matriz ou a tensão de escoamento da matriz (τ_{int}), obtido pelo aprimoramento da adesão interfacial, menor será o valor da razão de aspecto crítica $(l_f/d_f)_{crit}$ da fibra (menores comprimentos médios de fibra necessários para um reforçamento eficiente do compósito), e que o comprimento de transferência de tensão (l_t) para um dado diâmetro de fibra, deve ser igual ou maior que l_{crit} para que a fibra seja carregada até sua tensão máxima na falha do compósito (σ_f) [26]. Se $l_t < l_{crit}$, a matriz se deformará plasticamente ao redor da fibra e a carregará na sua porção central até um valor de tensão inferior ao seu máximo, ou seja:

$$\sigma_f = 2\tau \cdot \frac{l_f}{d_f} < \sigma_f \quad (2.29)$$

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

Assim, pelas Equações 2.28 e 2.29, é possível fazer as seguintes observações [26, 27]:

(a) Para $l_t < l_{crit}$, a tensão máxima na fibra pode não atingir a resistência à tração da fibra (Figura 2.11a). Neste caso, a ligação interfacial fibra/matriz ou a matriz pode falhar antes da fibra atingir sua resistência potencial;

- (b) Para $l_t > l_{crit}$, a tensão máxima na fibra pode atingir a resistência à tração da fibra (Figura 2.11c). Porém, abaixo de uma distância $l_{crit}/2$ de cada extremidade, a fibra permanece não efetiva;
- (c) Para que ocorra um reforçamento efetivo, isto é, para que a fibra seja usada em sua resistência potencial, deve-se selecionar $l_t \gg l_{crit}$;
- (d) Para um dado diâmetro e uma dada resistência da fibra, l_{crit} pode ser controlado aumentando ou diminuindo τ_{int} . Um agente de acoplagem compatível com a matriz pode aumentar τ_{int} , diminuindo o valor de l_{crit} . Se l_{crit} pode ser reduzido, o reforçamento efetivo pode ser atingido sem alterar o comprimento original da fibra.

A distribuição de tensões (tensão na fibra e tensão de cisalhamento interfacial) em fibras com diferentes comprimentos está mostrada na Figura 2.11 para uma dada tensão no compósito. A Figura 2.11c mostra a variação da tensão na fibra para uma tensão no compósito crescente, para um comprimento de fibra maior que o comprimento crítico. É possível observar que para comprimentos pequenos, a extremidade da fibra é tracionada com uma tensão menor que a máxima tensão na fibra. Isto afeta a resistência e o módulo elástico do compósito. Quando a fibra possui um comprimento muito maior que o comprimento de transferência de tensão, o comportamento do compósito se aproxima do comportamento de compósitos reforçados com fibras contínuas.

Examinando a Figura 2.11 nota-se que a tensão de cisalhamento é máxima nas extremidades da fibra, assim a falha interfacial é mais provável de ocorrer nestas extremidades.

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

$$\sigma_{f \text{ média}} = \frac{1}{l_f} \cdot [\sigma_f \cdot l_f - l_{crit} \cdot (\sigma_f - \beta \cdot \sigma_f)] \quad (2.30)$$

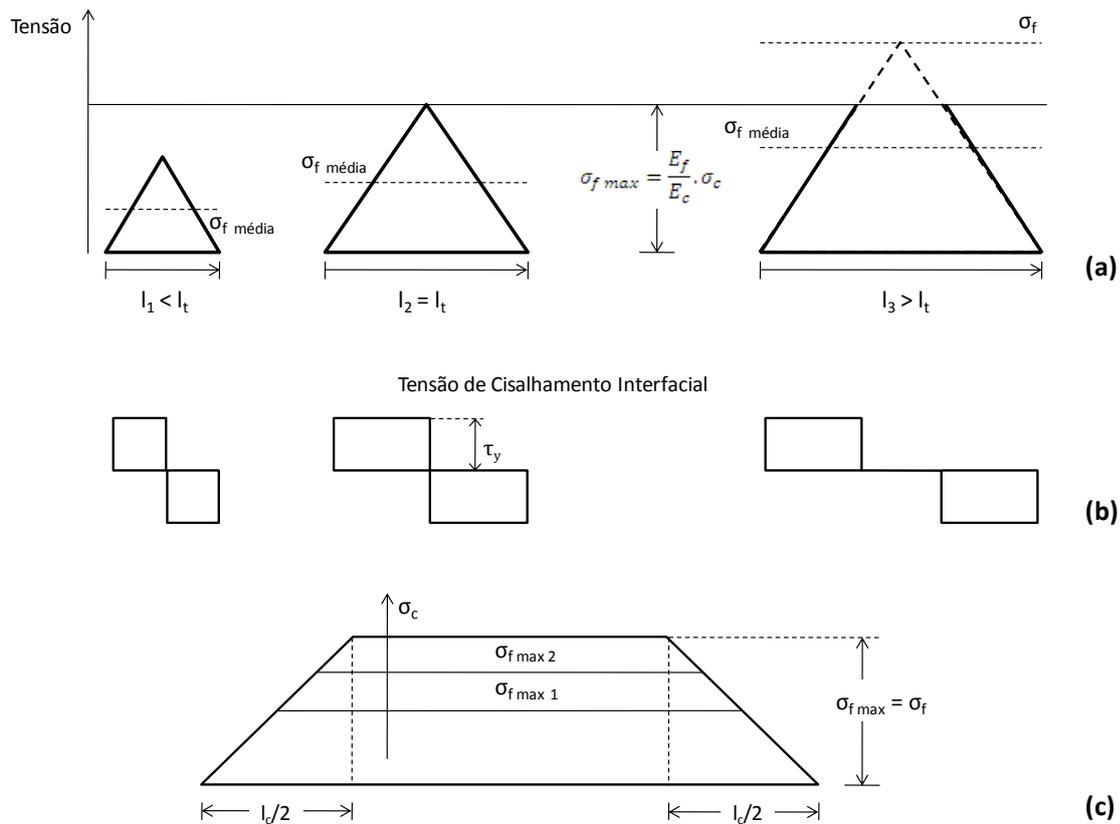


Figura 2.11 - (a) e (b) Variação de tensão e tensão de cisalhamento interfacial em fibras com diferentes comprimentos (compósito submetido à mesma tensão) e (c) Influência da mudança na tensão no compósito em uma fibra mais longa que o comprimento crítico [26].

Ou,

$$\sigma_f \text{ média} = \sigma_f \cdot \left(1 - \frac{1-\beta}{l_f/l_{crit}}\right) \quad (2.31)$$

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

Assim, para a resistência de um compósito com fibras curtas, pela regra de misturas, pode-se escrever:

$$\sigma_c = \sigma_f \text{ média} \cdot \phi_f + \sigma'_m \cdot \phi_m \quad (2.32)$$

$$\sigma_c = \sigma_f \cdot \phi_f \cdot \left(1 - \frac{1-\beta}{l_f/l_{crit}}\right) + \sigma'_m \cdot (1 - \phi_f) \quad (2.33)$$

Se β (fator de transferência de tensão) for 0,5:

$$\sigma_c = \sigma_f \cdot \phi_f \cdot \left(1 - \frac{l_{crit}}{2l_f}\right) + \sigma'_m \cdot (1 - \phi_f) \quad (2.34)$$

Onde σ'_m é a tensão máxima da matriz na tensão considerada [22].

A hipótese de que todas as fibras se encontram orientadas na mesma direção não é a situação mais comum em compósitos com fibras descontínuas; a orientação das fibras varia de uma para outra e, portanto, tem-se uma distribuição de orientação de fibras no compósito. A estimativa, nesse caso, é muito mais complicada. Numa análise mais simplificada desta situação, pode-se chegar a uma Equação como a 2.35 para calcular a resistência longitudinal de um compósito reforçado com fibras curtas, em função de um parâmetro de orientação das fibras (K). Para uma orientação aleatória no plano longitudinal tem-se, por exemplo, $K = 0,33$; para uma orientação aleatória tridimensional, o valor é de 0,18 [22].

$$\sigma_{cl} = K \cdot \sigma_f \cdot \left(1 - \frac{l_{crit}}{l_f}\right) \cdot \phi_f + \sigma'_m \cdot (1 - \phi_f) \quad (2.35)$$

As Equações 2.34 e 2.35 fornecem estimativas para a resistência à tração longitudinal do compósito com fibras descontínuas, controlada pela ruptura das fibras, desde que a fração volumétrica de fibras seja maior do que um valor crítico, definido de modo análogo àquele usado no caso de fibras contínuas. Assim sendo, no caso de fibras curtas a fração volumétrica mínima e crítica assumirão os valores dados pelas Equações 2.36 e 2.37:

$$\phi_f \text{ min} = \frac{\sigma_m - \sigma'_m}{\sigma_f \cdot \left(1 - \frac{l_{crit}}{2l_f}\right) + \sigma_m - \sigma'_m} \quad (2.36)$$

$$\phi_f \text{ min} = \frac{\sigma_m - \sigma'_m}{\sigma_f \cdot \left(1 - \frac{l_{crit}}{2l_f}\right) - \sigma'_m} \quad (2.37)$$

Nessas equações, σ_f e σ_m representam respectivamente as resistências à tração da fibra e da matriz e σ'_m é a tensão na matriz na tensão de ruptura da fibra. Fica evidente que os valores das frações volumétricas mínima e crítica, para um mesmo sistema polímero-fibra, são ligeiramente maiores para um compósito de fibras curtas em comparação com o de fibras contínuas; à medida que o comprimento da fibra (l_f) aumenta, ou seja, à medida que a relação (l_{crit}/l_f) tende para zero, esses valores se aproximam. No caso de compósitos com comprimento de fibras menor do que o valor crítico, evidentemente, a falha do compósito não será mais controlada pela ruptura das fibras, pois a tensão máxima na fibra será sempre menor do que sua tensão de ruptura. Nesse caso, há duas possibilidades de falha no compósito: (a) falha na ligação interfacial entre a fibra e a matriz, com correspondente arrancamento (“pull-out”) da fibra da matriz, ou (b) falha da matriz em tração. Na primeira alternativa, a resistência à tração longitudinal do compósito será dada pela Equação 2.38; na segunda situação, pela Equação 2.39.

$$\sigma_{cl} = \left(\frac{\tau_{int} \cdot l_f}{d_f}\right) \cdot \phi_f + \sigma''_m \cdot (1 - \phi_f) \quad (2.38)$$

$$\sigma_{cl} = \left(\frac{\tau_y \cdot l_f}{d_f}\right) \cdot \phi_f + \sigma_m \cdot (1 - \phi_f) \quad (2.39)$$

Onde τ_{int} é a resistência ou tensão de cisalhamento na interface fibra-matriz, σ''_m é a tensão na matriz no desacoplamento da fibra, τ_y é a tensão de escoamento sob cisalhamento da matriz e σ_m é a resistência à tração da matriz.

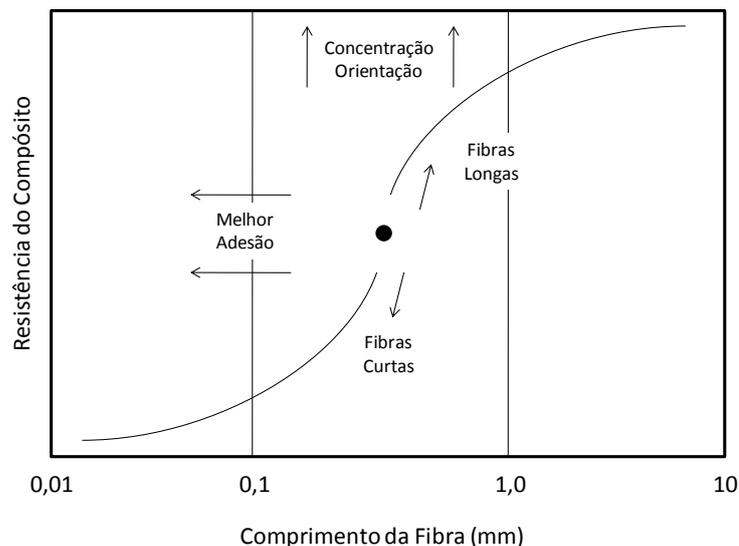


Figura 2.12 - Principais fatores que afetam a resistência de termoplásticos reforçados com fibras de vidro curtas [25].

Conforme descrito na Equação 2.34 sobre a teoria de reforçamento simplificada de compósitos poliméricos, resume-se na Figura 2.12 de forma clara, a influência dos principais parâmetros materiais que influenciam em maior ou menor grau na eficiência de reforçamento de termoplásticos com fibras curtas. É possível verificar no gráfico que a resistência do compósito desloca-se ao longo da curva sigmoidal, através do ponto de referência na curva em “S” para valores maiores ou menores em função do comprimento das fibras. Um aumento na concentração e grau de orientação das fibras desloca a curva verticalmente para cima, enquanto que a curva é deslocada horizontalmente à esquerda com o aumento da adesão interfacial fibra-polímero, conforme as Equações 2.28 e 2.34. Quando a adesão interfacial é incrementada pelo uso de agentes de acoplamento interfacial no tratamento superficial das fibras, tem-se melhor desempenho do compósito para menores comprimentos de fibra, conforme a Equação de Kelly-Tyson (2.28). Portanto, é importante ressaltar a influência marcante do processo de compatibilização interfacial fibra-polímero através do uso de agentes de acoplamento interfacial para aumentar a eficiência de reforçamento de termoplásticos reforçados.

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

2.2.2.1.5 Módulo de compósitos reforçados com fibras curtas

Para o cálculo do módulo elástico de compósitos com fibras de reforço, diversas equações empíricas foram desenvolvidas e propostas, dentro das quais, um conjunto de equações das mais conhecidas e utilizadas é o que corresponde às equações de Halpin-Tsai, usadas para estimar os módulos longitudinal e transversal de compósitos com fibras curtas, orientadas na direção do carregamento [23, 26]. A Equação 2.40 abaixo é uma expressão geral onde E_c e E_m representam os módulos do compósito e da matriz respectivamente.

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + \xi \cdot \eta \cdot \phi_f}{1 - \eta \cdot \phi_f} \quad (2.40)$$

A função η , representada pela Equação 2.41, satisfaz as condições extremas, ou seja, os casos em que a fração volumétrica de fibras (ϕ_f) é igual a zero ($E_c = E_m$) e igual à unidade ($E_c = E_f$).

$$\eta = \frac{\left(\frac{E_f}{E_m}\right)^{-1}}{\left(\frac{E_f}{E_m}\right)^{-1} + \xi} \quad (2.41)$$

O termo ξ é uma medida do reforçamento que depende das condições de contorno (geometria da fibra, distribuição das fibras e condições de carregamento). Este é um fator empírico usado para fazer a Equação 2.41 ajustar-se aos dados experimentais. No caso em que $\xi=0$, valem os resultados

do inverso da regra de misturas, isto é, a propriedade do compósito é dada por uma expressão do tipo da Equação 2.15, e se $\xi = \infty$, a propriedade é calculada com uma expressão equivalente à equação da regra das misturas (Equação 2.1). Assim, valores de ξ entre 0 e ∞ fornecerão expressões para E entre estes extremos. Halpin e Tsai sugeriram que esta equação geral pode ser modificada substituindo $\xi = 2 \cdot (l_f/d_f)$ para obter o módulo longitudinal do compósito. Outro caso seria a substituição de ξ por 2 (dependendo do arranjo das fibras), obtendo assim o módulo transversal do compósito. Assim, previram que o módulo transversal de um compósito reforçado com fibras curtas alinhadas é independente da razão de aspecto das fibras (l_f/d_f), sendo seu valor igual ao do módulo transversal de compósitos reforçados com fibras contínuas [26].

O uso de outra equação empírica, conhecida como Equação de Lewis-Nielsen (Equação 2.42), é também conveniente para o cálculo dos módulos de compósitos reforçados com fibras curtas. Esta equação é a Equação de Halpin-Tsai (Equação 2.40) modificada por Lewis e Nielsen, e que leva em consideração o efeito da fração de empacotamento máximo das fibras ($\phi_{f \max}$) no módulo elástico do compósito através do fator empírico ψ , conforme a Equação 2.43 abaixo [28].

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + \xi \cdot \eta \cdot \phi_f}{1 - \eta \cdot \psi \cdot \phi_f} \quad (2.42)$$

$$\psi = 1 + \left(\frac{1 - \phi_{f \max}}{\phi_{f \max}^2} \right) \cdot \phi_f \quad (2.43)$$

Para o “empacotamento paralelo cúbico” das fibras, $\phi_{f \max} = 0,785$, enquanto que para “empacotamento paralelo hexagonal” (empacotamento máximo), $\phi_{f \max} = 0,907$; em geral, $\phi_{f \max}$ cai entre esses limites, próximo ao caso de “empacotamento paralelo aleatório” onde $\phi_{f \max} = 0,82$ [22, 28].

2.2.2.2 Tenacificação em Compósitos Poliméricos

A tenacidade em um compósito polimérico pode ser definida como a energia absorvida ou dissipada durante a propagação da trinca, deformando a interface e a matriz, pela ocorrência de desacoplamento (“debonding”) da fibra e posterior arrancamento (“pull-out”) da fibra desacoplada da matriz [23]. O mecanismo de desacoplamento consiste na separação da fibra da matriz, com absorção de energia no deslizamento da fibra contra a matriz. O arrancamento refere-se especificamente àquelas fibras que são arrancadas após o crescimento da trinca na matriz.

O trabalho específico de fratura no arrancamento (“pull-out”) da fibra pode ser formulado assumindo a ocorrência de fratura aleatória da fibra, tal que o comprimento médio de fibra exposta na superfície de fratura seja $l_{crit}/4$, considerando constante a resistência ao cisalhamento (τ) e ausência de fluxo plástico na matriz, conforme a seguinte equação:

$$W_{pull-out} = \frac{\phi_f \cdot \sigma_f \cdot l_{crit}}{12} = \frac{\phi_f \cdot \sigma_f^2 \cdot d_f}{24\tau} \quad (2.44)$$

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

Não-uniformidades na resistência ao cisalhamento interfacial foram posteriormente consideradas, baseado na análise para a distribuição de tensões cisalhantes ao longo da interface. Para compósitos nos quais as fibras são menores que o comprimento crítico de fibra, o trabalho de fratura será:

$$W_{pull-out} = \frac{8\phi}{d_f} \cdot \int_{x=0}^{1/2} \left(\frac{1}{2} - x\right) \cdot \tau(x) \cdot x \, dx \quad \text{para } l_f \leq l_{crit} \quad (2.45)$$

Quando o comprimento da fibra é maior que o crítico,

$$W_{pull-out} = \frac{8\phi}{dl_f} \cdot \left(\frac{l_{crit}}{l_f}\right) \cdot \int_{x=0}^{1/2} \left(\frac{l_{crit}}{2} - x\right) \cdot \tau(x) \cdot x dx \quad \text{para } l_f \geq l_{crit} \quad (2.46)$$

A partir destas equações é possível prever que o trabalho de arrancamento da fibra na fratura do compósito será maior quando o comprimento da fibra for maior ou igual ao comprimento crítico (l_{crit}).

Por outro lado, o trabalho de fratura na interface (W_{int}) pode ser expresso por:

$$W_{int} = \frac{\sigma_f^2 \cdot d_f}{8E_f} \quad (2.47)$$

Onde E_f representa o módulo de elasticidade da fibra e σ_f é a tensão aplicada à fibra. Assim, a energia dissipada no processo de desacoplamento (“debonding”) pode ser dada pela Equação 2.48, proveniente do equacionamento da influência da energia para deformação em um comprimento de fibra sob tensão para o trabalho de fratura.

$$W_{debonding} = \frac{\phi \cdot \sigma_f^2 \cdot L_d}{2E_f} \quad (2.48)$$

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

No caso em que ocorre a fratura da fibra, a energia de deformação é redistribuída da fibra para a matriz. O trabalho de fratura devido a esta redistribuição da energia de deformação é atribuído à energia de deformação perdida na fibra, conforme a seguinte equação:

$$W_{redist} = \frac{\phi_f \cdot \sigma_f^2 \cdot l_{crit}}{3E_f} = \frac{\phi_f \cdot \sigma_f^3 \cdot d_f}{6E_f \cdot \tau} \quad (2.49)$$

Outra equação, que leva em consideração a energia absorvida em novas superfícies criadas na fibra, matriz e interface é:

$$\begin{aligned}
 W_{surf} &= \phi_f \cdot W_f + (1 - \phi_f) \cdot W_m + \frac{\phi_f \cdot l_{crit} \cdot W_{int}}{d_f} \\
 &= \phi_f \cdot W_f + (1 - \phi_f) \cdot W_m + \frac{\phi_f \cdot \sigma_f \cdot W_{int}}{2\tau}
 \end{aligned}
 \tag{2.50}$$

Onde W_f e W_m são os trabalhos de fratura da fibra e da matriz respectivamente.

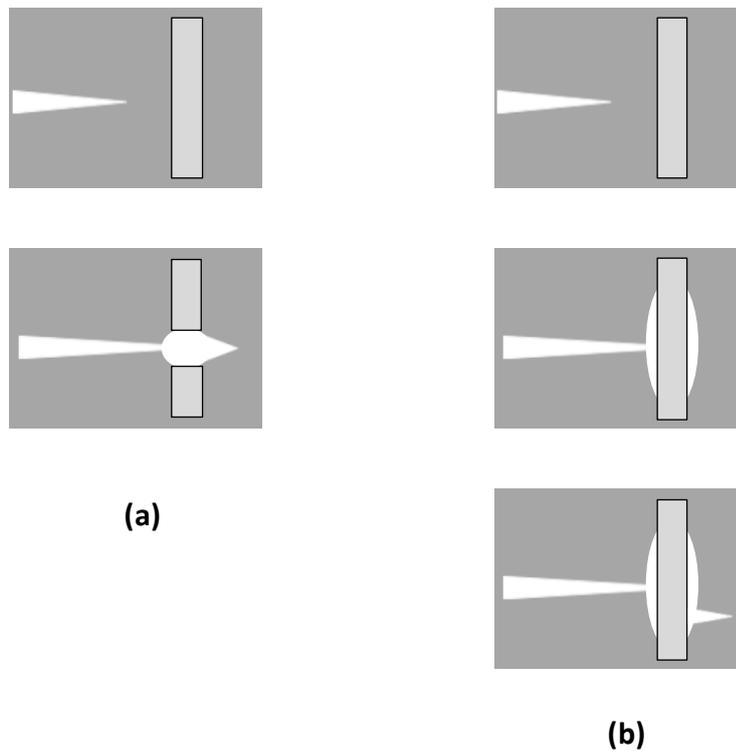


Figura 2.13 - Efeito da interface fibra-polímero no avanço da trinca: (a) resistência adesiva da ligação igual à resistência coesiva da matriz; (b) resistência adesiva da ligação muito menor que a resistência coesiva da matriz [29].

Caso a resistência adesiva da interface fibra-polímero esteja próxima da resistência coesiva da matriz polimérica, as fibras permitirão a passagem da

trinca sem a ocorrência de desacoplamento na interface (Figura 2.13a). Já se a resistência adesiva for menor que a resistência coesiva da matriz, as tensões paralelas na ponta da trinca causarão desacoplamento na interface com o avanço da trinca, podendo ocorrer propagação de uma trinca secundária dependendo de tensões residuais na interface. Assim, a propagação da trinca interfacial pode causar uma terminação completa da trinca primária ou a iniciação de uma trinca secundária em outro nível (Figura 2.13b). Isto foi interpretado usando-se $W_{\text{pull-out}}$ da Equação 2.44 em conjunto com a dependência do comprimento crítico de fibra na resistência ao cisalhamento interfacial (Equação 2.28). Além disso, a presença de um compatibilizante interfacial (portanto existem ligações químicas na interface) influi na resistência adesiva da interface fibra-matriz, o que mudará a energia interfacial superficial para fratura, visto que, estas ligações químicas são muito mais fortes que o simples intertravamento mecânico entre a fibra e a matriz, resultante da contração diferencial desses componentes do compósito. Estas ligações químicas farão com que maiores níveis de energia sejam necessários para a ocorrência de desacoplamento da fibra [29].

2.2.3 Aspectos Gerais sobre o Reforço e a Interface Fibra/Matriz

2.2.3.1 Fibra de Vidro

Devido ao seu baixo custo e alto módulo, as fibras de vidro são um tipo de reforço muito atraente na utilização em compósitos poliméricos, correspondendo a cerca de 90% de todos os reforços utilizados em conjunto com matrizes poliméricas [22, 30].

As fibras de vidro são materiais inorgânicos e suas composições químicas contém cerca de 50-60% de sílica (SiO_2) e quantidades menores de outros óxidos inorgânicos, tais como óxido de cálcio (CaO), boro (B_2O_3), sódio (Na_2O), alumínio (Al_2O_3), magnésio (MgO), etc [22, 30].

2.2.3.2 Agentes de Acoplagem

Quando fabricadas, as fibras de vidro recebem um tratamento superficial com as seguintes finalidades: prevenir a abrasão entre os filamentos, reduzir o atrito estático, facilitar a junção dos filamentos para formação do fio, proteger de intemperismos, além de servir como promotor de melhor adesão interfacial com a matriz polimérica, ajudando assim a maximizar o efeito de transferência de carga. O tratamento superficial é geralmente chamado de “sizing” e o composto que promove a ligação polímero-fibra é conhecido como agente de acoplagem. Vários agentes de acoplagem são utilizados para melhorar a interação entre a fibra de vidro e polímeros, sendo os silanos mais conhecidos e comercialmente utilizados [25, 31].

2.2.3.2.1 Silanos

Os agentes de acoplagem do tipo silanos são compostos organometálicos que contém grupos reativos em suas duas extremidades. Estes compostos têm a característica de poderem reagir com um composto inorgânico (fibra de vidro) e um composto orgânico (polímero) simultaneamente. São, portanto, compostos bifuncionais de fórmula estrutural geral $R-Si(X)_3$, sendo X um grupo funcional hidrolisável, tais como grupos alcoóis ou clorados e R grupos organofuncionais não hidrolisáveis como amina e epóxi [31].

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

[32, 33]. O mecanismo de funcionalização com agente de acoplamento alcooxissilano está ilustrado na Figura 2.14 abaixo.

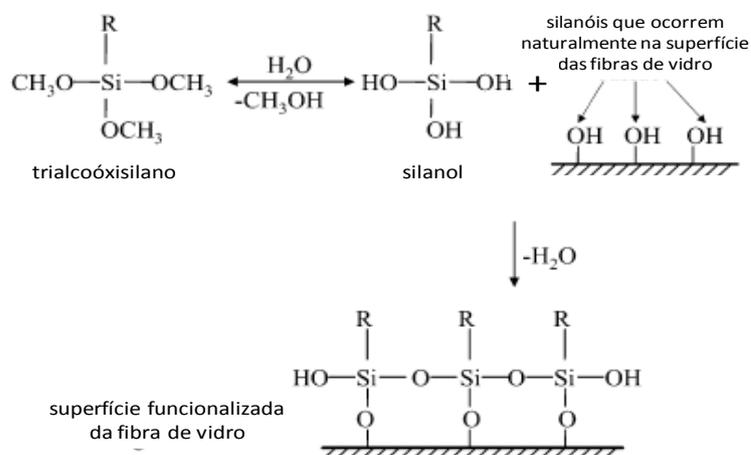


Figura 2.14 - Reação esquemática de funcionalização de uma fibra de vidro com agente de acoplamento alcooxissilano [32, 33].

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

2.2.3.3 Interface / Interfase

A interface pode ser definida como uma superfície ou uma região monocamada que delimita o contato entre duas fases distintas (Figura 2.15a). Já a interfase pode ser definida como uma região entre duas fases que apresenta características distintas destas e que forma, com cada uma delas uma interface, ou seja, a interfase é uma nova fase na região entre as duas fases principais (Figura 2.15b) [32, 33].

Os silanos são agentes que podem interagir química e/ou fisicamente com a resina polimérica, e a região formada entre as duas fases principais pode se apresentar de várias maneiras diferentes. Uma delas é simplesmente uma monocamada de silano acoplada de um lado à fibra de vidro e do outro à matriz polimérica, caracterizando uma interface, delimitando apenas as duas

fases distintas como ilustrado na Figura 2.15a. Numa segunda maneira, a região da interface teria uma espessura suficiente para ser considerada como uma nova fase, com propriedades distintas das outras duas, caracterizando assim uma região de interfase e duas regiões de interface como ilustrado na Figura 2.15b. Na terceira maneira, a região formada apresenta-se como uma camada interdifundida e graduada, tanto do lado da fibra de vidro como do lado do polímero, conforme ilustrado na Figura 2.15c [32, 33].

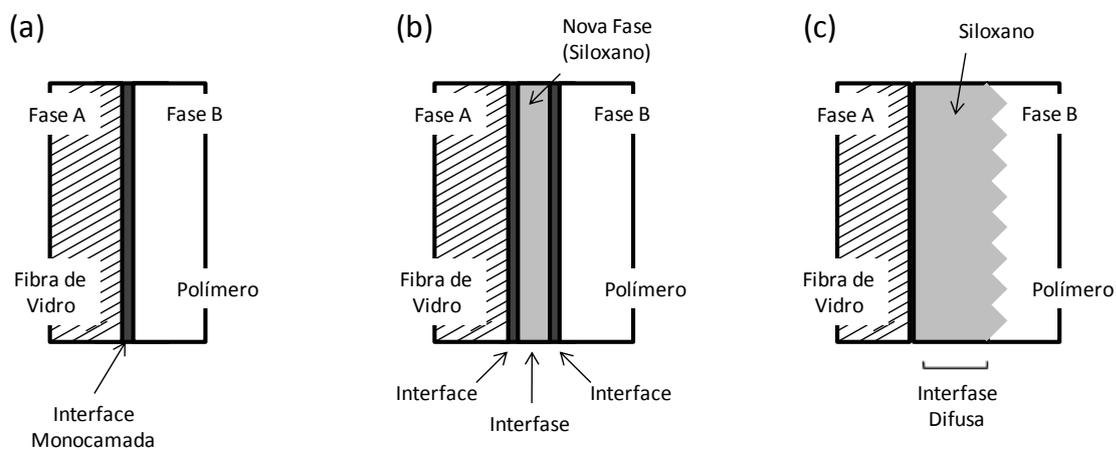


Figura 2.15 - Tipos de regiões interfaciais [32, 33].

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

2.3 Blendas Poliméricas

2.3.1 Definição e Características

Um dos conceitos mais amplos e apropriados para blendas poliméricas classificam-nas como materiais poliméricos originários da mistura física de dois ou mais polímeros, sem que haja um elevado grau de reação química entre eles [34].

Do ponto de vista termodinâmico, blendas poliméricas podem ser classificadas como miscíveis e imiscíveis. A miscibilidade é representada por

estados pelos quais as misturas ocorrem em nível molecular, ou seja, os componentes formam uma única fase. Em blendas imiscíveis, por outro lado, há separação de fases [34].

O termo compatibilidade possui um caráter mais tecnológico e deve ser distinguido do termo miscibilidade. A compatibilidade representa estados de mistura (miscíveis ou imiscíveis) nos quais as propriedades finais da blenda estão de acordo com os valores desejados [34].

O desempenho de uma blenda é fortemente influenciado, no caso de blendas multifásicas, por sua morfologia e adesão entre as fases. Estas características são determinadas pelo processamento (temperatura, tipo e intensidade da deformação, tempo de residência, etc), interações termodinâmicas entre os componentes (miscibilidade) e reações químicas (degradação, compatibilização). Obviamente, as propriedades (reológicas, químicas, mecânicas, etc) intrínsecas aos componentes da blenda também influenciarão nas propriedades finais da mesma tais como rigidez, tenacidade, etc.

No caso de compósitos híbridos (conforme o presente estudo), blendas poliméricas podem ter diferentes funções, entretanto, na maioria dos casos, blendas têm como objetivo melhorar as propriedades de resistência ao impacto (tenacidade) dos compósitos ou, em outras palavras, alcançar o balanço desejado entre rigidez e tenacidade [7].

O desempenho mecânico de blendas termoplásticas reforçadas é afetado pela composição e morfologia da blenda, tipo e quantidade das fases dispersas, pela interface ou interfase entre a matriz e o reforço, condições e métodos de processamento e condições de ensaio, algumas das quais serão discutidas mais detalhadamente à frente [7].

2.3.2 Desenvolvimento da Morfologia de Fases em Blendas Poliméricas Imiscíveis (Microrreologia de Blendas Poliméricas)

A microrreologia é um estudo importante para entender o desenvolvimento da morfologia de fases de blendas poliméricas imiscíveis (caso do presente estudo) durante o processamento no estado fundido,

considerando que a morfologia de fases em blendas imiscíveis define suas propriedades físicas finais.

O tamanho e o formato da fase minoritária desempenham um papel importante na determinação das propriedades mecânicas de blendas imiscíveis. A morfologia por sua vez, é determinada por fatores reológicos intrínsecos aos componentes, pelas condições de processamento e pela interação interfacial (compatibilização). Portanto, o entendimento e controle destes fatores são importantes para atingir uma morfologia de fases mais apropriada e conseqüentemente, obter um melhor desempenho final da blenda [7, 35].

2.3.2.1 Deformação e quebra de partículas em sistemas Newtonianos

Taylor [36] estudou a dispersão de um líquido Newtoniano em outro líquido Newtoniano, sujeitos a campos deformacionais bem definidos. Taylor propôs duas Equações (2.51 e 2.52) pelas quais é possível determinar o tamanho da maior partícula estável a uma dada taxa de cisalhamento. Os fatores que governam a quebra das partículas nestas equações são a razão de viscosidades (η_r), definida como a razão entre as viscosidades das fases dispersa (η_d) e contínua (η_m), $\eta_r = \eta_d / \eta_m$, o tipo de fluxo e o número de capilaridade (Ca). O número de capilaridade é definido como a razão entre a tensão deformacional ($\eta_m \dot{\gamma}$), que é o produto da viscosidade do meio contínuo pela taxa de cisalhamento imposta pelo fluxo, e as forças interfaciais (Γ/D), onde Γ é a tensão interfacial e D é o diâmetro da partícula:

$$Ca = \frac{\eta_m \cdot \dot{\gamma} \cdot D}{2\Gamma} \quad (2.51)$$

A Equação 2.51 indica que quanto maior a tensão interfacial (Γ) relativamente à força deformacional ($\eta_m \dot{\gamma}$), e quanto menor o diâmetro da partícula, menos a gota irá se deformar. Portanto, a deformação da gota resulta de um balanço entre a tensão interfacial (que tende a manter as gotas na forma esférica) e as forças deformacionais (que tendem a alongar as partículas).

Quando o número capilar é pequeno, as forças interfaciais predominam e a partícula tem maior estabilidade. Por outro lado, quando a tensão interfacial não consegue mais balancear as forças viscosas, ou seja, o número capilar é maior que um valor crítico, a partícula se torna instável e quebra.

Taylor definiu um número adimensional (E) para descrever a quebra de partículas dispersas em sistemas Newtonianos submetidos a campos de cisalhamento puros:

$$E = Ca \left[\frac{(19\eta_r + 16)}{(16\eta_r + 16)} \right] \quad (2.52)$$

A baixas deformações, quando os efeitos da tensão interfacial predominam sobre os efeitos viscosos (baixos valores de η_r), a deformabilidade (Def) e o ângulo de orientação (α) (ver Figura 2.16) da partícula podem ser expressos como:

$$Def = \frac{(L-B)}{(L+B)} \quad ; \quad \alpha = \frac{\pi}{4} \quad (2.53)$$

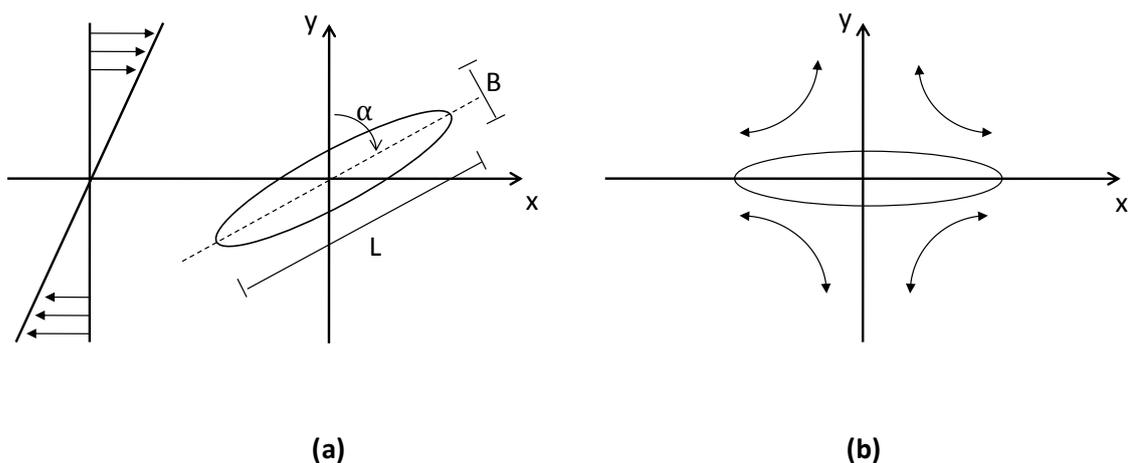


Figura 2.16 - Representação esquemática da deformação e orientação de uma partícula segundo a teoria de Taylor: (a) fluxo cisalhante; (b) fluxo alongacional (hiperbólico) com definição de L , B , α [36].

Das Equações 2.51 e 2.52 observa-se que a razão de viscosidades, a tensão de cisalhamento, o diâmetro da partícula e a tensão interfacial são parâmetros críticos que controlam a deformação e quebra de partículas em sistemas Newtonianos. Estas equações, entretanto, não consideram o efeito contrário de coalescência (aglomeração) das partículas.

Estudando ainda sistemas Newtonianos em fluxos de cisalhamento, Karam, Bellinger e Tavvag [37] encontraram uma dependência gráfica da quebra de partículas e da razão de viscosidades do “tipo U”, o que indica que há um limite superior e inferior de razão de viscosidades entre a fase dispersa e a matriz nas quais a quebra não irá ocorrer. Para razões de viscosidades elevadas, as forças viscosas responsáveis pela quebra das partículas não conseguem sobrepor-se às forças interfaciais que as mantêm inteiras, não ocorrendo quebra. Para razões de viscosidades muito baixas, a partícula será deformada intensamente, mas não romperá [37].

Rumscheidt e Mason [36] observaram diferentes formas de deformação e quebra de partículas em fluxo cisalhante e em fluxo elongacional:

a) Para fluxo em cisalhamento:

- $p/\eta_r > 6 \rightarrow$ não ocorre quebra de partículas;
- $p/\eta_r = 1 \rightarrow$ partículas se estendem na forma de cilindros, empescoçam em sua metade e quebram em duas partículas menores;
- $p/\eta_r = 0,7 \rightarrow$ partículas se estendem em fibrilas que se quebram em um grande número de partículas pequenas;

b) Para fluxo elongacional:

- $p/0,2 < \eta_r < 3,7 \rightarrow$ partículas pequenas se desprendem da partícula original na forma de fibrilas;
- $p/\eta_r < 0,2 \rightarrow$ partículas pequenas são formadas da partícula original através de um mecanismo chamado de instabilidade capilar;
- $p/\eta_r \approx 1 \rightarrow$ partículas menores são obtidas;

Um dos primeiros trabalhos a respeito do crescimento de instabilidades capilares em corpos fibrilares Newtonianos dispersos em uma matriz também

Newtoniana foi realizado por Tomotika [38], baseado na teoria de instabilidade de Rayleigh.

Uma instabilidade capilar é definida como a instabilidade de uma fibrila de fluido dispersa em outro fluido. Tomotika verificou que o tempo requerido para a quebra por meio do mecanismo de instabilidade capilar depende de parâmetros como a tensão interfacial, a razão de viscosidades e o diâmetro inicial da fibrila.

Segundo a teoria de Tomotika [38], fibrilas sofrem distorções senoidais e se tornam instáveis quando o comprimento de onda (λ) das distorções for maior que o perímetro da seção transversal da fibrila, $2\pi R_0$ (Figura 2.17). A tensão interfacial diminui com o aumento da amplitude e assim a coesão não pode ser mantida e a fibrila se decompõe em uma fileira de pequenas partículas. Quando $\lambda > 2\pi R_0$, a amplitude da distorção (α) cresce exponencialmente com o tempo, e o tempo necessário para o rompimento da coluna (t_b) é função também do número de capilaridade Ca . A quebra da fibrila ocorre quando $\alpha = R_m \approx 0,81R_0$.

Portanto, t_b e $Ca_{\text{crítico}}$ são dois importantes parâmetros para descrever o processo de quebra: $Ca > Ca_{\text{crítico}}$ é o requisito para a quebra, que é alcançada quando $t > t_b$.

A Teoria de Tomotika [38] prediz que a quebra a $t = t_b$ é instantânea e uniforme e que o diâmetro das partículas resultantes é $4R_0$.

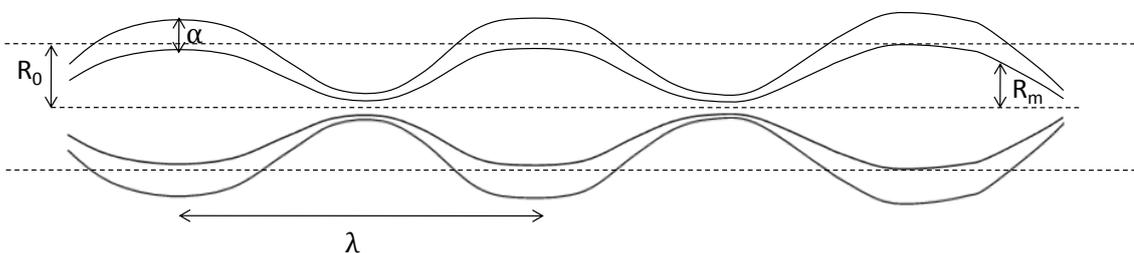


Figura 2.17 - Representação esquemática do distúrbio senoidal da fibrila com definição de R_0 , R_m , λ e α [36].

2.3.2.2 Deformação e quebra de partículas em sistemas poliméricos

Muitos trabalhos experimentais [36] mostram que, para sistemas poliméricos, o tamanho final da partícula no equilíbrio é geralmente maior que o previsto pela Teoria de Taylor (Equação 2.51). Isto porque a Teoria de Taylor é falha quando aplicada a essa classe de materiais, pois desconsidera o efeito da viscoelasticidade dos polímeros e a coalescência das partículas, que ocorre simultaneamente ao processo de quebra.

Polímeros são líquidos viscoelásticos e nestes sistemas a forma das gotas não é somente determinada pelas forças viscosas, mas também pela distribuição de pressão em torno da partícula, resultante da elasticidade. Portanto, as características de deformação e quebra de partículas em sistemas viscoelásticos são bem diferentes com relação aos sistemas Newtonianos.

Van Oene estudou os mecanismos de formação de duas fases em uma mistura de dois fluidos viscoelásticos e sugeriu que uma tensão extra é gerada em torno da interface devido às taxas de cisalhamento e propriedades reológicas diferentes de cada fase. Essa tensão extra é dada em função da primeira diferença de tensões normais ($\tau_{11}-\tau_{22}$), que representa a componente elástica de materiais viscoelásticos tais como os materiais poliméricos. Considerações termodinâmicas levam à seguinte relação para o coeficiente de tensão interfacial dinâmico:

$$\Gamma = \Gamma_0 + \left(\frac{D}{12}\right) [(\tau_{11} - \tau_{22})_d - (\tau_{11} - \tau_{22})_m] \quad (2.54)$$

Na Equação 2.54, Γ_0 é a tensão interfacial na ausência de fluxo, D é o diâmetro da partícula, $(\tau_{11}-\tau_{22})_d$ é a primeira diferença de tensões normais da fase dispersa e $(\tau_{11}-\tau_{22})_m$ da matriz.

A Equação 2.54 indica que quanto maior a elasticidade da fase dispersa em relação à fase contínua, ou seja, $(\tau_{11}-\tau_{22})_d > (\tau_{11}-\tau_{22})_m$ e, portanto $\Gamma > \Gamma_0$, maior será a estabilidade das partículas da fase dispersa na matriz. Em outras palavras, quanto maior a elasticidade da fase dispersa, menor a probabilidade de quebra e, portanto, maiores serão as gotas formadas. Por outro lado, se

$(T_{11}-T_{22})_d < (T_{11}-T_{22})_m$, a Equação 2.54 prediz que $\Gamma < \Gamma_0$ e então o fluxo tende a acelerar o processo de dispersão.

De uma maneira restrita, o comportamento microrreológico de um sistema líquido bifásico pode dar uma orientação geral para o processo de deformação e quebra de partículas durante o processo de mistura em uma extrusora de dupla rosca, sendo que a morfologia de fases será afetada pelos mecanismos de quebra (cominuição) e aglomeração (coalescência) de partículas.

2.3.2.3 Coalescência de partículas em blendas poliméricas

A coalescência pode ser acelerada pelos mesmos fatores que favorecem o processo de quebra de gotas, ou seja, taxa de cisalhamento elevada e baixa viscosidade da fase dispersa. As colisões das partículas, as quais podem levar a coalescência, não ocorrem somente durante o fluxo, mas também na ausência deste. Neste último caso, são causadas por movimentos Brownianos, dinâmica de flutuação de concentrações, etc.

Wu [37] obteve uma equação semi-empírica que correlaciona o número de capilaridade e a razão de viscosidades com o diâmetro final de partículas em blendas extrudadas.

$$D = \frac{4\Gamma \cdot \eta_r^{\pm 0,84}}{\dot{\gamma} \cdot \eta_m} \quad (2.55)$$

Na Equação 2.55, o sinal positivo do expoente aplica-se no caso de razões de viscosidades maiores que 1 e o sinal negativo para razões de viscosidades menores que 1. Esta equação indica que o diâmetro da partícula dispersa é diretamente proporcional à tensão interfacial (Γ) e à razão de viscosidades (η_r) elevada à potência $\pm 0,84$, ou seja, partículas menores da fase dispersa são obtidas quando a tensão interfacial é baixa e quando $\eta_r \approx 1$.

Tokita [37], em seu trabalho, sugeriu que o diâmetro da partícula em equilíbrio na mistura é originado por um processo de quebra e coalescência

contínuo das partículas da fase dispersa. O tamanho da partícula no equilíbrio é alcançado quando a taxa de quebra se iguala à taxa de coalescência, dadas respectivamente pelas equações abaixo, onde E_{DK} é a energia para a quebra das partículas, Γ é a tensão interfacial, D é o diâmetro das partículas, ϕ_d é a fração volumétrica da fase dispersa, η_d é a viscosidade da fase dispersa, $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento e P_r é a probabilidade de uma colisão resultar em coalescência:

$$K_{quebra} = \frac{\eta_d \cdot \dot{\gamma}^2}{E_{DK} + 6\Gamma/D} \quad (2.56)$$

$$K_{coalescência} = \frac{4}{\pi} \cdot P_r \cdot \phi_d \cdot \dot{\gamma} \quad (2.57)$$

Na condição de equilíbrio, quando as taxas de quebra e coalescência são iguais ($K_{quebra} = K_{coalescência}$), o diâmetro de equilíbrio da partícula (D_{eq}) é dado por:

$$D_{eq} = \frac{24 \cdot P_r \cdot \Gamma}{\pi \cdot \sigma_{12}} \left(\phi_d + \frac{4 \cdot P_r \cdot E_{DK}}{\pi \cdot \sigma_{12}} \cdot \phi_d^2 \right) \quad (2.58)$$

Na Equação 2.58, $\sigma_{12} = \eta_d \dot{\gamma}$. A relação dada por esta equação indica que o diâmetro de equilíbrio da partícula aumenta com a concentração da fase dispersa e com a tensão interfacial, e diminui com o aumento da tensão de cisalhamento.

2.3.2.4 Influência de parâmetros dos polímeros sobre o desenvolvimento da morfologia de fases em blendas imiscíveis

2.3.2.4.1 Razão de viscosidades

A razão de viscosidades (η_r), ou seja, (viscosidade da fase dispersa / viscosidade da matriz) é uma das variáveis mais críticas no controle da morfologia de blendas poliméricas. De forma geral, se o componente disperso

possui viscosidade mais baixa do que a do componente majoritário ($\eta_r < 1$), poderá apresentar-se finamente e uniformemente disperso. De forma contrária, caso a viscosidade da fase dispersa seja maior do que a da matriz ($\eta_r > 1$), a dispersão poderá ser ruim [35].

No caso em que a viscosidade da fase dispersa é relativamente elevada, os processos de deformação e quebra tornam-se bastante difíceis. Quando a viscosidade da fase dispersa é relativamente baixa, as partículas conseguem se deformar extensamente, porém a quebra não ocorre e, além disso, o processo de coalescência das partículas é acelerado pela baixa viscosidade da fase dispersa [39].

2.3.2.4.2 Efeito da elasticidade

Sundararaj e Macosko [40] incluíram o fator de elasticidade da partícula na Equação 2.59 desenvolvida por Taylor. A condição de quebra da partícula e seu diâmetro final podem ser previstos, respectivamente, pelas Equações 2.59 e 2.60:

$$\eta_m \cdot \dot{\gamma} > Ca_{crítico} \cdot \left(\frac{2\Gamma}{D} \right) + N_1 \quad (2.59)$$

$$D > \frac{2 \cdot \Gamma \cdot Ca_{crítico}}{(\eta_m \cdot \dot{\gamma}) - N_1} \quad (2.60)$$

2.3.2.4.3 Efeito da taxa de cisalhamento

À medida que a taxa de cisalhamento aumenta, o processo de quebra da fase dispersa é acelerado. Entretanto, o processo de coalescência também aumenta, devido à viscosidade da matriz diminuir com o aumento da taxa de cisalhamento (“shear thinning”). Portanto, há uma taxa de cisalhamento ótima onde as taxas dos processos de quebra e coalescência das partículas são otimizadas, de tal forma que o tamanho da partícula é minimizado [40].

A condição de quebra da partícula e seu diâmetro final podem ser previstos pelas Equações 2.59 e 2.60 respectivamente.

2.3.2.4.4 Efeito da composição

A morfologia final de uma blenda polimérica depende de um balanço entre os fenômenos de deformação e quebra das partículas e da coalescência das mesmas. Por este motivo, uma grande variedade de estruturas morfológicas é obtida variando a composição da blenda. O aumento da fração de fase dispersa resulta num aumento do tamanho de partículas decorrente do processo de coalescência. Conforme discutido anteriormente, o aumento da concentração da segunda fase significa um aumento do número de partículas, ocorrendo então, maior número de colisões entre elas. A variedade de parâmetros que determinam a extensão de ocorrência de coalescência tais como o raio da partícula, a viscosidade de cada fase e a tensão interfacial, é resultante das características intrínsecas a cada componente da blenda [35].

2.3.2.4.5 Efeito da modificação interfacial

A interface de blendas poliméricas imiscíveis no estado fundido possui elevada mobilidade. Este comportamento da interface contribui de forma significativa para os efeitos de coalescência da fase dispersa durante o processo de mistura, resultando em morfologias de fases com dispersão ruim.

Imobilização da interface e conseqüentemente, supressão do processo de coalescência, vêm sendo conseguidos pela introdução de moléculas poliméricas com atividade na interface entre os componentes da blenda durante o processo de mistura. Essas moléculas são chamadas de compatibilizantes interfaciais e possuem a função de dispersar e estabilizar a morfologia de fases de blendas poliméricas imiscíveis.

Alguns estudos [41-43] demonstram que a localização das moléculas do compatibilizante na interface pode também promover a redução da tensão interfacial entre as fases, de modo que é possível que a redução do tamanho da fase dispersa seja contribuição desse efeito. Entretanto, esta contribuição

aparentemente é pequena em comparação com o efeito promovido pela supressão da coalescência [44].

O mecanismo de supressão de coalescência pela localização de moléculas do compatibilizante na interface entre duas fases poliméricas é mostrado esquematicamente na Figura 2.18. Quando duas partículas da fase dispersa com superfícies saturadas pelas moléculas do compatibilizante se aproximam, há compressão dos segmentos de cadeia do compatibilizante. Como estes segmentos estão confinados, a compressão gera uma repulsão elástica entre as partículas de tal modo que o contato entre elas é evitado, suprimindo então, o processo de coalescência [45, 46].

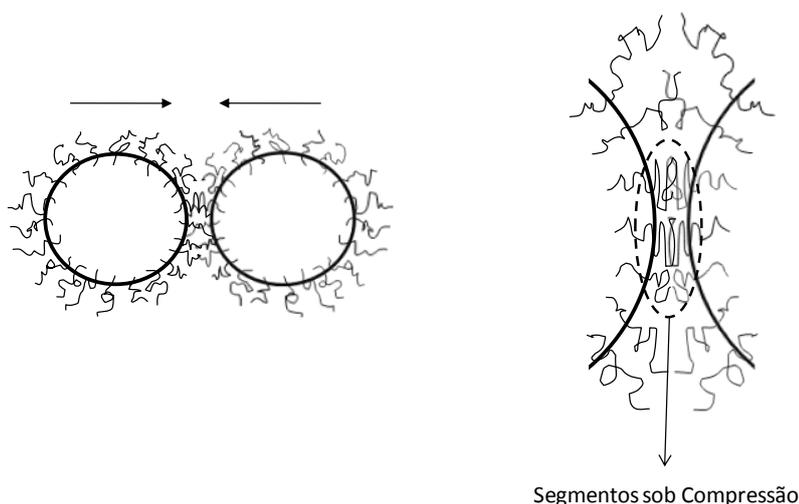


Figura 2.18 - Esquema ilustrativo do mecanismo pelo qual compatibilizantes interfaciais evitam o processo de coalescência [46].

Outro benefício da localização das moléculas do compatibilizante na interface entre os componentes da blenda é promover maior adesão interfacial, o que se deve à capacidade de cada segmento de cadeia do compatibilizante penetrar nas fases dispersas e matriz, permitindo o entrelaçamento das cadeias poliméricas [47, 48]. Este aumento de adesão interfacial promoverá, durante testes mecânicos, uma maior eficiência de transferência de tensões entre as fases, o que proporciona melhores propriedades mecânicas à blenda.

Compatibilização interfacial pode ser conseguida principalmente através de duas formas:

- (1) Compatibilização física, na qual as moléculas do compatibilizante são adicionadas na forma de copolímeros em bloco ou enxertados, com segmentos miscíveis com cada uma das fases da blenda.
- (2) Compatibilização reativa, na qual as moléculas do compatibilizante são formadas “in situ”, ou seja, durante a mistura. Neste caso, as cadeias poliméricas da fase contínua e da fase dispersa devem possuir grupos funcionais que possam reagir durante o processamento no estado fundido.

A técnica de compatibilização reativa possui algumas vantagens sobre a adição de copolímeros pré-fabricados. A probabilidade de localização das moléculas do compatibilizante na interface da blenda é maior quando os compatibilizantes são formados “in situ”, pois estes são produzidos na própria interface. Copolímeros pré-fabricados possuem uma tendência maior para formar miscelas dentro de uma das fases devido à difusão relativamente lenta de suas moléculas para a interface, comprometendo a compatibilização.

Na compatibilização reativa, o tamanho final da fase dispersa está relacionado diretamente com a quantidade do copolímero compatibilizante formado na interface [11].

Das teorias envolvendo tenacificação de matrizes termoplásticas pela incorporação de partículas de borracha [5], sabe-se que as características morfológicas da blenda tais como o tamanho médio de partículas e a concentração da fase dispersa têm grande influência em suas propriedades mecânicas. Partículas de borracha uniformemente dispersas, com tamanhos em níveis submicron, são geralmente pré-requisitos para a obtenção de um comportamento adequado com relação à resistência ao impacto da blenda.

Entretanto, como no caso do presente estudo, o PET é um termoplástico altamente polar, contendo dois grupos reativos finais de cadeia (hidroxila e carboxila), enquanto que elastômeros são geralmente apolares devido à ausência de funcionalidade. Estas diferenças de comportamentos quanto à polaridade dos componentes da blenda gera uma alta tensão interfacial entre eles, e blendas formadas de poliésteres e elastômeros na maioria das vezes produzem sistemas com morfologias de fases não adequadamente dispersas.

Esta morfologia de fases instável e com pobre adesão interfacial resultam em um material com propriedades mecânicas ruins. Para efetivamente desenvolver blendas de poliéster/elastômero com uma morfologia de fases adequada, é necessária a compatibilização reativa entre os componentes. A compatibilização reativa pode ser obtida pela utilização de elastômeros funcionalizados que permita a ocorrência de reações químicas com os grupos funcionais presentes na matriz.

2.3.3 Mecanismos de Deformação em Blendas de Polímeros Modificados com Elastômeros

2.3.3.1 Considerações gerais

No início dos estudos sobre tenacificação, as teorias concentravam-se basicamente na fase borrachosa e no seu respectivo papel na prevenção de uma fratura frágil. Considerava-se que as partículas de borracha agiam como obstáculos para a propagação da trinca. Esta idéia, inicialmente proposta por Merz [49] sugeria que as partículas de borracha manteriam juntas as faces opostas de uma trinca em crescimento, sendo estiradas na medida que a matriz se partia, inibindo assim a propagação da trinca. Sugeria-se que o efeito estabilizante das partículas elastoméricas permitia a formação de um grande número de microtrincas ao invés de uma única trinca catastrófica. Esta teoria explicava as características do “embranquecimento sob tensão” (“stress whitening”), observadas em polímeros tenacificados quando submetidos a tensões, e a habilidade destes materiais em absorver grandes quantidades de energia deformacional antes de fraturarem. Entretanto, não explicava satisfatoriamente como a energia era absorvida num ensaio de impacto, e as diferenças observadas no comportamento de fratura de alguns polímeros.

No entanto, atualmente é reconhecido que a absorção de energia ocorre quase que inteiramente na matriz. Estudos de Paul e Newman [49] mostraram que as teorias anteriores eram inconsistentes, considerando-se a energia total requerida para deformar as partículas, e que apenas 10% da absorção total de energia pelo sistema eram devido às partículas de borracha. Eles então

propuseram que a função das partículas de borracha era a de promover e controlar a deformação da matriz, provendo um grande número de pontos concentradores de tensão, que induziriam tensões triaxiais na matriz, de modo que deformações localizadas poderiam facilmente ser iniciadas, originando na matriz mecanismos de “microfibrilamento sob tensão” (“crazing”) e “escoamento por cisalhamento” (“shear yielding”) [7].

2.3.3.2 Microfibrilamento sob tensão (“crazing”)

Quando uma tensão de tração é aplicada a um polímero vítreo, formam-se “microfissuras” no plano perpendicular a direção de aplicação do esforço. Estas microfissuras por sua vez, são estabilizadas por fibrilas do material polimérico fortemente orientadas, dificultando a formação de uma trinca catastrófica. Esta região formada por uma rede de fibrilas (10 a 40 nm) e vazios (10 a 20 nm) interpenetrantes é denominada “microfibrilação” (“craze”), e sua ocorrência induzem a grandes variações volumétricas, conforme ilustra a Figura 2.19.

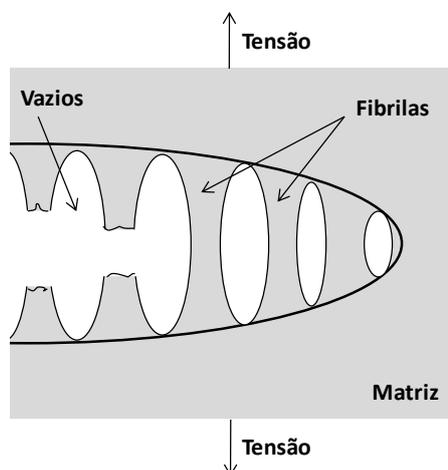


Figura 2.19 - Representação esquemática de uma microfibrilação (craze) [50].

As deformações plásticas inerentes à formação das microfibrilações constituem um importante processo de absorção de energia. Basicamente, nos homopolímeros, as microfibrilações se iniciam em regiões de elevada concentração de tensão, tais como regiões próximas a defeitos estruturais,

vazios e impurezas. As microfibrilações ocorrem somente sob um estado de tensão de tração hidrostática e são consideradas o principal mecanismo de absorção de energia de polímeros que apresentam comportamento frágil.

Os mecanismos de deformação em polímeros tenacificados são os mesmos que os observados nos homopolímeros de origem, sendo que as partículas de borracha provocam mudanças muito mais quantitativas do que qualitativas. Isso se deve às perturbações induzidas no campo de tensões da matriz, causados pela presença das partículas de borracha. Embora nos homopolímeros também existam agentes concentradores de tensão (como vazios e impurezas), nos polímeros tenacificados com borracha, as partículas dispersas permitem um nível superior de concentração de tensões, com a vantagem de estarem distribuídas de maneira mais uniforme por todo o material. Assim, as fibrilas estão sujeitas a níveis de tensão menores e, portanto as microfibrilações são mais estáveis, podendo absorver grandes quantidades de energia deformacional antes de romperem.

A base da teoria é que as partículas de borracha podem tanto iniciar como controlar o crescimento das microfibrilações. Sob tensões de tração, microfibrilas são iniciadas nos pontos de máxima deformação (regiões próximas ao equador das partículas de borracha), e se propagam seguindo estes planos. A terminação das microfibrilações se dá quando a concentração de tensões na ponta cai abaixo de um valor crítico, ou quando uma nova partícula é encontrada. O resultado é um grande número de pequenas microfibrilações ao invés de um pequeno número de grandes microfibrilações, fato observado no caso de polímeros não modificados com borracha. Em termos de mecânica de fratura, o defeito da trinca é reduzido de alguns milímetros para alguns microns e conseqüentemente, o material pode absorver muito mais energia deformacional antes de fraturar, resultando em maior tenacidade.

A formação de microfibrilações pode então ser dividida em três etapas: iniciação, propagação e terminação. No estágio inicial forma-se uma microfibrilação incipiente através da formação de vazios em regiões de alta concentração de tensões, como defeitos superficiais, riscos, e oclusões

internas. O processo continua no estágio de propagação de modo que a própria microfibrilação passa a ser um concentrador de tensões. A propagação é semelhante ao processo de alargamento de uma trinca. A terminação ocorre quando se atinge uma nova partícula, ou a concentração de tensão na frente em crescimento cai a um nível inferior ao nível crítico.

2.3.3.3 Escoamento por cisalhamento (“shear yielding”)

A Figura 2.20 mostra a representação esquemática de bandas de cisalhamento.

Basicamente, bandas de cisalhamento são formadas pelo deslizamento de planos específicos em regiões sujeitas a altas deformações cisalhantes. Representam uma resposta não-elástica do material a um carregamento mecânico, e um importante mecanismo de absorção de energia.

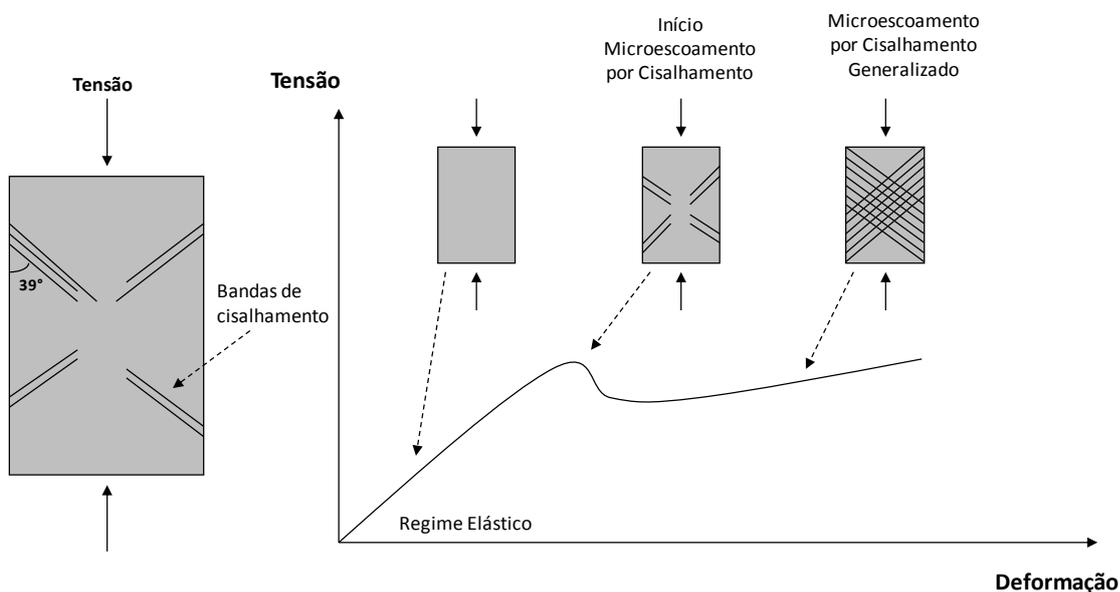


Figura 2.20 - Representação esquemática do mecanismo de microdeformação por bandas de cisalhamento [50].

O escoamento por cisalhamento pode ocorrer em alguns polímeros tanto de maneira não-homogênea, denominado então de zonas difusas (“diffuse zones”), como em escoamentos homogêneos localizados, denominados

bandas de cisalhamento (“shear bands”). Enquanto as bandas de cisalhamento se orientam a aproximadamente 45° da direção de aplicação da tensão, as zonas difusas parecem se orientar ao longo das direções de máximas tensões de cisalhamento.

2.3.3.4 Cavitação de partículas

Fenômenos como o microfibrilamento sob tensão e escoamento por cisalhamento estão associados à cavitação de partículas poliméricas. Observações atuais mostram que partículas de borracha em polímeros tenacificados não agem somente como agentes concentradores de tensões, mas também que a cavitação dessas partículas durante processos de deformação, conforme ilustrado na Figura 2.21, podem aliviar tensões triaxiais e dissipar energia por meio de escoamentos ao redor da matriz.

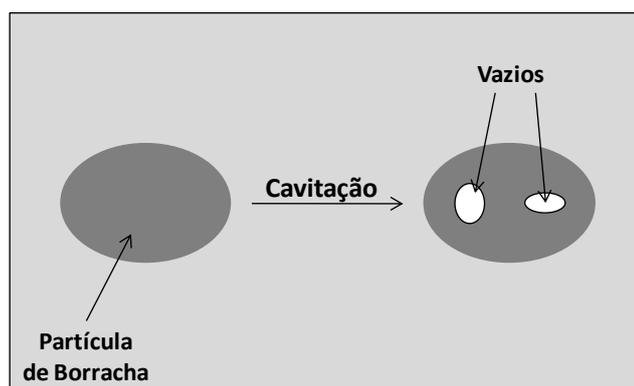


Figura 2.21 - Representação esquemática do processo de cavitação de partículas de borracha [50].

2.3.3.5 Ação conjunta de microfibrilamento múltiplo e microescoamento por cisalhamento

Segundo Bucknall [49], tanto o mecanismo de microfibrilamento múltiplo quanto o mecanismo de microescoamento por cisalhamento atuam em conjunto no processo de absorção de energia deformacional e de impacto em polímeros tenacificados com partículas elastoméricas.

Geralmente, quando polímeros tenacificados são submetidos a tensões de tração observam-se contribuições parciais dos dois mecanismos para a

deformação total. Como estes mecanismos atuam simultaneamente, é razoável esperar que eles sofram interações durante o processo de deformação e, além disso, por possuírem direções diferentes, acredita-se que as bandas de cisalhamento agem como obstáculos para a propagação das microfibrilações. Portanto, os dois mecanismos de tenacificação não são apenas simultâneos, mas atuam em sinergismo.

Medidas de deformação volumétrica em ensaios de tração (com uso de extensômetros especiais) são técnicas muito utilizadas para a análise quantitativa da contribuição parcial de cada um dos mecanismos de tenacificação. Microfibrilações causam grandes variações de volume no material (devido geração de porosidade), enquanto que as bandas por cisalhamento ocorrem a volumes praticamente constantes, o que permite a análise e diferenciação destes mecanismos [51]. Desse modo, curvas de variação volumétrica em função da deformação longitudinal, como por exemplo, a ilustrada na Figura 2.22, podem detectar as contribuições dos mecanismos, onde a inclinação da curva dá a medida na qual o microfibrilamento contribui na deformação total. Assim, uma inclinação de 45° representa 100% de microfibrilamento sob tensão, enquanto que uma inclinação nula representa 100% de escoamento por cisalhamento.

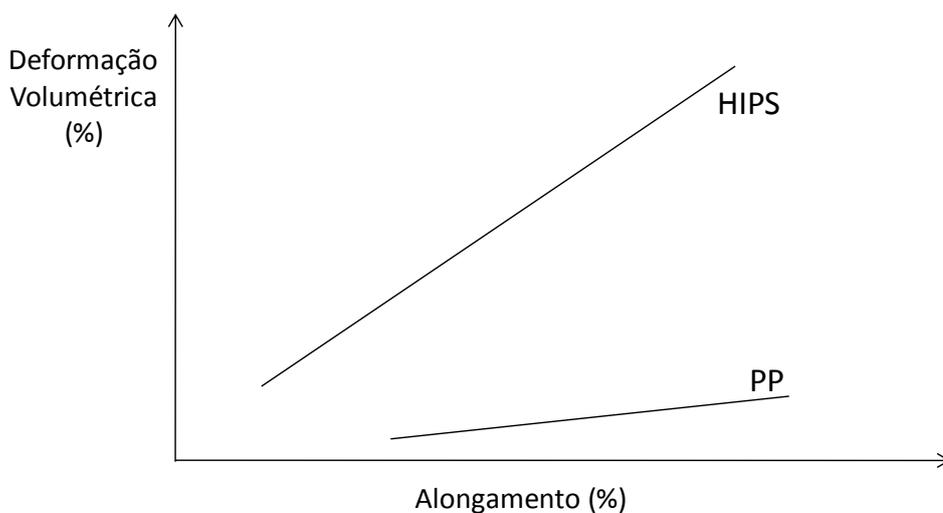


Figura 2.22 - Medidas de deformação volumétrica [51].

2.3.3.6 Efeito de parâmetros morfológicos sobre a tenacificação

2.3.3.6.1 Tamanho de partículas

É reconhecido que o tamanho das partículas de borracha tem um grande efeito nos processos de tenacificação e que, para cada tipo de matriz polimérica parece haver um tamanho ótimo de partículas [49].

Segundo Bucknall [49], existem algumas possíveis explicações para estas observações:

- (1) Partículas pequenas são ineficientes para iniciar as microfibrilações;
- (2) Partículas pequenas são ineficientes para controlar o crescimento das microfibrilações;

Portanto, tanto a iniciação como o controle do crescimento das microfibrilações são ineficientes com partículas pequenas. A ineficiência desses mecanismos produz um mesmo efeito, ou seja, ao invés de um grande número de pequenas microfibrilações, são formadas grandes microfibrilações em menor número, fato que reduz a resistência ao impacto do material.

Um simples teste de tração é suficiente para determinar se a iniciação de microfibrilações é afetada pelo tamanho de partículas, uma vez que uma redução na taxa de iniciação das mesmas leva a um aumento na tensão de escoamento. O mesmo teste fornece informações sobre o crescimento das microfibrilações já que uma redução no alongamento máximo indica que as partículas de elastômero estão sendo ineficientes no controle da propagação das microfibrilações.

Em polímeros relativamente dúcteis, o crescimento das microfibrilações é inibido por microescoamento por cisalhamento. As partículas de elastômero podem ser pequenas para controlar o crescimento das microfibrilações diretamente, mas grandes o suficiente para controlá-lo indiretamente através da iniciação de microescoamento por cisalhamento. Este efeito explica porque o tamanho de partículas crítico diminui com o aumento da ductilidade da matriz. O microescoamento por cisalhamento compensa a menor formação de microfibrilações e, ao mesmo tempo, evita que estas atinjam um tamanho demasiadamente grande.

Wu [50] em seus estudos com polímeros dúcteis tenacificados propõe uma abordagem diferente, segundo a qual não é o tamanho das partículas que realmente afeta as propriedades do polímero modificado, mas sim a distância média interpartículas, denominada de espessura de interligação (“interligament thickness”), de modo que existe uma transição frágil-dúctil quando a distância interpartícula cai abaixo de um valor crítico. Este efeito teria origens na sobreposição de campos de tensão de partículas adjacentes. Se a espessura da interligação é menor que o valor crítico, ocorre uma transição de um estado de deformação plana para um estado de tensão plana, o que torna a blenda tenaz. Caso a espessura de interligação seja maior que o valor crítico, esta transição não ocorre e a blenda fratura fragilmente. No caso de blendas reais, o que existe é uma dispersão de espessuras de interligação, assim, deve-se trabalhar com um valor médio e compará-lo ao valor crítico para saber se a blenda será frágil ou dúctil.

O efeito da distribuição de tamanhos de partículas também deve ser considerado, visto que alguns estudos [49] constataram uma maior eficiência de tenacificação em ABS com distribuição bimodal de partículas ao invés de uma distribuição normal. Neste caso, as partículas maiores cooperam com as menores na estabilização do crescimento das microfibrilações e aumentam a energia de fratura.

2.3.3.6.2 Adesão entre as fases

A adesão interfacial é de vital importância no processo de tenacificação para que possa haver uma eficiente transferência de tensão da matriz, sujeita às solicitações, para as partículas de borracha, de modo que os mecanismos de tenacificação possam atuar de maneira efetiva. O mecanismo de terminação de microfibrilações é prejudicado quando as interações matriz-partículas são fracas, e ao invés de se estabilizarem as microfibrilações, uma baixa adesão pode provocar um “desacoplamento” das partículas em relação à matriz, onde o vazio formado pode induzir uma rápida propagação das trincas, aumentando a possibilidade de fratura frágil.

2.3.3.6.3 Grau de ligações cruzadas

Segundo Bucknall [49], partículas elastoméricas com nenhum ou com baixo grau de ligações cruzadas tendem a se quebrar durante o processamento do fundido e podem tornar-se tão finamente dispersas (devido à altas tensões de deformação) que o tamanho de partículas ficaria abaixo do diâmetro crítico para tenacificação. Mesmo que o tamanho crítico de partícula não fosse alcançado, problemas de anisotropia de propriedades, oriunda da deformação sob escoamento das partículas de borracha poderiam ocorrer em extrusão ou moldagem por injeção.

Por outro lado, partículas de borracha com elevado grau de ligações cruzadas apresentam altos módulos de elasticidade e uma menor tendência a sofrerem cavitação, o que prejudica o desempenho do material sob impacto. O ideal então é que se tenha um grau moderado de ligações cruzadas para que as partículas de borracha possam promover eficientemente os mecanismos de tenacificação.

2.3.3.6.4 Fração volumétrica da fase dispersa

A quantidade de borracha adicionada a um polímero no processo de tenacificação afeta diretamente as características morfológicas da blenda e, portanto, suas propriedades. É reconhecido que, quanto mais borracha é adicionada ao sistema melhores são as propriedades de impacto, porém menor a rigidez da blenda. Deste modo, é necessária uma quantidade de borracha adequada para promover a tenacificação a um nível desejado, mas sem perdas significativas de rigidez, para que o material possa efetivamente ser utilizado para fins de engenharia.

2.3.3.6.5 Condições de ensaio

Além das características materiais, as condições de ensaio têm influência marcante sobre as propriedades finais de blendas poliméricas. Em

plásticos tenacificados com borracha nota-se uma variação nos mecanismos de tenacificação com a temperatura e taxas de deformação.

Plásticos tenacificados com borracha, em temperaturas muito baixas (abaixo da T_g da fase elastomérica), são quebradiços num teste de impacto. Aumentando a temperatura do ensaio, o material é levado para uma região de maior tenacidade onde há evidência de escoamento, geralmente marcado por branqueamento próximo a ponta do entalhe.

2.4 Extrusão Reativa

Extrusão reativa pode ser definida como um processo de extrusão contínuo onde ocorrem reações químicas entre dois ou mais materiais (polímeros, monômeros, cargas, etc), sob condições de cisalhamento e temperatura controlados e tempo de residência relativamente curto. A extrusão reativa pode ser utilizada na construção de vários sistemas, como por exemplo, na formação de copolímeros e blendas poliméricas, polimerização (monômero com monômero), reações de funcionalização, graftização, compostagem e outras, através de ligações covalentes, iônicas ou pontes de hidrogênio entre os componentes, além do controle de degradação, peso molecular e propriedades reológicas. Para que se efetivem as reações, é necessário que exista uma alta concentração de grupamentos co-reativos entre os materiais envolvidos ou a presença de grupos funcionais altamente reativos nos materiais [52].

3. ESTADO DA ARTE

Os bancos de dados utilizados na pesquisa bibliográfica sobre o “estado da arte” em blendas e compósitos poliméricos foram: Science Direct (www.sciencedirect.com), Periódicos CAPES (www.periodicos.capes.gov.br), Chemical Abstracts Service (www.cas.org) e ISI Web of Knowledge (www.isiknowledge.com).

Considerando os sistemas propostos no presente trabalho e as variáveis que regem as propriedades dos mesmos conforme abordado na revisão teórica, é importante realizar, em primeiro lugar, uma abordagem sobre ligações químicas, de forma a entender as possibilidades de reações entre os grupos reativos disponíveis na matriz de PET (carboxila e hidroxila), no tratamento superficial das fibras de vidro (epóxi e amina) e nas borrachas reativas (epóxi e anidrido cíclico) do compósito híbrido ternário de PET reciclado/fibras de vidro/elastômeros olefínicos reativos e assim, compreender como ocorre a compatibilização interfacial seletiva entre estes materiais e sua influência nas propriedades mecânicas finais do compósito. O PET possui além de grupamentos polares ésteres ao longo da cadeia, grupamentos finais reativos hidroxílicos (-OH) e carboxílicos (-COOH). As fibras de vidro, por sua vez, apresentam tratamentos superficiais de agentes de acoplamento amino e epóxisilanos. As borrachas possuem grupamentos reativos do tipo epóxi (metacrilato de glicidila – GMA) e anidrido cíclico (anidrido maléico – MAH).

Além disso, serão também abordados aspectos referentes às propriedades reológicas dos materiais, também importantes na definição da morfologia de blendas e compósitos. A morfologia por sua vez, determina as propriedades mecânicas finais dos materiais.

Na literatura sobre copolimerização e extensão de cadeia via extrusão reativa [52] encontramos a afirmação que, para que ocorra uma ligação covalente entre dois materiais devemos ter de um lado uma funcionalidade eletrofílica e do outro uma funcionalidade nucleofílica. Grupos funcionais nucleofílicos são aqueles que no balanço geral de distribuição de cargas possuem carga negativa, tais como grupos carboxílicos, aminas e hidroxilas. Grupos eletrofílicos são aqueles que da mesma forma geral possuem balanço

de cargas positivo, como por exemplo, grupos anidrido cíclico, epóxi, oxazolina, etc.

Martin e co-autores [10] estudaram blendas de poli(tereftalato de butileno) (PBT) com copolímeros de etileno-acrilato de etila (E-EA) e terpolímeros de etileno-acrilato de metila-metacrilato de glicidila (E-MA-GMA) contendo diferentes concentrações de grupos funcionais epóxi (GMA).

De acordo com o estudo, as blendas de PBT/E-EA apresentaram características de blendas não-compatibilizadas, tais como falta de adesão interfacial e morfologia instável e não-uniforme. Ao contrário, blendas contendo terpolímeros de E-MA-GMA exibiram um comportamento mais complexo. Experimentos de fracionamento demonstraram a ocorrência de duas reações competitivas durante as misturas: (1) reações de compatibilização interfacial entre finais de cadeia do PBT e os grupos epóxi presentes no terpolímero E-MA-GMA, resultando na formação do copolímero graftizado de PBT-graft-E-MA-GMA e (2) reações de reticulação da fase elastomérica devido à presença simultânea de grupos hidroxila e epóxi nas cadeias de PBT-graft-E-MA-GMA e E-MA-GMA respectivamente. As reações acima estão esquematizadas na Figura 3.1.

Ao contrário das blendas de PBT/E-EA, Martin e colaboradores observaram claramente a ocorrência de compatibilização interfacial para as blendas PBT/E-MA-GMA. Esta conclusão baseia-se na observação do aumento do torque da mistura e pela existência de uma morfologia estável e uniforme. Estes resultados sugerem a formação in situ do copolímero PBT-graft-E-MA-GMA devido às reações dos grupos finais de cadeia do PBT (hidroxila e ácido carboxílico) com os grupos funcionais epóxi (GMA) do E-MA-GMA.

Como resumido na Figura 3.1 (esquema das reações que ocorrem durante o processo de mistura das blendas PBT/E-MA-GMA), assume-se que quatro reações podem ocorrer simultaneamente: reações (1) e (2) representam as reações interfaciais entre os grupos epóxi com os grupos funcionais carboxila e hidroxila do PBT respectivamente, e que ocorrem pela abertura do anel epóxi. Conseqüentemente, uma nova ligação e um grupo hidroxila

secundário são formados. De acordo com o estudo, a reação (1) prossegue mais rapidamente do que a reação (2). A extensão de ambas as reações depende das concentrações das espécies reativas e é influenciada pela concentração de grupos epóxi no E-MA-GMA [10].

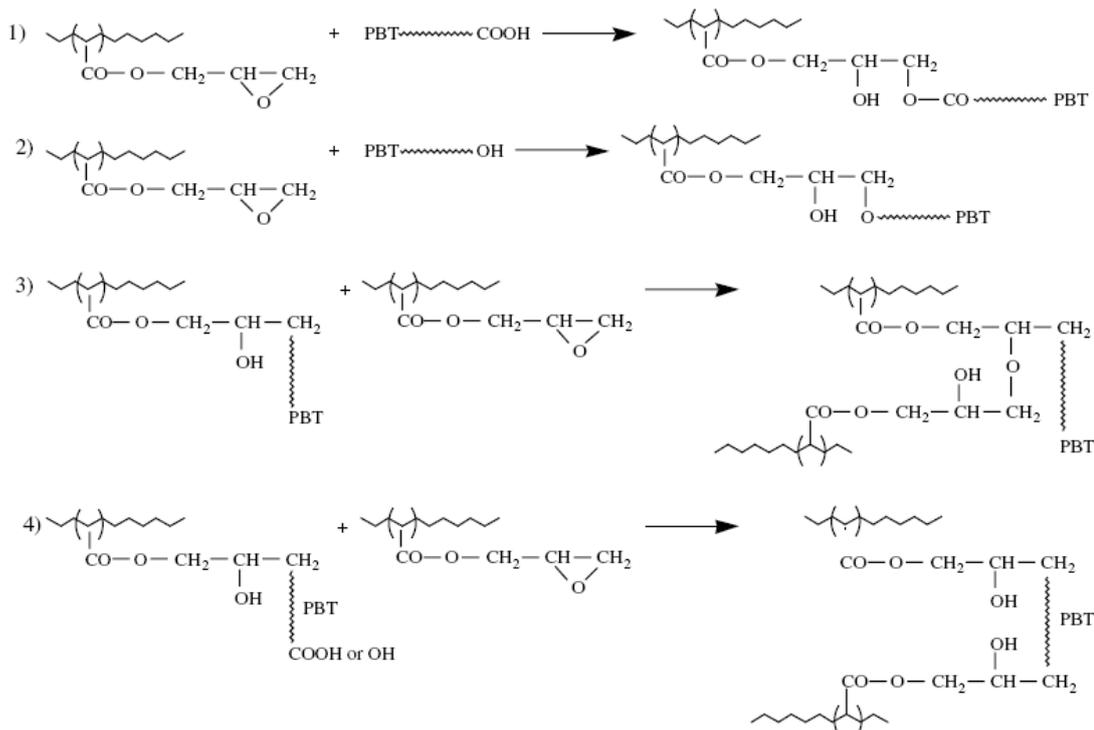


Figura 3.1 - Representação esquemática das possíveis reações entre o PBT e polímeros contendo grupos epoxídicos [10].

As reações (3) e (4) envolvem reações de reticulação entre as cadeias da borracha e/ou da matriz de PBT. Certamente, devido à formação de funcionalidades hidroxila secundárias, as cadeias do E-MA-GMA podem reagir com as cadeias do PBT de forma a resultar em uma estrutura reticulada, como consequência direta da bi-funcionalidade do PBT [10].

Ainda no sentido de entender as reações entre os grupos funcionais presentes na matriz de PET e nas borrachas olefínicas funcionalizadas, os estudos de Loyens e Groeninckx [5] trazem discussões sobre o desenvolvimento da morfologia de fases e o comportamento reológico de blendas poliméricas de PET/elastômero EPR contendo ou não

compatibilizantes interfaciais e, quando compatibilizados, contendo grupos funcionais metacrilato de glicidila (GMA) e anidrido maléico (MAH).

Conforme explicado anteriormente no trabalho de Martin [10], os dois grupos funcionais (MAH e GMA) reagem de maneiras diferentes com os grupos funcionais do PET (hidroxila e carboxila), resultando na formação de copolímeros graftizados na interface.

Os resultados experimentais obtidos por Loyens e Groeninckx permitem a conclusão de que a eficiência de compatibilização da blenda PET/EPR pelo grupo funcional GMA é muito maior quando comparada àquela do grupo anidrido maléico (no EPR-g-MAH), tanto no que diz respeito ao grau de reatividade dos componentes avaliados através de resultados de reometria de torque assim como pela morfologia apresentada pelas blendas, onde foi observada uma morfologia de fase dispersa fina, uniforme e estável no caso das blendas contendo a borracha funcionalizada com o grupo epóxi (GMA) e, no caso das blendas contendo a borracha funcionalizada com anidrido maléico (MAH), observou-se uma morfologia de fases grosseira e instável. Segundo os autores, diversos fatores podem ser responsáveis pela menor eficiência de compatibilização da reação do MAH com os grupos funcionais do PET (no caso apenas o grupo hidroxila é capaz de reagir com o grupo anidrido maléico) neste estudo, e dentre eles, um fator importante, além da diferença de reatividade dos grupos MAH e GMA com os grupos finais do PET (hidroxila e carboxila), é o baixo teor (0,6% em peso) do grupo MAH no EPR-g-MAH. Cálculos estequiométricos revelaram que este teor é insuficiente para obter uma reação completa com os grupos finais de cadeia hidroxila do PET na maioria das composições investigadas [5].

Outro estudo de Loyens e Groeninckx [19] apresenta informações importantes no que diz respeito às propriedades mecânicas de blendas de PET modificado com elastômeros olefínicos reativos funcionalizados com grupos epóxi (GMA) e anidrido maléico (MAH).

Blendas contendo o compatibilizante funcionalizado com anidrido maléico apresentaram quase nenhum aumento na resistência ao impacto, enquanto que com GMA revelaram uma acentuada melhoria da propriedade.

Segundo os autores, a ineficiência do grupo funcional MAH em induzir reações de compatibilização com o PET para gerar uma adequada morfologia de fases é a principal razão para a baixa resistência ao impacto encontrada para essas blendas. Altos teores do compatibilizante E-GMA_x (onde “x” representa o teor do grupo funcional presente no copolímero) são geralmente também desfavoráveis, tendo em conta a morfologia irregular gerada devido às reações de reticulação e a natureza pouco elastomérica do E-GMA_x, devido a ausência do terceiro monômero que tem a função “destruir” a cristalinidade do polietileno (PE). Além disso, outra conclusão do estudo diz respeito às propriedades das blendas quando solicitadas sob tração; a presença da fase dispersa de borracha diminui o módulo elástico e a resistência à tração do PET e a deformação na ruptura foi maior para as blendas contendo o compatibilizante E-GMA₈, devido à deformação ser altamente sensível ao grau de adesão interfacial.

Além da compreensão das reações possíveis de ocorrerem num determinado sistema com três componentes reativos entre si, existe outro importante aspecto a ser considerado quando se pretende entender a influência da compatibilização interfacial seletiva nas propriedades mecânicas de compósitos híbridos ternários. Este aspecto diz respeito à reatividade dos grupos funcionais presentes nos sistemas em questão. Dessa forma, Orr et al. [53] estudaram a reatividade de grupos funcionais pela reação de grupos terminais reativos de cadeias poliméricas (ácido carboxílico, oxazolina, epóxi, amina, hidroxila e anidrido cíclico) e as ordenaram com relação a taxa de reação entre estes. Os grupos funcionais foram incorporados aos finais de cadeia de poliestireno (PS) e polimetacrilato de metila (PMMA), de forma que os polímeros tivessem apenas um único grupo terminal de cadeia funcional. As taxas de reações foram determinadas da quantidade de cadeias reagidas (formação de copolímeros diblocos) via cromatografia de permeação a gel (GPC). A ordem decrescente de reatividade encontrada foi:

(anidrido cíclico + amina) > (ácido carboxílico + epóxi) > (ácido carboxílico + oxazolina)
> (amina + epóxi) > (hidroxila + anidrido cíclico) > (ácido carboxílico + amina)

A influência da compatibilização interfacial seletiva nas propriedades mecânicas de compósitos híbridos, assim como o resultado da variação nos teores de fibra e borracha e do tamanho das partículas elastoméricas, foi estudada por Laura et al. [32, 54], em diversos sistemas de nylon 6 com elastômeros olefínicos e fibra de vidro.

Num primeiro estudo, Laura et al. [32] avaliaram as propriedades mecânicas de blendas de nylon 6 com borracha de etileno-propileno funcionalizada com anidrido maléico (EPR-g-MAH) e reforçadas com fibras de vidro em função do grupo funcional reativo presente no tratamento superficial silano aplicado às fibras (anidrido, epóxi e aminosilano).

Os autores concluíram que, no caso do compósito sem a borracha EPR-g-MAH, o tipo de agente de acoplamento silano presente na fibra de vidro teve pequeno efeito nas propriedades mecânicas finais do compósito. No entanto, quando 20% em peso de EPR-g-MAH é incorporado como modificador de impacto à matriz de nylon 6, a tensão de escoamento e a resistência ao impacto Izod foram menores para o compósito contendo fibras de vidro tratadas com o agente de acoplamento aminosilano e maiores para o agente anidridosilano, enquanto que foram intermediárias para o tratamento epóxisilano. Este resultado foi atribuído às diferenças de reatividade existentes entre os três agentes de acoplamento silanos com a matriz, conforme os resultados demonstrados por Orr et al. [53].

Portanto, dado que a reatividade entre os grupos amina e anidrido é alta, é possível que o aminosilano da fibra de vidro tenha reagido preferencialmente com o grupo anidrido cíclico (anidrido maléico) do EPR-g-MAH ao invés de reagir com os grupos funcionais amina e ácido carboxílico do nylon 6, prejudicando de forma significativa as propriedades do compósito. Outra possibilidade para a diferença de propriedades entre os compósitos contendo fibra de vidro e borracha é a de que as fibras não estão ligadas em mesmo grau à matriz para todos os tipos de silanos, o que obviamente causa diferenças nas resistências das interfaces formadas e afeta as propriedades mecânicas do compósito.

Em outro estudo, Laura et al. [54] avaliaram as propriedades mecânicas dos mesmos compósitos de nylon 6 e borracha etileno-propileno funcionalizada com anidrido maléico (EPR-g-MAH) e reforçadas com fibra de vidro em função dos teores de fibra e borracha (0-20% em peso de fibra de vidro e 0-20% em peso de borracha) no compósito híbrido ternário.

A incorporação de borracha ao nylon 6 gera uma blenda super tenaz; no entanto, reduz o módulo e a tensão de escoamento, como esperado. A perda de módulo e resistência à tração pode ser completamente revertida pela adição de fibras de vidro. De fato, a rigidez e a resistência à tração do compósito nylon-6/EPR-g-MAH/FV podem ser muito maiores que o do nylon 6 puro, caso suficiente teor de fibra seja incorporado; entretanto, o alongamento na ruptura e a resistência ao impacto Izod do material modificado com borracha são reduzidos com a adição de fibras de vidro. Mesmo pequenas quantidades de fibra de vidro (5% em peso) são suficientes para reduzir a resistência ao impacto da blenda em 50%. Embora a energia de fratura dos compósitos ternários de nylon-6/EPR-g-MAH/FV não atinge os mesmos níveis das blendas não-reforçadas, a tenacidade destes materiais ainda é alta ($>300 \text{ J.m}^{-1}$).

No estudo de Fung e colaboradores [6], investigou-se a eficiência de reforço de fibras de vidro em blendas de PET com terpolímero de estireno-etileno-butadieno-estireno graftizado com anidrido maléico (SEBS-g-MAH).

Neste estudo, concluiu-se que a incorporação de fibra de vidro à matriz de PET gera melhoras significativas no módulo de elasticidade, resistência à tração e resistência ao impacto Charpy do material. As melhoras parecem aumentar com o aumento do teor de fibra de vidro até o teor máximo usado no estudo (30% em peso no compósito binário PET/FV).

Quando a borracha SEBS-g-MAH é incorporada, formando os compósitos ternários de PET/borracha/FV, observa-se uma redução significativa de ambos módulo e resistência à tração. Por outro lado, enquanto a incorporação de fibra de vidro melhora significativamente a resistência ao impacto Charpy do PET, a incorporação de SEBS-g-MAH para formar o compósito ternário de PET/borracha/FV não produz melhora significativa. Este último resultado é contrário ao apresentado no estudo de Laura et al. [54] sobre

compósitos de nylon-6/EPR-g-MAH/FV, onde o aumento do teor de borracha (EPR-g-MAH) tem clara influência positiva na resistência ao impacto Izod do compósito. Esta diferença de comportamento em ambos os trabalhos deve-se à compatibilização interfacial seletiva, onde, no primeiro caso (sistema híbrido ternário de PET/SEBS-g-MAH/FV – trabalho de Fung), a reatividade entre o grupo hidroxílico terminal de cadeia do PET e o grupo funcional anidrido maléico da borracha é baixa (vide resultados do trabalho de Orr et al. [53]), comparada à reatividade deste último com o grupo terminal amina presente no PA6.

Outro estudo importante no que diz respeito às propriedades mecânicas de compósitos híbridos de PET é o trabalho de Cheng et al. [55], no qual a matriz termoplástica de PET reciclado foi modificada com elastômeros de polietileno-acrilato de butila-metacrilato de glicidila (E-BA-GMA), polietileno grafitizado com anidrido maléico (POE-g-MAH) e fibra de vidro com tratamento superficial aminosilano. No estudo foram analisadas as morfologias e as propriedades mecânicas dos compósitos ternários e concluiu-se que o terpolímero de E-BA-GMA foi mais eficaz do que o POE-g-MAH na tenacificação do compósito de PET reciclado/FV, resultado de sua melhor compatibilidade com o PET e da forte adesão fibra/matriz. O estudo mostrou que a adição do POE-g-MAH resulta numa fraca adesão fibra/matriz devido à presença de POE-g-MAH revestindo as fibras de vidro decorrentes do alto grau de reatividade entre os grupos funcionais anidrido e amina, o que conduziu a quedas nos valores de resistência ao impacto, resistência à tração e módulo de flexão. Outra observação importante do estudo diz respeito à análise de calorimetria DSC, onde a presença de E-BA-GMA reduz o grau de cristalinidade do compósito, enquanto que aumenta para o caso do compósito contendo a borracha de POE-g-MAH. Este último resultado está de acordo com o trabalho de Loyens [19] e Sun [4], para os quais o grau de cristalinidade do PET modificado com elastômeros depende do grau de compatibilidade entre os componentes, sendo a ocorrência de reações de extensão de cadeia e/ou reticulação, prejudiciais a taxa de cristalização do PET.

Trabalhos anteriores realizados por Barboza [2, 13] e Giraldi [56, 57], no mesmo grupo de pesquisa liderado por J.A. Sousa no DEMa-UFSCar, também estudaram compósitos híbridos ternários de PET/Elastômero/FV. As fibras de vidro empregadas nestes estudos apresentaram tratamento superficial com agentes de acoplagem epóxi e aminosilanos, enquanto os elastômeros foram constituídos por terpolímeros de E-MA-GMA e E-EA-MAH, contendo grupos funcionais epóxi e anidrido cíclico respectivamente.

Em relação às propriedades mecânicas apresentadas pelos materiais estudados em ambos os trabalhos, o aumento no módulo de elasticidade e resistência à tração são evidentes quando se aumenta o teor de fibra de vidro no compósito híbrido ternário de PET/E-MA-GMA/FV (com tratamentos superficiais epóxi e aminosilanos). Para um teor constante de fibra de vidro, o módulo elástico sofre uma pequena queda, conforme se aumenta a quantidade da fase elastomérica no compósito. A mesma tendência é observada a respeito da propriedade de resistência à tração. Quando se leva em consideração as propriedades de resistência ao impacto dos compósitos, observa-se o aumento da resistência ao impacto conforme se aumenta a concentração de fibra de vidro e também do elastômero no material, indicando que ambos os mecanismos de tenacificação da matriz pelos processos de desacoplamento e arrancamento das fibras e pelos mecanismos de micro-deformação induzidos pela presença de partículas de borracha podem ocorrer e influenciar nessa propriedade.

Considerando o que foi exposto acima sobre trabalhos já existentes sobre compósitos híbridos ternários, além dos fatores que influenciam em suas propriedades, é possível esclarecer o objetivo do presente trabalho que, em síntese, consiste em verificar em compósitos híbridos ternários, como a modificação do PET através da incorporação conjunta de fibras de vidro curtas e de partículas de borracha influencia simultaneamente na eficiência dos respectivos mecanismos de reforço mecânico fibroso e de tenacificação da matriz, conforme são aumentados os teores de ambos os componentes no compósito.

Esta investigação foi realizada levando em consideração que a compatibilização seletiva das duas fases dispersas com a matriz pode ser alterada conforme a escolha dos grupos reativos para ambas as fases (GMA e MAH no caso da fase elastomérica e grupos epóxi e amino funcionais no caso das fibras de vidro), resultando em estruturas de segregação conjunta, com encapsulamento das fibras pela fase elastomérica ou separada (sem encapsulamento) das duas fases dispersas.

Dessa forma, um balanço adequado entre rigidez e tenacidade (ou resistência ao impacto) depende da existência de fortes interações interfaciais entre a matriz de PET com as partículas de borracha e as fibras de vidro, de acordo com a compatibilização interfacial seletiva permitida com a escolha dos grupos funcionais. Além disso, desde que a premissa anterior seja atendida, pretende-se entender como o teor total crescente das duas fases dispersas na matriz de PET pode originar interferências nos mecanismos de reforço mecânico pelas fibras de vidro e de tenacificação pelas partículas elastoméricas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

4.1 Materiais

4.1.1 Matriz (PET reciclado)

A matriz polimérica utilizada no compósito do presente trabalho foi de poli(tereftalato de etileno) (PET) reciclado. Este material é proveniente de embalagens de PET grau-garrafa pós consumidas, recuperadas e recicladas pela RECI PET (Gruppo Mossi & Ghisolfi), fornecidas na forma granulada (pellets).

Foi utilizada ainda, para análise comparativa quanto ao teor de grupos terminais de cadeia carboxílicos (-COOH), uma resina virgem fabricada e fornecida pelo Gruppo M&G, grade A80W, utilizada em um trabalho anterior do nosso grupo de pesquisa [56]. Esta resina é destinada para aplicações em embalagens de bebidas carbonatadas, e possui características conforme listadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Propriedades da resina A80W [58].

Característica	Valor	Unidade	Método
Viscosidade Intrínseca (VI)	0,8 ± 0,02	dl/g	ASTM D4603
Ponto de Fusão	240 ± 5	°C	ASTM D3418

Conforme explicado anteriormente, a principal consequência de mecanismos de degradação que ocorrem com o PET após o processo de reciclagem é a queda do peso molecular, com consequente aumento de grupos finais de cadeia carboxílicos no material. Dessa forma, a contagem de grupos finais carboxílicos é uma característica importante e pode servir como indicativo do grau de degradação dos materiais, e será abordada no decorrer do trabalho.

4.1.2 Fibras de Vidro

A escolha das fibras de vidro curtas (FV) utilizadas para a compostagem com PET termoplástico baseou-se em fontes da pesquisa bibliográfica [59] em que os tipos de fibra indicados deveriam conter tratamentos amino ou

epóxisilano como agentes de acoplamento superficiais. Devido à dificuldade de se obter informações sigilosas com respeito ao tratamento superficial dado pelas empresas que fabricam e comercializam as fibras de vidro, adotou-se nesse trabalho que as fibras supostamente contêm os tratamentos superficiais conforme indicados pelo fabricante. As fibras de vidro utilizadas foram então: (i) FV952, supostamente contendo tratamento superficial epóxisilano e (ii) FV983, supostamente contendo tratamento superficial aminosilano, ambas fornecidas pela empresa Owens Corning / Vetrotex. Dessa forma, os grupos reativos encontrados nas FV's 952 e 983 são, respectivamente, epóxi e amino funcionais.

São fibras de vidro picotadas, com os códigos EC 10 4,5 952 e EC 10 4,5 983. As letras E e C do código discriminam propriedades características das fibras, sendo que a letra E significa “propriedade de isolamento elétrico” e a letra C significa “propriedade de resistência à corrosão química” [22]. O número 10 está relacionado ao diâmetro nominal das fibras em microns, o número 4,5 o comprimento em mm e os números 952 e 983 referem-se aos tipos de tratamentos superficiais utilizados nas fibras, conforme explicado anteriormente. No decorrer do trabalho, as fibras são denominadas apenas como FV952 e FV983.

4.1.3 Elastômeros Olefínicos Reativos / Não-Reativos

No presente trabalho foram utilizados elastômeros olefínicos funcionalizados com grupos epóxi (GMA) e anidrido maléico (MAH), assim como um não funcionalizado, com o objetivo de atuarem como modificadores de impacto da matriz termoplástica de PET. No caso dos elastômeros funcionalizados, os grupos reativos estão dispostos aleatoriamente na cadeia polimérica, e suas estruturas serão ilustradas mais adiante. Os três elastômeros utilizados são produtos disponíveis comercialmente e fornecidos pela empresa francesa Arkema através de sua distribuidora Midland Química.

O primeiro elastômero é um terpolímero de poli(etileno-co-acrilato de metila-co-metacrilato de glicidila) (E-MA-GMA), com o nome comercial de Lotader AX8900. A estrutura química deste terpolímero está apresentada na

1,3% de anidrido maléico (MAH). A influência dos comonômeros EA e MAH na cadeia deste terpolímero são, respectivamente, as mesmas dos comonômeros MA e GMA do caso anterior. Porém, o MA oferece uma maior estabilidade térmica ao terpolímero [17, 60, 61]. Este material tem estrutura, peso molecular e concentrações dos componentes como mostrado na Figura 4.2, e características conforme a Tabela 4.3.

Etileno – Acrilato de Etila – Anidrido Maléico

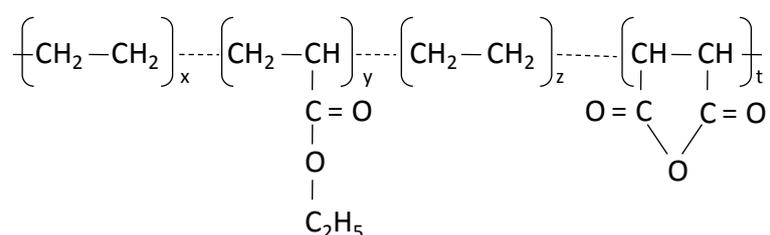


Figura 4.2 – Estrutura química do Lotader E-EA-MAH [60].

Tabela 4.3 – Propriedades do terpolímero de E-EA-MAH [60].

Característica	Valor	Unidade	Método
Índice de Fluidez (190°C /2,16 Kg)	7	g/10 min	ASTM D1238
Densidade (23°C)	0,94	g/cm ³	ISO 1183
Temperatura de Fusão	65	°C	DSC
Ponto de Amolecimento Vicat (1 Kg)	< 40	°C	ASTM D1525 / ISO 306
Deformação na Ruptura ⁽¹⁾	800	%	ASTM D638 Tipo IV
Resistência à Tração na Ruptura ⁽¹⁾	5,5	MPa	ASTM D638 Tipo IV
Módulo de Flexão ⁽¹⁾	< 30	MPa	ASTM D790 / ISO 178

⁽¹⁾ Corpos de prova moldados por compressão

O terceiro elastômero é um copolímero de poli(etileno-co-acrilato de metila) (E-MA) contendo 69-73% de etileno (E) e 27-31% de acrilato de metila (MA) em sua cadeia. Este copolímero também apresenta características elastoméricas, porém não apresenta funcionalização. Sua estrutura e suas características podem ser visualizadas na Figura 4.3 e na Tabela 4.4.

Etileno – Acrilato de Metila

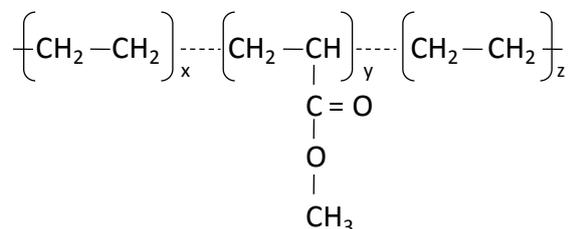


Figura 4.3 – Estrutura química do Lotryl E-MA [60].

Tabela 4.4 – Propriedades do copolímero de E-MA [60].

Característica	Valor	Unidade	Método
Índice de Fluidez (190°C /2,16 Kg)	2 – 3,5	g/10 min	ASTM D1238
Densidade (23°C)	0,95	g/cm ³	ISO 1183
Temperatura de Fusão	61	°C	DSC
Ponto de Amolecimento Vicat (1 Kg)	< 40	°C	ASTM D1525 / ISO 306
Deformação na Ruptura ⁽¹⁾	900	%	ASTM D638 Tipo IV
Resistência à Tração na Ruptura ⁽¹⁾	6	MPa	ASTM D638 Tipo IV
Módulo de Flexão ⁽¹⁾	8	MPa	ASTM D790 / ISO 178

⁽¹⁾ Corpos de prova moldados por compressão

4.1.4 Estabilizante

Para evitar uma maior degradação do PET reciclado sob processamento em extrusão e moldagem por injeção, utilizou-se um estabilizante termo-oxidativo à base de fosfonato de cálcio fornecido pela Ciba Specialty Chemicals com nome comercial IRGAMOD 195. Segundo o fornecedor, este estabilizante é aplicado na fabricação/transformação de resinas de poliéster e, portanto, adequada à matriz de PET do presente estudo. O estabilizante foi utilizado num teor de 0,10% em peso em relação ao teor da matriz de PET em todas as composições produzidas, conforme orientação do fabricante. As principais propriedades deste material estão listadas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Propriedades do estabilizante termo-oxidativo IRGAMOD 195 [62].

Caraterística	Valor	Unidade
Peso Molecular	695	g/mol
Temperatura de Fusão	> 260	°C
Gravidade Específica (20°C)	1,21	g/cm ³

4.1.5 Sistemas de Compatibilização Propostos

O polímero utilizado como matriz nos compósitos foi o poli(tereftalato de etileno) (PET) reciclado que possui grupos finais de cadeia reativos carboxílicos (-COOH) e hidroxílicos (-OH), em teores que podem aumentar em consequência das cisões de cadeia provocadas pelos mecanismos de degradação do material ocorridas durante seu processamento. Sabe-se ainda que ao longo da cadeia do PET existem grupamentos ésteres, que são grupos polares.

Nas fibras de vidro são aplicados tratamentos superficiais que funcionam como agentes de acoplagem entre as fibras e a matriz, devido a apresentarem grupos funcionais para reagir com a mesma, melhorando a interação entre ambos. Os tratamentos superficiais presentes nas fibras são epóxi (FV952) e aminosilânicos (FV983), fornecendo, portanto, grupos funcionais epóxi e amina respectivamente.

Os modificadores de impacto elastoméricos funcionalizados utilizados (E-MA-GMA e E-EA-MAH) disponibilizam grupamentos epóxi e anidrido maléico respectivamente.

No primeiro sistema proposto, ou seja, para o compósito híbrido de PET/E-MA-GMA/FV952, pretende-se reagir os grupamentos epóxi presentes aleatoriamente no terpolímero de E-MA-GMA com os grupamentos carboxílicos e/ou hidroxílicos do PET e do outro lado, reagir os grupos epóxi do siloxano disponíveis na superfície da fibra de vidro FV952 com os grupamentos finais de cadeia do PET já citados.

No segundo sistema proposto, ou seja, para o compósito híbrido de PET/E-MA-GMA/FV983, pretende-se reagir os grupamentos epóxi presentes aleatoriamente no terpolímero de E-MA-GMA com os grupamentos carboxílicos e/ou hidroxílicos do PET, da mesma forma como para o primeiro sistema

proposto e reagir estes grupos funcionais do PET com os grupos amina do siloxano disponíveis na superfície da fibra de vidro FV983.

No terceiro sistema proposto, ou seja, para o compósito híbrido de PET/E-EA-MAH/FV983, pretende-se reagir os grupamentos anidrido maléico presentes aleatoriamente no terpolímero de E-EA-MAH com os grupamentos hidroxílicos do PET e com os grupos amina do siloxano disponíveis na superfície da fibra de vidro FV983.

Todas estas reações são possíveis, conforme apresentado na revisão bibliográfica [5, 10, 53], porém deve-se prestar atenção na efetividade e preferência quando estas ocorrerem simultaneamente, ou seja, deve-se atentar para o critério de compatibilização interfacial seletiva entre os componentes do compósito ternário.

4.2 Preparação dos Compósitos (Extrusão)

Os compósitos foram preparados em uma extrusora de rosca dupla corrotacional modelo ZSK-30 da Werner & Pfleiderer, com diâmetro de 30 mm e razão L/D de 35. As formulações estão descritas na Tabela 4.6.

As condições de extrusão usadas foram baseadas em critérios que possibilitassem o alcance de morfologias das blendas e compósitos adequadas à obtenção de boas propriedades mecânicas, tais como, partículas elastoméricas bem aderidas à matriz e de tamanhos adequados ao processo de tenacificação da matriz de PET, fibras de vidro adequadamente dispersas e bem aderidas à matriz sem quebra excessiva no seu comprimento médio, conforme detalhado nos fundamentos teóricos deste trabalho.

O perfil de rosca está ilustrado no Apêndice A, assim como as condições de processamento estipulando o perfil de temperaturas e rotação de rosca. As condições de secagem dos materiais estão descritas no Apêndice B.

Tabela 4.6 – Formulações dos diversos sistemas conjugados de PET.

Formulações (% em peso total do compósito)							
	Descrição	PET	E-MA-GMA	E-MA	E-EA-MAH	FV952	FV983
1	PET	100	---	---	---	---	---
2	PET/FV952	75	---	---	---	25	---

	PET/FV983	70	---	---	---	30	---
		65	---	---	---	35	---
		75	---	---	---	---	25
		70	---	---	---	---	30
		65	---	---	---	---	35
3	PET/E-MA-GMA	80	20	---	---	---	---
	PET/E-MA	80	---	20	---	---	---
	PET/E-EA-MAH	80	---	---	20	---	---
	PET/(E-MA-GMA/E-MA)	80	2	18	---	---	---
		80	4	16	---	---	---
80	6	14	---	---	---		
4	PET/E-MA-GMA/FV952 ⁽¹⁾	55,5	9,5 (14,6)	---	---	35	---
		51	14 (21,5)	---	---	35	---
		46,5	18,5 (28,5)	---	---	35	---
		42	23 (35,4)	---	---	35	---
	PET/E-MA-GMA/FV983 ⁽¹⁾	55,5	9,5 (14,6)	---	---	---	35
		51	14 (21,5)	---	---	---	35
		46,5	18,5 (28,5)	---	---	---	35
		42	23 (35,4)	---	---	---	35
	PET/E-EA-MAH/FV983 ⁽¹⁾	55,5	---	---	9,5 (14,6)	---	35
		51	---	---	14 (21,5)	---	35
		46,5	---	---	18,5 (28,5)	---	35
		42	---	---	23 (35,4)	---	35

(1) Os valores entre parênteses () representam os teores em peso de borracha na matriz, composta do PET termoplástico e da fase elastomérica.

A escolha das formulações foi feita com base nos seguintes critérios:

- 1) Referência: propriedades mecânicas do PET reciclado não modificado.
- 2) Compósitos binários de PET + FV: avaliação da eficiência de reforço mecânico com os dois tipos de fibras de vidro empregados, em função de seus tratamentos superficiais de agentes de acoplamento epóxi (FV952) e aminosilanos (FV983).
- 3) Blendas: binárias de PET/E-MA-GMA, PET/E-MA, PET/E-EA-MAH e ternária de PET/(E-MA-GMA/E-MA) com fração total de borracha nas blendas mantida constante e igual a 20% em peso: avaliação da eficiência dos processos de tenacificação da matriz de PET quando utilizados elastômeros contendo diferentes grupos funcionais reativos e, conseqüentemente, diferentes reatividades com os grupos finais de cadeia do PET. Para o caso da blenda ternária de PET/(E-MA-GMA/E-MA) variou-se o teor relativo das borrachas E-MA-GMA/E-MA de forma a avaliar a

influência do grau de reatividade do elastômero olefínico funcionalizado nas propriedades mecânicas e reológicas da blenda, pelo efeito da diluição da borracha reativa E-MA-GMA com a borracha não-reativa E-MA.

- 4) Compósitos híbridos ternários de PET/E-MA-GMA/FV952, PET/E-MA-GMA/FV983 e PET/E-EA-MAH/FV983: avaliação da influência da compatibilização interfacial seletiva entre os grupos terminais de cadeia carboxílicos e hidroxílicos da matriz de PET, grupos funcionais epóxi e anidrido maléico das borrachas reativas e epóxi e amina das fibras de vidro nas propriedades mecânicas dos compósitos. Considerando esta compatibilização seletiva, se espera resultados distintos quanto às propriedades mecânicas dos compósitos decorrentes da variação do grau de adesão interfacial fibra-matriz e da ocorrência ou não do fenômeno de encapsulamento das fibras pela fase elastomérica. Conforme será discutido mais a frente, o encapsulamento não deverá ocorrer nos sistemas PET/E-MA-GMA/FV952 e PET/E-MA-GMA/FV983, existindo diferentes graus de adesão interfaciais fibra-matriz nos dois casos, enquanto que o encapsulamento poderá ocorrer no sistema PET/E-EA-MAH/FV983.

4.3 Preparação dos Corpos de Prova (Moldagem por Injeção)

Corpos de prova foram moldados pelo processo de injeção com dimensões segundo as normas ASTM D638-08 [63] para ensaios de tração e ASTM D256-06a [64] para ensaios de impacto Izod (com entalhe). A injetora utilizada foi uma Arburg Allrounder 270V/300-120 e as condições de injeção basearam-se em literaturas sobre compósitos ternários de PET tenacificados e reforçados com fibras de vidro comerciais [65] e estão listadas abaixo:

- (i) Perfil de temperaturas: 245 / 265 / 275 / 280 / 290°C
- (ii) Temperatura do molde: 55°C (a temperatura do molde estabelecida visa a obtenção de uma matriz de PET cristalina, desejável para aplicações

de engenharia que demandam um adequado balanço de propriedades de rigidez e resistência mecânica)

- (iii) Velocidade de injeção: 14 cm³/s (a baixa velocidade de injeção adotada visa evitar demasiada quebra das fibras de vidro durante a moldagem por injeção)
- (iv) Tempo de resfriamento: 30 s
- (v) Tempo de empacotamento: 12 s

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

4.4 Reometria de Torque

Reometria de torque foi utilizada para se obter dados indicativos a respeito da reatividade entre os componentes dos sistemas propostos neste trabalho, ou seja, misturas entre o PET reciclado e os elastômeros E-MA-GMA, E-MA, e E-EA-MAH. As misturas foram realizadas num equipamento Haake Rheomix 600p. A natureza das reações propostas ocasiona na mistura, caso estejam ocorrendo, o aumento da viscosidade da mesma, observado através do aumento no torque do equipamento. As reações que podem ocorrer estão discutidas no Item 4.1.5 sobre os sistemas propostos, e serão lembradas aqui conforme necessário.

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

- Temperatura: 250°C
- Tempo de mistura: 8 min
- Rotação dos rotores: 50 rpm

A temperatura escolhida para a realização das misturas baseou-se nas temperaturas nominais de fusão da resina (aproximadamente 240°C) e com informações de artigos da literatura revisada [5]. A mistura é realizada sob

cisalhamento imposto pela rotação dos elementos de mistura (rotores). Sabe-se que o tempo de residência de uma mistura durante a extrusão é bastante curto (no máximo cerca de 2 minutos), porém, os tempos de mistura escolhidos para este ensaio foram escolhidos de forma que se pudesse observar o comportamento das misturas por um tempo maior.

Em primeiro lugar, foram obtidas as curvas de torque de todos os componentes puros utilizados no presente trabalho (PET reciclado, E-MA-GMA, E-MA e E-EA-MAH).

Em seguida foram obtidas as curvas de torque para verificar as possíveis reações do PET reciclado com os elastômeros E-MA-GMA, E-MA e E-EA-MAH, assim como do PET com a mistura das duas primeiras, variando a concentração em peso total e relativo destes conforme a

Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Concentrações dos componentes nas misturas realizadas no reômetro de torque Haake.

Mistura Descrição	(% em peso)			
	PET	E-MA-GMA	E-MA	E-EA-MAH
PET	100	---	---	---
E-MA-GMA	100	---	---	---
E-MA	100	---	---	---
E-EA-MAH	100	---	---	---
PET/E-MA-GMA	90	10	---	---
	85	15	---	---
	80	20	---	---
	75	25	---	---
PET/E-MA	90	---	10	---
	75	---	25	---
PET/E-EA-MAH	90	---	---	10
	75	---	---	25
PET/(E-MA-GMA/E-MA)	80	2	18	---
	80	4	16	---
	80	6	14	---
	80	---	20	---

4.5 Determinação do Teor de Grupos Finais de Cadeia Carboxílicos do PET (Titulometria Ácido-Base)

Conforme explicado anteriormente, o PET sofre algumas modificações estruturais decorrentes de sua degradação quando submetido ao

processamento em extrusão incluindo, portanto, seu processo de reciclagem. As cisões de cadeia que ocorrem no processo de degradação do PET resultam no aumento de grupos finais carboxílicos (-COOH) e hidroxílicos (-OH) que são de fundamental importância para o presente trabalho, considerando que as reações de compatibilização e extensão de cadeia propostas ocorrem através desses grupos. Dessa forma, quantificá-los através da titulometria é uma tarefa de grande importância.

Para quantificar os teores de grupos finais carboxílicos dos PET's virgem e reciclado, utilizou-se o método de titulometria ácido-base baseado no procedimento descrito por Pohl [66], desenvolvido especificamente para resina PET. A titulometria ácido-base é uma técnica que permite a determinação precisa do final de uma reação química de uma solução ácida com um reagente básico adicionado a ela, através da percepção da mudança de cor do indicador ácido-base utilizado quando ocorre a neutralização da solução. Portanto, para este trabalho, a quantificação fundamenta-se na neutralização de grupos funcionais ácidos (carboxila -COOH) do PET e o procedimento realizado segue abaixo:

- 1) Aproximadamente 0,100 gramas do polímero moído (20-mesh) são colocados em um tubo de ensaio pequeno do tipo Pyrex (15 x 125 milímetros) contendo 5 mL de álcool benzílico aquecido a cerca de 160°C, sob agitação magnética durante 110 segundos em um banho à $215 \pm 1^\circ\text{C}$.
- 2) Em seguida, o tubo de ensaio contendo a amostra é mergulhado em água a temperatura ambiente por 10 segundos para ser resfriado (a solução não deve ser super-resfriada porque dificulta a remoção) e seu conteúdo despejado em um béquer (50 mL marca Pyrex) contendo 10 mL de clorofórmio. O clorofórmio age de forma a impedir a formação de um gel muito espesso.
- 3) Mais 5 mL de álcool benzílico são adicionados ao tubo de ensaio de modo a enxaguar as paredes e retirar todo o gel restante. O tubo de ensaio é então colocado no banho aquecido ($215 \pm 1^\circ\text{C}$) por 60

segundos e em seguida este conteúdo é cuidadosa mas rapidamente adicionado ao béquer contendo o restante da amostra e misturado.

- 4) Duas gotas do indicador vermelho de fenol são adicionadas e a mistura titulada através do gotejamento (por meio de uma microbureta automática de 0,01 mL de precisão) de uma solução básica padrão 0,1N NaOH dissolvido em álcool benzílico (pode ser também em álcool etílico, entretanto o álcool benzílico é preferível por causa da volatilidade mais elevada da solução do álcool etílico).
- 5) A solução é agitada vigorosamente durante a titulação (através de um agitador magnético). A agitação não deve ser feita demasiadamente rápida de maneira a ocasionar borbulhamento da mistura. A titulação é realizada até que seja discernível uma cor rosada que persista por 10 segundos.
- 6) O resultado é expresso geralmente em equivalentes por 10^6 gramas. Segundo Pohl, uma correção “padrão” de 1,6 equivalentes por 10^6 gramas deve ser subtraída do resultado de forma a considerar uma possível degradação ocorrida durante o processo de titulação.

A equação abaixo é utilizada então para o cálculo do teor de grupos finais de cadeia carboxílicos do PET:

$$\text{Concent. (eq/g)} = \frac{\text{Vol.Sol.Padrão (L)} \times \text{Normalidade Sol.Padrão (eq/L)}}{\text{Massa do Polímero Dissolvido (g)}} \quad (4.1)$$

A solução padrão de NaOH (0,1N) foi preparada dissolvendo-se aproximadamente 0,04 g de hidróxido de sódio (NaOH) em 10 mL de álcool benzílico. A padronização foi realizada com ácido hidrocloreto de normalidade conhecida e utilizando duas gotas de vermelho de fenol como indicador, obtendo assim a normalidade da solução padrão [66, 67].

As medidas de peso foram realizadas em balança de precisão de milésimo de grama. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Química Analítica do Departamento de Química da UFSCar.

4.6 Caracterização do Comportamento Mecânico das Blendas e Compósitos

Ensaio mecânicos foram realizados com o objetivo de avaliar a eficiência simultânea dos processos de tenacificação pela incorporação de partículas elastoméricas à matriz de PET e reforço mecânico resultante da adição de fibras de vidro, conforme se aumenta o teor de ambos constituintes dispersos na matriz.

Os ensaios de tração foram realizados segundo a norma ASTM D638-08 [63], numa máquina universal de ensaios mecânicos da Instron, modelo 5568, utilizando uma célula de carga de 50 kN e extensômetro até atingir deformação de 0,6%, à velocidade da travessa de 5 mm/min. Essas condições foram matidas tanto para os compósitos como para as blendas e o PET reciclado puro, de forma a ser possível a comparação entre os resultados obtidos.

Ensaio de resistência ao impacto Izod com entalhe foram realizados em um aparelho de impacto pendular de marca CEAST, segundo a norma ASTM D256-06a [64].

4.7 Determinação da Concentração Real de Fibra de Vidro nos Compósitos (Teor de Cinzas)

A avaliação da eficiência da mistura deve ser iniciada pela análise do teor de cinzas na determinação da concentração real de fibras em uma composição. Foi realizada a queima das amostras em um forno de alta temperatura, marca CEM e modelo AW7000, revestido internamente com refratário cerâmico, em atmosfera controlada com aquecimento por microondas programável. A pesagem das amostras foi realizada em uma balança com precisão de 1/1000 gramas.

Durante a exposição do compósito a temperatura do ensaio, a parte orgânica composta pela matriz termoplástica e pelo tratamento superficial do “sizing” (enzimagem) das fibras se decompõe, restando apenas a parte inorgânica, referente às fibras de vidro. Para se obter a concentração real de fibra de vidro no compósito, utilizou-se o seguinte procedimento:

- 1) Secagem das amostras e dos cadinhos em estufa a vácuo à temperatura de 120°C por 2 horas, para total desumidificação;
- 2) Descanso por 30 minutos no dessecador;
- 3) Pesagem dos cadinhos e das amostras antes da queima;
- 4) Queima a 650°C por 25 minutos;
- 5) Descanso por 30 minutos no dessecador;
- 6) Pesagem do cadinho mais a amostra queimada.

Para cada formulação foram utilizadas 5 amostras de aproximadamente 1,0 grama. No caso da determinação do teor em peso do tratamento superficial das fibras de vidro, o mesmo procedimento foi adotado.

O cálculo da concentração real de fibra de vidro foi realizado conforme as equações abaixo.

$$\% \text{ Real de FV} = \frac{P_{\text{amostra DQ}}}{P_{\text{amostra AQ}}} \times 100 + (\% \text{ Trat. Superf.}) \quad (4.2)$$

$$P_{\text{amostra AQ}} = P_{\text{total AQ}} - P_{\text{cadinho AQ}} \quad (4.3)$$

$$P_{\text{amostra DQ}} = P_{\text{total DQ}} - P_{\text{cadinho DQ}} \quad (4.4)$$

$$\% \text{ Trat. Superf.} = 100 - \left(\frac{P_{\text{fibra DQ}}}{P_{\text{fibra AQ}}} \times 100 \right) \quad (4.5)$$

$$P_{\text{fibra AQ}} = P_{\text{total AQ}} - P_{\text{cadinho AQ}} \quad (4.6)$$

$$P_{\text{fibra DQ}} = P_{\text{total DQ}} - P_{\text{cadinho DQ}} \quad (4.7)$$

4.8 Determinação das Curvas de Distribuição de Comprimento das Fibras de Vidro

A determinação das curvas de distribuição de comprimentos das fibras de vidro dos compósitos foi realizada a partir das amostras queimadas, conforme procedimento descrito acima para a determinação do teor de cinzas. Com o auxílio de um microscópio ótico de luz transmitida com câmera acoplada, capturaram-se imagens através do software "PC Prime Time V6" em

um computador e mediu-se o comprimento das fibras utilizando o software analisador de imagens “Image-Pró Express”.

Para a análise, as fibras, depois de queimadas, foram espalhadas na superfície de uma lâmina de vidro com o auxílio de uma solução 50/50 % em peso de álcool etílico puro/água destilada. Em seguida as lâminas foram deixadas em descanso em uma estufa a 100°C por 30 minutos, até que toda a solução fosse evaporada. Contou-se o comprimento de 500 fibras para cada formulação analisada e determinou-se a curva de distribuição e as médias numéricas e ponderais dos comprimentos relativos a cada amostra, utilizando as seguintes equações:

$$L_n = \frac{\sum(l_i.n_i)}{\sum n_i} \quad (4.8)$$

$$L_w = \frac{\sum(l_i^2.n_i)}{\sum(l_i.n_i)} \quad (4.9)$$

Onde,

L_n = comprimento médio numérico

L_w = comprimento médio ponderal

l_i = comprimento da fibra de vidro

n_i = número de fibras com comprimento l_i

4.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Análises microscópicas de superfícies crio-fraturadas dos compósitos foram feitas por meio de um microscópio eletrônico de varredura da Philips modelo XL 30 – FEG, de forma a analisar as características morfológicas encontradas, principalmente na região da interface polímero-reforço, e associá-las aos resultados obtidos nos ensaios mecânicos de tração e impacto dos diversos tipos de blendas e compósitos de PET reciclado em análise neste trabalho.

As superfícies crio-fraturadas das amostras moldadas por injeção são originárias da parte central de corpos-de-prova (CPs) de ensaio de tração. As

amostras apresentam-se nas seguintes formas para o caso dos compósitos: não deformadas (não estiradas) e deformadas por tração (com pré-estiramento) a 70% da tensão de ruptura dos compósitos ou, para o caso das blendas poliméricas (sem fibra de vidro), deformadas até o limite de escoamento, quando se interrompeu o ensaio de tração antes do início do empescoamento do CP. Ainda para o caso das blendas, além destas condições citadas acima, foi realizado um pré-estiramento até deformações acima do limite de escoamento das mesmas. Estas amostras foram atacadas com xileno após a crio-fratura de forma a remover a fase elastomérica, permitindo uma melhor visualização da morfologia da fase dispersa das blendas.

A preparação das amostras foi feita seguindo o seguinte procedimento: após o pré-tensionamento, a parte central dos CPs foi cuidadosamente cortada com a preparação de um entalhe próximo ao seu centro e imersa em nitrogênio líquido à aproximadamente -165°C durante 2 horas. Após esse tempo, a amostra foi rapidamente removida e fraturada no entalhe através de um pêndulo de impacto, preservando ambas as faces da fratura para análise. O nitrogênio líquido é usado para se obter superfícies crio-fraturadas preferencialmente do que à fratura em temperatura ambiente, prevenindo qualquer escoamento local da matriz polimérica.

Certifica-se com cuidado que as superfícies das amostras estejam num plano normal à direção principal de preenchimento da cavidade de moldagem por injeção do CP.

A amostra crio-fraturada deve ser cuidadosamente manuseada e adequadamente protegida em um dessecador para evitar contaminação da superfície com poeira e outros contaminantes. O CP foi montado em um suporte metálico, seguro por uma fita de carbono, proporcionando adesão e condutividade elétrica apropriadas.

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

Para prevenir este efeito, as superfícies das amostras são revestidas com uma fina camada contínua de um material condutor. Foi feita uma deposição de um elemento pesado (tipo ouro) por vácuo à alta temperatura, tomando-se o devido cuidado para produção da camada condutora. O revestimento das superfícies das amostras atua reduzindo os efeitos térmicos do feixe eletrônico, pois a baixa condutividade térmica dos plásticos leva a aumentos de temperatura da ordem de 500°C, especialmente a altas resoluções de imagem no MEV. O método de revestimento das superfícies das amostras fraturadas utilizado neste trabalho foi o depósito de uma primeira camada de carbono, seguida por uma camada de ouro, sendo que a primeira camada permite promover melhor condutividade elétrica e adesão do ouro.

O suporte metálico contendo a amostra foi colocado em um metalizador à vácuo (10^{-5} a 10^{-6} Torr), para o revestimento da superfície da amostra. O tempo de deposição foi de 55 segundos, tomando-se o cuidado de proteger o CP de um sobreaquecimento durante a vaporização do metal. Com a superfície da amostra devidamente revestida, foi possível então realizar as observações no MEV.

O MEV foi usado nas condições de operação que envolve uma aceleração da voltagem do feixe de 5 a 15 kV e corrente de 100 a 200 microamperes, aproximadamente.

O MEV permitiu analisar a molhabilidade das superfícies das fibras pelo polímero associada às propriedades mecânicas obtidas em ensaios mecânicos.

As superfícies crio-fraturadas das amostras, deformadas pelo ensaio de tração nas condições de 70% da tensão de ruptura e no limite do escoamento e após o limite de escoamento (para o caso das blendas), foram comparadas com as amostras não deformadas por tração da mesma composição.

Esta técnica fornece a possibilidade de interpretação da textura, ou seja, se a dispersão da fibra na matriz polimérica está uniforme para um melhor desempenho mecânico, se há aglomerados de fibras (ou vazios) na superfície fraturada, a quantidade de fibras evidentes e o tipo de morfologia ocorrida na superfície, assim como a adesão das partículas de borracha com a matriz.

No caso dos compósitos, o objetivo foi de verificar como ocorreu a distribuição das fibras na matriz, os aspectos da fibra exposta e principalmente, o tipo de interface fibra-polímero e o seu grau qualitativo de adesão interfacial existente e os tipos de mecanismos ocorridos (“pull out” ou “debonding”). Esta técnica é uma das mais importantes ferramentas de trabalho para estudos morfológicos de superfícies fraturadas de compósitos poliméricos, e seus resultados estão apresentados e discutidos no Item 5.6.

Além de verificar a morfologia dos compósitos quanto às características das fibras na matriz, foi realizada também uma análise quanto à morfologia apresentada pela fase dispersa na mistura da matriz de PET com os diferentes tipos de elastômeros usados no presente estudo, tais como tamanho, forma e dispersão das partículas de borracha. Para o caso das blendas contendo a borracha reativa epóxi-funcionalizada (E-MA-GMA), ou seja, as blendas de PET/E-MA-GMA (80/20) e de PET/(E-MA-GMA/E-MA) 80/(6/14), foi realizada uma análise mais precisa em microscopia eletrônica de transmissão (MET), conforme explicado no Item 4.10 e discutido no Item 5.7.

4.10 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

De forma a se obter informações mais detalhadas sobre a morfologia de fases das blendas de PET/E-MA-GMA e PET/(E-MA-GMA/E-MA), utilizou-se o método de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para complementar, de forma mais precisa, as análises realizadas na microscopia eletrônica de varredura (MEV). Este método permitiu o estudo da morfologia apresentada pelas partículas elastoméricas pós-processamento, tais como a dispersão e tamanho das mesmas. Esta análise de MET torna possível estabelecer inter-relações destas características morfológicas com as propriedades macroscópicas e de interesse tecnológico dos materiais em estudo [68].

Comparado ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), o MET apresenta um poder de resolução maior. Dessa forma, o uso do MET é de grande importância no estudo da separação das fases, constituídas neste trabalho, pela matriz de PET e pelas partículas elastoméricas que estão dispersas finamente. Para entender as propriedades de plásticos tenacificados,

conforme descrito anteriormente na revisão teórica sobre blendas poliméricas, tem grande importância a análise de características tais como tamanho, forma e dispersão das partículas nas blendas que, no caso deste trabalho, apresentam partículas de borracha com tamanhos sub-mícron. Partículas com tamanhos sub-mícron ocorrem nas blendas de PET/E-MA-GMA e PET/(E-MA-GMA/E-MA), conforme verificado preliminarmente no MEV.

A preparação de amostras consiste na etapa mais crítica da análise por MET [68]. A técnica empregada foi a de crio-ultramicrotomia, realizada num aparelho da marca Leica, modelo Ultracut E. O tingimento químico preferencial através de reações com tetróxido de rutênio (poderoso agente oxidante que reage preferencialmente com polímeros que contêm grupos funcionais éteres, aromáticos ou amina, amplamente utilizado em blendas e sistemas poliméricos multifásicos) durante 1 hora foi realizado em amostras de 90 nm de espessura aproximadamente [5], foi realizado de forma a melhorar o contraste diferencial entre as fases da blenda. Este tingimento químico com agentes oxidantes ou óxidos metálicos é necessário para suprir a ausência de contraste eletrônico de amostras poliméricas decorrente da natureza química desses materiais que apresentam pouca variação de densidade eletrônica entre seus constituintes.

A observação das amostras crio-ultramicrotomadas foi realizada num microscópio eletrônico de transmissão da marca Philips, modelo CM 120, e utilizando voltagem de 100 kV. As micrografias podem ser observadas nos resultados e discussões do Item 5.6.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Teor de Grupos Finais de Cadeia Carboxílicos do PET (Titulometria Ácido-Base)

Esta análise foi realizada de forma a buscar informações a respeito da quantidade de grupos finais carboxílicos existentes no PET reciclado, assim como, para uma análise comparativa, com o PET virgem utilizado no trabalho anterior deste grupo de pesquisa [56, 57].

Os resultados estão apresentados na Tabela 5.1 abaixo.

Tabela 5.1 – Concentração de grupos finais carboxílicos do PET.

Amostra	Concentração (eq./10⁶g)
PET reciclado	29,3 ± 1,0
PET virgem	27,0 ± 0,6

Os resultados demonstram uma pequena diferença de concentração de grupos finais carboxílicos entre o PET reciclado e o PET virgem. Devido à degradação sofrida pelo PET reciclado decorrente das cisões de cadeia sofridas durante seu reprocessamento, era de se esperar uma maior concentração de grupos carboxílicos neste material em comparação ao PET virgem, o que de fato ocorreu. Entretanto, essa diferença é insignificante. Dessa forma, possivelmente o PET reciclado utilizado neste trabalho apresentou pequeno grau de degradação comparado ao PET virgem utilizado no trabalho de Giraldi [56].

5.2 Concentração Real de Fibra de Vidro nos Compósitos (Teor de Cinzas)

Conforme procedimento descrito no Item 4.7, foi realizada a queima de amostras de corpos de prova das formulações envolvidas no trabalho para avaliar o teor real de fibras de vidro presentes nos compósitos, e os resultados estão apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Concentração real de fibras de vidro nos compósitos.

Descrição	Composição Nominal (% em peso)	Concentração de FV (%)
PET/FV952	75/25	25,6 ± 0,2
	70/30	31,0 ± 0,1
	65/35	36,8 ± 0,3
PET/FV983	75/25	26,0 ± 0,1
	70/30	30,8 ± 0,6
	65/35	36,2 ± 0,3
PET/E-MA-GMA/FV952	55,5/9,5/35	36,4 ± 0,5
	51/14/35	35,3 ± 1,0
	46,5/18,5/35	36,5 ± 0,2
	42/23/35	36,7 ± 0,7
PET/E-MA-GMA/FV983	55,5/9,5/35	35,4 ± 1,0
	51/14/35	35,9 ± 1,0
	46,5/18,5/35	36,4 ± 0,6
	42/23/35	35,8 ± 1,0
PET/E-EA-MAH/FV983	55,5/9,5/35	36,2 ± 0,2
	51/14/35	36,1 ± 0,3
	46,5/18,5/35	36,0 ± 0,4
	42/23/35	36,5 ± 0,4

Porcentagem em peso de tratamento superficial presente nas fibras FV952 e FV983 igual a $0,89 \pm 0,04\%$ e $0,63 \pm 0,01\%$, respectivamente.

As concentrações reais em peso e em volume dos componentes presentes nos diferentes compósitos estão apresentadas na Tabela 5.3. Conforme é possível observar a partir destes valores, a fração volumétrica de FV nos compósitos híbridos reduz com o teor crescente de borracha na matriz dos mesmos, fator que tem implicações nas propriedades mecânicas destes compósitos conforme apresentado de forma clara na Figura 5.10 e discutido no Item 5.5.

Tabela 5.3 – Concentrações em peso e em volume dos componentes nos sistemas conjugados de PET.

Formulações (% em peso total) ⁽¹⁾							Formulações (% em volume total) ⁽¹⁾⁽²⁾					
Descrição	PET	EMA-GMA	EMA	E-EA-MAH	FV952	FV983	PET	EMA-GMA	EMA	E-EA-MAH	FV952	FV983
PET	100(100)	—	—	—	—	—	100(100)	—	—	—	—	—
PET/FV952	74,4(75)	—	—	—	25,6(25)	—	84,2(84,6)	—	—	—	15,8(15,4)	—
	69,0(70)	—	—	—	31,0(30)	—	80,3(81,1)	—	—	—	19,7(18,9)	—
	63,3(65)	—	—	—	36,8(35)	—	76,0(77,3)	—	—	—	24,1(22,7)	—
PET/FV983	74,0(75)	—	—	—	—	26,0(25)	83,9(84,6)	—	—	—	—	16,1(15,4)
	69,2(70)	—	—	—	—	30,8(30)	80,5(81,1)	—	—	—	—	19,5(18,9)
	63,8(65)	—	—	—	—	36,2(35)	76,4(77,3)	—	—	—	—	23,6(22,7)
PET/E-MA-GMA	(80)	(20)	—	—	—	—	(73,0)	(27,0)	—	—	—	—
PET/E-MA	(80)	—	(20)	—	—	—	(73,0)	—	(26,99)	—	—	—
PET/E-EA-MAH	(80)	—	—	(20)	—	—	(73,0)	—	—	(27,0)	—	—
PET/(E-MA-GMA/E-MA)	(80)	(2)	(18)	—	—	—	(73,0)	(2,7)	(24,29)	—	—	—
	(80)	(4)	(16)	—	—	—	(73,0)	(5,4)	(21,59)	—	—	—
	(80)	(6)	(14)	—	—	—	(73,0)	(8,1)	(18,89)	—	—	—
PET/E-MA-GMA/FV952	54,3(55,5)	9,3(9,5)	—	—	36,4(35)	—	61,8(62,6)	15,6(15,9)	—	—	22,6(21,5)	—
	50,8(51)	13,9(14)	—	—	35,3(35)	—	56,0(56,2)	22,7(22,8)	—	—	21,2(21,0)	—
	45,4(46,5)	18,1(18,5)	—	—	36,5(35)	—	49,3(50,0)	29,0(29,4)	—	—	21,6(20,5)	—
	40,9(42)	22,4(23)	—	—	36,7(35)	—	43,5(44,2)	35,2(35,8)	—	—	21,3(20,1)	—
PET/E-MA-GMA/FV983	55,1(55,5)	9,4(9,5)	—	—	—	35,4(35)	62,4(62,6)	15,8(15,9)	—	—	—	21,9(21,5)
	50,3(51)	13,8(14)	—	—	—	35,9(35)	55,7(56,2)	22,6(22,8)	—	—	—	21,7(21,0)
	45,5(46,5)	18,1(18,5)	—	—	—	36,4(35)	49,4(50,0)	29,1(29,4)	—	—	—	21,6(20,5)
	41,5(42)	22,7(23)	—	—	—	35,8(35)	43,9(44,2)	35,5(35,8)	—	—	—	20,6(20,1)
PET/E-EA-MAH/FV983	54,4(55,5)	—	—	9,3(9,5)	—	36,2(35)	61,9(62,6)	—	—	15,7(15,9)	—	22,5(21,5)
	50,1(51)	—	—	13,8(14)	—	36,1(35)	55,6(56,2)	—	—	22,6(22,8)	—	21,8(21,0)
	45,8(46,5)	—	—	18,2(18,5)	—	36,0(35)	49,6(50,0)	—	—	29,2(29,4)	—	21,2(20,5)
	41,0(42)	—	—	22,5(23)	—	36,5(35)	43,6(44,2)	—	—	35,3(35,8)	—	21,2(20,1)

(1) Os valores entre parênteses () representam os teores nominais.

(2) Os valores de densidade utilizados para o cálculo das concentrações em volume foram: 1,39 g/cm³ para o PET reciclado, 0,94 g/cm³ para os elastômeros E-MA-GMA, E-MA e E-EA-MAH e 2,55 g/cm³ para as fibras de vidro FV952 e FV983, conforme informações dadas pelos fornecedores.

5.3 Curvas de Distribuição de Comprimento das Fibras de Vidro

De acordo com o procedimento descrito no Item 4.8, segue os resultados para os comprimentos médios das fibras de vidro nos compósitos, conforme a Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Comprimento médio numérico (l_n), ponderal (l_w) e dispersão das fibras de vidro nos compósitos.

Descrição	l_n (μm)	l_w (μm)	l_w/l_n
PET/FV952 (65/35)	292	313	1,072
PET/FV983 (65/35)	311	341	1,096
PET/E-MA-GMA/FV952 (46,5/18,5/35)	237	250	1,055
PET/E-MA-GMA/FV983 (46,5/18,5/35)	252	266	1,056
PET/E-EA-MAH/FV983 (46,5/18,5/35)	315	341	1,082

É possível observar nos resultados apresentados na Tabela 5.4, uma pequena diferença nos tamanhos das fibras de vidro nos compósitos binários, apesar de ambas apresentarem boa adesão com a matriz polimérica, conforme é possível inferir a partir dos resultados das propriedades mecânicas e a partir das observações no microscópio eletrônico de varredura (MEV), discutidos a seguir no Item 5.6.

Quando da incorporação da fase elastomérica de E-MA-GMA aos compósitos binários contendo as fibras de vidro FV952 e FV983, foi observada uma queda nos comprimentos médios das FVs. Estes resultados são contrários aos obtidos nos trabalhos anteriores do grupo [2, 32, 56], onde o aumento do teor de borracha na matriz do compósito resulta no aumento do comprimento médio da FV. Sabe-se que uma matriz de alta viscosidade induz forças cisalhantes significativamente elevadas às fibras de vidro durante o processamento, resultando na ocorrência de quebra das fibras em maior extensão do que em uma matriz de menor viscosidade. Entretanto, a maior elasticidade proporcionada pelo componente elastomérico parece ter maior influência na prevenção de quebra das FVs do que a tendência de quebra por uma matriz de maior viscosidade, conforme observado nos trabalhos anteriores do grupo [2, 56].

Para estes compósitos híbridos, os diferentes sistemas de compatibilização interfacial seletiva resultam num comportamento cuja tendência pode ser resumida em “um aumento do comprimento médio das fibras de vidro no sistema contendo a matriz de menor viscosidade”. Conforme discutido a respeito das propriedades reológicas dos materiais e suas misturas (Item 5.4), a incorporação da borracha epóxi funcionalizada (E-MA-GMA) ao PET resulta numa mistura com elevada viscosidade, induzida por reações de compatibilização e extensão de cadeia, assim como de reticulação, entre o grupo funcional GMA e os grupos terminais de cadeia hidroxílicos e carboxílicos do PET, enquanto que a borracha funcionalizada com anidrido maléico (E-EA-MAH) apresenta baixa reatividade com a matriz. Dessa forma, o comprimento médio das fibras de vidro é maior para o compósito de PET/E-EA-MAH/FV983 do que para os compósitos contendo a borracha E-MA-GMA. Além disso, a ocorrência do fenômeno de encapsulamento das fibras de vidro no caso do compósito de PET/E-EA-MAH/FV983 pode ser um fator positivo à preservação do tamanho inicial das mesmas pela supressão da quebra durante o processamento, tendo em vista que a fase elastomérica altamente elástica forma uma camada protetora envolta às fibras de vidro.

A distribuição de comprimentos das fibras de vidro nos compósitos está apresentada no Apêndice D.

5.4 Reometria de Torque Haake

A reometria de torque, conforme explicado na seção de métodos experimentais, foi utilizada para verificar o comportamento das misturas entre os componentes PET reciclado, E-MA-GMA, E-EA-MAH e E-MA quanto à ocorrência ou não de reações de compatibilização entre os mesmos, de acordo com o comportamento obtido para as curvas de torque em função do tempo de mistura. Na Tabela 5.5 estão resumidos os valores em que o torque se estabiliza depois de transcorridos os 8 minutos de mistura.

Tabela 5.5 – Valores de torque em equilíbrio após 8 minutos de mistura no reômetro de torque Haake (condições de mistura: 250°C e 50 rpm).

Mistura Descrição	(% em peso)				Torque (N.m)
	PET	E-MA-GMA	E-MA	E-EA-MAH	
PET	100	---	---	---	1,4
E-MA-GMA	100	---	---	---	1,3
E-MA	100	---	---	---	2,6
E-EA-MAH	100	---	---	---	1,6
PET/E-MA-GMA	90	10	---	---	4,4
	85	15	---	---	5,9
	80	20	---	---	7,5
	75	25	---	---	15,7
PET/E-MA	90	---	10	---	2,3
	75	---	25	---	2,3
PET/E-EA-MAH	90	---	---	10	1,4
	75	---	---	25	1,6
PET/(E-MA-GMA/E-MA)	80	2	18	---	4,0
	80	4	16	---	4,7
	80	6	14	---	4,7
	80	---	20	---	2,1

Em primeiro lugar, foram obtidas as curvas de torque para os componentes puros, conforme a Figura 5.1.

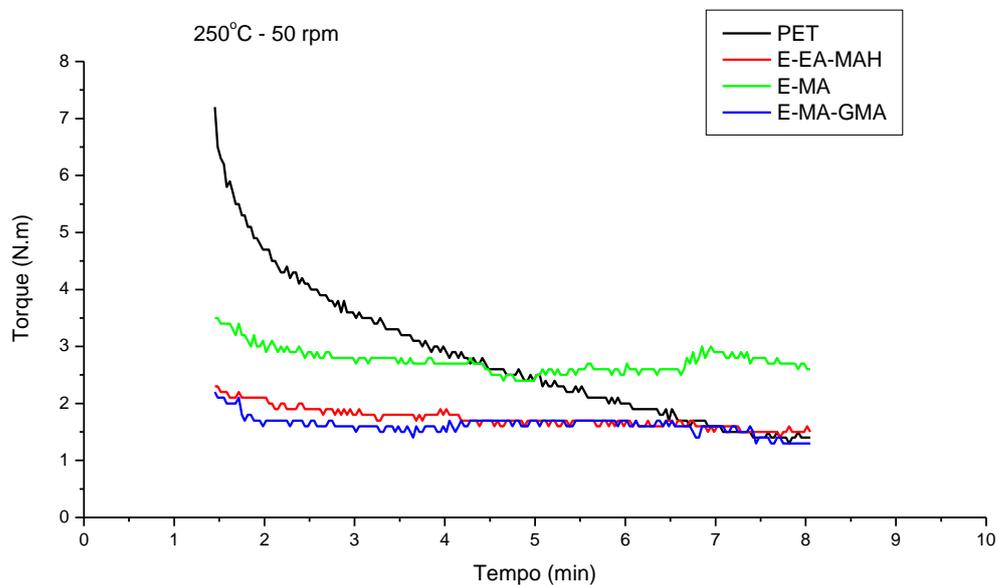


Figura 5.1 – Curvas de torque dos componentes puros.

Depois de transcorridos 5 minutos dos ensaios, as curvas de torque do PET reciclado, e das borrachas reativas (terpolímeros E-MA-GMA e E-EA-

MAH) se situam abaixo da curva de torque para a borracha não-reativa (copolímero E-MA). Em relação às borrachas, o comportamento observado está de acordo com o esperado, ou seja, as diferenças de torque dos terpolímeros reativos para o copolímero não-reativo podem estar associadas ao processo de incorporação dos grupos funcionais GMA e MAH, onde ocorre a diminuição do peso molecular dos copolímeros de origem causada pela degradação dos mesmos, tal como citado pela literatura [69, 70], para os processos de funcionalização de polímeros com grupos reativos na presença de peróxidos.

Na seqüência, foram analisadas as curvas de torque apresentadas pelas misturas entre o PET reciclado e o copolímero não-reativo de E-MA, conforme apresentado na Figura 5.2.

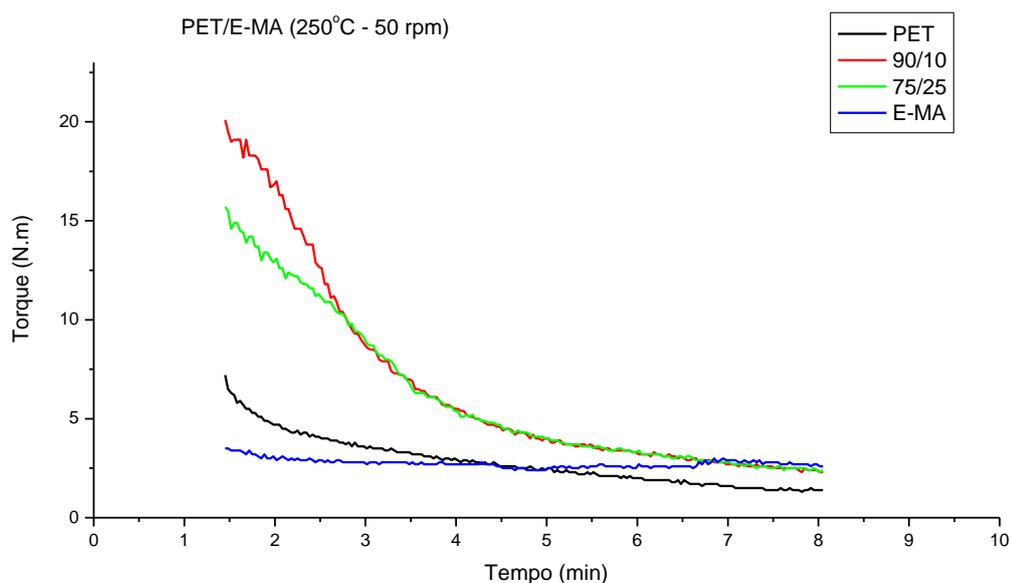


Figura 5.2 – Curvas de torque da mistura PET/E-MA para diferentes teores de borracha.

Este copolímero não possui grupos funcionais reativos e, portanto, conforme esperado, as curvas de torque das misturas se estabilizam em valores intermediários aos apresentados pelos componentes individuais, devido a um aumento provocado apenas pela substituição de uma fração de menor viscosidade (PET) por outra de maior viscosidade (E-MA), ou seja, não há

evidência da ocorrência de qualquer reação entre os dois componentes, apesar de alguns trabalhos da literatura citarem, conforme explicado anteriormente, a possibilidade de reações de transesterificação entre o copolímero de E-MA com grupos hidroxílicos do PET [10, 71].

Na Figura 5.3 estão apresentadas as curvas de torque das misturas entre o PET reciclado e o terpolímero E-MA-GMA.

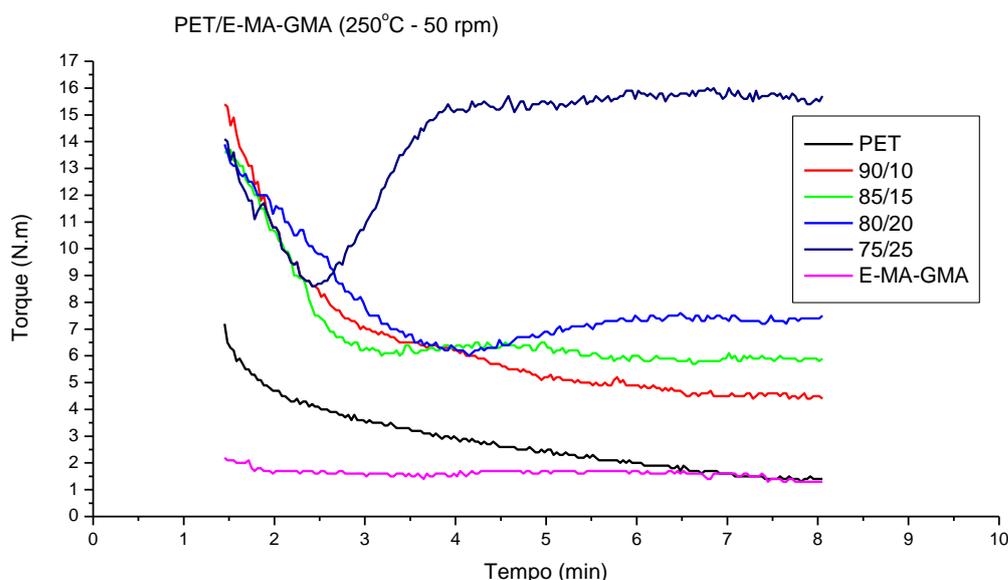


Figura 5.3 – Curvas de torque da mistura PET/E-MA-GMA para diferentes teores de borracha.

Para estas misturas seria de se esperar que, caso as reações entre os componentes não estivessem ocorrendo, provavelmente as curvas de torque das misturas estariam localizadas em um nível intermediário às curvas de torque dos componentes puros, assim como verificado anteriormente para a blenda de PET/E-MA. No entanto, é possível observar que as curvas se estabilizam em valores de torque mais elevados, o que é um indicativo da ocorrência de reações entre os componentes. Para teores crescentes de E-MA-GMA na mistura, as curvas se estabilizam em valores de torque também crescentes, pois a quantidade de grupos epóxi disponíveis para reagir com o PET é cada vez maior, contribuindo para uma maior viscosidade da blenda. É importante ressaltar que, conforme explicado anteriormente e segundo o

trabalho de Martin et al [10], podem ocorrer quatro reações simultâneas entre o PET e o E-MA-GMA: reação interfacial entre os grupos epóxi com os grupos funcionais carboxila do PET, reação interfacial entre epóxi e hidroxila do PET (reações que ocorrem pela abertura do anel epóxi e que conseqüentemente forma uma nova ligação e um grupo hidroxila secundário). Outras duas reações envolvem reações de reticulação devido à formação dessas funcionalidades hidroxila secundárias. A partir do teor de 20% em peso da borracha reativa sob análise, o aumento significativo no torque em equilíbrio (vide Tabela 5.5) pode indicar a ocorrência de reações de reticulação da fase elastomérica e/ou da matriz. Além disso, reações exotérmicas verificadas pelo monitoramento da temperatura da massa polimérica durante o ensaio de reometria de torque vêm a confirmar a ocorrência de reações de compatibilização e de reticulação, devido ao calor gerado pela elevação de viscosidade da mistura, conforme Figuras 9.1 e 9.2 do Apêndice E.

Curvas de torque das misturas de PET/E-EA-MAH são apresentadas na Figura 5.4. Ao contrário do que foi observado para a borracha epóxi-funcionalizada E-MA-GMA, as misturas de PET/E-EA-MAH apresentaram curvas de torque que indicam um baixo nível de reatividade entre os componentes da blenda (E-EA-MAH e as blendas (90/10) e (75/25): em torno de 1,5 N.m).

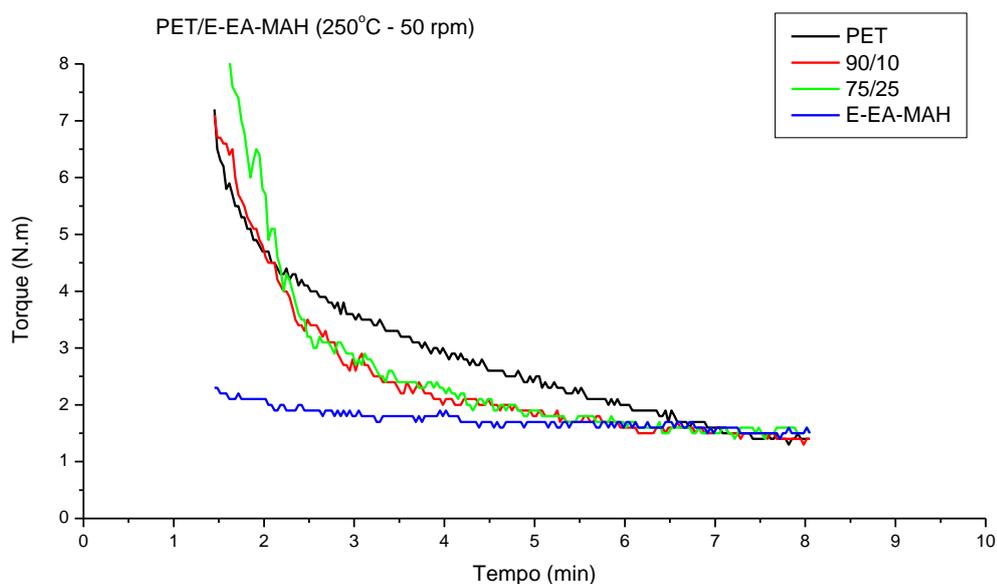


Figura 5.4 – Curvas de torque da mistura PET/E-EA-MAH para diferentes teores de borracha.

Este comportamento indica que, apesar de existir a possibilidade de ocorrerem reações de compatibilização entre os grupos funcionais hidroxila do PET e grupos anidrido cíclico do elastômero E-EA-MAH [72], a interação entre os dois é baixa, devido à reatividade entre eles ser fraca (conforme indicado no artigo de Orr et al [53]) ou devido ao elastômero E-EA-MAH conter um baixo teor de grupos funcionais de anidrido maléico (1,3% em peso).

Considerando o planejamento inicial do trabalho e entendendo que ocorrem reações de reticulação quando a borracha reativa E-MA-GMA está presente em grande quantidade na mistura com o PET, o que leva a um aumento expressivo da viscosidade do sistema e, conseqüentemente a uma maior anisotropia de propriedades no compósito híbrido contendo esta borracha, realizou-se a diluição da borracha reativa (E-MA-GMA) pela adição da outra não-reativa (E-MA), em misturas contendo um total de 20% em peso de borracha e variando o teor relativo entre as borrachas reativa/não-reativa, conforme os resultados da Figura 5.5. Esses resultados mostram que as curvas de torque das misturas contendo as duas borrachas estão situadas intermediárias às apresentadas pelas misturas contendo apenas um ou outro tipo de borracha. Quando se varre as composições no sentido da mistura mais reativa para a menos reativa, observa-se que a blenda contendo 20% da borracha reativa E-MA-GMA apresenta um nível de torque em equilíbrio de 7,5 N.m, enquanto que a mistura contendo maior teor de grupos GMA, ou seja, a blenda ternária de PET/(E-MA-GMA/E-MA) 80(6/14) atinge um nível de torque mais baixo, em torno de 4,7 N.m, acima do torque observado para o extremo não-reativo, ou seja, a blenda de PET/E-MA (80/20) (2,1 N.m). Isto indica que mesmo baixos teores de borracha reativa e, conseqüentemente baixas concentrações de grupos funcionais epóxi do GMA, são suficientes para a ocorrência de reações de compatibilização com o PET, mesmo que essas reações ocorram em menor grau quando comparado à mistura totalmente reativa de PET/E-MA-GMA [5, 10, 11]. Esses diferentes graus de reatividade

encontrados, expressos na forma de níveis de viscosidades distintos, deverão influenciar na redução substancial dos tamanhos dos domínios da fase dispersa elastomérica quando o grau de reatividade é alto.

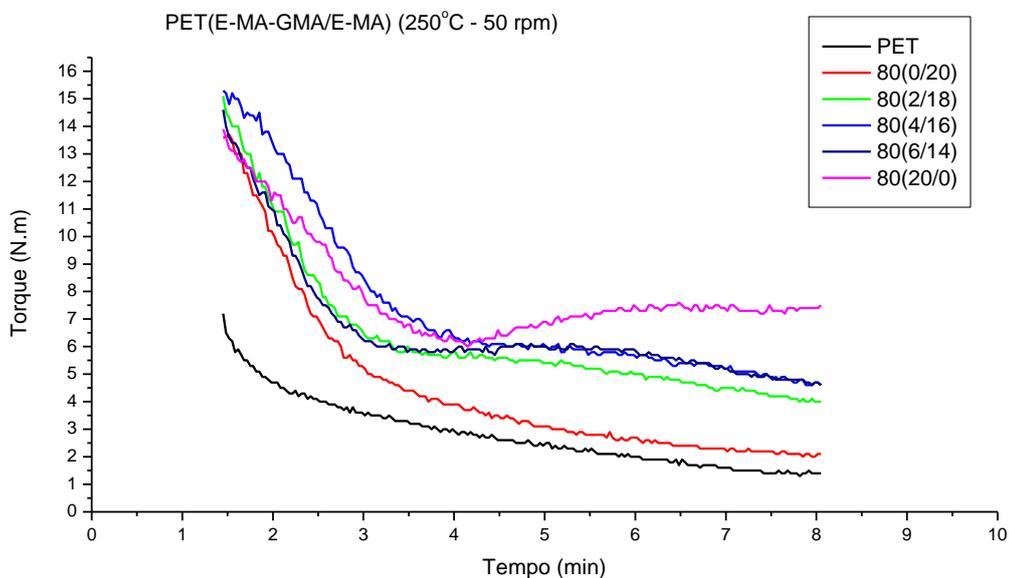


Figura 5.5 – Curvas de torque da mistura PET(E-MA-GMA/E-MA) para um teor total de borracha constante (20% em peso) e diferentes teores relativos das borrachas reativa/não-reativa.

5.5 Comportamento Mecânico das Blendas e Compósitos de PET

A seguir são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios mecânicos de tração e impacto Izod com entalhe, conduzidos de acordo com o procedimento experimental descrito no Item 4.6.

5.5.1 Módulo Elástico sob Tração

Blendas

Resultados dos ensaios de tração mostram que, conforme apresentado na Figura 5.6, o módulo elástico do PET reciclado diminui quando da adição das partículas de borracha e formação das blendas binárias de PET/E-MA-GMA, PET/E-MA, PET/E-EA-MAH e ternárias de PET/(E-MA-GMA/E-MA), como seria

de esperar pela presença da fase elastomérica incorporada à matriz termoplástica.

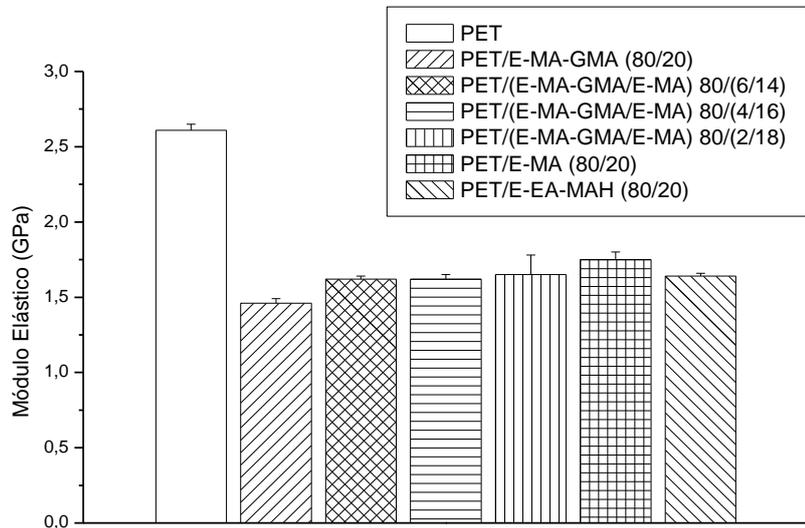


Figura 5.6 – Módulo elástico das blendas binárias de PET/E-MA-GMA, PET/E-MA e PET/E-EA-MAH contendo 20% em peso de borracha, e ternária de PET/(E-MA-GMA/E-MA) variando o teor relativo de borracha na blenda e mantendo o teor total constante em 20% em peso.

Entretanto, a leve queda evidenciada nos valores do módulo elástico das blendas quando se desloca da blenda não-reativa de PET/E-MA para a blenda reativa de PET/E-MA-GMA e para a blenda ternária de PET/(E-MA-GMA/E-MA), todas com o mesmo teor total de borracha (20% em peso), pode ser atribuída a uma redução no grau de cristalinidade da matriz de PET decorrente das reações de compatibilização interfacial da matriz com a fase dispersa contendo teores crescente de grupos funcionais de GMA, conforme esclarecido nos trabalhos de Loyens [19] e Sun [4] por análise calorimétrica de DSC. Isto pode ser explicado pelo fato de que reações de compatibilização são reações de extensão de cadeias poliméricas e que consequentemente resultam em maior viscosidade da blenda, o que reduz o grau de cristalinidade da matriz. Quando ocorrem reações de reticulação com teores mais elevados de grupos funcionais GMA, a cristalização é prejudicada em maior intensidade, resultando

em menores propriedades mecânicas de módulo elástico e resistência à tração no escoamento para a blenda de PET/E-MA-GMA (80/20). Para o caso da blenda de PET/E-EA-MAH, valores do módulo elástico maiores do que da blenda de PET/E-MA-GMA resultam da baixa reatividade entre os grupos funcionais hidroxila do PET e anidrido do E-EA-MAH, evidenciados pelos resultados de reometria de torque Haake, onde a baixa reatividade neste caso mantém inalterado o grau de cristalinidade da matriz de PET.

A tendência quanto à queda nas propriedades de módulo elástico e resistência à tração em função do aumento da reatividade da fase elastomérica com a matriz de PET reciclado, quando se desloca da blenda não-reativa de PET/E-MA para as blendas ternárias de PET/(E-MA-GMA/E-MA) até a blenda reativa de PET/E-MA-GMA está ilustrada na Figura 5.7 abaixo. Conforme é possível observar através das curvas de ajuste, as propriedades de módulo elástico e resistência à tração apresentam uma relação aproximadamente linear em função do teor do elastômero funcional E-MA-GMA presente nas blendas, no sentido de queda ou piora dessas propriedades para uma reatividade crescente da fase elastomérica dispersa.

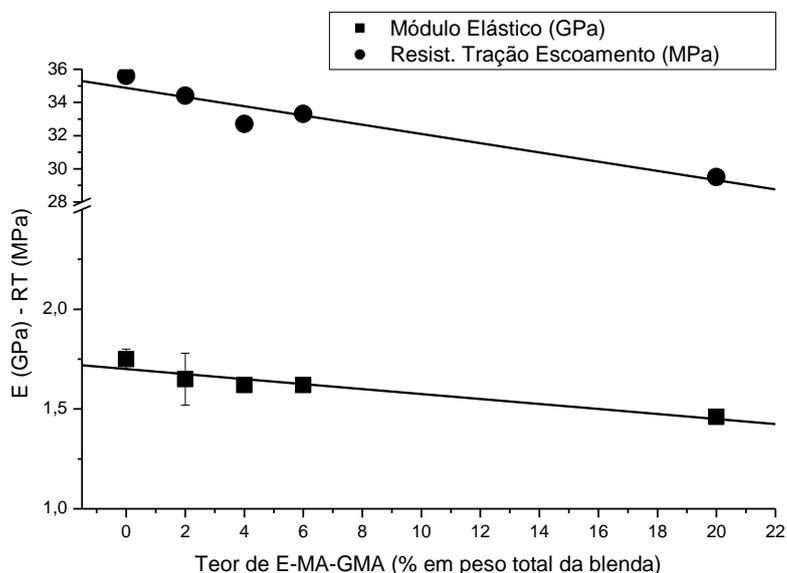


Figura 5.7 – Módulo elástico e resistência à tração no escoamento das blendas de PET em função do teor do elastômero reativo E-MA-GMA presente na fase elastomérica.

Compósitos Binários

Conforme se observa na Figura 5.8, o módulo elástico do PET puro aumenta com a adição de FV, o que está de acordo com a teoria de reforço mecânico de compósitos poliméricos [22, 23]. O aumento no módulo elástico do PET reciclado é bastante significativo, atingindo níveis acima de 14 GPa para os dois tipos de fibras em teores em torno de 35% em peso do compósito. O comportamento observado é semelhante para ambas as fibras (FV952 contendo tratamento superficial epóxisilano e FV983 contendo tratamento aminosilano) conforme esperado, já que o módulo é uma propriedade medida a baixas deformações e que, portanto, não depende tão fortemente do grau de adesão interfacial fibra-matriz, sendo influenciado principalmente pela substituição de uma fração volumétrica da matriz termoplástica por outro componente de maior módulo elástico (fibra de vidro).

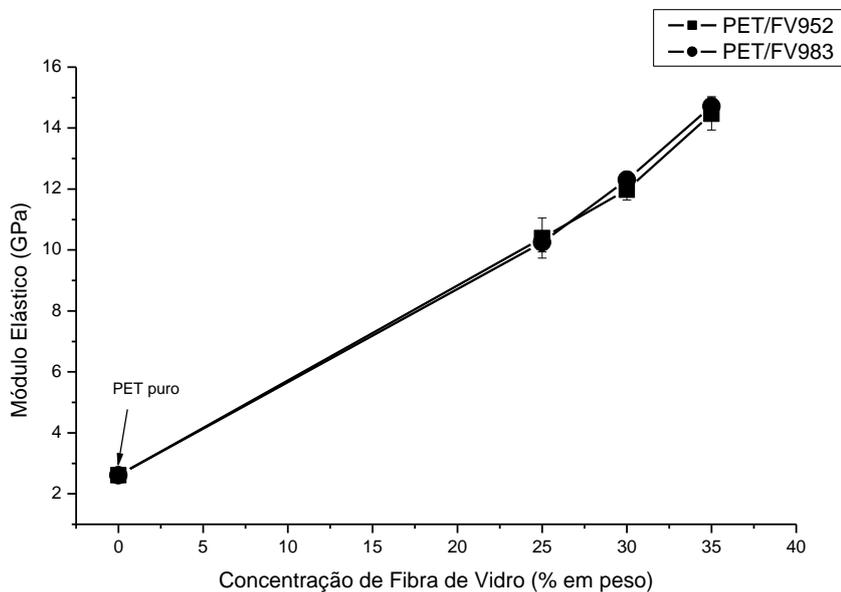


Figura 5.8 – Módulo elástico dos compósitos binários de PET/FV952 e PET/FV983 em função da concentração em peso das fibras de vidro no compósito.

Compósitos Híbridos

A partir da Figura 5.9 é possível observar o comportamento dos compósitos híbridos ternários de PET/E-MA-GMA/FV952, PET/E-MA-GMA/FV983 e PET/E-EA-MAH/FV983 quanto à propriedade de módulo elástico sob tração. Nota-se que, para um teor de FV mantido constante (35% em peso) o aumento no teor de borracha resulta na queda do módulo do compósito. Esta queda está de acordo com o esperado no compósito híbrido pela substituição de uma fração da matriz termoplástica de PET de maior rigidez por uma fração maior em volume do elastômero (devido menor densidade) com rigidez bem inferior. Além disso, o aumento no teor em peso de borracha no compósito resulta na diminuição da concentração em volume de fibras de vidro devido à diferença de densidades entre os componentes. Esta relação é apresentada de forma clara na Tabela 5.3 e na Figura 5.10.

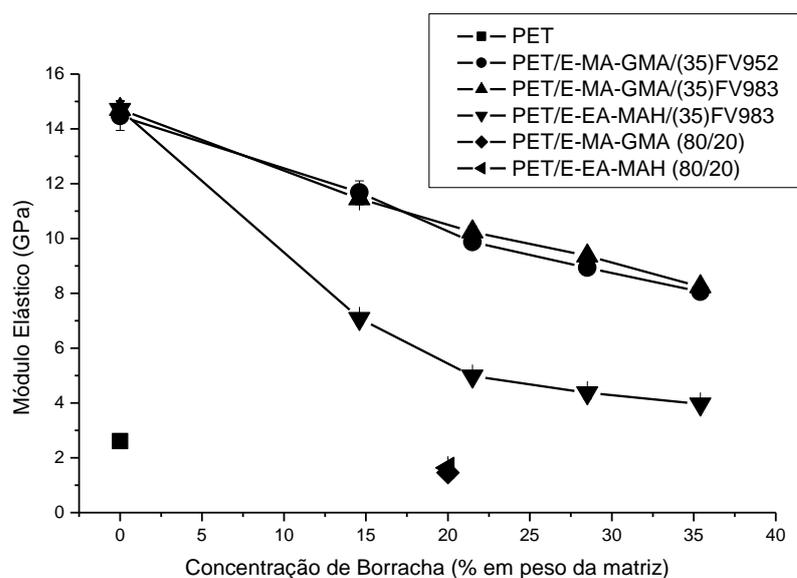


Figura 5.9 – Módulo elástico sob tração dos compósitos híbridos ternários de PET/E-MA-GMA/FV952, PET/E-MA-GMA/FV983 e PET/E-EA-MAH/FV983 contendo 35% em peso de FV em função da concentração de borracha na matriz do compósito (% em peso da matriz).

Vale observar que a queda no módulo elástico dos compósitos com o aumento no teor de borracha acontece de forma semelhante para os

compósitos de PET/E-MA-GMA/FV952 e PET/E-MA-GMA/FV983, enquanto que para o compósito de PET/E-EA-MAH/FV983 a queda é muito mais pronunciada.

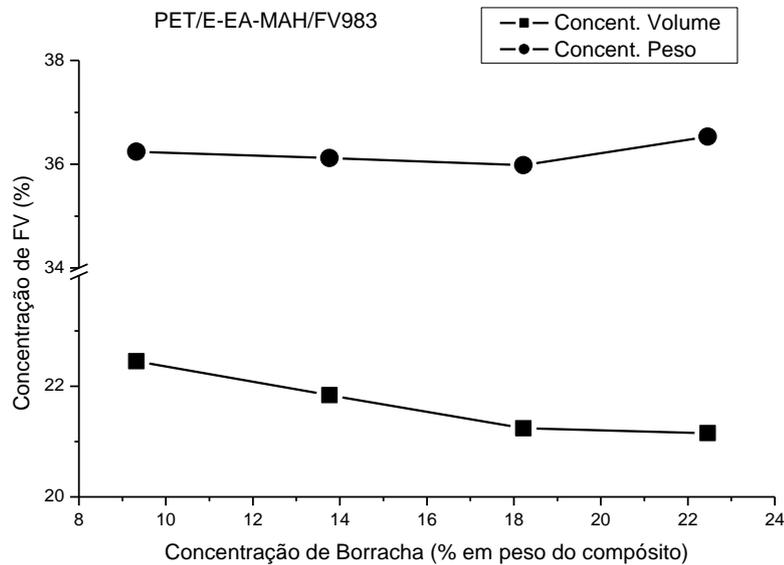


Figura 5.10 – Concentrações reais em peso e volume das fibras de vidro no compósito de PET/E-EA-MAH/FV983 em função da variação no teor em peso (%) de borracha no compósito.

Em princípio, sendo o módulo elástico uma propriedade medida a baixos níveis de deformação e, portanto, a adesão/resistência interfacial fibra-matriz não é tão crítica e, sendo que todos os compósitos híbridos apresentam quase as mesmas frações volumétricas de FV e elastômeros, era de se esperar diferenças pouco significativas no comportamento do módulo destes materiais. Dessa forma, a acentuada diferença no comportamento de módulo verificada para o compósito híbrido de PET/E-EA-MAH/FV983 pode ser explicada com base no critério de compatibilização interfacial seletiva entre os componentes destes compósitos, que influi na formação de microestruturas distintas das fases dispersas destes materiais. No caso do sistema de PET/E-EA-MAH/FV983, a compatibilização interfacial seletiva conduz ao encapsulamento do reforço fibroso pela fase elastomérica e mantém, nos outros dois sistemas

de PET/E-MA-GMA/FV952 e PET/E-MA-GMA/FV983, microestruturas de duas fases distintas dispersas na matriz.

O PET possui grupos terminais de cadeia reativos carboxila (-COOH) e hidroxila (-OH). Estes grupos terminais podem reagir com os grupos funcionais reativos presentes nos elastômeros E-MA-GMA e E-EA-MAH que são, respectivamente, epóxi (metacrilato de glicidila – GMA) e anidrido cíclico (anidrido maléico – MAH), enquanto que nas fibras existem tratamentos superficiais com agentes de acoplamento silanos contendo grupos organofuncionais do tipo epóxi (FV952) e amina (FV983 respectivamente). Segundo o trabalho de Orr et al [53], a ordem decrescente de reatividade entre esses grupos funcionais é: (anidrido cíclico + amina) > (ácido carboxílico + epóxi) > (amina + epóxi) > (hidroxila + anidrido cíclico) > (ácido carboxílico + amina). Portanto, para os sistemas híbridos ternários de PET/E-MA-GMA/FV952, PET/E-MA-GMA/FV983 e PET/E-EA-MAH/FV983, a compatibilização interfacial seletiva ocorre conforme ilustrado na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Sistemas de compatibilização interfacial seletiva.

Sistema	1ª Reação	2ª Reação	3ª Reação
PET/E-MA-GMA/FV952	PET + E-MA-GMA (ácido carboxílico + epóxi)	PET + FV952 (ácido carboxílico + epóxi)	---
PET/E-MA-GMA/FV983	PET + E-MA-GMA (ácido carboxílico + epóxi)	FV983 + E-MA-GMA (amina + epóxi)	PET + FV983 (ác. carboxílico + amina)
PET/E-EA-MAH/FV983	FV983 + E-EA-MAH (anidrido cíclico + amina)	PET + E-EA-MAH (hidroxila + anid. cíclico)	PET + FV983 (ác. carboxílico + amina)

Assim, considerando que a preferência de reação no sistema híbrido de PET/E-EA-MAH/FV983 ocorre entre as fibras de vidro e a fase elastomérica, ao invés de ocorrer entre elas e a matriz separadamente, é possível a ocorrência de encapsulamento das fibras por partículas elastoméricas neste compósito, fenômeno claramente observado na análise por MEV das interfaces dos compósitos conforme apresentado e discutido no Item 5.6. Entende-se que este fenômeno tem influência negativa na eficiência de reforço mecânico pelas fibras de vidro.

No caso do compósito de PET/E-MA-GMA/FV952, apesar dos grupos reativos envolvidos na compatibilização da matriz com a borracha e a fibra de

vidro serem os mesmos, é possível afirmar que a reação entre o PET e a borracha E-MA-GMA ocorre primeiro do que a reação entre a matriz e a FV com base na sequência de alimentação feita na extrusora, ou seja, com base no fato da FV ser alimentada depois dos outros componentes.

5.5.2 Resistência à Tração

Blendas

O comportamento de resistência à tração (RT) das blendas pode ser visto na Figura 5.11 e explicado da mesma forma a que foi feita para a propriedade de módulo elástico, ou seja, pela diferença de reatividades e conseqüentemente diferentes graus de cristalinidade da matriz apresentado pelas blendas binárias de PET/E-MA-GMA, PET/E-MA, PET/E-EA-MAH e ternárias de PET/(E-MA-GMA/E-MA). A tendência de queda da RT em função do teor crescente do grupo funcional epóxi (GMA) presente na fase elastomérica pode ser observada na Figura 5.10.

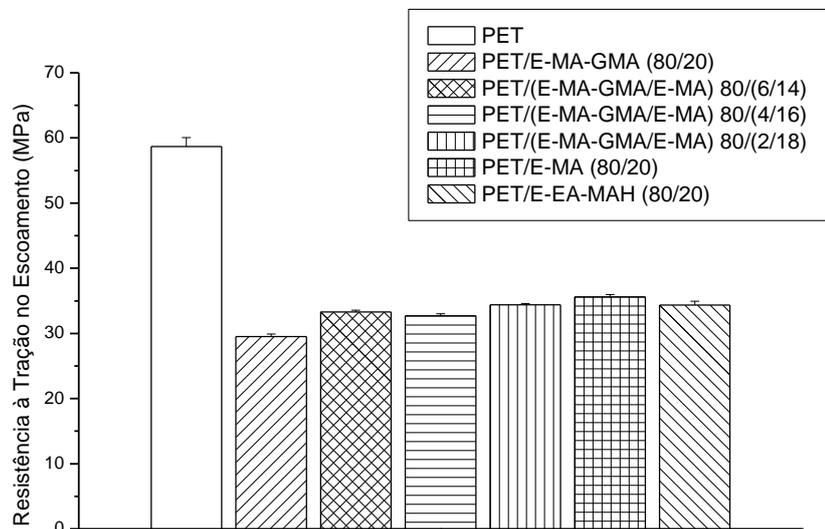


Figura 5.11 – Resistência à tração das blendas binárias de PET/E-MA-GMA, PET/E-MA e PET/E-EA-MAH contendo 20% em peso de borracha e ternária de PET/(E-MA-GMA/E-MA) variando o teor relativo de borracha na blenda e mantendo o teor total constante em 20% em peso.

Observação: o PET reciclado puro, a blenda binária de PET/E-MA-GMA e as blendas ternárias de PET/(E-MA-GMA/E-MA) nas três proporções relativas de borracha do estudo, ou seja, 80/(6/14), 80/(4/16) e 80/(2/18) não romperam à velocidade da travessa de 5 mm/min utilizada, enquanto que as blendas binárias de PET/E-MA e PET/E-EA-MAH romperam, atingindo tensões de ruptura de $22,8 \pm 0,07$ e $21,5 \pm 0,55$ MPa respectivamente. Este comportamento está discutido mais detalhadamente no Item 5.5.3 (Deformação).

Compósitos Binários

Quanto à propriedade de resistência à tração (RT) é possível observar novamente um comportamento semelhante para os compósitos binários de PET/FV952 e PET/FV983 (Figura 5.12), onde o aumento do teor de FV nos compósitos resulta no aumento da propriedade de resistência à tração, estando de acordo com a micromecânica de reforçamento. É possível afirmar que os valores de resistência à tração acima de 140 MPa obtidos com a incorporação de 35% em peso de FV ao PET reciclado, indicam a ocorrência de boa adesão interfacial de ambas as fibras com a matriz de PET e, conseqüentemente, um eficiente processo de reforço mecânico.

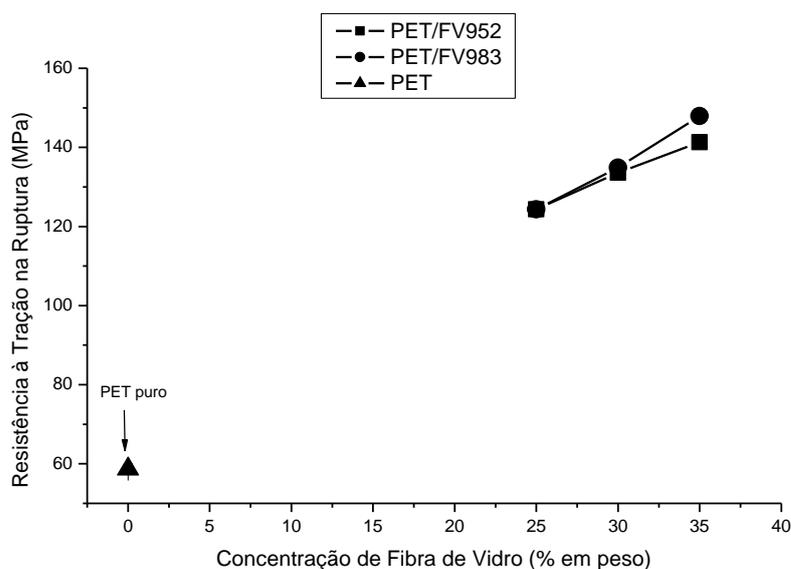


Figura 5.12 – Resistência à tração dos compósitos binários de PET/FV952 e PET/FV983 em função da concentração em peso das fibras de vidro no compósito.

Observação: O PET reciclado puro não rompeu à velocidade da travessa de 5 mm/min utilizada no ensaio. Portanto, o valor apresentado representa a tensão no escoamento do mesmo.

Compósitos Híbridos

Com a adição de teores crescentes de elastômeros E-MA-GMA e E-EA-MAH e mantendo constante o teor de FV (35% em peso) nos compósitos, observa-se, conforme a Figura 5.13, uma queda contínua na RT dos compósitos híbridos ternários, sendo esta queda mais acentuada no caso do compósito contendo o elastômero E-EA-MAH. Para explicar este comportamento é necessário novamente considerar a compatibilização interfacial seletiva entre os componentes do compósito, conforme explicado para o módulo elástico. A resistência à tração é uma propriedade que, em compósitos reforçados com fibra de vidro curta, depende fortemente da eficiência de transferência de tensão da matriz para a fibra de reforço, que por sua vez depende da resistência ao cisalhamento interfacial fibra-matriz, associada ao grau de adesão interfacial fibra-polímero, ou da tensão de escoamento sob cisalhamento da matriz; qualquer uma das duas sendo alcançada primeiro. Quando é incorporado um componente elastomérico à matriz termoplástica, a tensão de escoamento sob cisalhamento da matriz, reduzida pela presença das partículas elastoméricas, torna-se o fator limitante para a resistência do compósito. As partículas elastoméricas podem então ou disparar antecipadamente os mecanismos de deformação plástica da matriz (processo de tenacificação) e, conseqüentemente, reduzir a eficiência de reforço mecânico da FV, ou eliminá-lo totalmente pela ação de encapsulamento das fibras pelo elastômero. O primeiro mecanismo justifica a queda mais suave na curva de RT nos compósitos híbridos de PET/E-MA-GMA/FV952 e de PET/E-MA-GMA/FV983. Além disso, apesar da existência de diferenças de

reatividade entre os componentes destes compósitos, ambos apresentam comportamentos semelhantes de resistência à tração quando da incorporação de teores crescentes da borracha E-MA-GMA, apresentando valores ligeiramente maiores para o compósito de PET/E-MA-GMA/FV952. A interpretação deste comportamento baseia-se no fato de que, quando é incorporado o componente elastomérico E-MA-GMA e as fibras de vidro epóxi e amino-funcionalizadas (FV952 e FV983 respectivamente) à matriz termoplástica, a diferença de reatividade das fibras com a matriz, sendo menor para o caso da fibra FV983, possivelmente faz com que a adesão interfacial fibra-matriz neste caso aconteça em menor grau quando da presença de teores crescentes da borracha E-MA-GMA, alcançando níveis ligeiramente inferiores de reforço mecânico com esta fibra.

Por outro lado, o segundo mecanismo de encapsulamento das fibras pela fase elastomérica contribui para a queda mais acentuada da RT nos compósitos híbridos de PET/E-EA-MAH/FV983. Neste último caso, cabe salientar que a queda na RT a valores inferiores aos da matriz de PET não-modificada (vide Figura 5.13), justificam a hipótese de encapsulamento total das fibras pela fase elastomérica.

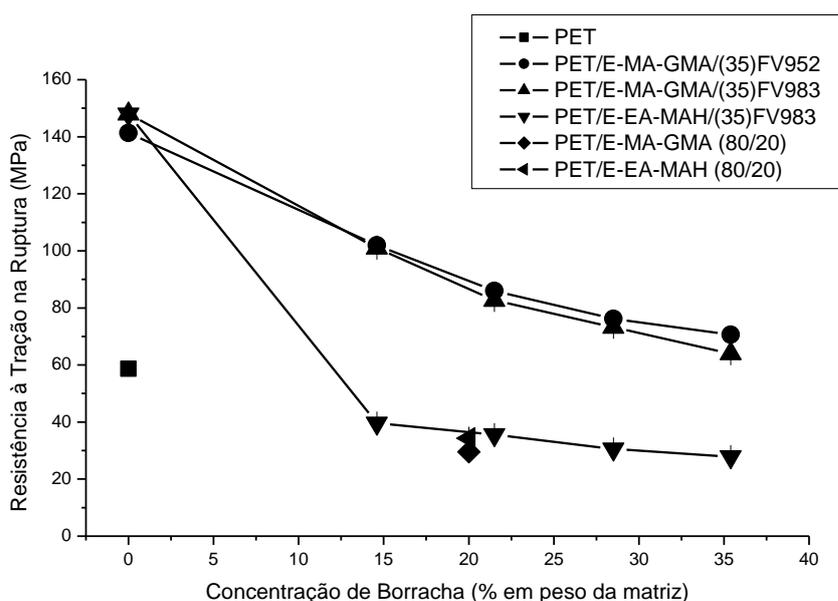


Figura 5.13 – Resistência à tração dos compósitos híbridos ternários de PET/E-MA-GMA/FV952, PET/E-MA-GMA/FV983 e PET/E-EA-MAH/FV983 contendo 35% em peso de FV em função da concentração de borracha na matriz do compósito (% em peso da matriz).

Observação: Os corpos-de-prova de PET reciclado puro e da blenda de PET/E-MA-GMA não romperam à velocidade da travessa de 5 mm/min utilizada no ensaio, enquanto que o da blenda de PET/E-EA-MAH apresentou ruptura. Portanto, os resultados apresentados na Figura 5.13 representam a tensão no escoamento das blendas (tensão de ruptura do PET/E-EA-MAH foi de $21,52 \pm 0,55$ MPa).

5.5.3 Deformação sob Tração

Blendas

As blendas binárias de PET/E-MA (80/20) e PET/E-EA-MAH (80/20) apresentam baixos níveis de deformação na ruptura sob tração, enquanto que a blenda binária de PET/E-MA-GMA (80/20) e as blendas ternárias compatibilizadas não romperam, atingindo altas deformações (> 250%) além do limite da travessa, conforme a Tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Deformação na ruptura das blendas binárias de PET/E-MA-GMA, PET/E-MA e PET/E-EA-MAH e ternária de PET/(E-MA-GMA/E-MA) (teor total de borracha constante em 20% em peso).

Descrição	Deformação na Ruptura (%)
PET	> 250
PET/E-MA-GMA (80/20)	> 250
PET/(E-MA-GMA/E-MA) 80/(6/14)	> 250
PET/(E-MA-GMA/E-MA) 80/(4/16)	> 250
PET/(E-MA-GMA/E-MA) 80/(2/18)	> 250
PET/E-MA (80/20)	$33,36 \pm 6,55$
PET/E-EA-MAH (80/20)	$49,60 \pm 7,32$

Para o caso das blendas contendo as borrachas E-MA e E-EA-MAH, a falta de interação interfacial das mesmas com o PET leva inevitavelmente ao desacoplamento das partículas e à ruptura prematura, frequentemente

observados para sistemas não-compatibilizados [19]. A adição da borracha funcionalizada (E-MA-GMA) conduz a um aumento do grau de adesão interfacial da fase dispersa com a matriz de PET devido às reações de compatibilização e reticulação, resultando em deformações maiores.

Os resultados quanto da deformação das blendas podem ser observados na Figura 5.14. Vale observar que a presença das partículas de borracha (compatibilizadas ou não) resulta no disparo dos mecanismos de deformação plástica da matriz a níveis de deformação no escoamento menores que os verificados no PET não-modificado.

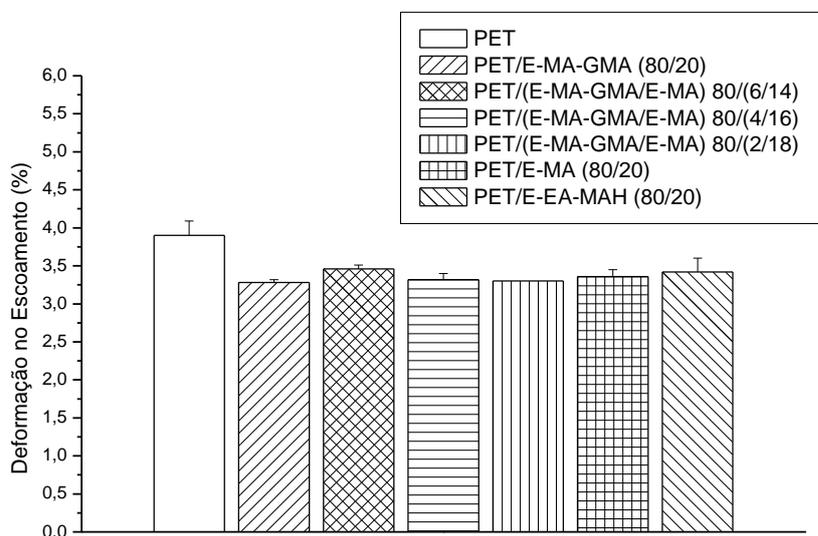


Figura 5.14 – Deformação no escoamento das blendas binárias de PET/E-MA-GMA, PET/E-MA e PET/E-EA-MAH contendo 20% em peso de borracha e ternária de PET/(E-MA-GMA/E-MA) variando o teor relativo de borracha na blenda e mantendo o teor total constante em 20% em peso.

Compósitos Binários

A Figura 5.15 apresenta os valores de deformação na ruptura para os compósitos binários de PET/FV952 e PET/FV983. A incorporação de fibras de vidro à matriz termoplástica resulta na diminuição da deformação, conforme esperado. O comportamento quanto à deformação na ruptura destes compósitos apresenta uma diferença não significativa em função do tipo de

tratamento superficial presente, o que indica graus de adesão interfaciais próximos nos dois casos.

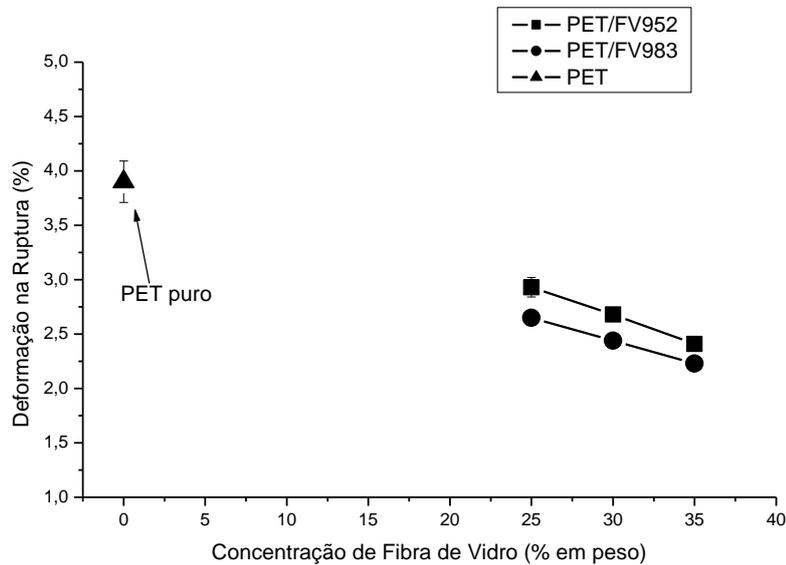


Figura 5.15 – Deformação na ruptura dos compósitos binários de PET/FV952 e PET/FV983 em função da concentração em peso das fibras de vidro no compósito.

Observação: a deformação do PET reciclado apresentada na Figura 5.15 representa a deformação no escoamento do material visto que seu corpo-de-prova não rompeu à velocidade de ensaio de 5 mm/min.

Compósitos Híbridos

No caso dos compósitos híbridos de PET/E-MA-GMA/FV952, PET/E-MA-GMA/FV983 e PET/E-EA-MAH/FV983, os resultados são apresentados na Figura 5.16. É possível observar diferenças significativas nos valores de deformações na ruptura dos três sistemas híbridos ternários contendo 35% em peso de fibra de vidro. Estas diferenças são acentuadas quando da incorporação de teores crescentes de borracha nos sistemas. O comportamento observado para o compósito híbrido de PET/E-EA-MAH/FV983 pode ser explicado, assim como para as propriedades de módulo elástico e

resistência à tração, utilizando-se do critério de compatibilização interfacial seletiva. Neste caso, o encapsulamento das fibras de vidro pelas partículas de borracha, resultante da preferência de reação entre os grupos funcionais presentes nos mesmos, leva à queda de desempenho mecânico deste material. Além disso, esta queda é determinada pela segregação conjunta da FV encapsulada pela fase elastomérica onde a borracha tem baixo grau de adesão interfacial com a matriz de PET, conforme comprovado pelos resultados de deformação sob tração para a blenda de PET/E-EA-MAH.

Nos casos dos compósitos de PET/E-MA-GMA/FV952 e PET/E-MA-GMA/FV983, a diferença pode ser explicada pela queda na adesão interfacial fibra-polímero no segundo caso, decorrente do aumento do teor de borracha presente.

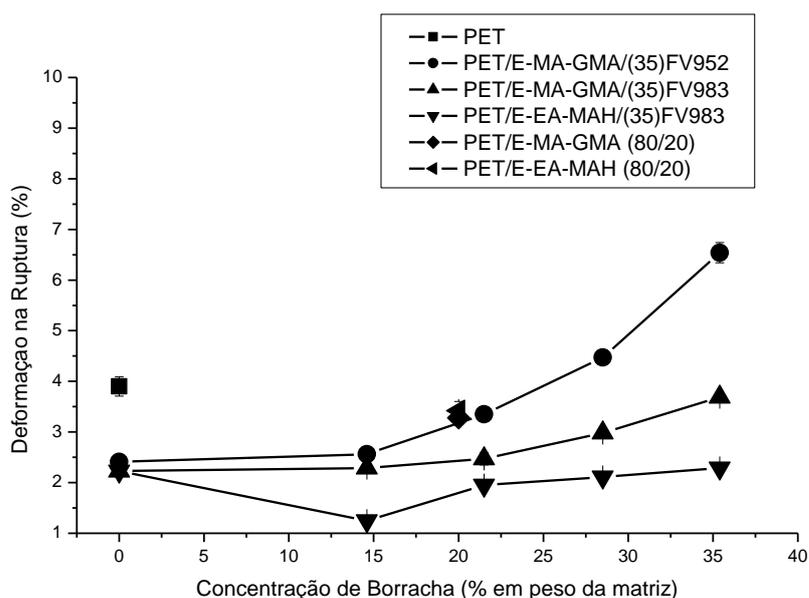


Figura 5.16 – Deformação na ruptura dos compósitos híbridos ternários de PET/E-MA-GMA/FV952, PET/E-MA-GMA/FV983 e PET/E-EA-MAH/FV983 contendo 35% em peso de FV em função da concentração de borracha na matriz do compósito (% em peso da matriz).

Observação: resultados apresentados para o PET reciclado puro e para as blendas de PET/E-MA-GMA e PET/E-EA-MAH representam a deformação

no escoamento desses materiais, sendo que apenas a blenda de PET/E-EA-MAH apresentou ruptura no ensaio a 5 min/min, com deformação na ruptura de $49,60 \pm 7,32 \%$.

5.5.4 Resistência ao Impacto Izod com entalhe

Blendas

Conforme observado na Figura 5.17, a incorporação de 20% em peso da borracha E-MA-GMA ao PET reciclado promove um aumento significativo da resistência ao impacto Izod do termoplástico, apresentando comportamento característico de um plástico supertenaz.

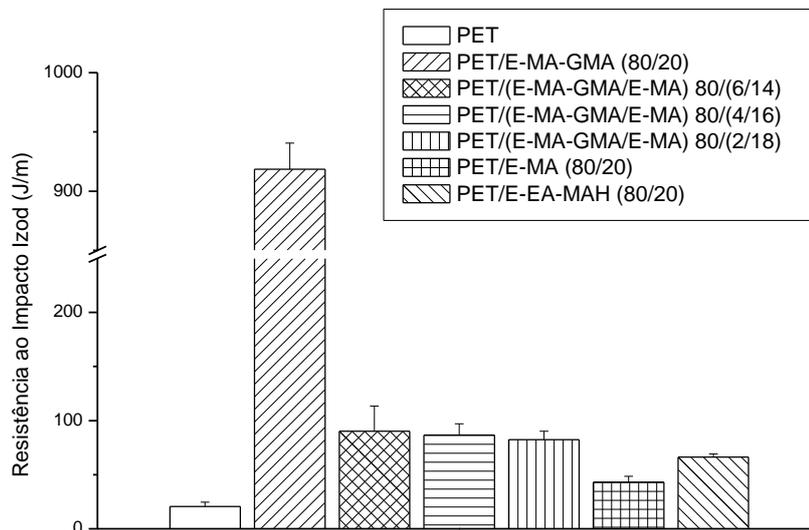


Figura 5.17 – Resistência ao Impacto Izod com entalhe das blendas binárias de PET/E-MA-GMA, PET/E-MA e PET/E-EA-MAH contendo 20% em peso de borracha e ternária de PET/(E-MA-GMA/E-MA) variando o teor relativo de borracha na blenda e mantendo o teor total constante em 20% em peso.

A fim de compreender este comportamento de resistência ao impacto, precisam ser levadas em consideração as características morfológicas das blendas, onde a propriedade de resistência ao impacto é principalmente influenciada por dois fatores morfológicos: (i) tamanho médio das partículas, onde é possível afirmar que a resistência ao impacto aumenta com redução no

tamanho médio das partículas e (ii) a concentração da fase dispersa, ou seja, o número de partículas dispersas [73]. Estes dois fatores em conjunto estabelecem um valor mínimo crítico de distância interpartículas que, em conjunto com uma boa adesão interfacial das partículas com a matriz, contribuem para o disparo do processo de tenacificação do plástico através da cavitação das partículas de borracha e dos mecanismos de microescoamento por cisalhamento (shear yielding) e microfibrilamento múltiplo (multiple crazing). Como nas blendas binárias e ternárias de PET em análise neste trabalho, o teor de borracha incorporada é constante em 20% em peso, as diferenças verificadas nos valores de resistência ao impacto das blendas podem então ser atribuídas à eficiência do processo de compatibilização interfacial. Quanto maior for o teor de grupos funcionais de GMA presente na blenda de PET, quando se desloca da blenda não-reativa de PET/E-MA para a blenda reativa de PET/E-MA-GMA, maior o torque relativo durante a mistura (vide curva de torque na Figura 5.5) e, conseqüentemente, menor o tamanho médio das partículas da fase elastomérica e maior o grau de adesão interfacial.

As blendas binárias de PET/E-MA (80/20) e PET/E-EA-MAH (80/20) não apresentaram melhoras significativas na resistência ao impacto comparadas à blenda de PET/E-MA-GMA (80/20). Este resultado é decorrente do alto grau de incompatibilidade entre a matriz termoplástica de PET e as fases elastoméricas de E-MA e E-EA-MAH, o que pode conduzir a domínios grosseiros e de grandes dimensões em função da alta tensão interfacial e baixa razão de viscosidades entre os componentes da mistura (vide curvas de torque nas Figuras 5.2 e 5.4), sem qualquer adesão interfacial significativa com a matriz. Em contrapartida, observando o elevado valor de resistência ao impacto da blenda de PET/E-MA-GMA com 20% em peso da borracha funcionalizada, é possível afirmar que todos os pré-requisitos para um eficiente processo de tenacificação, isto é: tamanho médio sub-micron das partículas, distância interpartículas sub-crítica e boa adesão interfacial podem estar presentes, de forma que a blenda apresenta um comportamento supertenaz. Entretanto, quando da incorporação da borracha não-funcionalizada (E-MA) para formar a blenda ternária de PET/(E-MA-GMA/E-MA), o efeito de tenacificação passa a

ser insignificante. Esse comportamento quanto à resistência ao impacto das blendas fornece um indicativo de que, para os teores relativos das duas borrachas na fase dispersa deste estudo (E-MA-GMA/E-MA - 30/70, 20/80 e 10/90), o teor líquido de grupos funcionais é demasiadamente baixo para obter um eficiente processo de tenacificação. A princípio se pensou que o baixo teor de grupos reativos presentes nas blendas ternárias fosse incapaz de estabilizar adequadamente as partículas elastoméricas fundidas e evitar o processo de coalescência das mesmas, resultando em partículas de tamanhos médios elevados e distâncias interpartículas superiores à crítica, incapazes de promover mecanismos de deformação plástica da matriz e induzir a um eficiente processo de tenacificação. Entretanto, análises morfológicas por MEV e MET (conforme apresentado no Item 5.6) revelaram uma microestrutura distinta da esperada, e explicações mais detalhadas quanto ao comportamento sob impacto das blendas serão apresentadas no Item 5.6.

Compósitos Binários

Os resultados de resistência ao impacto Izod (RI) com entalhe dos compósitos binários de PET/FV952 e PET/FV983 são apresentados na Figura 5.18.

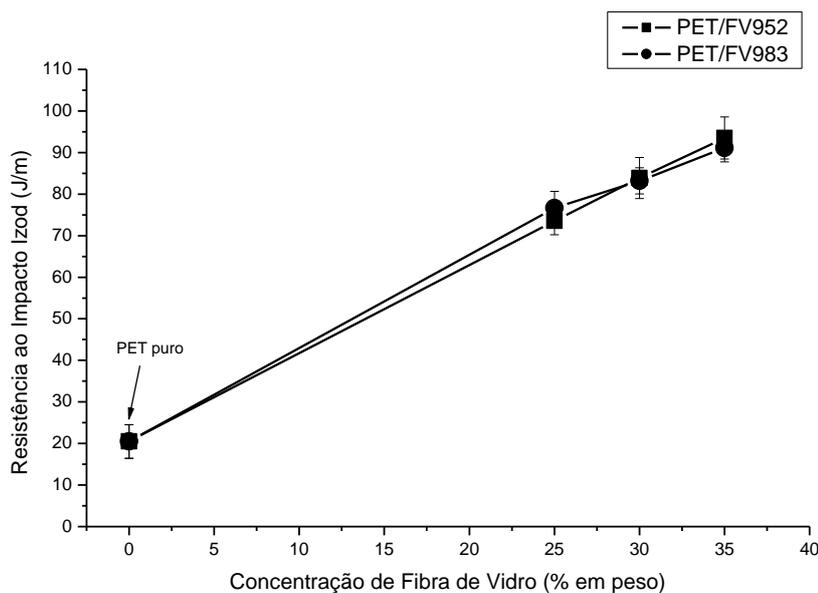


Figura 5.18 – Resistência ao impacto Izod com entalhe dos compósitos binários de PET/FV952 e PET/FV983 em função da concentração em peso das fibras de vidro no compósito.

Nos casos dos compósitos binários de PET/FV952 e PET/FV983, observam-se aumentos na RI do PET reciclado puro de 20 J/m para 93 J/m e 91 J/m com a incorporação de 35% em peso de fibra de vidro epóxi e amino-funcionalizadas respectivamente, associado à dissipação de energia durante o processo de desacoplamento e arrancamento das fibras, constituindo um efeito moderado de tenacificação apresentado em compósitos de termoplásticos reforçados com fibras de vidro curtas.

Compósitos Híbridos

Na Figura 5.19 são apresentados os resultados de RI para os compósitos híbridos de PET/E-MA-GMA/FV952, PET/E-MA-GMA/FV983 e PET/E-EA-MAH/FV983. Conforme se aumenta o teor do elastômero E-MA-GMA nos compósitos híbridos de PET/E-MA-GMA/FV952 e PET/E-MA-GMA/FV983 contendo teores constantes de FV (35% em peso), a RI assume valores crescentes, indicando que o processo de tenacificação da matriz ocorre através do efeito combinado dos mecanismos de tenacificação pela presença de partículas elastoméricas e do processo de desacoplamento e arrancamento das fibras. Entretanto, quando se compara os valores de RI da blenda de PET/E-MA-GMA (80/20) e dos compósitos de PET/E-MA-GMA/FV952 (composição 51/14/35) e de PET/E-MA-GMA/FV983 (51/14/35), ambos com aproximadamente o mesmo teor de elastômero (20% em peso) na matriz, verifica-se que as fibras na matriz do plástico supertenaz agem como concentradoras de tensão e precipitam trincas que reduzem a eficiência de tenacificação do elastômero presente. No caso do ensaio de resistência ao impacto, devido ao fato deste ser um método no qual o corpo de prova é submetido a elevadas taxas de deformação, a diferença entre o grau de adesão dos dois tipos de fibra de vidro conforme aumentado o teor de borracha no sistema, resulta numa menor dissipação de energia pelo desacoplamento e

arrancamento das fibras, ou seja, a resistência ao impacto é menor para o compósito contendo a fibra de vidro FV983. Este comportamento pode ser explicado considerando que, no caso da existência de uma melhor adesão interfacial da fibra com a matriz, fato que acontece para o compósito híbrido ternário de PET/E-MA-GMA/FV952 quando comparado ao compósito de PET/E-MA-GMA/FV983 em teores elevados da borracha E-MA-GMA, a matriz composta de PET e da borracha continua com capacidade de deformar plasticamente e dissipar energia de impacto, ou seja, os mecanismos de tenacificação decorrentes da modificação da matriz termoplástica de PET com partículas elastoméricas de E-MA-GMA continuam a ocorrer antes da FV desacoplar. Quando a fibra desacopla precocemente devido a um menor grau de adesão interfacial com a matriz, como ocorrido para o compósito de PET/E-MA-GMA/FV983, a matriz perde a capacidade de continuar dissipando energia através de sua deformação plástica, pois as fibras desacopladas geram macrodefeitos que eliminam qualquer chance da ocorrência desses mecanismos.

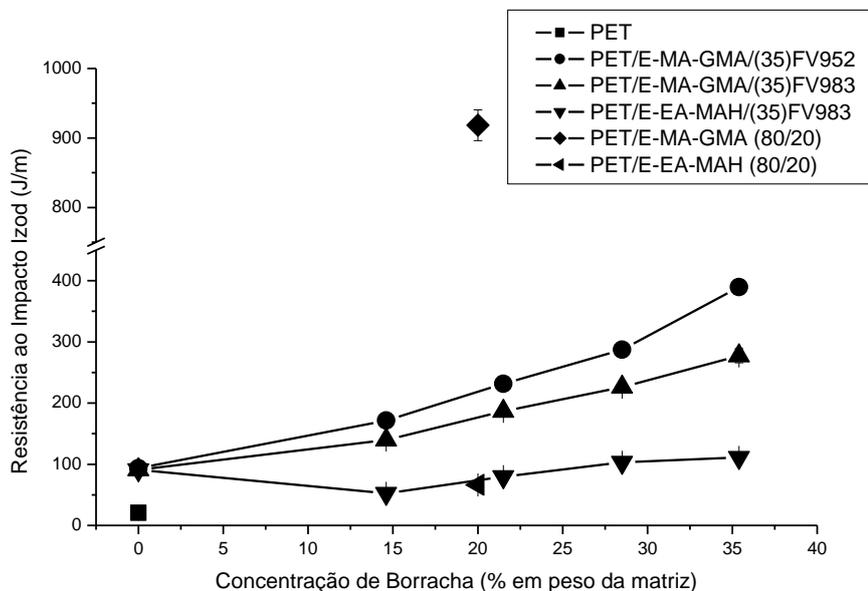


Figura 5.19 – Resistência ao Impacto Izod com entalhe dos compósitos híbridos ternários de PET/E-MA-GMA/FV952, PET/E-MA-GMA/FV983 e PET/E-

EA-MAH/FV983 contendo 35% em peso de FV em função da concentração de borracha na matriz do compósito (% em peso da matriz).

No caso do sistema híbrido de PET/E-EA-MAH/FV983, observa-se um comportamento contrário ao verificado nos sistemas contendo o elastômero E-MA-GMA quando comparados os resultados de resistência ao impacto do compósito binário de PET/FV983 (65/35), da blenda de PET/E-EA-MAH (80/20) e do compósito híbrido de PET/E-EA-MAH/FV983 (51/14/35) que possui aproximadamente o mesmo teor em peso de elastômero na matriz que a blenda PET/E-EA-MAH (80/20). O compósito híbrido apresentou resistência ao impacto intermediária ao do compósito binário e da blenda, cujos valores foram 91,09 J/m, 79,75 J/m e 66,3 J/m para o compósito binário de PET/FV983 (65/35), híbrido de PET/E-EA-MAH/FV983 (51/14/35) e para a blenda de PET/E-EA-MAH (80/20) respectivamente. Isso indica que a incorporação do elastômero E-EA-MAH ao compósito contendo 35% em peso de FV prejudicou o mecanismo de dissipação de energia (tenacificação) promovido pelos processos de desacoplamento e arrancamento das fibras. Este comportamento, da mesma forma como verificado para as propriedades de módulo e resistência à tração, pode ser resultado da compatibilização preferencial da fase elastomérica com a FV, conduzindo ao encapsulamento das fibras pelas partículas elastoméricas.

Na Figura 5.20 é apresentada a relação entre as propriedades de módulo elástico sob tração e resistência ao impacto Izod com entalhe para os compósitos híbridos ternários de PET/E-MA-GMA/FV952, PET/E-MA-GMA/FV983 e PET/E-EA-MAH/FV983.

Um balanço adequado ou não de propriedades de rigidez e tenacidade pode ser expresso pela inclinação da curva de módulo elástico em função da resistência ao impacto dos compósitos híbridos, ou seja, por um comportamento no qual uma equivalente queda no módulo elástico com a incorporação de um determinado teor de borracha significa um maior ganho na RI. Dessa forma, é possível observar um balanço de propriedades ruim para o caso dos compósitos de PET/E-EA-MAH/FV983, onde não são atingidos os

mesmos níveis tanto de módulo como de resistência ao impacto dos outros dois compósitos contendo a borracha reativa E-MA-GMA. Nestes últimos casos, os compósitos de PET/E-MA-GMA/FV952 apresentaram maior resistência ao impacto para um mesmo nível de módulo de elasticidade, assim como o inverso, ou seja, um maior módulo elástico para um mesmo nível de resistência ao impacto, em comparação com o compósito de PET/E-MA-GMA/FV983. Portanto, é possível afirmar que o compósito de PET/E-MA-GMA/FV952 alcançou um melhor balanço entre rigidez e tenacidade do que o PET/E-MA-GMA/FV983.

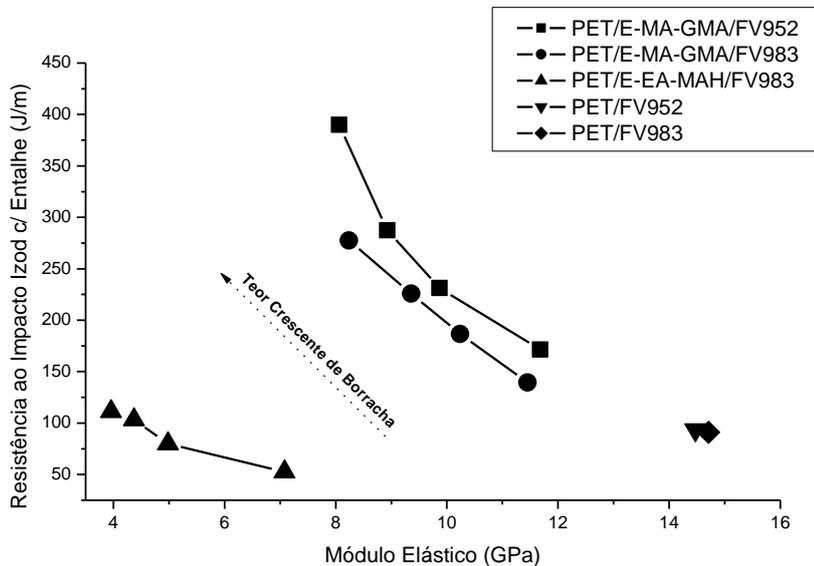


Figura 5.20 – Relação entre a Resistência ao Impacto Izod com Entalhe e o Módulo Elástico sob Tração dos compósitos híbridos ternários de PET/E-MA-GMA/FV952, PET/E-MA-GMA/FV983 e PET/E-EA-MAH/FV983 conforme variado o teor em peso de borracha na matriz e mantendo constante o teor em peso de FV em 35%.

5.6 Elucidação da Morfologia dos Sistemas Conjugados de PET por MEV e MET

Conforme procedimento detalhado no Item 4.9, a análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) possibilitou avaliar as

características morfológicas encontradas nas blendas e compósitos, e assim associá-las aos resultados obtidos nos ensaios mecânicos de tração e impacto.

Nos compósitos híbridos e binários, os objetivos principais foram os de verificar a distribuição das fibras na matriz, os aspectos da fibra exposta, o tipo de interface fibra-polímero, o grau qualitativo de adesão interfacial existente e, dessa forma, estabelecer uma análise comparativa entre os diferentes sistemas de compatibilização interfacial seletiva que ocorrem. No caso das blendas, realizou-se uma análise quanto à morfologia apresentada pela mistura da matriz de PET com os diferentes tipos de elastômeros usados no estudo, observando características tais como tamanho, forma e dispersão das partículas. Para o caso das blendas contendo a borracha reativa epóxi-funcionalizada (E-MA-GMA), ou seja, as blendas de PET/E-MA-GMA (80/20) e de PET/(E-MA-GMA/E-MA) 80/(6/14), devido à presença de uma morfologia de fases com partículas de tamanhos sub-mícron (ver discussão à frente), foi realizada uma análise minuciosa por microscopia eletrônica de transmissão (MET), conforme discutido adiante.

Morfologia das Blendas de PET

Das micrografias apresentadas nas Figuras 5.21 e 5.22 para a blenda binária de PET/E-MA-GMA (80/20) e ternária de PET/(E-MA-GMA/E-MA) 80/(6/14) respectivamente, ambas com o mesmo teor total de 20% em peso da fase elastomérica, observam-se morfologias de fases nas quais as partículas apresentam-se em uma estrutura granular, finamente dispersas e com tamanhos aparentemente uniformes, característica de blendas compatibilizadas, ou seja, blendas nas quais ocorrem reações entre grupos funcionais presentes na matriz e na fase dispersa. No caso, estas reações de compatibilização ocorrem entre os grupos carboxílicos (-COOH) e hidroxílicos (-OH) com os grupos epóxi (GMA) disponíveis no PET e no terpolímero de E-MA-GMA respectivamente. A reação entre estes dois componentes (PET e E-MA-GMA) foi comprovada em reometria de torque Haake, conforme discutido no Item 5.4.

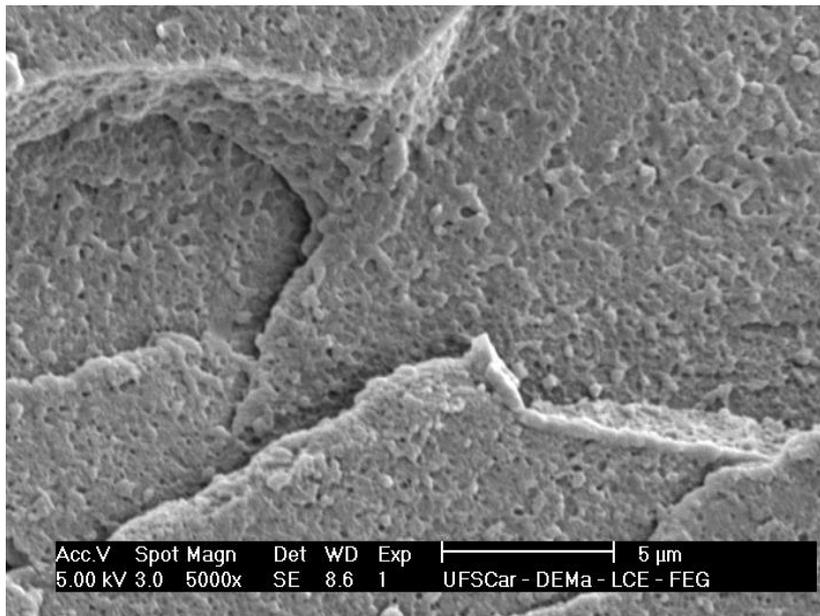


Figura 5.21 – Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de uma amostra pré-tensionada sob tração da blenda de PET/E-MA-GMA (80/20).

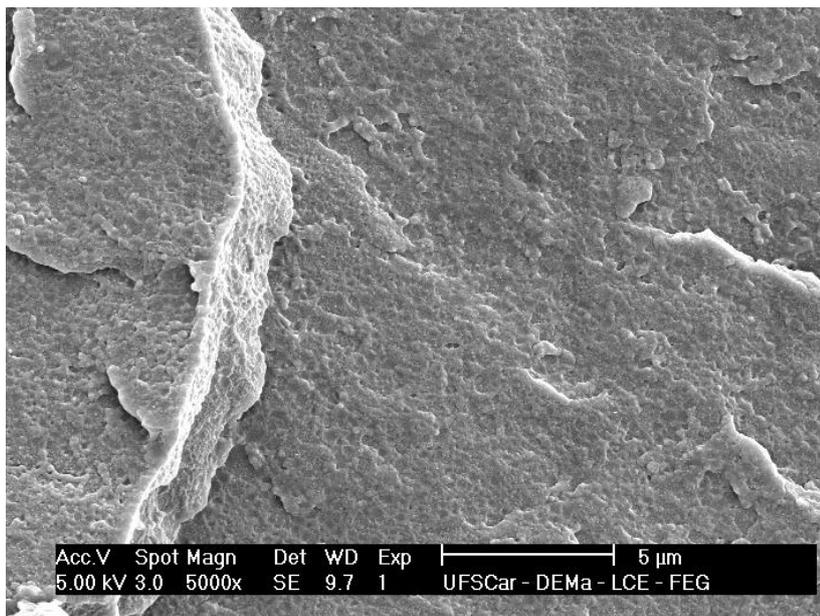


Figura 5.22 – Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de uma amostra pré-tensionada sob tração da blenda de PET/(E-MA-GMA/E-MA) 80/(6/14).

No caso das blendas de PET/E-MA (80/20) e PET/E-EA-MAH (80/20) (Figuras 5.23 e 5.24), observa-se uma morfologia grosseira, onde a fase dispersa apresenta-se na forma de domínios elastoméricos de estrutura fibrilar com diâmetros acima de micron. Este tipo de morfologia de fases é decorrente

de misturas entre componentes com baixo grau de compatibilidade entre si, fato comprovado em reometria de torque (vide Item 5.4). A diferença entre ambas está no fato de que a blenda de PET/E-EA-MAH apresenta uma morfologia de fases estável, com partículas de tamanhos uniformes, quando comparada à morfologia grosseira apresentada pela blenda de PET/E-MA.

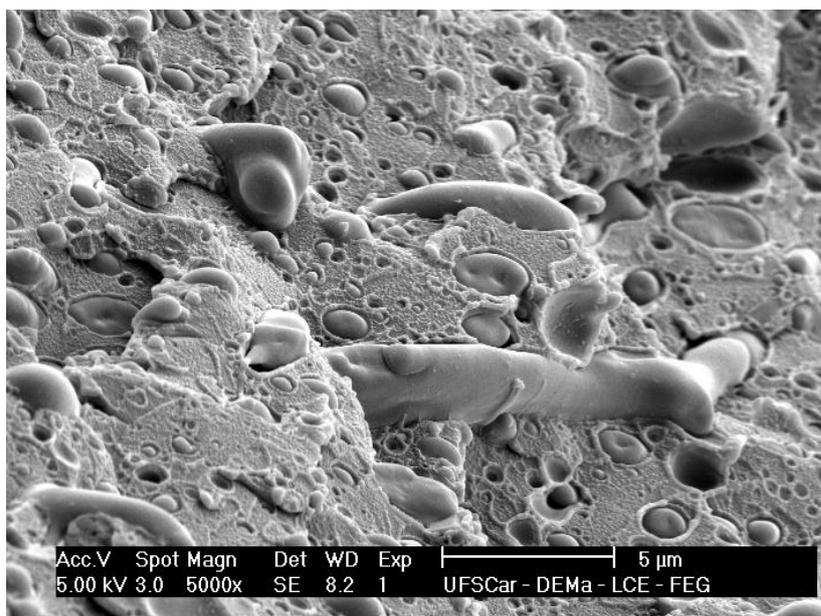


Figura 5.23 – Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de uma amostra pré-tensionada sob tração da blenda de PET/E-MA (80/20).

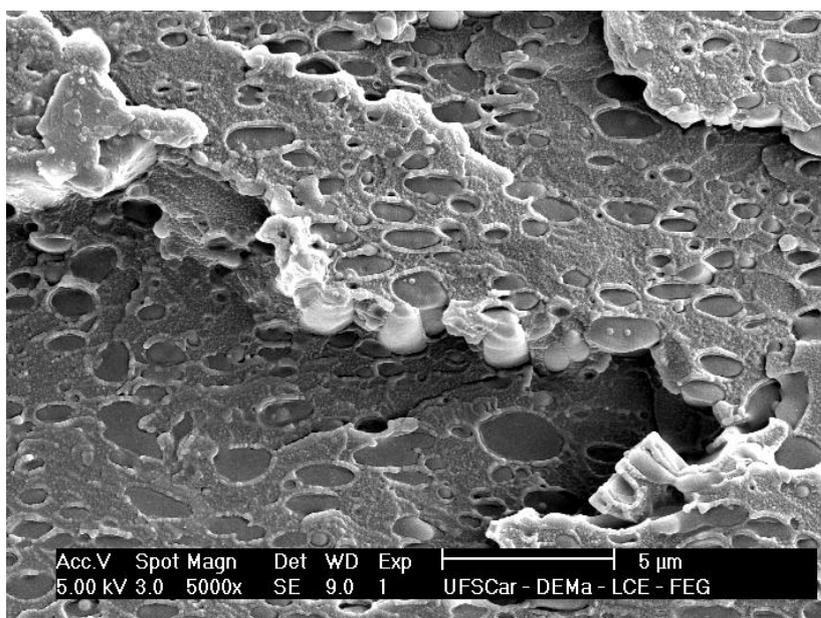


Figura 5.24 – Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de uma amostra pré-tensionada sob tração da blenda de PET/E-EA-MAH (80/20).

Esta observação nos permite afirmar que, apesar dos resultados de reometria de torque indicarem uma compatibilidade praticamente inexistente entre o PET e a borracha E-EA-MAH, existe na verdade um baixo grau de reatividade entre os grupos hidroxílicos (-OH) e anidrido maléico (MAH) respectivamente, suficiente para estabilizar a morfologia da fase dispersa pela supressão mínima da coalescência das partículas de borracha dispersas na matriz, conforme sugerem os resultados do trabalho de Tanrattanakul et al. [74] para blendas de PET modificado com elastômeros SEBS funcionalizados com anidrido maléico (SEBS-g-MAH). As micrografias das blendas em maior aumento (10000x) esclarecem as observações acima descritas (vide Figuras 5.25, 5.26, 5.27 e 5.28).

A partir das observações em microscopia eletrônica de varredura (MEV) apresentadas acima, é possível estabelecer uma relação entre as morfologias e as propriedades mecânicas das blendas de PET/E-MA-GMA, PET/E-MA, PET/E-EA-MAH e PET/(E-MA-GMA/E-MA). Conforme apresentado no Item 5.5 sobre propriedades mecânicas, o módulo elástico sob tração e a resistência à tração das blendas apresentam somente uma ligeira diferença (vide Figuras 5.6, 5.7 e 5.11) que obedece a uma tendência decorrente dos diferentes graus de cristalinidade das blendas conforme discutido nos Itens 5.5.1 e 5.5.2. Quanto à propriedade de deformação na ruptura das blendas (vide Tabela 5.7), as micrografias em MEV reforçam a existência de compatibilização no caso das blendas contendo a borracha epóxi funcionalizada (E-MA-GMA) mesmo que em baixos teores, como no caso da blenda ternária de PET/(E-MA-GMA/E-MA) 80/(6/14), enquanto que as borrachas de E-MA e E-EA-MAH apresentam baixo ou nenhum grau de compatibilidade com a matriz de PET. Para a propriedade de resistência ao impacto, a relação é um pouco mais complexa. Conforme discutido no Item 5.5.4, a propriedade de resistência ao impacto de blendas poliméricas imiscíveis é principalmente influenciada por dois fatores morfológicos tais como o tamanho médio das partículas e a concentração da fase dispersa, ou seja, o número de partículas dispersas [73]. Estes dois fatores em conjunto estabelecem um valor mínimo crítico de distância interpartículas que, em conjunto com uma boa adesão interfacial das partículas

com a matriz, contribuem para o disparo dos mecanismos de tenacificação da matriz termoplástica.

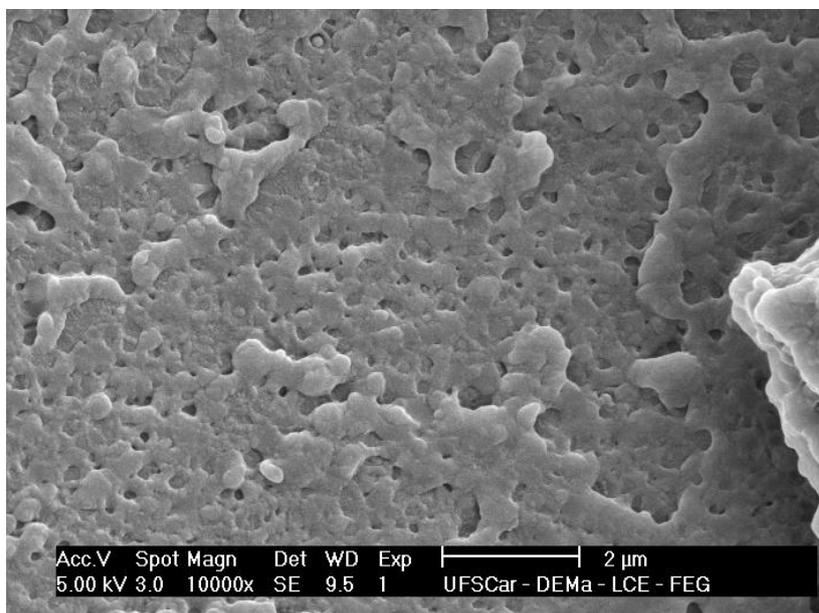


Figura 5.25 – Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de uma amostra pré-tensionada sob tração da blenda de PET/E-MA-GMA (80/20).

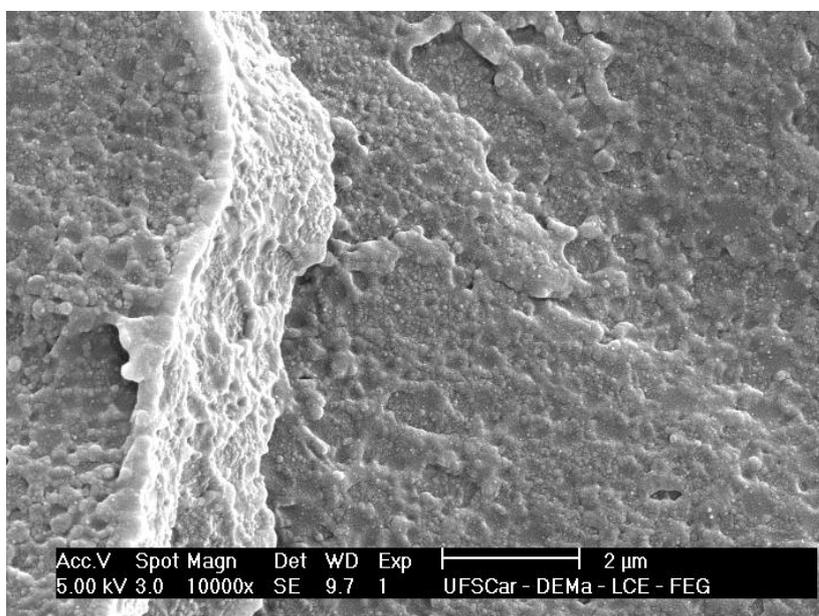


Figura 5.26 – Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de uma amostra pré-tensionada sob tração da blenda de PET/(E-MA-GMA/E-MA) 80/(6/14).

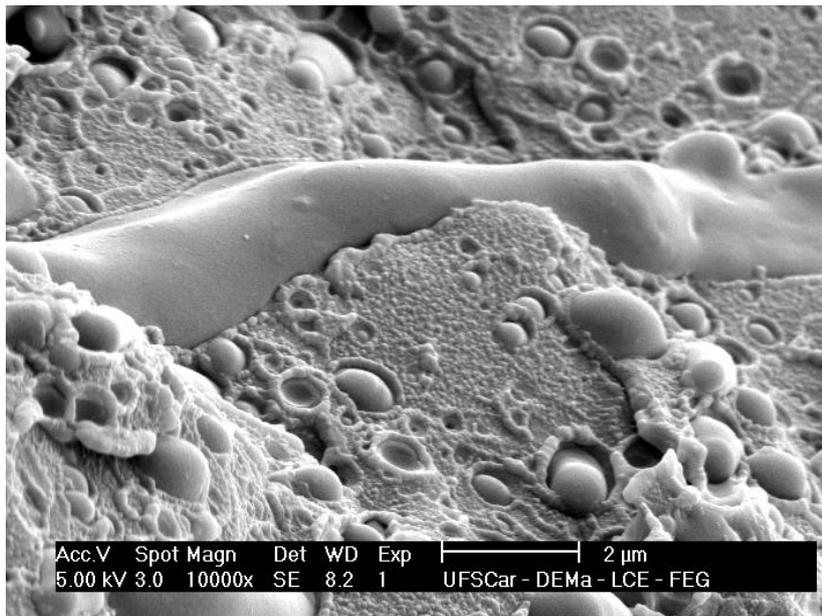


Figura 5.27 – Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de uma amostra pré-tensionada da blenda de PET/E-MA (80/20).

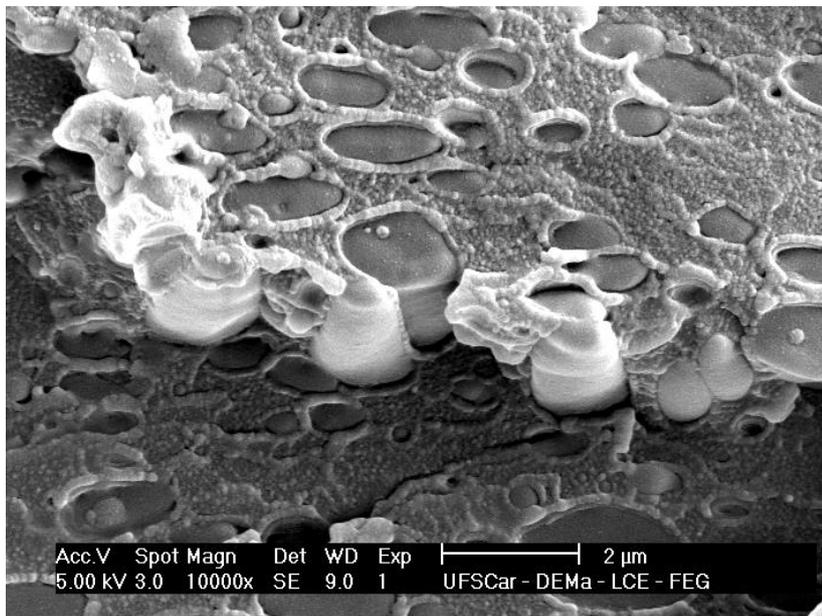


Figura 5.28 – Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de uma amostra pré-tensionada da blenda de PET/E-EA-MAH (80/20).

Portanto, as diferenças verificadas nos valores de resistência ao impacto das blendas de PET/E-MA e PET/E-EA-MAH quando comparadas à blenda de PET/E-MA-GMA podem ser atribuídas à eficiência do processo de

compatibilização interfacial, onde maiores reatividades entre os componentes resultam em menores tamanhos médios das partículas da fase elastomérica, assim como a um maior grau de adesão interfacial, conforme comprovado pelas diferentes morfologias observadas nas micrografias de MEV das blendas.

Entretanto, o comportamento de resistência ao impacto das blendas quando é variado o teor do grupo funcional epóxi (GMA), ou seja, quando se desloca da blenda não-reativa de PET/E-MA para as blendas ternárias de PET/(E-MA-GMA/E-MA) até a reativa de PET/E-MA-GMA, não pode ser explicado apenas através da análise em microscopia eletrônica de varredura (MEV). Conforme observado nas Figuras 5.25 e 5.26, não existem diferenças perfeitamente definidas entre as morfologias apresentadas pelas blendas de PET/E-MA-GMA (80/20) e de PET/(E-MA-GMA/E-MA) 80/(6/14) que expliquem a enorme diferença quanto à eficiência de tenacificação por ambas as borrachas. Na tentativa de esclarecer as diferenças morfológicas entre ambas, realizou-se o ataque da fase elastomérica com xileno (conforme descrito no Item 4.9) em amostras que foram previamente pré-deformadas em níveis acima do ponto de escoamento sob tração. Através desta metodologia de preparação das amostras pretendeu-se diferenciar o comportamento deformacional das matrizes de PET nos dois tipos de blendas em análise.

Conforme é possível observar nas micrografias apresentadas nas Figuras 5.29 e 5.30, o ataque da fase elastomérica revela microestruturas bastante semelhantes no que diz respeito aos tamanhos e distribuição das partículas de borracha dispersas na matriz de PET, com exceção de que, no caso da blenda binária de PET/E-MA-GMA (80/20), é possível observar uma deformação plástica mais acentuada do que na blenda de PET/(E-MA-GMA/E-MA) 80/(6/14). Desta deformação plástica evidente em uma das blendas e não na outra, entende-se que seja decorrente da ocorrência ou não do processo de cavitação das partículas elastoméricas dispersas que antecedem os processos de deformação plástica da matriz, ou seja, os processos de microescoamento por cisalhamento (“shear yielding”) e microfibrilamento múltiplo (“multiple crazing”), responsáveis pela dissipação de energia deformacional e de impacto.

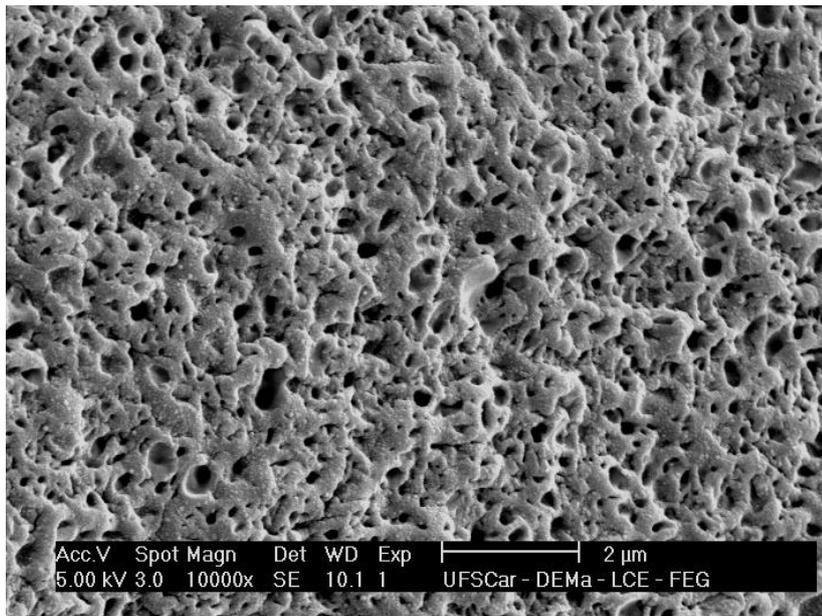


Figura 5.29 – Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de uma amostra da blenda de PET/E-MA-GMA (80/20), pré-deformada acima do limite de escoamento e submetida ao ataque com xileno para remoção da fase elastomérica.

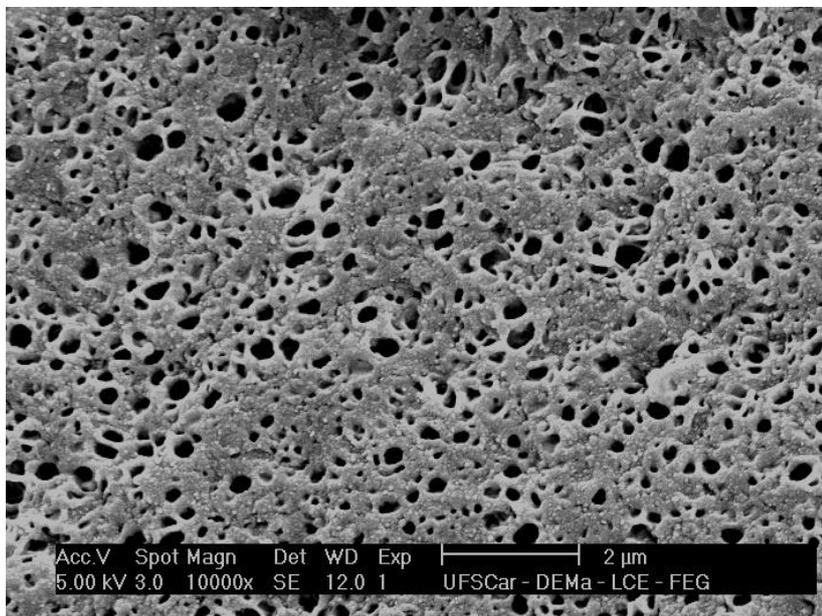


Figura 5.30 – Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de uma amostra da blenda de PET/(E-MA-GMA/E-MA) 80/(6/14), pré-deformada acima do limite de escoamento e submetida ao ataque com xileno para remoção da fase elastomérica.

Entretanto, as razões para a ocorrência de cavitação das partículas de borracha no caso da blenda de PET/E-MA-GMA (80/20) e não ocorrência de cavitação das partículas na blenda de PET/(E-MA-GMA/E-MA) 80/(6/14), ainda precisam ser melhor esclarecidas, já que a análise por MEV, apesar de revelar microestruturas da fase dispersa quase idênticas em ambas as blendas, identifica também um grau de compatibilização distinto. Dessa forma, foi necessário recorrer à análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET), conforme discussão apresentada a seguir.

Micrografias por microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas conforme procedimento descrito no Item 4.10, com o objetivo de elucidar de forma mais clara a morfologia de fases das blendas de PET/E-MA-GMA e PET/(E-MA-GMA/E-MA), principalmente quanto às distâncias interpartículas críticas apresentadas, cujas análises anteriores por MEV não permitiram estabelecer de forma precisa as diferenças marcantes que resultaram em comportamentos mecânicos distintos verificados nos dois materiais.

A análise das micrografias de MET de amostras tingidas por RuO_4 das blendas de PET/E-MA-GMA e PET/(E-MA-GMA/E-MA) (vide Figuras 5.31 e 5.32), indicam morfologias das fases dispersas elastoméricas praticamente idênticas, ou seja, ambas apresentam partículas de borracha de tamanhos sub-mícron com dispersão uniforme, exceto pela ocorrência de alguns aglomerados distribuídos ao longo das amostras.

Portanto, a análise morfológica por MEV e MET não permitiu a elucidação das diferenças verificadas no desempenho mecânico sob tração e impacto das blendas de PET/E-MA-GMA (80/20) e PET/(E-MA-GMA/E-MA) 80/(6/14), tendo em vista que as morfologias observadas nos dois casos apresentaram características bastante semelhantes no que diz respeito à distribuição e tamanho das partículas.

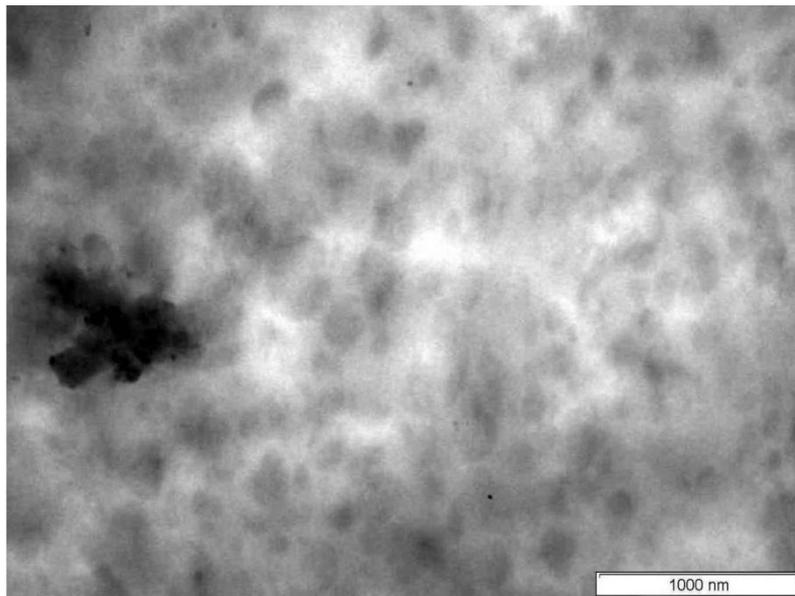


Figura 5.31 – Micrografia de MET de uma amostra ultra-microtomada da blenda de PET/E-MA-GMA (80/20) – aumento de 25000x e contraste feito com RuO_4 .

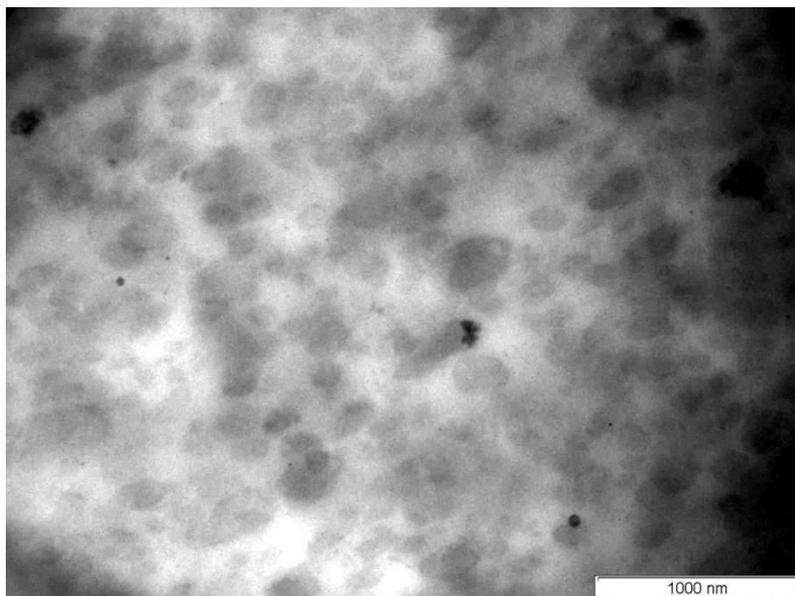


Figura 5.32 – Micrografia de MET de uma amostra ultra-microtomada da blenda de PET/(E-MA-GMA/E-MA) 80/(6/14) – aumento de 25000x e contraste feito com RuO_4 .

Quando solicitadas sob tração, onde a taxa de deformação é relativamente baixa, ambas as blendas apresentam comportamento dúctil, ou seja, apresentam deformações elevadas (> 250%, à velocidade da travessa de

5 mm/min). Entretanto, no caso dos ensaios de resistência ao impacto Izod com entalhe (alta taxa de deformação), a blenda de PET/E-MA-GMA (80/20) atinge um nível de energia de impacto bastante elevado (918 J/m), característico de blendas supertenazes, enquanto que a outra blenda de PET/(E-MA-GMA/E-MA) 80/(6/14) apresenta um comportamento sob impacto levemente superior ao do PET reciclado não-modificado (20 J/m), ou seja, a presença da fase elastomérica de E-MA-GMA/E-MA não teve efeito significativo de tenacificação da matriz, atingindo um baixo nível de energia de impacto (90 J/m).

Como discutido anteriormente, sabe-se que a propriedade de resistência ao impacto é principalmente influenciada pelos fatores morfológicos de tamanho médio das partículas e concentração da fase dispersa que, em conjunto, estabelecem um valor mínimo crítico de distância interpartículas (τ_c) [73]. Estes dois fatores mais a existência de boa adesão interfacial das partículas com a matriz contribuem para o disparo do processo de tenacificação da matriz termoplástica através da cavitação das partículas de borracha e dos mecanismos de microescoamento por cisalhamento (“shear yielding”) e microfibrilamento múltiplo (“multiple crazing”). Como nas blendas o teor de borracha incorporada é constante em 20% em peso, as diferenças verificadas nos valores de resistência ao impacto das blendas devem ser atribuídas à eficiência do processo de compatibilização interfacial. Quanto maior for o teor de grupos funcionais de GMA presente na blenda de PET, menor será o tamanho médio das partículas da fase elastomérica e maior será o grau de adesão interfacial. Entretanto, conforme é possível observar nas micrografias de MEV e MET das blendas de PET/E-MA-GMA (80/20) e PET/(E-MA-GMA/E-MA) 80/(6/14), apesar das diferenças de reatividades verificadas através de reometria de torque Haake, ambas apresentam partículas de tamanhos semelhantes. Portanto, a explicação para a diferença de comportamento mecânico sob impacto das blendas deve estar no conceito de distância interpartículas crítica, onde, para que a blenda apresente um comportamento supertenaz é necessário que sua distância interpartículas esteja abaixo de um valor mínimo crítico.

A distância interpartículas crítica (τ_c) foi inicialmente considerada como uma característica de uma determinada matriz [75]. No entanto, trabalhos posteriores de Wu e Barctzak [76, 77] demonstraram que a distância interpartículas crítica depende de parâmetros extrínsecos, tais como a temperatura do ensaio, a taxa de deformação e do modo de deformação e intrínsecos (ou parâmetros materiais), tais como cristalinidade, módulo de elasticidade da borracha, relação entre o módulo da matriz e da borracha que constitui a fase dispersa (E_m/E_d) e adesão entre os componentes. A dependência de τ_c em relação a esses parâmetros intrínsecos não é tão clara, pois, quando se varia um parâmetro em estudo, outros parâmetros materiais são geralmente alterados paralelamente.

Estudos anteriores de Arostegui e Nazabal [78], indicam que o nível de adesão interfacial não tem maior influência sobre as propriedades de tração medidas a baixos níveis de deformação, o que explica o comportamento dúctil sob tração das blendas de PET neste estudo, independentemente do teor de grupos reativos GMA na fase elastomérica. Entretanto, quando solicitadas sob impacto, a blenda de PET/E-MA-GMA (80/20) apresenta um comportamento supertenaz, enquanto que a blenda de PET/(E-MA-GMA/E-MA) 80(6/14) é frágil. O mesmo estudo de Arostegui e Nazabal [78] procura estabelecer uma relação entre a distância interpartículas crítica (τ_c) e a adesão interfacial (associada à tensão interfacial γ_{12} medida através do “ângulo de molhabilidade”), e os autores concluem que uma maior adesão interfacial resulta em uma menor distância interpartículas crítica. Além disso, a distância interpartículas crítica também depende da relação de módulos da matriz e da fase dispersa (E_m/E_d), onde quanto maior o valor desta razão, maior o valor de τ_c . No caso do presente estudo, ambas tendências apresentam-se em sentidos contrários, ou seja, entende-se que o sistema com maior adesão interfacial (PET/E-MA-GMA) apresenta uma distância interpartículas menor do que o sistema de menor adesão interfacial (PET/(E-MA-GMA/E-MA)) pois, tendo as duas tamanhos de partículas semelhantes e sendo a primeira supertenaz, sua distância interpartículas deve estar abaixo da crítica, enquanto que a segunda, por não apresentar comportamento de alta tenacidade sob impacto, deve ter

sua distância interpartículas acima da crítica. Quanto à razão de módulos E_m/E_d , o mesmo comportamento contrário ao estipulado no estudo de Arostegui e Nazabal [78] foi observado, ou seja, conforme os resultados das propriedades mecânicas, a blenda de PET/(E-MA-GMA/E-MA) 80/(6/14) apresenta módulo elástico maior do que a blenda de PET/E-MA-GMA (80/20). Conforme argumentado no trabalho de Arostegui e Nazabal, a primeira deveria apresentar uma distância interpartículas crítica maior do que da blenda de PET/E-MA-GMA, o que não se comprova pelos resultados experimentais obtidos dos ensaios mecânicos de impacto e nem pela análise das morfologias de ambas as blendas por MET.

É possível que esta menor compatibilização reativa, quando da diluição da borracha reativa E-MA-GMA pela não-reativa E-MA, tenha se restringido apenas na interface da blenda, gerando uma estrutura de partículas “core-shell” com a formação de uma morfologia de fases com partículas finamente dispersas. Entretanto o menor grau de compatibilização interfacial, evidenciado pela menor viscosidade observada no reômetro de torque Haake desta blenda ternária, indica que esta diluição não conduz a um processo eficiente de tenacificação da matriz termoplástica de PET.

Morfologia dos Compósitos de PET

Seguem abaixo algumas observações a respeito da morfologia de fases apresentada pelos compósitos binários de PET/FV952 (65/35) e PET/FV983 (65/35) e ternários de PET/E-MA-GMA/FV952 (46,5/18,5/35), PET/E-MA-GMA/FV983 (46,5/18,5/35) e PET/E-EA-MAH/FV983 (46,5/18,5/35).

Conforme é possível observar nas micrografias dos compósitos binários (Figuras 5.35 e 5.36), as FVs apresentam boa molhabilidade pela matriz de PET verificado pela presença de uma camada revestindo as mesmas e, assim, indicando boa interação da mesma com os dois tipos de fibras (FV952 e FV983) com tratamento superficial de epóxi e aminosilanos respectivamente.

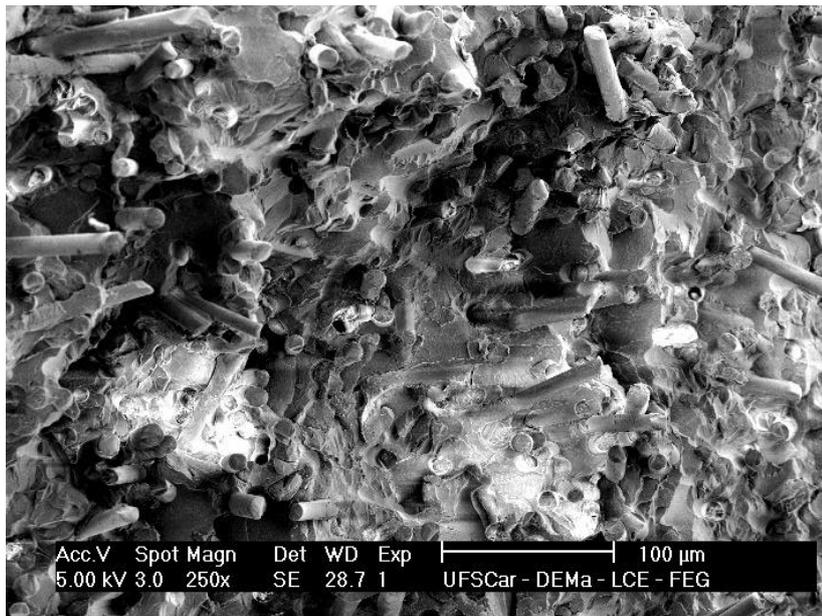


Figura 5.33 – Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de uma amostra pré-tensionada sob tração do composto binário de PET/FV952 (65/35).

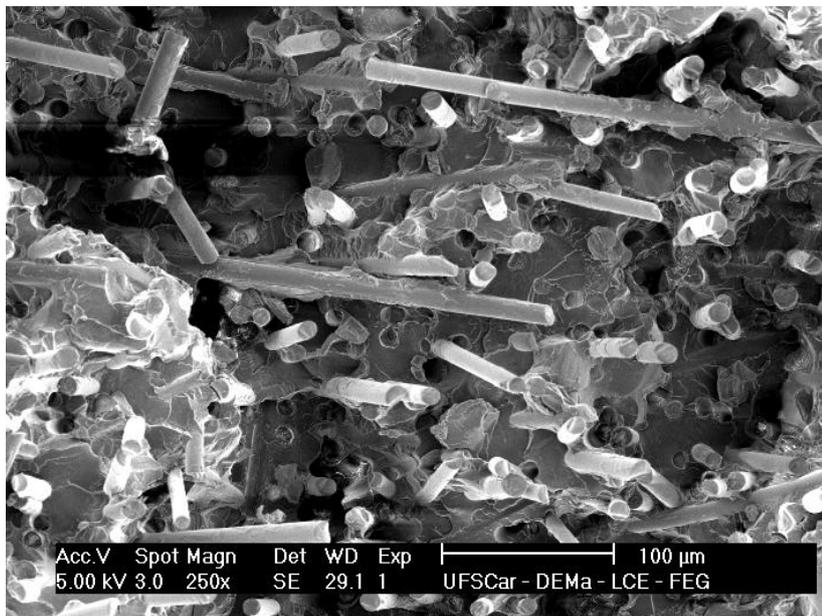


Figura 5.34 – Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de uma amostra pré-tensionada sob tração do composto binário de PET/FV983 (65/35).

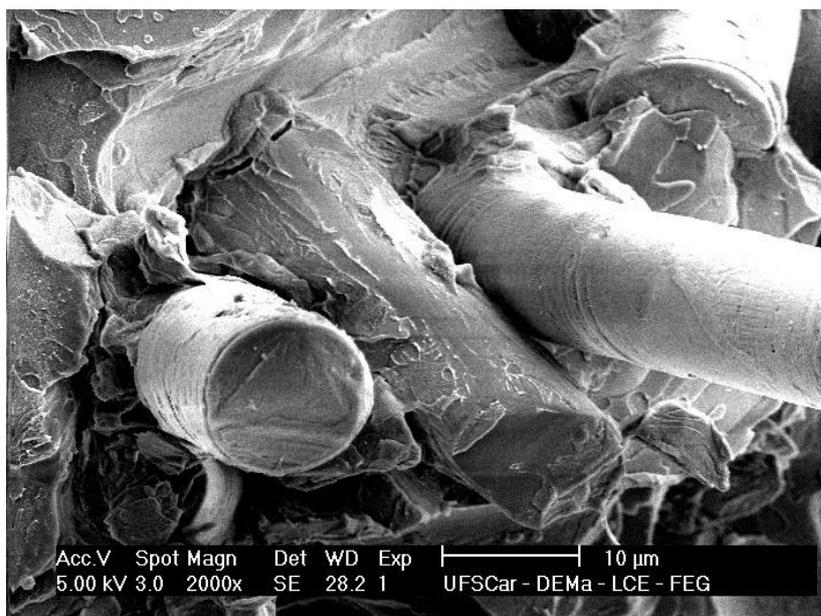


Figura 5.35 – Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de uma amostra pré-tensionada sob tração do compósito binário de PET/FV952 (65/35).

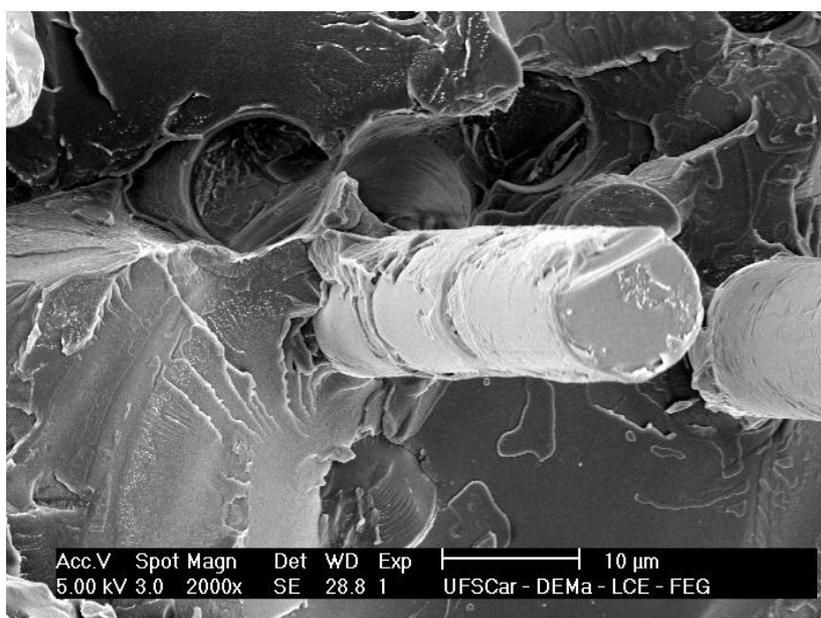


Figura 5.36 – Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de uma amostra pré-tensionada sob tração do compósito binário de PET/FV983 (65/35).

No caso dos compósitos híbridos, as características morfológicas das superfícies crio-fraturadas são diferentes. Conforme observado em micrografias de baixa magnificação (250x – Figuras 5.37, 5.38 e 5.39), as fibras expostas

nos compósitos híbridos de PET/E-MA-GMA/FV952 e PET/E-MA-GMA/FV983 são bastante similares quanto à sua distribuição na matriz e comprimento médio de fibras expostas.

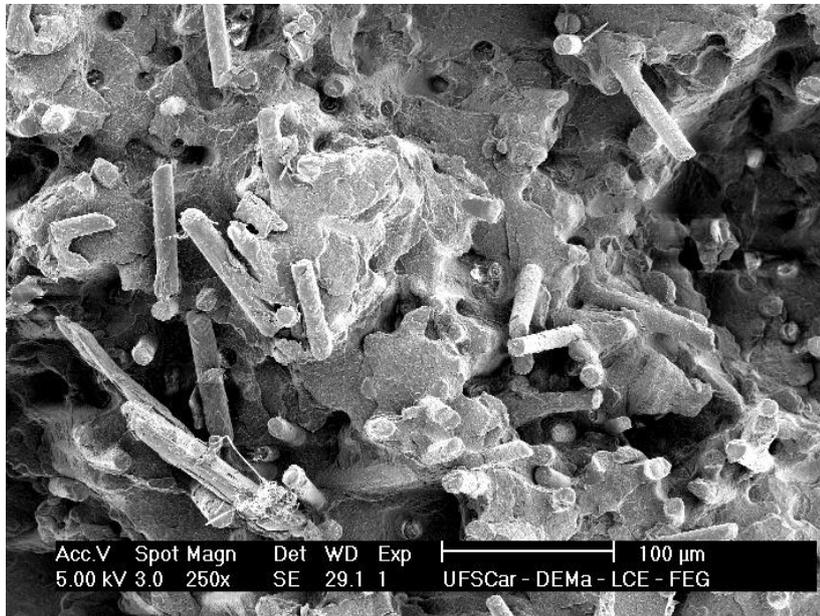


Figura 5.37 – Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de uma amostra pré-tensionada sob tração do compósito híbrido ternário de PET/E-MA-GMA/FV952 (46,5/18,5/35).

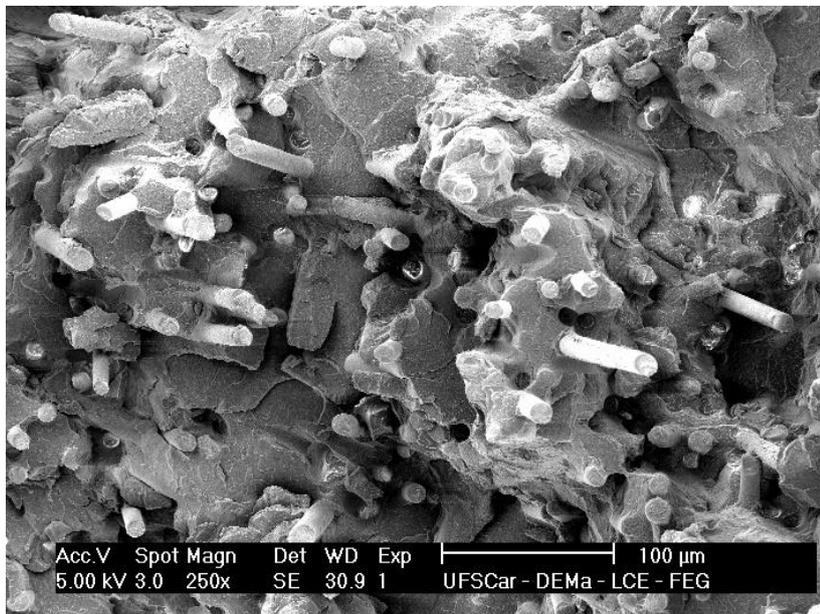


Figura 5.38 – Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de uma amostra pré-tensionada sob tração do compósito híbrido ternário de PET/E-MA-GMA/FV983 (46,5/18,5/35).

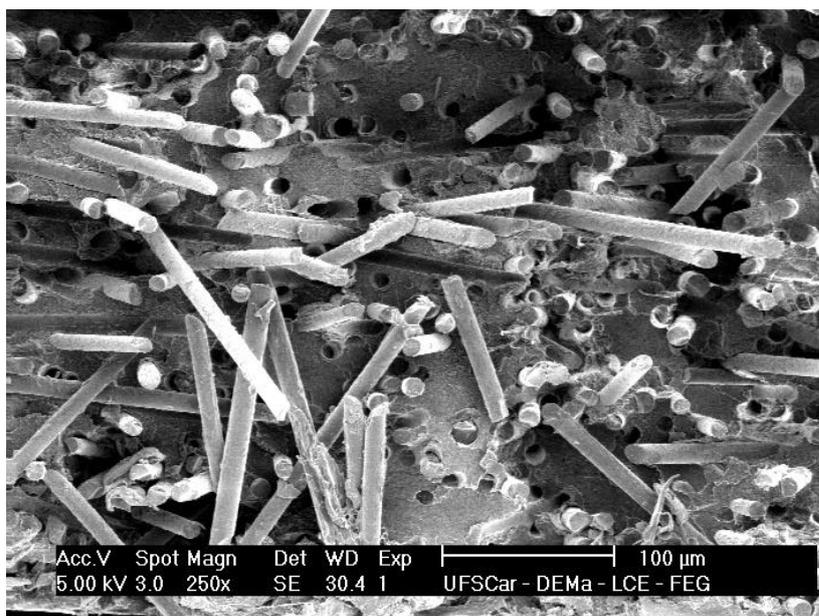


Figura 5.39 – Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de uma amostra pré-tensionada sob tração do compósito híbrido ternário de PET/E-EA-MAH/FV983 (46,5/18,5/35).

Entretanto, no caso do compósito de PET/E-EA-MAH/FV983, o comprimento das fibras expostas é praticamente de 2 a 3 vezes maior quando comparado ao comprimento das mesmas nos outros dois compósitos. Esta observação é corroborada pela determinação da distribuição de comprimentos da FV residual do teste de perda ao fogo do compósito e estão apresentadas na Tabela 5.4 do Item 5.3.

Essa observação indica a ocorrência de menor grau de adesão interfacial fibra-polímero no caso deste último (PET/E-EA-MAH/FV983). Este fato é confirmado nas micrografias de MEV de maior magnificação (1000x – Figuras 5.40, 5.41 e 5.42), onde é possível observar fissuras na base das fibras com a matriz no caso deste compósito (PET/E-EA-MAH/FV983), enquanto que os outros dois tipos não apresentam essas fissuras.

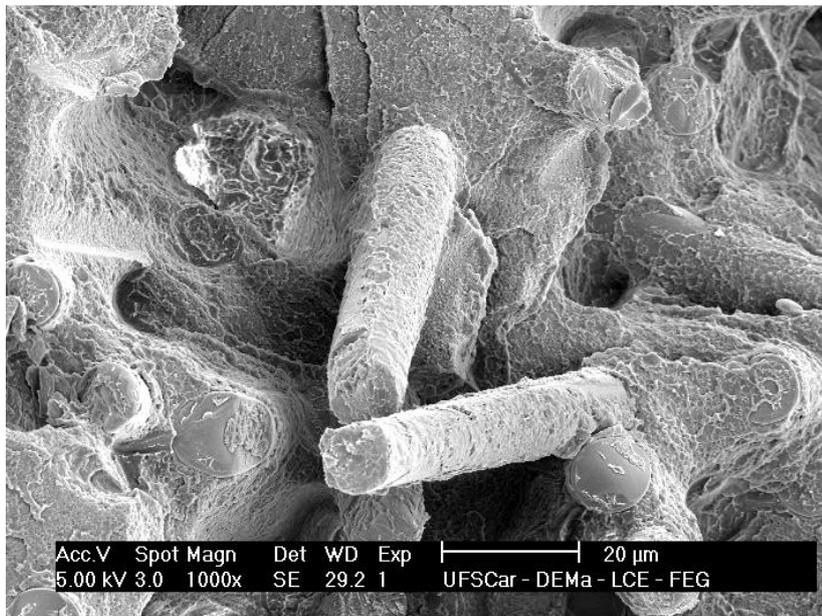


Figura 5.40 – Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de uma amostra pré-tensionada sob tração do compósito híbrido ternário de PET/E-MAGMA/FV952 (46,5/18,5/35).

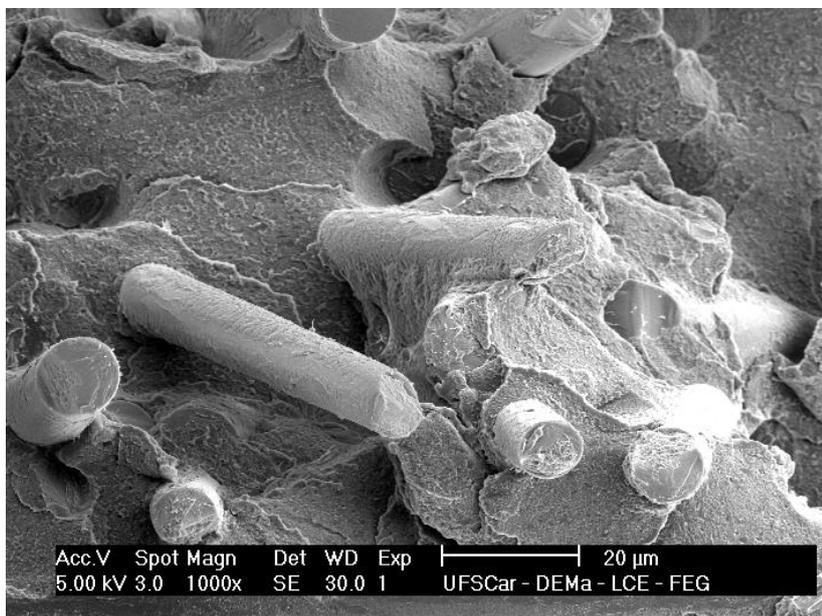


Figura 5.41 – Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de uma amostra pré-tensionada sob tração do compósito híbrido ternário de PET/E-MAGMA/FV983 (46,5/18,5/35).

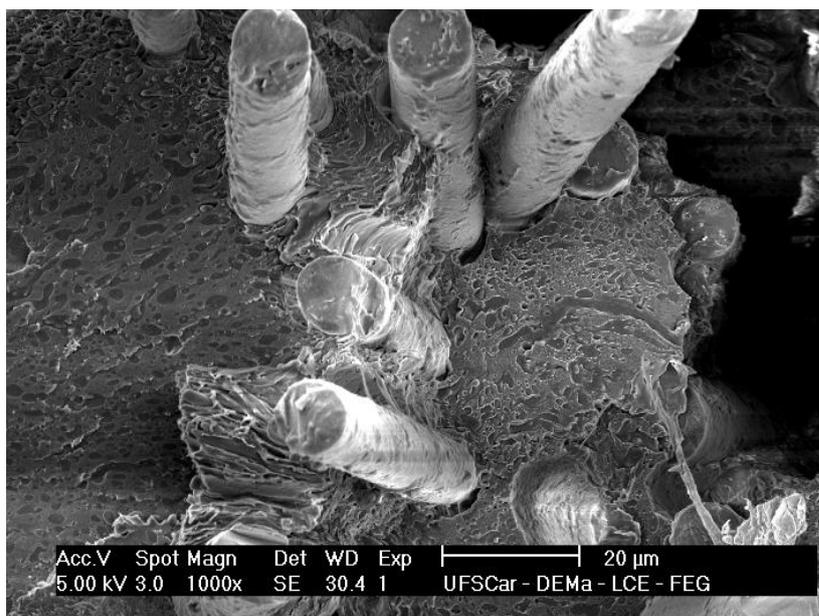


Figura 5.42 – Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de uma amostra pré-tensionada sob tração do compósito híbrido ternário de PET/E-EA-MAH/FV983 (46,5/18,5/35).

Outra observação importante da análise das micrografias com aumento de 2000x diz respeito à característica (textura) do material que recobre as fibras. No caso dos compósitos binários de PET/FV952 e de PET/FV983, a textura apresentada pela camada de recobrimento das fibras aparenta ser mais lisa devido à matriz ser rígida (vide Figuras 5.35 e 5.36). Para o caso dos compósitos híbridos ternários de PET/E-MA-GMA/FV952 e PET/E-MA-GMA/FV983, essa textura apresenta-se rugosa, decorrente da maior utilidade da matriz constituída de PET/E-MA-GMA, conforme é possível observar nas Figuras 5.43 e 5.44. Quanto ao compósito de PET/E-EA-MAH/FV983 (vide Figura 5.45), o recobrimento tem características bastante distintas dos outros dois compósitos híbridos de PET/E-MA-GMA/FV952 e PET/E-MA-GMA/FV983. A camada de recobrimento das fibras no compósito de PET/E-EA-MAH/FV983 tem características aparentemente elastoméricas, tanto devido à forma em que se apresenta como pelo fato de existirem fibrilas estiradas, indicando um material mais elástico que no caso dos compósitos de PET/E-MA-GMA/FV952 e PET/E-MA-GMA/FV983. Dessa forma, é possível confirmar os resultados dos

ensaios mecânicos que indicavam a ocorrência de encapsulamento das fibras pela fase elastomérica no compósito de PET/E-EA-MAH/FV983.

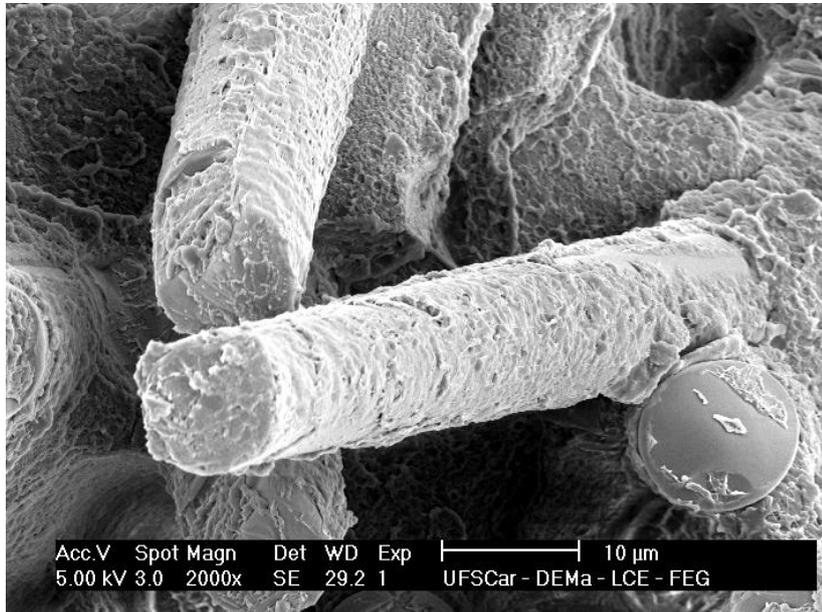


Figura 5.43 – Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de uma amostra pré-tensionada sob tração do compósito híbrido ternário de PET/E-MA-GMA/FV952 (46,5/18,5/35).

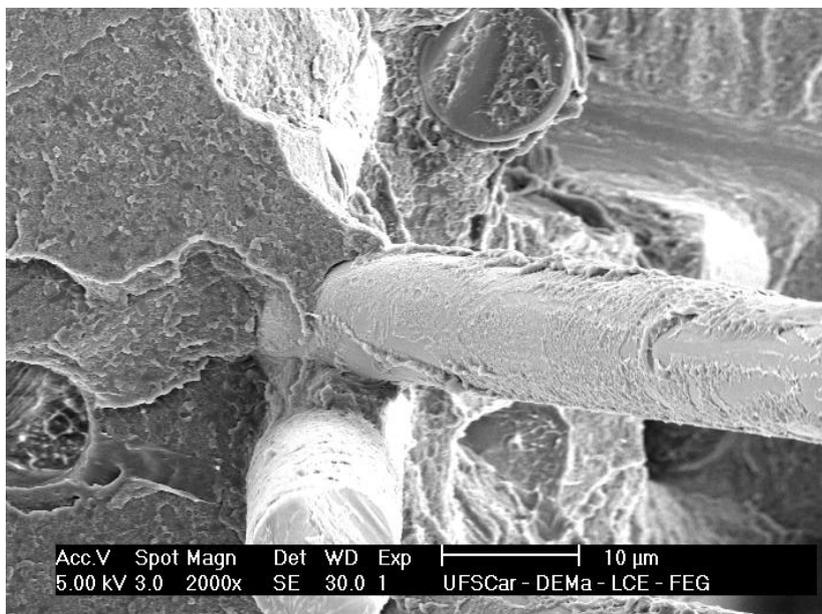


Figura 5.44 – Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de uma amostra pré-tensionada sob tração do compósito híbrido ternário de PET/E-MA-GMA/FV983 (46,5/18,5/35).

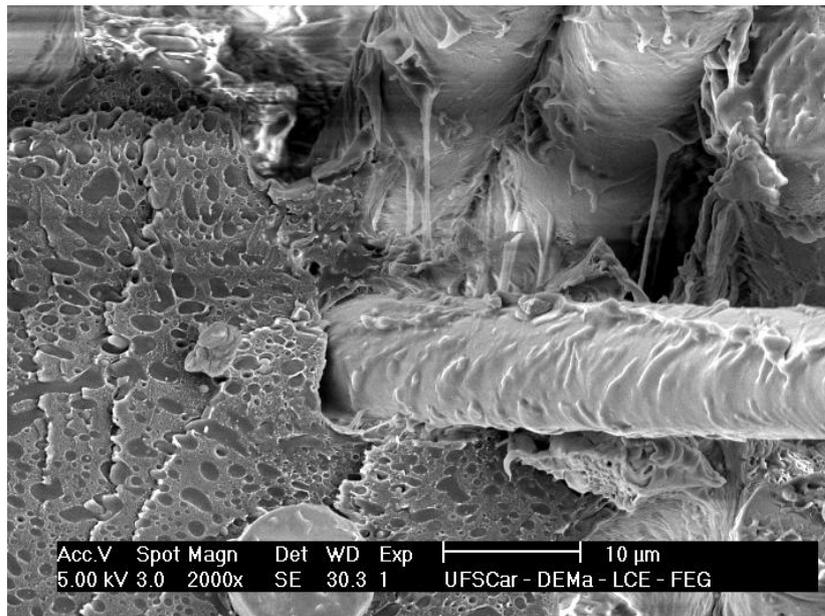


Figura 5.45 – Micrografia de MEV da superfície crio-fraturada de uma amostra pré-tensionada sob tração do composto híbrido ternário de PET/E-EA-MAH/FV983 (46,5/18,5/35).

6. CONCLUSÕES

Levando em consideração o objetivo do trabalho em estudar a influência da compatibilização interfacial seletiva nas propriedades mecânicas de compósitos híbridos ternários de PET reciclado contendo fibras de vidro e elastômeros olefínicos reativos, foram propostas diversas formulações, nas quais diferentes combinações de grupos funcionais co-reativos presentes nos três componentes e o aumento dos teores dos componentes dispersos nos compósitos proporcionaram o estudo da influência de distintas morfologias de fases dispersas e do grau de interação interfacial entre as fases no comportamento mecânico destes compósitos. Assim, a caracterização mecânica e morfológica proposta neste trabalho tiveram como objetivo estabelecer correlações entre compatibilização interfacial seletiva, microestrutura de fases e propriedades mecânicas de compósitos híbridos ternários, baseando-se nas teorias sobre compósitos termoplásticos reforçados com fibras de vidro e plásticos tenacificados com partículas de borracha.

As principais conclusões alcançadas neste trabalho de correlações estrutura-propriedades estão detalhadas a seguir.

Comportamento das Blendas Binárias de PET

(i) Resultados de reometria de torque Haake indicaram uma grande eficiência de compatibilização entre o PET e o elastômero olefínico reativo de E-MA-GMA, cuja blenda apresentou um comportamento mecânico sob solicitações de tração e impacto com características de alta eficiência de tenacificação. Além disso, análises morfológicas por MEV e MET confirmaram o comportamento supertenaz desta blenda ao satisfazer os requisitos para um processo eficiente de tenacificação do PET reciclado, conduzindo a uma morfologia de partículas de borracha finamente dispersas e de tamanhos sub-mícron, que atendem ao critério da distância interpartículas abaixo da crítica.

(ii) Quanto às blendas binárias contendo os elastômeros E-EA-MAH e E-MA (sistemas de PET/E-EA-MAH e PET/E-MA), verificou-se através de reometria de torque Haake e ensaios mecânicos de tração, impacto e análises morfológicas, uma baixa compatibilização interfacial que conduz a um grau de

adesão interfacial incompatível com um processo eficiente de tenacificação do PET.

(iii) Para o caso das blendas ternárias de PET/(E-MA-GMA/E-MA), apesar dos resultados de reometria de torque e dos ensaios de tração indicarem a ocorrência de reações de compatibilização entre o PET e a fase dispersa constituída pela mistura das duas borrachas reativa e não-reativa, esta diluição não é capaz de promover um processo eficiente de tenacificação sob solicitação de impacto, mesmo para o maior teor relativo de grupos GMA na fase elastomérica desta blenda ternária. Apesar da comprovação de uma morfologia de fase finamente dispersa com tamanho de partículas sub-mícron, semelhante a da blenda supertenaz de PET/E-MA-GMA, entende-se que o comportamento de baixa resistência ao impacto desta blenda ternária tenha sido resultante de uma distância interpartículas superior à crítica, decorrente de um grau de adesão interfacial mais baixo.

Comportamento dos Compósitos de PET

A influência da compatibilização interfacial seletiva nas propriedades mecânicas de compósitos híbridos ternários de PET reciclado/FV/elastômero foi estudada, chegando às seguintes conclusões:

(i) Na ausência de elastômeros, a incorporação de 25, 30 e 35% em peso de fibra de vidro nos compósitos binários de PET/FV952 e PET/FV983 aumenta substancialmente as propriedades de módulo elástico, resistência à tração e resistência ao impacto do PET reciclado, a níveis que indicam a ocorrência de boa adesão interfacial entre a FV e a matriz de PET, fato confirmado pela análise morfológica por MEV dos compósitos.

(ii) Quando os elastômeros são adicionados em teores crescentes nos compósitos híbridos ternários, diferenças significativas no comportamento mecânico são observadas. Para os compósitos contendo o elastômero E-MA-GMA, as propriedades de módulo, resistência à tração e resistência ao impacto apresentaram comportamentos conforme esperado quando da incorporação de um componente elastomérico ao compósito binário. Além disso, a análise por MEV revela fibras de vidro com boa adesão interfacial com a matriz de PET.

Para o caso do compósito contendo o elastômero E-EA-MAH, todas as propriedades mecânicas de módulo elástico, resistência e deformação sob tração e resistência ao impacto apresentaram valores substancialmente inferiores em comparação aos sistemas de PET/E-MA-GMA/FV952 e de PET/E-MA-GMA/FV983. Este comportamento é resultante do fenômeno de encapsulamento das fibras de vidro pelas partículas elastoméricas, em comparação a microestrutura de fases dispersas separadas no caso dos demais compósitos híbridos ternários de PET. Esta morfologia de fases dispersas, evidenciada pela análise por MEV das superfícies crio-fraturadas dos três tipos de compósitos híbridos ternários, foi diretamente correlacionada aos comportamentos mecânicos distintos destes compósitos.

(iii) Finalmente, utilizando os critérios de compatibilização interfacial seletiva, foi possível alcançar um balanço ótimo de propriedades de rigidez, resistência à tração e ao impacto no compósito híbrido ternário de PET/E-MA-GMA/FV952, levando a um processo eficiente de reciclagem do PET pós-consumo com maior valor agregado.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

De forma a dar continuidade aos estudos realizados, são sugeridos os seguintes trabalhos:

(i) No sentido de promover uma melhor investigação sobre a tenacificação da matriz de PET reciclado quando da utilização dos dois tipos de borrachas olefínicas (reativa (E-MA-GMA) e não-reativa (E-MA) – formando uma blenda ternária), propõem-se o uso de uma carga mineral ultrafina, como por exemplo, uma nanoargila organofílica do tipo montmorilonita (O-MMT), que possa contribuir para o processo de compatibilização interfacial na blenda polimérica imiscível formada. Publicações recentes têm demonstrado a ação compatibilizante de nanoargilas organofílicas em blendas imiscíveis, tais como de polipropileno (PP) e de poliamidas (PA6 ou PA66), com borrachas termoplásticas funcionalizadas do tipo SEBS-g-MAH (terpolímero tribloco linear de estireno-butadieno-estireno funcionalizado com anidrido maléico), desde que a nanoargila seja intercalada/esfoliada na matriz termoplástica da blenda.

(ii) Em outro caso, ainda na tentativa de avaliar mais profundamente os aspectos que levam à tenacificação do PET reciclado, propõem-se a modificação da matriz da blenda no sentido de aumentar o módulo elástico da mesma, com conseqüente aumento da relação de módulos da matriz e da fase dispersa elastomérica (E_m/E_d), através da incorporação de pequenos teores de um talco ultrafino que possa funcionar como agente nucleante e induzir a um maior grau de cristalinidade da matriz de PET. Além deste mecanismo, é possível alcançar este efeito de elevação do módulo elástico da matriz de PET pela adição de um polímero de alto módulo miscível ao PET, resultando numa blenda cuja matriz seja constituída dessa mistura de alto módulo, conforme apresentado no trabalho de Arostegui e Nazabal [78].

(iii) Para o caso de compósitos híbridos ternários, propõem-se estudos acerca da reciclagem de outro termoplástico, o polipropileno (PP), muito utilizado e reciclado na indústria automobilística, modificando-o com borrachas de menor custo do que as utilizadas neste estudo, como por exemplo,

borrachas olefínicas de etileno-propileno (EPR), etileno-propileno-dieno (EPDM) e estireno-etileno-butadieno-estireno (SEBS), onde possam ser avaliados os efeitos da compatibilização interfacial seletiva entre uma matriz inerte, compatibilizantes, borrachas e fibras de vidro amino-funcionalizadas nas propriedades mecânicas dos compósitos formados.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABIPET - 10 de julho de 2008 - www.abipet.org.br.
2. Barboza, A.P., *Influência de Compatibilizantes Interfaciais nas Propriedades Mecânicas de Compósitos de PET Reciclado/Fibra de Vidro*, in *Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa)*. 2003, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar): São Carlos.
3. Cho, J.W., Paul, D.R., *Glass Fiber-Reinforced Polyamide Composites Toughened with ABS and EPR-g-MA*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001. **80**: p. 484-497.
4. Sun, S.L., Xu, X.Y., Yang, H.D., Zhang, H.X., *Toughening of poly(butylene terephthalate) with epoxy-functionalized acrylonitrile-butadiene-styrene*. *Polymer*, 2005. **46**: p. 7632-7643.
5. Loyens, W., Groeninckx, G., *Phase Morphology Development in Reactively Compatibilised Polyethylene Terephthalate/Elastomer Blends*. *Macromol. Chem. Phys.*, 2002. **203**: p. 1702-1714.
6. Fung, K.L., Robert K.Y. Li, *Mechanical properties of short glass fibre reinforced and functionalized rubber-toughened PET blends*. *Polymer Testing*, 2006. **25**: p. 923–931.
7. Paul, D.R., Bucknall, C.B., *Polymer Blends*, ed. J.W. Sons. Vol. 2: Performance. 2000, New York.
8. Zebarjad, S.M., Bagheri, R., Lazzeri, A., *Hybrid PP-EPR-GF composites: Part 1 - Deformation mechanisms*. *Plastics, Rubber and Composites*, 2001. **30**: p. 370-376.
9. Tjong, S.C., Xu, S.A., Li, R.K.Y., Mai, Y.W., *Mechanical behavior and fracture toughness evaluation of maleic anhydride compatibilized short glass fiber/SEBS/polypropylene hybrid composites*. *Composites Science and Technology*, 2002. **62**: p. 831-840.
10. Martin, P., Devaux, J., Legras, R., van Grup, M., van Duin, M., *Competitive reactions during compatibilization of blends of*

- polybutyleneterephthalate with epoxide-containing rubber*. Polymer, 2001. **42**: p. 2463-2478.
11. Martin, P., Gallez, C., Devaux, J., Legras, R., Leemans, L., van Gurp, M., van Duin, M., *Reactive compatibilization of blends of polybutylene terephthalate with epoxide-containing rubber. The effect of the concentrations in reactive functions*. Polymer, 2003. **44**: p. 5251–5262.
 12. Rhodia, *Manual Técnico Rhopet*. 1a. ed. s/d.
 13. Barboza, A.P., Sousa, J. A., *Mechanical Properties of Ternary Composites of Recycled Poly(ethylene terephthalate) with Glass Fiber and Poly(ethylene-methyl acrylate-glycidyl methacrylate) Elastomer*. Proceedings of PPS 2004 – Americas Regional Meeting, (CD-ROM), 2004(Florianopolis): p. 54-56.
 14. Canevarolo, S.V., *Ciência dos Polímeros*. 2^a ed, ed. Artliber. 2006, São Carlos.
 15. Simal, A.L., *Estrutura e Propriedades dos Polímeros*, ed. EdUFSCar. 2002, São Carlos.
 16. Baozhong, L., Jiayan, Y., Seungwoo, L., Moonhor, R., *Poly(ethylene terephthalate-co-ethylene isophthalate) - Relationship Between Physical Properties and Chemical Structures*. European Polymer Journal, 1999. **35**: p. 1607-1610.
 17. Domininghaus, H., *Plastics for Engineering: Materials, Properties and Applications*. 1a. ed, ed. Hanser. 1993, New York.
 18. Gauthier, C., Chauchard, J., Chabert, B., Saktoum, M., Boudet, A., *Characterization of Thermoplastic Poly(ethylene terephthalate)-Glass Fiber Composites, 1- Crystalization Study*. Die Angewandte Makromolokulare Chemie, 1993. **212**: p. 19-33.
 19. Loyens, W., Groeninckx, G., *Ultimate mechanical properties of rubber toughened semicrystalline PET at room temperature*. Polymer, 2002. **43**: p. 5679–5691.

20. Cordeiro, J.S., *As Normas ISO 14000*. 1996, São Carlos: UFSCar.
21. Paci, M., La Mantia, F.P., *Influence of Small Amounts of Polyvinylchloride on the Recycling of Poly(ethylene terephthalate)*. *Polymer Degradation and Stability*, 1999. **63**: p. 11-14.
22. Chawla, K.K., *Composite Materials - Science and Engineering*, ed. Springer. 1998, New York.
23. Jones, F.R., *Handbook of Polymer – Fiber Composites*. 1994, New York: John Wiley & Sons.
24. Cruz, M.C.A., *Correlações entre Propriedades Dinâmico-Mecânicas e Durabilidade sob Fadiga Mecânica em Compósitos de Polipropileno/Polipropileno Maleificado/Fibra de Vidro*, in *Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa)*. 2006, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar): São Carlos.
25. Cintra Filho, J.S., Sousa, J.A., *Propriedades de Engenharia de Termoplásticos - Apostila do Curso de Aperfeiçoamento em Tecnologia de Plásticos*. 2005, São Carlos: Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).
26. Agarwal, B.D.B., L.J., *Analysis and Performance of Fiber Composites*, ed. J.W. Sons. 1990, New York.
27. Mallick, P.K., *Fiber Reinforced Composites. Materials, Manufacturing and Design*, ed. I. Marcel Dekker. 1988, New York and Basel.
28. Nielsen, L.E., *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, ed. I. Marcel Dekker. Vol. 2. 1974, New York.
29. Broutman, J.L.K., R.H. *Modern Composite Materials*. 1967 [cited.
30. McCrum, N.C., Buckley, C.P., Bucknall, C.B., *Principles of Polymer Engineering*. 2a. ed. 1997, New York: Oxford University.
31. Plueddeman, E.P., *Silane Coupling Agents*. 2a. ed. 1991, New York: Plenum Press.

32. 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*, 2002. **43**: p. 4673-4687.
33. Billmeyer Jr., F.W., *Textbook of Polymer Science*. 3a. ed. 1984, New York: John Wiley & Sons.
34. Hage Jr., E., *Curso de Blendas Poliméricas*, ed. ABPol, São Carlos.
35. Paul, D.R., Bucknall, C.B., *Polymer Blends*, ed. J.W. Sons. Vol. 1: Formulation. 2000, New York.
36. Han, C.D., *Multiphase Flow in Polymer Processing*. 1981, New York: Academic Press.
37. Favis, B.D., *Polymer Alloys and Blends: Recent Advances*. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1991. **69**: p. 619-625.
38. Elmendorp, J.J., *A Study on Polymer Blending Microrheology*. *Polymer Engineering Science*, 1986. **26**.
39. Favis, B.D., Chalifoux, J.P., *The Effect of Viscosity Ratio on the Morphology of Polypropylene/Polycarbonate Blends During Processing*. *Polymer Engineering and Science*, 1987. **27**: p. 1591-1600.
40. Sundararaj, U., Macosko, C.W., *Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends: The Effects of Concentration and Compatibilization*. *Macromolecules*, 1995. **28**: p. 2647-2657.
41. Jiao, J., Kramer, E.J., de Vos, S., Moeller, M., Koning, C., *Polymer Interface Instability Caused By a Grafting Reaction*. *Polymer*, 1999. **40**: p. 3585-3588.
42. Kim, J.K., Jeong, W.Y., *Measurement of Contact Angles and Interfacial Tensions of a Reactive Polymer Blend Using the Newman Triangle Method*. *Polymer*, 2001. **42**: p. 4423-4432.
43. Fleischer, C.A., Morales, A.R., Koberstein, J.T., *Interfacial Modification Through End Group Complexation in Polymer Blends*. *Macromolecules*, 1994. **27**: p. 379-385.

44. Lepers, J.C., Favis, B.D., Tabar, R.J., *The Relative Role of Coalescence and Interfacial Tension in Controlling Dispersed Phase Size Reduction During the Compatibilization of Polyethylene Terephthalate/Polypropylene Blends*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1997. **35**: p. 2271-2280.
45. Macosko, C.W., *Morphology Development and Control in Imiscible Polymer Blends*. Macromolecular Symposia, 2002. **149**: p. 171-184.
46. Lyer, S., Jones, T.D., Bates, F.S., Macosko, C.W., *Role of Block Copolymers on Suppression of Droplet Coalescence*. Macromolecules, 2002. **35**: p. 7845-7855.
47. Boucher, E., Folkers, J.P., Hervet, H., Leger, L., Creton, C., *Effects of the Formation of Copolymer on the Interfacial Adhesion Between Semicrystalline Polymers*. Macromolecules, 1996. **29**: p. 774-782.
48. Cho, K., Li, F., *Reinforcement of Amorphous and Semicrystalline Polymer Interfaces Via in-situ Reactive Compatibilization*. Macromolecules, 1998. **31**: p. 7495-7505.
49. Paul, D.R., Newman, S., *Polymer Blends*. Vol. 2. 1978, New York: Academic Press.
50. Bordin, F.C., *Compatibilização Interfacial Reativa e Não-Reativa na Tenacificação de Blendas de Poliestireno/Borrachas estireno (etileno-butileno) estireno*, in *Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa)*. 1997, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar): São Carlos.
51. Decarli, J.R., *Modificação de Impacto de Blendas Poliméricas de PS/PB com Agente Compatibilizante - Copolímero em Bloco SBS*, in *Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa)*. 1990, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar): São Carlos.
52. Xanthos, M., *Reactive Extrusion: Principles and Practice*. 1992, New York: Hanser Publishers.

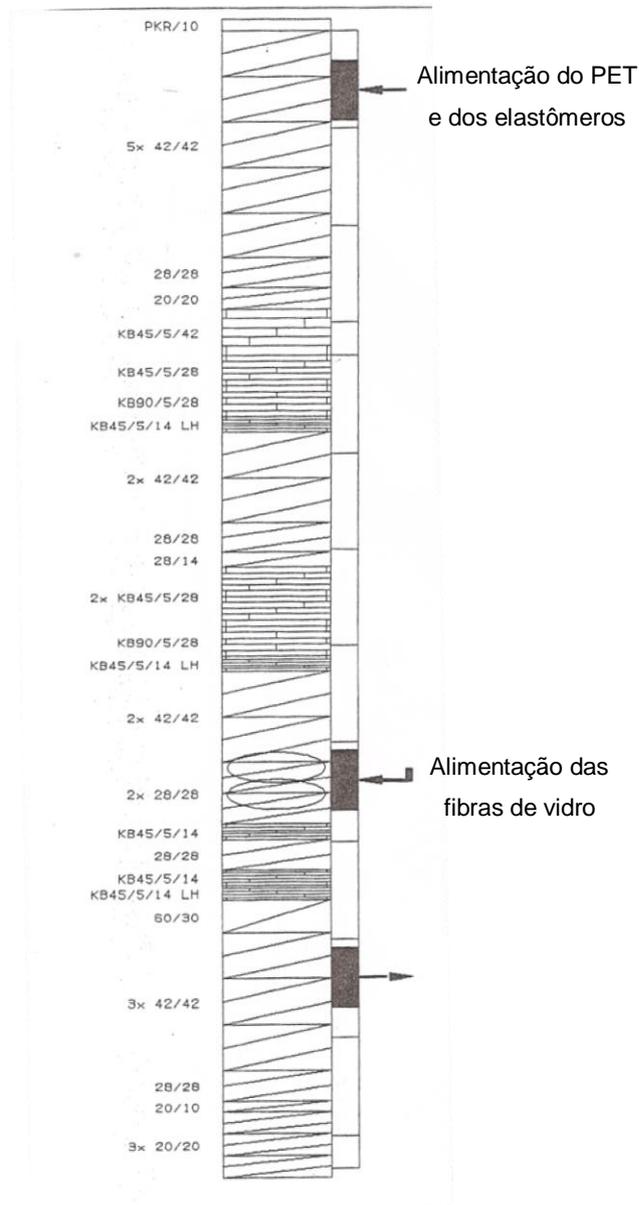
53. Orr, C.A., Cernohous, J.J., Guegan, P., Hirao, A., Jeon, H.K., Macosko, C.W., *Homogeneous reactive coupling of terminally functional polymers*. Polymer, 2001. **42**: p. 8171-8178.
54. Laura, D.M., Keskkula, H., Barlow, J.W., Paul, D.R., *Effect of glass fiber and maleated ethylene-propylene rubber content on tensile and impact properties of Nylon 6*. Polymer, 2000. **41**: p. 7165-7174.
55. Cheng, H., Tian, M., Zhang, L., *Toughening of Recycled Poly(ethylene terephthalate)/Glass Fiber Blends with Ethylene-Butyl Acrylate-Glycidyl Methacrylate Copolymer and Maleic Anhydride Grafted Polyethylene-Octene Rubber*. Journal of Applied Polymer Science, 2008. **109**: p. 2795-2801.
56. Giraldi, A.L.F.M., *Compósitos Híbridos de Poli(tereftalato de etileno) (PET) / Fibra de Vidro (FV) / Modificador de Impacto (E-MA-GMA)*, in *Faculdade de Engenharia Química*. 2008, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP): Campinas.
57. Giraldi, A.L.F.M., Mei, L.H.I., Sousa, J.A., *Mechanical Properties of Hybrid Composites of PET/Poly(ethylene-co-methyl acrylate-co-glycidyl methacrylate) Elastomer /Glass Fiber*. Proceedings 23rd. Annual Meeting of Polymer Processing Society (PPS-23 in CD-ROM), 2007(Salvador): p. 9.
58. MOSSI & GHISOLF - www.gruppomg.com.
59. OWENS CORNING / VETROTEX - www.ocvreinforcements.com.
60. ARKEMA - www.arkema.com.
61. Brydson, J.A., *Plastics Materials*. 6a. ed. 1995, London: Butterworth Heinemann.
62. CIBA SPECIALTY CHEMICALS - www.ciba.com.
63. ASTM D638-96, *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*. Annual Book of ASTM Standards, 1996. **Section 8.1**.

64. ASTM D256-93a, *Standard Test Method for Impact Resistance of Plastics and Insulating Materials*. Annual Book of ASTM Standards, 1996. **Section 8.1**.
65. DUPONT. *Manual Técnico DuPont – Rynite PET Thermoplastic Polyester Resin* - www.dupont.com.
66. Pohl, H.A., *Determination of Carboxyl End Groups in Polyester, Polyethylene Terephthalate*. Analytical Chemistry, 1954. **26**: p. 1614-1616.
67. Morita, T., Assumpção, R.M.V., *Manual de Soluções, Reagentes e Solventes*. 2a. ed, ed. E. Blucher. 1983, São Paulo.
68. Correa, C.A., *Microscopia Eletrônica de Transmissão*, in *Técnicas de Caracterização de Polímeros (Canevarolo Jr., S.V.)*. 2004, Artliber: São Carlos. p. 177-200.
69. Machado, A.V., Covas, J.A., van Duin, M., *Effect of polyolefin structure on maleic anhydride grafting*. Polymer, 2001. **42**: p. 3649-3655.
70. Shi, D., Yang, J., Yao, Z., Wang, Y., Huang, H., Jing, W., Yin, J., Costa, G., *Functionalization of isotactic polypropylene with maleic anhydride by reactive extrusion: mechanism of melt grafting*. Polymer, 2001. **42**: p. 5549-5557.
71. Gravalos, K.G., Kallitsis, J.K., Kalfoglou, N.K., *In situ compatibilization of poly(ethylene terephthalate)/poly(ethylene-co-ethyl acrylate) blends*. Polymer, 1995. **36**: p. 1393-1399.
72. Pegoretti, A., Kolarik, J., Slouf, M., *Phase structure and tensile creep of recycled poly(ethylene terephthalate)/short glass fibers/impact modifier ternary composites*. eXPRESS Polymer Letters, 2009. **3**: p. 235–244.
73. Huang, J.J., Keskkula, H., Paul, D.R., *Elastomer particle morphology in ternary blends of maleated and non-maleated ethylene-based elastomers with polyamides: Role of elastomer phase miscibility*. Polymer, 2006. **47**: p. 624–638.

74. Tanrattanakul, V., Hiltner, A., Baer, E., Perkins, W.G., Massey, F.L., Moet, A., *Effect of elastomer functionality on toughened PET*. *Polymer*, 1997. **38**: p. 4117-4125.
75. Wu, S., *Phase structure and adhesion in polymer blends: A criterion for rubber toughening*. *Polymer*, 1985. **26**: p. 1855-1863.
76. Wu, S., *A generalized criterion for rubber toughening: The critical matrix ligament thickness*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003. **35**: p. 549–561.
77. Bartczak, Z., Argon, A.S., Cohen, R.E., Weinberg, M., *Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: I. High-density polyethylene toughened with rubbers*. *Polymer*, 1999. **40**: p. 2331-2346.
78. Arostegui, J.N., *Critical inter-particle distance dependence and super-toughness in poly(butylene terephthalate)/grafted poly(ethylene-octene) copolymer blends by means of polyarylate addition*. *Polymer*, 2003. **44**: p. 5227-5237.

9. APÊNDICES

Apêndice A: Perfil de rosca e de temperaturas do processo de extrusão.



Perfil de rosca: PKR/10, (5x) 42/42, 28/28, 20/20, KB45/5/42, KB45/5/28, KB90/5/28, KB45/5/14LH, (2x) 42/42, 28/28, 28/14, (2x) KB45/5/28, KB90/5/28, KB45/5/14LH, (2x) 42/42, (2x) 28/28, KB45/5/14, 28/28, KB45/5/14, KB45/5/14LH, 60/30, (3x) 42/42, 28/28, 20/10, (3x) 20/20.

Perfil de temperaturas: 200 / 245 / 280 / 290 / 290 / 280°C com uma rotação da rosca de 200 rpm.

Apêndice B: Condições de secagem dos materiais anteriores aos processos de extrusão e moldagem por injeção.

Extrusão

PET: 120°C por 4 horas em estufa a vácuo;

Lotader AX8900 (E-MA-GMA): 40°C por 2 horas;

Lotader 4700 (E-EA-MAH): 40°C por 2 horas;

Lotryl 29MA03 (E-MA): 40°C por 2 horas;

FV952: 80°C por 2 horas;

FV983: 80°C por 2 horas;

IRGAMOD 195: 100°C por 4 horas.

Moldagem por Injeção

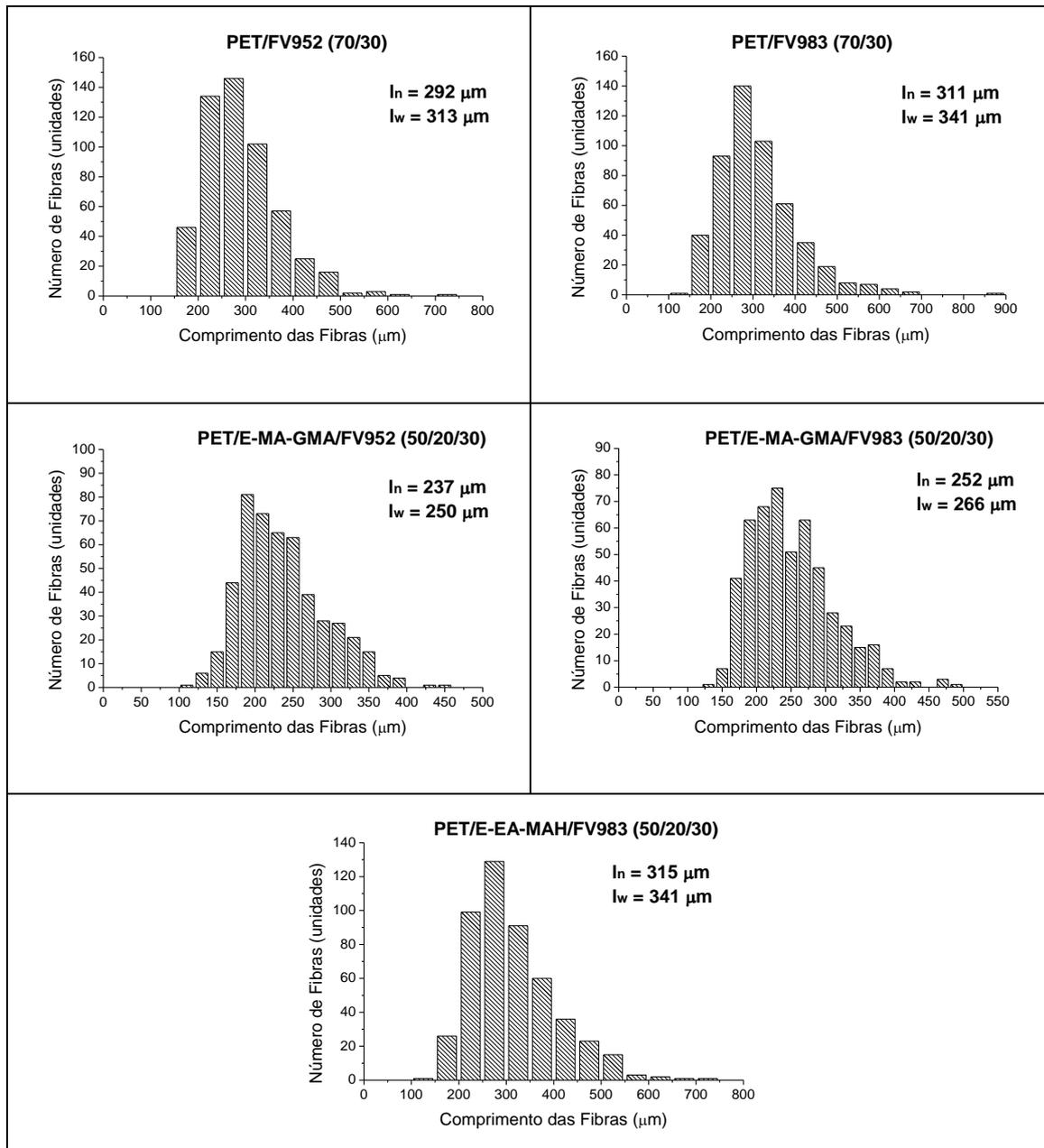
O procedimento de secagem das blendas e compósitos foi o mesmo utilizado para o PET reciclado não-modificado, ou seja, secos em uma estufa a vácuo à temperatura de 120°C por 4 horas.

Apêndice C: Dados dos ensaios de perda ao fogo.

Tabela 9.1 – Medidas realizadas para os cálculos das concentrações reais de fibra de vidro nos compósitos.

Descrição	Composição	Peso (g) – Média das Medidas de 5 Amostras			
		Antes	Cadinho	Depois	% Real FV
FV952 (trat. superf.)	---	2,4080	0,8541	2,3942	0,89 ± 0,04
FV983 (trat. superf.)	---	2,4836	0,8361	2,4733	0,63 ± 0,01
PET/FV952	75/25	1,9601	0,9318	1,1862	25,6 ± 0,2
	70/30	2,1392	0,9000	1,2731	31,0 ± 0,1
	65/35	2,0234	0,7938	1,2348	36,8 ± 0,3
PET/FV983	75/25	2,0758	0,8861	1,1882	26,0 ± 0,1
	70/30	1,9724	0,7889	1,1463	30,8 ± 0,6
	65/35	2,0778	0,9087	1,3248	36,2 ± 0,3
PET/E-MA-GMA/FV952	55,5/9,5/35	2,1346	0,9476	1,3697	36,4 ± 0,5
	51/14/35	1,9317	0,8260	1,2062	35,3 ± 1,0
	46,5/18,5/35	1,9073	0,8829	1,2481	36,5 ± 0,2
	42/23/35	2,1370	0,9332	1,3652	36,7 ± 0,7
PET/E-MA-GMA/FV983	55,5/9,5/35	1,9872	0,8570	1,2512	35,4 ± 1,0
	51/14/35	1,9285	0,9439	1,2919	35,9 ± 1,0
	46,5/18,5/35	1,8369	0,7940	1,1680	36,4 ± 0,6
	42/23/35	1,9329	0,8801	1,2502	35,8 ± 1,0
PET/E-EA-MAH/FV983	55,5/9,5/35	2,0325	0,8405	1,2651	36,2 ± 0,2
	51/14/35	1,9102	0,7499	1,1618	36,1 ± 0,3
	46,5/18,5/35	1,8933	0,8588	1,2246	36,0 ± 0,4
	42/23/35	2,0253	0,8891	1,2972	36,5 ± 0,4

Apêndice D: Curvas de distribuição de comprimento das fibras de vidro nos compósitos.



Apêndice E: Curvas de Torque-Temperatura vs Tempo.

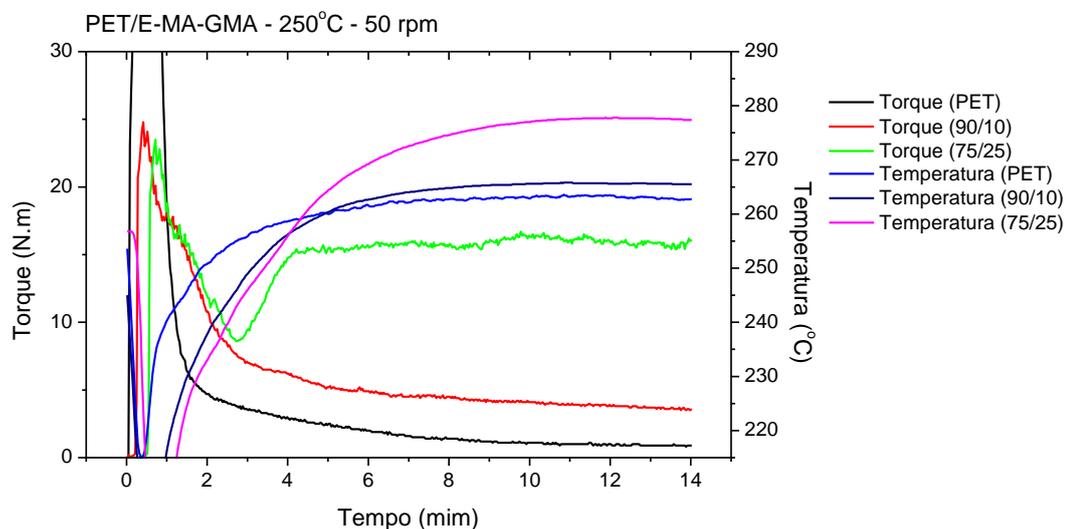


Figura 9.1 – Curvas de Torque-Temperatura vs Tempo das misturas binárias de PET/E-MA-GMA.

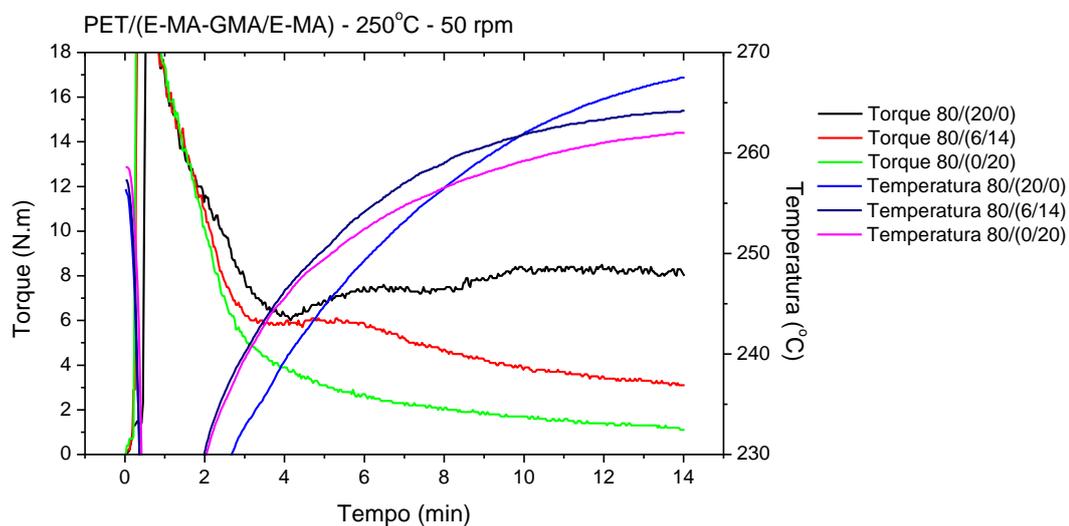


Figura 9.2 – Curvas de Torque-Temperatura vs Tempo das misturas ternárias de PET/(E-MA-GMA/E-MA).

Apêndice F: Resultados de propriedades mecânicas.

Tabela 9.2 – Módulo elástico (GPa)

Descrição	Composição	Valor	Desvio Padrão
PET	100	2,61	0,04
PET/FV952	75/25	10,39	0,66
	70/30	11,97	0,33
	65/35	14,47	0,53
PET/FV983	75/25	10,25	0,31
	70/30	12,30	0,27
	65/35	14,71	0,32
PET/E-MA-GMA	80/20	1,46	0,03
PET/E-MA	80/20	1,75	0,05
PET/E-EA-MAH	80/20	1,64	0,02
PET/(E-MA-GMA/E-MA)	80/(2/18)	1,65	0,13
	80/(4/16)	1,62	0,03
	80/(6/14)	1,62	0,02
PET/E-MA-GMA/FV952	55,5/9,5/35	11,68	0,42
	51/14/35	9,87	0,12
	46,5/18,5/35	8,93	0,18
	42/23/35	8,06	0,17
PET/E-MA-GMA/FV983	55,5/9,5/35	11,45	0,22
	51/14/35	10,24	0,22
	46,5/18,5/35	9,36	0,14
	42/23/35	8,24	0,08
PET/E-EA-MAH/FV983	55,5/9,5/35	7,08	0,20
	51/14/35	4,98	0,11
	46,5/18,5/35	4,37	0,22
	42/23/35	3,96	0,05

Tabela 9.3 – Resistência à tração na ruptura (MPa)

Descrição	Composição (% em peso)	Valor	Desvio Padrão
PET	100	58,7 ⁽¹⁾	1,3
PET/FV952	75/25	124,4	1,0
	70/30	133,6	0,6
	65/35	141,3	0,9
PET/FV983	75/25	124,4	0,9
	70/30	134,9	1,7
	65/35	147,9	0,7
PET/E-MA-GMA	80/20	29,5 ⁽¹⁾	0,4
PET/E-MA ⁽²⁾	80/20	35,6 ⁽¹⁾	0,4
PET/E-EA-MAH ⁽²⁾	80/20	34,4 ⁽¹⁾	0,6
PET/(E-MA-GMA/E-MA)	80/(2/18)	34,4 ⁽¹⁾	0,2
	80/(4/16)	32,7 ⁽¹⁾	0,3
	80/(6/14)	33,3 ⁽¹⁾	0,3
PET/E-MA-GMA/FV952	55,5/9,5/35	102,0	0,5
	51/14/35	86,0	0,6
	46,5/18,5/35	76,2	0,6
	42/23/35	70,6	0,6
PET/E-MA-GMA/FV983	55,5/9,5/35	101,0	0,8
	51/14/35	82,7	0,9
	46,5/18,5/35	73,2	0,5
	42/23/35	64,0	0,6
PET/E-EA-MAH/FV983	55,5/9,5/35	39,7	1,3
	51/14/35	35,6	0,2
	46,5/18,5/35	30,6	1,2
	42/23/35	27,9	0,3

(1) Resistência à tração no escoamento (MPa)

(2) Formulações sem fibra de vidro que apresentaram ruptura; resistência à tração na ruptura igual a $22,8 \pm 0,1$ MPa (PET/E-MA) e $21,5 \pm 0,6$ MPa (PET/E-EA-MAH).

Tabela 9.4 – Deformação na ruptura (%)

Descrição	Composição (% em peso)	Valor	Desvio Padrão
PET	100	3,9 ⁽¹⁾	0,2
PET/FV952	75/25	2,9	0,1
	70/30	2,7	0,1
	65/35	2,4	0,1
PET/FV983	75/25	2,7	0,1
	70/30	2,4	0,1
	65/35	2,2	0,1
PET/E-MA-GMA	80/20	3,3 ⁽¹⁾	0,1
PET/E-MA ⁽²⁾	80/20	3,4 ⁽¹⁾	0,1
PET/E-EA-MAH ⁽²⁾	80/20	3,4 ⁽¹⁾	0,2
PET/(E-MA-GMA/E-MA)	80/(2/18)	3,3 ⁽¹⁾	0,0
	80/(4/16)	3,3 ⁽¹⁾	0,1
	80/(6/14)	3,5 ⁽¹⁾	0,1
PET/E-MA-GMA/FV952	55,5/9,5/35	2,6	0,1
	51/14/35	3,4	0,1
	46,5/18,5/35	4,5	0,1
	42/23/35	6,5	0,2
PET/E-MA-GMA/FV983	55,5/9,5/35	2,3	0,0
	51/14/35	2,5	0,1
	46,5/18,5/35	3,0	0,1
	42/23/35	3,7	0,1
PET/E-EA-MAH/FV983	55,5/9,5/35	1,3	0,1
	51/14/35	1,9	0,1
	46,5/18,5/35	2,1	0,1
	42/23/35	2,3	0,1

(1) Deformação no escoamento (MPa)

(2) Formulações sem fibra de vidro que apresentaram ruptura; deformação na ruptura igual a $33,4 \pm 6,6$ MPa (PET/E-MA) e $49,6 \pm 7,3$ MPa (PET/E-EA-MAH).

Tabela 9.5 – Resistência ao impacto Izod com entalhe (J/m)

Descrição	Composição (% em peso)	Valor	Desvio Padrão
PET	100	20,5	4,1
PET/FV952	75/25	73,6	3,3
	70/30	83,9	4,9
	65/35	93,5	5,1
PET/FV983	75/25	76,7	4,0
	70/30	83,2	3,2
	65/35	91,1	3,3
PET/E-MA-GMA	80/20	918,3	22,2
PET/E-MA	80/20	43,0	5,7
PET/E-EA-MAH	80/20	66,3	2,8
PET/(E-MA-GMA/E-MA)	80/(2/18)	82,5	7,6
	80/(4/16)	86,6	10,4
	80/(6/14)	90,3	23,2
PET/E-MA-GMA/FV952	55,5/9,5/35	171,5	5,2
	51/14/35	231,3	7,4
	46,5/18,5/35	287,4	6,1
	42/23/35	389,8	11,3
PET/E-MA-GMA/FV983	55,5/9,5/35	139,6	6,9
	51/14/35	186,7	4,6
	46,5/18,5/35	225,8	6,7
	42/23/35	277,4	11,4
PET/E-EA-MAH/FV983	55,5/9,5/35	52,6	2,3
	51/14/35	79,8	2,2
	46,5/18,5/35	103,1	4,9
	42/23/35	111,0	10,6