

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

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITO DE POLICLORETO DE VINILA (PVC)
REFORÇADO COM FIBRA DE VIDRO

Daniela Gomes de Araújo

São Carlos

2012

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

DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITO DE POLICLORETO DE VINILA (PVC)
REFORÇADO COM FIBRA DE VIDRO

Daniela Gomes de Araújo

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

Orientador: Dr. Elias Hage Junior

São Carlos

2012

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

A663dc Araújo, Daniela Gomes de.
Desenvolvimento de compósito de policloreto de vinila
(PVC) reforçado com fibra de vidro / Daniela Gomes de
Araújo. -- São Carlos : UFSCar, 2013.
116 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2012.

1. Engenharia de materiais. 2. PVC. 3. Fibra de vidro. 4.
Compósitos. I. Título.

CDD: 620.11 (20ª)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família, que esteve comigo, me incentivou e me apoiou em todas as fases de minha vida e em todas as minhas escolhas, fornecendo condições para eu pudesse seguir meus sonhos e ideais.

Em especial aos meus pais, Geraldo e Lola, aos meus irmãos, Marco Aurélio, Luciana e Carlos Eduardo aos meus sobrinhos Camila, Márcio Jr e Diego, e ao meu marido Ricardo Martins.

VITAE DO CANDIDATO

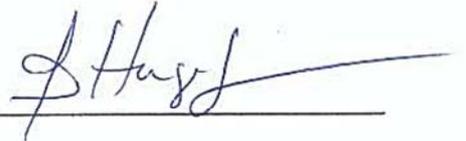
Engenheira Química pela Universidade Santa Cecília (2005).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE:

DANIELA GOMES DE ARAÚJO

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS PELA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 06 DE AGOSTO DE 2012.

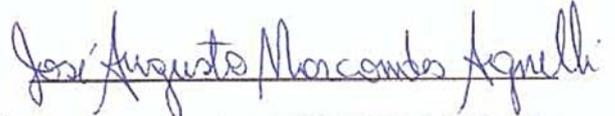
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. ELIAS HAGE JUNIOR

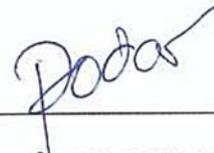
ORIENTADOR

(DEMa/UFSCar)



Prof. Dr. JOSÉ AUGUSTO MARCONDES AGNELLI

(DEMa/UFSCar)



Dr. ANTÔNIO RODOLFO JUNIOR

(BRASKEM)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas e empresas que apoiaram e colaboraram com este projeto, em especial:

Edouard P. Zurstrassen – Owens Corning: especial agradecimento pelo incentivo e apoio desde o início do meu plano de realizar um Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais e também por compartilhar seu conhecimento e experiência em fibras de vidro e materiais compósitos;

Cláudio Stek – Owens Corning: agradeço especialmente pelo apoio, compartilhamento de experiência técnica e orientação;

Leandro Henrique Grizzo - ZF: agradeço por compartilhar seus conhecimentos adquiridos através da realização de sua pesquisa de mestrado;

Aos amigos da Owens Corning, DuPont e Rhodia, os quais contribuíram para minha formação e com o desenvolvimento desta pesquisa.

Aos integrantes de empresas, centros de caracterizações e departamentos de materiais que me auxiliaram durante a execução da parte experimental deste trabalho, em especial ao Dr. Antonio Rodolfo Júnior da empresa Braskem, Donato e Lidiane do CCDM, Fernando Passareli do DEMa/UFSCAR, Carlos Razzino e César Beatrice.

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

Ao prof. Dr. Elias Hage Junior pela sua extrema dedicação e pela orientação concedida.

RESUMO

Esta dissertação de mestrado teve como objetivo avaliar a interface fibra-matriz de compostos de Poli(cloreto de vinila), PVC, reforçados com fibras de vidro curtas, formuladas com quatro diferentes recobrimentos químicos. A avaliação da qualidade da interface foi feita através do estudo de evolução das propriedades mecânicas e da temperatura de termo-distorção (HDT) dos compósitos quando comparadas ao composto puro, e também, através da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV). O composto de PVC foi preparado em misturador intensivo e posteriormente as fibras curtas, com 4 mm de comprimento nominal, foram misturadas manualmente na formulação, apenas para que as composições pudessem ser alimentadas no funil da extrusora. Uma vez que o foco principal deste estudo é avaliar a interface fibra-matriz, em especial em avaliação por MEV, foi definida uma concentração em massa de apenas 10% de fibra de vidro, isto para uma visualização mais adequada das imagens. Inicialmente, foi planejado o uso de uma extrusora de rosca simples para incorporação, homogeneização e dispersão das fibras no composto e obtenção de placas para realização dos ensaios, porém, este processamento não foi suficiente para que as fibras se distribuíssem e dispersassem.. Assim, foi necessária uma reavaliação do plano de testes e foi definido moer as placas obtidas e realizar uma nova extrusão em uma extrusora dupla-rosca co-rotante para obtenção de compósitos granulados e posterior injeção de corpos de prova. Como principais resultados verificados, pode ser ressaltar que aparentemente todos os diferentes tratamentos químicos avaliados se mostraram satisfatórios para o desempenho dos compósitos, demonstrando interação química entre a matriz e a superfície do reforço, e também que houve quebra demasiada das fibras durante o procedimento de incorporação e moldagem por injeção, com conseqüente perda de desempenho do reforço fibroso.

DEVELOPMENT OF GLASS FIBER REINFORCED PVC COMPOSITE

ABSTRACT

This work was focused on the evaluation of the interface between short fiber glass and polymeric matrix of the PVC composites using four different sizings as fiber superficial treatment. The interface analysis was done through mechanical properties study and scanning electron microscopy (SEM), while compared with unreinforced PVC compound. The PVC formulation was mixed in a mixer and, after that, 10% in weight of 4 mm fiber glass was introduced and mixed manually in the compound. The initial plan was prepare plates of the glass reinforced PVC samples through a single screw extruder to get parts for analysis, however, this process was not enough to homogenize the fibers in the PVC matrix. Due to it, a new plan was defined and the plates were milled, it was processed in a double screw extruder to obtain pallets and parts for analysis were molded through injection molding. The results attained suggested that, all superficial treatments evaluated showed satisfactory adhesion between the fiber glass and PVC matrix, besides showing an excessive fiber length reduction due to the composite processing with consequent reduction of fiber performance.

PUBLICAÇÕES

- Grizzo, L.H; Araujo, D.G.; Hage Jr, E. *Development of Long Glass Fiber Reinforcement (LF-PVC) of Rigid PVC Molding Compounds*. In: 27° World Congress of the Polymer Process Society – PPS-27, Marrakech – Marrocos. Maio, 2011;

- Araujo, D.G.; Hage Jr, E; Grizzo, L.H. *Incorporação de Fibra de Vidro em Compostos de Poli(Cloreto de Vinila)*. In: 11° Congresso Brasileiro de Polímeros, Campos do Jordão – SP. Novembro, 2011.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxi
1.INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo.....	2
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	3
2.1 Fundamentos sobre Poli(cloreto de Vinila) - PVC.....	3
2.1.1 Principais Características.....	3
2.1.2 Mercado e aplicações	4
2.1.3 Síntese do PVC.....	4
2.1.3.1 Monômero Cloreto de Vinila.....	4
2.1.3.2 Polimerização via Radicais Livres.....	5
2.1.3.3 Resinas de PVC de suspensão.....	7
2.1.2 Aditivos.....	10
2.1.3 Obtenção de compostos do Tipo <i>Dry-Blend</i>	11

2.1.4 Gelificação e Fusão de Resina de PVC.....	12
2.2 Fundamentos sobre Fibra de Vidro.....	14
2.2.1 Principais características.....	14
2.2.1.1 Formulação do vidro para fabricação de reforço fibroso.....	16
2.2.1.2 Recobrimento químico (sizing)	18
2.2.2 Processo de Produção de fibras de vidro.....	22
2.2.2.1 Processo de fusão e fiação. das fibras de vidro.....	23
2.3 Fundamentos sobre compósitos	25
2.3.1 Termoplásticos reforçados.....	25
2.3.1.1 Interface Reforço-Matriz.....	26
2.3.1.2 Molhabilidade, Adesividade e Agentes de Acoplagem.....	27
2.3.1.3 Mecanismos de transferência de tensão em compósitos com fibras curtas.....	30
2.3.1.3.1 Análise aproximada da transferência de tensão.....	31
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	37
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
4.1 Etapa 1 - Desenvolvimento de recobrimento químico para aplicação em PVC.....	52
4.2 Etapa 2 - Produção das amostras de fibras de vidro desenvolvidas para os testes.....	54
4.2.1 Preparação das formulações de recobrimento químico.....	54
4.2.2 Obtenção do vidro Advantex®	54
4.2.3 Fiação e bobinagem das fibras de vidro.....	55
4.2.4 Corte das fibras de vidro.....	56

4.2.5 Caracterização das amostras.....	57
4.3 Etapa 3 - Definição da resina de PVC e aditivos.....	58
4.4 Etapa 4 - Preparação do composto de PVC	59
4.5 Etapa 5 - Preparação das amostras de PVC reforçado com FV.....	61
4.5.1 Processo de Extrusão - extrusora mono-rosca.....	62
4.5.2 Processo de Extrusão - extrusora dupla-rosca.....	65
4.6 Etapa 6 - Injeção de corpos de prova.....	68
4.7 Etapa 7 - Testes experimentais.....	69
4.7.1 Determinação da concentração de reforço	69
4.7.2 Determinação do comprimento da fibra de vidro.....	70
4.7.3 Ensaio de Tração.....	71
4.7.4 Ensaio de Flexão.....	71
4.7.5 Ensaio de Impacto Izod com entalhe.....	72
4.7.6 Temperatura de termo-distorção (HDT)	72
4.7.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	72
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	75
5.1 Determinação da concentração de reforço	75
5.2 Determinação do comprimento da fibra de vidro.....	76
5.3 Propriedades Mecânicas sob tração.....	81
5.4 Propriedades Mecânicas sob Flexão.....	88
5.5 Propriedades Mecânicas sob Impacto.....	91
5.6 Temperatura de termo-distorção (HDT)	92
5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	94

5.8 Resumo das principais observações experimentais.....	106
6 CONCLUSÕES.....	109
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	111
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	113

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Principais aditivos incorporados ao PVC e seus efeitos.....	10
Tabela 2.2 – Formulações de referência para os principais.....	17
Tabela 2.3 – Propriedades típicas dos vidros “E”, Advantex® (ECR) e S.....	18
Tabela 3.1 – Propriedades de compósitos de PVC rígido com fibras de vidro curtas.....	41
Tabela 3.2 – Propriedades dos compósitos de PVC rígido com fibras de vidro curtas.....	42
Tabela 3.3 - Propriedades de compósitos de PVC rígido com fibras de vidro.....	44
Tabela 3.4 – Valores médios das propriedades sob tração para as amostras: PVC Plastificado; A; B e C	47
Tabela 4.1 - Fluxograma das principais etapas experimentais deste trabalho.....	51
Tabela 4.2 – Descrição básica dos recobrimentos químicos utilizados.....	53
Tabela 4.3 – Principais Componentes do vidro utilizado, conforme ASTM 578...	55
Tabela 4.4 – Descrição das amostras produzidas.....	58
Tabela 4.5 – Composto de PVC - Formulação utilizada.....	59
Tabela 4.6 – Etapas de preparação do composto de PVC.....	60
Tabela 4.7 – Quantidade de matéria-prima para cada batelada de 4kg.....	60
Tabela 4.8 – Formulações das 5 amostras para teste.....	61
Tabela 4.9 – Parâmetros de processo em extrusora mono-rosca.....	62
Tabela 4.10 – Parâmetros de processo em extrusora dupla-rosca.....	66
Tabela 4.11 – Parâmetros de processo de injeção.....	68
Tabela 5.1 – Resultados de teor de reforço.....	75

Tabela 5.2 – Comprimento médio das fibras de vidro.....	76
Tabela 5.3 – Estimativa da resistência do compósito através dos valores obtidos experimentalmente.....	80
Tabela 5.4 – Valores médios das propriedades sob tração (ISO 527).....	82
Tabela 5.5 – Valores médios das propriedades sob flexão (ISO 178).....	89
Tabela 5.6 – Valores médios encontrados no ensaio de impacto Izod (ISO 180).	91
Tabela 5.7 – Valores médios de HDT encontrados.....	93
Tabela 5.8 – Resumo das principais propriedades avaliadas.....	106

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – MVC	4
Figura 2.2 – Representação do mero da cadeia molecular do PVC.....	7
Figura 2.3 – Morfologia das partículas de PVC obtidas por suspensão.....	8
Figura 2.4 – Micrografia de partículas de PVC de suspensão obtidas por MEV.....	9
Figura 2.5 – Micrografia de uma partícula de PVC de suspensão obtida por.....	9
Figura 2.6 – Esquema de um misturador acoplado a um resfriador.....	12
Figura 2.7 – Curva típica de um ensaio de reometria de torque de um composto de PVC. A linha pontilhada denota a temperatura da massa e a linha sólida denota o torque necessário para movimentar os rotores.....	14
Figura 2.8 – Principais formas comerciais das fibras de vidro e aplicação.....	15
Figura 2.9 – Principais mercados de consumo de fibra de vidro – 2010	16
Figura 2.10 – Vidros e características especiais.....	17
Figura 2.11 – Ilustração do filamento de fibra de vidro com tratamento.....	19
Figura 2.12 – Reação esquemática de funcionalização de uma fibra de vidro com agente de acoplagem alcoxissilano.....	20
Figura 2.13 - Tipos de regiões interfaciais em compósitos poliméricos com reforço fibroso.....	21
Figura 2.14 – Fluxo de processo de fabricação de fibras de vidro.....	22
Figura 2.15 – Exemplo de Forno de Fusão.....	23
Figura 2.16 – Fiação das fibras de vidro.....	24
Figura 2.17 - Equilíbrio das energias superficiais durante processo de molhamento de uma gota sobre um substrato sólido.....	27

Figura 2.18- Principais mecanismos de adesão entre os constituintes de um compósito.....	29
Figura 2.19 - Fibra de alto módulo incorporada em uma matriz de baixo módulo. (a) Antes da deformação; (b) deformada.....	31
Figura 2.20 - Equilíbrio um elemento de comprimento infinitesimal da fibra, alinhada paralelamente ao carregamento.....	33
Figura 2.21 - Variação da tensão sob tração na fibra com diferentes razões de aspecto.....	35
Figura 3.1 – Módulo de Elasticidade (● Tração, ▲Flexão) versus teor de.....	38
Figura 3.2 – Resistências (● Tração, ▲Flexão) versus teor de fibra de.....	39
Figura 3.3 – Resistência ao impacto com entalhe (● Charpy, ▲Izod) versus teor de fibra de vidro na matriz de PP.....	39
Figura 3.4 – MEV de compósitos de PVC com pobre (a) e com excelente (b) adesão com as fibras de vidro.....	46
Figura 4.1 – Fiação das amostras de fibra de vidro	56
Figura 4.2 – Esquema do processo de corte das fibras.....	57
Figura 4.3 – Misturador JSL – 2009	59
Figura 4.4 – Processo de extrusão em mono-rosca.....	63
Figura 4.5 – Placas extrudadas.....	64
Figura 4.6 – Placas moídas para alimentação do funil de extrusão.....	65
Figura 4.7 – Processo de extrusão em dupla-rosca.....	67
Figura 5.1 – Curva tensão-deformação sob tração para: Amostra 0 (referência); Amostra 1(amino silano + filmógeno base PU); Amostra 2 (amino silano); Amostra 3 (amino silano + fimógeno base PE) e Amostra 4 (amino silano + fimógeno base PE).....	83

- Figura 5.2 – Módulo sob tração para as amostras: Amostra 0 (referência); Amostra 1(amino silano + fimógeno base PU); Amostra 2 (amino silano); Amostra 3 (amino silano + fimógeno base PE) e Amostra 4 (amino silano + fimógeno base PE)..... 84
- Figura 5.3 – Tensão na ruptura sob tração para: Amostra 0 (referência); Amostra 1(amino silano + fimógeno base PU); Amostra 2 (amino silano); Amostra 3 (amino silano + fimógeno base PE) e Amostra 4 (amino silano + fimógeno base PE)..... 86
- Figura 5.4 – Deformação na ruptura sob tração para: Amostra 0 (referência); Amostra 1(amino silano + fimógeno base PU); Amostra 2 (amino silano); Amostra 3 (amino silano + fimógeno base PE) e Amostra 4 (amino silano + fimógeno base PE)..87
- Figura 5.5 – Tensão no escoamento sob tração para: Amostra 0 (referência); Amostra 1(amino silano + fimógeno base PU); Amostra 2 (amino silano); Amostra 3 (amino silano + fimógeno base PE) e Amostra 4 (amino silano + fimógeno base PE)..... 88
- Figura 5.6 – Curva de tensão-deformação sob flexão para: Amostra 0 (referência); Amostra 1(amino silano + fimógeno base PU); Amostra 2 (amino silano); Amostra 3 (amino silano + fimógeno base PE) e Amostra 4 (amino silano + fimógeno base PE)..... 90
- Figura 5.7 – Módulo sob flexão para: Amostra 0 (referência); Amostra 1(amino silano + fimógeno base PU); Amostra 2 (amino silano); Amostra 3 (amino silano + fimógeno base PE) e Amostra 4 (amino silano + fimógeno base PE).....90
- Figura 5.8 – Tensão no escoamento sob flexão para: Amostra 0 (referência); Amostra 1(amino silano + fimógeno base PU); Amostra 2 (amino silano); Amostra 3 (amino silano + fimógeno base PE) e Amostra 4 (amino silano + fimógeno base PE)..... 91
- Figura 5.9 – Resistência ao impacto Izod com entalhe para: Amostra 0 (referência); Amostra 1(amino silano + fimógeno base PU); Amostra 2 (amino

silano); Amostra 3 (amino silano + fimógeno base PE) e Amostra 4 (amino silano + fimógeno base PE)...	92
Figura 5.10 – Temperatura de termo-distorção para: Amostra 0 (referência); Amostra 1(amino silano + fimógeno base PU); Amostra 2 (amino silano); Amostra 3 (amino silano + fimógeno base PE) e Amostra 4 (amino silano + fimógeno base PE).....	93
Figura 5.11 – Vista Geral - Micrografias de MEV das amostras 1, 2, 3 e 4 com aumento de 150x.....	95
Figura 5.12 – Vista dos orifícios após arrancamento das fibras - Micrografias de MEV das amostras 1, 2, 3 e 4 com aumento de 5.000x.....	96
Figura 5.13 – Vista da região de interface - Micrografias de MEV das amostras 1, 2, 3 e 4 com aumento de 8.000 X.....	98
Figura 5.14 – Vista das amostras criofraturadas após sofrerem o processo de pré-estiramento até suportarem a tensão de 60% da tensão na ruptura - Micrografias de MEV das amostras 1, 2, 3 e 4 com aumento de 1.500x.....	99
Figura 5.15 – Vista da região de topo das amostras criofraturadas após sofrerem o processo de pré-estiramento até suportarem a tensão de 60% da tensão na ruptura - Micrografias de MEV das amostras 1, 2, 3 e 4 com aumento de 8.000x.....	100
Figura 5.16 – Vista da matriz com diferentes partículas - Micrografia de MEV da amostra 1 com aumento de 10.000x.....	101
Figura 5.17 – Microanálise da região da matriz de PVC observada na figura 5.16.....	103
Figura 5.18 – Microanálise da região das partículas marcadas como EDS2 observada na figura 5.16.....	104
Figura 5.19 – Microanálise da região das partículas marcadas como EDS3 observada na figura 5.16.....	105

SÍMBOLOS E ABREVIações

PVC – Poli (Cloroeto de Vinila)

HDT – Temperatura de Termo-Distorção

MVC – Monômero Cloroeto de Vinila

PCR– Parte por Cem de Resina

HCl – Cloroeto de Hidrogênio

PS – Poliestireno

PMMA – Poli (Metacrilato de Metila)

PET – Poli (Tereftalato de Etileno)

PBT – Poli (Tereftalato de Butileno)

PA 6 – Poliamida 6

PA 66 – Poliamida 66

PP – Polipropileno

PC – Policarbonato

FV – Fibra de Vidro

LF – Fibra de Vidro Longa

PP-g-MAH – Polipropileno Graftizado com Anidrido Maleico

EPR-g-MA – Borracha de Etileno-Propileno Graftizada com Anidrido Maleico

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

RPM – Rotação por Minutos

T_g – Temperatura de transição vítrea

μm – microns

1. INTRODUÇÃO [1- 3]

A boa resistência química, à corrosão e às intempéries, aliada às características de isolamento térmico, acústico e ao comportamento auto-extinguível e anti-chama tornam o poli(cloreto de vinila), conhecido como PVC, um dos termoplásticos mais versáteis e mundialmente utilizados.

De acordo com Rodolfo e colaboradores [1], os produtos de PVC são empregados em diferentes mercados, em especial o de construção civil, no qual os mesmos são excelentes opções frente aos materiais concorrentes, como madeira, metal e cerâmicas. Neste mercado, as propriedades comuns aos polímeros termoplásticos, tais como: reduzida massa específica, possibilidade de moldagem em diferentes formatos, contribuição ao isolamento térmico, entre outras, também são identificadas como benefícios da utilização do PVC.

Apesar de suas importantes características, este polímero não é normalmente aplicado em peças técnicas de aplicação de engenharia, uma vez que sua rigidez e seu desempenho termo-mecânico não satisfazem às necessidades destas aplicações.

A demanda por compósitos poliméricos com matrizes termoplásticas para uso em aplicações de engenharia tem crescido constantemente, o que faz com que o interesse no desenvolvimento de novos compósitos para este fim seja elevado.

Uma das alternativas para inclusão do PVC em aplicações de engenharia é a formação de compósitos através da incorporação de fibras de vidro, visando elevação de suas propriedades termo-mecânicas.

Um número reduzido de pesquisas têm sido realizadas sobre este tema, como o estudo de Feltran e colaboradores [2] sobre compostos de PVC reforçados com fibra de vidro através do processamento convencional, e também a pesquisa de Grizzo [3] sobre PVC reforçado com fibras longas através do processo de

recobrimento de fios e cabos. Porém, na maioria dos casos, o estudo é feito tendo como variáveis o processamento do material, o teor de fibra de vidro incorporado ao polímero, o comprimento inicial ou diâmetro da fibra utilizada, entre outros, mas não focado em trabalhar o recobrimento químico da fibra visando uma interface mais adequada.

Os fabricantes de fibra de vidro, por sua vez, possuem em seu portfólio uma gama de fibras destinadas à incorporação em polímeros termoplásticos, com recobrimentos químicos específicos para interface com matrizes de Poliamidas, Poliolefinas, Poliésteres, entre outros, ou fibras com recobrimento multicompatível, porém, não apresentando fibras de vidro específicas para aplicação em PVC.

Assim, com base nos estudos de interesse de incorporação de fibras de vidros em PVC e na carência de fibras específicas para esta aplicação, este estudo visa avaliar a variável recobrimento químico em compósitos de PVC.

Como resultado desta pesquisa, é esperado que o recobrimento químico que apresente interface adequada entre a matriz de PVC e a fibra de vidro seja identificado e este possa ser utilizado na produção de fibras de vidro para processos de compostagem com fibras curtas e/ou fibras longas (*roving*).

1.1 Objetivo

O principal objetivo deste trabalho foi avaliar a interface entre a matriz polimérica e o reforço em compósitos de PVC com diferentes fibras de vidro curtas, utilizando como única variável o tratamento químico utilizado como recobrimento superficial das fibras durante sua produção.

Uma vez que o foco principal deste estudo é avaliar a interface fibra-matriz, em especial em avaliação por MEV, foi definida uma concentração massa de apenas 10% de fibra de vidro, isto para uma visualização mais adequada das imagens.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Fundamentos sobre Poli(Cloreto de Vinila) - PVC

2.1.1 Principais Características [1-2]

O PVC é um polímero termoplástico essencialmente amorfo bastante versátil, uma vez que há a necessidade de sua resina ser formulada com diversos aditivos, cuja incorporação é facilitada devido à polaridade de sua molécula. Assim, o PVC pode ter suas características alteradas em função da aplicação final e pode variar desde rígido para aplicação em tubos e perfis, ao flexível para acondicionamento de sangue e plasma, para recobrimento de fios, para fabricar couro sintético, etc., podendo ser designado como um polímero polivalente.

A resina de PVC é atóxica e inerte, e quando utilizados aditivos com as mesmas características, podem ser produzidos materiais que permitem contato com alimentos, materiais médico-hospitalares, brinquedos e materiais infantis.

Este polímero também pode ser utilizado em recobrimentos e isolamentos de fios e cabos elétricos, em forros e revestimentos residenciais e eletrodutos, uma vez que é isolante térmico, anti-chama e auto-extingüível. A característica anti-chama é devido ao átomo de cloro que naturalmente possui esta característica. Também apresenta boa resistência química e ao intemperismo, isolamento térmico, acústico e excelente acabamento.

2.1.2 Mercado e aplicações [1-2]

O PVC é utilizado em diversos segmentos de mercado, devido a sua versatilidade. As aplicações voltadas ao mercado de construção civil apresentam a maior parte da demanda, uma vez que nestas aplicações o PVC apresenta boa

relação custo-benefício se confrontado com materiais concorrentes, como madeira, metais e cerâmicas.

No segmento de laminados espalmados a versatilidade do PVC permite a confecção de revestimentos para imitação de couro e laminados reforçados para aplicação em proteção do solo (geomembranas), lonas e piscinas. Existem também os segmentos de calçados na confecção de solados, sandálias e até sapatos mais sofisticados, e o de embalagens, com filmes esticáveis ou retráteis e frascos de diversos formatos.

2.1.3 Síntese do PVC

2.1.3.1 Monômero Cloreto de Vinila [1]

O monômero utilizado na polimerização do PVC é monômero cloreto de vinila (MVC), descrito na figura 2.1, cuja produção utiliza o cloro e o eteno como matérias-primas.

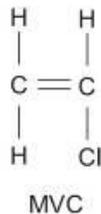


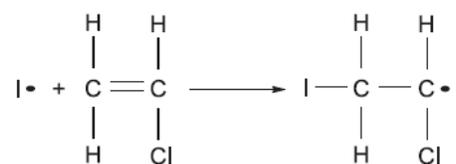
Figura 2.1 – MVC [1]

2.1.3.2 Polimerização via radicais livres [1]

A polimerização do PVC é uma reação com mecanismo em cadeia via radicais livres, na qual a formação das macromoléculas poliméricas ocorre em três estágios: iniciação, propagação e terminação.

O estágio de iniciação corresponde à decomposição do iniciador sob efeito do aquecimento, gerando espécies altamente energéticas capazes de interagir com a dupla ligação do monômero. A reação A descreve o estágio de iniciação, na qual o símbolo • representa o radical livre.

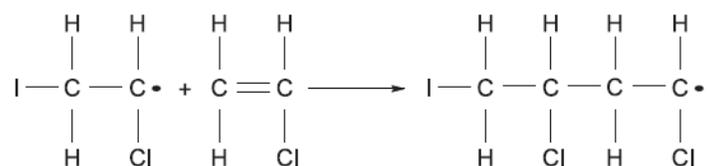
Reação A



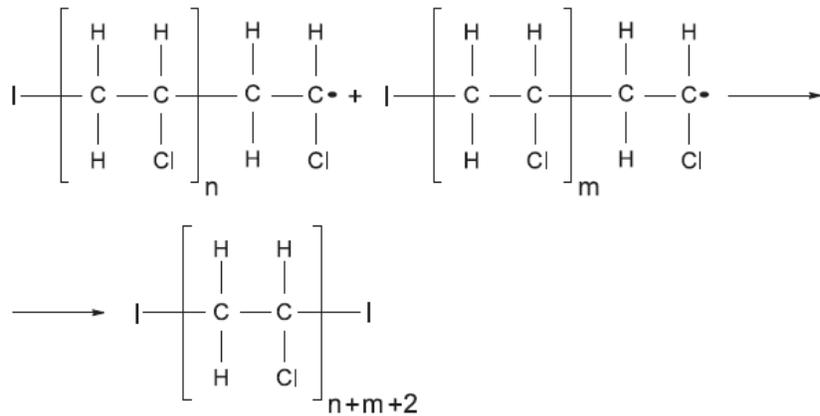
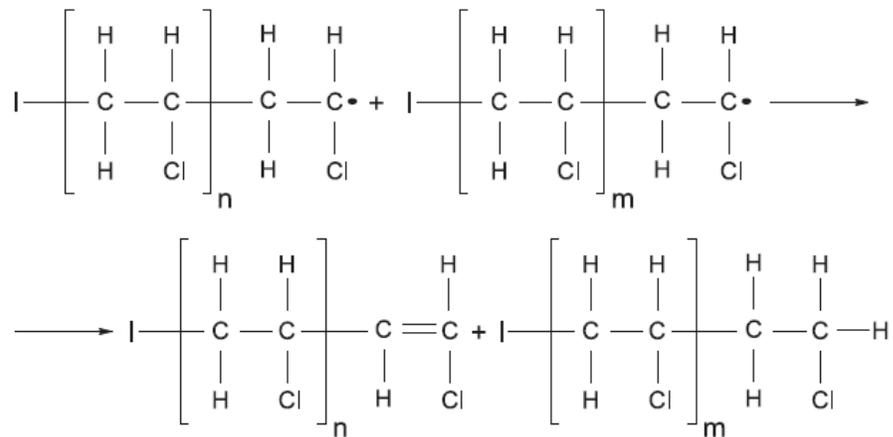
Os iniciadores comumente utilizados na polimerização em suspensão do MVC são os peroxidicarbonatos, os peróxidos de diacila e os ésteres peróxidos.

Na propagação, o radical monomérico formado na iniciação transfere o radical para outra molécula de monômero, e assim sucessivamente, formando macro-radicaís, conforme descrito na reação B

Reação B



A terminação, terceiro estágio, consiste na interrupção do crescimento da cadeia através do desaparecimento do centro ativo, ou seja, através da estabilização dos macro-radicaís com base em dois processos: combinação, descrito na reação C ou desproporcionamento, reação D.

Reação CReação D

O PVC é normalmente representado por meio de sua unidade de repetição, ou seja, seu mero, conforme figura 2.2, na qual n representa o número de unidades de repetição contidas na cadeia.

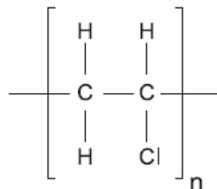


Figura 2.2 – Representação do mero da cadeia molecular do PVC [1]

2.1.3.3 Resinas de PVC de suspensão [1]

O método de polimerização em suspensão utilizado para a obtenção da resina de PVC, representa aproximadamente 80% do seu consumo no mundo. As demais técnicas de polimerização: emulsão, micro-suspensão, em massa e em solução, são menos representativas que a de suspensão.

No processo de polimerização por suspensão o MVC é disperso em forma de gotas em uma fase aquosa sob agitação, e em presença de um colóide protetor, denominado como agente de suspensão. É utilizado um iniciador solúvel no monômero, de modo que a reação de polimerização ocorra dentro das gotas em suspensão, através das reações em cadeia via radicais livres.

Neste processo, geralmente, os aditivos, dispersantes e iniciadores são incorporados juntamente com a água desmineralizada na etapa inicial de abastecimento do reator, após esta etapa o reator é selado com vácuo para eliminação do máximo possível de oxigênio, e então o monômero cloreto de vinila liquefeito é adicionado. Na seqüência, o reator é aquecido através de camisas e a reação é iniciada. Após início da reação o sistema passa a ser resfriado, uma vez que a reação é exotérmica. A temperatura de reação geralmente está na faixa entre 50 e 70°C.

A resina de PVC obtida através de polimerização em suspensão apresenta-se na forma de partículas com diâmetro normalmente na faixa de 50 e

200 μm . O grau de cristalinidade das partículas está entre 5 à 10%. A estrutura morfológica da partícula é apresentada na figura 2.3.

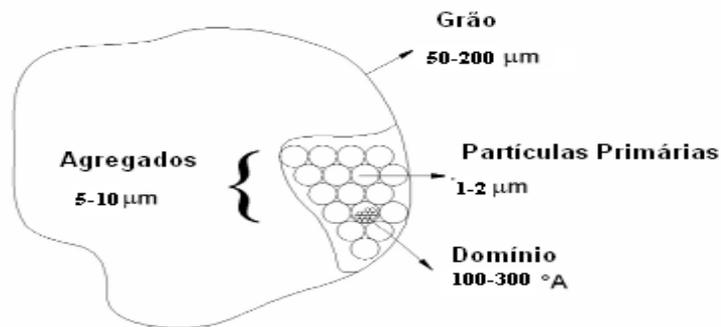


Figura 2.3 – Morfologia das partículas de PVC obtidas por suspensão [1]

Estas partículas são constituídas por muitos agregados formados por inúmeras partículas primárias de 1 à 2 μm de tamanho. As partículas são compostas por domínios de 100 à 300 angstrom, formados por regiões cristalinas de dimensões entre 50 e 100 angstrom, constituídas de estruturas lamelares com configuração predominantemente atática, mas apresentando pequenos segmentos syndiotáticos, interconectadas por segmentos de cadeias desordenadas da região amorfa.

As partículas formadas possuem formatos irregulares e elevada porosidade, que proporciona à resina a facilidade de absorção de aditivos. Na figura 2.4 são apresentadas imagens da resina de suspensão, notadamente de formato irregular. Com a figura 2.5 pode-se observar uma partícula de PVC de suspensão é envolta por uma membrana que apresenta aberturas que exibem sua estrutura interna, formada por aglomerados de partículas primárias e poros, que tornam a resina porosa e de fácil incorporação de aditivos.

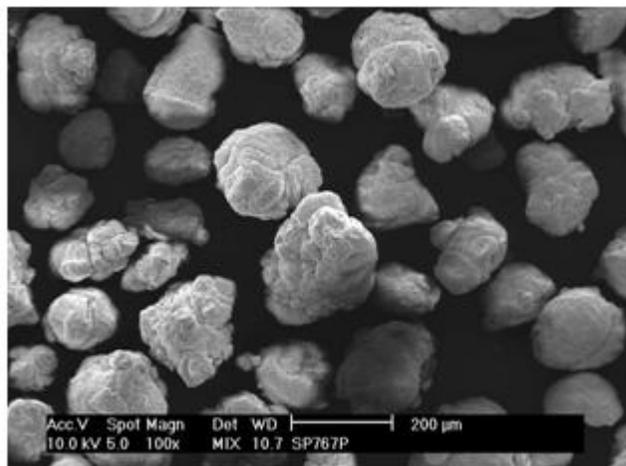


Figura 2.4 – Micrografia de partículas de PVC de suspensão obtidas por MEV [1]

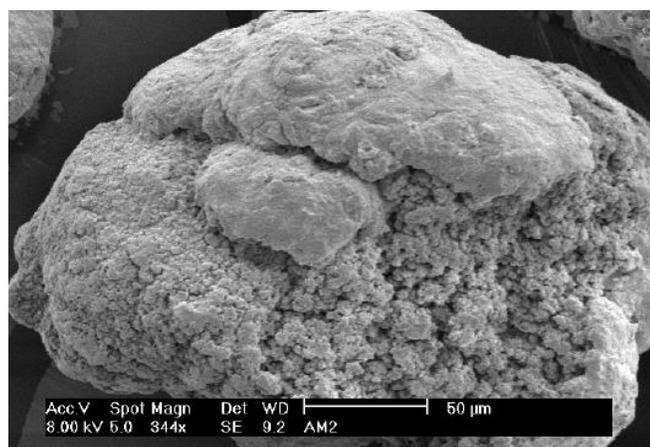


Figura 2.5 –Micrografia de uma partícula de PVC de suspensão obtida por MEV [1]

2.1.2 Aditivos [1]

Para utilização da resina de PVC, normalmente é necessária a mistura com substâncias, compostos e produtos químicos, conhecidos como aditivos. De acordo com o processo de transformação ao qual o PVC será submetido e sua

aplicação final, são definidas as características específicas necessárias, tais como rigidez ou flexibilidade, transparência ou opacidade, entre outras, são incorporados aditivos. A tabela 2.1 descreve os principais aditivos utilizados nas resinas de PVC e seus respectivos efeitos.

Tabela 2.1 – Principais aditivos incorporados ao PVC e seus efeitos [1].

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

2.1.3 Obtenção de compostos do tipo *Dry-Blend* [1]

Os compostos em pó formados pela mistura da resina de PVC, obtida através de polimerização em suspensão, com aditivos, são denominados compostos do tipo *dry-blend*.

O processo de mistura ocorre em bateladas em misturadores intensivos formados por uma câmara cilíndrica com pás de misturas capazes de se movimentarem em diferentes velocidades, promovendo agitação do sistema e mistura dos componentes.

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

Durante o processo de mistura, os aditivos são adicionados e misturados até temperaturas entre 120°C e 130°C, sob as quais os estabilizantes térmicos e lubrificantes sólidos sofrem fusão, revestindo completamente as partículas de PVC. Após esta etapa, a mistura é resfriada a temperaturas de 40 a 50°C, de forma a prevenir a formação de aglomerados e reduzir a tendência à degradação térmica do composto. É comum o uso de resfriadores encamisados com circulação de água para acelerar o resfriamento. A figura 2.6 ilustra um exemplo de misturador intensivo acoplado a um resfriador.

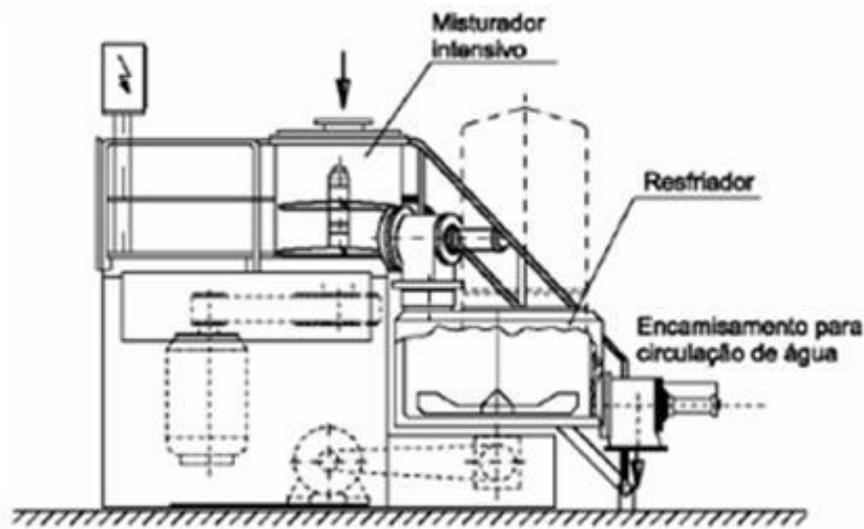


Figura 2.6 – Esquema de um misturador acoplado a um resfriador [1].

2.1.4 Gelificação e fusão de resinas de PVC [1]

Ao se aplicar cisalhamento e temperatura ao composto de PVC, processo conhecido como malaxagem, ocorre tanto fluxo de partículas (fluxo particulado), quanto fluxo molecular deformacional (fluxo viscoso), este fenômeno é conhecido como gelificação e fusão da resina de PVC.

A descrição resumida deste processo pode ser definida como a destruição progressiva dos aglomerados de partículas primárias (grãos) com posterior liberação das partículas primárias e formação de um gel, seguido da destruição do gel e da fusão das partículas primárias através da interdifusão das macromoléculas poliméricas.

As resinas de PVC obtidas pela polimerização em suspensão possuem um mecanismo de gelificação e fusão com algumas etapas bem definidas, conforme descrito a seguir.

Densificação do composto:

Na fase inicial do processo de gelificação, sob ação de calor e de cisalhamento, os grãos ou aglomerados particulados sofrem destruição progressiva e dispersão das partículas primárias.

Gelificação do composto:

Sob aplicação progressiva de cisalhamento e sob calor, partículas primárias isoladas da estrutura dos grãos na fase anterior sofrem uma nova densificação, formando um gel homogêneo cujas forças de interação entre as partículas primárias são fracas, não existindo consolidação do composto em um material coeso. Apesar de haver pequeno grau de interação entre as partículas, o fluxo predominante é particulado (partículas primárias).

Fusão do composto:

Ainda sob ação de cisalhamento e temperatura entre 180 e 210°C, as partículas primárias são destruídas, promovendo um alto grau de interdifusão macromolecular com a formação de um estado de polímero fundido, aumentando a resistência do composto fundido (viscoelasticidade), o que resultará em aumento da resistência mecânica do moldado. Como ocorre destruição das partículas, o fluxo predominante não é mais particulado e sim viscoso.

Após este processo, a progressão de cisalhamento e calor, pode levar a destruição da estrutura interna das partículas, ou seja, dos domínios cristalinos (cristalitos), o que não é interessante devido à perda de propriedades mecânicas (ruptura das cadeias de PVC), e a degradação do composto.

A figura 2.7 ilustra uma curva típica de reometria de torque de compostos de PVC

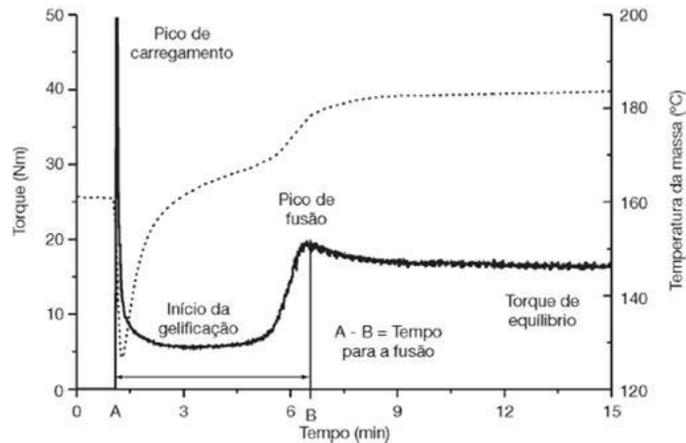


Figura 2.7 – Curva típica de um ensaio de reometria de torque de um composto de PVC. A linha pontilhada denota a temperatura da massa e a linha sólida denota o torque necessário para movimentar os rotores [1].

Grau de gelificação entre 60 e 80% é considerado adequado, nesta situação, as partículas primárias apresentam alto grau de coesão através de ligações fortes, porém apresentando ainda pequenos vazios estruturais que trabalham como aliviadores das tensões. Na situação de grau de gelificação superior a 80%, a matriz fica sem vazios estruturais, o que torna o material frágil devido à concentração de tensão além da fácil propagação da fratura.

2.2 Fundamentos sobre fibras de vidro

2.2.1 Principais características [4-7]

As fibras de vidro são materiais fibrosos de origem sintética, especialmente utilizadas em aplicações de engenharia como reforço de alto desempenho. Suas características podem variar de acordo com a formulação do vidro, o tipo de tratamento químico utilizado para recobrir os filamentos, com o processo produtivo e a forma final de apresentação, entre outros fatores. De

acordo com as características apresentadas, as fibras de vidro podem se adequar a diferentes processos aos quais serão submetidas e atender aos requisitos específicos de diferentes mercados e aplicações. A figura 2.8 demonstra as principais formas comerciais das fibras de vidro, bem como as principais aplicações.

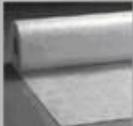
Corrosão, Náutica, Automotivo, Recreação, Construção Civil		Manta de fibra cortada ou contínua	Compostos Termoplásticos, Automotivo, E&E, Linha Branca		Fibra de vidro cortada (DRY)
Construção Civil, Automotivo, Pavimentação		Não Tecidos (Véus)	Construção Civil (Forros e Gesso), Indústria		Fibra de vidro cortada (WET)
Energia Eólica, Tubulações, Termoplástico, Recreação, Náutica, Defesa		Tecidos Especiais	Tubos e Tanques, Energia Eólica, Aeroespacial, Defesa, Automotivo, Telecom		Roving Direto
Construção Civil, Tanques, Recreação, Saneamento, Automotivo		Roving de Laminação			

Figura 2.8 – Principais formas comerciais das fibras de vidro e aplicações [7].

As fibras de vidro são utilizadas em diferentes mercados, dentro os quais, os mercados de transporte e de construção civil possuem um destaque especial.

A figura 2.9, a seguir, apresenta uma descrição dos mercados de aplicação de fibras de vidro, bem como a participação de cada um deles na quantidade total de fibras de vidro comercializadas em 2010.

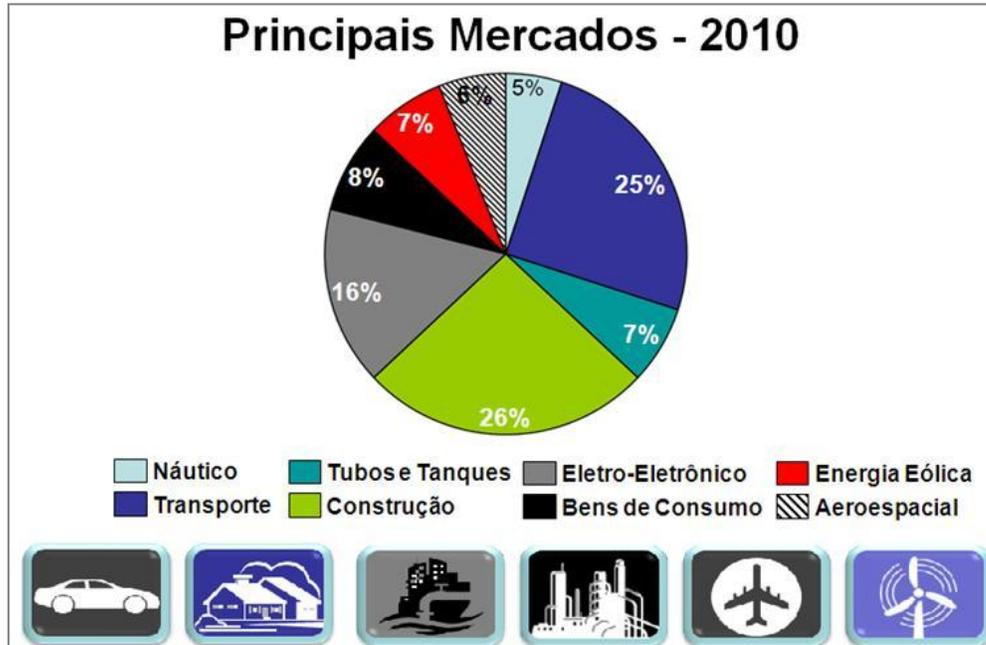


Figura 2.9 – Principais mercados de consumo de fibra de vidro – 2010 [7].

2.2.1.1 Formulação do vidro para fabricação do reforço fibroso

As fibras de vidro são formuladas a partir de minerais de acordo com normas internacionais, como por exemplo, ASTM D 578. Com o decorrer dos anos, novas formulações de vidro vêm sendo lançadas para atendimento de requisitos específicos, como resistência alcalina, resistência à corrosão, módulo de elasticidade diferenciado, entre outros.

A figura 2.10 descreve alguns dos principais tipos de vidro utilizados na fabricação de fibras de reforço atualmente, e também ilustra um exemplo das respectivas aplicações.

<p>Vidro "E"</p> <p>Boas propriedades dielétricas e mecânicas</p>		<p>Fibras de reforço - convencional</p>	<p>Vidro Advantex®:</p> <p>Maior vida útil em ambientes corrosivos e boas propriedades mecânicas</p>		<p>Resistência à Corrosão</p>
<p>Vidros de Alto Desempenho: S, R, HPG, etc...</p> <p>propriedades mecânicas superiores ao vidro "E"</p>		<p>Fibras de Alto Desempenho</p>	<p>Vidro AR:</p> <p>Resistência alcalina: possibilita a redução de espessura dos concretos</p>		<p>Fibras para Construção Civil</p>

Figura 2.10 – Vidros e características especiais [7].

Estes vidros diferem em suas formulações, através da alteração dos componentes e suas concentrações. As tabelas 2.2 e 2.3 descrevem a formulação básica dos principais vidros de reforço e propriedades típicas dos vidros do tipo "E", Advantex® (ECR) e S (alto desempenho).

Tabela 2.2 – Formulações de referência para os principais [7].

Composição básica dos principais Vidros (% em massa de cada componente)					
Oxidos	Vidro AR Alkali	Vidro E Elétrico	Vidro ECR Advantex	Vidro S Alta Performance®	Vidro R Alta Performance
SiO ₂ - Dióxido de Silício	55 - 75	52 - 56	54 - 62	64 - 65	55 - 65
Al ₂ O ₃ - Trióxido de Alumínio	0 - 5	12 - 16	9 - 15	24 - 25	15 - 30
B ₂ O ₃ - Trióxido de Boro	0 - 8	5 - 10			
CaO - Óxido de cálcio	1 - 10	16 - 25	17 - 25	0 - 0.1	9 - 25
MgO - Óxido de Magnésio		0 - 5	0 - 4	10 - 11	3 - 8
ZnO - Óxido de zinco			0 - 5		
BaO - Óxido de bário					
Li ₂ O - Óxido de lítio	0 - 1.5				
Na ₂ O + K ₂ O - Óxido de Sódio e Potássio	11 - 21	0 - 2	0 - 1	0 - 0.3	0 - 1
TiO ₂ - Dióxido de Titânio	0 - 12	0 - 1.5	0 - 4		
ZrO ₂ - Dióxido de zircônio	1 - 18				
Fe ₂ O ₃ - Trióxido de Ferro	0 - 5	0 - 0.8	0 - 0.8	0 - 0.2	
F ₂ - Flúor	0 - 5	0 - 1			0 - 0.3

Tabela 2.3 – Propriedades típicas dos vidros “E”, Advantex® (ECR) e S. [7].

Propriedades	Un	Vidro E	Vidro Advantex®	Vidro S
Densidade	g/cc	2,58	2,72	2,46
Ponto de Amolecimento	°C	846	882	1056
Resistência à Tração (22°C)	MPa	3445	3445	4585
Módulo de Elasticidade	GPa	81	82	89

2.2.1.2 Recobrimento químico (*sizing*) [5-10]

O tratamento superficial das fibras é constituído por uma mistura de emulsões e soluções aquosas, cujo propósito é proteger os filamentos de vidro de uma abrasão mútua, formar cabos coesos, reduzir os coeficientes de atrito, minimizar a geração de eletricidade estática, permitir processabilidade das fibras e, em especial, proporcionar uma interface adequada entre a fibra e a matriz polimérica a qual será aplicada. Este tratamento químico, também conhecido como *sizing* ou *binder*, é considerado a identidade de cada produto.

Os principais componentes contidos nas formulações dos recobrimentos químicos para fibras de vidro são:

Filmógeno: Polímero formador de filme, o qual aglutina os filamentos de vidro em uma mecha coesa e de fácil processamento. Este deve ser compatível com a matriz na qual a fibra será aplicada, uma vez que participa da interação química com a mesma.

Lubrificante: Evita a abrasão entre os filamentos, facilitando o processamento;

Agente de acoplagem: Tem como função principal a interação química entre as fibras e à matriz polimérica.

A figura 2.11 ilustra o tratamento superficial das fibras de vidro.

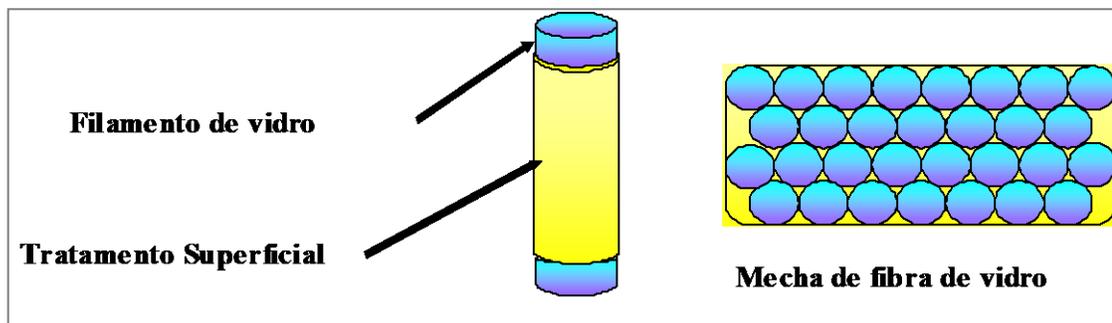


Figura 2.11 – Ilustração do filamento de fibra de vidro com tratamento superficial [5].

A fiação de fibras de vidro e sua utilização na indústria de compósitos só é possível devido aos tratamentos superficiais utilizados, em especial os agentes de acoplagem.

Os agentes de acoplagem mais utilizados em superfícies inorgânicas como a das FV, são à base de silanos organofuncionais, caracterizados pela dupla funcionalidade. Estes são compostos organometálicos bifuncionais, podendo interagir com um composto inorgânico (fibra de vidro) e um composto orgânico (polímero) simultaneamente. A fórmula estrutural geral é a $R-Si(X)_3$, sendo X um grupo funcional hidrolisável, tais como grupos alcoóis ou clorados e R grupos organofuncionais não hidrolisáveis como amina e epóxi.

Estes silanos podem ser aplicados na superfície da fibra através de diluições aquosas, em soluções orgânicas ou em misturas diretas com o polímero. Basicamente, o agente silano hidrolisa na presença de água formando o correspondente silanol: $R-Si(OH)_3$. Estes grupos silanol podem então condensar

com outros grupos silanol que ocorrem naturalmente na superfície da fibra de vidro, formando uma ligação siloxano entre a fibra e o agente de acoplamento silano. O resultado é uma superfície funcionalizada, onde o grupo organofuncional pode então reagir com a matriz polimérica, caso a funcionalização escolhida seja reativa com os grupos funcionais do polímero.

O mecanismo de funcionalização com agente de acoplamento alcoxissilano está ilustrado na Figura 2.12 – Reação esquemática de funcionalização de uma fibra de vidro com agente de acoplamento alcoxissilano [8].

a seguir.

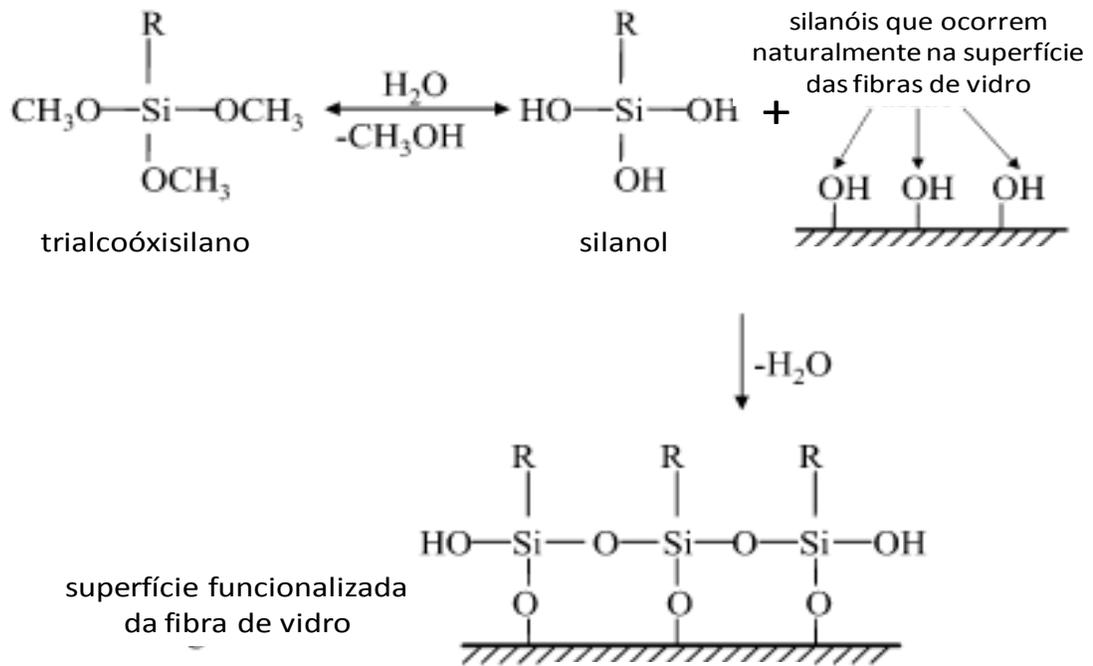


Figura 2.12 – Reação esquemática de funcionalização de uma fibra de vidro com agente de acoplamento alcoxissilano [8].

Para reforço de polímeros termoplásticos, os filmógenos apresentam papel fundamental na interação fibra-matriz, uma vez que este age no elo entre o agente de acoplagem e a matriz polimérica.

A interação entre o recobrimento químico das fibras e a matriz polimérica pode ocorrer química e/ou fisicamente, e a região formada pode se apresentar de diferentes maneira, conforme figura 2.13.

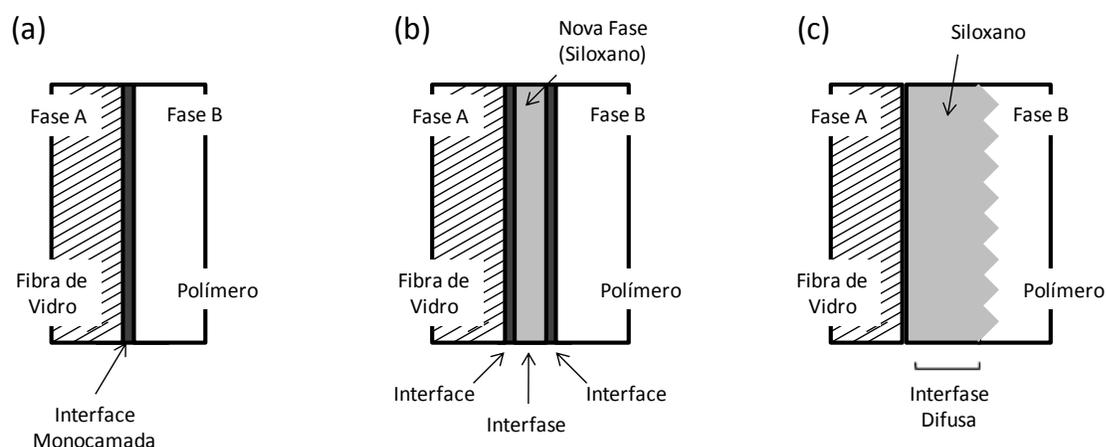


Figura 2.13 - Tipos de regiões interfaciais em compósitos poliméricos com reforço fibroso [8]

Onde:

Figura (a): interface monocamada acoplada de um lado à fibra de vidro e do outro à matriz polimérica, caracterizando a interface;

Figura (b): interface com espessura suficiente para ser considerada uma nova fase com propriedades distintas das outras duas;

Figura (c): a região formada apresenta-se como uma camada interdifundida e graduada em ambos os lados.

2.2.2 Processo de produção de fibras de vidro [5-7]

Os minerais moídos, de acordo com a formulação do vidro, são quantificados e alimentados em um forno, dando início ao processo contínuo de produção

A figura 2.14 ilustra, de maneira resumida, o fluxo de produção de fibras de vidro.

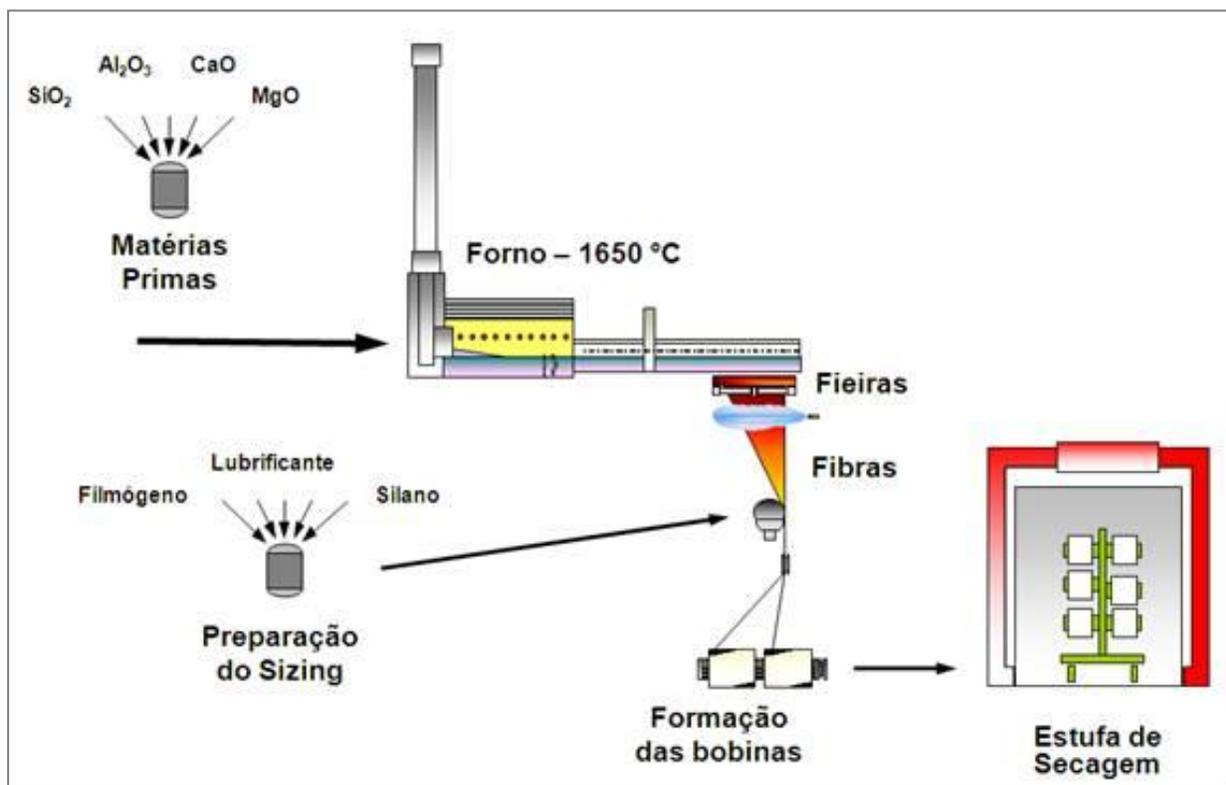


Figura 2.14 – Fluxo de processo de fabricação de fibras de vidro [7]

2.2.2.1 Processo de fusão e fiação das fibras de vidro [5]

As matérias-primas são misturadas, inseridas em um forno e processadas sob condições específicas. As temperaturas de processamento são de aproximadamente 1400 – 1650 °C.

A figura 2.15, ilustra um exemplo de forno utilizado na obtenção de vidro, no qual os caminhos na cor verde descrevem os canais pelos quais o vidro flui.

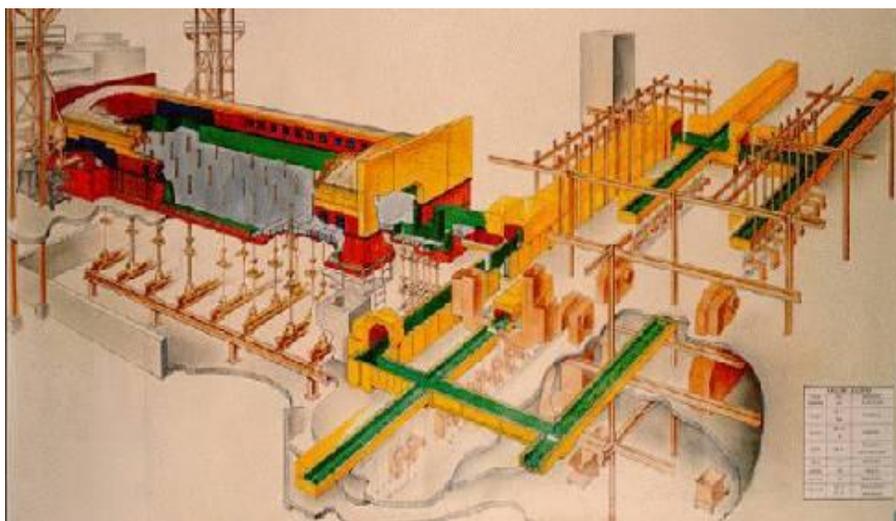


Figura 2.15 – Exemplo de Forno de Fusão [7]

Após fluir pelos canais, o vidro escoava sobre as feiras para formação das fibras de vidro. Estas feiras são produzidas com metais especiais e possuem em sua base uma placa, chamada placa de bicos, a qual contém os orifícios para escoamento do vidro e formação das fibras, conforme figura 2.16.

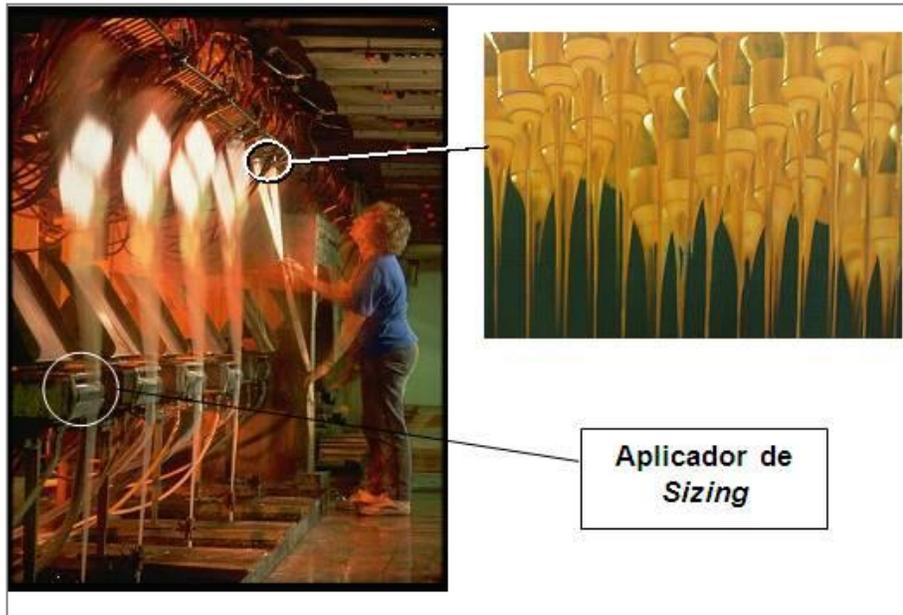


Figura 2.16 – Fiação das fibras de vidro [5]

A placa de bicos é o componente mais importante da fieira e é constituída de um número de orifícios tipicamente na faixa de 2000 a 4000. A uniformidade térmica da placa é crítica para haver uma operação estável de fiação. As fibras devem ser fiadas para ganhar flexibilidade e resistência, assim, seus diâmetros serão reduzidos de 1-2 mm (diâmetro dos orifícios da fieira) para alguns microns, normalmente entre $10\mu\text{m}$ e $30\mu\text{m}$. Esta atenuação é feita por meio de mandris girando em alta velocidade, que puxam os feixes de filamentos.

Logo abaixo da fieira, a fibra é impregnada pelo *sizing* e enrolada na forma de bobinas para ser processada posteriormente e gerar as formas finais de comercialização: fibras picadas, roving (bobinas de cabos de fibra de vidro), mantas, entre outros. Vale ressaltar que há também um processo de fabricação de fibras picadas, denominado *In-line*, no qual não há necessidade de formação de bobinas, pois os filamentos são cortados logo após serem fiados.

2.3 Fundamentos sobre compósitos [5]

Os compósitos são materiais constituídos de pelo menos dois componentes escolhidos para trabalhar em sinergia, a matriz, a qual dá forma à peça e que transfere os esforços, e o reforço, que normalmente são fibras de alta resistência. O objetivo é de se obter uma peça de engenharia com as propriedades requeridas para a aplicação. Estes compósitos formados podem ser classificados em três tipos principais, descritos a seguir:

Polímeros Reforçados (PMC's - Polymer Matrix Composites): constituídos principalmente de uma matriz plástica e fibras de reforços, como fibra de vidro, fibra de carbono, aramida, entre outras. Nesta classificação encontram-se como uma sub-classe os termoplásticos reforçados.

Metais Reforçados (MMC's - Metal Matrix Composites): constituídos de matrizes metálicas (alumínio) reforçadas por fibras cerâmicas, por exemplo;

Cerâmicas Reforçadas (CMC's - Ceramic Matrix Composites): constituídas de matrizes cerâmicas com fibras cerâmicas.

2.3.1 Termoplásticos reforçados

Conforme mencionado anteriormente os termoplásticos reforçados são compósitos constituídos basicamente de uma matriz polimérica e um reforço. O desempenho de um termoplástico reforçado é resultado do comportamento conjunto do elemento de reforço (fibroso ou particulado), da matriz polimérica e da interface reforço-matriz. Sem que haja uma adequada interface entre os componentes, não será possível a obtenção das propriedades esperadas.

2.3.1.1 Interface Reforço – Matriz [8-13]

A adesão interfacial reforço-matriz é fundamental para que haja uma adequada transmissão e distribuição de tensões da matriz polimérica para o reforço, o qual apresenta elevado módulo de elasticidade, maior densidade e menor coeficiente de expansão quando comparado ao polímero. A matriz apresenta geralmente boa tenacidade e ductilidade e, além de transmitir e distribuir as tensões, também tem a função de proteger a fibra de reforço contra abrasão, exposição à umidade, penetração de líquidos em ambientes agressivos, além de prevenir a propagação de fraturas frágeis entre as fibras.

A interface é uma região essencialmente bidimensional, como um contorno de superfície, onde ocorre o contato entre os componentes do compósito e existe algum tipo de descontinuidade, através da qual, parâmetros materiais se alteram tais como: estrutura morfológica; módulo elástico e resistência mecânica. Interfaces coerentes são aquelas nas quais os átomos existentes formam parte de ambas as redes morfológicas, ou seja, existe correspondência entre os tamanhos atômicos nos dois lados da interface. Havendo boa adesão e interação entre as fases, a interface se torna o meio responsável pela transferência da solicitação mecânica da matriz para o reforço, entretanto, se não houver adesão entre as fases, pode atuar como região de formação de vazios e iniciação de falhas que comprometem o desempenho mecânico do compósito.

Uma forma de se avaliar o nível de adesão entre as fases é através da avaliação da resistência à tração do compósito. Havendo boa interface, ocorrerá uma adequada transferência de tensão do polímero para o reforço e, conseqüentemente, a resistência à tração será bem superior à do polímero puro. Esta interação necessária entre os componentes na região interfacial depende de dois principais fatores independentes: a) do grau de contato das superfícies na interface (molhabilidade) e das forças coesivas nesta região (adesividade).

2.3.1.2 Molhabilidade, Adesividade e Agentes de Acoplagem [14-15]

A capacidade da matriz de se espalhar sobre a superfície do reforço, proporcionando o contato efetivo entre os componentes, é denominada Molhabilidade. A figura 2.17 representa o ângulo de contato (θ), como forma de quantificar a molhabilidade, uma vez que esta resulta do balanço de forças ou energias superficiais durante o processo de molhamento do reforço pela resina.

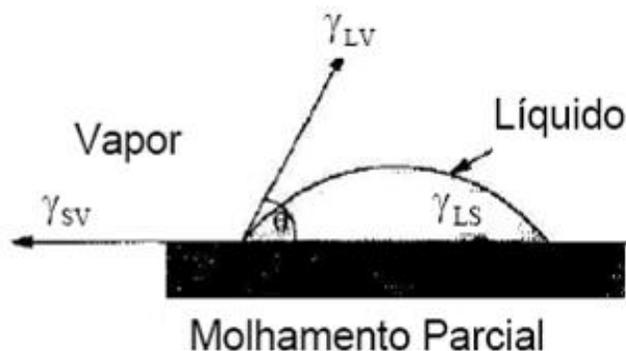


Figura 2.17 - Equilíbrio das energias superficiais durante processo de molhamento de uma gota sobre um substrato sólido [14].

Através de relações trigonométricas entre as tensões superficiais do líquido e do sólido e a tensão interfacial do líquido/sólido, através da equação de Young conforme equações 2.1 e 2.2, onde γ representa a tensão ou energia superficial e os sub-escritos SV, SL e LV representam as interfaces sólido/vapor, sólido/líquido e líquido/vapor respectivamente. O ângulo de contato pode ser medido através de um goniômetro ou calculado através da equação 2.2. Quanto menor o ângulo de contato maior o molhamento, sendo que para θ nulo temos molhamento completo, e num outro extremo não temos molhamento, para θ igual a 180° .

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (2.1)$$

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (2.2)$$

A rugosidade superficial afeta o valor de θ , sendo que o aumento da rugosidade superficial melhora a molhabilidade, segundo a equação 2.3 onde r representa o grau de rugosidade.

$$\cos \theta = r \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (2.3)$$

Um alto ângulo de contato representa uma condição insuficiente para uma boa adesão superficial.

As interações entre as macromoléculas poliméricas da matriz e as moléculas da superfície do reforço é que definirão o nível de adesividade. A figura 2.18 ilustra os principais mecanismos de adesão entre os constituintes de um compósito.

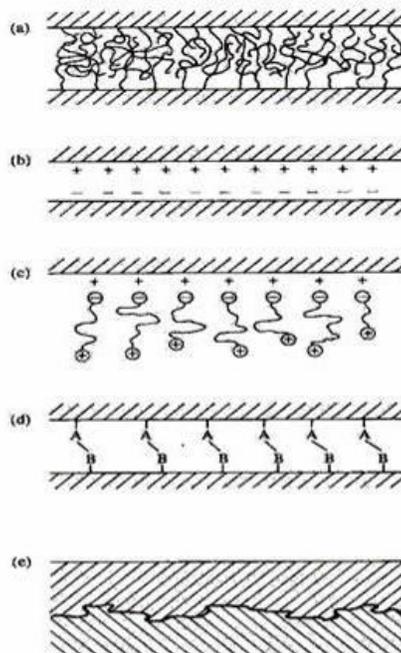


Figura 2.18- Principais mecanismos de adesão entre os constituintes de um compósito [15].

Interdifusão (a): ligação entre duas superfícies poliméricas pela difusão de moléculas de uma fase para outra. Em compósito isto pode ocorrer quando os reforços são pré-cobertas com um polímero antes de serem incorporadas na matriz. A resistência da ligação depende do grau de emaranhamento molecular gerado.

Atração eletrostática (b e c): superfícies com cargas elétricas opostas, como no caso de interações ácido-base e ligações químicas iônicas. A resistência da ligação depende da densidade de cargas elétricas. Embora não seja um mecanismo decisivo, tem grande importância em alguns tipos de tratamentos superficiais do reforço.

Ligação química primária (d): forma mais eficiente de adesão em compósitos. Ocorre geralmente com a aplicação de agentes de acoplamento na superfície do reforço, que servem de ponte entre o polímero e o reforço. A

resistência da interface depende do número e do tipo de ligações químicas presentes.

Adesão mecânica (e): resultado do preenchimento pelo polímero dos entalhes do reforço, que é na verdade rugoso, com cantos vivos, cavidades e outras irregularidades. A resistência desta ligação tende a ser baixa, a menos que haja um grande número de ângulos de reentrância na superfície da carga.

Um fator que favorece esta interação, e que é mais acentuado em matriz semicristalina, é a contração que a matriz polimérica sofre durante sua solidificação, proporcionando pressão sobre o reforço, aumentando assim a interação física intermolecular denominada “ancoramento mecânico”. Este mecanismo de ancoramento mecânico isoladamente não é suficiente, pois em elevadas temperaturas, as diferenças de expansão térmica dos componentes pode aliviar o inter-travamento.

Existe ainda, em caso de reforços fibrosos altamente polares, como as fibras de vidro, em matrizes apolares, a possibilidade de uso de compatibilizante interfacial na matriz polimérica, além do agente de acoplagem, com o objetivo de promover aumento na adesão interfacial, que melhora a transferência de tensão da matriz para as fibras quando a sollicitação mecânica é aplicada.

2.3.1.3 Mecanismo de transferência de tensão em compósitos com fibras curtas

A matriz polimérica recebe a carga aplicada e transfere a tensão para as fibras através de suas extremidades e/ou através da superfície cilíndrica próxima às extremidades. Para fibras de comprimento superior ao necessário para ocorrência de transferência de tensão, os efeitos da extremidade podem ser desprezados e a fibra pode ser considerada contínua. Para fibras curtas, os

efeitos da extremidade não podem ser desprezados e as propriedades do compósito são dependentes do comprimento das fibras.

O entendimento do mecanismo de transferência de tensão da matriz para o reforço (fibras curtas) é essencial para se entender as propriedades dos compósitos. Para reforço com fibras curtas, com alto módulo elástico, e uma matriz com baixo módulo, assumindo perfeita adesão fibra-matriz, mesmo coeficiente de Poisson para ambas e mesma orientação para todas as fibras num carregamento seguindo a direção das fibras, fibra e matriz vão apresentar deslocamentos axiais diferentes devido à diferença dos módulos elásticos, conforme ilustra a Figura 2.19.



Figura 2.19 - Fibra de alto módulo incorporada em uma matriz de baixo módulo. (a) Antes da deformação; (b) Deformada [16].

Deslocamentos axiais diferentes na fibra e na matriz significam que deformações cisalhantes estão sendo produzidas na matriz, em planos paralelos ao eixo da fibra e segundo a direção de seu eixo.

2.3.1.3.1 Análise aproximada da transferência de tensão [14-16]

Conforme ilustrado na figura 2.20 e representado na Equação 2.4, a distribuição de tensão ao longo do comprimento da fibra pode ser entendida de uma maneira simples se considerarmos o equilíbrio em um elemento de comprimento infinitesimal, dz .

$$(\pi r^2)\sigma_f + (2\pi r dz)\tau = (\pi r^2)(\sigma_f + d\sigma_f) \quad \text{ou} \quad \frac{d\sigma_f}{dz} = \frac{2\tau}{r} \quad (2.4)$$

Onde:

σ_f é a tensão da fibra na direção axial (direção do carregamento);

τ é a tensão de cisalhamento na interface cilíndrica fibra-matriz;

r é o raio da fibra.

Analisando-se a equação 2.4 verifica-se que para uma fibra de raio uniforme, a taxa de aumento de tensão na fibra é proporcional à tensão de cisalhamento na interface e pode ser integrada para se obter a tensão da fibra em uma secção transversal a uma distancia z da extremidade da fibra, conforme Equação 2.5.

$$\sigma_f = \sigma_{f0} + \frac{2}{r} \int_0^z \tau dz \quad (2.5)$$

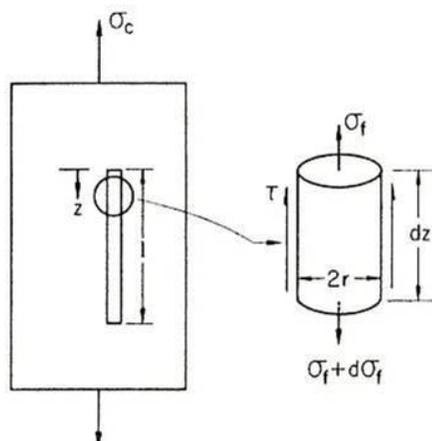


Figura 2.20 - Equilíbrio um elemento de comprimento infinitesimal da fibra, alinhada paralelamente ao carregamento [16].

O termo σ_{fo} , que representa a tensão na extremidade da fibra, pode ser desprezado, devido ao escoamento da matriz adjacente a extremidade ou ao descolamento da fibra, ambos devido a grande concentração de tensão nas extremidades da fibra. Dessa forma podemos reescrever a Equação 2.5, obtendo-se a Equação 2.6, a seguir.

$$\sigma_f = \frac{2}{r} \int_0^z \tau dz \quad (2.6)$$

O lado direito da Equação 2.6 pode ser avaliado se a variação da tensão de cisalhamento ao longo do comprimento da fibra é conhecida. Entretanto, para se obter soluções analíticas são assumidas algumas condições, tais como:

a) a tensão de cisalhamento na interface no meio do comprimento da fibra e a tensão normal nas extremidades da fibra são nulas;

b) o material da matriz em torno das fibras é um sólido rígido e perfeitamente plástico, sendo assim a tensão de cisalhamento na interface é constante ao longo do comprimento da fibra e igual à tensão de escoamento da matriz, e dessa forma temos, pela Equação 2.7:

$$\sigma_f = \frac{2\tau_y z}{r} \quad (2.7)$$

Para fibras curtas, a máxima tensão na fibra ocorre no meio, isto é, $z=l/2$. Portanto, temos, de acordo com a Equação 2.8:

$$(\sigma_f)_{\max} = \frac{\tau_y l}{r} \quad (2.8)$$

Um comprimento crítico da fibra, l_c , independente da tensão aplicada pode ser definido como o mínimo comprimento da fibra no qual a máxima tensão permissível na fibra (resistência máxima da fibra), σ_{fu} , pode ser atingida, conforme Equação 2.9.

$$\frac{l_c}{d} = \frac{\sigma_{fu}}{2\tau_y} \quad (2.9)$$

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

A tensão no reforço cresce linearmente até um valor máximo no centro do reforço, se ele for suficientemente longo ($l > l_c$) para suportar o carregamento até sua tensão de ruptura. Para um reforço elástico (fibra de vidro) e uma matriz plástica, a distribuição de tensão tracional em relação à razão de aspecto é dada conforme a figura 2.21

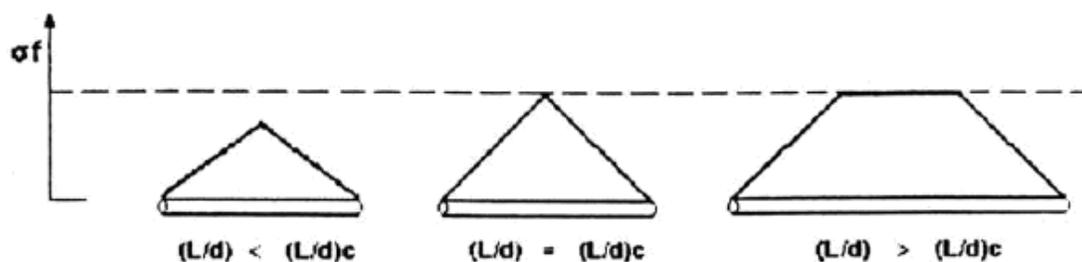


Figura 2.21 - Variação da tensão sob tração na fibra com diferentes razões de aspecto [14].

3. REVISÃO DA LITERATURA

Com base na pesquisa realizada, foi possível perceber uma carência em artigos e patentes relacionados ao tema PVC reforçados com fibra de vidro, o que evidencia uma oportunidade aberta neste segmento. Devido a isto, a revisão realizada a seguir está voltada a estudos sobre PVC reforçado com fibra de vidro e também termoplásticos reforçados, como Poliamida (PA) e Polipropileno (PP), para que os dados possam ser interpretados e avaliados para o PVC.

Segundo a avaliação realizada por Kagan e colaboradores [17], na qual foi avaliado o reforçamento de poliamida 6 e 66 com fibra de vidro curtas em função da quantidade de fibras (0 – 63% em massa), do diâmetro dos filamentos (10 – 17 μ m) e da formulação do vidro (vidro “E” e vidro S), pode-se concluir principalmente que: o módulo elástico dos compósitos de poliamida com 30% de fibra de vidro sofrem influência significativa do diâmetro da fibra; a deformação na ruptura, a resistência à tração, à flexão e ao impacto são reduzidas entre 5 e 10% com o aumento do diâmetro de 10 para 17 μ m; e a incorporação de 10% de vidro S (vidro de elevado módulo) ao vidro E de 17 μ m aumenta a resistência em 8%.

De acordo com o estudo de Thomason e Vlug [18], que avaliaram a influência da concentração de fibra nas propriedades mecânicas de laminados de polipropileno reforçados com fibra de vidro, os quais foram preparados através de um processo no qual as fibras picadas são misturadas com uma dispersão em pó de PP seguido de secagem e prensagem, é possível verificar que o aumento da concentração de fibra gera significativo aumento no módulo sob tração e sob flexão, sendo linear até 40%, e que concentrações superiores a isto geram problemas de empacotamento e orientação das fibras.

Segundo Thomason [19], técnicas de utilização de fibras longas, como *Glass Mat thermoplastic* (GMT) e *Long Fiber – Polypropylene* (LF-PP) para moldagem por injeção, utilizando *pellets* obtidos através do processo *wire coating*

(recobrimento de fios e cabos), ou através de pultrusão de termoplásticos, tem recebido bastante atenção do mercado de termoplásticos, uma vez que permitem utilização de elevada concentração de fibra de vidro, até 73% em massa. O estudo avaliou a influência da concentração (0 – 73% em massa) de fibra de vidro contínua (LF) de 20 μm de diâmetro para moldagem de compósitos de polipropileno (LF-PP). O processo utilizado foi o de recobrimento de fios e cabos, no qual as fibras foram recobertas com polipropileno fundido e cortada em pellets de 12,5 mm de comprimento. Em resumo, as principais conclusões deste estudo foram:

- a) o módulo de elasticidade aumentou linearmente para uma ampla faixa de teor de fibra de vidro, conforme descrito na figura 3.1.

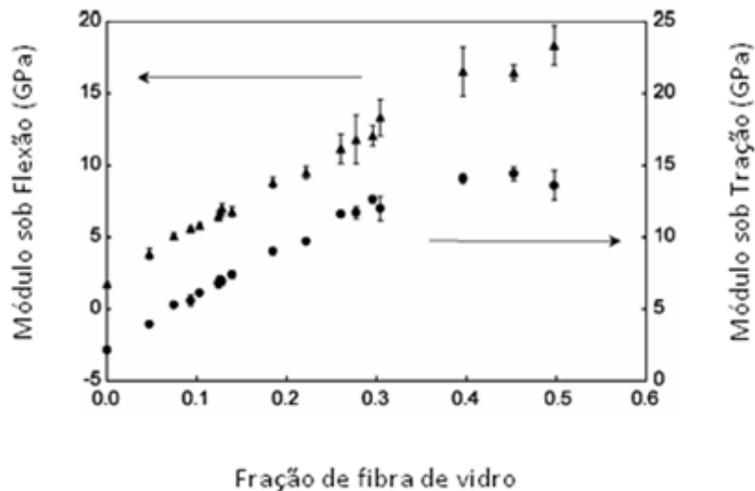


Figura 3.1 – Módulo de Elasticidade (● Tração, ▲ Flexão) versus teor de FV [19]

- b) houve um aumento, até a faixa de 40% de fibras, das resistências à tração, à flexão e ao impacto e este comportamento pode ter sido causado, principalmente, pelo comprimento médio residual e pela

orientação das fibras. As figuras 3.2 e 3.3 demonstram a evolução das propriedades em função da concentração do reforço.

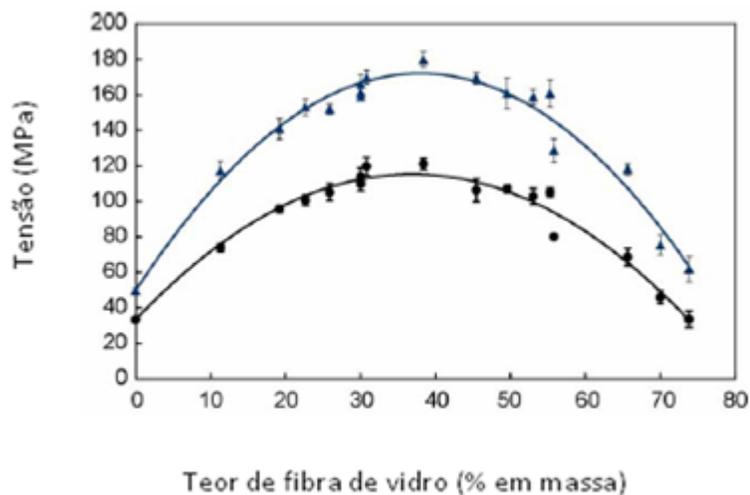


Figura 3.2 – Resistências (● Tração, ▲ Flexão) versus teor de fibra de vidro [19]

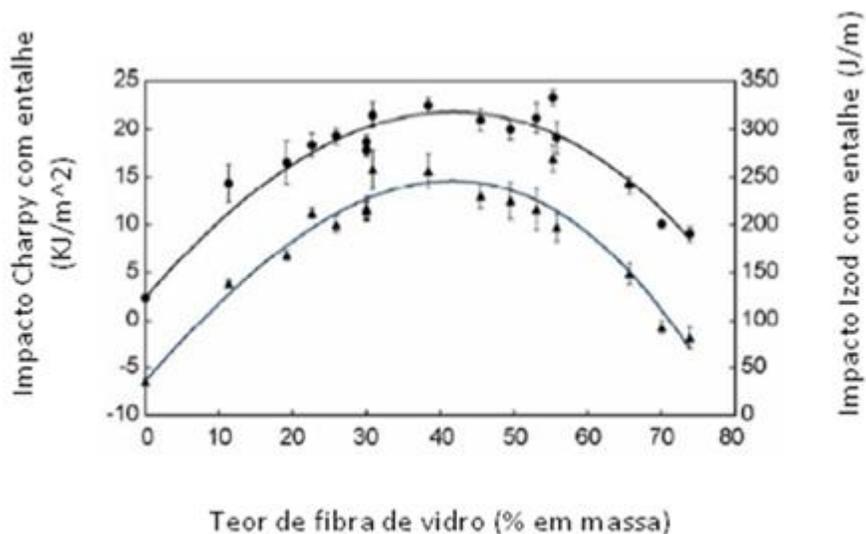


Figura 3.3 – Resistência ao impacto com entalhe (● Charpy, ▲ Izod) versus teor de fibra de vidro na matriz de PP [19]

- c) com o aumento da concentração de fibras de vidro, houve um redução quase linear no comprimento médio das fibras;
- d) a orientação das fibras aumentou na direção paralela ao fluxo com o aumento da concentração de FV (0 – 40% em massa).

Thomason [20] estudou a influência dos teores de fibra de vidro sobre as propriedades mecânicas e a distribuição do comprimento da fibra residual em poliamidas 6,6 com diferentes teores de fibra. Deste estudo, as principais conclusões obtidas foram:

- a) os módulos de flexão e de tração aumentaram linearmente com a concentração de FV até 40% em peso;
- b) a deformação diminuiu significativamente com o aumento da quantidade de FV;
- c) a compostagem e a moldagem por injeção geraram diminuição no comprimento da fibra de vidro.

O reforçamento de composto de PVC foi estudado por Silverman e colaboradores [21]. No estudo foi avaliado um composto rígido de PVC com 10, 20 e 30% em massa de fibras de vidro picadas de 6,4 mm. O composto foi preparado em um misturador intensivo e as fibras incorporadas ao composto em um misturador Banbury. Após mistura o composto foi calandrado, granulado e injetado em corpos de prova conforme normas ASTM. As principais propriedades dos compósitos obtidos estão descritas na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Propriedades de compósitos de PVC rígido com fibras de vidro curtas [21].

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

Com a incorporação de fibra de vidro ao composto de PVC houve aumento de resistência e de módulo de elasticidade sob tração e sob flexão e redução da alongação devido à restrição da matriz pelas fibras. Com a adição de fibras de vidro, o corpos de prova fraturaram de maneira mais fácil.

A resistência ao impacto Izod com entalhe primeiramente diminui com a adição de 10% de fibra de vidro, isto pode ser justificado principalmente devido as fibras reduzirem drasticamente a deformação na ruptura, assim reduzindo a área sob a curva tensão-deformação e por ocorrer concentração de tensão na região em volta das pontas das fibras, nas áreas de pobre adesão e nas regiões onde existe contato fibra com outra fibra. Após a diminuição inicial, ocorreu aumento da resistência ao impacto com o aumento do conteúdo de fibra devido, isto por que

as fibras sofreram arrancamento da matriz (*pull out*) prevenindo a concentração de tensão nas áreas em torno da fibra e dissiparem energia pelo mecanismo de fricção e também pelo desacoplamento das fibras que dissipa energia e a tendência de parar a propagação da trinca. De maneira geral, é possível concluir que a adição das fibras de vidro curtas aumentou as propriedades mecânicas e a temperatura de termo-distorção (HDT), que tendeu a se aproximar da temperatura de transição vítrea (T_g) do PVC, que é em torno de 76°C.

Balow e Fuccella [22] estudaram o reforçamento do composto de PVC rígido com 10, 20, 30 e 40% em massa de fibras de vidro curtas de 6,4 mm. O método utilizado foi a mistura de fibras ao composto de PVC rígido granulado em um misturador intensivo e posterior extrusão em dupla rosca e obtenção de compósitos granulados, cujos principais resultados estão descritos na tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Propriedades dos compósitos de PVC rígido com fibras de vidros curtas [22].

	Concentração de Fibra de vidro (% em massa)			
	10	20	30	40
Resistência sob tração - ASTM D 638 (MPa)	58,6	80	91	93,7
Deformação na Ruptura sob tração (%)	8	7	6	5
Resistência sob flexão - ASTM D 790 (MPa)	103,4	130,3	146,1	153
Módulo sob flexão (GPa)	3,9	5,5	7,2	8,9
Resistência ao Impacto Izod com entalhe ASTM D 256 (J/m)	136,8	126,3	126,3	105,3
Resistência ao Impacto Izod sem entalhe ASTM D 256 (J/m)	684,2	631,6	578,9	526,3
HDT - ASTM D-648 (°C)	73,9	76,7	79,4	81,1

Como conclusão do trabalho, foi verificado que a incorporação de fibra de vidro ao composto de PVC melhorou suas propriedades. A taxa de aumento da resistência sob tração e sob flexão diminuiu significativamente acima de 30% em massa de fibra de vidro. O módulo de flexão manteve crescimento com comportamento linear até 40% em massa de fibra.

Deanin e Michaels [23] desenvolveram um trabalho sobre o reforçamento do PVC com fibras de vidro, que poderia se tornar útil para uma larga faixa de aplicações de alto desempenho. Neste estudo, o PVC foi reforçado com fibras curtas de 6,4mm. O composto de PVC rígido foi preparado em um misturador intensivo e fundido a 177°C em uma calandra, na qual foram adicionadas as fibras, sendo misturadas de 4 a 7 minutos. O compósito resultante foi prensado a 182°C por 10 minutos, e após resfriamento foram cortados corpos de prova padrões ASTM para realização de ensaios.

Nesta etapa, foi verificada uma baixa dispersão das fibras nas placas prensadas, devido à dificuldade de dispersão durante a calandragem do composto, sendo sugerido que os problemas de dispersão e fluxo do fundido provavelmente deveriam beneficiar maiores pesquisas e desenvolvimento. Mesmos tendo identificado a dificuldade de dispersão, eles prosseguiram com a avaliação de propriedades mecânicas.

As principais conclusões do estudo foram que a adição de fibras de vidro curtas melhorou significativamente a rigidez, a resistência à flexão e o coeficiente de expansão térmica; e de forma moderada, melhorou a resistência ao impacto e a temperatura de termo-distorção, o que elevou o PVC rígido de um *commodity* a um plástico de engenharia, com a vantagem de seu menor custo e, com o desenvolvimento prático, seria desejável a melhoria da dispersão das fibras de vidro e da processabilidade, o que facilitaria a aplicação do PVC rígido em diversas novas áreas.

A tabela 3.3 resume as propriedades encontradas.

Tabela 3.3 - Propriedades de compósitos de PVC rígido com fibras de vidro [23].

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

Laura e colaboradores [24] estudaram os efeitos da variação do agente de acoplamento do tratamento superficial de fibras de vidro nas propriedades mecânicas da poliamida 6 e da blenda de poliamida com EPR-g-MA, ambas reforçadas com 15% e 30 % de FV. Os agentes utilizados formam: silanos reativos, com funcionalidades anidrido, epóxi e amino; um grupo pouco reativo, polialcôxi; e um não reativo de funcionalidade octil.

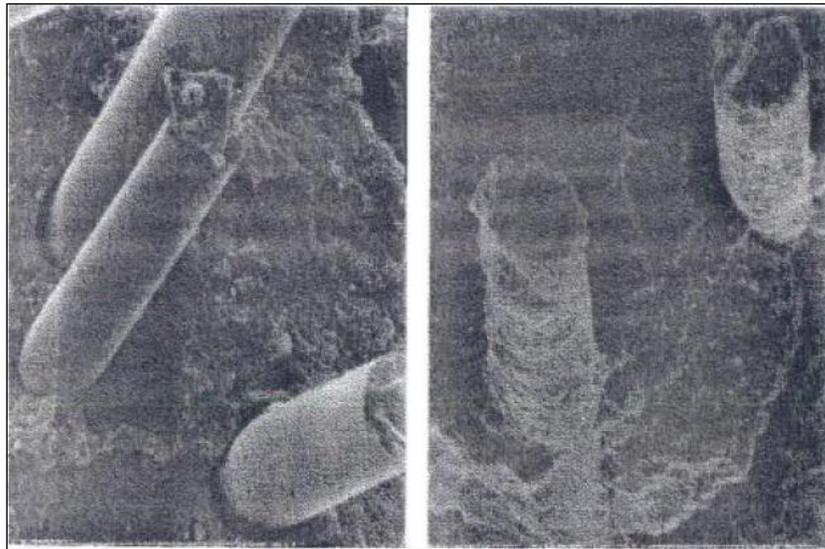
Como resultado do trabalho, as principais conclusões verificadas foram que o módulo de elasticidade mostrou-se relativamente independente do tipo de agente utilizado, e que os resultados de módulo foram maiores em relação ao uso de fibra sem tratamento superficial. Por sua vez, a tensão de escoamento e a resistência ao impacto foram dependentes da natureza do tratamento silano

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

No estudo de Summers e colaboradores [25] foi avaliado o reforçamento do PVC com fibras de vidro produzidos pela empresa B.F. Goodrich Chemical Company com a marca de Fiberloc®. Como resultados, foi possível observar que os compósitos de PVC com 30% de fibras de vidro apresentam resistência sob tração e módulo quase que duas vezes superior ao do PVC não reforçado. Com o aumento da concentração de fibras de vidro, a resistência ao impacto foi aumentada, especialmente devido ao aumento da resistência a propagação de trincas. Os valores da resistência ao impacto Izod com entalhe estiveram entre 42 e 95 J/m, e sem entalhe entre 263 e 473 J/m. O valor de HDT sofreu apenas pequeno aumento e o coeficiente linear de expansão térmica foi reduzido pela metade com a adição de fibras de vidro.

A figura 3.4 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura do PVC com duas condições diferentes de interface, sendo uma considerada excelente, figura b, a qual trata-se do Fiberloc® e a outra com pobre adesão à

fibra de vidro, a qual foi produzida com fibra de vidro de recobrimento químico não especificado.



(a)

(b)

Figura 3.4 – MEV de compósitos de PVC com adesão não adequada (a) e com excelente (b) adesão com as fibras de vidro [25].

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

Grizzo [3] estudou o reforçamento de compostos flexíveis de PVC com fibras de vidro longas, as quais receberam um amino silano como recobrimento químico, através do processo de recobrimento de fios e cabos, *wire coating*. Neste estudo foram utilizadas formulações de PVC ricas em plastificantes, as quais se

diferenciavam pela presença e tipo de compatibilizante, para recobrimento das mechas de fibra de vidro, que posteriormente foram picadas na forma de grânulos de aproximadamente 13 mm. Estes grânulos foram misturados ao composto granulado de PVC para preparação de compósitos com 20% em massa de fibra de vidro, formando as seguintes amostras: A – Compósito sem compatibilizante; B – compósito com compatibilizante Vinisol OH e C – compósito com compatibilizante Vinisol COOH.

Os resultados de propriedades sob tração das amostras analisadas encontram-se na tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Valores médios das propriedades sob tração para as amostras: PVC Plastificado; A; B e C [3].

	Propriedades sob tração			
	Módulo (GPa)	Tensão no Escoamento (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)
Composto de PVC	3	49,1	31,7	24,7
Compósito A: sem compatibilizante	6,7	—	68,2	1,6
Compósito B: com Vinisol OH	6,7	—	65,6	1,5
Compósito C: com Vinisol COOH	6,9	—	71,2	1,6

As principais conclusões obtidas deste estudo foram:

a) o reforçamento do composto de PVC com fibras de vidro longas resultou em excelentes propriedades mecânicas, superiores ao composto de PVC sem reforço;

b) todos os compósitos apresentaram boa dispersão das fibras de vidro, baseado na avaliação por MEV;

c) uso dos compatibilizantes (Vinisol OH e COOH) produziu resultados ligeiramente superiores sob tração e sob flexão e ligeiramente inferior na resistência ao impacto, o que torna a introdução dos compostos Vinisol não apropriado para o uso como compatibilizante, baseado no balanço dessas propriedades, para a formulação utilizada.

d) o uso de plastificante pode ter influenciado na menor sensibilidade das propriedades para com o uso de compatibilizantes, o que indica a necessidade de desenvolvimento de um composto com menor quantidade de plastificante para melhoria de propriedades.

Bollini [9] avaliou a influência do teor de compatibilizantes de PP maleado (PP-g-MAH) em propriedades mecânicas de curta duração (resistência à tração, flexão e impacto) e no mecanismo de fratura mecânica, através da análise de trabalho essencial de fratura (EWF) em compósitos de PP reforçado com teores de 30% em massa de dois diferentes tipos de fibras de vidro curtas: a) fibra com recobrimento químico compatível com PP e b) fibra com recobrimento químico para matrizes polares de poliamida. As principais conclusões apresentadas por Bollini [9] foram:

a) o aumento dos teores de PP maleado aumenta a resistência à tração e à flexão até se alcançar um valor máximo, a partir do qual os valores tendem a se estabilizar;

b) foi evidenciada a melhora nas propriedades mecânicas com a fibra de vidro com recobrimento compatível para PP, quando comparada ao uso das fibras com recobrimento para matriz de poliamida;

c) as análises de MEV evidenciaram uma melhor interface fibra-matriz para a fibra compatível com PP, mesmo sem uso do compatibilizante.

Feltran [2] estudou da incorporação de fibra de vidro curta em composto rígido de poli(cloreto de vinila) por meio de técnicas de processamento convencionais da indústria brasileira. Neste estudo, foram avaliadas as influências

de: a) tamanho de fibra de vidro (6,4 e 1,5 mm); b) dosagem de fibra de vidro (5 e 20% em massa); c) dosagem de dióxido de titânio (0 e 8 %); e d) a temperatura de processamento na extrusão (170, 175 e 180°C e 190,195 e 200°C), nas propriedades físicas e mecânicas e na adesão entre a matriz polimérica e a fibra de vidro. Os materiais utilizados foram fibras de vidro curtas do tipo E' de diâmetro 14µm com recobrimento químico a base de amino silano, e um composto de PVC com resina de valor K 61 e aditivos. A preparação ocorreu em misturador intensivo e as fibras foram incorporadas no resfriador, após preparação, as amostras foram extrudadas em extrusora de rosca simples e posteriormente passaram por calandra para preparação de placas que formam usinadas para obtenção dos corpos de prova. Durante processamento das amostras com 20% da fibra de vidro de 6,4 mm, as mechas de fibra se abriram na mistura formando aglomerados, impedindo assim a continuidade da avaliação desta amostra. Entre os principais resultados obtidos, destacam-se: aumento de 45% no módulo de elasticidade para os compósitos com 20% de fibra de vidro de 1,5 mm; fraca adesão entre as fibras e a matriz, verificada por MEV em todas as amostras estudadas, havendo ocorrência do fenômeno de *pull-out* (fibras descoladas da matriz), superfície das fibras lisas sem presença de matriz e orifícios vazios; queda na propriedade de impacto charpy com entalhe em todos os compósitos preparados, quando comparados ao composto sem reforço, sendo que a queda foi ainda maior nos compósitos com maiores teores de reforço (20%). Feltran relatou como ponto de atenção, a necessidade de um recobrimento químico específico para PVC.

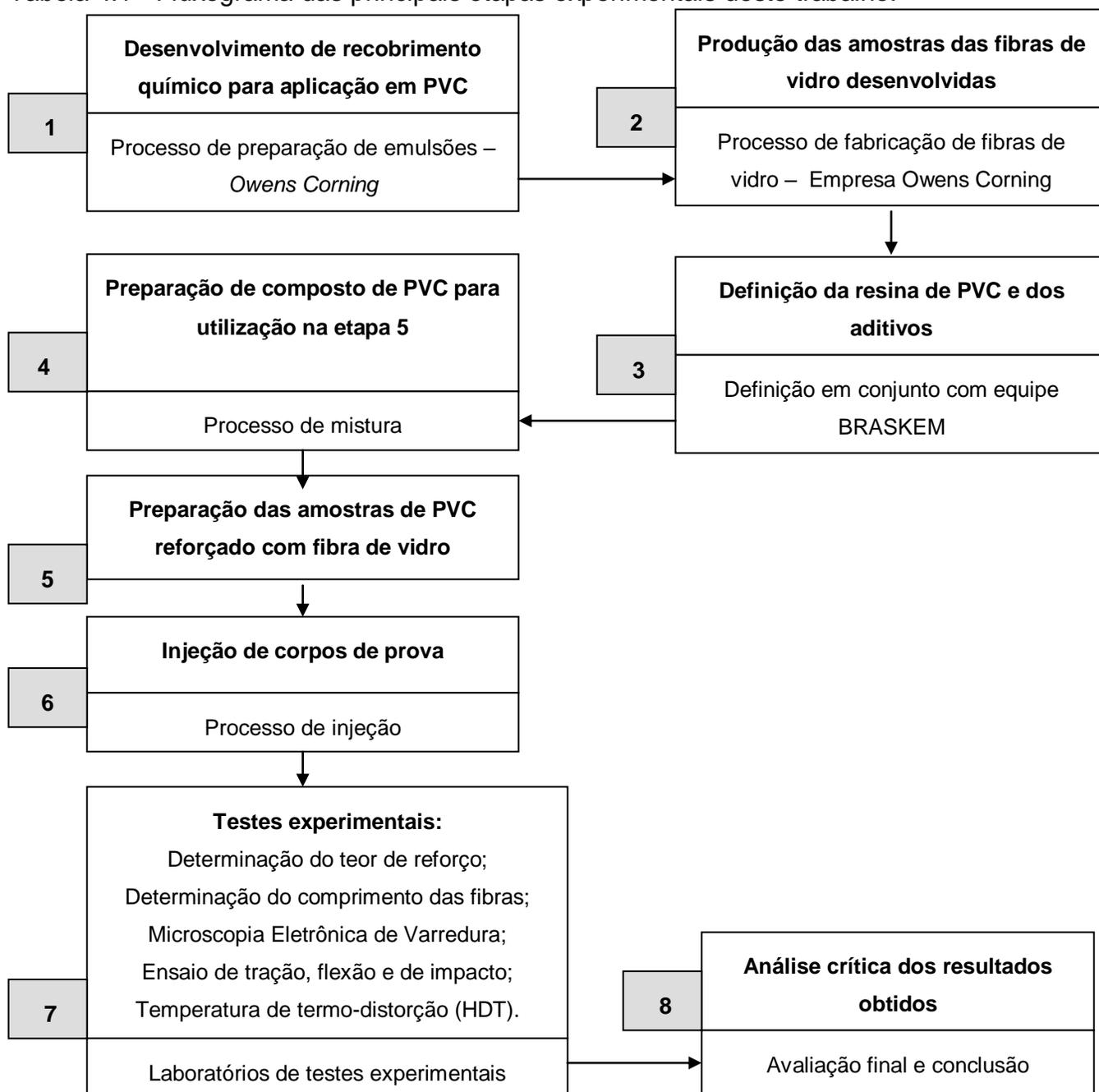
Com base nos estudos descritos anteriormente, pode-se concluir que a interface fibra-matriz, a concentração de fibra de vidro e o comprimento médio das fibras são fatores de extrema importância para as propriedades mecânicas dos compósitos. Os principais fatores avaliados nos estudos mencionados foram a variação no diâmetro, comprimento e concentração em massa das fibras, bem como o uso de compatibilizantes nas formulações.

Nos poucos estudos voltados ao reforçamento de composto de PVC com fibras de vidro, foi verificado que a influência do tratamento superficial das fibras sobre as propriedades dos compósitos formados não foi abordada. Sendo esta a contribuição pretendida deste estudo, avaliar a influência do sizing em compósitos de PVC reforçados com 10% em massa de fibras de vidro curtas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este estudo seguiu uma seqüência de etapas para obtenção dos materiais, preparação e avaliação dos compósitos, as quais estão descritas na tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Fluxograma das principais etapas experimentais deste trabalho.



4.1 Etapa 1 - Desenvolvimento de recobrimento químico para aplicação em PVC

Conforme mencionado anteriormente, ainda não foi apresentado ao mercado uma fibra de vidro com tratamento superficial específico para aplicação em PVC, sendo este recobrimento de extrema importância para a interface adequada entre as fibras e a matriz polimérica. Visando avaliação desta variável na interface e no desempenho do compósito, foram estudadas algumas alternativas de matérias-primas para preparação destes *sizings*.

Este processo foi realizado em conjunto com a equipe de desenvolvimento de produtos da *Owens Corning*, visando utilização do conhecimento e experiência desta empresa no desenvolvimento e produção de fibras de vidro, em especial, para reforço de polímeros termoplásticos.

Após realização de algumas avaliações, ficou definida a utilização de quatro diferentes recobrimentos químicos neste estudo, nos quais foram utilizados agentes silanos, polímeros formadores de filme (filmógenos), lubrificantes, entre outras matérias-primas. Sendo que a combinação silano e formador de filme foi a variável utilizada como diferencial em cada formulação.

Uma vez que a formulação completa dos *sizings* testados é um desenvolvimento pertencente à empresa *Owens Corning*, seu conteúdo detalhado não será publicado neste trabalho, apenas informações essenciais para o entendimento do estudo e resultados.

Assim, a diferenciação entre as quatro formulações está descrita na tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Descrição básica dos recobrimentos químicos utilizados.

Amostra	Base do Sizing
Fibra de vidro A	Amino Silano A + filmógeno base poliuretano
Fibra de vidro B	Amino Silano A sem filmógeno
Fibra de vidro C	Amino Silano A + filmógeno base polietileno 1
Fibra de vidro D	Amino Silano A + filmógeno base polietileno 2

Para aplicação em PVC, foi definido como base de todos os recobrimentos químicos um amino silano e foram escolhidos formadores de filme para teste, conforme descrito a seguir:

Fibra de vidro **A**: utilizado um filmógeno a base de poliuretano, além de outras matérias-primas para compor a emulsão, como por exemplo, lubrificantes para processamento das fibras, tendo como resultado uma emulsão com pH ácido

Fibra de vidro **B**: utilizado apenas amino silano, sem filmógeno. Este recobrimento de pH básico, foi o mesmo utilizado nos estudos de Grizzo [3] e de Feltran [2];

Fibra de vidro **C**: utilizado um filmógeno a base de polietileno, além de outras matérias-primas para compor a emulsão, tendo como resultado uma emulsão com pH básico.

Fibra de vidro **D**: utilizado um filmógeno a base de polietileno com compatibilidade indicada para Polietileno, obtendo-se uma emulsão de pH básico.

Todas as emulsões preparadas são de base aquosa.

4.2 Etapa 2 - Produção das amostras de fibras de vidro desenvolvidas para os testes.

Após definição das formulações de recobrimento químico a serem utilizados, conforme descrito na etapa 1, foi iniciado o processo de preparação das amostras de fibra de vidro curtas para teste.

As amostras foram preparadas na empresa Owens Corning utilizando como base o vidro Advantex®. Este vidro foi utilizado por ser o padrão desta empresa, ou seja, não era uma variável a ser escolhida para este estudo.

As etapas utilizadas para preparação das fibras estão descritas a seguir.

4.2.1 Preparação das formulações de recobrimento químico

A preparação das amostras teve início com a preparação das diferentes emulsões de recobrimento químico. Cada uma das quatro formulações foi preparada em misturador de pás sob condições controladas de temperatura e tempo de mistura. Após preparação, foi verificada a concentração de cada emulsão e acrescentado água para que a concentração de sólido ativo ficasse em 12%. As emulsões foram mantidas em tanques para utilização nas etapas seguintes.

4.2.2 Obtenção do vidro Advantex®

As amostras foram produzidas utilizando-se o forno industrial da empresa, o qual é alimentado continuamente por mistura em pó das matérias-primas prescritas na formulação do vidro Advantex®, conforme descrito na tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Principais Componentes do vidro utilizado, conforme ASTM D 578 [7].

	Vidro ECR Advantex®
SiO ₂ - Dióxido de Silício	54 - 62
Al ₂ O ₃ - Trióxido de Dialumínio	9 - 15
CaO - Óxido de cálcio	17 - 25
MgO - Óxido de Magnésio	0 - 4
ZnO - Óxido de zinco	0 - 5
Na ₂ O + K ₂ O - Óxido de Sódio e Potássio	0 - 1
TiO ₂ - Dióxido de Titânio	0 - 4
Fe ₂ O ₃ - Trióxido de Ferro	0 - 0.8

O processo seguiu a tecnologia de fusão da respectiva empresa, utilizando gás natural, oxigênio e energia elétrica para obtenção das temperaturas necessárias em cada etapa do processo. As temperaturas verificadas estavam entre 1300°C e 1550°C.

4.2.3 Fiação e bobinagem das fibras de vidro.

A fiação das quatro amostras seguiu um padrão de processamento para que variações no desenho das fibras de vidro não interferissem nos resultados deste estudo, uma vez que a única variável de interesse para este trabalho foi o recobrimento químico.

A fiação se deu em fieiras de 4000 furos e com enrolamento em forma de bobinas de 18kg cada. Entre a fieira e a enroladeira, foi aplicado o recobrimento químico, conforme figura 4.1.

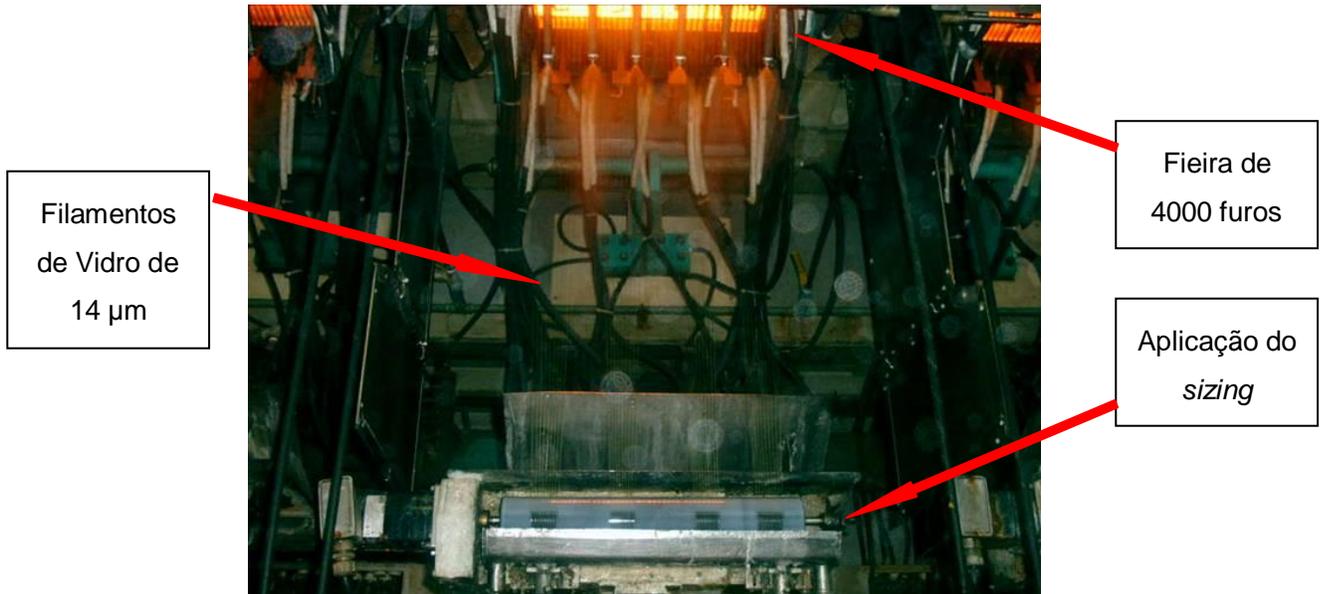


Figura 4.1 – Fiação das amostras de fibra de vidro

Nesta etapa de produção, através do ajuste de parâmetros de processo, foram definidas algumas características das amostras, tais como: diâmetro do filamento, teor de recobrimento químico (teor de sólidos), quantidade de filamentos por mecha, entre outras. De acordo com cada recobrimento químico desenvolvido para estes testes, foi definido o teor de sólido a ser aplicado em cada amostra. Isto se fez necessário devido à formulação de cada *sizing*.

As bobinas produzidas foram direcionadas para a etapa seguinte.

4.2.4 Corte das fibras de vidro

Nesta etapa, todas as bobinas de uma mesma amostra de fibra foram alinhadas em uma prateleira e suas pontas foram direcionadas a um cortador. O cortador foi então ligado e iniciou o corte das mesmas em mechas de fibras picadas de comprimento nominal 4 mm. Após o corte, as fibras picadas foram

secas em estufa e direcionadas para peneira de segregação e posterior embalagem.

Nesta etapa, foram cortados 25kg de cada uma das quatro amostras.

A figura 4.2 representa um esquema do processo de corte.

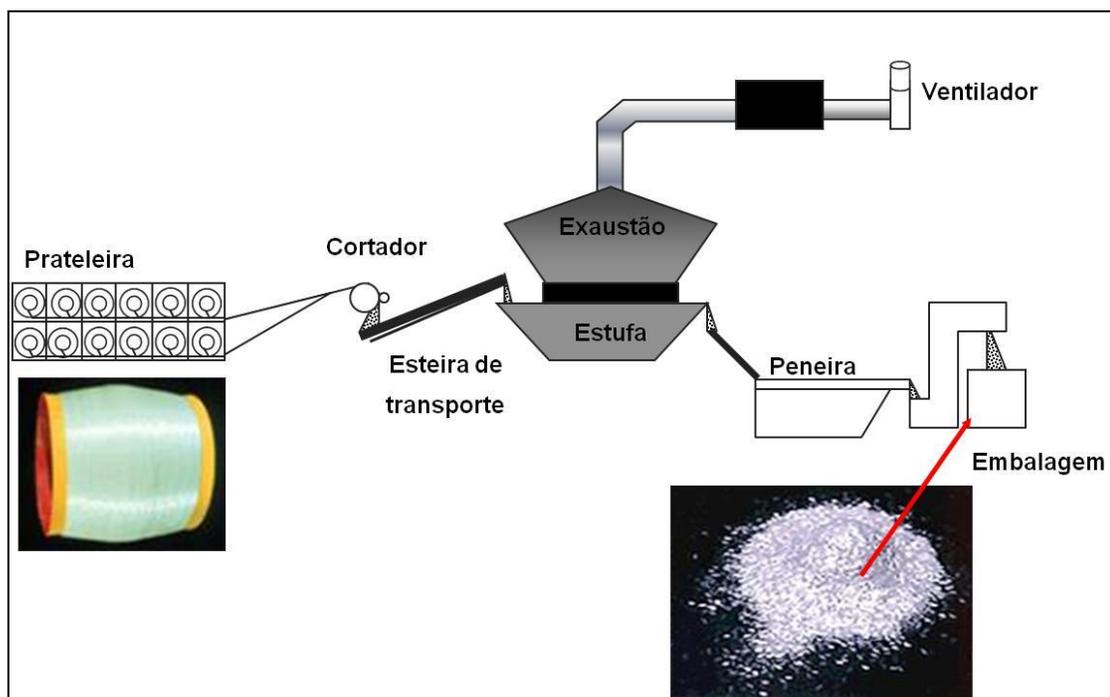


Figura 4.2 – Esquema do processo de corte das fibras [7].

4.2.5 Caracterização das amostras

Para caracterização das amostras, foram seguidas as metodologias de testes de controle de qualidade da empresa fabricante. Com os resultados obtidos, juntamente com a descrição dos recobrimentos químicos, foi preparada a tabela 4.4 para descrição final das amostras.

Tabela 4.4 – Descrição das amostras produzidas.

Amostra	Descrição Básica do Sizing	Teor de Sólido (%)	Comprimento Médio (mm)	Diâmetro Nominal dos Filamentos (μm)
Fibra de vidro A	Amino Silano A + filmógeno base poliuretano	0,35	4,1	14
Fibra de vidro B	Amino Silano A sem filmógeno	0,06	4,1	14
Fibra de vidro C	Amino Silano A + filmógeno base polietileno	0,30	4,2	14
Fibra de vidro D	Amino Silano A + filmógeno base polietileno	0,60	4,1	14

A análise de teor de sólido foi realizada em mufla elétrica sob temperatura de 650°C por 30 minutos com amostra previamente seca em estufa elétrica por 120 minutos sob temperatura de 105°C. O comprimento médio foi determinado através da medida de 50 mechas de fibra picada com uso de paquímetro digital e lupa. O diâmetro do filamento indicado na tabela é o valor considerado nominal, uma vez que o controle do mesmo foi realizado durante o processo de fiação.

4.3 Etapa 3 - Definição da resina de PVC e dos aditivos

Visando a utilização do composto para os processos de extrusão e injeção, foram definidas as matérias-primas adequadas e as respectivas quantidades para preparação do composto de PVC a ser utilizado como padrão para todos os compósitos deste estudo. Esta avaliação e definição foram realizadas em conjunto com a equipe técnica da Braskem, a qual sugeriu a formulação descrita na tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Composto de PVC - Formulação utilizada.

Componente	Quantidade (pcr)	Quantidade (%)	Descrição
Resina de PVC - SP 700	100	88,5	Resina PVC de alta fluidez (K 57)
CZ 5023	6	5,3	Estabilizante térmico de base Ca/Zn
Paraloid K 400	2	1,8	Auxiliar de fluxo de base acrílica
Micro ITA 1/9 CD	5	4,4	CaCO ₃
Total	113	100,0	

4.4 Etapa 4 - Preparação do composto de PVC

A preparação do composto de PVC foi realizada em um misturador intensivo, modelo JLS fabricado em 2009, o qual pertence ao CCDM (Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais)/DEMa-UFSCar, com capacidade para 5kg de mistura por batelada, conforme figura 4.3.



Figura 4.3 – Misturador JLS – 2009

A mistura foi preparada em 5 bateladas de 4kg cada, totalizando 20kg de composto. A preparação seguiu o procedimento descrito na tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Etapas de preparação do composto de PVC

Etapas de preparação do Composto
1) Limpeza do misturador.
2) Pesagem de cada matéria-prima em Balança VIPER BC, com precisão de 0,010g, para preparação de batelada de 4Kg.
3) Alimentação do misturador com todas as matérias-primas para uma batelada.
4) Abertura da circulação de água de resfriamento a temperatura ambiente.
5) Início da mistura com checagem de temperatura de massa a cada 4 minutos, através de uso de termômetro de contato.
6) Mistura até atingimento da temperatura de 120°C, o que ocorreu após 12 minutos.
7) Parada da mistura e resfriamento por 5 minutos.
8) Abertura do misturador e coleta do composto em sacos plásticos.

Uma vez que as bateladas foram de 4kg cada, a quantidade pesada de cada matéria-prima foi definida de acordo com a tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Quantidade de matéria-prima para cada batelada de 4kg

Componente	Quantidade (gramas)
Resina de PVC - SP 700 RA	3540
CZ 5023	212
Paraloid k 400	71
CaCO3 Micro ITA 1/9 CD	177
Total	4000

4.5 Etapa 5 - Preparação das amostras de PVC reforçado com FV

Com o objetivo de uma avaliação entre os compósitos de PVC reforçados com as diferentes opções de fibras apresentadas e também o composto padrão, sem reforço, foram definidas 5 amostras para teste, conforme descrito na tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Formulações das 5 amostras para teste.

Identificação	Componentes	Porcentagem em massa
Amostra 0 (referência)	Composto de PVC	100%
Amostra 1	Composto de PVC	90%
	Fibra A	10%
Amostra 2	Composto de PVC	90%
	Fibra B	10%
Amostra 3	Composto de PVC	90%
	Fibra C	10%
Amostra 4	Composto de PVC	90%
	Fibra D	10%

Uma vez que o foco principal deste estudo foi avaliar a interface fibra-matriz, em especial em avaliação por MEV, foi definida uma concentração mássica de apenas 10% de fibra de vidro, isto para uma visualização mais adequada das imagens.

Os componentes das amostras 1, 2, 3 e 4, foram pesados em balança VIPER BC com precisão de 0,010 gramas, para obtenção de 3kg de mistura de cada amostra. Após pesagem, cada amostra foi colocada em um saco plástico e foi realizada mistura manual para homogeneização inicial das fibras com o composto.

4.5.1 Processo de Extrusão – extrusora mono-rosca

Devido à disponibilidade de equipamento, optou-se pela extrusão das 5 amostras em extrusora mono-rosca, com o objetivo de se obter placas que permitissem análise de dispersão e incorporação das fibras de vidro através de Microscopia Eletrônica de Varredura, e também a preparação de alguns corpos de provas, evitando assim a necessidade de um processo de injeção, visando reduzir o risco de degradação do PVC.

Apesar de amostra 0 não possuir fibra de vidro em sua formulação, foi definido que a mesma seria submetida às mesmas condições de processamento que as demais para que fosse mantido um padrão, isto visando o comparativo de. O processo de extrusão ocorreu conforme detalhes descritos na tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Parâmetros de processo em extrusora mono-rosca.

Equipamento	
Extrusora Mono-rosca	Miotto série EM 03/45E
Ano de Fabricação	2008
Relação L/D	25
Diâmetro da rosca	45 mm
Parâmetros de Processo	
Rotação	20 -30 RPM
Temperatura - Zona1 (dosagem)	185 °C
Temperatura - Zona2	190 °C
Temperatura - Zona3	190 °C
Temperatura - Zona4 (cabeçote)	190 °C
Corrente do Motor (verificada)	17,1 A
Vazão mássica	8 kg/h
Temperatura da massa (verificada)	183 °C

Conforme mencionado, a extrusão foi realizada para obtenção de placas extrudadas, conforme demonstrado na figura 4.4.

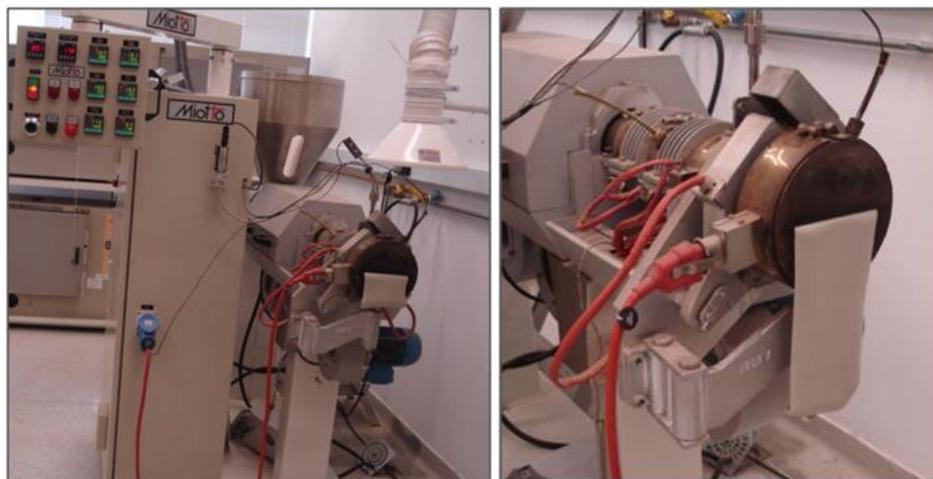


Figura 4.4 – Processo de extrusão em mono-rosca

A extrusão das amostras foi realizada com sucesso, porém, nas amostras 1 e 2, foi possível perceber que as fibras se mantiveram em mechas íntegras, não havendo dispersão das mesmas na massa, conforme figura 4.5.

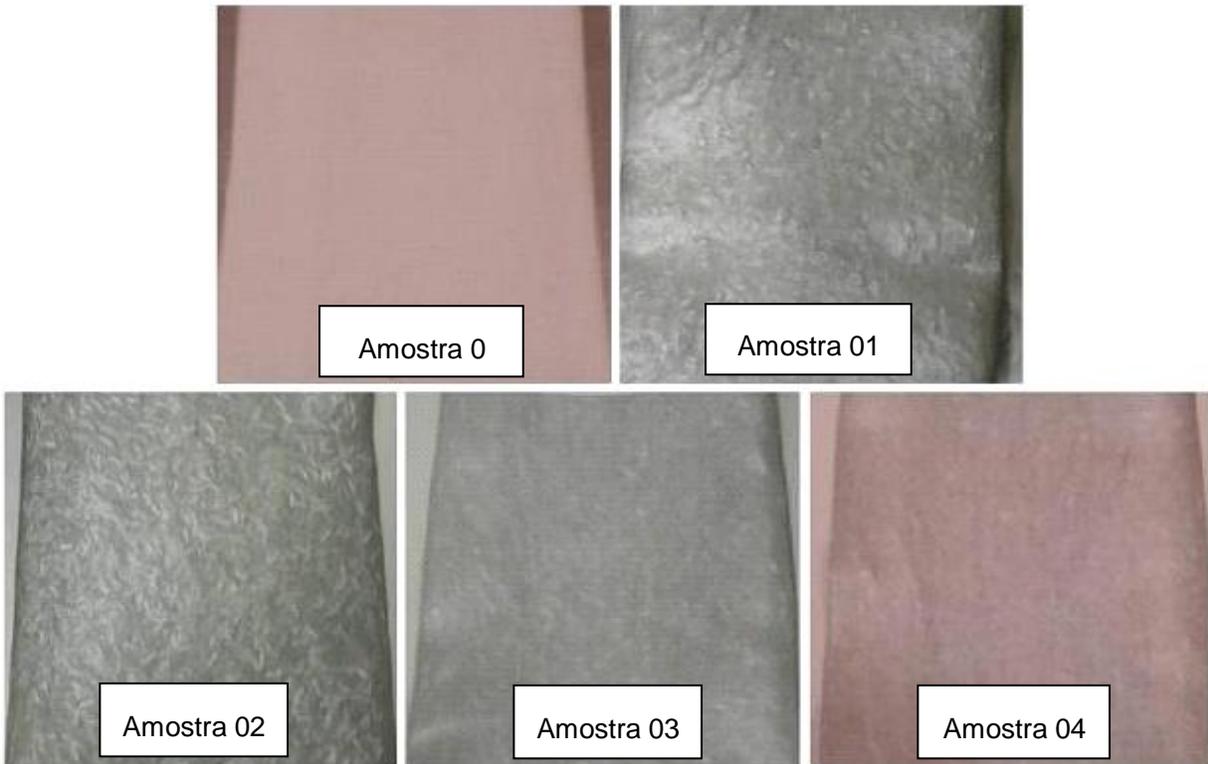


Figura 4.5 – Placas extrudadas

Uma vez que as amostras 1 e 2 mantiveram as mechas de fibra de vidro visualmente íntegras, foi necessária uma reavaliação do plano de preparação dos compósitos. Após análise da situação, foi verificado que provavelmente o fato de a extrusora utilizada ser de rosca simples, não teria havido cisalhamento suficiente para homogeneização e dispersão das fibras. Foi avaliado também que, provavelmente, as fibras C e D, utilizadas nas amostras 03 e 04, poderiam ter melhor compatibilidade com a matriz do PVC, o que teria contribuído para uma melhor dispersão. Porém, para que fosse possível uma análise com dados mais concretos, um novo plano foi definido visando obtenção de corpos de prova, nos quais houvesse uniformidade na distribuição e dispersão das fibras.

Assim, ficou definido que as placas deveriam ser moídas e extrudadas em uma extrusora de rosca dupla, conforme descrito no item a seguir.

4.5.2 Processo de Extrusão – extrusora dupla-rosca

Para que as amostras pudessem ser extrudadas novamente, uma vez que não havia mais resina de PVC disponível para preparação de novos compósitos, as mesmas foram moídas em moinho de facas, ficando apresentadas como demonstrado na figura 4.6.



Figura 4.6 – Placas moídas para alimentação do funil de extrusão

Após esta etapa, o material moído de cada amostra foi seco em estufa elétrica com circulação de ar por 8 horas a 60°C. O processamento seguinte

ocorreu em extrusora dupla-rosca, com o material moído sendo alimentado no funil principal na zona de alimentação da máquina. Detalhes do equipamento e das condições de processamento estão descritos na tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Parâmetros de processo em extrusora dupla-rosca.

Equipamento	
Extrusora Coperion	STS 35 <i>Advanced</i>
Ano de Fabricação	2008
Relação L/D	44
Diâmetro da rosca	36 mm
Rotação	60 - 600 rpm
Parâmetros de Processo	
Rotação	150 rpm
Temperatura - Zona1 (dosagem)	180°C
Temperatura - Zona2	180°C
Temperatura - Zona3	180°C
Temperatura - Zona4	180°C
Temperatura - Zona5	180°C
Temperatura - Zona6	180°C
Temperatura - Zona7	180°C
Temperatura - Zona8	180°C
Temperatura - Zona9	180°C
Temperatura - Zona10	180°C
Corrente Motor (verificada)	33 A
Vazão mássica	8kg/h

Primeiramente houve a limpeza do equipamento utilizando polietileno, depois as amostras foram sendo extrudadas na seqüência, da amostra 0 até a 4, e entre cada amostra houve novamente limpeza com PE.

O processo seguiu normalmente, os materiais foram extrudados e granulados, conforme seqüência ilustrada na figura 4.7.



Figura 4.7 – Processo de extrusão em dupla-rosca.

Deste processamento, foram obtidos aproximadamente 2,5kg de cada uma das amostras, estas foram secas em estufa elétrica de circulação de ar por 8 horas a 60°C para serem utilizadas na etapa seguinte, processo de injeção.

4.6 Etapa 6 – Injeção de corpos de prova

O processo de injeção foi realizado no laboratório do CCDM/ DEMa-UFSCar em uma injetora Battenfeld Plus 35/75, cujos detalhes do equipamento e condições de processamento estão descritos na tabela 4.1.

Tabela 4.11 – Parâmetros de processo de injeção.

Equipamento	
Injetora Battenfeld	Unilog B2 Plus 35/75
Ano de Fabricação	2009
Força de fechamento	2,75 ton
Diâmetro do parafuso sem fim	25 mm
Volume	49 cm ³
Parâmetros de Processo	
Temperatura - Zona 0 (bico)	180°C
Temperatura - Zona1	185°C
Temperatura - Zona2 (alimentação)	180°C
Pressão de injeção	500 bar
Pressão de recalque 1 (10 segundos)	600 bar
Pressão de recalque 2 (+ 11 segundos)	580 bar
Pressão de recalque 3 (+ 01 segundo)	575 bar
Temperatura do molde	30°C

O equipamento foi limpo com polipropileno e a injeção iniciada utilizando um molde de duas cavidades de corpo de prova para ensaio de tração, conforme norma ISO 527. Este molde foi escolhido, pois este modelo de corpo de prova permite uso para ensaio de tração, bem como corte para uso em ensaio de impacto, conforme ISO 180, em ensaios de flexão, ISO 178 e HDT, de acordo com ISO 75, além de ser utilizado para avaliação em microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Foram injetados 20 corpos de prova de cada uma das amostras, sendo que cinco de cada foram cortados para ensaio de impacto, cinco para ensaio de

flexão e 3 para ensaio de HDT. Após término da preparação, os mesmos condicionados em sala climatizada para realização dos ensaios.

4.7 Etapa 7 – Testes experimentais

4.7.1 Determinação da concentração de reforço

A determinação da concentração em massa das fibras de vidro nos compósitos de PVC foi realizada a partir dos corpos de prova injetados. Amostras foram retiradas dos corpos de prova e foram secas em mufla elétrica por 60 minutos a 120°C para retirada da umidade.

Após este processo, as amostras foram pesadas em cadinhos cerâmicos, cuja massa inicial foi previamente anotada, introduzidas em mufla elétrica por 120 minutos sob temperatura de 750°C, retiradas e resfriadas em dissecador e pesadas novamente. Após verificação da massa, as amostras foram introduzidas novamente em mufla sob mesmas condições apenas para confirmar a estabilidade da massa.

A equação 4.1 descreve o cálculo utilizado para quantificação do teor de reforço.

$$\text{Teor de reforço [\%]} = (m_f - m_c) / (m_i - m_c) * 100$$

(4.1)

na qual :

m_f = massa final (cadinho + fibra de vidro)

m_c = massa do cadinho vazio

m_i = massa inicial (cadinho + amostra)

Após a pesagem, as amostras calcinadas foram reservadas para utilização na avaliação do comprimento das fibras de vidro, conforme item 4.7.2, a seguir.

4.7.2. Determinação do Comprimento da Fibra de Vidro

Com as amostras calcinadas no item 4.7.1, foi iniciado o ensaio para determinação do comprimento das fibras de vidro após os processos aos quais as amostras foram submetidas: extrusão em mono-rosca; moagem; extrusão em dupla-rosca e injeção.

As amostras calcinadas foram dispersas em uma solução de água e álcool a 50% em um Becker de vidro. Esta dispersão foi feita por agitação sem a utilização de nenhum instrumento, visando evitar danos às fibras. Depois, parte da solução com fibras dispersas foi coletada com conta gotas e despejada sobre uma lâmina de vidro, a qual foi aquecida a 80°C por aproximadamente 5 minutos para total evaporação da solução. Este procedimento foi repetido para cada uma das 4 amostras, e as lâminas contendo as fibras dispersas em sua superfície foram analisadas em microscópio Leica modelo DMRXP através do software AxionVision 4.8 com câmera AxioCAM ERC 55 aumento de 50x.

Com o auxílio do software, as imagens foram analisadas e as fibras presentes tiveram seu comprimento medido.

4.7.3 Ensaio de Tração

A principal maneira de avaliar as propriedades mecânicas de curta duração, com solicitações estáticas dos compósitos, é através do ensaio de

tração. Para este estudo, o ensaio seguiu a norma ISO 527 e foi realizado em uma máquina universal de ensaios, modelo Instron 5569.

Seguindo as diretrizes da norma em questão, foram ensaiados 5 corpos de prova sob carga de 5 kN e velocidade de 5mm/min, com a utilização de extensômetro, até 2% de deformação. Estas condições de ensaio foram mantidas como padrão para comparativo dos resultados, sendo utilizadas tanto para os compósitos, como para a amostra de PVC puro.

Após a realização deste ensaio, um corpo de prova de cada amostra foi colocado no equipamento sob mesmas condições, porém tendo o ensaio interrompido ao se atingir 60% da deformação verificada como resultado da respectiva amostra. Isto, para que este corpo de prova fosse reservado e a região que sofreu a tensão pudesse ser analisada por MEV.

4.7.4 Ensaio de Flexão

Este ensaio consiste na aplicação de uma carga crescente em pontos pré-determinados de um corpo de prova, durante o ensaio é medido o valor da carga versus a deformação máxima. Para este estudo foi utilizada uma máquina universal de ensaios, modelo Instron 5569.

O ensaio foi realizado conforme norma ISO 178 com célula de carga de 50 kN, velocidade de 2 mm/min, e distância entre apoios 66 mm (16 vezes a espessura média dos corpos de prova).

4.7.5 Ensaio de Impacto Izod com entalhe

Os ensaios seguiram a norma ISO 180 para realização do ensaio de impacto Izod com entalhe em V de 2mm.

Primeiramente os corpos de prova foram entalhados em entalhador da marca Ceast, com o auxílio de um micrômetro que assegurou uma incerteza de +/- 0,05mm, conforme normalização. Na seqüência, 5 corpos de prova de cada amostra foram ensaiados em equipamento Ceast Resil, com a utilização de um pêndulo de 1 J de energia.

A resistência ao impacto foi quantificada pela energia absorvida por unidade de espessura ao longo do entalhe.

4.7.6 Temperatura de termo-distorção (HDT)

Este ensaio permite a análise da resistência do material ao aquecimento quando da aplicação de uma carga estática. O ensaio foi realizado em um equipamento Ceast HDT 3 Vicat sob condições descritas na norma utilizada como padrão, ISO 75, com taxa de aquecimento de 2°C/min, deflexão de 0,33 mm e tensão máxima de cisalhamento nas fibras superficiais de 1,80 MPa.

4.7.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para análise da dispersão das fibras na matriz polimérica, observação das fibras expostas, avaliação da interface fibra-matriz e adesão das fibras ao polímero, foram realizadas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura em equipamento Modelo MEV Megallan 400L . Nestes ensaios foram analisadas as características morfológicas dos compósitos, principalmente a região da interface fibra-matriz para relação com os ensaios mecânicos realizados.

Por possuir uma elevada resolução aliada a uma adequada profundidade de campo, esta técnica permitiu a produção de imagens de grande relevo geométrico da superfície das amostras.

As amostras analisadas foram obtidas dos corpos de prova de tração, para cada formulação foram realizadas duas análises, sendo a primeira originada de uma fratura frágil em um corpo de prova íntegro e a segunda de uma fratura frágil da região de deformação de um corpo de prova tensionado a 60% da deformação de ruptura registrada no ensaio da respectiva amostra.

A preparação dos corpos de prova se deu através da imersão dos mesmos em nitrogênio líquido por duas horas e posterior fratura mecânica. Na seqüência, as superfícies de fratura foram recobertas com tinta condutora e fixadas em porta-amostra para início da análise.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Determinação da concentração de reforço

Para preparação dos compósitos de PVC reforçado com fibra de vidro, foi definido um teor de 10% em massa no momento da pesagem das formulações. Para conferir se o teor de reforço estava de acordo com a formulação, foi realizada análise em triplicada de cada amostra, conforme metodologia descrita no item 4.7.1.

Dos resultados médios encontrados, foi descontado o teor de 4% em massa referente à quantidade nominal de CaCO_3 presente no compósito, isto devido ao interesse em se avaliar o teor final de fibra de vidro presente na amostra.

Tabela 5.1 – Resultados de teor de reforço.

	Teor de reforço (% em massa)
Amostra 0	Não aplicável
Amostra 01	10,5 ± 0,7
Amostra 02	10,9 ± 0,2
Amostra 03	10,9 ± 0,5
Amostra 04	10,5 ± 0,9

Analisando a tabela 5.1 é possível verificar que o teor real de fibra de vidro nos compósitos está de acordo com o teórico incorporado na formulação, que foi

10% em massa, estando os quatro compósitos preparados com, praticamente, o mesmo teor de reforço.

5.2 Determinação dos comprimentos da fibra de vidro

A tabela 5.2 demonstra a média dos comprimentos médios das fibras de vidro após processamento de injeção.

Tabela 5.2 – Comprimento médio das fibras de vidro.

	Comprimento médio das fibras (μm)
Amostra 0 – referência	Não aplicável
Amostra 01 – amino silano A + filmógeno base PU	247 \pm 90
Amostra 02 - amino silano A	260 \pm 112
Amostra 03 - amino silano A + filmógeno base PE ₁	296 \pm 120
Amostra 04 - amino silano A + filmógeno base PE ₂	272 \pm 121

De acordo com o critério de comprimento mínimo crítico da fibra (l_c), necessário para eficiente transferência de tensão da matriz para as fibras de reforço, segundo a equação 5.1, para um diâmetro d da fibra de vidro conhecido.

$$\left(\frac{l}{d}\right)_c = \frac{\sigma_{uf}}{2\tau_u} \quad (5.1)$$

onde σ_{uf} é a tensão máxima suportada pela fibra e τ_u é a resistência ao cisalhamento na interface polímero-fibra ou a resistência ao cisalhamento da matriz polimérica.

Sabendo-se que o diâmetro da fibra é $d_f = 14 \mu\text{m}$ e considerando $\sigma_{uf} \approx 1500 \text{ MPa}$, e $\tau_u \approx \sigma_{e_matriz}$ (tensão de escoamento da matriz sob cisalhamento), de acordo com os resultados apresentados na seção 5.3 deste texto, tem-se para os compósitos com os seguintes resultados:

Lc amostra 1 $\approx 208 \mu\text{m}$

Lc amostra 2 $\approx 205 \mu\text{m}$

Lc amostra 3 $\approx 226 \mu\text{m}$

Lc amostra 4 $\approx 225 \mu\text{m}$

Constatou-se que para todas as formulações houve redução significativa do tamanho das fibras após o processamento das amostras, uma vez que o comprimento nominal inicial foi 4,0 mm. A razão para tal redução tão significativa no comprimento das fibras foi o procedimento disponível para realização da incorporação das fibras de vidro ao PVC rígido. Primeiro, o uso de uma extrusora de rosca simples é inadequada para incorporação de FV em termoplásticos, principalmente em formulações de PVC rígido, que possui elevada viscosidade no estado fundido. Enfim, extrusão de rosca simples é limitada mesmo para gerar misturas adequadas para o próprio composto rígido de PVC. Segundo, a extrusão

em rosca-dupla, por sua vez, é adequada para incorporação de cargas e reforços fibrosos em matrizes termoplásticas. As extrusoras de rosca-dupla corrotacionais são as mais eficientes para tal incorporação, pois proporcionam cisalhamento suficiente para as misturas e facilitam o processo de alimentação do reforço fibroso através de uma etapa posterior ao da fusão ou plastificação da matriz termoplástica do tipo alimentação forçada lateral. Esta alimentação pode ser realizada próxima a saída da extrusora, sem quebrar demasiadamente a fibra e reduzir seu tamanho médio de forma significativa. Embora a extrusão de rosca-dupla tenha sido usada para melhorar a dispersão e distribuição das fibras de vidro na matriz de PVC, esta não é a melhor opção para compostos rígidos de PVC, pois ambos foram alimentados já incorporados num processo anterior de extrusão de rosca simples. Além disso, a extrusão de rosca-dupla corrotacional proporciona cisalhamento e tempo de residência demasiados para o PVC, proporcionando riscos de degradação termo-mecânica, suficiente para comprometer seu desempenho como matriz. Assim, seria de se esperar que o comprimento médio das fibras de vidro incorporadas fosse relativamente baixo. Destaca-se ainda a dispersão de valores em torno do tamanho médio da fibra que é muito elevado para todas as amostras. Este certamente é resultado do nível elevado de cisalhamento sofrido pela mistura na extrusora de rosca-dupla.

A equação 5.1 estabelece um comprimento mínimo para fibra com diâmetro constante em matrizes tenazes, denominado l_c , acima do qual ocorre a transferência de tensão da matriz para o reforço fibroso com maior eficiência. Em todas as amostras os comprimentos médios das fibras foram superiores aos valores de l_c calculados, porém a dispersão dos valores em torno da média foi tão elevada que uma fração significativa das fibras com comprimentos inferiores ao valor de l_c . Estas fibras com comprimentos inferiores aos valores médios não contribuirão com a mesma eficiência para a transferência de tensão que as fibras com comprimentos superiores aos valores médios. Assim, a resistência dos compósitos reforçados com fibras ficarão comprometidas em relação à eficiência do reforço fibroso. Para garantir que as fibras recebam a máxima transferência de

tensão como um todo é usual assumir que os valores médios de comprimento sejam superiores de 2 a 3 x l_c . Assim, a resistência final do compósito sob tração e sob flexão atingiria um valor ótimo. Se este critério for aplicado às fibras de vidro deveriam assumir valores médios entre 500 e 600 μm . A estimativa de resistência a tração dos compósitos pode ser feita através da equação 5.2. Esta expressão considera que o comprimento das fibras seja monodisperso, que a adesão interfacial seja adequada para a ocorrência da transferência de tensão da matriz para a fibra e que todas as fibras estejam alinhadas na direção da solitação do ensaio sob tração.

$$\sigma_{cl}^* = \sigma_f^* \left(1 - \frac{l_c}{2l_f}\right) \phi_f + \sigma_m' (1 - \phi_f) \quad (5.2)$$

onde, σ_{cl}^* , σ_f^* , σ_m' são respectivamente a resistência sob tração do compósito, resistência sob tração da fibra e tensão na matriz quando ocorrer a ruptura da fibra e subsequente do compósito. O parâmetro l_f corresponde ao comprimento da fibra e ϕ_f corresponde à concentração volumétrica do reforço fibroso no compósito. Considerando l_f como o comprimento médio das fibras obtidos, l_c como os valores de comprimentos críticos calculados, σ_f^* a tensão de ruptura assumido como 1500 MPa e σ_m' o valor máximo de contribuição da matriz do composto rígido de PVC como os valores de tensão no escoamento é

possível estimar o valor de σ_{cl}^* . Os valores estimados podem ser observados na tabela 5.3 apresentada a seguir.

Tabela 5.3 – Estimativa da resistência do compósito através dos valores obtidos experimentalmente.

Amostra	l_f	l_c	σ_{cl}^*	σ_{cl}^* corrigido
1	247	208	99,3	77,4
2	260	205	101,8	78,9
3	296	226	103,0	80,0
4	272	225	100,0	77,8

Onde $\sigma_f^* = 1500$ MPa; $\phi_f = 0,063$, calculado a partir da concentração de 10% em massa de fibra de vidro e respectivas densidades de 2,5 g/cm³ para a fibra de vidro e 1,5 g/cm³ para o composto e σ_m' igual a 47,6 MPa, obtido como tensão de escoamento da amostra 0, ou seja sem reforço fibroso.

Estes valores de σ_m' encontram superestimados, pois a equação 5.2 considera que todas as fibras curtas estejam orientadas na direção da solicitação sob tração. Considerando que os corpos de provas utilizados foram moldados por injeção, a hipótese acima fica comprometida. A contribuição da orientação das fibras no corpo de prova pode ser corrigida através do parâmetro K na equação 5.3, onde K pode variar entre 0,18 e 1,0 para orientação totalmente aleatória em três dimensões até completamente alinhada na direção do reforço. Para corpos de

prova moldados por injeção, parte das fibras adquirem orientação aleatória em seu miolo e orientação preferencial de alinhamento das fibras na parte externa. Esta orientação pode ser considerada na direção de sollicitação das fibras durante o ensaio de tração. Desta forma de K pode grosseiramente suposto como próximo a 0,6, ou seja um valor intermediário entre 0,18 e 1,0. Aplicando este valor na equação 5.3 os valores de σ_{cl}^* podem ser corrigidos conforme apresentados na Tabela 5.3.

$$\sigma_{cl}^* = K\sigma_f^* \left(1 - \frac{\ell_c}{2\ell_f}\right)\phi_f + \sigma_m' (1 - \phi_f) \quad (5.3)$$

5.3 Propriedades Mecânicas sob Tração

Os principais resultados obtidos no ensaio de tração estão descritos a seguir.

Tabela 5.4 – Valores médios das propriedades sob tração (ISO 527).

	Tensão no Escoamento (MPa)	Módulo (GPa)	Tensão na Ruptura (MPa)	Deformação na Ruptura (%)
Amostra 0 – referência	47,6 ± 0,5	3,1 ± 0,05	32,1 ± 1,8	35,1 ± 10,6
Amostra 01 – amino silano A + filmógeno base PU	50,6 ± 0,4	4,4 ± 0,09	46,9 ± 1,2	5,3 ± 0,5
Amostra 02 - amino silano A	51,3 ± 0,4	4,4 ± 0,06	35,5 ± 1,4	17,8 ± 4,8
Amostra 03 - amino silano A + filmógeno base PE ₁	46,4 ± 0,5	4,5 ± 0,06	29,1 ± 2,8	15,8 ± 5,5
Amostra 04 - amino silano A + filmógeno base PE ₂	46,6 ± 1,0	4,6 ± 0,19	29,4 ± 1,6	17,4 ± 3,2

De acordo com os resultados obtidos, conforme demonstrado na tabela 5.4 e ilustrado nas figuras 5.1-5.5, pode se verificar que o composto de PVC de referência (amostra 0) apresentou comportamento dúctil, escoando e se alongando até ruptura, as amostras 2, 3 e 4, apresentaram comportamento mais dúctil que frágil, apresentando menor escoamento que a referência, já a amostra 1, apresentou um comportamento mais frágil que dúctil.

Os compósitos apresentaram módulo sob tração entre 42 e 49% superior ao composto referência (amostra 0), porém não havendo elevada diferença entre eles. Este comportamento já era esperado, uma vez que o módulo está mais relacionado com a presença das fibras no compósito que com a qualidade da interface, devido à região de deformação ser pequena e não solicitar a interface. Isto representa que a incorporação de 10% em massa de fibra de vidro, para todos os recobrimentos químicos que estão sendo avaliados, conferiu um aumento de rigidez ao material.

Todos os compósitos (amostra 1 – 4) apresentaram menor deformação que o composto puro (amostra 0), sendo que a amostra 1 (amino silano + filmógeno base poliuretano), apresentou resultado 85% abaixo da amostra 0, o que indica maior fragilidade e boa interface fibra-matriz.

A elevação de módulo sob tração está de acordo com os resultados obtidos por Silverman [21] em sua pesquisa de PVC rígido reforçado com fibras de vidro de comprimento inicial 6,4 mm, para a amostra com 10% em massa de reforço. Neste estudo, Silverman [21] encontrou aumento de aproximadamente 50% no módulo sob tração, o que indica que a incorporação das fibras aumentou a rigidez do material, além de ter verificado redução significativa na deformação das amostras reforçadas, indicando redução da alongação devido à restrição da matriz pelas fibras.

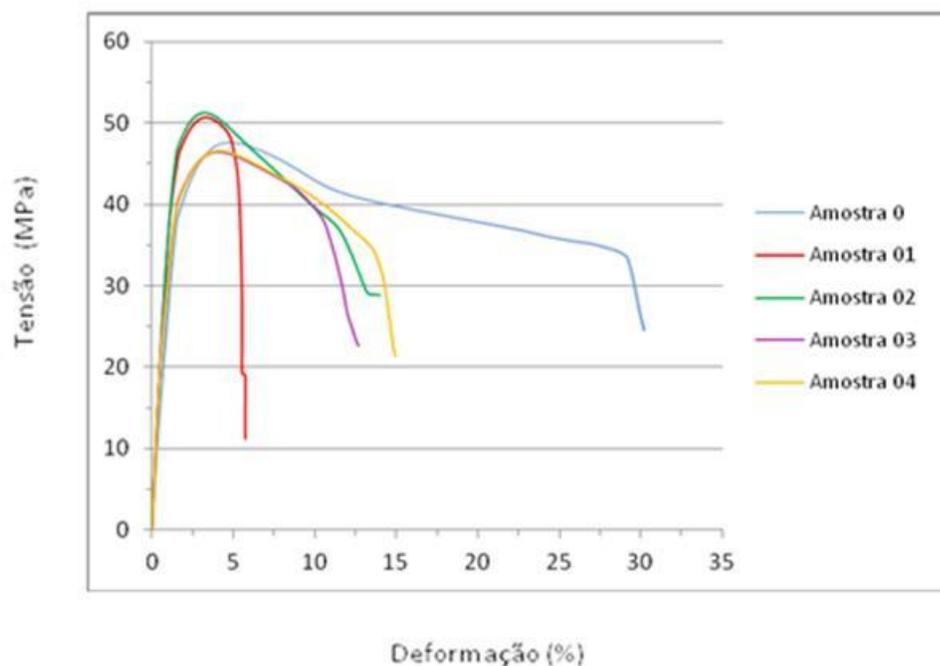


Figura 5.1 – Curva tensão-deformação sob tração para: Amostra 0 (referência); Amostra 1(amino silano + filmógeno base PU); Amostra 2 (amino silano); Amostra 3 e Amostra 4 (amino silano + fimógeno base PE).

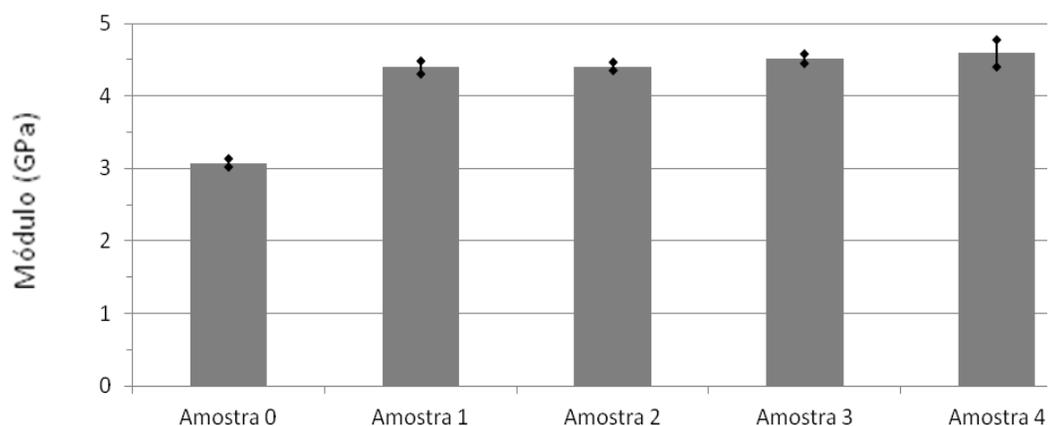


Figura 5.2 – Módulo sob tração para as amostras: Amostra 0 (referência); Amostra 1(amino silano + fimógeno base PU); Amostra 2 (amino silano); Amostra 3 (amino silano + fimógeno base PE) e Amostra 4 (amino silano + fimógeno base PE).

Existem várias maneiras para estimar os valores de módulo de elasticidade para materiais compósitos com reforços fibrosos. Isto pode ser feito desde compósitos com fibras contínuas totalmente orientadas na direção da aplicação do esforço até com fibras curtas ou partículas com formato geométrico próximo a esfera. No primeiro caso a equação mais simples é da regra através das contribuições da mistura estabelecidas pelo reforço e pela matriz através de frações volumétricas. Para sistema particulados ou de fibras descontínuas a equação de Halpin-Tsai é uma das formas mais simples de estimar o módulo do compósito. A equação 5.4 representa a forma de estimar módulo de elasticidade do tipo Halpin-Tsai.

$$\frac{E_{Cl}}{E_m} = \frac{1 + \xi \eta \phi_f}{1 - \eta \phi_f} \quad (5.4)$$

onde E_{Cl} , E_m e E_f são os respectivos módulos do compósito, da matriz e da fibra reforçativa. Por outro lado, ϕ_f é a fração volumétrica de reforço e ξ é essencialmente o parâmetro que define que tipo de solitação é utilizada para estimar o módulo em relação a orientação do reforço fibroso. Para estimativas de módulo de elasticidade na direção longitudinal a orientação das fibras ξ adquire o

valor de $2 \frac{\ell_f}{d_f}$. O parâmetro η é obtido através da expressão:

$$\eta = \frac{\left(\frac{E_f}{E_m}\right) - 1}{\left(\frac{E_f}{E_m}\right) + \xi} \quad (5.5)$$

Considerando os valores de módulo de elasticidade do composto de PVC puro, E_m , como 3,1 GPa, o módulo da fibra de vidro (E_f), como 82 GPa (vide tabela 2.3), é possível estimar os valores de módulo para os compósitos de PVC/FV. Realizando os cálculos se observa que o valor estimado para as amostras fica em torno de 6,2 GPa, ou seja, bem acima dos valores observados experimentalmente, ou seja, na média em torno de 4.5 GPa. Esta diferença significativa pode ser função do comprometimento das hipóteses assumidas no uso da equação 5.4, ou seja, alinhamento perfeito das fibras descontínuas na

direção da solicitação; razão de aspecto $\frac{\ell_f}{d_f}$ super estimada desprezando a fração de fibras com comprimento abaixo do valor médio; adesão inadequada na interface. Esta última hipótese não é tão importante, pois os valores estimados de módulo de elasticidade considerados através da equação 5.4 são considerados na região de deformação essencialmente elástica, sem deformação por cisalhamento significativa na região interfacial. A ausência de alinhamento perfeito das fibras na direção da solicitação pode comprometer a hipótese utilizada, entretanto a influência das fibras com menores comprimentos médios pode comprometer ainda mais.

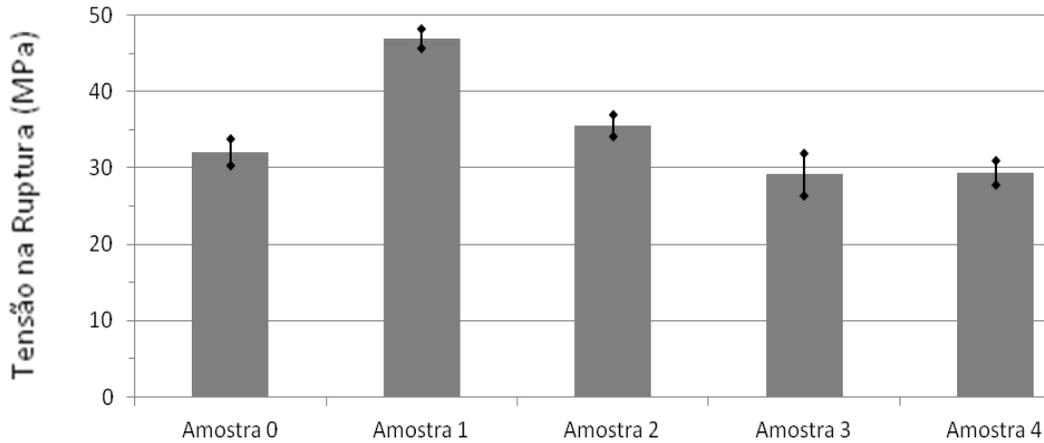


Figura 5.3 – Tensão na ruptura sob tração para: Amostra 0 (referência); Amostra 1(amino silano + fimógeno base PU); Amostra 2 (amino silano); Amostra 3 (amino silano + fimógeno base PE) e Amostra 4 (amino silano + fimógeno base PE).

Os valores de resistência a tração na ruptura são bastante inferiores aos valores máximos de σ_{cl}^* estimados na Tabela 5.3. As possíveis razões para tais diferenças são: a fração significativa de fibras com comprimentos bastante inferiores ao valor médio utilizado como ℓ_f ; valores super estimados do grau de orientação das fibras K no corpo de prova e a adesão interfacial para os compósitos PVC/FV não ser totalmente adequada. Um dos parâmetros que mais afeta os valores de σ_{cl}^* são os valores assumidos para ℓ_f , desprezando os comprimentos sub críticos que não contribuem de maneira satisfatória para a resistência do compósito.

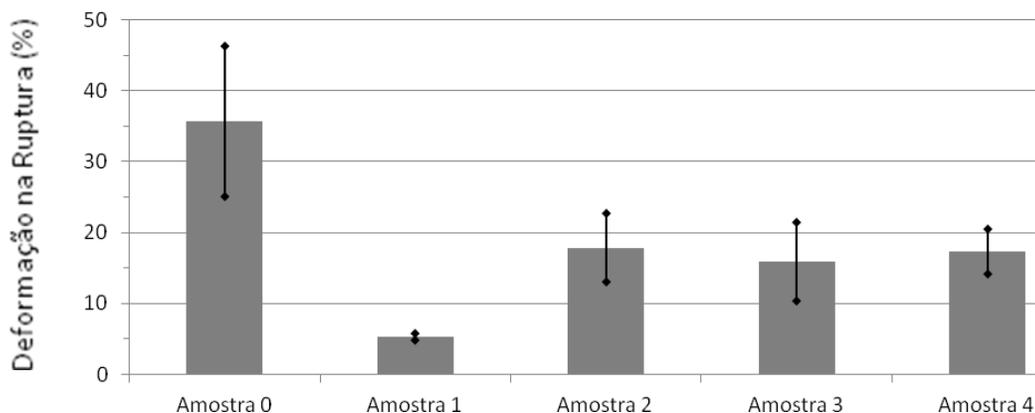


Figura 5.4 – Deformação na ruptura sob tração para: Amostra 0 (referência); Amostra 1(amino silano + fimógeno base PU); Amostra 2 (amino silano); Amostra 3 (amino silano + fimógeno base PE) e Amostra 4 (amino silano + fimógeno base PE).

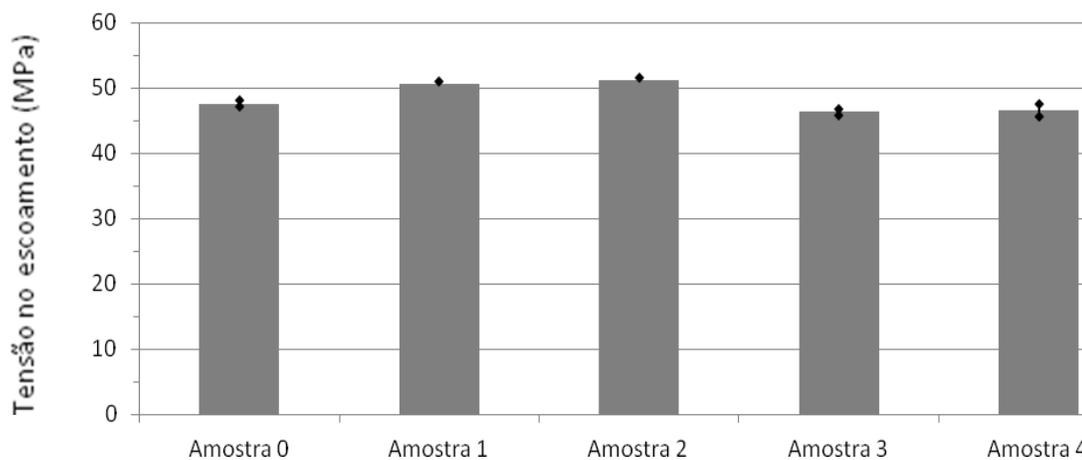


Figura 5.5 – Tensão no escoamento sob tração para: Amostra 0 (referência); Amostra 1(amino silano + fimógeno base PU); Amostra 2 (amino silano); Amostra 3 (amino silano + fimógeno base PE) e Amostra 4 (amino silano + fimógeno base PE).

5.4 Propriedades Mecânicas sob Flexão

Nas propriedades sob flexão, foi possível verificar que a presença de 10% em massa de reforço nos compósitos (amostra 1 – 4) aumentou significativamente o módulo quando comparado ao composto referência (amostra 0). O mesmo efeito foi verificado por Deanin e colaboradores [23] no estudo de PVC reforçado com fibras de vidro curtas de 6,4mm, no qual a incorporação de 10% em massa de FV aumentou aproximadamente 55% o módulo sob flexão. A amostra 04 apresentou maior módulo sob flexão quando comparada aos demais compósitos, o que pode estar correlacionado a uma maior presença de fibras na região de superfície que no miolo dos corpos de prova, esta característica não foi avaliada nos corpos de prova ensaiados.

Os principais resultados obtidos no ensaio de flexão estão descritos a seguir.

Tabela 5.5 – Valores médios das propriedades sob flexão (ISO 178).

	Módulo (GPa)	Tensão no Escoamento (MPa)
Amostra 0 – referência	3,6 ± 0,2	67,9 ± 1,5
Amostra 01 – amino silano + filmógeno base PU	4,7 ± 0,2	77,5 ± 1,2
Amostra 02 - amino silano	5,0 ± 0,2	81,2 ± 0,5
Amostra 03 - amino silano + filmógeno base PE	5,2 ± 0,5	76,1 ± 3,5
Amostra 04 - amino silano + filmógeno base PE	5,7 ± 0,7	82,4 ± 0,9

Os resultados de tensão no escoamento indicam que a presença de reforço está alterando o comportamento do PVC (amostra 0), porém sem diferença significativa entre as amostras com diferentes fibras de vidro, conforme verificado nas amostras de 1 a 4.

Os gráficos de Curva de tensão-deformação sob flexão, Módulo sob flexão e Tensão no escoamento sob flexão para cada amostra testada podem ser visualizados nas figuras 5.6, 5.7 e 5.8, a seguir.

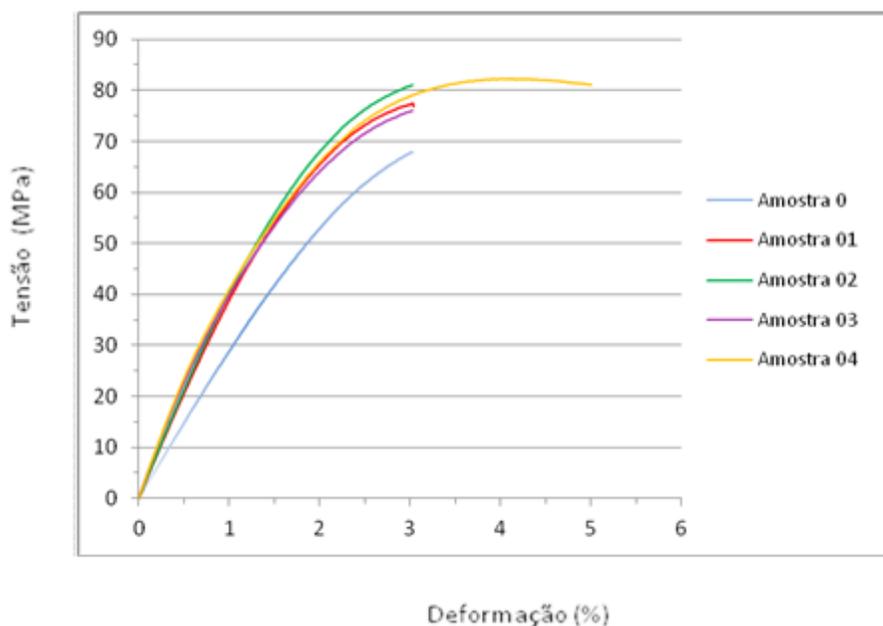


Figura 5.6 – Curva de tensão-deformação sob flexão para: Amostra 0 (referência); Amostra 1(amino silano + fimógeno base PU); Amostra 2 (amino silano); Amostra 3 e Amostra 4 (amino silano + fimógeno base PE).

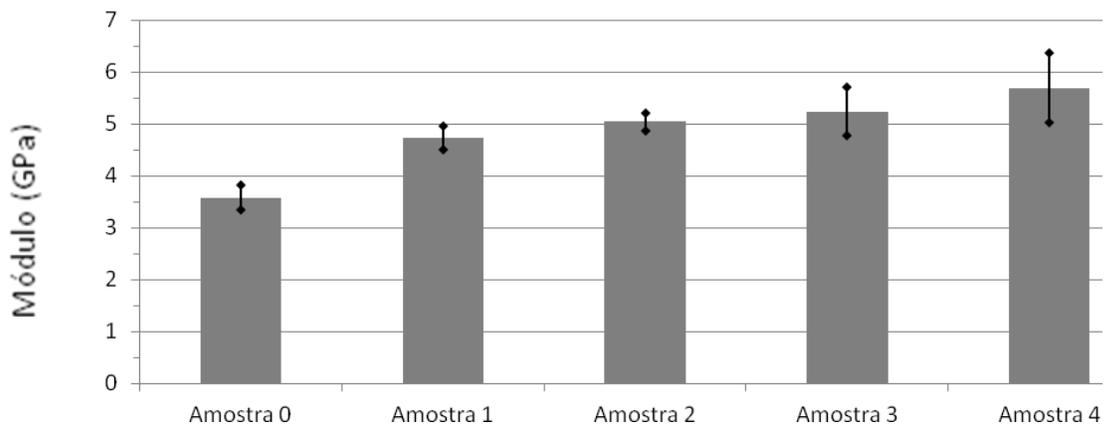


Figura 5.7 – Módulo sob flexão para: Amostra 0 (referência); Amostra 1(amino silano + fimógeno base PU); Amostra 2 (amino silano); Amostra 3 e Amostra 4 (amino silano + fimógeno base PE).

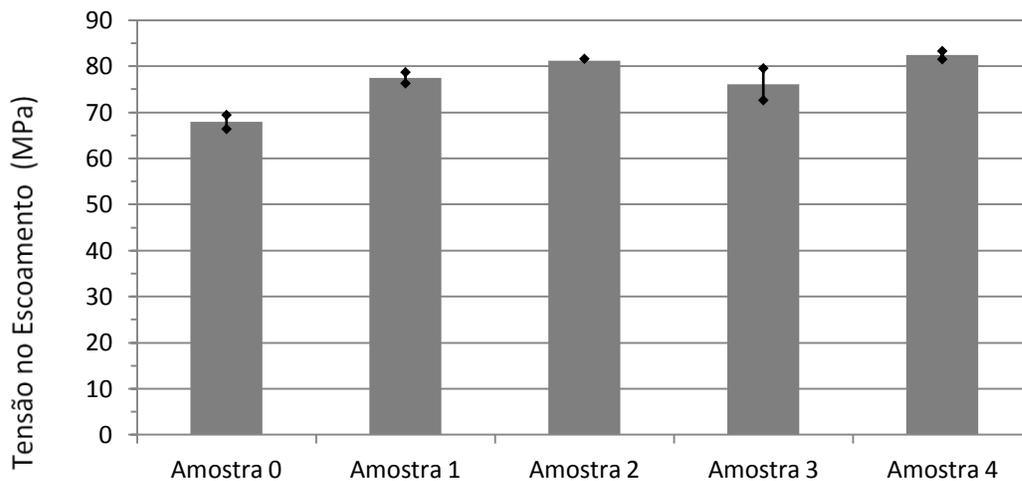


Figura 5.8 – Tensão no escoamento sob flexão para Amostra 0 (referência); Amostra 1(amino silano + fimógeno base PU); Amostra 2 (amino silano); Amostra 3 e Amostra 4 (amino silano + fimógeno base PE).

5.5 Propriedades Mecânicas de Impacto

Os principais resultados obtidos estão descritos na tabela 5.6 e figura 5.9.

Tabela 5.6 – Valores médios encontrados no ensaio de impacto Izod (ISO 180).

	Resistência ao Impacto Izod com entalhe (J/m)
Amostra 0 – referência	41,8 ± 4,5
Amostra 01 – amino silano + filmógeno base PU	31,4 ± 2,3
Amostra 02 - amino silano	34,2 ± 3,5
Amostra 03 - amino silano + filmógeno base PE	32,7 ± 2,3
Amostra 04 - amino silano + filmógeno base PE	31,8 ± 3,2

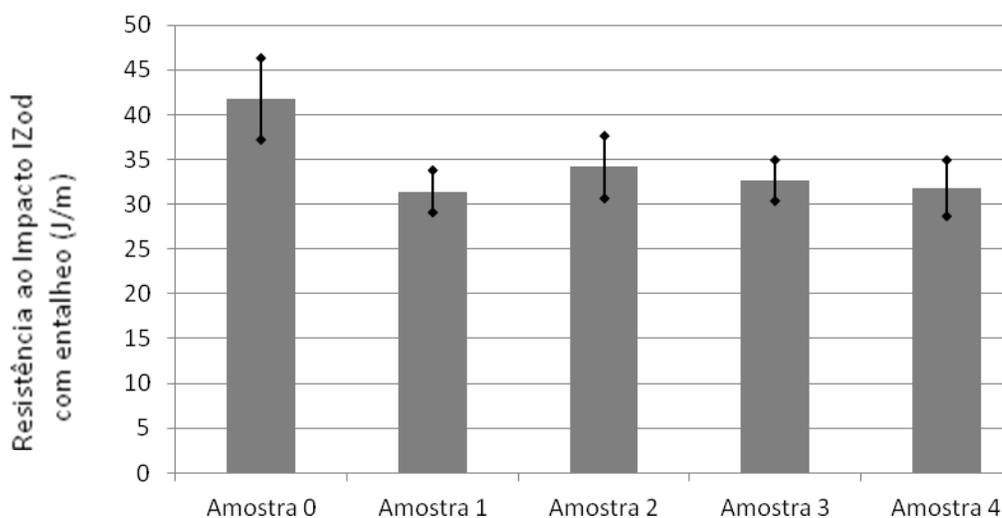


Figura 5.9 – Resistência ao impacto Izod com entalhe para: Amostra 0 (referência); Amostra 1(amino silano + fimógeno base PU); Amostra 2 (amino silano); Amostra 3 e Amostra 4 (amino silano + fimógeno base PE).

Todas amostras de PVC reforçado com fibra de vidro apresentaram queda na resistência ao impacto izod entalhado quando comparadas ao PVC puro, a amostra 01 foi a que apresentou maior redução nesta propriedade, 24,8%. Isto pode ser justificado pela substituição de 10% em massa de material dúctil (composto PVC) por material frágil (fibra de vidro). Silverman e colaboradores [21] em seu estudo de PVC reforçado com fibras curtas de 6,4 mm também encontrou queda de resistência ao impacto izod entalhado para a incorporação de 10% de FV ao composto, o que foi justificado principalmente pela redução drástica da deformação na ruptura, reduzindo a área sob a curva tensão-deformação.

5.6 Temperatura de Termo-Distorção (HDT)

Os resultados obtidos no ensaio de HDT, estão descritos na tabela 5.7 e figura 5.10.

Tabela 5.7 – Valores médios de HDT encontrados.

	HDT (°C)
Amostra 0 – referência	58,5 ± 1,1
Amostra 01 – amino silano + filmógeno base PU	63,4 ± 1,1
Amostra 02 - amino silano	63,5 ± 1,0
Amostra 03 - amino silano + filmógeno base PE	63,3 ± 1,1
Amostra 04 - amino silano + filmógeno base PE	63,9 ± 1,4

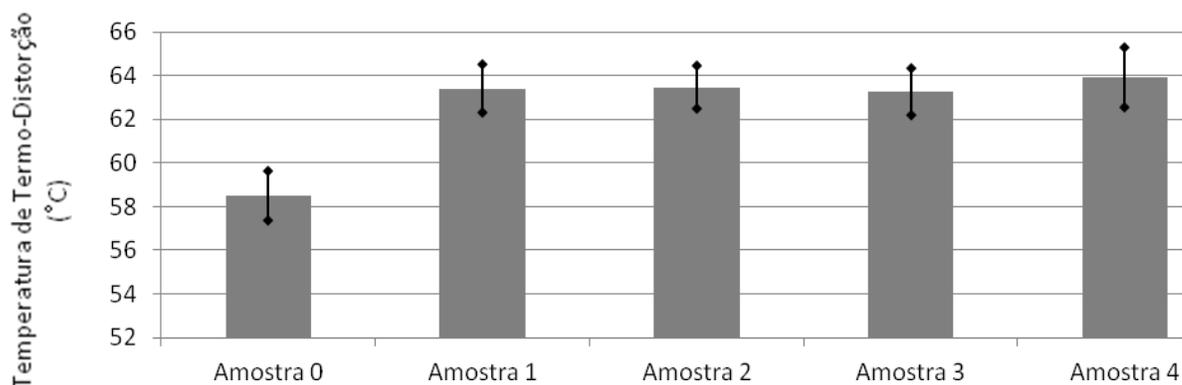


Figura 5.10 – Temperatura de termo-distorção para: Amostra 0 (referência); Amostra 1(amino silano + fimógeno base PU); Amostra 2 (amino silano); Amostra 3 e Amostra 4 (amino silano + fimógeno base PE).

Analisando os resultados, é possível verificar que houve um aumento na temperatura de termo-distorção das amostras com reforço entre 4,8 e 5,4°C, o que representa uma evolução entre 8,2 e 9,2%, quando comparadas ao composto puro. Esta evolução pequena na HDT já era esperada, uma vez que o PVC é um polímero essencialmente amorfo, assim, ao ser atingida a temperatura de transição vítrea (T_g) do material, as cadeias poliméricas adquirem mobilidade para deformarem (escoamento), de modo a não ocorrer mais ancoramento da fibras pela matriz, ou seja, as fibras ficam imersas em um “líquido viscoso”. Este efeito não ocorre com termoplásticos cristalinos, os quais apresentam expressivo aumento na HDT com a incorporação de fibras de vidro, visto que o aumento da concentração de fibras reduz a mobilidade da cadeia elevando a HDT, isto, pois ao ser atingida a T_g , as cadeias da fase amorfa adquirem mobilidade, mas a fase cristalina permanece rígida mantendo um ancoramento eficiente das fibras sobre a matriz.

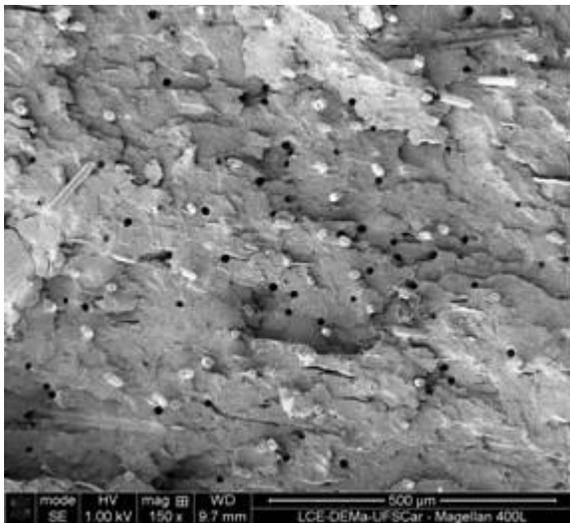
Os resultados encontrados estão de com os encontrados em estudos anteriores, como o de Silverman e colaboradores [21], apresentados na tabela 3.1.

5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

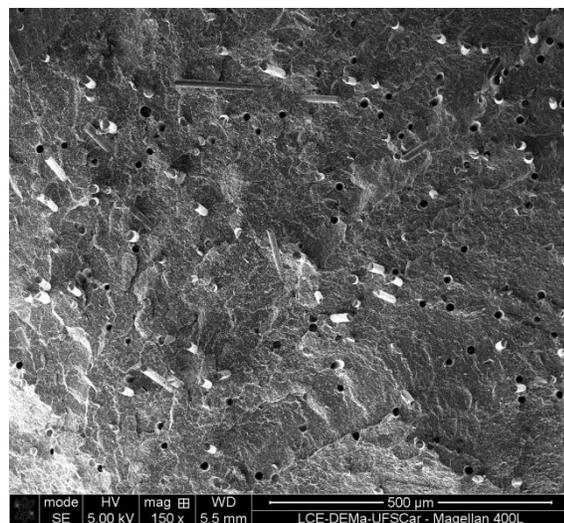
As amostras de compósitos foram avaliadas por MEV, sendo que foram analisados corpos de prova injetados criofraturados e corpos de prova injetados criofraturados após serem submetidos a 60% do valor de tensão na ruptura amostra.

As superfícies criofraturadas foram analisadas em vários aumentos e através de diferentes regiões, visando avaliação da interface fibra-matriz, dispersão das fibras, comportamento sob tensão, entre outros.

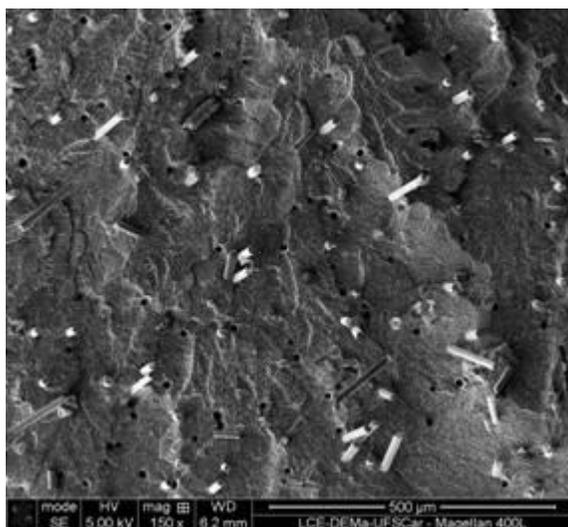
Na figura 5.11, é possível verificar a vista geral das superfícies criofraturadas com aumento de 150x. Para todas as amostras pode-se observar uma boa dispersão das fibras na matriz polimérica, lembrando que a concentração é de apenas 10% em massa, e a presença de fibras fraturadas, bem como de orifícios originados de fibras que ficaram na superfície da outra parte fraturada.



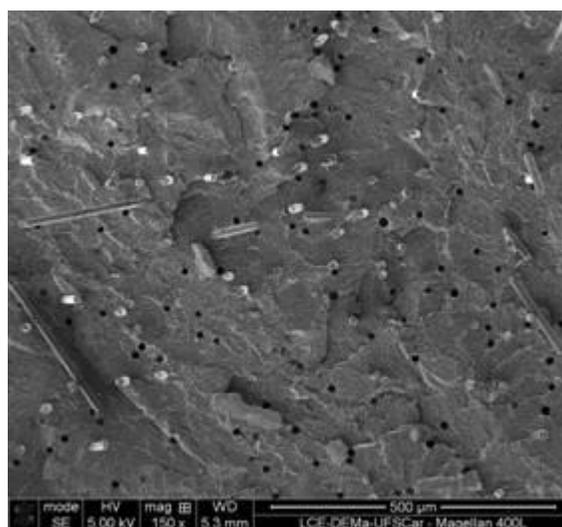
(Amostra 1)



(Amostra 2)



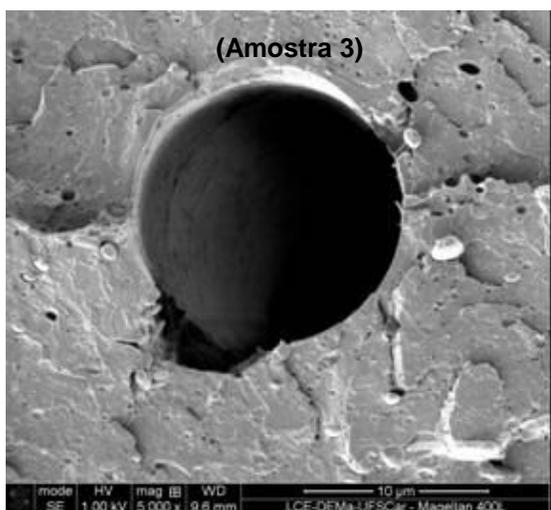
(Amostra 3)



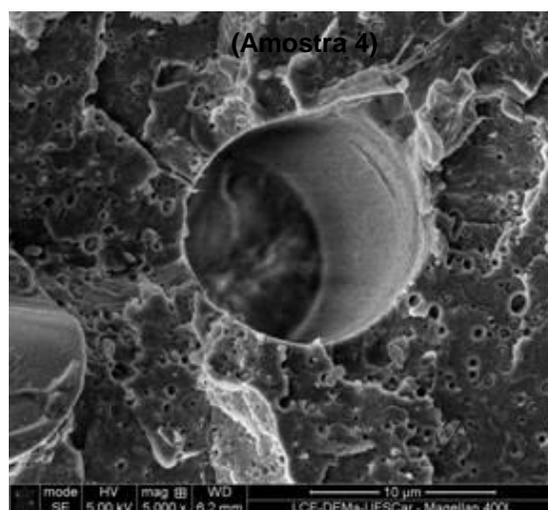
(Amostra 4)

Figura 5.11 – Vista Geral - Micrografias de MEV das amostras 1, 2, 3 e 4 com aumento de 150x.

Visando avaliar os orifícios gerados pelo arrancamento das fibras sob fratura frágil, procurou-se observar se a fibra foi totalmente arrancada deixando um orifício completamente vazio ou se houve quebra da fibra dentro do orifício. A figura 5.12 ilustra imagens de cada uma das amostras e, para a amostra 01, foi escolhido ilustrar o orifício encontrado sem fibra quebrada em seu interior.



(Amostra 1)



(Amostra 2)

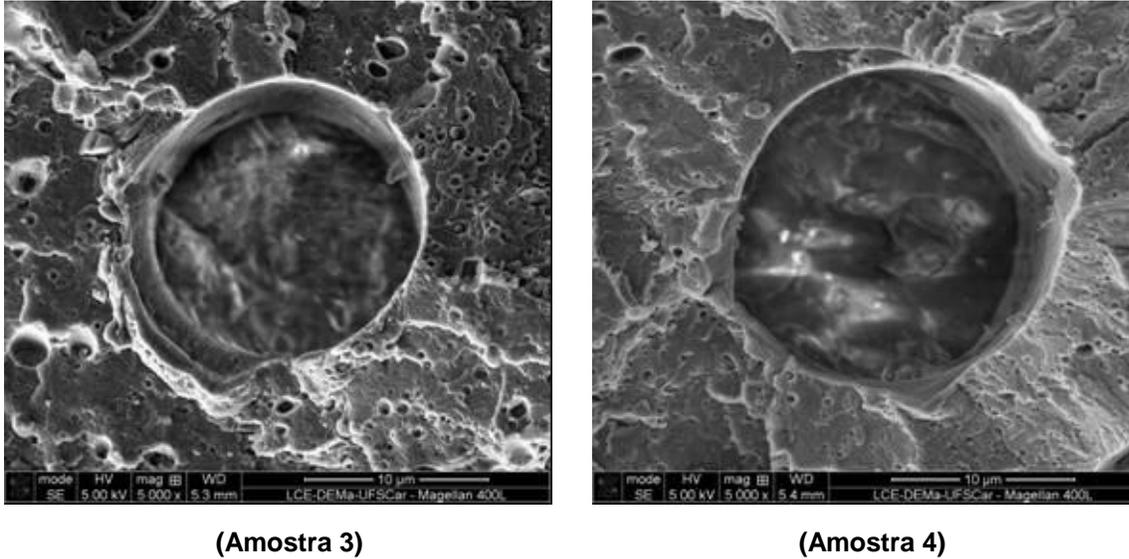


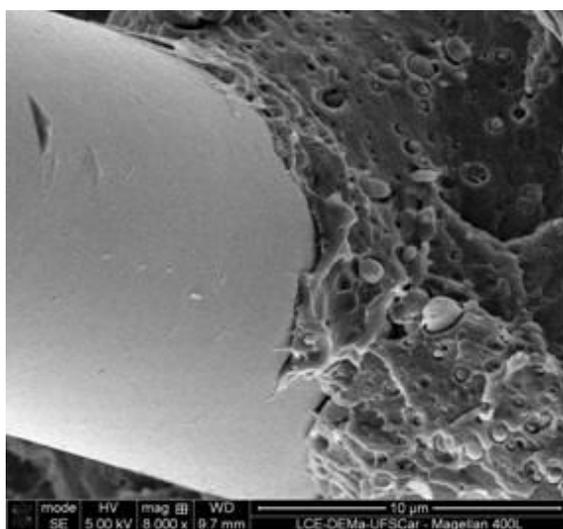
Figura 5.12 – Vista dos orifícios após arrancamento das fibras - Micrografias de MEV das amostras 1, 2, 3 e 4 com aumento de 5.000x.

Com este propósito, foi possível verificar, na maioria das amostras, a presença de orifícios contendo fibras rompidas em seu interior, e com paredes internas rugosas, indicando interação adequada fibra-matriz. De acordo com os fundamentos, a quebra de uma fibra durante a fratura criogênica da superfície do compósito deixando uma parte da fibra dentro da matriz, é sinal de boa adesão interfacial. Na amostra 1 foram encontrados orifícios vazios e com paredes internas lisas, indicando que as fibras sofreram um processo de deslocamento (*debonding*), seguido de um processo de puxamento (*pull-out*). Isto evidencia uma pobre adesão fibra-matriz naquela região.

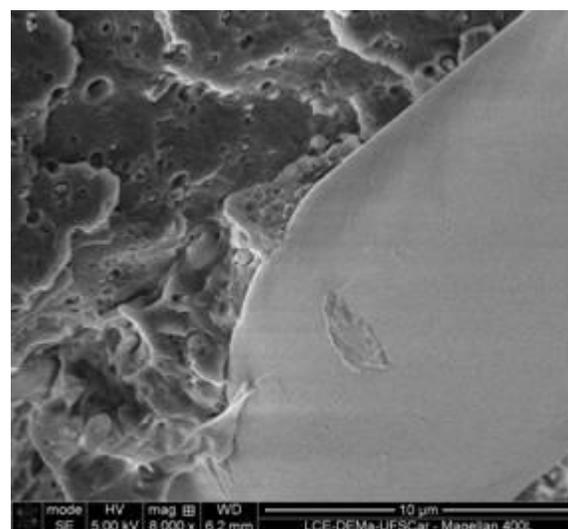
Visando melhor avaliação da interação fibra-matriz na região de interface, foram observadas as regiões de base das fibras de vidro com um aumento de 8.000x em cada uma das amostras, conforme figura 5.13 e, visando avaliar as regiões de pré estiramento até 60% da tensão de ruptura, foram geradas as imagens descritas nas figuras 5.14 e 5.15.

Avaliando-se estas imagens da figura 5.13, a seguir, foi possível observar que todas as 4 amostras mostram interação razoável fibra-matriz. Nas amostras 1 e 2 é possível observar a matriz bem aderida a fibra, indicando um bom acoplamento fibra-matriz. Por outro lado, nas amostras 3 e 4, a aspereza da superfície da fibra mostra que ocorreu o acoplamento antes da deformação durante criofratura. Apesar das diferenças de aspecto, é possível concluir que houve acoplamento significativo em todas as amostras avaliadas.

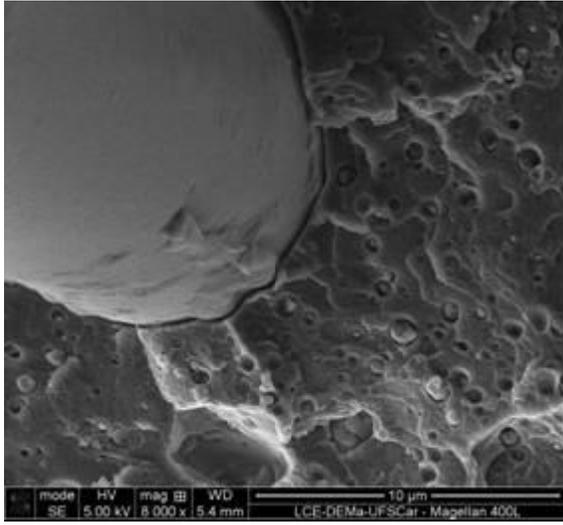
Na imagens 5.14 e 5.15, todas as fibras mostram em sua superfície de topo que sofreram fratura essencialmente frágil após serem arrancadas da outra superfície de fratura. As micrografias mostram uma adesão interfacial muito boa, sem a ocorrência de deslocamento fibra-matriz, além de evidenciarem a camada de recobrimento químico contornando o topo das fibras.



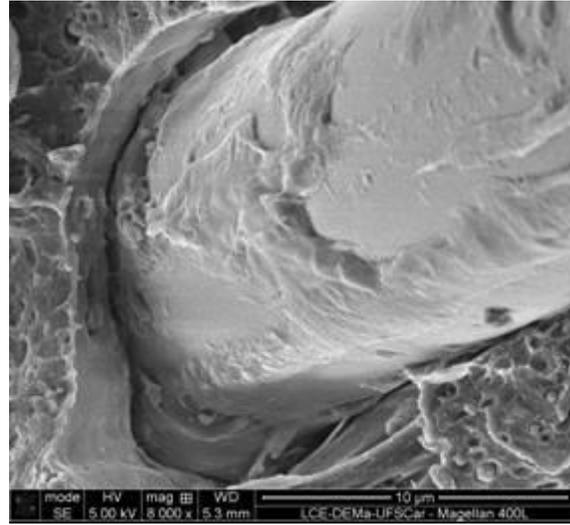
(Amostra 1)



(Amostra 2)

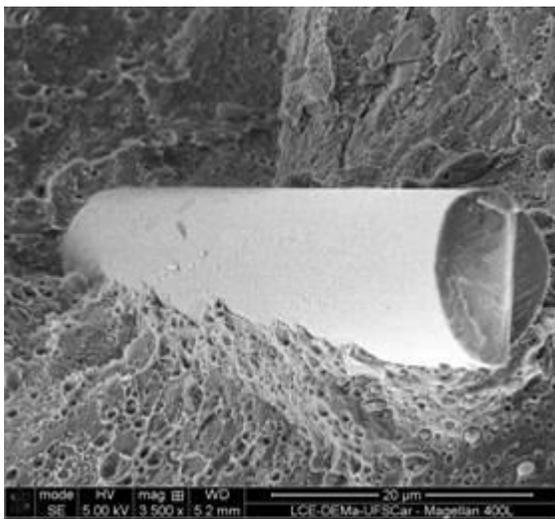


(Amostra 3)

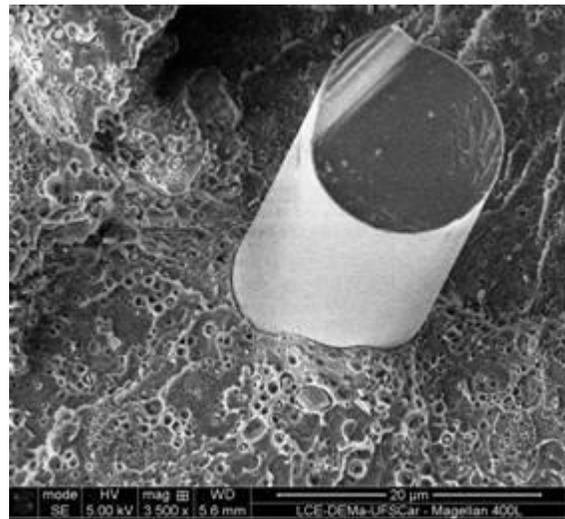


(Amostra 4)

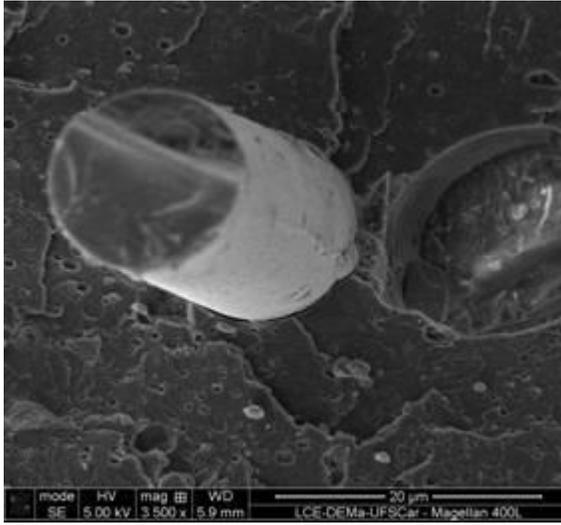
Figura 5.13 – Vista da região de interface - Micrografias de MEV das amostras 1, 2, 3 e 4 com aumento de 8.000 X.



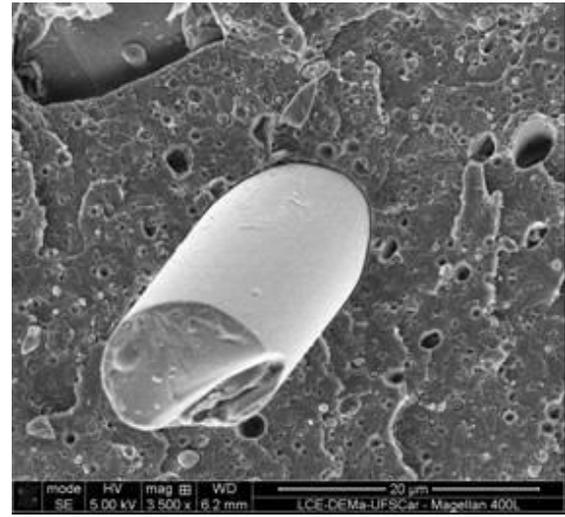
(Amostra 1 - Tensionada)



(Amostra 2 - Tensionada)

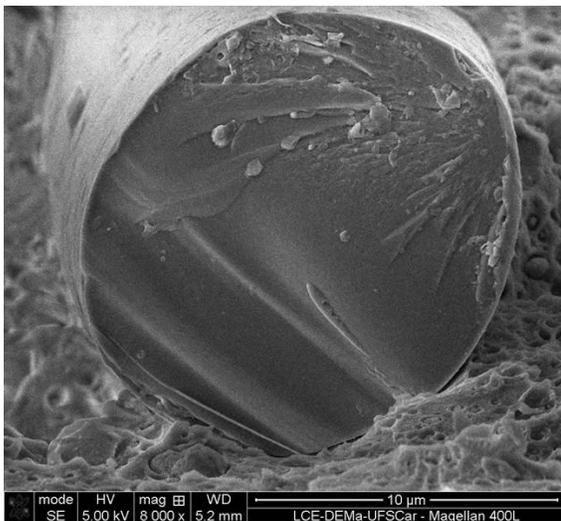


(Amostra 3 - Tensionada)

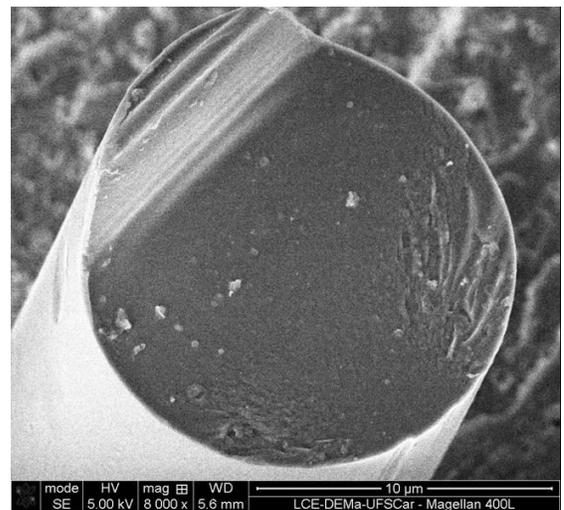


(Amostra 4 - Tensionada)

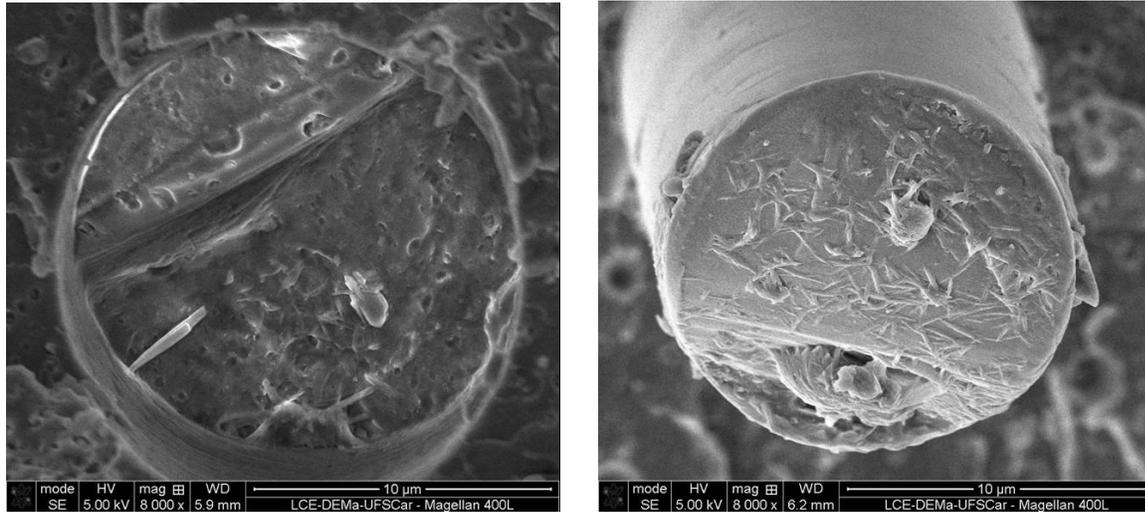
Figura 5.14 – Vista das amostras criofraturadas após sofrerem o processo de pré-estiramento até suportarem a tensão de 60% da tensão na ruptura - Micrografias de MEV das amostras 1, 2, 3 e 4 com aumento de 1.500x.



(Amostra 1 - Tensionada)



(Amostra 2 - Tensionada)

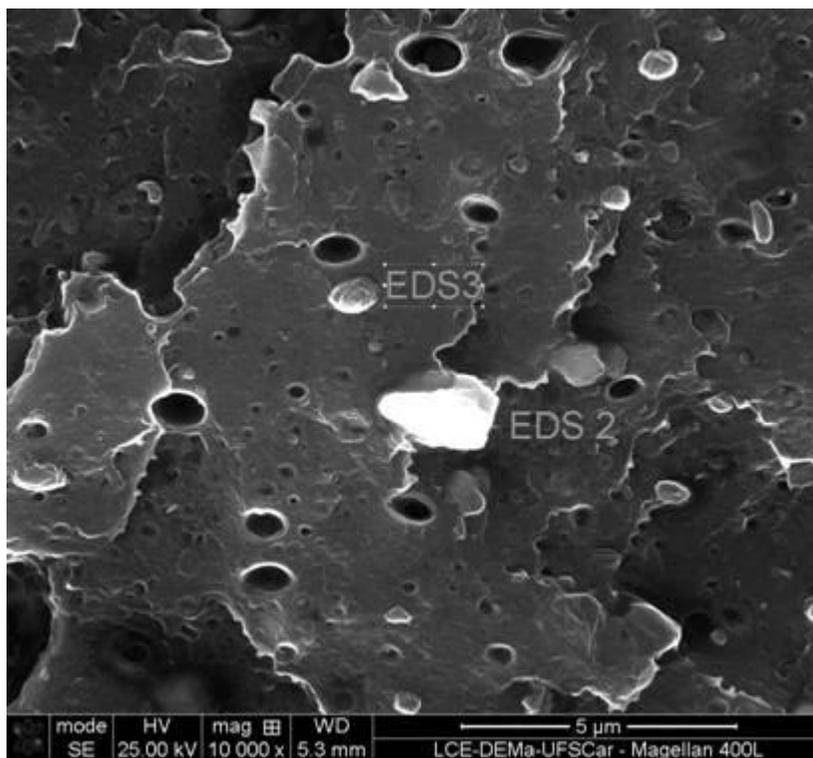


(Amostra 3 - Tensionada)

(Amostra 4 - Tensionada)

Figura 5.15 – Vista da região de topo das amostras crio-fraturadas após sofrerem o processo de pré-estiramento até suportarem a tensão de 60% da tensão na ruptura - Micrografias de MEV das amostras 1, 2, 3 e 4 com aumento de 8.000x.

Em todas as micrografias apresentadas até aqui, foi verificada a presença de partículas dispersas na matriz. Considerando que a matriz das micrografias foi preparada na forma de composto, é possível observar que as partículas de CaCO_3 e de outros aditivos aparecem quando observadas em maiores aumentos. Como exemplo, é apresentada a imagem da amostra 1, na figura 5.16.



(Amostra 1)

Figura 5.16 – Vista da matriz com diferentes partículas - Micrografia de MEV da amostra 1 com aumento de 10.000x.

Para comprovar que as partículas, com dimensões bem inferiores aos diâmetros das fibras de vidro, possuem elementos correspondentes aos aditivos do composto de PVC, foi realizada microanálise através de EDS ou EDX (*Energy Dispersive X-ray detector*). Os resultados obtidos indicam que: a) na região da matriz a base de PVC, observa-se os elementos cloro e carbono em maiores concentrações em massa (wt%) e atômica (at%), (vide tabela abaixo da figura 5.17). Além disto, observa-se a presença dos elementos de ouro (Au), correspondente a cobertura de preparação das amostras, de sódio (Na) e de zinco (Zn), correspondente ao estabilizante térmico utilizado no composto, a presença de silício (Si), alumínio (Al) e magnésio (Mg), correspondente a presença de óxidos de Si (SiO_2), de Al (Al_2O_3) e de Mg (MgO) na fibra de vidro, detectados em camadas inferiores da amostra; b) nas partículas de maior dimensão (identificadas

como EDS2) foi verificada uma elevada presença de carbono, oxigênio e cálcio, além de cloro, sódio, zinco e magnésio e ouro (vide tabela abaixo da figura 5.18). As concentrações de massa atômica de carbono, oxigênio, cálcio e cloro sobressaem entre os outros elementos, indicando a presença principalmente do PVC e de CaCO_3 . Assim, acredita-se tratar de partículas de alta concentração de CaCO_3 presente no composto de PVC; c) nas partículas menores, marcadas como EDS3, foi verificada composição similar a da matriz, com partículas dispersas de CaCO_3 , conforme observado na figura 5.19 e correspondente tabela.

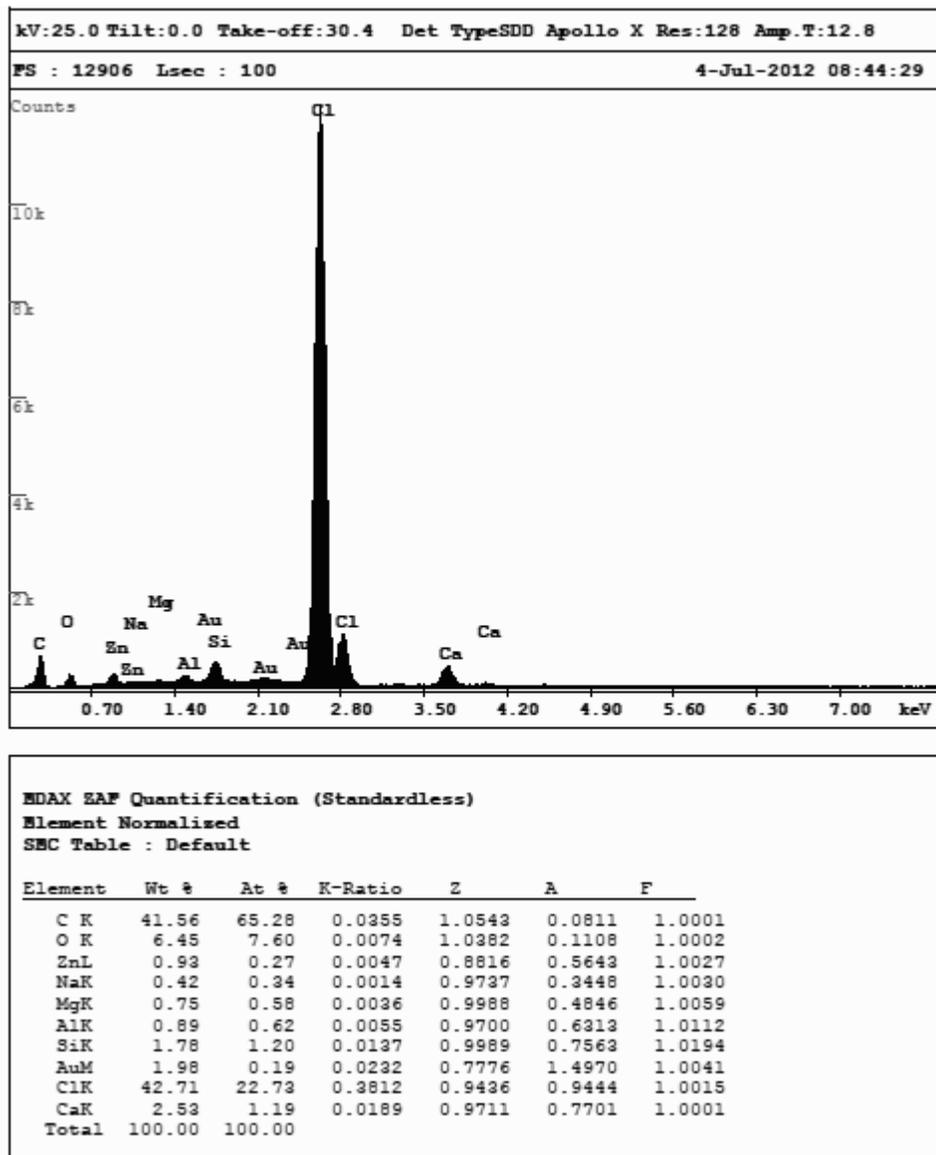


Figura 5.17 – Microanálise da região da matriz de PVC observada na figura 5.16.

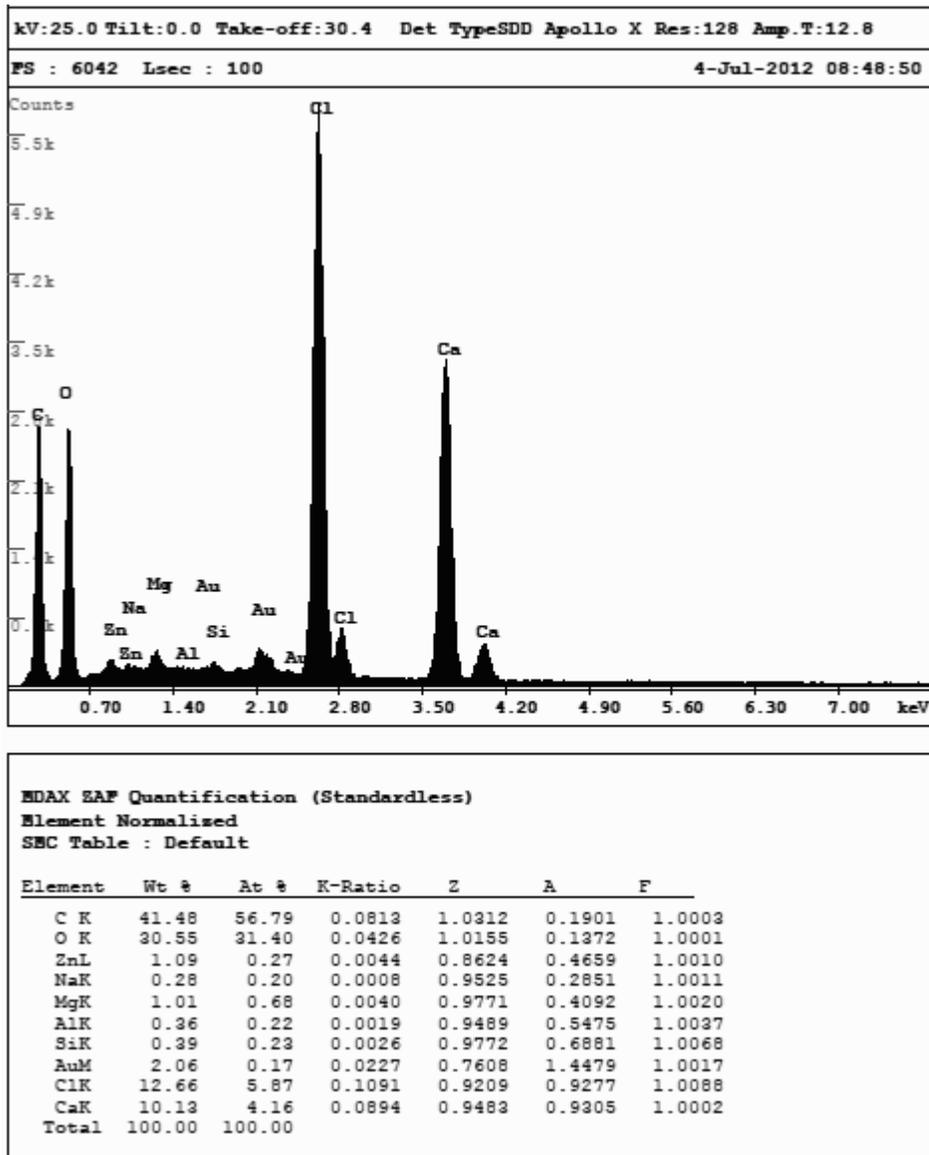


Figura 5.18 – Microanálise da região das partículas marcadas como EDS2 observada na figura 5.16.

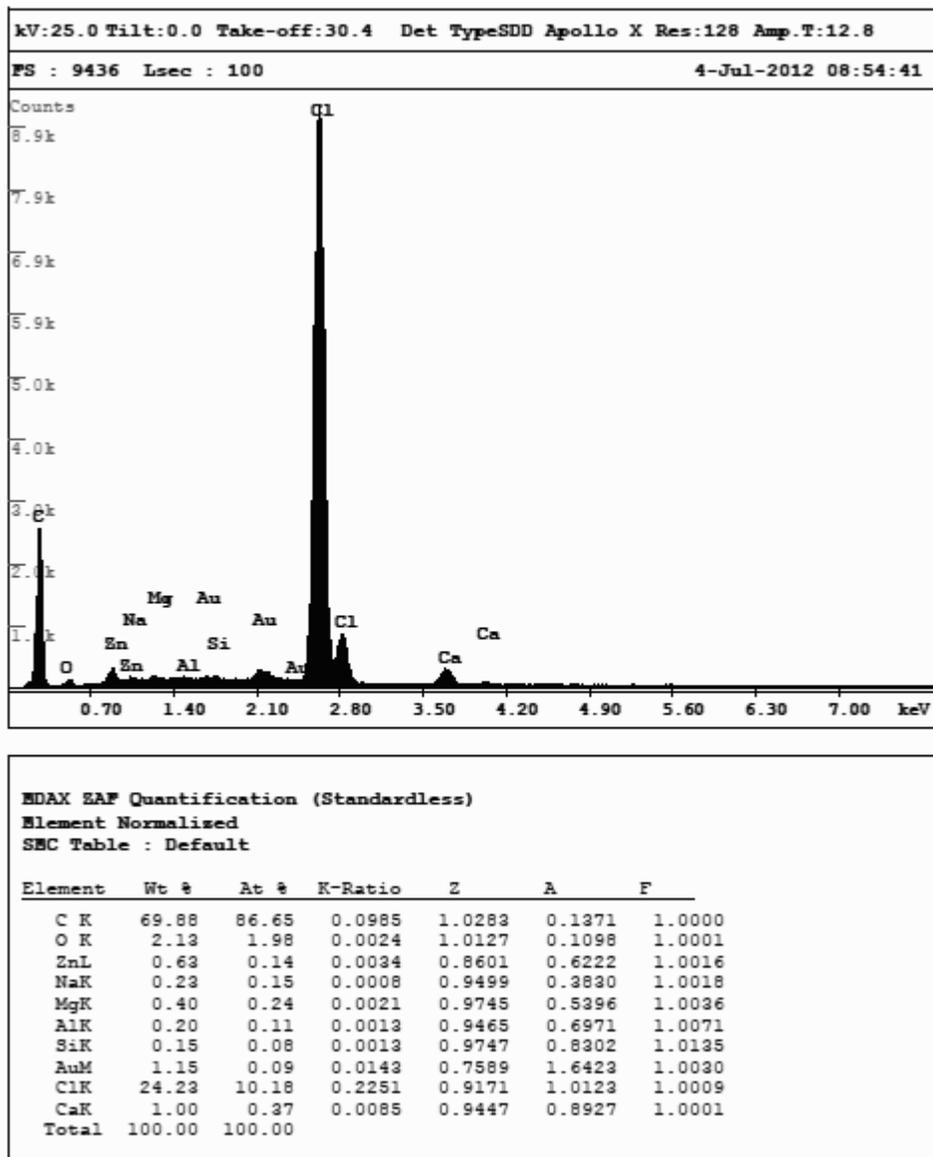


Figura 5.19 – Microanálise da região das partículas marcadas como EDS3 observada na figura 5.16.

5.8 Resumo das principais observações experimentais

Os principais resultados de ensaios mecânicos de temperatura de termo-distorção estão descritos na tabela 5.8.

Tabela 5.8 – Resumo das principais propriedades avaliadas.

	Resistência à Tração (MPa)	Deformação na Ruptura sob tração (%)	Resistência à Flexão (MPa)	Módulo sob Flexão (GPa)	Resistência ao Impacto Izod com entalhe (J/m)	HDT (°C)
Amostra 0	32,1 ± 1,8	35,1 ± 10,6	67,9 ± 1,5	3,6 ± 0,2	41,8 ± 4,5	58,5 ± 1,1
Amostra 1	46,9 ± 1,2	5,3 ± 0,5	77,5 ± 1,2	4,7 ± 0,2	31,4 ± 2,3	63,4 ± 1,1
Amostra 2	35,5 ± 1,4	17,8 ± 4,8	81,2 ± 0,5	5,0 ± 0,2	34,2 ± 3,5	63,5 ± 1,0
Amostra 3	29,1 ± 2,8	15,8 ± 5,5	76,1 ± 3,5	5,2 ± 0,5	32,7 ± 2,3	63,3 ± 1,1
Amostra 4	29,4 ± 1,6	17,4 ± 3,2	82,4 ± 0,9	5,7 ± 0,7	31,8 ± 3,2	63,9 ± 1,4

Como principais observações experimentais, destacam-se:

- Nas propriedades sob tração, o módulo apresentado pelos compósitos, amostras 1, 2, 3 e 4, ficou de 42 a 49% acima do obtido pelo composto de PVC sem reforço, amostra 0, sem diferença significativa entre os diferentes recobrimentos químicos avaliados, uma vez que o módulo está mais relacionado com a presença das fibras no compósito que com a qualidade da interface. Isto representa que a incorporação de 10% em massa de fibra de vidro, para todos os recobrimentos químicos que estão sendo avaliados,

conferiu um aumento de rigidez ao material. Todos os compósitos apresentaram menor deformação que o composto puro (amostra 0), sendo que a amostra 1 (amino silano + filmógeno base poliuretano), apresentou resultado 85% abaixo da amostra 0, o que indica maior fragilidade e boa interface fibra-matriz;

- Nas propriedades sob flexão, foi possível verificar que a presença de 10% em massa de reforço nos compósitos (amostra 1 – 4) aumentou significativamente o módulo quando comparado ao composto referência (amostra 0);
- Nas propriedades sob impacto, todas as amostras de PVC reforçado com fibra de vidro apresentaram queda na resistência ao impacto izod entalhado quando comparadas ao PVC puro, a amostra 01 foi a que apresentou maior redução nesta propriedade, 24,8%. Isto pode ser justificado pela substituição de 10% em massa de material dúctil (composto PVC) por material frágil (fibra de vidro);
- Houve um aumento na temperatura de termo-distorção das amostras com reforço entre 4,8 e 5,4°C, o que representa uma evolução entre 8,2 e 9,2%, quando comparadas ao composto puro;
- De um modo geral, todos os compósitos apresentaram interface razoável entre a fibra e a matriz do composto de PVC, apresentando interação fibra-matriz na região de interface e boa dispersão das fibras na matriz.

6. CONCLUSÕES

Considerando que o principal objetivo deste trabalho de mestrado foi avaliar a interface entre a matriz polimérica e o reforço em compósitos de PVC com diferentes fibras de vidro curtas, utilizando como única variável o tratamento químico utilizado como recobrimento superficial das fibras durante sua produção, é possível chegar as seguintes conclusões após os resultados obtidos:

- Como era de se esperar, o procedimento escolhido para incorporação das fibras de vidro no composto rígido de PVC proporcionou tanto uma quebra excessiva das fibras, como uma degradação termomecânica do PVC, observados pela larga dispersão dos comprimentos de fibra medida e pelo aspecto de amarelecimento dos corpos de prova;

- Apesar do comprimento médio das fibras serem superiores aos valores de comprimentos críticos estimados para cada amostra, a eficiência de reforço observada através das propriedades mecânicas pode ter ficado comprometida pela fração significativa de fibras de vidro com comprimentos inferiores aos valores de comprimentos críticos calculados. Esta fração de fibras dificulta a transferência de tensão da matriz de PVC para o reforço fibroso, reduzindo os valores de módulo de elasticidade e de resistência na ruptura em relação aos valores estimados para tais propriedades;

- Os tratamentos de recobrimento químico da fibra de vidro não mostraram um desempenho muito diferente entre eles. De uma forma geral o tratamento químico com filmógeno à base de poliuretano e somente à base de silano, sem filmógeno, ou seja, as fibras A e B, proporcionou compósitos, amostras 01 e 02, respectivamente, com maior destaque na tensão no escoamento, tensão e alongamento na ruptura sob tração. Ambos os tratamentos químicos com filmógenos a base de polietileno, ou seja, fibras C e D, mostraram comportamentos superiores e semelhantes através dos resultados mecânicos sob

tração conforme observados para as amostras 03 e 04, respectivamente. Os desempenhos sob flexão para os diferentes tratamentos químicos mostraram que estas amostras apresentaram melhor valores de módulo que as outras. Nenhuma diferença significativa foi observada entre os tratamentos químicos para os resultados obtidos sob impacto e termo distorção;

- As micrografias obtidas por MEV também não mostraram diferenças significativas entre as amostras analisadas. Em todas elas pode ser observado que a molhabilidade proporcionada pelos diferentes tratamentos químicos parece adequada. Detalhes na interface destas micrografias mostram quase nenhum espaço vazio, o que evidenciaria falta de molhabilidade.

- A adesividade interfacial pode ser analisada através micrografias das amostras pré-tensionadas. O ancoramento das fibras na matriz é bastante satisfatório e algumas fibras sofreram a quebra antes de serem puxadas para fora dos orifícios, através do mecanismo de *pull-out*. Em todas as amostras podem ser observados indícios de interação química entre a matriz e a superfície do reforço;

- Aparentemente todos os tratamentos químicos se mostraram satisfatórios para o desempenho dos compósitos. A perda de desempenho do reforço fibroso pode ser conseqüência da quebra demasiada das fibras durante o procedimento de incorporação e conseqüente moldagem por injeção.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas sugestões para estudos de complementação a esta pesquisa de mestrado estão listadas a seguir:

1) Realizar testes com maior concentração em massa de fibra de vidro, visando avaliar a evolução das propriedades mecânicas e definição de uma concentração ótima para otimização de propriedades visando aplicações técnicas;

2) Estudo de processamento adequado para incorporação de fibras de vidro em PVC, visando boa homogeneidade e dispersão das fibras em um processo de baixo risco de degradação do polímero;

3) Estudo de outras propriedades de compósitos de PVC reforçados com fibra de vidro, como resistência à fluência, temperatura de amolecimento Vicat, coeficiente de expansão térmica, entre outras.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Rodolfo, A.J.; Nunes, L.R.; Ormanji, W. Tecnologia do PVC. 2. ed. São Paulo: Proeditores/Braskem, 448p, 2006.

[2] Feltran, M.B.; Diaz, F.R.V. Compósitos de PVC Reforçados com Fibra de Vidro: Utilização de Técnicas de Processamento Convencionais da Indústria Brasileira. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol 17, nº 4, 276 – 283. 2007.

[3] Grizzo, L.H.; Desenvolvimento de PVC reforçado com fibras de vidro longas para fabricação de produtos moldados – Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos, 2009.

[4] Chawla, K.K.; *Fibrous Materials*, 1ª edição: Cambridge – USA, 1998.

[5] ABMACO. *Compósitos 1: Materiais, Processos, Aplicações, Desempenhos*, 1ª edição: ABMACO, 2008.

[6] Jones, F.R; *Handobook of Polymer-Fibre Composites*, Longman Scientific & Technical.

[7] ABMACO. Encontro Regional de Curitiba – Reforços para Compósitos Fibra de Vidro, 2011.

[8] Wu, S. *Polymer Interface and Adhesion*: M. Dekker – N.Y., 1982.

[9] Pluedemann, E.P. *Silane Coupling Agent*: P. Press – N.Y., 1991

[10] Bollini, G.S.; Influência de polipropileno maleado no comportamento de fratura (EWF) de compósitos de polietileno/fibra de vidro – Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos, 2012.

[11] Souza Almeida, S.P. Avaliação das Propriedades Mecânicas de Compósitos Pultrudados de Matriz Polimérica com Reforço de Fibra de Vidro. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.

[12] Hage JR, E.; “Blendas Poliméricas e Compósitos” Apostila do Instituto Latino Americano de Tecnologia, Campinas. (1989).

[13] Rabello, M. S., “Aditivação de Polímeros”, SP, Artliber Editora 2000.

[14] Sousa, J.A.; Hage Jr, E. Compósitos Termoplásticos. Tecnologia de Termoplásticos. Módulo 4. Núcleo de Excelência em Reologia e Processamento de Polímeros (NRPP). Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa). Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), 2005.

[15] Hull D., CLYNE T. W. “An Introduction to Composite Materials” Cambridge University Press, 1996.

[16] Agarwal B. D., Broutman L. J., Chandrashekhara K. Analysis and performance of fiber composites 3a ed. John Wiley & Sons, New Jersey, 2006.

[17] Kagan, V.A.; McPherson, R.; Chung, J.S. An Advanced High Modulus (HMG) Short Glass-Fiber Reinforced Nylon 6: Part I – Role and Kinetic of Fiber-Glass Reinforcements. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2003.

[18] Thomason, J.L.; Vluc, M.A. Influence of Fibre Length and Concentration on the Properties of Glass Fibre-reinforced Polypropylene: 1. Tensile and Flexural Modulus. Composites: Parte A 27A, 1996.

[19] Thomason, J.L. The Influence of Fibre Length and Concentration on the Properties of Glass Fibre Reinforced Polypropylene. 6. The Properties of Injection

Moulded Long Fibre PP at High Fibre Content. Composites: Part A 36, 995-1003, 2005.

[20] Thomason, J.L. Micromechanical Parameters from Macromechanical Measurements on Glass Reinforced Polyamide 6,6. Composites Science and Technology 61, 2001.

[21] Silverman, E.D.; Short-Glass-Fiber Reinforcement of PVC Molding Compounds. Plastics Compounding, January/February 1986.

[22] Balow, M.J.; Fuccella, D.C. Glass-Fiber-Reinforced Poly(Vinyl Chloride), a Valuable Engineering Thermoplastics. Journal of Vinyl Technology, June 1982, Vol 4, n°2.

[23] Deanin, R.D.; Michaels, G.C. Reinforced Poly(vinyl chloride) – The Ultimate Rigid Vinyl*. Journal of Vinyl Technology, March 1984, Vol 6, n° 1.

[24] Laura, D.M.; Keskkula, H.; Barlow, J.W.; Paul, D.R. Effect of Glass Fiber Surface Chemistry on the Mechanical Properties of Glass Fiber Reinforced, Rubber-toughened Nylon 6. Polymer 43, 2002.

[25] Summers, J.W.; Faber, E.; Kinson, P.L.; Rabinovitch, E.B. Vinyl Composites – Fiberglass Reinforced PVC. Journal of Vinyl Tecnology, June 1990, Vol 12, n° 2.

[26] Lopes, P.E. Influência das Características do Compatibilizante de Polipropileno Maleificado nas Propriedades Mecânicas de Polipropileno Reforçado com Fibras de Vidro Curtas/ Paulo Edson Lopes. São Carlos: UFSCar, 366p, 2003.

[27] Sena Neto, A. R. Resistência de Linha de Solda em Moldados por Injeção de Compósitos de Polipropileno com Talcos e Fibra de Vidro/ Alfredo Rodrigues de Sena Neto. – São Carlos: UFSCar, 132p, 2004.

[28] D. de Souza, C.D. Regeneração Térmica de Argilas Comerciais para Reutilização na Clarificação de Óleo de Soja. Universidade Federal de Santa Catarina. Fevereiro de 2002.

[29] Alves, J.P.D. Análise do Processo de Gelificação de Compostos Rígidos de PVC. Universidade Federal de São Carlos, 2007.

[30] Canevarolo, S.V.Jr. Ciência dos Polímeros, 2ª edição: Artliber, 2002.

[31] Callister, W.D. Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução, 7ª edição: LTC, 2008.

[32] Moriwaki, T. Mechanical Property Enhancement of Glass Fibre-reinforced Polyamide Composite Made by Direct Injection Moulding Process. Composites: Part A 27A, 1996.

[33] Ota, W.N. Análise de Compósitos de Polipropileno e Fibras de Vidro Utilizados pela Indústria Automotiva Nacional. Universidade Federal do Paraná, 2004.