

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

**INFLUÊNCIA DE COMPATIBILIZAÇÃO INTERFACIAL NO COMPORTAMENTO
MECÂNICO DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO COM REFORÇO HÍBRIDO
DE FIBRAS E MICROESFERAS OCAS DE VIDRO**

Gabriel Matos da Silva

São Carlos-SP

2021

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

**INFLUÊNCIA DE COMPATIBILIZAÇÃO INTERFACIAL NO COMPORTAMENTO
MECÂNICO DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO COM REFORÇO HÍBRIDO
DE FIBRAS E MICROESFERAS OCAS DE VIDRO**

Gabriel Matos da Silva

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. Leonardo Bresciani Canto

Coorientador: Dr. José Alexandrino de Sousa

São Carlos-SP

2021

DEDICATÓRIA

À minha esposa Helga, por me fazer acreditar que esse sonho era possível.

Aos meus filhos, Martina e Arthur, por me inspirarem diariamente a ser uma pessoa melhor.

Aos meus pais, Wilson e Sandra, pelo apoio e amor incondicional.

Ao meu orientador, Prof. Dr. José Alexandrino de Sousa, pela oportunidade, confiança e pela paciência inestimável ao longo da orientação.

A todos os grandes pesquisadores espalhados pelo Brasil: aos que já foram reconhecidos e àqueles que, mesmo sendo pesquisadores natos, ainda não tiveram a oportunidade de revelar seu potencial.

A todas as pessoas que não tiveram a oportunidade de aprender a ler, escrever ou pesquisar, pois acredito que a ciência só será completa quando for verdadeiramente inclusiva e acessível a todos.

VITAE

Bacharel em Engenharia Mecânica pela Universidade São Francisco (2015).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Gabriel Matos da Silva, realizada em 15/12/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. José Alexandrino de Souza (UFSCar)

Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio (UFSCar)

Prof. Dr. Márcia Cristina Branciforti (USP)

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

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. José Alexandrino de Sousa, meu orientador, por acreditar em mim mesmo quando eu ainda não tinha nada a oferecer.

Aos técnicos dos laboratórios de polímeros do DEMa, Osvaldo Souza, Fernando Passareli e Lourival Varanda, pela dedicação, pelas orientações e pela inestimável ajuda na operação dos equipamentos e na execução dos ensaios.

Ao Fernando de Almeida Sá e Thiago Patrício por toda a ajuda e suporte durante a injeção dos corpos de prova, uma etapa essencial para a realização deste trabalho.

Aos meus colegas de trabalho Gisele Penteado, Marcelo Alonso, Lucas Graças e Silvia Ribeiro, pela compreensão, apoio e colaboração ao longo de todo o período do mestrado.

À Juliana Hoehne, minha primeira grande referência na pesquisa, por me inspirar a iniciar essa jornada. Ao Claudio Oliosi, por acreditar no meu trabalho desde o início e me oferecer o suporte necessário para começar. Ao Andrios de Sousa, pela paciência e compreensão na execução deste projeto. E ao Helvio Manke, por autorizar e possibilitar a realização deste mestrado.

À Helga Wysocki, minha esposa, por suportar todas as turbulências que o mestrado trouxe e sempre acreditar nos meus sonhos. Ao Wilson Roberto da Silva, por ser minha maior referência na área da tecnologia e um pai muito melhor do que eu poderia merecer. À Sandra Regina, minha mãe, pelo exemplo de dedicação e por me amar em todos os momentos. Aos meus filhos, Martina e Arthur Wysocki, por compreenderem minha ausência durante as incontáveis horas de estudo.

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

RESUMO

A hibridização de microesferas de vidro ocas com fibras de vidro curtas em polipropileno pode resultar em compósitos poliméricos de baixo custo e densidade, adequados para engenharia. Embora a adição de cargas em compósitos termoplásticos geralmente reduza a resistência mecânica, pesquisas recentes indicam que, ao compatibilizar adequadamente as fibras de alta e baixa razão de aspecto, é possível alcançar propriedades mecânicas desejáveis, como rigidez, resistência e tenacidade. Com o objetivo de ampliar o entendimento deste mecanismo de reforço mecânico em compósitos ternários de PP com reforço híbrido de FV (pré-tratada com aminosilano) e MEVO, este trabalho avaliou a influência das interações interfaciais polímero-reforço nas propriedades mecânicas de curta duração. Foram analisadas três condições distintas de compatibilização interfacial: (i) MEVO pré-tratada com aminosilano e matriz de PP modificada com adição de compatibilizante interfacial de PP funcionalizado com anidrido maleico (PP-g-MAH), (ii) MEVO sem tratamento e matriz modificada com PP-g-MAH e (iii) MEVO sem tratamento e matriz sem compatibilizante. Os compósitos foram moldados por injeção com mistura direta de concentrados binários de PP/FV e PP/MEVO pré-extrudados. Os ensaios de tração e flexão mostraram um leve aumento no módulo elástico dos compósitos ternários com maior reforço híbrido, independentemente do teor de MEVO e da adesão interfacial das microesferas com a matriz de PP. A resistência, por sua vez, depende fortemente da adesão interfacial polímero-MEVO, apresentando queda nas propriedades mecânicas sem tratamento na MEVO, mesmo com a presença do compatibilizante PP-g-MAH. Com a pré-tratamento da MEVO com aminosilano e o uso do compatibilizante, as propriedades mecânicas se mantiveram elevadas, comparáveis aos compósitos binários de referência PP/FV com 25% e 30% de FV. A análise dinâmico-mecânica (DMA) confirmou a importância da compatibilização interfacial no comportamento mecânico.

Palavras-chave: Compósitos híbridos; Interações interfaciais; Propriedades mecânicas

ABSTRACT

INFLUENCE OF INTERFACIAL COMPATIBILITY ON THE MECHANICAL BEHAVIOR OF POLYPROPYLENE COMPOSITES WITH HYBRID REINFORCEMENT OF GLASS FIBERS AND HOLLOW GLASS BEADS

The hybridization of hollow glass microspheres with short glass fibers in polypropylene can result in low-cost, low-density polymer composites suitable for engineering. Although the addition of fillers in thermoplastic composites generally reduces mechanical strength, recent research indicates that by properly matching high and low aspect ratio fibers, it is possible to achieve desirable mechanical properties, such as stiffness, strength and toughness. In order to broaden the understanding of this mechanical reinforcement mechanism in ternary PP composites with hybrid reinforcement of FV (pretreated with aminosilane) and MEVO, this work evaluated the influence of polymer-reinforcement interfacial interactions on short-term mechanical properties. Three different interfacial compatibilization conditions were analyzed: (i) MEVO pretreated with aminosilane and PP matrix modified with addition of interfacial compatibilizer of PP functionalized with maleic anhydride (PP-g-MAH), (ii) MEVO without treatment and matrix modified with PP-g-MAH and (iii) MEVO without treatment and matrix without compatibilizer. The composites were injection molded with direct mixing of pre-extruded PP/FV and PP/MEVO binary concentrates. Tensile and flexural tests showed a slight increase in the elastic modulus of the ternary composites with higher hybrid reinforcement, regardless of the MEVO content and the interfacial adhesion of the microspheres with the PP matrix. The strength, in turn, strongly depends on the polymer-MEVO interfacial adhesion, presenting a decrease in the mechanical properties without MEVO treatment, even with the presence of the PP-g-MAH compatibilizer. With the pretreatment of MEVO with aminosilane and the use of the compatibilizer, the mechanical properties remained high, comparable to the reference binary composites PP/FV with 25% and 30% FV. The dynamic mechanical analysis (DMA) confirmed the importance of interfacial compatibilization in the mechanical behavior.

Keywords: Hybrid composites; Interfacial interactions; Mechanical properties.

PUBLICAÇÕES

- SILVA, G. M.; CARVALHO, G. B.; CANTO, L. B.; SOUSA, J. A. – Mechanical Strength Behavior of Polypropylene Composites with Hybrid Glass Fibers and Hollow Microspheres, Proceedings of the 16th Brazilian Polymer Conference, October 24-28, 2021, Ouro Preto-MG., Brasil.
- SILVA, G. M.; CARVALHO, G. B.; CANTO, L. B.; SOUSA, J. A. – Influence of interfacial compatibilization on mechanical behavior of polypropylene composites with hybrid glass fibers and hollow microspheres, Proceedings of the 18th Brazilian Polymer Conference, October 19-23, 2021, Campos do Jordão-SP., Brasil.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xxiii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1 Compósitos poliméricos – definição, limitações e vantagens	5
2.2 Matriz polimérica de polipropileno	6
2.1.1 Aspectos Gerais	6
2.1.2 Configuração, Estrutura no Estado Sólido e Morfologia	8
2.3 Reforços – Fibras e Cargas	11
2.3.1 Fibras	11
2.3.2 Fabricação das Fibras de Vidro	12
2.3.3 Encimagem (“Sizing”)	14
2.3.4 Cargas	14
2.3.5 Microesferas de vidro ocas (MEVO)	16
2.4 Aspectos gerais sobre a interface fibra/matriz	18
2.4.1 Definição de interface e interfase	18
2.4.2 Tensão e Energia Superficial	20
2.4.3 Trabalho de Adesão	21
2.4.4 Molhabilidade	22
2.4.5 Agentes de acoplagens para cargas e fibras de vidro	23
2.4.6 Processo de funcionalização do PP com o anidrido maleico	25
2.4.7 Tratamento superficial da fibra de vidro	26
2.4.8 Reação entre o anidrido maleico e a fibra	27
2.5 Fundamentos sobre reforçamento mecânico de termoplásticos	29
2.5.1 Previsão do comportamento mecânico	29

2.5.2 Compósitos Reforçados com Fibra Curta.....	30
2.6 Processamento dos materiais compósitos	34
3 ESTADO DA ARTE	37
3.1 Influência da adição de microesfera de vidro (maciças ou oca) nas propriedades físicas, mecânicas e morfológicas de materiais compósitos poliméricos	37
3.2 Influência da compatibilização entre matriz/fibra e matriz/microesfera de vidro oca em compósitos fibro-particulados.....	46
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	57
4.1 Polipropileno (PP).....	57
4.1.1 Fibra de Vidro (FV)	57
4.2 Microesfera de vidro oca (MEVO)	58
4.3 Compatibilizantes Interfaciais (PP-g-MAH).....	58
4.4 Estabilizante e oxidante.....	59
4.5 Preparação dos concentrados (extrusão).....	59
4.6 Determinação da concentração real de reforço (teor de cinzas)	63
4.7 Ensaio mecânicos.....	64
4.8 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	65
4.9 Análise térmica dinâmico mecânica (DMTA).....	65
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
5.1 Concentração real de fibra de vidro e microesferas de vidro ocas nos compósitos (teor de cinzas).....	67
5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	68
5.3 Comportamento mecânico dos compósitos de PP	69
5.1.1 Módulo elástico sob tração e flexão	75
5.1.2 Deformação sob tração e flexão	84
5.1.3 Resistência ao impacto Izod com entalhe	90
5.1.4 Comportamento dinâmico-mecânico (DMTA).....	92
6 CONCLUSÕES	103
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	107
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109
APÊNDICE A.....	119
APÊNDICE B.....	121
APÊNDICE C.....	125

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Composição química de algumas fibras de vidro	12
Tabela 2.2 – Custos de algumas fibras utilizadas para reforçar termoplásticos.	13
Tabela 2.3 – Módulo de elasticidade de algumas fibras	14
Tabela 2.4 – Formas geométricas e razão de aspecto das principais cargas.	16
Tabela 2.5 – Densidade de diferentes cargas e resinas.....	17
Tabela 3.1 - Propriedades de tração do PP virgem.....	45
Tabela 3.2 - Propriedades de flexão do PP virgem.	45
Tabela 4.1 – Propriedades dos polipropilenos H 130 e H 503.....	57
Tabela 4.2 – Propriedades da microesfera de vidro oca iM30k.....	58
Tabela 4.3 – Propriedades do Polybond 3200 (PP-g-MAH).	58
Tabela 4.4 – Propriedades do Anox 20 e 240 PWD.....	59
Tabela 4.5 - Parâmetros do processo de injeção.	652
Tabela 4.6 - Teores nominais totais e relativos de reforços nos compósitos após o processo de injeção.....	653
Tabela 4.7 - Condições experimentais da análise térmica por DSC.....	655
Tabela 5.1 - Teores reais calculados para os reforços nos compósitos, comparados a seus respectivos teores nominais.....	67
Tabela 5.2 - Grau de cristalinidade (%) e efeito de super-resfriamento (ΔT) no PP, para os compósitos binários de PP/MEVO e ternário de PP/FV/MEVO.	68
Tabela 5.3 – Resultados das análises de DMTA.....	97

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Esquema da reação de polimerização do propileno para formação do polímero polipropileno [96].	7
Figura 2.2 - Representação da cadeia polimérica isotática do polipropileno, com os grupos metila dispostos de um mesmo lado do plano definido pelos átomos da cadeia principal [96].	7
Figura 2.3 – Configuração isotática. A letra “R”, circulada em vermelho, representa os grupos laterais dispostos de um mesmo lado do plano da cadeia principal [modificado 99].	8
Figura 2.4 – Configuração sindiotática. A letra “R”, circulada em vermelho, representa os grupos laterais dispostos alternadamente em relação ao plano da cadeia principal [modificado 99].	8
Figura 2.5 – Configuração atática. A letra “R”, circulada em vermelho, representa os grupos laterais dispostos aleatoriamente em relação ao plano da cadeia principal [modificado 99].	9
Figura 2.6 – Estrutura esferulítica presente nos polipropilenos homopolímeros isotáticos. [100].	10
Figura 2.7 - Curvas de resfriamento por DSC. (a) copolímero randômico sem nucleante. (b) copolímero randômico nucleado. Observa-se uma diminuição do super-resfriamento.	11
Figura 2.8 – Processo de fabricação das fibras de vidro [adaptado 21]	13
Figura 2.9 – Vista em corte de uma microesfera de vidro oca ideal [2].	18
Figura 2.10 – Desenho esquemático mostrando as diferenças entra a interface e a interfase em um compósito polimérico [103].	20
Figura 2.11 – (a) Balanço de forças em moléculas no interior e na superfície de um líquido; (b) Balanço de forças em moléculas no interior e na superfície de um sólido [adaptado de 102].	21
Figura 2.12 – Ângulo de contato de equilíbrio em uma superficial ideal [102].	22
Figura 2.13 - Ângulos de contatos de um líquido em uma superfície sólida.	23
Figura 2.14 - Estrutura molecular do anidrido maleico (MAH) [23].	24
Figura 2.15 – Possíveis reações para enxertia do anidrido maleico na cadeia de polipropileno na presença de peróxido orgânico [23].	25

Figura 2.16 – Reações de funcionalização de uma fibra de vidro com agente de acoplagem silano: (a) hidrólise do silano para formar o trihidroxissilanol; (b) pontes de hidrogênio formadas entre o silanol e as hidroxilas presentes na superfície da fibra de vidro; (c) polisiloxano ligado à superfície do vidro por ligação covalente; (d) grupo funcional orgânico ligado à matriz polimérica [adaptado 23].	27
Figura 2.17 - Reação entre o anidrido maleico do PP-g-MAH e o grupo amina do tratamento superficial da fibra de vidro [2].	28
Figura 2.18 - Interfase matriz/PP-g-MAH/tratamento superficial aminosilano/fibra de vidro [2].	29
Figura 2.19 – Distribuição da tensão ao longo do comprimento da fibra e da tensão de cisalhamento na interface polímero-fibra [20].	33
Figura 2.20 – Parâmetros que influenciam o comportamento mecânico de termoplásticos reforçados com fibras curtas [20].	34
Figura 2.21 - Fluxo simplificado do processo de produção de compósitos em uma extrusora de rosca dupla [107 modificado].	35
Figura 2.22 - Exemplo de uma extrusora de rosca dupla [109].	36
Figura 3.1 - (a) espaço vazio grande criado durante a fabricação do compósito; (b) numerosos e pequenos espaços vazios projetados para ocorrerem na matriz [1].	38
Figura 3.2 - Densidade do compósito em função da porcentagem em massa de microesferas de vidro ocas de vidro [modificado 9].	39
Figura 3.3 - Influência da microesfera oca de vidro no custo e na massa do compósito [modificado 9].	400
Figura 3.4 - Relação entre a tensão de tração na ruptura (σ_b) e a fração volumétrica de microesferas de vidro ocas (Φ_f) de 35 e 70 μm [modificado 10].	411
Figura 3.5 - Resistência à tração dos compósitos em função do teor de microesfera de vidro oca [10].	41
Figura 3.6 - Relação entre a resistência ao impacto (σ_l) e a fração volumétrica de microesferas de vidro ocas (Φ_f) de 35 e 70 μm [modificado 11].	422
Figura 3.7 - Micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura por impacto do PP puro [11].	43
Figura 3.8 - Micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura por impacto do compósito PP/MEVO com 5% de MEVO em volume [11].	433
Figura 3.9 - Micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura por impacto do compósito PP/MEVO com 10% de MEVO em volume [11].	444

Figura 3.10 – Morfologia da superfície dos compósitos PP/FV30 (a e c) e PP/FV30/MAH5 (b e d) em amostras submetidas a uma tensão prévia de 60% da sua resistência máxima à tração [13].	47
Figura 3.11 - Relação entre a resistência à tração e a concentração de MAH, por unidade de área superficial de fibra, para diferentes concentrações de FVc. [modificado de 73].	48
Figura 3.12 - Propriedades mecânicas de compósitos de PA66/MEVO e micrografias de MEV de microesferas (a) sem e (b) com tratamento superficial aminosilano [36].	48
Figura 3.13 – Micrografias da MEVO sem tratamento superficial: baixa adesão à matriz polimérica [2].	500
Figura 3.13.1 - Micrografias da MEVO tratadas com aminosilano: boa compatibilidade com a matriz de PP [2].	500
Figura 3.13.2 - Micrografias do compósito híbrido ternário de PP/FV(30,0)/MEVO(5,0) com MEVO sem tratamento superficial: baixa adesão da MEVO à matriz polimérica [2].	50
Figura 3.14 - Micrografias do compósito híbrido ternário de PP/FV(30,0)/MEVO(5,0) com MEVO tratada com aminosilano: boa compatibilidade da MEVO com a matriz de PP [2].	50
Figura 3.15 - Módulo de armazenamento (E') e o fator de perda ($\tan \delta$) em função da temperatura para: () HDPE puro, () HDPE reforçado com microesfera de vidro sem tratamento e () HDPE reforçado com microesfera de vidro tratada com silano. MEV com diâmetro de 10-13 μm [77].	510
Figura 3.16 – Módulo de armazenamento (E') e o fator de perda ($\tan \delta$) em função da temperatura para: () HDPE puro, () HDPE reforçado com microesfera de vidro sem tratamento e () HDPE reforçado com microesfera de vidro tratada com silano. MEV com diâmetro de 30 μm [77].	52
Figura 3.17 – Módulo de armazenamento (E') e o fator de perda ($\tan \delta$) em função da temperatura para: (○) HDPE puro, (□) HDPE reforçado com microesfera de vidro sem tratamento e (Δ) HDPE reforçado com microesfera de vidro tratada com silano. MEV com diâmetro de 30 μm [77].	52
Figura 4.1 - Perfis de rosca utilizados nos processos de extrusão dos concentrados de PP/FV (a) e PP/MEVO (b).	61

Figura 4.2 - Ilustração esquemática do processo de moldagem por injeção usado para a produção de corpos-de-prova dos compósitos binários e híbridos, adaptado de Yalcin et al [72, 45].	62
Figura 5.1 – Módulo de elasticidade sob tração dos compósitos binários e ternários de PP em função do teor total em volume de reforços de FV, MEVO e FV/MEVO.	70
Figura 5.1a – Módulo de flexão dos compósitos binários e híbridos em função do teor total de reforço em volume.	730
Figura 5.1b – Aumento do módulo de flexão com o aumento do teor de FV para os compósitos binários.	741
Figura 5.1c – Diferente do módulo em tração, o módulo de flexão aumenta quando comparado ao PP referência com a adição de MEVO nos compósitos binários de PP/MEVO.	74
Figura 5.2 – Módulo de flexão dos compósitos binários e híbridos em função do teor total de reforço em volume.	743
Figura 5.3 – Aumento do módulo de flexão com o aumento do teor de FV para os compósitos binários.	764
Figura 5.4 – Diferente do módulo em tração, o módulo de flexão aumenta quando comparado ao PP referência com a adição de MEVO nos compósitos binários de PP/MEVO.	764
Figura 5.5 – O módulo de flexão dos compósitos ternários aumenta levemente com a adição de MEVO, tratada ou não tratada superficialmente.	75
Figura 5.6 – Resistência à tração dos compósitos binários e ternários híbridos de PP em função do teor total em volume de reforços de FV, MEVO e FV+MEVO.	76
Figura 5.7 – Aumento da resistência à tração com o aumento do teor de FV para os compósitos binários.	76
Figura 5.8 – Resistência à tração se mantém similar ao PP referência e reduz para teores crescentes de MEVO st + MAH e MEVO st nos compósitos binários de PP/MEVO.	77
Figura 5.9 – Resistência à tração reduz em relação ao PP/FV para teores crescentes de MEVO sem tratamento para o compósito ternário.	77
Figura 5.10 – Resistência à tração reduz em relação ao PP/FV para teores crescentes de MEVO sem tratamento, com ou sem compatibilizante na matriz, para o compósito ternário.	78

Figura 5.11 – Resistência à flexão dos compósitos binários e híbridos em função do teor total em volume de reforço.....	80
Figura 5.12 – Aumento da resistência à flexão com o aumento do teor de FV para os compósitos binários.....	81
Figura 5.13 – Resistência à flexão se mantém similar ao PP referência com a MEVO sem tratamento e aumenta, levemente, para teores crescentes de MEVO tratada nos compósitos binários de PP/MEVO.....	82
Figura 5.14 – Resistência à flexão reduz em relação ao PP/FV para teores crescentes de MEVO sem tratamento para o compósito ternário PP/MEVO/FV(25)..	82
Figura 5.15 – Resistência à flexão reduz em relação ao PP/FV para teores crescentes de MEVO sem tratamento, com ou sem compatibilizante na matriz, para o compósito ternário PP/MEVO/FV(30)..	83
Figura 5.16 – Deformação na ruptura sob tração dos compósitos binários e híbridos em função do teor total de reforço, em volume..	85
Figura 5.17 – Deformação na ruptura sob tração dos compósitos binários em função do teor total em volume de reforço.....	86
Figura 5.18 – Deformação na ruptura sob tração dos compósitos híbridos em função do teor total em volume de reforço.....	87
Figura 5.19 – Deformação na ruptura sob tração dos compósitos híbridos, com 25% de FV, em função do teor total de reforço, em volume.....	87
Figura 5.20 – Deformação na ruptura sob tração dos compósitos híbridos, com 30% de FV, em função do teor total de reforço, em volume.....	88
Figura 5.21 – Deformação máxima em flexão dos compósitos binários e ternários em função do teor total de reforço, em volume	89
Figura 5.22 – Deformação máxima em flexão dos compósitos ternários, com 25% de FV, em função do teor total de reforço (em volume).....	89
Figura 5.23 – Deformação máxima em flexão dos compósitos ternários, com 30% de FV, em função do teor total de reforço (em volume)..	90
Figura 5.24 - Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura para o PP ref e os compósitos PP/FV(30), PP/FV(30,0)/MEVO(5) t + MAH, PP/FV(30,0)/MEVO(7,5) t + MAH, PP/MEVO(7,5) st, PP/MEVO(7,5) st + MAH e PP/MEVO(7,5) t + MAH.	91

Figura 5.25 – Resistência ao impacto Izod com entalhe dos compósitos binários de PP/MEVO em função do teor total em volume de reforço.....	92
Figura 5.26 – Curvas de módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para o PP referência e os compósitos binários PP/MEVO t + MAH, PP/MEVO st + MAH e PP/MEVO.....	93
Figura 5.27 – Curvas de módulo de armazenamento (E') em função da temperatura no intervalo de 60 a 100°C, para o PP referência e o binário de PP/MEVO t + MAH....	93
Figura 5.28 – Curvas de módulo de armazenamento (E') em função da temperatura no intervalo de 60 a 100°C, para o PP referência e os compósitos binários de PP/MEVO t + MAH, PP/MEVO st + MAH e PP/MEVO st.....	94
Figura 5.29 – Curvas de módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para o PP ref e os compósitos PP/FV(30,0)/MEVO(5) t + MAH e PP/FV(30,0)/MEVO(7,5) t + MAH.....	94
Figura 5.30 – Curvas de módulo de armazenamento (E') em função da temperatura no intervalo de 60 a 100°C, para o compósito binário referência e os ternários de PP/FV(30)/MEVO t + MAH.....	95
Figura 5.31 - Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura para o PP ref e os compósitos PP/FV(30), PP/FV(30,0)/MEVO(5) t + MAH, PP/FV(30,0)/MEVO(7,5) t + MAH, PP/MEVO(7,5) st, PP/MEVO(7,5) st + MAH e PP/MEVO(7,5) t + MAH.....	99
Figura 5.32 – Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura para os compósitos binários, acima de 60°C.	100
Figura 5.33 – Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura para os compósitos ternários, acima de 60.....	100
Figura 8.1 – Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura para os compósitos binários, acima de 60°C.....	121
Figura 8.2 – Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura para os compósitos ternários, acima de 60°C.....	121
Figura 8.3 - Curva de DSC para o PP referência (1ª corrida, corpo-de-prova 1)....	122
Figura 8.4 - Curva de DSC para o PP referência (2ª corrida, corpo-de-prova 1)...	1212
Figura 8.5 - Curva de DSC para o binário de PP/MEVO(7,5) t + MAH (1ª corrida, corpo-de-prova 1).....	1213
Figura 8.6 - Curva de DSC para o binário de PP/MEVO(7,5) t + MAH (2ª corrida, corpo-de-prova 1).....	1223

Figura 8.7 - Curva de DSC para o binário de PP/MEVO(7,5) st (1ª corrida, corpo-de-prova 1).	1224
Figura 8.8 - Curva de DSC para o binário de PP/MEVO(7,5) st (2ª corrida, corpo-de-prova 1).	1235
Figura 8.9 - Curva de DSC para o binário de PP/FV30/MEVO(10) t + MAH (1ª corrida, corpo-de-prova 1).	Erro! Indicador não definido. 5
Figura 8.10 - Curva de DSC para o binário de PP/FV30/MEVO(10) t + MAH (2ª corrida, corpo-de-prova 1).	12426
Figura 8.11 - Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E'; módulo de perda – E"; tan δ e amplitude de deformação) para o PP referência, corpo-de-prova 1.....	1256
Figura 8.12 - Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E'; módulo de perda – E"; tan δ e amplitude de deformação) para o PP referência, corpo-de-prova 2.....	127
Figura 8.13 - Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E'; módulo de perda – E"; tan δ e amplitude de deformação) para o PP referência, corpo-de-prova 3...12527	
Figura 8.14 - Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E'; módulo de perda – E"; tan δ e amplitude de deformação) para o compósito binário PP/MEVO(7,5) t + MAH, corpo-de-prova 1.	128
Figura 8.15 - Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E'; módulo de perda – E"; tan δ e amplitude de deformação) para o compósito binário PP/MEVO(7,5) t + MAH, corpo-de-prova 2.	128
Figura 8.16 - Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E'; módulo de perda – E"; tan δ e amplitude de deformação) para o compósito binário PP/MEVO(7,5) t + MAH, corpo-de-prova 3.	129
Figura 8.17 - Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E'; módulo de perda – E"; tan δ e amplitude de deformação) para o compósito binário PP/FV(30), corpo-de-prova 1.....	129
Figura 8.18 - Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E'; módulo de perda – E"; tan δ e amplitude de deformação) para o compósito binário PP/FV(30), corpo-de-prova 2.....	130
Figura 8.19 - Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E'; módulo de perda – E"; tan δ e amplitude de deformação) para o compósito binário PP/FV(30), corpo-de-prova 3.....	130

Figura 8.20 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito ternário PP/FV(30)/MEVO(5) t + MAH, corpo-de-prova 1	131
Figura 8.21 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito ternário PP/FV(30)/MEVO(5) t + MAH, corpo-de-prova 2.	1301
Figura 8.22 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito ternário PP/FV(30)/MEVO(5) t + MAH, corpo-de-prova 3.	1302

SÍMBOLOS E ABREVIações

AA	ácido acrílico
ABS	terpolímero em bloco de poli(acrilonitrila-butadieno-estireno)
ASTM	American Standard for Testing of Materials
DMTA	análise térmica dinâmico-mecânica
E'	módulo de armazenamento
E''	módulo de perda
FV	fibra de vidro
FVc	fibras de vidro curtas
HDT	temperatura de distorção térmica
L/D	razão de aspecto
MAH	anidrido maleico
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MEVO	microesfera de vidro oca
MFI	índice de fluidez
M_w	massa molar ponderal média
PA6	poliamida 6
PA66	poliamida 66
PDMS	polidimetilsiloxano
PEBD	polietileno de baixa densidade
PP	polipropileno
PP-g-MAH	polipropileno graftizado com anidrido maleico
tan δ	tangente de perda ou fator de amortecimento mecânico
T_g	temperatura de transição vítrea
T_m	temperatura de fusão cristalina
ρ	densidade

1 INTRODUÇÃO

A busca por materiais mais leves e de elevada resistência mecânica tem contribuído para o crescimento significativo da utilização dos compósitos poliméricos nos últimos anos. Em aplicações nas quais a densidade do material é crítica, tal como nas indústrias de transporte, as propriedades mecânicas específicas (propriedade por unidade de massa) são mais importantes do que as propriedades absolutas. Nesse contexto, os compósitos poliméricos apresentam grandes benefícios por possuírem elevados valores específicos de módulo elástico e de resistência à tração, quando comparados a outros materiais de engenharia [1]. O compósito de polipropileno (PP) reforçado com fibras de vidro curtas (FVc) tem sido amplamente pesquisado por ser reconhecido como uma excelente alternativa frente a outros materiais devido ao seu baixo custo e peso, elevada resistência a corrosão e facilidade de processamento por técnicas convencionais, além de apresentar propriedades mecânicas que atendem à vários projetos de engenharia, quando devidamente modificado na forma de compósitos [2].

A hibridização do reforço de fibra de vidro curta (FVc) com cargas minerais particuladas ou de menor razão de aspecto como o carbonato de cálcio, o talco e a mica, tem sido explorada com o objetivo de reduzir problemas de alta anisotropia de propriedades mecânicas, empenamento e queda na resistência de linhas de solda, comuns em peças moldadas por injeção de compósitos binários de polipropileno (PP) reforçados apenas com fibra de vidro (FV) [3,4]. A substituição de cargas minerais por microesferas de vidro ocas (MEVO) também contribui para redução dos problemas associados à orientação preferencial das fibras de vidro, com a vantagem de proporcionar uma redução da densidade final do compósito moldado [5], tornando estes materiais ainda mais atraentes para aplicações de engenharia.

Trabalhos anteriores têm demonstrado que os compósitos de PP com reforço híbrido de FV e MEVO, adequadamente compatibilizados com agentes de acoplamento aminosilanos na encimagem (*sizing*) das fibras de vidro e das microesferas ocas de vidro e em combinação com compatibilizante interfacial de PP funcionalizado com anidrido maleico (PP-g-MAH) na matriz polimérica, apresentam um excelente balanço de propriedades mecânicas de rigidez, resistência tração/flexão e resistência ao impacto [6,7,8,9]. Esses trabalhos evidenciam alguns tópicos de extrema importância quando se trata da hibridização de compósitos com fibras e reforços particulados, que devem ser levados em consideração quando o objetivo é manter a eficiência do

reforçamento mecânico desses materiais; destacam-se: (1) a fração volumétrica total de reforço híbrido em relação à fração máxima de empacotamento dos reforços; (2) a relação entre o teor de reforços de alta e baixa razão de aspecto; (3) o grau de adesão interfacial entre os reforços híbridos e a matriz polimérica.

O aumento da fração volumétrica total de reforço híbrido reduz a distância interpartículas, o que pode levar a uma aproximação da fração máxima de empacotamento dos reforços. Quando isso ocorre, o resultado é uma redução no módulo de elasticidade para teores crescentes de MEVOs incorporadas em compósitos reforçados somente com fibra de vidro [10,11,12]. Soma-se a isso o fato das fibras de vidro apresentarem maior eficiência no reforçamento mecânico dos compósitos híbridos, já que as microesferas são ocas e contribuem pouco no aumento da rigidez do compósito [13,14]. Dessa forma, a relação entre o teor de reforços de alta e baixa razão de aspecto torna-se um dos pontos mais importantes para o bom desempenho mecânico do compósito final.

Conforme demonstrado na tese de doutorado de G. B. Carvalho [15], deste grupo de pesquisa, para MEVOs tratadas com aminosilano os sistemas com 15, 20 e 25% de FV pré-tratada com aminosilano apresentaram ganhos efetivos no módulo de elasticidade, mantendo os níveis de resistência mecânica para os demais ensaios de curta duração (tração, flexão e impacto) quando comparados ao compósito binário referência de PP/FV de mesmo teor de FV. Entretanto, não foram realizados ensaios de curta duração em toda a extensão prática de teor total e relativo do reforço híbrido fibro-particulado com e sem tratamento das partículas de MEVO, o que não deixa totalmente claro a influência do tratamento superficial no reforçamento mecânico de compósitos híbridos fibro-particulados de PP com FV e MEVO. Neste contexto, esse trabalho pretende investigar o comportamento mecânico de curta duração em compósitos ternários de PP/FV/MEVO em três situações: (1) MEVOs tratadas superficialmente com agente de acoplamento aminosilano somado à adição na matriz de PP funcionalizado com anidrido maleico (PP-g-MAH) como agente compatibilizante; (2) MEVOs sem tratamento superficial, porém com adição do compatibilizante de PP-g-MAH; (3) MEVOs sem tratamento superficial ou adição de compatibilizante na matriz de polipropileno. Essas três condições geram graus de adesão distintos e permitem identificar o real benefício da adesão interfacial nas condições de carregamento mecânico de curta duração.

Foram preparadas diferentes formulações dos compósitos com distintas concentrações, variando o teor total e relativo de reforço híbrido, a partir da mistura direta no processo de moldagem por injeção de concentrados pré-extrudados de PP/FV e PP/MEVO. Para avaliar a influência dos reforços na microestrutura e no grau de cristalinidade da matriz polimérica do compósito ternário, foram feitas análises de DSC. A caracterização mecânica de curta duração foi feita a partir dos ensaios de tração, flexão e impacto de compósitos binários "referência" (PP/FV e PP/MEVO) e compósitos híbridos ternários (PP/FV/MEVO), na medida em que o teor total e relativo em volume dos reforços, individuais e híbridos, foi aumentado. A influência das interações interfaciais foi avaliada através das medidas dos módulos de armazenamento (E'), perda (E'') e fator de amortecimento mecânico ($\tan \delta$) provenientes da análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) feitas nos compósitos binários e ternários.

Existem ainda muitas dúvidas sobre como as partículas de MEVO influenciam efetivamente na resistência mecânica dos compósitos ternários fibro-particulados e em quais teores de FV é vantajoso adicioná-las na matriz de PP para obter compósitos mais leves, porém sem comprometer a resistência mecânica final. Isso faz esse trabalho ser importante não apenas pela contribuição científica ao tema de compósitos poliméricos com reforços híbridos fibro-particulados, mas também pelo esperado interesse industrial na otimização do oneroso processo de compatibilização interfacial deste tipo de compósitos híbridos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Compósitos poliméricos – definição, limitações e vantagens

Apesar dos benefícios existentes nos materiais termoplásticos, como o seu fácil processamento, alta produtividade, baixa densidade e baixo custo, sua utilização muitas vezes é limitada devido à baixa rigidez, resistência mecânica em elevadas temperaturas de serviço, tenacidade e resistência ao impacto, quando comparados a outros materiais como, por exemplo, os metais [1]. Assim sendo, a mistura dos termoplásticos com materiais de elevada rigidez e resistência mecânica, como é o caso das fibras de vidro, tem se mostrado uma alternativa interessante para melhorar as propriedades limitantes dos termoplásticos e torná-los aptos a serem utilizados em aplicações de elevada exigência mecânica.

Os materiais compósitos, por definição, são constituídos por dois ou mais materiais, física e/ou quimicamente diferentes, que formam fases distintas separadas por uma interface ou interfase. Dentre as fases presentes na combinação desses materiais pelo menos uma é contínua, sendo esta a matriz polimérica no caso dos compósitos poliméricos; enquanto o elemento de reforço mecânico constitui a fase dispersa uniformemente na matriz [2,3]. Diversos benefícios são obtidos pela incorporação de fibras e cargas reforçantes em materiais termoplásticos, das quais se destacam [4,5]:

- 1) Aumento do módulo de elasticidade do compósito: resultado do elevado módulo dos reforços fibrosos adicionados à matriz polimérica.
- 2) Aumento da resistência mecânica (tração, compressão e flexão): os materiais utilizados como reforço podem ser fibras de vidro, carbono, poliamida e de grafite, além de cargas minerais reforçantes que incluem a mica, a wollastonita e o talco.
- 3) Aumento da resistência mecânica à longo prazo (durabilidade): o reforçamento dos termoplásticos resulta no aumento da resistência à fluência e fadiga mecânica, fatores diretamente relacionados ao tipo de reforço e à adesão interfacial polímero-reforço.
- 4) Aumento da temperatura de termodistorção (HDT): assegura maior estabilidade dimensional de produtos empregados em temperaturas de serviço mais elevadas.

Apesar das inúmeras vantagens relacionadas às melhorias das propriedades mecânicas de curta e longa duração, além do aumento significativo da resistência à temperatura, existem pontos desfavoráveis quando adicionamos fibras e cargas (reforçantes ou não) em matrizes poliméricas:

- 1) Difícil processabilidade: é necessário utilizar técnicas específicas para que a mistura dos reforços e cargas sejam eficientes durante o processamento, como uma alimentação lateral para determinadas cargas e elevada profundidade de canal da rosca em alguns casos. Além disso, esses materiais são abrasivos e desgastam os equipamentos.
- 2) Redução na resistência ao impacto e tenacidade: a adição de reforços de elevado módulo e baixa ductilidade, como é o caso das fibras de vidro, resulta em uma queda acentuada na resistência ao impacto e na ductilidade do compósito final.
- 3) Anisotropia e empenamento de peças: durante o processamento e fabricação de peças ocorre uma orientação preferencial das fibras adicionadas no compósito, o que resulta em elevada anisotropia de propriedades mecânicas e alto encolhimento diferencial, que pode levar ao empenamento das peças produzidas.

2.2 Matriz polimérica de polipropileno

2.1.1 Aspectos Gerais

O polipropileno (PP) é um polímero termoplástico obtido pela polimerização de moléculas de propileno (C_3H_6), Figura 2.1, que formam longas cadeias poliméricas. Existem várias formas de unir os monômeros de propileno para formar macromoléculas de polipropileno, porém a mais empregada para gerar o PP comercialmente utilizado é através de catalisadores que produzem cadeias poliméricas cristalizáveis constituídas por átomos de carbono (C) e hidrogênio (H) com grupos laterais metila ($-CH_3$), Figura 2.2. Esse processo dá origem a um sólido semicristalino isotático (i-PP) que apresenta boas propriedades físicas, mecânicas e térmicas, além de possuir um custo relativamente baixo.

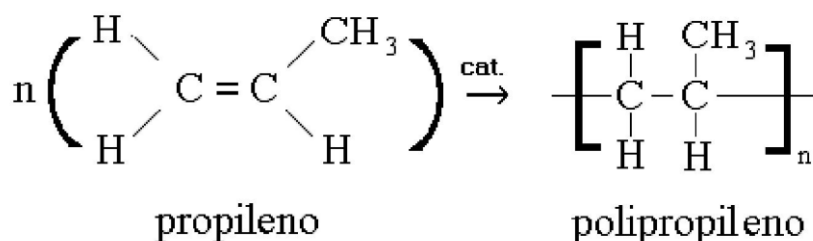


Figura 2.1 – Esquema da reação de polimerização do propileno para formação do polímero polipropileno [96].

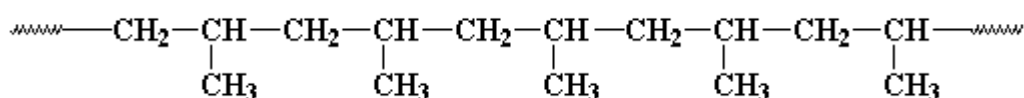


Figura 2.2 - Representação da cadeia polimérica isotática do polipropileno, com os grupos metila dispostos de um mesmo lado do plano definido pelos átomos da cadeia principal [6].

As propriedades físicas do polipropileno (no estado fundido) estão diretamente relacionadas com o comprimento das cadeias poliméricas e a distribuição da massa molar, como ocorre na maioria dos materiais termoplásticos. Já as propriedades mecânicas (no estado sólido) são afetadas pelo tipo e grau de cristalinidade. Os polipropilenos semicristalinos contêm tanto a fase cristalina quanto a fase amorfa, sendo que a quantidade de cada fase presente depende das características estruturais e estereoquímicas, além das condições de processamento. O polipropileno isotático (i-PP) apresenta excelentes propriedades físicas, mecânicas e térmicas a temperatura ambiente, possuindo temperaturas de transição vítrea e de fusão cristalina, respectivamente, na ordem de -15°C e 160°C . Entretanto, em baixas temperaturas seu uso é limitado devido a sua fragilidade [7, 8, 9].

Os polipropilenos podem ser classificados como homopolímeros e copolímeros, sendo que os homopolímeros apresentam um único mero na cadeia polimérica enquanto os copolímeros possuem mais de um mero diferente. O polipropileno contendo apenas o monômero propileno na forma de sólido semicristalino é definido como homopolímero (i-PP). Já quando contém etileno como comonômeros em níveis de 1-8%, é definido como um copolímero aleatório (*RCP - random copolymer*). Além disso, homopolímeros (i-PP) misturados fisicamente com

copolímeros contendo de 45-65% de etilenos são denominados copolímeros de impacto (*ICP - Impact Copolymers*) [10, 11].

2.1.2 Configuração, Estrutura no Estado Sólido e Morfologia

A cristalização dos polímeros tem sido foco de diversos estudos uma vez que influencia diretamente a morfologia dos polímeros e, conseqüentemente, as características finais dos produtos. A estrutura do estado sólido dos polímeros consiste na disposição espacial das cadeias poliméricas para formar a massa sólida. Essa disposição pode ser desordenada, formando a fase amorfa, ou ordenada, regular e repetitiva, definindo a fase cristalina. Na fase cristalina as cadeias poliméricas se organizam no interior de uma célula unitária, que é o elemento fundamental da estrutura cristalina [12, 13].

Existem vários arranjos estruturais que podem ser encontrados, dessa forma, Natta definiu a palavra “taticidade” para descrever o tipo de configuração estereorregular existente em um polímero. Sendo a taticidade a regularidade espacial com que os grupos laterais estão dispostos na cadeia principal, o polipropileno pode apresentar três situações [14, 15]:

- Isotático: os grupos laterais estão todos dispostos de um mesmo lado do plano formado pelos átomos da cadeia principal, Figura 2.3.
- Sindiotático: os grupos laterais estão dispostos alternadamente em relação ao plano da cadeia principal, Figura 2.4.
- Atático: os grupos laterais estão dispostos aleatoriamente em relação ao plano da cadeia principal, Figura 2.5.

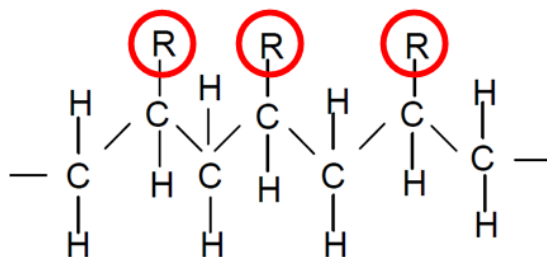


Figura 2.3 – Configuração isotática. A letra “R”, circunscrita em vermelho, representa os grupos laterais dispostos de um mesmo lado do plano da cadeia principal [modificado 99].

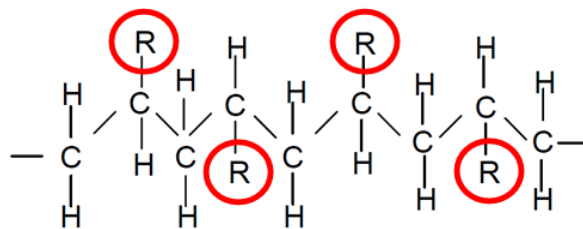


Figura 2.4 – Configuração sindiotática. A letra “R”, circunscrita em vermelho, representa os grupos laterais dispostos alternadamente em relação ao plano da cadeia principal [modificado 99].

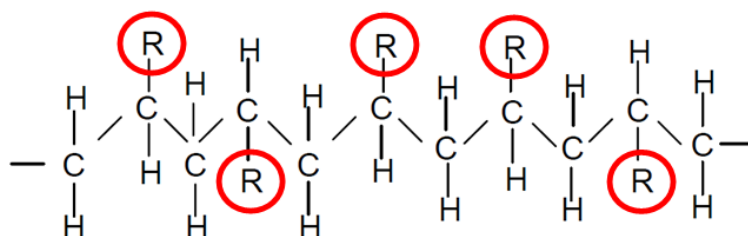


Figura 2.5 – Configuração atática. A letra “R”, circunscrita em vermelho, representa os grupos laterais dispostos aleatoriamente em relação ao plano da cadeia principal [modificado 99].

O grau de cristalinidade e a morfologia da fase cristalina afeta a grande maioria das propriedades físicas, mecânicas e termodinâmicas dos polímeros semicristalinos. O grau de cristalinidade dependerá, dentre outros fatores, da estrutura molecular, da presença de uma segunda molécula ou fase e das condições de processamento. Os polímeros estereoregulares, que apresentam uma ordem na disposição dos grupos laterais, tendem a apresentar cristalinidade. Entretanto, no caso do (i-PP), a presença de grupos laterais metila proporcionam certa limitação ao movimento da cadeia polimérica, o que resulta em um grau de cristalinidade que raramente excede 65-70%, apesar de uma isotaticidade de 95 – 97% [16, 17].

A fase cristalina do (i-PP) é caracterizada por uma estrutura esferulítica lamelar, que consiste em cristais tipicamente formados pela cristalização a partir da fusão. Os mesmos são constituídos por cadeias lamelares dobradas que crescem na direção radial, Figura 2.6. Os esferulitos se formam através da nucleação heterogênea (originada de impurezas) ou homogênea (a partir de regiões ordenadas produzidas por flutuações de densidade) [18, 19].

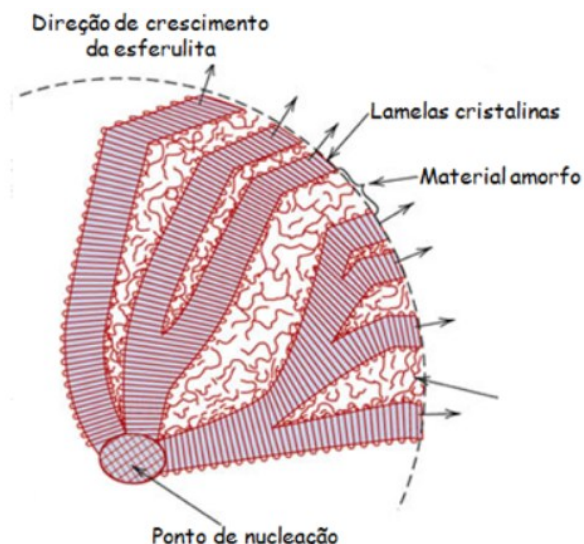


Figura 2.6 – Estrutura esferulítica presente nos polipropilenos homopolímeros isotáticos. [100]

O processo de cristalização pode ser dividido em três etapas, a partir do estado fundido: (1) nucleação primária; (2) crescimento dos cristais (nucleação secundária) e (3) cristalização secundária. A nucleação primária é a etapa em que os núcleos cristalinos são formado no polímero fundido. Após a formação do núcleo, ocorre o crescimento de uma nova camada na face do núcleo existente através da nucleação secundária. Depois dessa etapa, inicia-se o processo de cristalização secundária, causando um aumento na cristalinidade e na espessura dos cristais já formados [20, 21].

Muitas teorias têm sido desenvolvidas ao longo dos anos para explicar a cinética de cristalização dos polímeros. Uma das mais bem aceitas é a que reúne os conceitos da teoria de nucleação e crescimento de Hoffman, com os conceitos da teoria de reptação de Gennes [22, 23, 24]. Segundo esta teoria, a taxa de crescimento das estruturas supermoleculares dependem da diferença entre a temperatura de fusão em equilíbrio (T_m) do polímero em questão e a temperatura de cristalização (T_c), sendo esta diferença chamada de super-resfriamento (*supercooling*, ΔT). Sendo assim, o super-resfriamento é a diferença entre a temperatura de fusão e a temperatura na qual a cristalização se inicia, chamada de “*onset crystallization temperature*”. A Figura 2.7 mostra um exemplo da redução do super-resfriamento e aumento da temperatura “*onset crystallization*”, após a incorporação de agentes nucleantes no polímero.

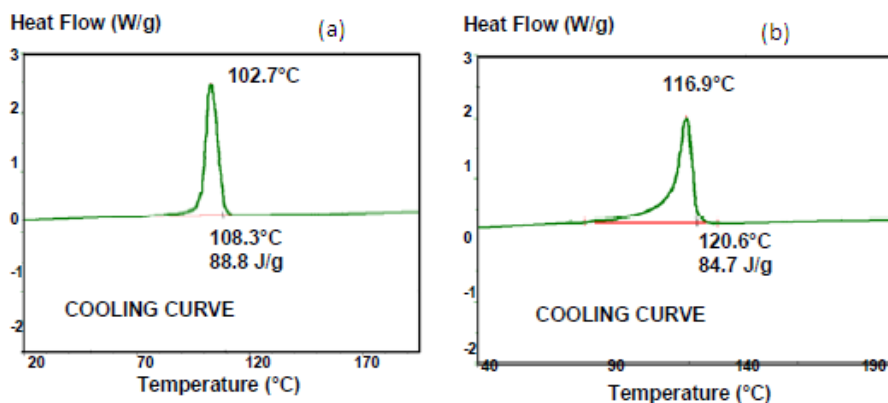


Figura 2.7 - Curvas de resfriamento por DSC. (a) copolímero randômico sem nucleante. (b) copolímero randômico nucleado. Observa-se uma diminuição do super-resfriamento.

2.3 Reforços – Fibras e Cargas

Os reforços utilizados nos compósitos não se restringem apenas às fibras longas. É possível que os mesmos se apresentem na forma de partículas, fibras curtas ou fibras contínuas. As fibras, entretanto, apresentam a maior resistência e rigidez quando comparadas as outras formas existentes, sendo esse o motivo pelo qual são as mais utilizadas nos materiais compósitos [25, 26].

2.3.1 Fibras

Existem diferentes tipos de fibras que podem ser utilizadas para o reforçamento de compósitos, como as fibras de vidro, carbono, poliaramida, boro, carbetto de silício e alumina. Nos compósitos poliméricos, as fibras mais utilizadas são as de vidro, carbono e poliaramida, sendo a de vidro a mais comumente empregada para reforçar matrizes poliméricas [27].

O termo “fibra de vidro” é um nome genérico dado a esse grupo de reforço, assim como se utiliza o nome “aço” ou “alumínio” para um conjunto de diversos materiais distintos. Da mesma forma que existem diferentes composições para as ligas de alumínio e aço, também há diversas composições químicas diferentes para as fibras de vidro disponíveis no mercado. A Tabela 2.1 apresenta as composições das fibras mais utilizadas. Pela tabela pode-se perceber que o dióxido de silício (SiO_2), também conhecido como sílica, representa mais de 50% em massa dos componentes. Apesar do alto teor de sílica, existem vários outros óxidos presentes na composição

dessas fibras, que incluem o óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO), óxido de sódio (Na_2O), óxido de potássio (K_2O) e o óxido de boro (B_2O_3) [28].

Tabela 2.1 – Composição química de algumas fibras de vidro mais comumente utilizadas (% em massa) [29].

Composição	Tipo E	Tipo C	Tipo S
SiO_2	55,2	65,0	65,0
Al_2O_3	8,0	4,0	25,0
CaO	18,7	14,0	-
MgO	4,6	3,0	10,0
Na_2O	0,3	8,5	0,3
K_2O	0,2	-	-
B_2O_3	7,3	5,0	-

2.3.2 Fabricação das Fibras de Vidro

As fibras de vidros são obtidas a partir da fiação de vários óxidos fundidos. O processo de fundição dessas matérias primas ocorre dentro de uma tremonha e o vidro fundido é transferido até as matrizes (*bushings*) de platina, que são aquecidos eletricamente. Cada matriz possui diversos orifícios, com diâmetros que variam de 0,793 a 3,175mm, em suas bases. O vidro fundido flui por gravidade através desses orifícios, formando filamentos contínuos; os mesmos são então reunidos em um cordão (*strand*) que posteriormente será enrolado em um carretel. Como as fibras de vidro são altamente abrasivas, nesse momento do processo aplica-se o tratamento de *sizing*, um revestimento que minimiza a degradação da resistência dos filamentos que pode ocorrer devido ao atrito entre os mesmos. O diâmetro final da fibra (normalmente varia de 3 a 20 μm) pode ser influenciado pelo diâmetro do orifício da matriz, pela viscosidade do fundido, que é função da composição do vidro e da temperatura, e pela velocidade de embobinamento. A Figura 2.8 mostra uma visão geral do processo de fabricação das fibras de vidro [29, 30, 31].

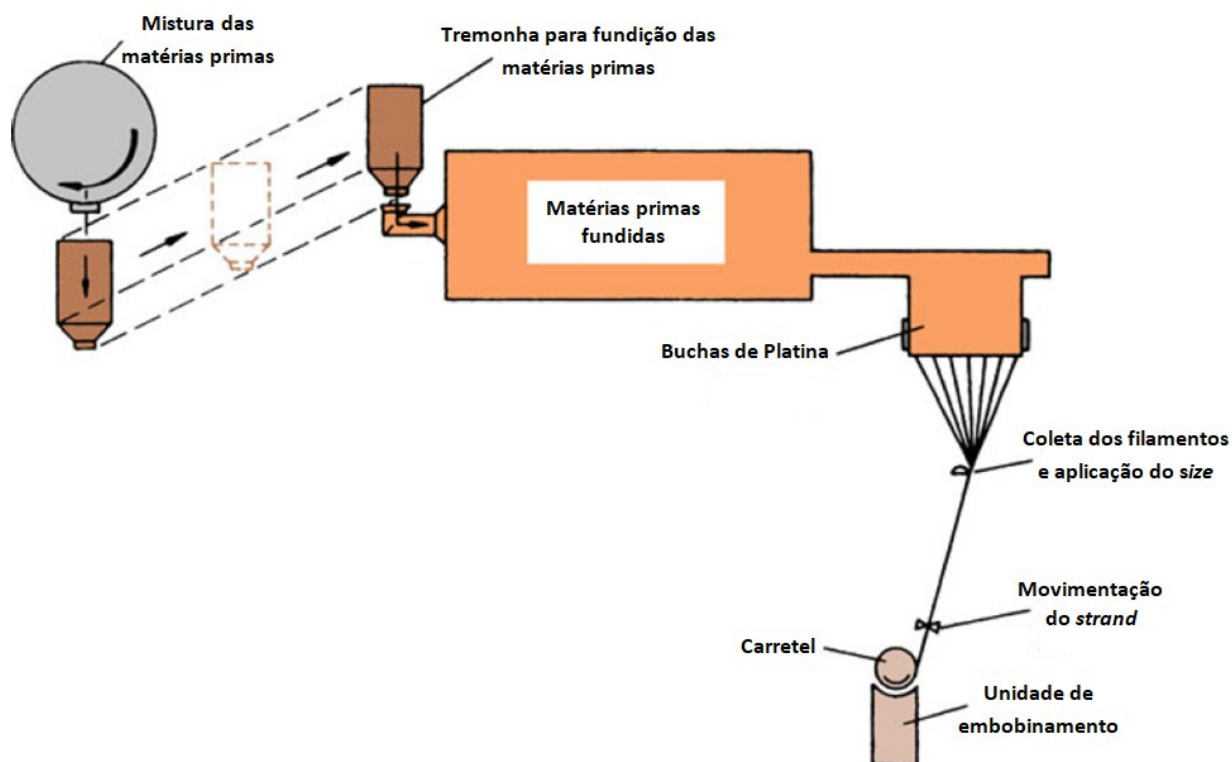


Figura 2.8 – Processo de fabricação das fibras de vidro.

A relação custo/benefício das fibras de vidro é uma das principais vantagens desse material, que apresenta baixo custo quando comparado a outras fibras de reforço, e elevada resistência sob tração. A Tabela 2 apresenta os custos de algumas fibras (na forma de *rovings*) utilizadas para o reforçamento de termoplásticos. Pode-se notar que fibras de vidro possuem um custo significativamente inferior às demais.

Tabela 2.2 – Custos de algumas fibras utilizadas para reforçar termoplásticos.

Tipo de Fibra	Custo (US\$/Kg)
Vidro (FV)	5,00 – 6,00
Carbono (FC)	15,00 – 45,00
Kevlar 49 (FK 49)	13,00
Kevlar 149 (FK 149)	20,00

*Custo referente a fibras na forma de *rovings* (ano 2010).

Embora as fibras de vidro apresentem menor custo, elas também apresentam baixo módulo de elasticidade por serem, em sua maior parte, amorfas. Os valores do módulo de elasticidade da fibra de vidro, e de outras fibras utilizadas para reforçamento, podem ser vistos na Tabela 2.3. Dessa forma, o aumento da rigidez dos termoplásticos é limitado quando se utiliza a fibra de vidro como reforço. Somado a isso, existe também o fato dessas fibras apresentarem baixa resistência ao desgaste,

podendo resultar na degradação de suas propriedades mecânica pela abrasão e pelo contato com a umidade.

Tabela 2.3 – Módulo de elasticidade de algumas fibras utilizadas para reforçar termoplásticos.

Fibra	Módulo de Elasticidade sob Tração (GPa)
Vidro (FV) tipo E	72,4
Vidro (FV) tipo S	85,5
Carbono (FC) HM	390,0
Carbono (FC) HTS	240,0
Kevlar 49 (FK 49)	130,0
Kevlar 149 (FK 149)	186,0

2.3.3 Encimagem (“Sizing”)

As fibras de vidro são facilmente degradadas mecanicamente pela presença de defeitos superficiais. As fibras de vidro do tipo E, por exemplo, perdem parcialmente suas propriedades mecânicas devido ao manuseio. Para minimizar a degradação e facilitar o manuseio, as fibras de vidro são tratadas superficialmente através da aplicação de um revestimento, em um processo conhecido como *sizing*. O *size* é aplicado logo após a passagem do vidro fundido pelas matrizes, dessa forma os filamentos são tratados antes de serem embobinados nos carretéis [32, 33].

O *size* tem a função de proteger as fibras contra abrasão e umidade, fatores que reduzem sua resistência mecânica. O ligante protege a fibra durante seu manuseio e também contra a absorção de água; o lubrificante reduz a abrasão entre os filamentos; o agente antiestático reduz o atrito estático entre as fibras; o ligante ou *binder* facilita a união dos filamentos para formar o *strand*; o agente de acoplagem, que pode ser um alquoxi-organosilano, melhora a adesão em matrizes poliméricas. O uso do *sizing* tem se mostrado extremamente importante na fabricação das fibras de vidro, uma vez que sua ausência pode resultar em uma redução da resistência mecânica de 3,45 GPa para valores de 1,7 a 2,1 GPa [34, 35].

2.3.4 Cargas

Inicialmente, quando as cargas foram introduzidas nas formulações dos compósitos, elas tinham como função principal a redução de custos desses materiais. Com o passar dos anos e o melhor entendimento dos benefícios que as cargas poderiam agregar ao compósito, a redução de custo passou a não ser, em muitos casos, a função primária das cargas ou o fator diferencial para a inclusão desses materiais no compósito [36]. Pode-se dividir as cargas em duas categorias: (1) cargas de enchimento e (2) cargas reforçantes.

- 1) Cargas de enchimento: tem como objetivo principal reduzir os custos do compósito e incluem cargas como o carbonato de cálcio (CaCO_3) natural e precipitado, o talco, o caulim, a sílica, o quartzo, a alumina trihidratada, o feldspato e as microesferas de vidro.
- 2) Cargas reforçantes: tem como objetivo principal melhorar o desempenho mecânico do compósito e incluem a mica, a wollastonita e o talco.

Entretanto, o termo mais bem aceito pelos fabricantes de cargas é “carga funcional”, já que a incorporação de materiais de elevado módulo de elasticidade em materiais poliméricos, usualmente, resultará em modificações ou alterações funcionais nas características do produto final [37, 38].

As cargas podem apresentar diferentes formas geométricas, que incluem as esféricas, de *flakes*, as aciculares e as irregulares. Cada um desses formatos apresenta uma razão de aspecto diferente e, portanto, resultados diferentes quando incorporados na matriz polimérica [39]. A Tabela 2.4 mostra as principais cargas juntamente com suas razões de aspecto, que é definida pela Equação 1:

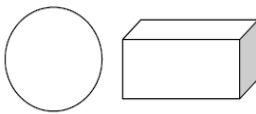


$$\text{Razão de Aspecto} = \frac{l}{d} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

- l é comprimento do reforço;
- d é a espessura do reforço.

A razão de aspecto das fibras é superior a um e dos reforços particulados é próximo da unidade. Isso ocorre pois o comprimento da fibra é muito maior do que seu diâmetro e nas cargas essas duas dimensões apresentam valores similares. A transferência de tensão da matriz para o reforço e a orientação do reforço em direções preferenciais é favorecida nas fibras devido a sua razão de aspecto.

Tabela 2.4 – Formas geométricas e razão de aspecto das principais cargas utilizadas em matrizes termoplásticas.

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

2.3.5 Microesferas de vidro ocas (MEVO)

As microesferas são partículas esféricas que possuem diâmetro entre 20 e 200 μm e podem ser utilizadas como cargas funcionais, ou de enchimento, em matrizes poliméricas. Elas são distintas das cargas não esféricas, que incluem os flocos, grânulos, fibras e outras partículas irregulares. Uma das diferenças está na razão entre a área e o volume, que é menor para as microesferas de vidro em relação às demais cargas; dessa forma, para um mesmo volume de carga adicionada ao compósito, o aumento de viscosidade, por exemplo, é o menor para as microesferas de vidro [40].

Existem microesferas de vidro sólidas e ocas, sendo que as ocas podem ser de vidro, cerâmica, carbono, resina fenólica, poli(cloreto de vinilideno) ou poliestireno. As microesferas de vidro são muito utilizadas em termoplásticos e termofixos, apresentando densidades que variam de 0,1 a 2,5 g/cm^3 . De forma geral, as microesferas ocas promovem uma melhora apenas moderada nas propriedades mecânicas das matrizes poliméricas e apresentam um elevado custo. A Tabela 2.5 mostra a densidade de diversos tipos de cargas e resinas utilizadas em compósitos poliméricos [41, 42]; observa-se que a MEVO possui a menor densidade.

A estabilidade dimensional, redução da densidade final do compósito moldado e nos problemas associados à orientação preferencial das fibras de vidro (anisotropia) podem ser citados como resultados da adição desses materiais [43, 44]. A melhoria na processabilidade também é uma das vantagens da incorporação de MEVO, que ocorre devido a redução da viscosidade pelo chamado efeito "ball bearing effect" [45].

Tabela 2.5 – Densidade de diferentes cargas e resinas [27].

Carga	Densidade (g/cm³)
Microesferas Ocas de Vidro	0,15 – 0,40
Esferas de Vidro	2,5
Carbonato de Cálcio	2,7
Talco	2,6
Perlita	0,29
Fibra de Vidro	2,5
Resina Poliéster	1,1 – 1,5
Resina Epoxi	1,1 – 1,4
Resina de Poliuretana	1,1 – 1,5
Resina Polipropileno	0,91

Existem vários tipos diferentes de microesferas de vidro ocas disponíveis no mercado. O tamanho de cada esfera varia para cada fabricante e elas são revestidas com diferentes agentes de acoplagens para melhorar a adesão à matriz polimérica. Além do tamanho, a composição química, a resistência mecânica e o preço também mudam dependendo do fabricante. As características mais importantes das microesferas ocas de vidro são [46]:

- 1) Densidade: razão entre a quantidade de volume deslocada e o peso para uma microesfera;
- 2) Resistência à quebra (*crush strength*): resistência à compressão isostática, influenciando diretamente a integridade da microesfera oca durante o processamento;
- 3) Composição química: a MEVO podem ser inorgânicas ou orgânicas, o que influencia diretamente na compatibilidade e reatividade com a matriz polimérica, bem como nas propriedades de condutividade térmica, elétrica e na higroscopicidade;
- 4) Tamanho médio e distribuição das partículas;
- 5) Razão diâmetro/espessura da parede da microesfera $\left(\frac{d_s}{t_w}\right)$: está diretamente relacionada com a densidade e a resistência à quebra. A Figura 2.9 mostra uma microesfera de vidro ideal (perfeitamente esférica e com parede concêntrica).

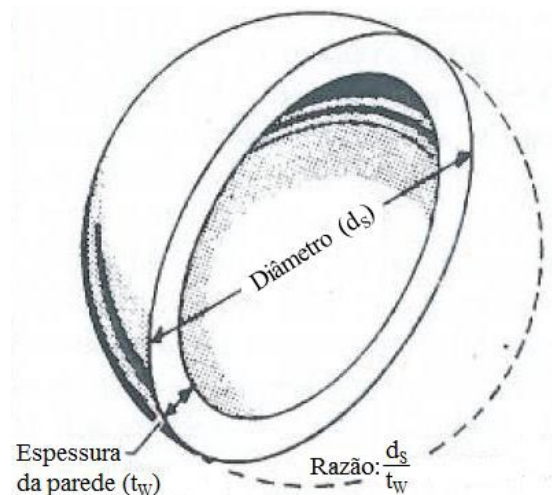


Figura 2.9 – Vista em corte de uma microesfera de vidro oca ideal.

As microesferas de vidro oca são produzidas pelo aquecimento do vidro triturado contendo um agente de expansão. Durante o processo de liquefação a tensão superficial faz com que as partículas assumam o formato esférico. O gás liberado pelo agente de expansão se expande para formar as esferas de vidro. Existem várias formas de se obter as microesferas de vidro oca. No processo 3M, pequenos pedaços de vidro passam por uma chama a 1000°C , no qual o vidro amolece e são gerados gases em virtude da adição de um agente expensor [47, 48].

2.4 Aspectos gerais sobre a interface fibra/matriz

A interface é uma parte extremamente importante dos materiais compósitos, uma vez que sua estrutura, propriedade e força de adesão influenciam diretamente o desempenho final do compósito [20]. Ela é responsável por transferir as solicitações mecânicas da matriz para o reforço, além de ser a região de maior concentração de tensões resultantes das cargas aplicadas nos compósitos. Sua importância vai além de um simples contato superficial entre reforço/matriz, podendo ser considerada o coração do compósito, já que falhas nessa região podem resultar em falhas catastróficas [49].

2.4.1 Definição de interface e interfase

A interface é definida como uma superfície bidimensional perfeita que divide duas fases ou componentes em um compósito, **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Entretanto, ela não é uma superfície ideal sem espessura. Experimentos têm mostrado que a região entre duas fases é uma camada superficial com certa

espessura, geralmente menor do que $1\mu\text{m}$. É caracterizada por uma mudança abrupta nas propriedades e, com frequência, na composição química. Essa superfície bidimensional não apresenta nenhuma propriedade física propriamente dita. Para investigar o fenômeno de transferência de tensão da matriz para o reforço, pode-se assumir que todo o fenômeno de transferência de tensão ocorre na interface [50].

Os efeitos da interface nos compósitos incluem: 1) o efeito físico, que pode causar alterações na infiltração, difusão e miscibilidade de cada componente; 2) o efeito químico, que pode resultar em uma reação química na interface formando uma nova estrutura de camada interfacial; 3) o efeito mecânico, que gera a destruição de tensão na interface [51, 52, 53].

A interfase é uma camada tridimensional existente na vizinhança imediata do reforço ou carga, **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Possui propriedades físicas diferentes das duas principais fases ou componentes do compósito, isso é, da matriz e do reforço. O comportamento mecânico da interfase desempenha um papel fundamental na transferência de tensão da matriz para os reforços, na estabilidade hidrolítica do material e na resistência a fratura. Pode existir também um gradiente de composição química, assim como de propriedades físicas na região da interfase.

A abordagem da transferência de tensão da matriz polimérica para a fibra de reforço como sendo um fenômeno governado pelas características da interfase está muito mais próximo da realidade; entretanto o problema é muito mais complexo quando comparado à mesma abordagem apenas na interface. Isso ocorre devido à dificuldade de definição e avaliação da espessura e das propriedades mecânicas da interfase, que incluem o módulo de elasticidade, o coeficiente de Poisson e a tenacidade à fratura. Além disso, o tratamento matemático do fenômeno da interfase é bastante complicado, fato que fez com que as primeiras soluções sobre este assunto fossem publicadas apenas recentemente [54].

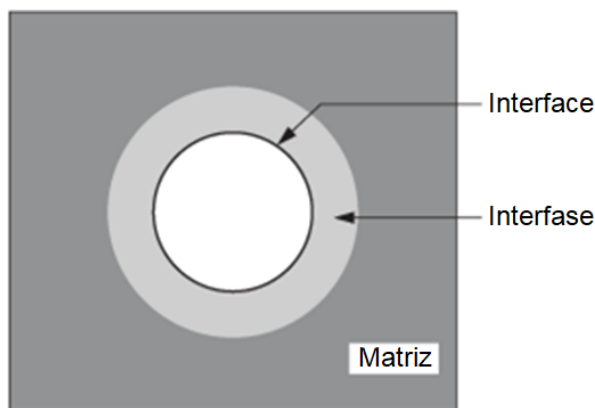


Figura 2.10 – Desenho esquemático mostrando as diferenças entre a interface e a interfase em um compósito polimérico.

2.4.2 Tensão e Energia Superficial

As moléculas de um líquido ou sólido são unidas por forças de atração. A soma das forças de atração de qualquer molécula presente no interior desses materiais é igual a zero. Entretanto, a força resultante nas moléculas da superfície não é nula e é voltada para o interior do líquido ou sólido. A força resultante na direção do interior desses materiais deve ser equilibrada para aumentar a área da superfície e a energia consumida para esse processo é chamada de energia superficial [54, 55]. A tensão superficial é o trabalho necessário para aumentar a área de uma superfície, por unidade de área. Dessa forma, a tensão superficial (γ) é expressa em energia por unidade de área e, alternativamente, como força por unidade de comprimento. Geralmente a energia superficial é dada em millijoules por metro quadrado (mJ/m²) e a tensão superficial em dynes por centímetro (dyn/cm) ou newtons por metro (N/m) [56, 57].

. Como resultado, a superfície de um sistema apresenta energia em excesso quando comparada ao seu interior e os átomos superficiais têm energia mais alta que os internos que estão circundados por átomos vizinhos.

A força resultante na direção do interior desses materiais deve ser equilibrada para aumentar a área da superfície e a energia consumida para esse processo é chamada de energia superficial [54, 55]. A tensão superficial é o trabalho necessário para aumentar a área de uma superfície, por unidade de área. Dessa forma, a tensão superficial (γ) é expressa em energia por unidade de área e, alternativamente, como força por unidade de comprimento. Geralmente a energia superficial é dada em

millijoules por metro quadrado (mJ/m^2) e a tensão superficial em dynes por centímetro (dyn/cm) ou newtons por metro (N/m) [56, 57].

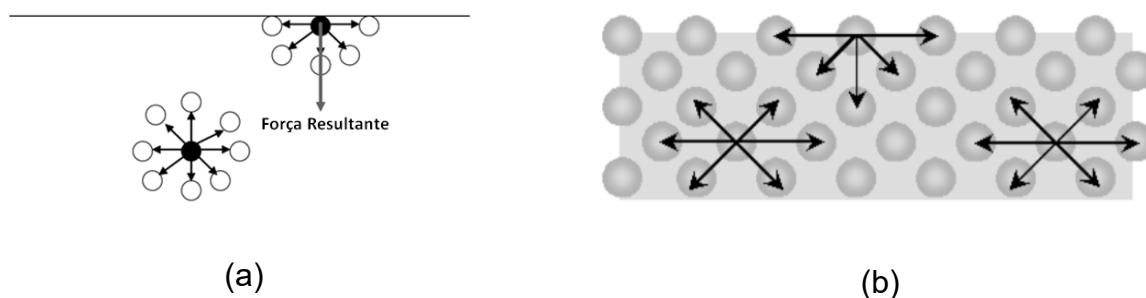


Figura 2.10 – (a) Balanço de forças em moléculas no interior e na superfície de um líquido; (b) Balanço de forças em moléculas no interior e na superfície de um sólido.

As superfícies dos sólidos podem ser divididas em duas categorias: alta e baixa energia superficial. Os materiais de alta energia superficial incluem metais e compostos orgânicos como óxidos, silicatos, sílica, diamante e nitretos, com valores de tensão superficial entre 200-500 dyn/cm . Já os materiais de baixa energia superficial, geralmente polímeros, apresentam valores inferiores a 100 dyn/cm . A tensão superficial dos polímeros pode ser classificada como baixa (10-30 dyn/cm), média (30-40 dyn/cm) e alta (>40 dyn/cm). Materiais de baixa tensão superficial tendem a ser absorvidos por materiais de alta tensão superficial, devido à redução da energia superficial livre do sistema [58].

2.4.3 Trabalho de Adesão

O trabalho de adesão está relacionado com o nível de interação da superfície de contato. Dado uma interface entre dois materiais, pode-se definir o trabalho de adesão como o trabalho, por unidade de área, necessário para romper as ligações interfaciais e criar duas superfícies sem deformação plástica dos materiais base. A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostra o trabalho de adesão para um sistema líquido-sólido; essa definição é atribuída ao cientista A. Dupre [59].

2.1 - Equação 2

$$W_a = \gamma_L + \gamma_S - \gamma_{SL}$$

Onde:

W_a é o trabalho de adesão;

γ_L é a energia superficial do líquido;

γ_S é a energia superficial do sólido;

γ_{SL} é a tensão superficial interfacial.

2.4.4 Molhabilidade

Quando uma gota de um determinado líquido é colocada sobre uma superfície sólida plana, dois comportamentos podem ser observados: a gota se espalha completamente sobre a superfície ou permanece na forma de uma gota, definindo assim um ângulo de contato com a superfície sólida [60].

A maioria dos líquidos molham as superfícies dos sólidos em algum grau e exibem um ângulo de contato. Esse ângulo de contato pode ser medido em equilíbrio, no caso de sistemas estáticos. A Figura 2.11 mostra o ângulo de contato em um sistema ideal, no qual a superfície sólida é homogênea, plana e rígida [61].

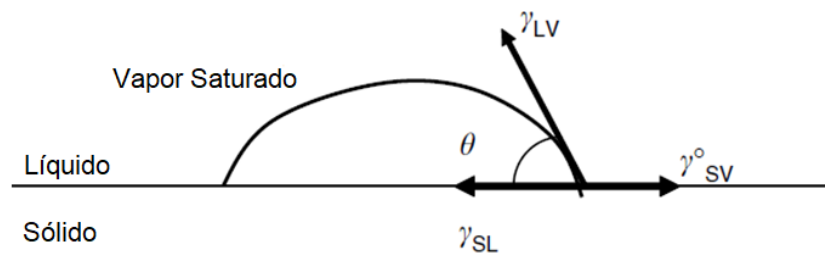


Figura 2.11 – Ângulo de contato de equilíbrio em uma superficial ideal.

As tensões interfaciais designadas por γ representam os valores de equilíbrio no ponto de intersecção dos três planos: vapor saturado, líquido e sólido. Os subscritos L, S e V representam as fases do líquido, sólido e vapor. É possível equacionar as componentes horizontais dessas tensões, como mostra a equação de Young, equação 1.3 [62, 63].

2.2 Equação 2

$$\gamma_{LV} * \cos\theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad 1.3$$

Onde:

γ_{LV} é a tensão interfacial líquido-vapor;

θ é o ângulo de contato;

γ_{SV} é a tensão interfacial sólido-vapor em equilíbrio;

γ_{SL} é a tensão interfacial sólido-líquido.

Dessa forma, o líquido irá molhar completamente um sólido quando o ângulo de contato for nulo e, parcialmente, quando o mesmo estiver entre 0 e 180°. A Figura 2.12 apresenta diferentes ângulos de contato para um líquido em uma superfície sólida. Por definição, tem-se que quando $\theta > 90^\circ$ não há molhamento do sólido pelo líquido; quando $\theta < 90^\circ$, há o molhamento e o líquido se espalha espontaneamente; e quando $\theta \approx 0^\circ$, o líquido se espalha indefinidamente sobre o sólido, ou seja, o molhamento é total [64, 65].

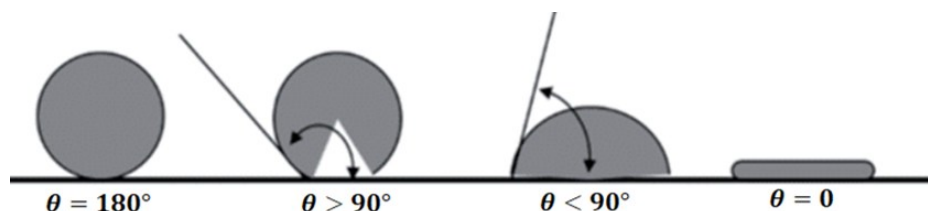


Figura 2.12 - Ângulos de contatos de um líquido em uma superfície sólida.

2.4.5 Agentes de acoplagens para cargas e fibras de vidro

Diversos tipos de cargas e reforços são utilizados nos compósitos de polipropileno, como a fibra de vidro, a mica, o talco e o carbonato de cálcio. Esses materiais são adicionados ao polipropileno com o objetivo de melhorar suas propriedades mecânicas mantendo o custo atrativo. As fibras tendem a aumentar tanto as propriedades mecânicas como as propriedades térmicas; já as cargas são frequentemente usadas para reduzir o custo do material, apesar de proporcionarem certo aumento na rigidez e na resistência ao impacto.

A maioria dos reforços e cargas utilizada nos compósitos de polipropileno é polar. O polipropileno, por outro lado, é apolar; o que gera uma fraca adesão entre os reforços ou cargas e o PP, além de uma molhabilidade ineficaz da matriz polimérica. O resultado é uma dispersão ruim das cargas, que não são molhadas adequadamente pelo polímero fundido, e um reforçamento ineficiente das fibras de vidro no compósito.

Existem várias formas de melhorar a adesão entre a matriz e os reforços. Um método frequentemente utilizado é o tratamento superficial das cargas e fibras com

ácido esteárico, silanos, zirconatos e titanatos, que tornam a superfície mais hidrofílica. Esses materiais irão reagir tanto com a superfície da carga ou fibra como com a matriz polimérica, o que aumentará a adesão. Outra alternativa é modificar quimicamente o polipropileno adicionando grupos polares em sua estrutura molecular, como o ácido acrílico ou o anidrido maleico [66].

O agente de acoplagem é uma substância capaz de aderir ao reforço, ou às partículas de carga, e também à matriz polimérica. Para tanto, o agente deve apresentar uma microestrutura que o permita interagir tanto com os reforços e cargas, que possuem natureza polar, como com a matriz polimérica, que é apolar. Nos compósitos de polipropileno reforçados, utiliza-se o polipropileno enxertado ou grafitado com anidrido maleico (PP-g-MAH) e o polipropileno enxertado com ácido acrílico (AA) como agentes de acoplagem [67, 68].

A transferência de tensão da matriz polimérica, de baixa resistência e elevada ductilidade, para o reforço, de alto módulo e resistência, ocorre através das interações provenientes da acoplagem química. A mesma se desenvolve a partir de dois tipos de interações: a interação física e a interação química. A primeira está relacionada com a interação física entre os finais da cadeia do compatibilizante e da matriz polimérica; a segunda consiste nas reações químicas entre os grupos funcionais presentes na superfície da fibra e os grupos reativos do compatibilizante interfacial [69].

Os monômeros funcionais polares enxertados no PP, como é o caso do anidrido maleico, promovem uma maior interação com superfície das fibras de vidro [70]. O anidrido maleico (MAH) é derivado dos ácidos carboxílicos [OCOCH:CHCO] através da eliminação de água e é apresentado na forma sólida, com massa molecular de 98,06 g/mol, ponto de fusão de 52,8°C e evaporação de 202°C [71, 72]. A Figura 2.13 apresenta a estrutura molecular do anídrico maleico.

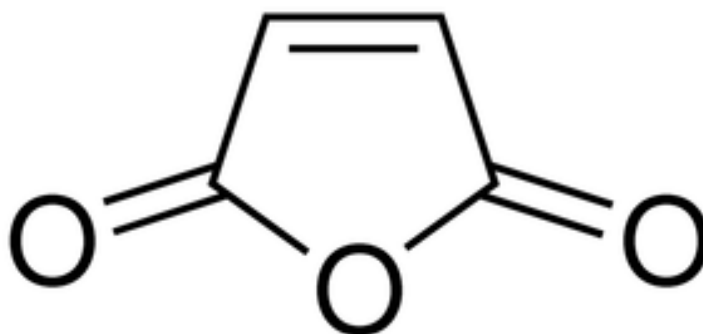


Figura 2.13 - Estrutura molecular do anidrido maleico (MAH).

É possível que a enxertia ocorra antes da cisão β das cadeias poliméricas. Para isso devem existir monômeros insaturados de anidrido maleico (MAH) para reagirem com os radicais livres presentes (caminho B), que gera uma cadeia polimérica com um grupo funcional ligado de forma pendente (caminho C).

Conforme mostrado na Figura 2.14, o caminho D pode levar a enxertia através de n -reações. Entretanto, para que as mesmas ocorram são necessárias várias condições, que incluem baixa massa molar ($M_n = 1000$) que resulta em alta concentração de terminais de cadeias com ligações duplas, elevada concentração de MAH (20% em massa), alta temperatura (225 °C) e pressão, e extenso tempo de reação (4 horas).

Nos casos em que a enxertia não é possível, várias reações podem ocorrer. São elas as reações de depolimerização (caminho E), de transferência (caminho F) e de recombinação (caminho G). O radical polimérico resultante do caminho H pode levar a uma enxertia, no qual o monômero MAH é enxertado no terminal da cadeia polimérica do polipropileno. Após essa etapa, algumas reações de terminação ainda podem acontecer (caminhos I, J e K).

2.4.7 Tratamento superficial da fibra de vidro

Os silanos organofuncionais são um dos tipos mais antigos de agentes de acoplamento utilizados no tratamento superficial de fibras de vidro. Os silanos são moléculas que apresentam uma estrutura geral $R'-SiX_3$, onde "X" representa os grupos hidrolisáveis que reagirão com a fibra de vidro, enquanto R' são os grupos organofuncionais compatíveis com a matriz polimérica. A terminação hidrolisável "X" é um intermediário na formação do grupo silanol que formará ligações químicas com a superfície da fibra de vidro. A terminação com o grupo organofuncional irá aderir (*entangle*) às cadeias poliméricas através de interações físicas e químicas [73, 74].

Na primeira etapa do mecanismo de acoplamento, os silanos são hidrolisados em água para formar os trihidroxisilanóis (Figura 2.15), que formam pontes de hidrogênio com as hidroxilas presentes na superfície do vidro (Figura 2.15). Durante a secagem da fibra, ou imersão prolongada em água à temperatura ambiente, duas reações ocorrem ao mesmo tempo: 1) condensação entre os grupos silanóis do silano e da superfície do vidro, formando uma ligação éter entre o silano e o vidro na primeira camada de acoplamento; 2) reação de condensação entre os grupos silanóis de moléculas adjacentes do silano, gerando uma camada de polisiloxano que se liga à

superfície do vidro através de ligações covalentes (Figura 2.15 c). Por fim, ocorre a reação química entre a matriz polimérica e o grupo funcional orgânico R'. A união com o grupo funcional orgânico resulta de ligações covalentes ou do entrelaçamento das cadeias poliméricas (ligações de Van der Waals), Figura 2.15 [75].

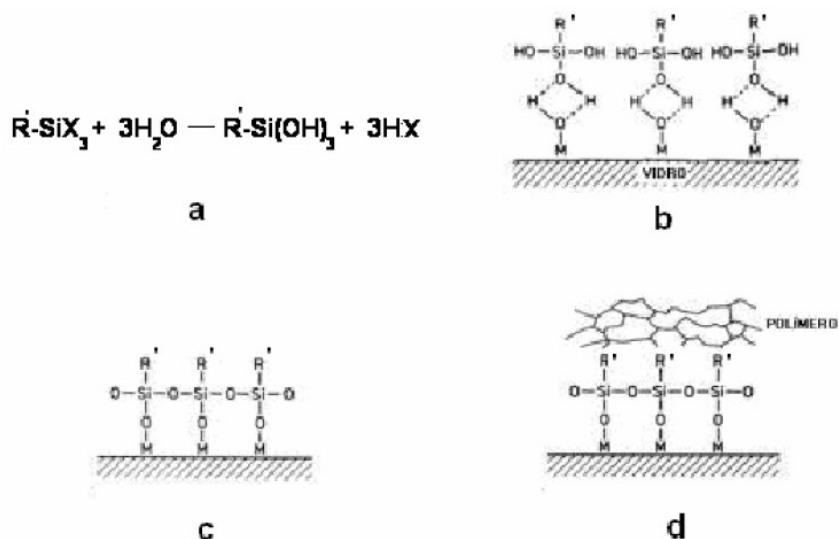


Figura 2.15 – Reações de funcionalização de uma fibra de vidro com agente de acoplamento silano: (a) hidrólise do silano para formar o trihidroxisilanol; (b) pontes de hidrogênio formadas entre o silanol e as hidroxilas presentes na superfície da fibra de vidro; (c) polisiloxano ligado à superfície do vidro por ligação covalente; (d) grupo funcional orgânico ligado à matriz polimérica [76].

2.4.8 Reação entre o anidrido maleico e a fibra

Pode-se dividir a reação química entre o grupo funcional anidrido maleico do PP-g-MAH e o tratamento superficial silano da fibra de vidro em duas etapas: (1) abertura do anel do anidrido maleico para a formação do poli(ácido âmico); (2) fechamento do anel, na forma de um grupamento imida, com liberação de água. A

Nos casos em que a enxertia não é possível, várias reações podem ocorrer. São elas as reações de depolimerização (caminho E), de transferência (caminho F) e de recombinação (caminho G). O radical polimérico resultante do caminho H pode levar a uma enxertia, no qual o monômero MAH é enxertado no terminal da cadeia polimérica do polipropileno. Após essa etapa, algumas reações de terminação ainda podem acontecer (caminhos I, J e K).

mostra a reação entre o anidrido maléico e o grupo amina, enquanto a Figura 2.17 ilustra a interfase matriz/PP-g-MAH/tratamento superficial aminosilano/fibra de vidro [77].

Nos casos em que a enxertia não é possível, várias reações podem ocorrer. São elas as reações de depolimerização (caminho E), de transferência (caminho F) e de recombinação (caminho G). O radical polimérico resultante do caminho H pode levar a uma enxertia, no qual o monômero MAH é enxertado no terminal da cadeia polimérica do polipropileno. Após essa etapa, algumas reações de terminação ainda podem acontecer (caminhos I, J e K).

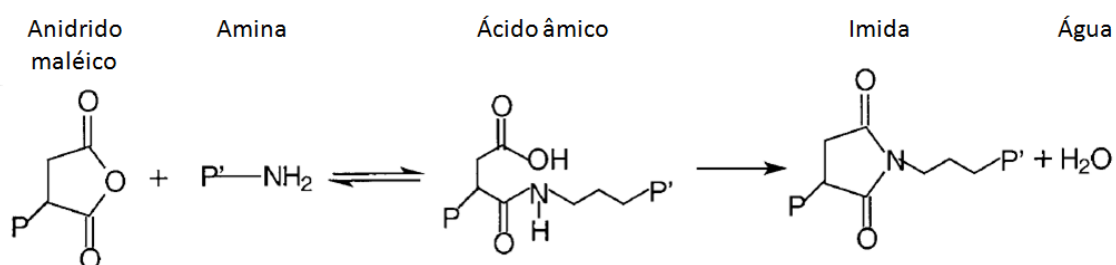


Figura 2.16 - Reação entre o anidrido maleico do PP-g-MAH e o grupo amina do tratamento superficial da fibra de vidro.

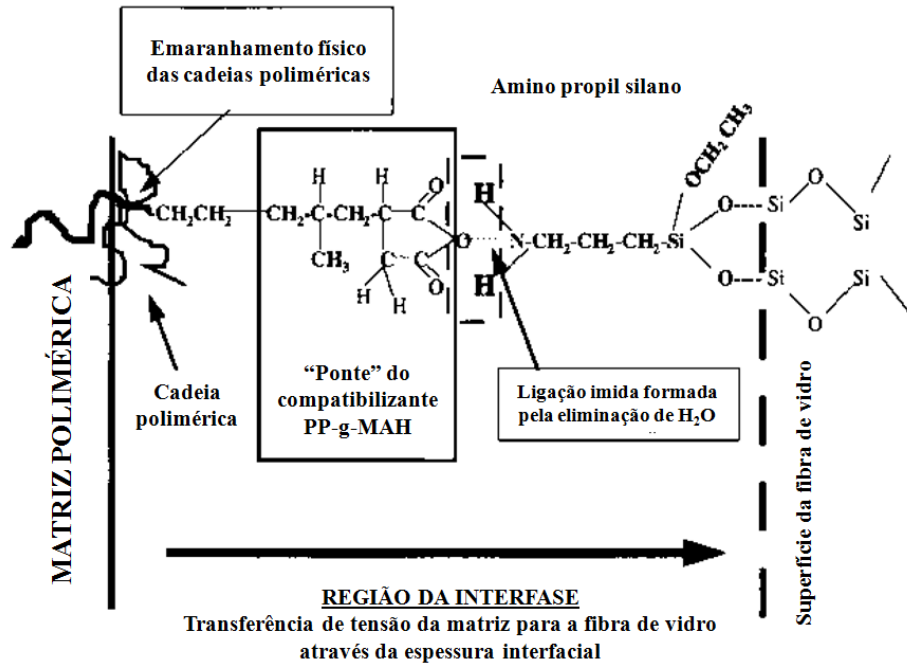


Figura 2.17 - Interface matriz/PP-g-MAH/tratamento superficial aminosilano/fibra de vidro.

2.5 Fundamentos sobre reforçamento mecânico de termoplásticos

2.5.1 Previsão do comportamento mecânico

As propriedades finais dos materiais compósitos dependem das propriedades individuais de cada componente, da concentração relativa de cada componente, da interface/interfase polímero-reforço e da eficiência do processamento [78, 79].

Tendo em vista que o principal efeito da adição das fibras de reforço é o aumento do módulo de elasticidade e da resistência do polímero, a “regra da mistura” é a abordagem teórica mais simples para prever o aumento dessas duas propriedades no compósito final. Considerando todas as fibras longas (ou contínuas), alinhadas em uma única direção e que o ensaio seja realizado na direção das fibras, tem-se a Equação 3 e Equação 4:

2.3 Equação 3 e 4

$$E_c = E_f \cdot V_f + E_m \cdot (1 - V_f) \quad \text{Equação 3}$$

$$\sigma_c = \sigma_f \cdot V_f + \sigma'_m \cdot (1 - V_f) \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

- E_c , E_f e E_m são respectivamente os módulos do compósito, da fibra e da matriz polimérica;
- σ_c , σ_f são as resistências à tração do compósito e fibra;
- σ'_m é a tensão da matriz na deformação máxima da fibra;
- V_f é a fração em volume da fibra.

Basicamente, a previsão do aumento do módulo e da resistência à tração do compósito é dada pela soma dos módulos e das resistências de cada componente individual (fibra e matriz) multiplicados por suas frações volumétricas correspondentes. Como mencionado anteriormente, a Equação 3 e Equação 4 consideram uma situação em que a carga é aplicada na direção das fibras e que as mesmas encontram-se todas em uma única direção, fato que nem sempre ocorre na prática. Isso leva a necessidade de se introduzir um fator de desalinhamento “ η ”, que resulta na Equação 5 e Equação 6:

2.4 Equação 5 e 6

$$E_c = E_f \cdot V_f \cdot \eta + E_m \cdot (1 - V_f) \quad \text{Equação 5}$$

$$\sigma_c = \sigma_f \cdot V_f \cdot \eta + \sigma'_m \cdot (1 - V_f) \quad \text{Equação 6}$$

Para $\eta=1$, temos as fibras totalmente alinhadas e a carga aplicada na direção das mesmas. Já para valores de $\eta < 1$, ocorre uma redução tanto no módulo como na resistência à tração em função da perda de eficiência do reforçamento, resultado tanto da aleatoriedade das fibras como da aplicação da carga em uma direção que não seja paralela à orientação das fibras [80, 81, 82].

2.5.2 Compósitos Reforçados com Fibra Curta

Levando em consideração que muitas peças projetadas com termoplásticos reforçados são produzidas por injeção (e, portanto, são reforçadas com fibras curtas) torna-se importante avaliar seu efeito nas propriedades mecânicas do compósito. Em termoplásticos com fibras curtas, a tensão é transferida da matriz para a fibra através do atrito e do cisalhamento na interface polímero-fibra. Por esse motivo, o comprimento da fibra e a adesão interfacial entre o polímero e a fibra tornam-se parâmetros fundamentais [83].

O comprimento mínimo necessário para a transferência completa da tensão da matriz para a fibra é denominado comprimento crítico (l_c) ou razão de aspecto crítica $\left(\frac{l}{d}\right)_c$, descrito pela Equação 7, de Kelly e Tyson, como:

2.5 Equação 7

$$\left(\frac{l}{d}\right)_c = \frac{\sigma_f}{2\tau} \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

- σ_f é a tensão na fibra;
- τ é a resistência ao cisalhamento na interface polímero-fibra ou a resistência ao cisalhamento da matriz polimérica (deve-se utilizar o menor valor das duas resistências no cálculo do comprimento crítico).

Assim sendo, é possível reescrever a Equação 7, usada para calcular a resistência do compósito, obtendo-se a Equação 8:

2.6 Equação 8

$$\sigma_c = \sigma_f \cdot V_f \cdot \left(1 - \frac{l_c}{2l}\right) + \sigma'_m \cdot (1 - V_f) \quad \text{Equação 8}$$

Onde l é o comprimento real da fibra.

É possível observar, analisando a Equação 8, que para valores de l muito superiores aos valores de l_c , o termo $\frac{l_c}{2l}$ tende a zero e a equação retorna a sua forma original apresentada na Equação 7 [84].

Outras equações empíricas foram desenvolvidas, das quais se destaca a equação de Halpin-Tsai, Equação 9, que fornece resultados satisfatórios em comparação a expressões mais complexas e pode ser utilizada para prever as constantes elásticas de compósitos reforçados com fibra curta [85, 86]:

2.7 Equação 9

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + \xi \cdot \eta \cdot \phi_f}{1 - \eta \cdot \phi_f} \quad \text{Equação 9}$$

Onde:

- E_c é o módulo do compósito;
- E_m é o módulo da matriz;
- ϕ_f é a fração volumétrica de fibra;
- ξ é a medida do reforçamento que depende das condições de contorno (geometria das fibras – razão de aspecto l/d , distribuição das fibras e condições de contorno). É um parâmetro de ajuste empírico aos dados experimentais;
- η é obtido através da Equação 10 e satisfaz as condições de contorno para os casos em que $\phi_f = 0$ ($E_c = E_m$) e $\phi_f = 1$ ($E_c = E_f$).

2.8 Equação 10

$$\eta = \frac{\left(\frac{E_f}{E_m}\right) - 1}{\left(\frac{E_f}{E_m}\right) + \xi} \quad \text{Equação 10}$$

Onde E_f é o módulo da fibra.

As distribuições de tensão tracional ao longo do comprimento da fibra e da tensão de cisalhamento na interface polímero-fibra para um sistema elástico-elástico são apresentadas na

, na qual é possível evidenciar que o aumento da razão de aspecto da fibra curta $\left(\frac{l}{d}\right)$ implica numa tensão no centro da mesma igual a da fibra longa. Pode-se verificar também que a tensão de cisalhamento máxima na interface polímero-fibra ocorre nas extremidades da fibra curta [87].

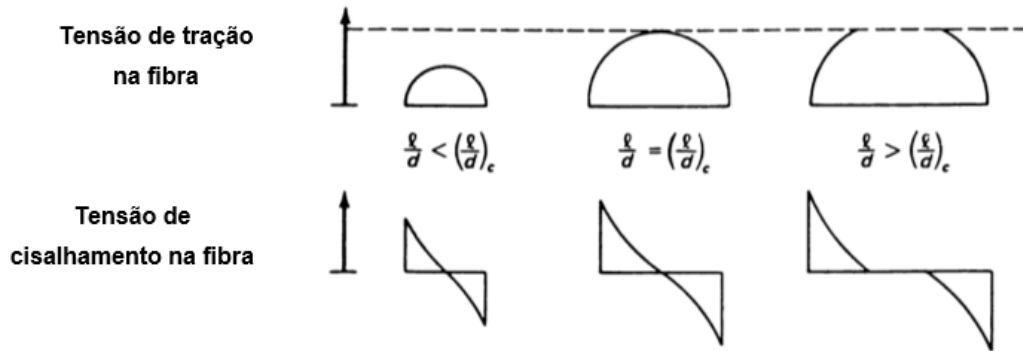


Figura 2.18 – Distribuição da tensão ao longo do comprimento da fibra e da tensão de cisalhamento na interface polímero-fibra.

A Figura 2.19 mostra, de forma resumida, os parâmetros que influenciam o reforçamento dos termoplásticos com fibras curtas. Entre outros fatores, a resistência mecânica do compósito está relacionada à concentração da fibra, ao seu comprimento médio, orientação, à adesão interfacial polímero-fibra e à dispersão uniforme das fibras [88, 89].

É possível observar que o aumento do comprimento da fibra de vidro faz com que a resistência do compósito aumente, deslocando-a para valores maiores ao longo da curva sigmoidal. O aumento da concentração e grau de orientação das fibras eleva a resistência do compósito para um mesmo comprimento de fibra, deslocando a curva verticalmente para cima. A melhora na adesão interfacial permite alcançar um mesmo valor de resistência para fibras mais curtas, deslocando a curva em “S” horizontalmente para a esquerda. Isso evidencia a grande influência da adesão interfacial e do processo de compatibilização interfacial fibra-polímero no reforçamento de compósitos termoplásticos [90, 91].

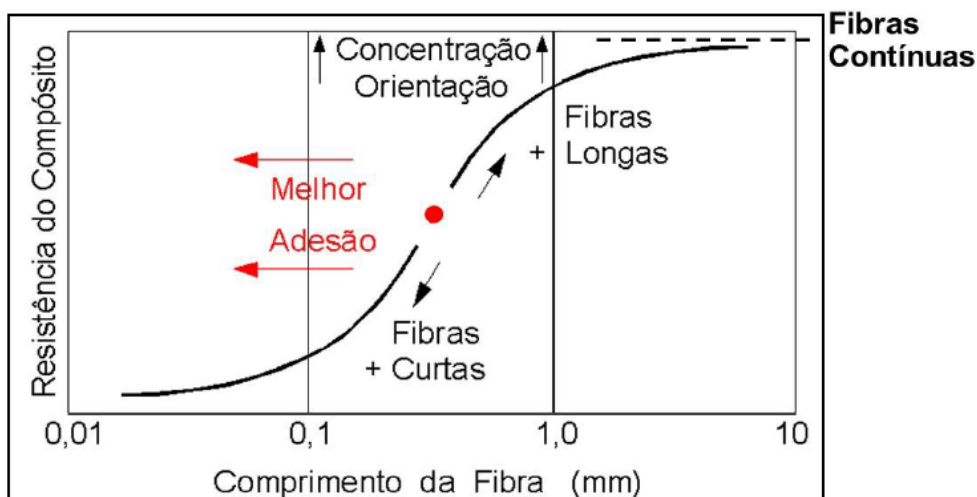


Figura 2.19 – Parâmetros que influenciam o comportamento mecânico de termoplásticos reforçados com fibras curtas.

2.6 Processamento dos materiais compósitos

Os materiais poliméricos ganham sua devida utilidade quando passam por inúmeras operações que o transformam de simples macromoléculas em produtos com forma, cor e valor. Estas operações são conhecidas, em geral, como processamento e podem ser divididas em algumas etapas principais: manuseio de sólidos particulados, plastificação, mistura ou homogeneização, transporte e compressão [92]. O método mais utilizado na manufatura e moldagem das peças, incluindo os compósitos termofixos, é o método de laminação (*Layup*), e em segundo lugar encontra-se o processo de injeção [93].

A injeção consiste na adição de um volume pré-estabelecido de material fundido em um molde aquecido colocado após a saída da extrusora, de forma que o composto se conforme ao formato desejado. Após o resfriamento do molde, a peça é retirada e um novo ciclo de injeção se inicia. As vantagens deste método são a alta taxa de produção que pode ser estabelecida após a otimização dos parâmetros de processo, a possibilidade de produção de peças de formato complexo, a repetibilidade e a baixa perda de material, já que o material sobressalente pode ser reciclado na maior parte dos processos [94].

Antes da moldagem final na injetora, o material deve passar pelas etapas de processamento e formação do composto, geralmente feito em uma extrusora de rosca dupla. Esta etapa é tão importante quanto a etapa de moldagem, já que a garantia de

um material de qualidade é dada pela distribuição homogênea dos aditivos na matriz polimérica, assegurada por uma extrusão eficiente.

A Figura 2. mostra um esquema simplificado do fluxograma de produção de compósitos de acordo com Tadmor e Gogos (2006). Os *pellets* de polímero são adicionados junto aos aditivos desejados (pigmentos, cargas, agentes de reforço etc.), sendo está a etapa de manuseio de sólidos particulados. Os materiais alimentados na extrusora de rosca dupla passam então pelas etapas de plastificação, mistura, compressão e bombeamento. O fluxo do material compósito fundido é então alimentado em uma matriz de multifuros e os fios formados são resfriados e cortados na forma de *pellets*. Esses *pellets* são então mandados para o fabricante final, que irá moldar o material na forma desejada.

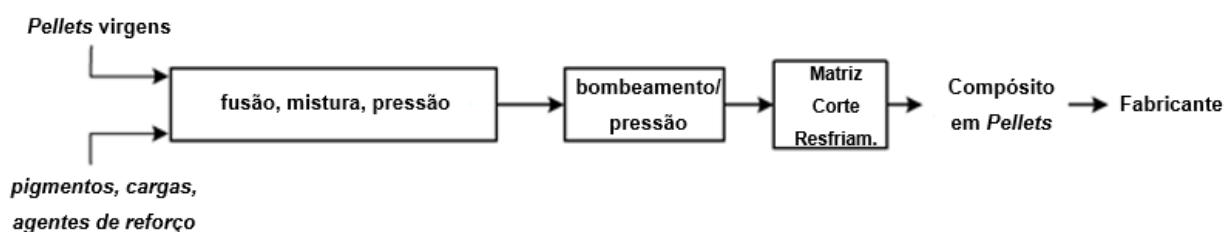


Figura 2.21 - Fluxo simplificado do processo de produção de compósitos em uma extrusora de rosca dupla.

O conceito de funcionamento da extrusora de rosca dupla, Figura 2.20, é muito similar à extrusora de rosca simples, seguindo as mesmas etapas de processamento do polímero elementar. As diferenças entre os dois equipamentos são decorrentes do tempo de interação rosca-rosca que ocorrem na extrusora de rosca dupla. Esse fenômeno, que não ocorre em extrusoras de rosca simples, gera mecanismos físicos adicionais que alteram as etapas de mistura e fusão do polímero elementar e, conseqüentemente, aumentam a eficiência de mistura da extrusora de rosca dupla quando comparada à extrusora de rosca simples. Na extrusora de rosca dupla a fusão do polímero ocorre de forma muito rápida e uniforme no canal da rosca, podendo ser observada nas posições 1-2 L/D do comprimento da rosca. Em função da grande interação rosca-rosca, a mistura dispersiva é rápida e de boa qualidade, isso porque essa interação gera um fluxo extensional “caótico” de fusão.



Figura 2.20 - Exemplo de uma extrusora de rosca dupla [109].

As extrusoras de rosca dupla são desenvolvidas e projetadas para atender e se adequar a uma grande gama de requisitos de um produto ou processo em razão da dificuldade existente na previsão do fluxo, o que dificulta a análise durante a simulação de fluxo. Sabendo disso, os fabricantes desenvolveram roscas duplas modulares, ou seja, diferentes elementos de rosca que são adaptáveis ao equipamento e são utilizados empiricamente quando necessários no processamento. O barril do equipamento também permite fazer adaptações para que o processo seja melhorado. Alterações como a introdução de um componente de alimentação ou a remoção de voláteis nos locais necessários são exemplos de como o barril pode contribuir para a adaptação da extrusora a cada tipo de processo e produto.

3 ESTADO DA ARTE

A revisão bibliográfica teve por objetivo o conhecimento do estado da arte de trabalhos que abordam os seguintes assuntos:

- A influência da adição de microesfera de vidro (maciças ou oca) nas propriedades físicas, mecânicas e morfológicas de materiais compósitos poliméricos;
- A influência da compatibilização entre matriz/fibra e matriz/esfera de vidro oca nas propriedades mecânicas de compósitos ternários fibro-particulados;

Os principais bancos de dados utilizados para pesquisa e obtenção dos artigos científicos foram o Science Direct (www.sciencedirect.com), Scopus (www.scopus.com) e CAPES (www.periodicos.capes.gov.br).

3.1 Influência da adição de microesfera de vidro (maciças ou oca) nas propriedades físicas, mecânicas e morfológicas de materiais compósitos poliméricos

Os trabalhos a seguir apresentam a influência das microesferas de vidro (maciças ou ocas) nas propriedades de tração, impacto, alongamento, módulo de elasticidade e densidade de compósitos poliméricos. Estudou-se os efeitos da variação dos teores totais e relativos das microesferas em compósitos com reforços híbridos, visando um compósito mais leve e de alta resistência mecânica. As microesferas de vidro têm sido objeto de vários estudos em matrizes termoplásticas [30-50], porém os estudos considerando as microesferas de vidro ocas são mais recentes devido ao desenvolvimento de novas microesferas com maior resistência à quebra (*crush strength*), o que possibilita o processamento dos materiais compósitos por métodos convencionais de extrusão e moldagem por injeção [95, 96].

Rutz e Berg [97] fizeram uma revisão sobre a viabilidade de compósitos poliméricos mais leves, reforçados com fibras contínuas, através da introdução de espaços vazios no interior desses materiais. A incorporação de espaços vazios parece ser um contrassenso, uma vez que as etapas de fabricação dos compósitos são conduzidas de forma a evitar a formação dos mesmos. Os vazios criados durante o processo de fabricação dos compósitos, que são maiores e geralmente ocorrem na aglomeração dos reforços, geram concentração de tensões e impedem a transferência eficiente de tensão da matriz para as fibras, o que leva a uma redução

na resistência mecânica do compósito. Por outro lado, pequenos espaços vazios na matriz, cuidadosamente projetados, podem proporcionar redução de peso sem reduzir significativamente a resistência do compósito.

As microesferas de vidro ocas ou “*microballoons*”, como citado por Rutz e Berg, têm uma grande vantagem sobre as técnicas tradicionais de espumas poliméricas (*syntactic foams*) nas quais as bolhas são formadas através da precipitação ou decomposição química do gás. Em compósitos reforçados com fibras contínuas, aplicação considerada nesse trabalho, as fibras podem atuar como sítios heterogêneos de nucleação, gerando bolhas em suas superfícies e reduzindo a capacidade de transferência de tensão no compósito. No caso das microesferas de vidro ocas, o gás fica enclausurado por uma parede e não pode nuclear na superfície dos reforços. Dessa forma, as microesferas de vidro ocas podem ser tratadas como uma inclusão sólida mais leves do que um sólido verdadeiro do mesmo material [98].

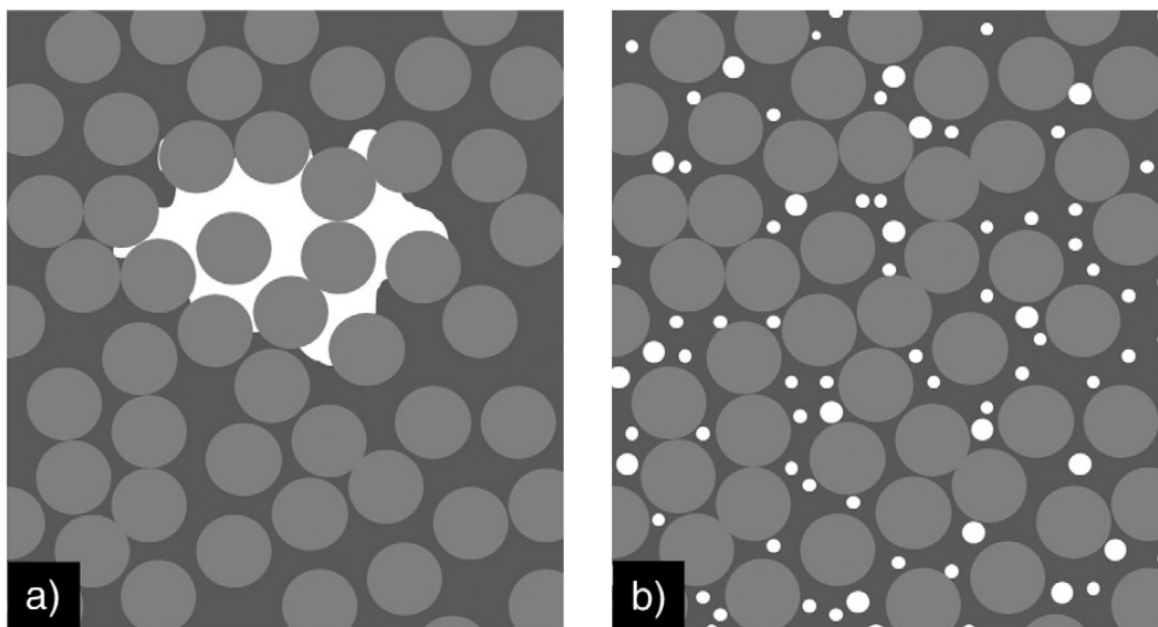


Figura 3.1 - (a) espaço vazio grande criado durante a fabricação do compósito; (b) numerosos e pequenos espaços vazios projetados para ocorrerem na matriz.

O trabalho de pesquisa de Aruniit et al [99] teve como objetivo encontrar a composição de melhor custo-benefício para um compósito, diminuindo seu peso sem reduzir significativamente suas propriedades mecânicas. O compósito estudado foi composto de uma matriz polimérica de poliéster insaturado carregada com partículas de alumina tri-hidratada. Foram avaliadas a resistência à tração, dureza e a densidade

para vários teores de microesferas ocas de vidro em substituição às partículas de alumina tri-hidratada.

Constatou-se uma queda na resistência a tração, uma das características mais importantes em um material compósito, com o aumento do teor de microesferas ocas de vidro. Outra importante propriedade mecânica, a dureza Barcol, foi amplamente influenciada pela diferença entre módulo da matriz e do reforço. As microesferas de vidro ocas são menos resistentes à penetração do que a matriz polimérica, o que faz a dureza Barcol diminuir com o aumento do teor de microesferas no compósito. Assim como esperado, a baixa densidade das microesferas reduz a densidade final compósito.

Outro ponto interessante estudado pelos autores está relacionado com o custo do compósito, que pode ser calculado baseado na massa ou no volume. Como o compósito é formado por materiais de diferentes densidades, o preço da massa e do volume podem ser diferentes quando a composição é alterada. De acordo com o artigo, o valor correto é obtido quando o cálculo se baseia no preço do volume. As microesferas de vidro são mais caras do que a alumina tri-hidratada, porém são muito mais leves; dessa forma, esperava-se que o preço da massa aumentaria, mas o volume compensaria essa redução, e o valor líquido do produto diminuiria. Porém, a densidade menor e o volume maior das microesferas não compensaram seu alto valor. Com 6% em massa de microesferas no compósito, houve uma redução de 13,1% da massa, mas um aumento de 7,3% no preço do material.

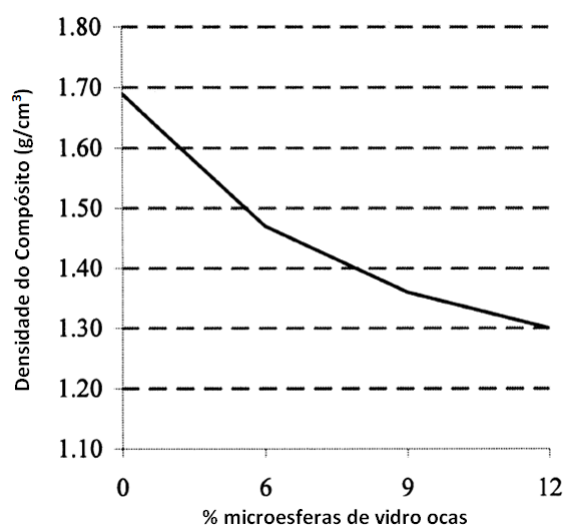


Figura 3.2 - Densidade do compósito em função da porcentagem em massa de microesferas de vidro ocas de vidro.

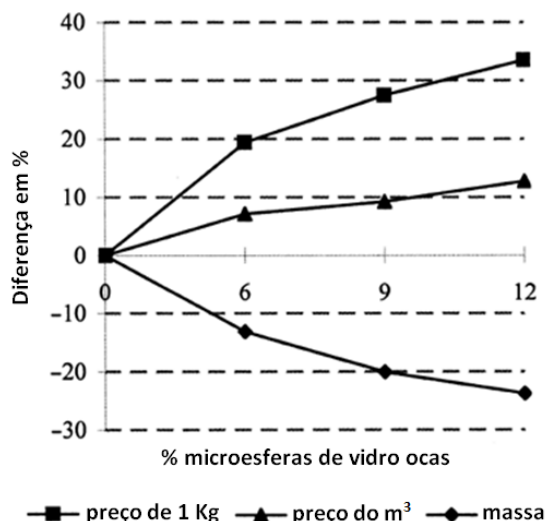


Figura 3.3 - Influência da microesfera oca de vidro no custo e na massa do compósito.

Liang [100, 101] estudou a influência do diâmetro e teor das microesferas de vidro ocas na resistência à tração e ao impacto em compósitos de polipropileno. Nesse trabalho o autor utilizou microesferas de diâmetros de 11, 35 e 70 μm , pré-tradas com um agente de acoplamento à base de silano. Para os compósitos poliméricos particulados, a forma, o teor, o tamanho da partícula e sua dispersão na matriz afetam as propriedades mecânicas como a resistência à tração, rigidez, resistência ao impacto e a transição frágil-dúctil; além da adesão entre a matriz e o reforço [102, 103].

O autor concluiu que há, de alguma forma, um efeito de reforço das microesferas de vidro ocas no compósito de polipropileno, especialmente em baixas concentrações. Para valores de fração volumétrica de microesferas de vidro ocas (Φ_f) menores do que 5%, a resistência à tração do compósito aumentou com o aumento de Φ_f . Quando Φ_f foi maior do que 5%, a tensão de tração na ruptura (σ_b) foi quase constante para o compósito com microesferas de 70 μm de diâmetro, enquanto σ_b diminuiu para o sistema com microesferas de 35 μm . Em ambos os casos os compósitos apresentaram resultados superiores ao polipropileno puro. Para Φ_f igual a 10%, tanto a resistência à tração (σ_b) como a tensão de escoamento (σ_y) aumentaram com o aumento do diâmetro das esferas, conforme já observado em trabalhos anteriores para microesferas maciças [104, 105, 106, 107].

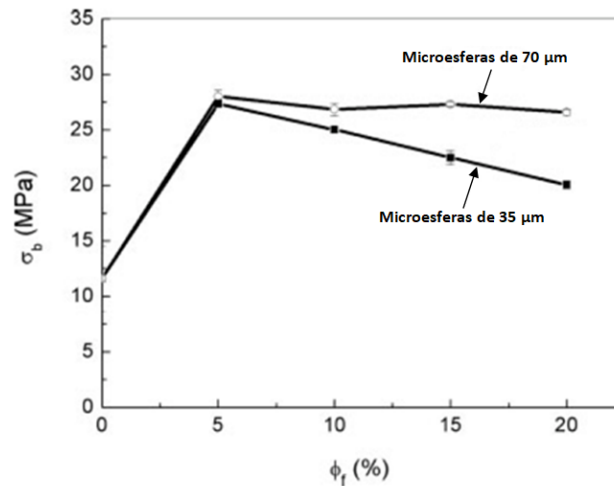


Figura 3.4 - Relação entre a tensão de tração na ruptura (σ_b) e a fração volumétrica de microesferas de vidro ocas (Φ_f) de 35 e 70 μm .

No gráfico do ensaio de tração, observa-se que o PP puro apresenta tanto escoamento como empescoçamento, comportamento que não ocorre nos compósitos; o alongamento na ruptura do PP puro também foi muito maior do que o dos compósitos. Além disso, a resistência à tração dos compósitos diminuiu com o aumento do teor de MEVOs tratadas.

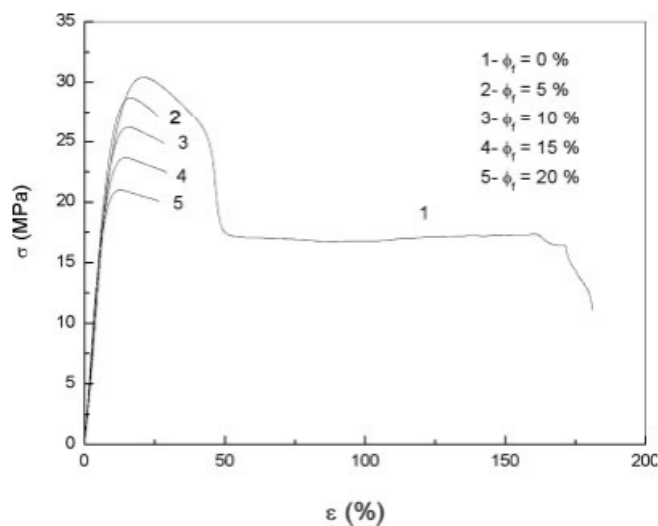


Figura 3.5 - Resistência à tração dos compósitos em função do teor de microesfera de vidro oca.

Liang [108] também estudou a influência do diâmetro e teor das microesferas de vidro ocas (Φ_f) na resistência ao impacto. A análise do comportamento no impacto, dos compósitos de polipropileno e MEVO, foi feita através do ensaio Izod em corpos

de prova entalhados. Nesse trabalho o autor também utilizou microesferas de diâmetros de 11, 35 e 70 μm , pré-tratadas com um agente de acoplamento base silano.

A Figura 3.6 mostra a relação entre a resistência ao impacto Izod (σ_I) do compósito PP/MEVO e a fração volumétrica (Φ_f) de microesferas de vidro ocas (MEVO) de 35 e 70 μm . Observa-se que para valores de Φ_f menores do que 15%, a resistência ao impacto aumenta levemente com o aumento de Φ_f . Para valores de Φ_f superiores à 15%, nota-se uma redução em σ_I . Além disso, os valores do compósito PP/MEVO com microesferas de 35 μm apresentaram valores superiores às de 70 μm . Assim sendo, concluiu-se que as microesferas de vidro ocas pequenas e tratadas, em baixas concentrações, são benéficas para a tenacidade à fratura por impacto nos compósitos PP/MEVO [109].

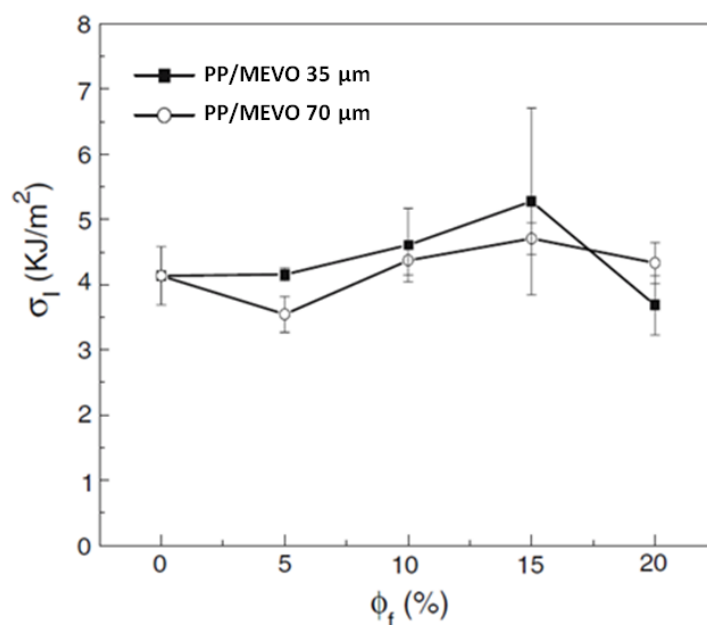


Figura 3.6 - Relação entre a resistência ao impacto (σ_I) e a fração volumétrica de microesferas de vidro ocas (Φ_f) de 35 e 70 μm .

É possível observar que a superfície da fratura por impacto do PP puro é relativamente lisa. Isso é resultante da rápida expansão da trinca ao longo do entalhe “V” devido à baixa resistência ao impacto desse material. No caso do compósito de PP com 5% de MEVO, observa-se a formação de fibrilas ao longo da direção do impacto.

Quando esse compósito é submetido à carga de impacto, a região da interface PP/MEVO se deforma devido à concentração de tensão. Isso gera deformação plástica e, conseqüentemente, o microfibrilamento (*crazing*). Um comportamento

similar de fratura é observado para o compósito de PP com 10% de MEVO, porém com menor quantidade de fibrilas.

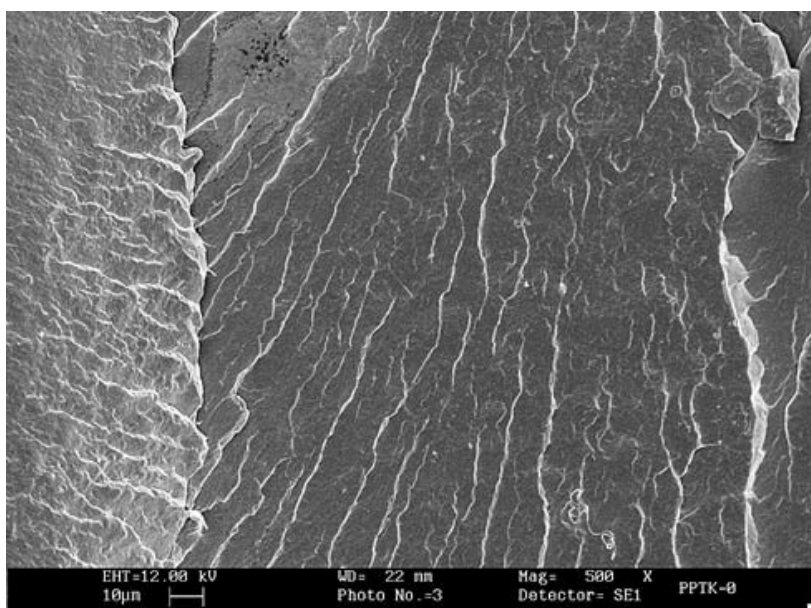


Figura 3.7 - Micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura por impacto do PP puro.

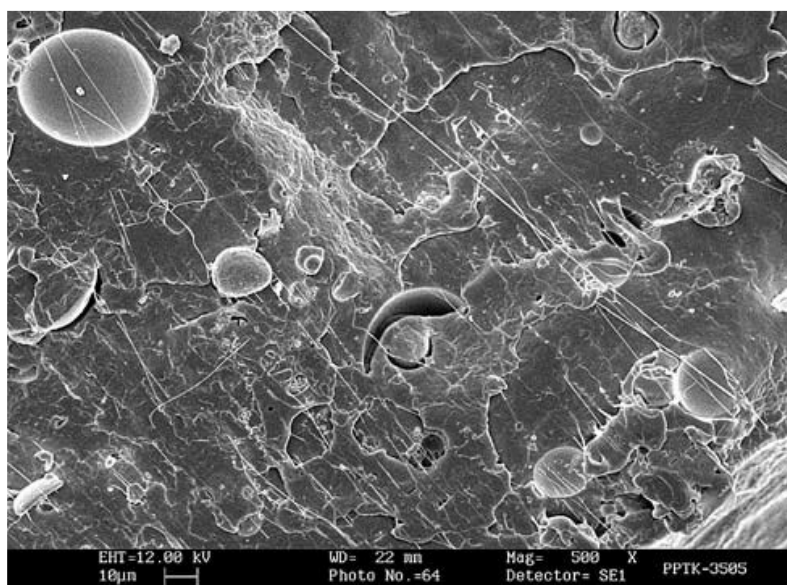


Figura 3.8 - Micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura por impacto do compósito PP/MEVO com 5% de MEVO em volume.

Kumar et al [12] avaliaram diversas propriedades mecânicas e físicas de um compósito híbrido de PP com microesferas de vidro ocas (MEVO) e fibras curtas de bambu (B). Para o estudo em questão, manteve-se constante a porcentagem em massa das microesferas ocas de vidro (wt%) no valor de 10%. A matriz base (MB) foi constituída de polipropileno (PP) e polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-

g-MAH) na proporção 9:1. As fibras de bambu receberam tratamento alcalino enquanto as microesferas foram tratadas superficialmente com silano [12].

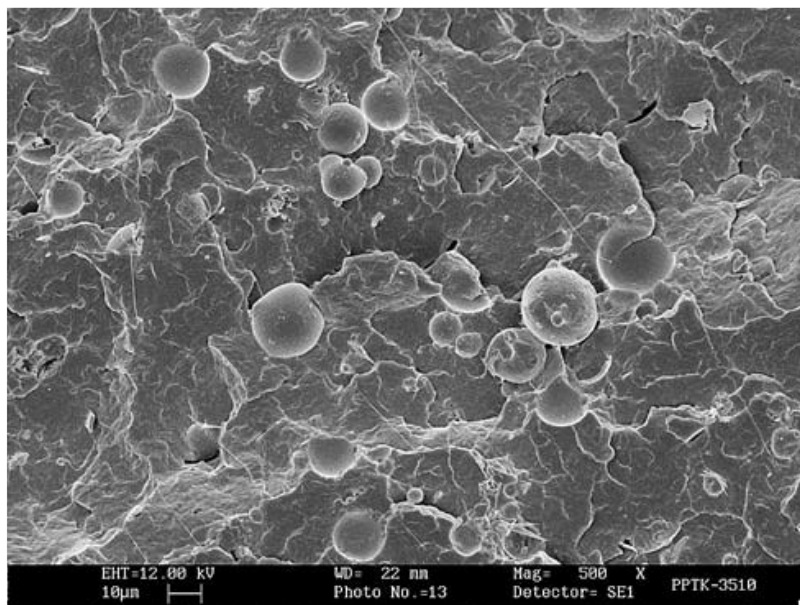


Figura 3.9 - Micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura por impacto do compósito PP/MEVO com 10% de MEVO em volume.

A adição da MEVO tratada reduziu a resistência à tração da MB e do compósito binário de referência MB-B10, como mostra a Tabela 3.. Já a resistência e o módulo de flexão aumentaram com a adição das MEVOs, conforme pode ser observado na Tabela 3.1. A adição de MEVO aumenta a área de contato entre a carga e a matriz, levando a um aumento de rigidez e, por consequência, do módulo de flexão do compósito.

Hashemi et al [67, 68, 69, 70] e Yilmazer [71] avaliaram as propriedades mecânicas de compósitos híbridos de ABS / fibra de vidro curta / microesferas de vidro maciças (MEVM) contendo teor total de FV+MEVM de 10% a 30% em peso e teor relativo variado de ambos. Os estudos mostraram que a resistência à tração e flexão dos compósitos híbridos aumenta com o aumento da concentração de FV+MEVM e com o aumento da relação $\frac{\chi_{FV}}{\chi_{MEV}}$, ou seja, o aumento do teor de microesferas de vidro reduz a resistência à tração e flexão do compósito.

Yalcin e Amos et al [30-34, 72], avaliaram o comportamento mecânico de compósitos híbridos de FVc/MEVO em matrizes termoplásticas de PP e PA66. Os resultados mostraram comportamentos distintos para cada propriedade mecânica testada. A resistência à flexão reduz para teores crescentes de MEVO no compósito.

No caso da resistência à tração, observa-se o mesmo comportamento para os compósitos com elevado teor de FV, em torno de 30% em peso; porém para as demais formulações, nas quais o teor de FV é menor do que 30%, a queda dessa propriedade é menos intensa. Já para os módulos de elasticidade e de flexão, para concentrações de FV menores do que 30% em peso, observa-se um aumento dos resultados.

Tabela 3.1- Propriedades de tração do PP virgem, matriz base e dos compósitos estudados [12].

Código das amostras	Resistência à tração (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)
PP	41,05 ± 1,57	0,86 ± 0,076
MB	42,49 ± 0,35	0,90 ± 0,018
MB-MEVO10	39,07 ± 1,23	0,99 ± 0,057
MB-MEVO10-B5	42,05 ± 1,18	1,20 ± 0,046
MB-MEVO10-B10	42,54 ± 0,50	1,25 ± 0,065
MB-MEVO10-B15	45,97 ± 1,02	1,36 ± 0,051
MB-MEVO10-B20	48,60 ± 1,14	1,49 ± 0,001
MB-B10	44,80 ± 1,10	1,12 ± 0,065

Tabela 3.2 - Propriedades de flexão do PP virgem, matriz base e dos compósitos estudados [12].

Código das amostras	Resistência à flexão (MPa)	Módulo de flexão (GPa)
PP	39,08 ± 0,32	1,23 ± 0,023
MB	42,10 ± 0,07	1,30 ± 0,003
MB-MEVO10	45,70 ± 0,50	1,54 ± 0,040
MB-MEVO10-B5	48,57 ± 0,44	1,67 ± 0,025
MB-MEVO10-B10	50,87 ± 0,71	1,97 ± 0,076
MB-MEVO10-B15	52,97 ± 0,25	2,16 ± 0,016
MB-MEVO10-B20	54,13 ± 2,55	2,14 ± 0,070
MB-B10	47,69 ± 0,92	1,71 ± 0,028

Existem poucos trabalhos na literatura a respeito de compósitos poliméricos híbridos fibro-particulados nos quais as microesferas de vidro ocas (MEVO) são utilizadas como carga particulada em modificação a uma matriz termoplástica. Muitas pesquisas realizadas nessa área tiveram como objetivo reduzir a anisotropia das propriedades dos compósitos termoplásticos através da hibridização de fibras de vidro curtas (FVc), responsáveis pelo reforçamento da matriz, com talco ou carbonato de

cálcio, utilizadas para reduzir a anisotropia do compósito final [55-64]. Dentre os poucos trabalhos publicados referentes à utilização das MEVOs em modificação a matriz termoplástica, a empresa 3M Company (fabricante das MEVOs) é responsável pela maioria deles [14, 15, 30, 32, 34].

3.2 Influência da compatibilização entre matriz/fibra e matriz/microesfera de vidro oca em compósitos fibro-particulados.

Esse tópico visa evidenciar os efeitos da adesão interfacial nas propriedades mecânicas dos compósitos poliméricos termoplásticos reforçados com fibras ou fibro-particulados. Os trabalhos publicados até o momento mostram que as propriedades de tração, flexão e impacto são substancialmente incrementadas quando a adesão interfacial entre os reforços e a matriz é aprimorada através da adição de compatibilizantes e microesferas tratadas superficialmente com silano.

Lopes e Sousa [13] estudaram a influência das características da interface/interfase nas propriedades mecânicas em compósitos de polipropileno reforçados com 30% de fibra de vidro (PP/FV30). Visando modificar as interações interfaciais polímero-fibra, os autores utilizaram fibras de vidro pré-tratadas com aminosilano juntamente com diferentes teores de compatibilizante interfacial (PP-g-MAH: polipropileno graftizado com anidrido maleico). Os teores de PP-g-MAH utilizados foram de 0, 5 e 15% em peso do compósito PP/FV30, o que originou os compósitos PP/FV30/MAH5 e PP/FV30/MAH15.

A Figura 3.10 mostra as análises morfológicas feitas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) nas superfícies crio-fraturadas dos compósitos. Evidencia a diferença entre as camadas de adesão interfacial polímero-reforço para os compósitos sem e com o compatibilizante interfacial. O compósito PP/FV30 apresentou baixa molhabilidade e uma camada interfacial de baixa espessura, ao contrário do que foi constatado no compósito PP/FV/MAH5. Essa diferença resultou em morfologias completamente distintas após os compósitos serem submetidos a uma tensão prévia de 60% de sua resistência máxima à tração. As fracas interações interfaciais do PP/FV30 resultaram em vazios nas regiões onde as fibras foram arrancadas. Já nos compósitos com PP-g-MAH5 não ocorreram espaços vazios em virtude do arrancamento da fibra, além de ser possível notar a deformação plástica da matriz.

Os autores concluíram que o compatibilizante interfacial PP-g-MAH aumentou as propriedades de tensão máxima de tração ($\sigma_{m\acute{a}x}$), resistência ao impacto (RI) e

deformação na ruptura (ϵ_r); porém sem alterações significativas no módulo de elasticidade, mesmo com o aumento do comprimento da fibra de vidro.

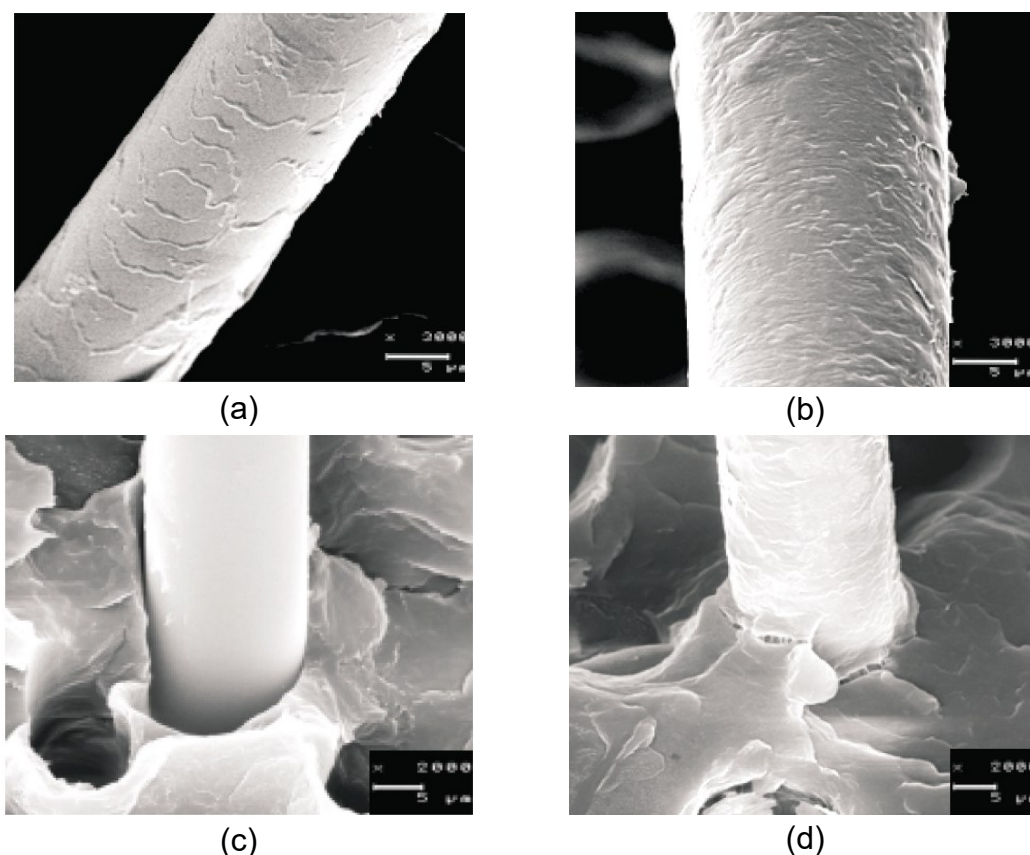


Figura 3.10 – Morfologia da superfície dos compósitos PP/FV30 (a e c) e PP/FV30/MAH5 (b e d) em amostras submetidas a uma tensão prévia de 60% da sua resistência máxima à tração [13].

Em outro trabalho dos mesmos autores [73], foi avaliada a influência do peso molecular anidrido maleico (MAH) e sua concentração nas propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno reforçados com fibras de vidro curtas (PP/FVc) em diferentes concentrações de fibra. Os autores determinaram o nível de eficiência da compatibilização do reforço com a matriz através de ensaios mecânicos de resistência à tração e ao impacto Izod. Definiu-se, então, a concentração ótima de compatibilizante como sendo a concentração mínima de MAH que proporcionou a máxima propriedade mecânica. Observou-se um aumento nas propriedades mecânicas do compósito com o aumento da concentração do compatibilizante, para uma mesma concentração de FVc. Entretanto, a partir de uma certa concentração de compatibilizante, o aumento das propriedades não foi mais observado e os valores permaneceram constante.

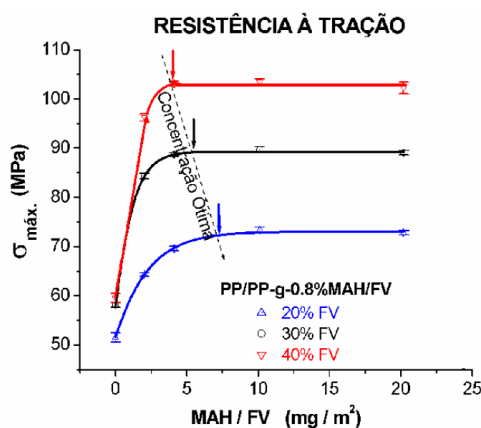


Figura 3.11 - Relação entre a resistência à tração e a concentração de MAH, por unidade de área superficial de fibra, para diferentes concentrações de FVc. [modificado de 73].

Conforme mencionado anteriormente, muitos trabalhos de pesquisa com microesferas de vidro ocas (MEVO) em compósitos termoplásticos são realizados pela empresa 3M Company, fornecedora das MEVOs. Dentre as informações disponibilizadas pela empresa nessa área de pesquisa, destaca-se a literatura técnica que compara as propriedades mecânicas de compósitos de PA66/MEVO, com MEVO tratada e não tratada com aminosilano. Os resultados, mostram que os valores atingidos com as MEVO tratadas com aminosilano são superiores quando comparados aos resultados das MEVO sem tratamento superficial, nos ensaios de resistência à tração e flexão. Isso ocorre devido a melhor adesão interfacial entre as MEVOs e a matriz de PA66.



Figura 3.12 - Propriedades mecânicas de compósitos de PA66/MEVO e micrografias de MEV de microesferas (a) sem e (b) com tratamento superficial aminosilano [36].

Carvalho [2] avaliou o comportamento mecânico de curto duração em compósitos ternários de PP/FV/MEVO preparados por mistura direta no processo de moldagem por injeção, com variados teores totais e relativos de FV/MEVO. O autor observou uma grande diferença na adesão interfacial entre as MEVO tratadas (MEVO_{amino}) e não tratadas (MEVO). As MEVOs sem tratamento não apresentaram boa adesão à matriz polimérica no compósito PP/MEVO, o que pode ser evidenciado pela superfície da MEVO, que aparece lisa juntamente com um desacoplamento. De forma diferente, no compósito PP/MEVO_{amino}, as MEVO tratadas com aminosilano apresentaram boa adesão à matriz de PP, indicando boa compatibilidade com a matriz de PP modificada com PP-g-MAH.

Os resultados também mostram, como evidenciado em outros trabalhos [14, 15], uma leve queda no módulo quando a MEVO ou MEVO_{amino} são incorporadas nos compósitos com 30% de FV. O autor relaciona a queda do módulo com a redução da distância interpartículas para os teores de reforços em questão. Dessa forma, para valores de fração volumétrica de reforço total acima de 15%, aproxima-se da fração máxima de empacotamento dos reforços e, portanto, não há aumento do módulo para teores crescentes de MEVO. Por esse motivo as propriedades dos compósitos com 25,0% e 30,0% em peso de FV se tornam similares.

Observou-se uma queda na resistência à tração para os compósitos binários com MEVO não tratada em relação ao PP puro. Por outro lado, no caso das MEVO_{amino}, os valores de resistência à tração não se alteram significativamente com o aumento dos teores de MEVO no compósito [2].

Figura 3.13 – Micrografias da MEVO sem tratamento superficial: baixa adesão à matriz polimérica [2].

Nesse trabalho, a análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) foi utilizada para avaliar as propriedades da interface fibra-matriz [78, 79, 77, 23, 74, 80, 81]. Observa-se uma queda no módulo de armazenamento (E') com aumento da temperatura, sendo essa queda mais acentuada em torno de 10°C, próximo à temperatura de transição vítrea (T_g) da fase amorfa da matriz polimérica de PP homopolímero [22]. Nota-se também uma separação das curvas de módulo de armazenamento (E') dos compósitos em temperaturas acima de 60°C. O E' é inferior no caso dos compósitos contendo a MEVO não tratada e superior no caso dos compósitos com a MEVO tratada. Esse comportamento evidencia a influência da adesão interfacial na

propriedade de módulo de compósitos híbridos quando as tensões térmicas se tornam inexistentes.

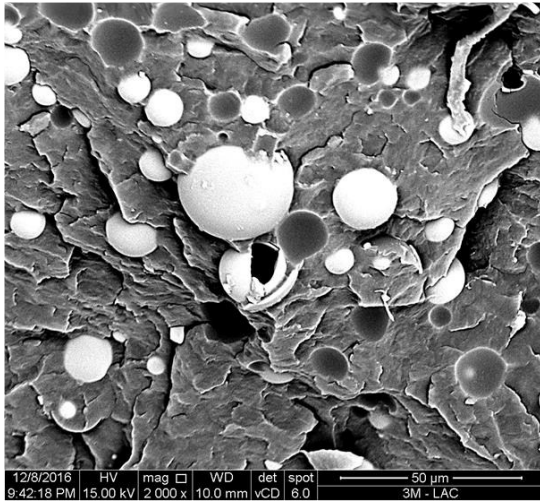


Figura 3.13.1 – Micrografias da MEVO sem tratamento superficial: baixa adesão à matriz polimérica [2].

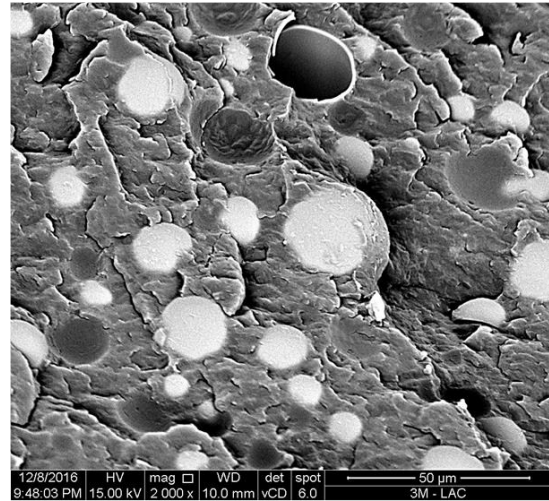


Figura 3.13.2 - Micrografias da MEVO tratadas com aminosilano: boa compatibilidade com a matriz de PP [2].

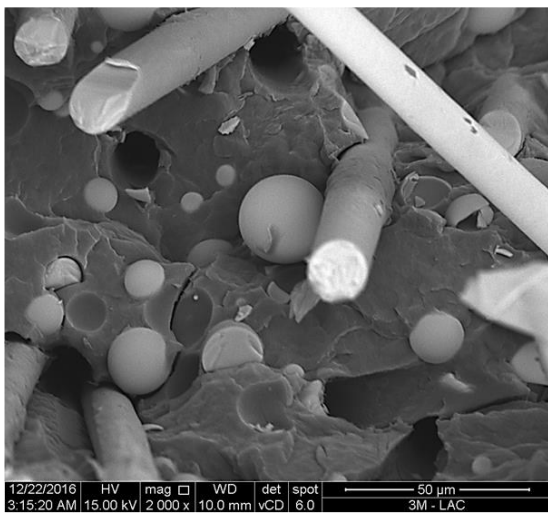


Figura 3.14 - Micrografias do compósito híbrido ternário de PP/FV(30,0)/MEVO(5,0) com MEVO sem tratamento superficial: baixa adesão da MEVO à matriz polimérica [2].

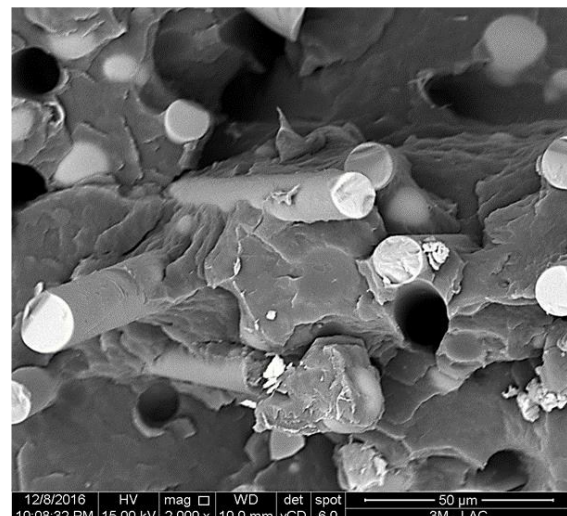


Figura 3.15 - Micrografias do compósito híbrido ternário de PP/FV(30,0)/MEVO(5,0) com MEVO tratada com aminosilano: boa compatibilidade da MEVO com a matriz de PP [2].

O mesmo comportamento observado nos compósitos binários manteve-se nos compósitos ternários, ou seja, as MEVO não tratadas apresentam-se lisas, indicando

que não houve adesão à matriz polimérica. Já para o sistema com as MEVO tratadas com aminosilano, as microesferas apresentaram boa adesão à matriz de PP. Com relação ao comportamento mecânico de curta duração, observou-se um aumento linear do módulo de elasticidade com o aumento do teor de FV no compósito binário PP/FV.

Kubat et al [77] avaliaram a adesão interfacial, através de ensaios de DMTA, em compósitos de HDPE reforçados com microesferas de vidro sólidas (MEV), tratadas e não tratadas superficialmente com silano. Assim como esperado, por não serem microesferas ocas, o aumento no teor de MEV aumentou o módulo de armazenamento (E') no compósito; além disso, observou-se que as MEVs tratadas apresentaram resultados de E' levemente superior às MEVs não tratadas.

Em temperaturas acima de 70°C ocorre o relaxamento das tensões térmicas interfaciais, geradas durante o processo de injeção e resultante da contração térmica diferencial entre matriz polimérica e o reforço. O resultado é um aumento mais acentuado do coeficiente de amortecimento mecânico ($\tan \delta$) para os compósitos HDPE/MEV sem tratamento. Quando o tratamento superficial é realizado nas MEVs, ocorre ligação covalente entre o reforço e a matriz, e esse aumento em $\tan \delta$ não é observado.

De acordo com Kubát [77], as interações na interface podem levar a uma região de interfase próxima à superfície das partículas de carga, com propriedades diferentes daquelas da matriz polimérica. Considerando um compósito de HDPE reforçado com microesferas de vidro, o fator de perda mecânica do compósito $\tan \delta_c$ pode ser escrito conforme a Equação 11:

Equação 3.1 Equação 11

$$\tan \delta_c = \phi_f \tan \delta_f + \phi_i \tan \delta_i + \phi_m \tan \delta_m \quad \text{Equação 11}$$

Onde:

- f , i e m : são os índices que representam o reforço, a interfase e a matriz polimérica, respectivamente;
- ϕ : são as frações volumétricas.

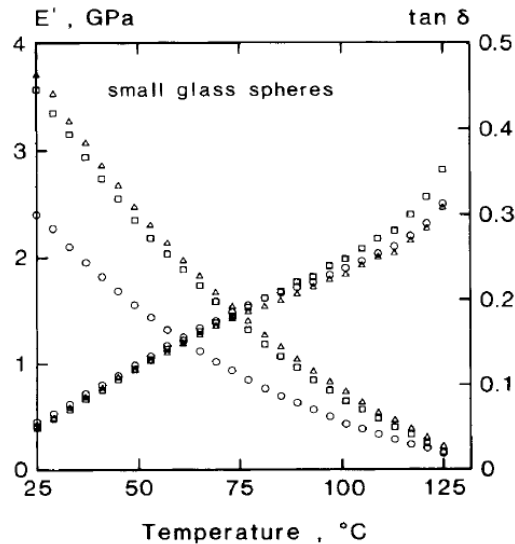


Figura 3.16 - Módulo de armazenamento (E') e o fator de perda ($\tan \delta$) em função da temperatura para: (○) HDPE puro, (□) HDPE reforçado com microesfera de vidro sem tratamento e (△) HDPE reforçado com microesfera de vidro tratada com silano. MEV com diâmetro de 10-13 μm [77].

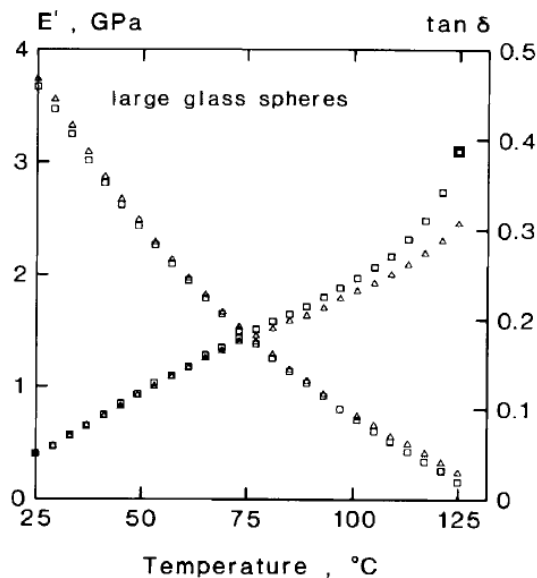


Figura 3.17 – Módulo de armazenamento (E') e o fator de perda ($\tan \delta$) em função da temperatura para: (○) HDPE puro, (□) HDPE reforçado com microesfera de vidro sem tratamento e (△) HDPE reforçado com microesfera de vidro tratada com silano. MEV com diâmetro de 30 μm [77].

Apesar de não fornecer uma predição detalhada, a Equação 11 é útil para comparar a influência de diferentes tratamentos superficiais no grau de adesão interfacial entre as fases envolvidas. As características das interações interfaciais que

ocorreram entre o reforço e a matriz foram representadas através do fator de adesão A^* . Assumindo que $\tan \delta_f = 0$ e que a fração volumétrica na interfase é pequena demais em relação aos principais constituintes do compósito, a Equação 12 pode ser reformulada:

Equação 3.2 Equação 13 e 14

$$\frac{\tan \delta_c}{\tan \delta_m} \approx (1 - \phi_f)(1 + A^*) \quad \text{Equação 13}$$

Com:

$$A^* = \frac{\phi_i \tan \delta_c}{1 - \phi_f \tan \delta_m} \quad \text{Equação 14}$$

Assim, Equação 14 pode ser escrita como:

Equação 3.3 Equação 14

$$A^* = \frac{1}{1 - \phi_f \tan \delta_m} \tan \delta_c - 1 \quad \text{Equação 15}$$

Assim sendo, se existe ocorrência de fortes interações entre as partículas de reforço e a matriz na interface, a mobilidade macromolecular nas vizinhanças da superfície do reforço é reduzida, diminuindo o valor de $\tan \delta_i$ e, conseqüentemente, o valor de A^* . Assim, baixos valores de A^* indicam um alto grau de interação ou adesão entre as fases na interface fibra-matriz. O autor concluiu que o tratamento superficial das partículas influencia o fator de perda mecânica e que o uso de agentes de acoplagem com ligações covalentes para melhorar a adesão interfacial pode reduzir significativamente o fator de perda dos compósitos (neste caso de HDPE reforçado com esferas de vidro) em temperaturas mais elevadas, provavelmente devido à redução da fricção polímero/partícula na interface.

Chua [89] avaliou a adesão interfacial em compósitos de poliéster insaturado reforçados com fibras de vidro através da técnica de DMTA. Essa análise se mostrou uma ferramenta útil na determinação da adesão interfacial através de medidas de perda de energia mecânica ($\tan \delta$), como mostra a Equação 16 e Equação 17:

Equação 3.4 Equação 16 e 17

$$\tan \delta_{adh} = \tan \delta_{calc} - \tan \delta_{exp} \quad \text{Equação 16}$$

$$\tan \delta_{cal} = \frac{\tan \delta_f E_f \phi_f + \tan \delta_m E_m \phi_m}{E_f \phi_f + E_m \phi_m} \quad \text{Equação 17}$$

Onde:

- $\tan \delta_{adh}$: é a medida relativa de energia dissipada devido a uma fraca adesão Interfacial;
- $\tan \delta_{exp}$: é a medida de perda de energia experimentalmente determinada para o compósito;
- $\tan \delta_{calc}$: é a perda de energia calculada para o compósito, a partir da Equação 17;
- E: é o módulo de elasticidade;
- ϕ : representa a fração volumétrica.

Os subscritos *f* e *m* se referem à fibra e à matriz, respectivamente.

Foi realizado uma comparação entre $\tan \delta_{tg}$ (na T_g do compósito) e a resistência ao cisalhamento interfacial. Os resultados mostraram que os agentes de acoplagem usados nas fibras diminuem o valor de $\tan \delta_{tg}$ e aumentam a resistência ao cisalhamento interfacial, resultando em melhora na adesão interfacial. Assim, uma boa adesão interfacial estará relacionada com uma baixa dissipação de energia e, conseqüentemente, com baixo $\tan \delta_{tg}$.

Observou-se que o $\tan \delta_{tg}$ é afetado pela: (a) reatividade do organosilano com a matriz polimérica; (b) quantidade de organosilano; (c) fração volumétrica da fibra e (d) diâmetro da fibra (reduzindo-se o diâmetro, ocorreu um aumento da área de adesão superficial), sendo que o valor de $\tan \delta_{tg}$ é reduzido consideravelmente com o aumento da concentração de fibra de vidro no compósito. A qualidade da interface fibra-matriz pode ser então, caracterizada pelo $\tan \delta_{tg}$. O autor mostrou, portanto que o tipo e a quantidade do *sizing* influenciam o $\tan \delta_{tg}$ na temperatura de transição vítrea ($\tan \delta T_g$) [23, 74].

Afaghi-Khatibi et al [90] avaliou a influência do carregamento cíclico nas propriedades interfaciais de compósitos laminados de Epóxi reforçados com fibra de carbono (FC) através da técnica de DMTA. Os compósitos com fibras tratadas apresentaram menor degradação interfacial comparado aos com fibras sem

tratamento. Observou-se que o amortecimento mecânico na T_g para o compósito sem tratamento da FC foi muito maior do que para o compósito com FC tratadas. Esta diferença pode ser atribuída ao aumento de mobilidade das cadeias poliméricas no compósito com pobre adesão interfacial. A temperatura dos corpos-de-prova com tratamento manteve-se praticamente constante, enquanto para os outros compósitos (não tratados), a temperatura aumentou, fato que pode ser atribuído à fricção entre as fibras que sofreram desacoplamento e a matriz.

Os trabalhos acima mostram que a análise por DMTA é uma ferramenta útil para determinar as características da região interfacial fibra-polímero. O grau de adesão interfacial pode ser caracterizado pela tangente de perda mecânica ($\tan \delta$). A melhora na adesão levaria a uma redução na movimentação molecular nas regiões próximas à superfície do reforço, diminuindo, portanto, a perda mecânica no compósito, ou seja, diminuindo seu $\tan \delta$.

A revisão bibliográfica apresentada mostrou que ainda existem muitas dúvidas em relação ao comportamento mecânico de compósitos híbridos fibro-particulados. Não está claro a influência do tratamento superficial das MEVO no comportamento mecânico dos compósitos híbridos, uma vez que o estudo comparativo entre MEVO tratadas e não tratadas foi feito apenas para os compósitos ternários com 30% de FV em peso. Além disso, existem dúvidas se o aumento do teor de MEVO não tratada em compósitos híbridos com 20 e 25% de FV resultará em um decréscimo nas propriedades mecânicas ou se as mesmas se manterão iguais. É necessário ainda clarificar se o compatibilizante da matriz polimérica pode influenciar no desempenho mecânico do compósito ternário.

A revisão da literatura destaca aspectos importantes que orientaram a formulação do plano de trabalho experimental deste estudo. Dentre esses pontos, destacam-se:

1. Influência das MEVO nas propriedades mecânicas: a adição de MEVO, tanto maciças quanto ocas, em compósitos poliméricos afeta significativamente suas propriedades mecânicas, incluindo na resistência à tração, módulo de elasticidade e resistência ao impacto. Esse é um ponto crítico para entender como a densidade e o tipo de MEVO podem ser modificados para atingir um balanço desejável entre leveza e desempenho mecânico.
2. Efeito da compatibilização interfacial: os estudos indicam que a compatibilização interfacial entre as fibras, as MEVO e a matriz polimérica

desempenham um papel crucial na determinação das propriedades finais do compósito. Tratamentos superficiais, como o uso de aminosilanos nas MEVO e a adição de PP-g-MAH na matriz polimérica, melhoram significativamente a adesão entre as cargas e a matriz. Isso sugere a necessidade de uma investigação detalhada sobre como o tratamento superficial e compatibilizantes influenciam as propriedades mecânicas de um compósito polimérico ternário.

3. Relação entre adição de reforços e as propriedades mecânicas: a revisão aborda a variação das propriedades mecânicas com mudanças nos teores relativos e totais de fibras de vidro (FV) e MEVO. A análise sugere que um aumento no teor de FV melhora a rigidez e a resistência, enquanto a adição de MEVO pode reduzir a densidade do compósito, mas afetar negativamente a resistência, dependendo do grau de compatibilização. A queda na resistência está relacionada ao grau de adesão interfacial entre reforço (FV e MEVO) e matriz polimérica.

4. Estudos sobre comportamento mecânico com DMTA: a revisão destaca o uso de DMTA para avaliar a interação entre as fases e a influência das interações interfaciais sobre as propriedades dinâmico-mecânicas dos compósitos. Estes dados são fundamentais para entender o comportamento sob cargas dinâmicas e podem ser cruciais para aplicações onde os compósitos são submetidos a variações de temperatura e carga.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Polipropileno (PP)

Foram utilizados dois tipos de polipropilenos homopolímeros isotáticos, na forma de *pellet*, fabricados pela empresa Borealis. Baseado nos trabalhos de Motezuki [82] e Imamura [24], a matriz polimérica será obtida pela mistura destes dois tipos de PP na proporção 3:1, obtendo-se características consideradas adequadas para a compostagem com fibras de vidro. As propriedades típicas dos polipropilenos H 130 (baixa massa molar) e H 503 (alta massa molar) estão resumidas na Tabela 4.1, sendo o H 130 um homopolímero de alta fluidez (40g/10min), elevada rigidez, nucleado e com distribuição estreita de massa molar, e o H 503 um homopolímero de baixa fluidez (3,5g/10min), com elevada rigidez e boa resistência ao impacto.

Tabela 4.1 – Propriedades dos polipropilenos H 130 e H 503.

Propriedade	H 130	H 503	Unidade	Método
Índice de Fluidez (230°C/2,16Kg)	40	3,5	g/10 min	ASTM D1238
Densidade (23°C)	0,905	0,905	g/cm ³	ASTM D792
Módulo de Flexão Secante a 1%	1200	1300	MPa	ASTM D790
Resistência à Tração no Escoamento (50 mm/min)	34	35	MPa	ASTM D638
Alongamento no Escoamento (50 mm/min)	12	11	%	ASTM D638
Dureza Rockwell (Escala R)	101	97	-	ASTM D 785
Resistência ao Impacto Izod (23°C)	20	30	J/m	ASTM D256
HDT (0,45 MPa)	98	98	°C	ASTM D648

4.1.1 Fibra de Vidro (FV)

A fibra de vidro selecionada para este trabalho foi fabricada pela Saint Gobain – Divisão Vetrotex do Brasil (atualmente CPIC do Brasil). A designação é EC 13 4,5 968 onde E é o tipo de vidro, C significa processo contínuo, 13 é a dimensão em micron do diâmetro nominal do filamento básico, 4,5 é o comprimento nominal das fibras em milímetros e 968 é o tipo de *sizing* específico da Vetrotex para o tratamento superficial da FV, neste caso, de acordo com o fabricante, recomendada para uso em matrizes de PP. Este *sizing* é uma emulsão composta principalmente de um ligante polimérico de PP funcionalizado com grupos ácidos (anidrido maleico ou ácido acético), agente de acoplagem interfacial de gamma-aminopropyl-trietoxysilano

(APTES) e outros ingredientes em menor proporção como lubrificantes, emulsificantes e agentes nucleantes.

4.2 Microesfera de vidro oca (MEVO)

Foi utilizada uma microesfera de vidro oca (MEVO) produzida pela empresa 3M Company, comercializada com a marca 3M Glass Bubbles iM30k. Trata-se de um tipo de MEVO específica para uso em compósitos com aplicação em moldagem por injeção, sendo aquela de maior resistência à quebra (*crush strength*) comercialmente disponível pelo fabricante 3M Company. Suas propriedades típicas encontram-se descritas na Tabela 4.2. Esta carga foi fornecida pelo fabricante com e sem tratamento prévio de sizing semelhante ao usado na FV para compósitos de PP.

Tabela 4.2 – Propriedades da microesfera de vidro oca iM30k [30, 35].

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

4.3 Compatibilizantes Interfaciais (PP-g-MAH)

Foi utilizado o agente compatibilizante Polybond PB 3200 fornecido pela empresa Addivant, indicado para aplicações de PP reforçado e em blendas poliméricas. O material passou por uma secagem em estufa a 105°C por 3 horas [83]. Alguns dados de interesse sobre esse material estão na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Propriedades do Polybond 3200 (PP-g-MAH) [83].

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

$M_n ; M_w$	51,5 ; 124	10^3g/mol	-
-------------	------------	--------------------	---

4.4 Estabilizante e oxidante

Foi utilizada uma mistura de estabilizantes térmicos e antioxidantes, aditivos que previnem a cisão de cadeias do PP e as oxidações no carbono terciário do PP em altas tensões de cisalhamento e elevadas temperaturas de processamento, evitando a degradação do polímero. Os estabilizantes utilizados incluem o Anox 20, um antioxidante primário à base de fenóis, e o Alkanox 240 PWD, um estabilizante secundário à base de fosfitos. O Anox 20 interrompe a reação de propagação em cadeia, enquanto o Alkanox 240 PWD reage com hidroperóxidos, formando produtos não-radicais. A proporção recomendada pelo fabricante entre o Anox 20 e o Alkanox 240 PWD foi de 1:2. Foi adicionado 0,5% de antioxidantes no PP referência. As principais propriedades do estabilizante e do antioxidante estão descritas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Propriedades do Anox 20 e 240 PWD.

Propriedade	Anox 20	Alkanox 240 PWD	Unidade
Massa Molar	1178	646,9	g/mol
Densidade (20°C)	1,15	1,03	g/cm ³
Temperatura de Fusão	110-125	183-186	°C

4.5 Preparação dos concentrados (extrusão)

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

1. Concentrado de PP/FV com 45,0% em peso de fibra;
2. Concentrado de PP/MEVO st (MEVO sem tratamento superficial e matriz polimérica de PP sem compatibilizante PP-g-MAH) contendo 30,0% em peso de MEVO.
3. Concentrado de PP/MEVO st + MAH (MEVO sem tratamento superficial porém com adição do compatibilizante PP-g-MAH na matriz polimérica de PP) contendo 30,0% em peso de MEVO;

4. Concentrado de PP/MEVO t + MAH (MEVO tratada com aminosilano e adição do compatibilizante PP-g-MAH na matriz polimérica de PP) contendo 30,0% em peso de MEVO.

O agente compatibilizante PP-g-MAH foi incorporado apenas nos concentrados de PP/FV, PP/MEVO st + MAH e PP/MEVO t + MAH, com o intuito de aumentar a adesão interfacial entre os reforços e a matriz de PP. No concentrado PP/MEVO st não foi utilizado o compatibilizante PP-g-MAH nem o tratamento superficial na MEVO, com o objetivo de entender a real influência do compatibilizante nas propriedades do compósito final. O teor de PP-g-MAH foi definido com base na concentração ótima por área de superfície do reforço, conforme determinado por Lopes et al [13, 73] e utilizado no trabalho de Carvalho [2], sendo $4,2 \times 10^{-2}$ mg de MAH/m² do material de reforço ou, em termos percentuais:

- 2,5% em peso de PP-g-MAH em relação à quantidade de FV no concentrado de PP/FV;
- 8,0% em peso de PP-g-MAH em relação à quantidade de MEVO nos concentrados PP/MEVO st + MAH e PP/MEVO t + MAH.

Como citado anteriormente, não foi adicionado compatibilizante no concentrado PP/MEVO st.

Para a extrusão dos concentrados com FV e MEVO foram utilizados dois tipos diferentes de perfis de rosca, visando atingir o melhor resultado possível, porém com objetivos distintos. No caso dos concentrados de PP/FV, as condições de extrusão e o perfil de rosca utilizados visaram à obtenção de fibras de vidro adequadamente distribuídas, dispersas e bem aderidas à matriz polimérica, sem quebra excessiva no seu comprimento médio. No caso dos concentrados de PP/MEVO, o perfil de rosca e o arranjo de alimentação da MEVO foram selecionados com o objetivo de evitar a quebra excessiva da MEVO durante o processamento. Isso foi feito incorporando as microesferas ao polímero fundido através de um alimentador lateral e evitando o uso adicional de elementos de mistura agressivos, conforme recomendado na literatura específica para o processo de extrusão de compósitos termoplásticos reforçados com MEVO [45]. As condições de secagem e extrusão (perfil de temperaturas e rotação da rosca) foram definidas de acordo com as recomendações do fabricante.

- Secagem:
 - PP: 80°C por 2 horas, em estufa;
 - Anox 20 e 240 PWD: 80°C por 4 horas, em estufa a vácuo;

- FV 983: 80°C por 2 horas, em estufa;
- MEVO iM30k: 80°C por 2 horas, em estufa.
- Perfil de temperaturas ($Z_1 / Z_2 / Z_3 / Z_4 / Z_5 /$ matriz): 210 / 225 / 235 / 230 / 230 / 230°C
- Rotação de rosca: 170 rpm
- Taxa de alimentação: 10 kg/h

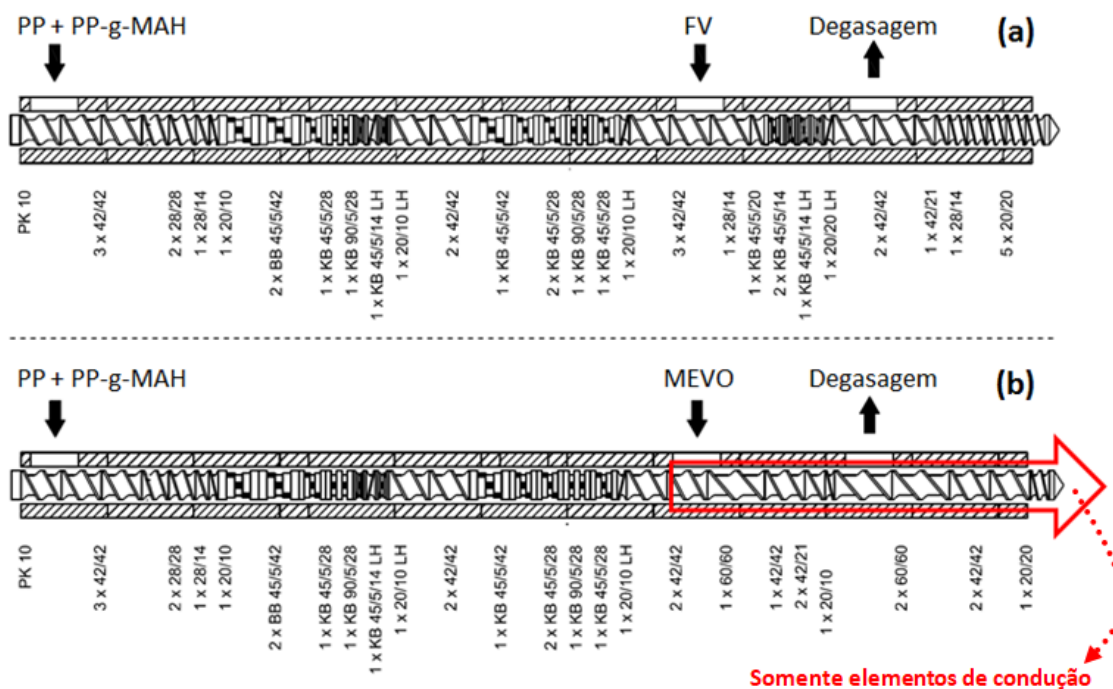


Figura 4.1 - Perfis de rosca utilizados nos processos de extrusão dos concentrados de PP/FV (a) e PP/MEVO (b).

Os corpos de prova dos compostos binários referência (PP/FV e PP/MEVO) e dos compostos ternários híbridos (PP/FV/MEVO) foram moldados diretamente pelo processo de injeção, a partir dos grânulos dos concentrados de (1) PP/FV, (2) PP/MEVO st, (3) PP/MEVO st + MAH, (4) PP/MEVO t + MAH misturados nas proporções adequadas junto com os grânulos da resina base de PP pelo simples processo de mistura física por “tamboreamento” manual na alimentação da injetora. Os teores nominais totais e relativos de cada formulação estão descritos na Tabela 4.4.

As dimensões dos corpos de prova estão de acordo com as normas ASTM D638-10 para ensaios de tração, ASTM D790-10 para os ensaios de flexão e ASTM D256-10 para ensaios de impacto Izod (com entalhe). Foi utilizada uma injetora automática elétrica da marca Engel, modelo E-MAX 80/50. As condições de injeção listadas abaixo se basearam no trabalho de Carvalho [2], Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Parâmetros do processo de moldagem por injeção.

Parâmetro	Valor
Perfil de temperaturas	200 / 210 / 220 / 225 / 230°C
Temperatura do molde	50°C
Pressão	580 bar
Velocidade de injeção	5,0 cm ³ /s
Tempo de resfriamento	15 s
Tempo de recalque	11 s

A baixa pressão/velocidade de injeção adotadas visam evitar demasiada quebra das fibras de vidro e das microesferas durante o processamento. As condições de injeção foram mantidas constantes, dentro do possível, para todas as composições, com o objetivo de evitar a influência das variáveis de processamento na microestrutura dos compósitos e, consequentemente, nas propriedades mecânicas dos compósitos moldados.

O processo de injeção foi iniciado pela formulação considerada mais crítica, ou seja, aquela que possuía maior teor de reforço: PP/FV(30)/MEVO(10); posteriormente, as demais formulações foram injetadas mantendo os mesmos parâmetros, sempre que possível. Todos os compósitos permaneceram em estufa a 80°C pelo período de uma hora antes do processamento.

Para o compósito PP/FV(30)/MEVO(10), foi necessário aumentar a temperatura do cilindro, diminuir as pressões nas zonas de recalque, aumentar a comutação e trabalhar com velocidade de injeção mais baixa para atingir a pressão de injeção ideal. Os compósitos com FV foram mais críticos para o processo de injeção, como já era esperado; para injetá-los foi necessário trabalhar com temperaturas mais elevadas, bem como pressão de recalque e comutação menores. O PP referência foi injetado por último, após a limpeza do canhão com PP puro.

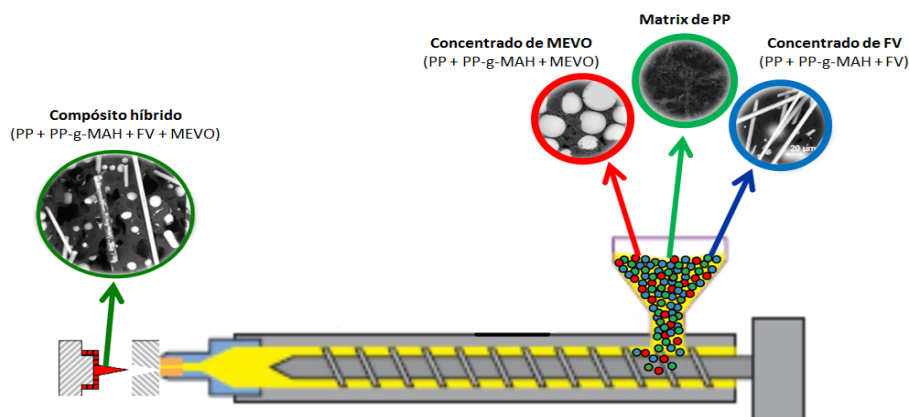


Figura 4.2 - Ilustração esquemática do processo de moldagem por injeção usado para a produção de corpos-de-prova dos compósitos binários e ternários híbridos, adaptado de Yalcin et al [72, 45].

Tabela 4.6 – Teores nominais totais e relativos de reforços nos compósitos após o processo de injeção.

Formulação	Teor nominal	
	Reforço total (% peso)	Reforço total (% vol)
PP	-----	-----
Compósitos binários		
PP/FV(25)	25,0	10,6
PP/FV(30)	30,0	13,2
PP/MEVO(5) t + MAH	5,0	7,3
PP/MEVO(7,5) t + MAH	7,5	10,9
PP/MEVO(10) t + MAH	10,0	13,3
PP/MEVO(5,0) st + MAH	5,0	7,3
PP/MEVO(7,5) st + MAH	7,5	10,9
PP/MEVO(10) st + MAH	10,0	13,3
PP/MEVO(5,0) st	5,0	7,3
PP/MEVO(7,5) st	7,5	10,9
Compósitos híbridos		
PP/FV(25,0)/ MEVO(5.0) t + MAH	30,0	19,0
PP/FV(25,0)/ MEVO(7.5) t + MAH	32,5	23,0
PP/FV(25,0)/ MEVO(10.0) t + MAH	35,0	26,9
PP/FV(25,0)/ MEVO(5.0) st + MAH	30,0	19,0
PP/FV(25,0)/ MEVO(7.5) st + MAH	32,5	23,0
PP/FV(25,0)/ MEVO(10.0) st + MAH	35,0	26,9
PP/FV(30,0)/ MEVO(5.0) t + MAH	35,0	21,9
PP/FV(30,0)/ MEVO(7.5) t + MAH	37,5	26,0
PP/FV(30,0)/ MEVO(10.0) t + MAH	40,0	30,0
PP/FV(30,0)/ MEVO(5.0) st + MAH	35,0	21,9
PP/FV(30,0)/ MEVO(7.5) st + MAH	37,5	26,0
PP/FV(30,0)/ MEVO(10.0) st + MAH	40,0	30,0
PP/FV(30,0)/ MEVO(5.0) st	35,0	21,9
PP/FV(30,0)/ MEVO(7.5) st	37,5	26,0
PP/FV(30,0)/ MEVO(10.0) st	40,0	30,0

Os valores numéricos entre parênteses, próximos aos reforços MEVO e FV, correspondem aos valores de % em peso nominal de reforço no composto

4.6 Determinação da concentração real de reforço (teor de cinzas)

O procedimento experimental foi realizado de acordo com o trabalho de Carvalho [2], seguindo as seguintes etapas:

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

A etapa de queima foi feita em um forno micro-ondas da marca CEM, modelo AW7000. As pesagens foram realizadas em uma balança de precisão de 10⁻³ gramas e as concentrações em volume (ϕ) foram calculadas usando a Equação 18.

Equação 4.1 Equação 18

$$\phi_{FV+MEVO} = \frac{\frac{M_{FV}}{\rho_{FV}} + \frac{M_{MEVO}}{\rho_{MEVO}}}{\frac{M_{FV}}{\rho_{FV}} + \frac{M_{MEVO}}{\rho_{MEVO}} + \frac{1 - (M_{FV} + M_{MEVO})}{\rho_{PP}}} \quad \text{Equação 18}$$

Onde:

- M é a fração em peso dos materiais;
- ρ é densidade dos materiais;
- Os sufixos PP, FV e MEVO estão relacionados à matriz de PP, fibra de vidro e microesfera de vidro oca, respectivamente.

4.7 Ensaios mecânicos

Os ensaios mecânicos foram conduzidos de acordo com as normas específicas para cada tipo de ensaio, conforme descrição abaixo:

- Ensaio de tração (ASTM D638-10: *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*): foi realizado em um equipamento universal Instron 5569, utilizando célula de carga de 5 kN, distância entre garras de 100,0 mm e velocidade do ensaio de 5,0 mm/min.
- Ensaio de flexão de 3 pontos (ASTM D790-10: *Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating*

Materials: realizado em um equipamento universal Instron 5569, utilizando célula de carga de 50 kN, *support span-to-depth ratio* de 16:1, *support span* (L) de 51,0 mm, taxa de deformação (Z) de 0,01 mm/mm/min (procedimento A), velocidade do ensaio (R) de 1,3635 mm/min e deformação máxima de 5,0%.

- Ensaio de resistência ao impacto Izod com entalhe (ASTM D256-10: *Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics*): realizado em um equipamento CEAST, utilizando um pêndulo de 1,0 J.

4.8 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial foi realizada com o objetivo de verificar se as microesferas de vidro (tratadas e não tratadas) apresentam alguma influência no grau de cristalinidade da matriz de PP, já que foi observado um leve aumento no módulo elástico em tração dos compósitos binários de PP/MEVO (MEVO com e sem tratamento aminosilânico) no trabalho de Carvalho [2]. Foram analisadas amostras dos compósitos binários de PP/MEVO e PP/MEVO t + MAH em um calorímetro diferencial de varredura TA Instruments modelo Q 100. Foi utilizado nitrogênio gasoso com vazão de 50mL/min como gás de purga. O grau de cristalinidade para cada amostra foi determinado pela relação entre a entalpia de fusão (ΔH_f), obtidos na análise de DSC, e o valor de calor de fusão hipotético do polipropileno 100% cristalino (209 J/g) [22], como mostra a equação Equação 19. As condições de DSC utilizadas nas análises estão descritas na Tabela 4.7.

$$X_c = \left(\frac{\Delta H_f}{\Delta H_f(100\% \text{cristalino})} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 19}$$

4.9 Análise térmica dinâmico mecânica (DMTA)

Nesse trabalho os ensaios foram conduzidos no modo oscilação senoidal livre, na qual uma determinada amplitude de deformação no regime viscoelástico linear é imposta ao material, variando-se a temperatura do experimento e mantendo-se a amplitude constante durante todo o ensaio [88].

Tabela 4.7 - Condições experimentais da análise térmica por DSC.

Tempo de Ciclo	Aquecimento
----------------	-------------

Temperatura inicial	25 °C
Taxa	10 °C/min
Temperatura final	190 °C
Ciclo	aquecimento-resfriamento-aquecimento

Os ensaios foram realizados em flexão 3 pontos, sob deformação constante de 60 μm (<1%, regime de comportamento viscoelástico linear), frequência de 1 Hz e em uma faixa de temperaturas de -30°C a 100°C, com taxa de aquecimento de 3°C/min.

A análise térmica-dinâmica mecânica (DMTA) consiste em uma análise que correlaciona as propriedades macroscópicas dos materiais com suas características microscópicas, tais como relaxações moleculares associadas a mudanças de conformação e deformações geradas pelos rearranjos moleculares. Nesse estudo, a técnica foi utilizada com o objetivo principal de se avaliar as características da interface fibra-matriz [2, 76, 78, 79, 77, 23, 79, 77, 80].

A técnica de Análise Térmica Dinâmica Mecânica (DMTA) foi realizada em um equipamento Q800, da empresa TA Instruments. Os ensaios foram realizados em flexão 3 pontos, sob deformação constante de 60 μm (<1%, regime de comportamento viscoelástico linear), frequência de 1 Hz e em uma faixa de temperaturas de -30°C a 100°C com taxa de aquecimento de 3°C/min. Foram analisados 3 corpos-de-prova por formulação, buscando avaliar possíveis alterações nos valores dos módulos de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e $\tan \delta$ obtidos.

Os resultados de E' e $\tan \delta$ permitem avaliar a influência das diversas interações interfaciais entre os dois componentes do reforço híbrido (FV e MEVO) com a matriz polimérica de PP e, possivelmente, as interações entre as fibras e as microesferas de vidro, conforme o teor total do reforço híbrido fibro-particulado é aumentado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

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

Os resultados das concentrações experimentalmente determinadas dos reforços a partir das medidas do teor de cinzas residuais da pirólise dos compósitos estão detalhados na Tabela 5.1, em conjunto com os respectivos teores nominais para comparação.

Tabela 5.1 – Teores reais calculados para os reforços nos compósitos, comparados a seus respectivos teores nominais.

Formulação	Teor nominal			Teor real	
	Reforço total (% peso)	Reforço total (% vol)	Relativo vol FV/MEVO	Reforço total (% peso)	Reforço total ^(A) (% vol)
PP	----	----	----	----	----
Compósitos binários					
PP/FV(25)	25,0	10,6	100 / 0	25,7 ± 0,3	10,9 ± 0,2
PP/FV(30)	30,0	13,2	100 / 0	29,6 ± 0,7	13,0 ± 0,4
PP/MEVO(5) t + MAH	5,0	7,3	0 / 100	4,8 ± 0,2	7,1 ± 0,3
PP/MEVO(7,5) t + MAH	7,5	10,9	0 / 100	7,1 ± 0,5	10,3 ± 0,7
PP/MEVO(10) t + MAH	10,0	13,3	0 / 100	9,3 ± 0,3	13,4 ± 0,5
PP/MEVO(5,0) st + MAH	5,0	7,3	0 / 100	5,3 ± 0,1	7,9 ± 0,2
PP/MEVO(7,5) st + MAH	7,5	10,9	0 / 100	8,1 ± 0,2	11,7 ± 0,2
PP/MEVO(10) st + MAH	10,0	13,3	0 / 100	10,6 ± 0,1	15,2 ± 0,1
PP/MEVO(5,0) st	5,0	7,3	0 / 100	5,3 ± 0,3	7,8 ± 0,4
PP/MEVO(7,5) st	7,5	10,9	0 / 100	7,5 ± 0,1	10,9 ± 0,2
Compósitos híbridos					
PP/FV(25,0)/ MEVO(5.0) t + MAH	30,0	19,0	78 / 22	30,4 ± 0,8	19,3 ± 0,6
PP/FV(25,0)/ MEVO(7.5) t + MAH	32,5	23,0	67 / 33	32,5 ± 0,7	23,0 ± 0,6
PP/FV(25,0)/ MEVO(10.0) t + MAH	35,0	26,9	59 / 41	35,0 ± 0,3	26,9 ± 0,3
PP/FV(25,0)/ MEVO(5.0) st + MAH	30,0	19,0	48 / 52	30,3 ± 0,2	19,2 ± 0,2
PP/FV(25,0)/ MEVO(7.5) st + MAH	32,5	23,0	64 / 36	32,7 ± 0,5	23,2 ± 0,4
PP/FV(25,0)/ MEVO(10.0) st + MAH	35,0	26,9	50 / 50	36,0 ± 0,2	27,8 ± 0,1
PP/FV(30,0)/ MEVO(5.0) t + MAH	35,0	21,9	41 / 59	34,5 ± 0,6	21,5 ± 0,4
PP/FV(30,0)/ MEVO(7.5) t + MAH	37,5	26,0	70 / 30	37,0 ± 1,1	25,6 ± 0,9
PP/FV(30,0)/ MEVO(10.0) t + MAH	40,0	30,0	57 / 43	39,3 ± 0,2	29,4 ± 0,2
PP/FV(30,0)/ MEVO(5.0) st + MAH	35,0	21,9	48 / 52	35,5 ± 0,2	22,5 ± 0,2
PP/FV(30,0)/ MEVO(7.5) st + MAH	37,5	26,0	75 / 25	38,6 ± 0,3	26,9 ± 0,3
PP/FV(30,0)/ MEVO(10.0) st + MAH	40,0	30,0	63 / 37	41,3 ± 0,1	31,1 ± 0,1
PP/FV(30,0)/ MEVO(5.0) st	35,0	21,9	54 / 46	35,9 ± 0,2	22,2 ± 0,2
PP/FV(30,0)/ MEVO(7.5) st	37,5	26,0	78 / 22	38,2 ± 1,1	26,6 ± 0,9
PP/FV(30,0)/ MEVO(10.0) st	40,0	30,0	67 / 33	40,6 ± 0,2	30,6 ± 0,1

Os valores numéricos entre parênteses, próximos aos reforços MEVO e FV, correspondem aos valores de % em peso nominal de reforço no composto.

Observa-se que a produção de concentrados de cada um dos reforços (FV, MEVO sem tratamento e MEVO tratada) e posterior formulação por mistura física durante a injeção foi eficiente para a obtenção das composições desejadas. Mesmo

nas formulações com elevado teor de reforço, os teores reais encontrados foram bem próximos aos nominais.

5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As medições de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas com o objetivo de analisar uma possível influência de nucleação na matriz polimérica de PP com a adição das MEVOs (as curvas individuais de DSC dos compósitos são apresentadas no Apêndice A). A Tabela 5.2 apresenta os resultados do grau de cristalinidade e os efeitos nos valores de super-resfriamento (ΔT °C) da matriz de PP, dos compósitos binários de PP/MEVO e um ternário de PP/FV/MEVO.

Tabela 5.2 - Grau de cristalinidade (%) e efeito de super-resfriamento (ΔT) no PP, para os compósitos binários de PP/MEVO e ternário de PP/FV/MEVO.

Formulação	ΔH_f ^(a) (J/g)	T_m ^(b) (°C)	T_c ^(c) (°C)	$T_{on\ set}$ ^(d) (°C)	X_c ^(e) (%)	Super-resfriamento (ΔT °C)
PP ref	86,3	167,5	119,7	123,3	41,3 ± 1,5	45,0 ± 1,8
PP/MEVO(5) t + MAH	86,6	166,9	123,4	127,8	41,4 ± 1,6	41,3 ± 1,2
PP/MEVO(7,5) t + MAH	73,1	166,2	123,8	128,3	39,4 ± 0,7	40,7 ± 1,2
PP/MEVO(10) t + MAH	80,3	166,0	124,2	128,6	41,4 ± 1,1	40,4 ± 0,4
PP/MEVO(5) st	83,4	167,5	121,1	125,3	39,9 ± 0,6	43,8 ± 1,0
PP/MEVO(7,5) st	87,2	167,1	121,9	125,9	41,7 ± 2,4	43,0 ± 1,9
PP/MEVO(10) st	84,5	166,2	122,2	126,5	40,4 ± 0,6	42,2 ± 0,5
PP/FV(30)/MEVO(10) t + MAH	90,5	165,1	124,8	129,3	43,3 ± 1,0	39,2 ± 0,6

^(a) ΔH_f = Entalpia de Fusão (normalizada nos compósitos)

^(b) T_m = Temperatura de Fusão Cristalina

^(c) T_c = Temperatura de Cristalização

^(d) $T_{on\ set}$ = Temperatura de Início da Cristalização

^(e) X_c = Grau de Cristalinidade

^(f) ΔT = Grau de Super-resfriamento (T_m da segunda corrida de aquecimento - T_c)

Os valores numéricos entre parênteses, próximos aos reforços MEVO e FV, correspondem aos valores de % em peso nominal de reforço no composto. Todos os valores de ΔH_f foram normalizados para o teor real da matriz polimérica nos compósitos, a partir da determinação do teor de cinzas por pirólise. O grau de cristalinidade X_c foi calculado usando a entalpia de fusão hipotética do polipropileno 100% cristalino ($\Delta H_f = 209$ J/g) [22].

O super-resfriamento (ΔT °C) foi calculado através da diferença entre o pico de temperatura de fusão (T_m) obtido na segunda corrida de aquecimento da análise

de DSC e a temperatura de cristalização (T_c) obtida na primeira corrida de resfriamento.

Como os valores de super-resfriamento (ΔT) dos compósitos binários de PP/MEVO analisados estão todos ligeiramente abaixo do valor obtido para o PP ref ($\Delta T = 45^\circ\text{C}$), presume-se que a adição de MEVO tem um pequeno efeito de nucleação na matriz de PP dos compósitos binários de PP/MEVO e do específico compósito ternário de PP/FV(30)/MEVO(10) t + MAH.

Esse efeito pode ser melhor visualizado na temperatura de início de cristalização (T_{onset}) onde, nos compósitos binários e ternário, podemos verificar que o processo de cristalização se inicia em temperaturas de resfriamento maiores e com um diferencial de 2 a 6°C , em relação ao PP referência. No entanto, este efeito nucleante do MEVO na matriz de PP não contribui para um aumento significativo no teor de cristalinidade e na temperatura de fusão (T_m) dos compósitos em análise e, portanto, acredita-se que não deve ter influência significativa nas propriedades mecânicas dos compósitos ternários.

5.3 Comportamento mecânico dos compósitos de PP

O gráfico da Figura 5.1 apresenta a relação entre o módulo de elasticidade em tração e o teor total, em volume, de reforços nos compósitos binários de PP/FV, PP/MEVO st, PP/MEVO st + MAH, PP/MEVO t + MAH e nos compósitos ternários de PP/FV/MEVO, que apresentam diferentes condições de preparação superficial: (a) PP/MEVO st: MEVO sem tratamento superficial e sem adição do compatibilizante PP-g-MAH na matriz de PP; (b) PP/MEVO st + MAH: MEVO sem tratamento superficial, porém com adição do compatibilizante PP-g-MAH na matriz de PP; (c) PP/MEVO t + MAH: MEVO tratada com aminosilano somado à adição do compatibilizante PP-g-MAH na matriz de PP.

A adição de FV aumentou o módulo em tração dos compósitos binários de PP/FV em comparação ao PP referência (PP virgem + estabilizantes térmicos e antioxidantes), para teores crescentes de FV incorporada. O mesmo não ocorreu com a adição das MEVOs nos compósitos binários de PP/MEVO nas diferentes condições avaliadas. O aumento do teor de MEVO apenas manteve inalterado o valor do módulo do PP referência, independentemente do teor de MEVO e do tratamento superficial com aminosilano e da adição do compatibilizante PP-g-MAH na matriz polimérica.

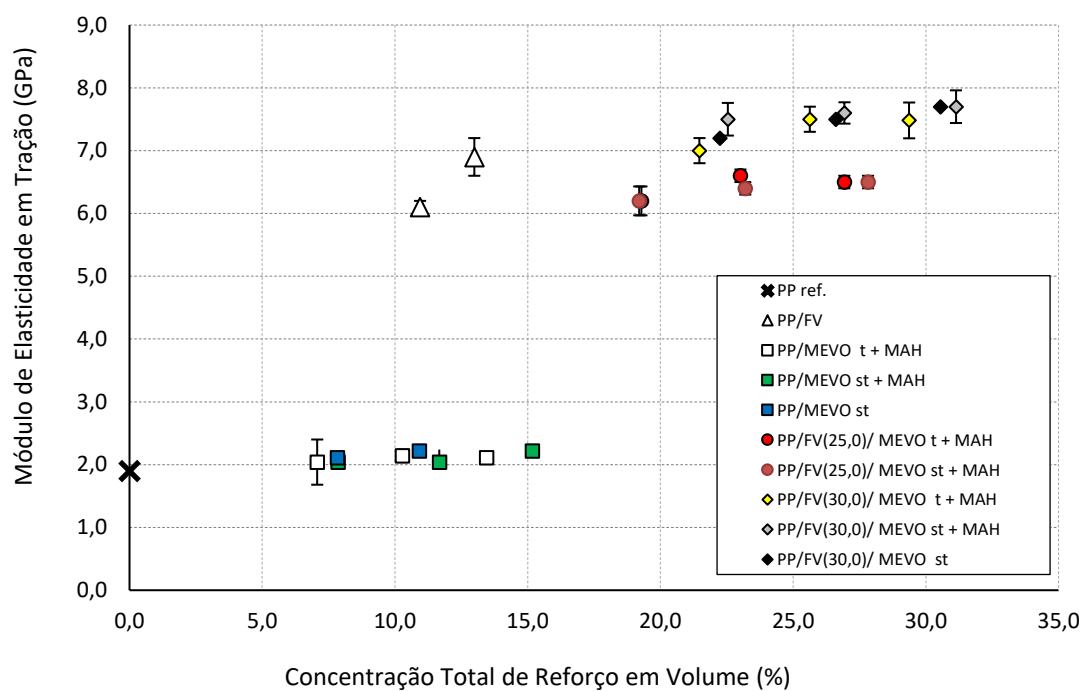


Figura 5.21 – Módulo de elasticidade sob tração dos compósitos binários e ternários de PP em função do teor total em volume de reforços de FV, MEVO e FV/MEVO.

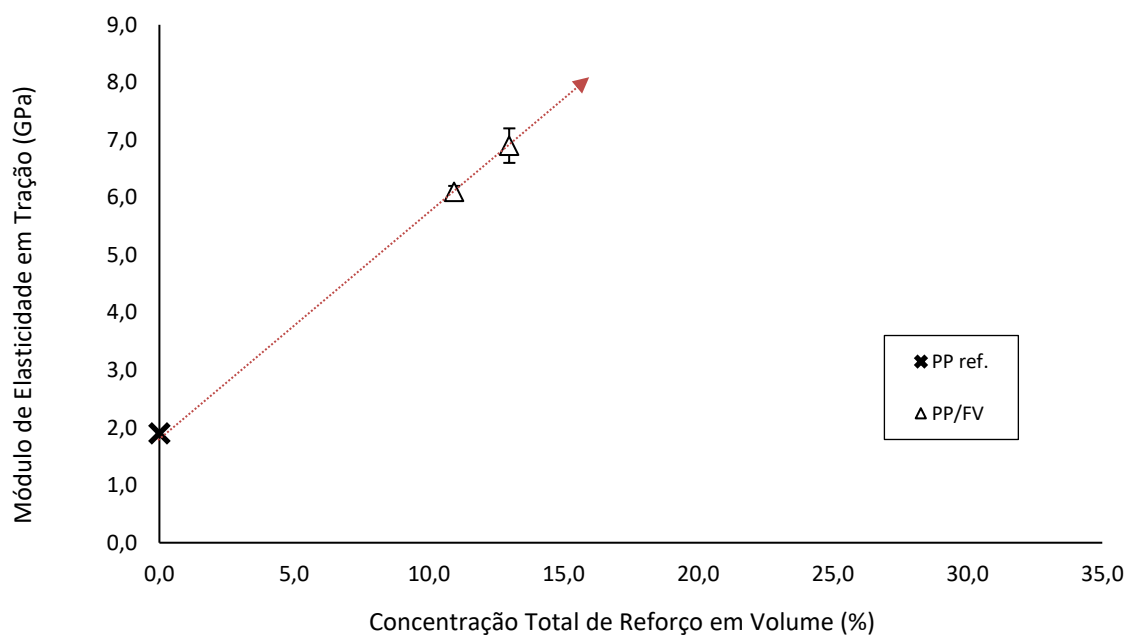


Figura 5.1a – Aumento do módulo de elasticidade em tração com o aumento do teor de FV para os compósitos binários de PP/FV.

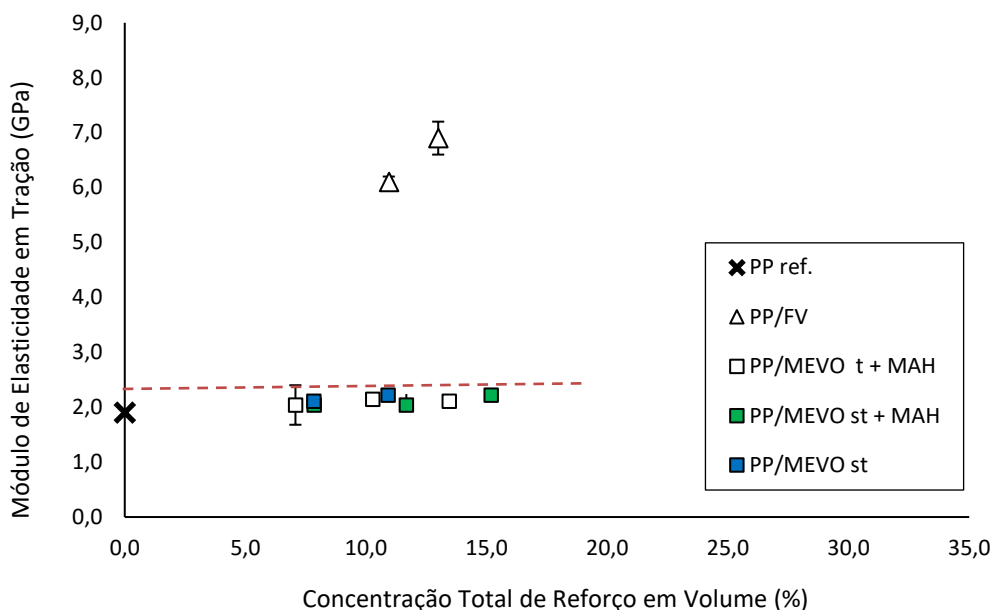


Figura 5.1b – Módulo elástico em tração dos compósitos binários de PP em função do teor em volume do reforço de FV e MEVO com três distintos tratamentos superficiais.

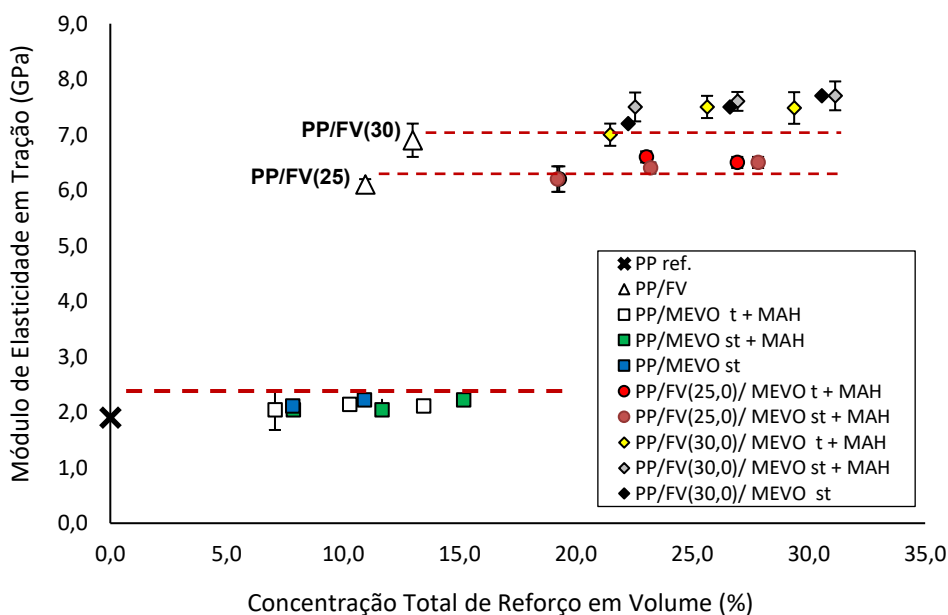


Figura 5.1c – Módulo de elasticidade em tração dos compósitos ternários aumenta levemente com a adição de MEVO, tratada ou não tratada superficialmente.

O aumento do módulo nos compósitos binários de PP/FV ocorre devido à maior razão de aspecto e à orientação preferencial das fibras de vidro ao longo da direção de preenchimento da cavidade do molde de injeção; isto é: direção longitudinal de tração do corpo-de-prova (CP). Enquanto o módulo de elasticidade do compósito

binário de PP/FV aumenta linearmente com teores crescentes de FV, indo de 1,9 GPa na matriz de PP referência até 6,9 GPa no compósito de PP/FV com 30% em peso do reforço, o comportamento observado para os compósitos binários de PP/MEVO é distinto. Isso pode ser explicado em função dos seguintes dois principais fatores:

(i) As microesferas de vidro ocas têm a menor razão de aspecto ($=1$) e contribuem para o módulo elástico do compósito com apenas uma pequena fração de sólidos correspondente a casca de parede fina da microesfera oca. Portanto, a adição de MEVO não contribui para o aumento do módulo do compósito binário de PP/MEVO, conforme também demonstrado por Porfiri, Gupta e Wouterson [16, 85, 18] e anteriormente detalhado na revisão bibliográfica.

(ii) Pelo fato de o módulo de elasticidade ser uma propriedade medida em níveis de tensões e deformações muito baixas e, portanto, não depender tão fortemente do grau de adesão interfacial entre o reforço e a matriz polimérica. Neste caso, o grande diferencial entre os coeficientes de contração térmica entre a matriz polimérica e o elemento de reforço durante o resfriamento no processamento do compósito contribui para geração das tensões térmicas residuais congeladas na interface polímero-reforço. Estas tensões térmicas interfaciais residuais, mesmo a temperatura ambiente do ensaio de tração, se mostraram fundamentais na transferência de tensão na interface polímero-reforço e, portanto, mantendo inalterado o valor do módulo de elasticidade dos compósitos binários de PP/MEVO, independentemente do grau de adesão interfacial promovido pela presença ou ausência do agente de acoplamento aminosilano ou do compatibilizante interfacial de PP-g-MAH.

Um comportamento similar foi observado nos compósitos híbridos fibroparticulados PP/FV/MEVO st, PP/FV/MEVO st + MAH, PP/FV/MEVO t. A adição de MEVO aumentou levemente o módulo de elasticidade em tração dos compósitos ternários, independentemente do teor de MEVO, quando comparados aos compósitos binários referência de PP/FV com 25 e 30% de FV em massa. Assim como observado nos compósitos binários, tanto o tratamento superficial da MEVO como a adição de compatibilizante PP-g-MAH não influenciaram nos resultados; ou seja, ocorre um leve aumento do módulo para a MEVO tratada e não tratada superficialmente ou na presença ou ausência do compatibilizante na matriz polimérica. Observa-se esse mesmo comportamento no trabalho de Carvalho [2, 76] para os compósitos ternários com alto teor de reforço, PP/FV(30)/MEVO.

Apresenta a relação entre o módulo elástico de flexão e o teor total, em volume, de reforços nos compósitos binários de PP/FV, PP/MEVO st, PP/MEVO st + MAH, PP/MEVO t + MAH e nos compósitos ternários de PP/FV/MEVO que apresentam diferentes condições de preparação superficial: (a) PP/MEVO st: MEVO sem tratamento superficial e sem adição do compatibilizante PP-g-MAH na matriz de PP; (b) PP/MEVO st + MAH: MEVO sem tratamento superficial, porém com adição do compatibilizante PP-g-MAH na matriz de PP; (c) PP/MEVO t + MAH: MEVO tratada com aminosilano somado à adição do compatibilizante PP-g-MAH na matriz de PP.

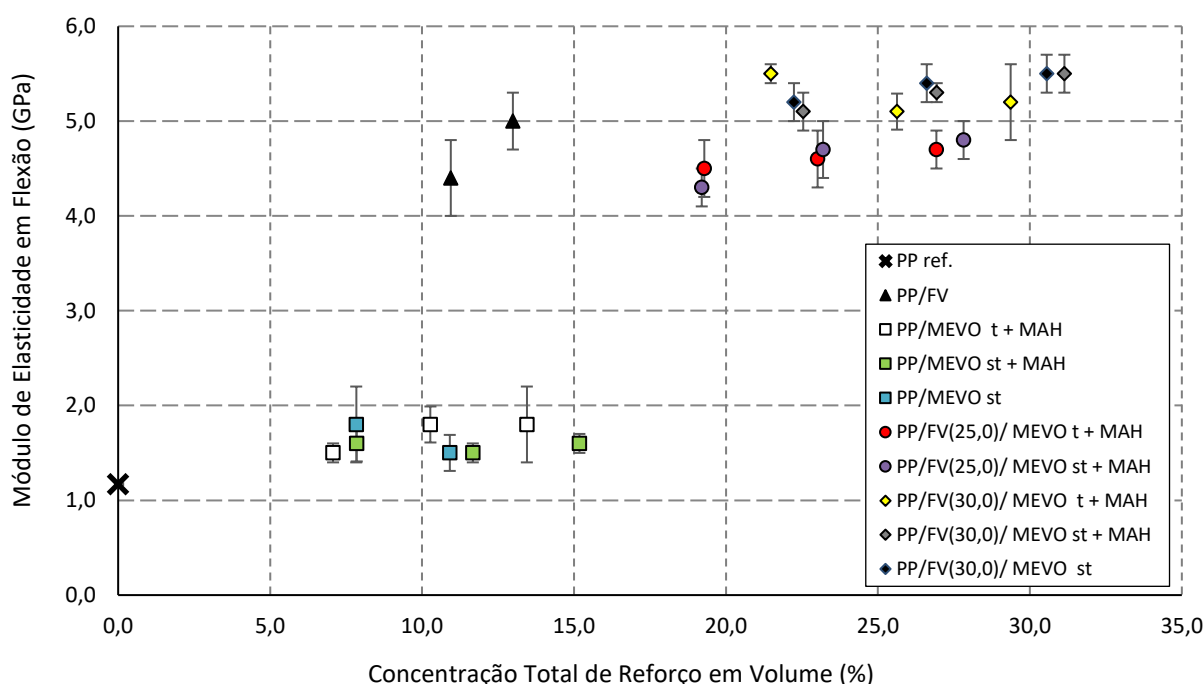


Figura 5.2 – Módulo de flexão dos compósitos binários e híbridos em função do teor total de reforço em volume.

O comportamento observado no módulo de flexão foi similar ao encontrado no módulo em tração com relação a influência da adesão interfacial, ou seja, tanto o tratamento superficial da MEVO com aminosilano como a adição de compatibilizante PP-g-MAH não influenciaram os resultados. O que é atribuído ao fato do módulo de flexão, assim como o módulo de tração, ser uma propriedade também medida em níveis baixas de deformações e, portanto, não depende significativamente do grau de adesão interfacial entre o reforço e a matriz polimérica [2].

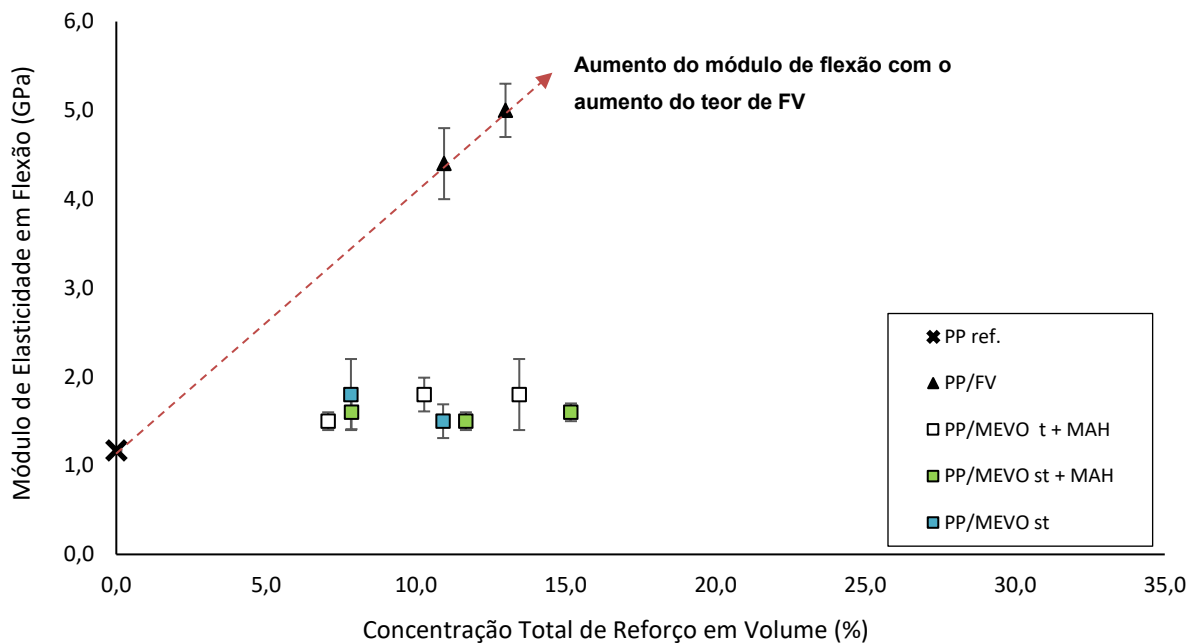


Figura 5.3 – Aumento do módulo de flexão com o aumento do teor de FV para os compósitos binários.

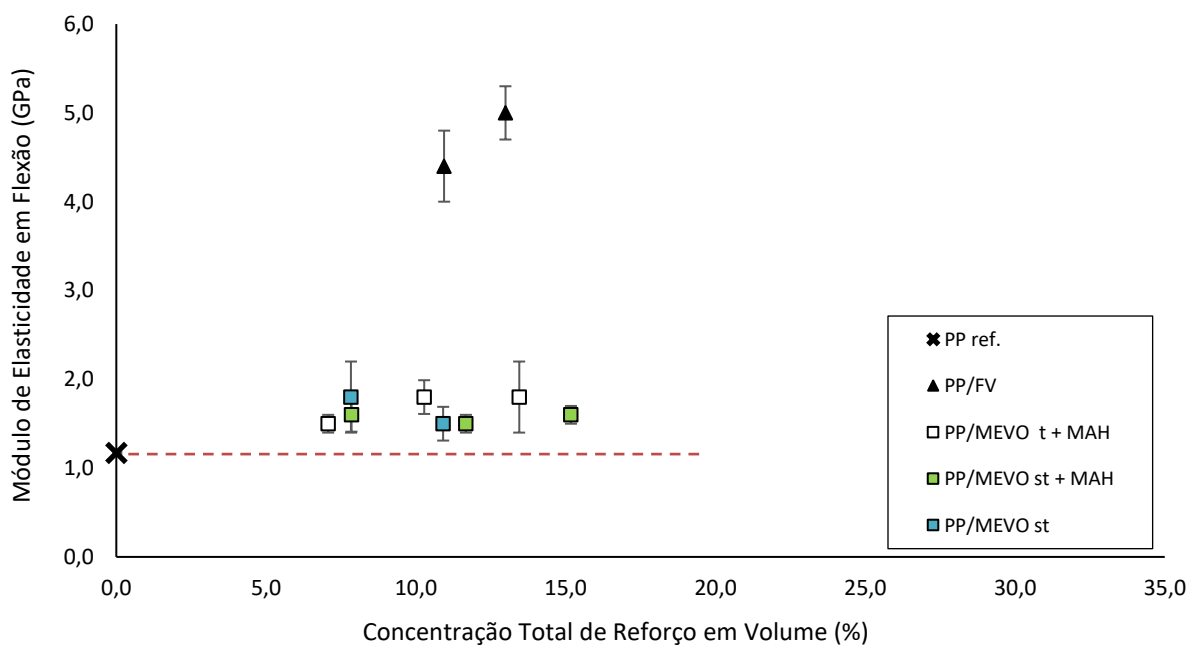


Figura 5.4 - Diferente do módulo em tração, o módulo de flexão aumenta quando comparado ao PP referência com a adição de MEVO nos compósitos binários de PP/MEVO.

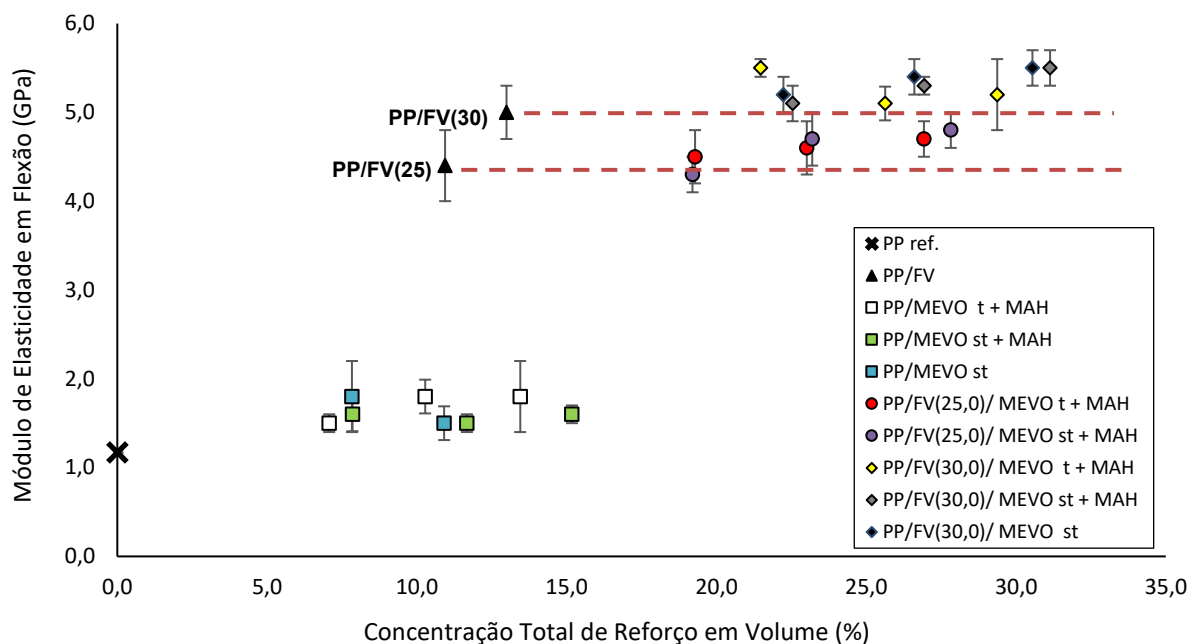


Figura 5.5 – O módulo de flexão dos compósitos ternários aumenta levemente com a adição de MEVO, tratada ou não tratada superficialmente.

5.1.1 Módulo elástico sob tração e flexão

O gráfico da Figura 5.6 apresenta a relação entre a resistência à tração (RT) e o teor total de reforços, em volume, nos compósitos binários de PP/FV, PP/MEVO st, PP/MEVO st + MAH, PP/MEVO t + MAH e nos compósitos ternários de PP/FV/MEVO, que apresentam diferentes condições de preparação superficial: (a) PP/MEVO st: MEVO sem tratamento superficial e sem adição do compatibilizante PP-g-MAH na matriz de PP; (b) PP/MEVO st + MAH: MEVO sem tratamento superficial, porém com adição do compatibilizante PP-g-MAH na matriz de PP; (c) PP/MEVO t + MAH: MEVO tratada com aminosilano somado à adição do compatibilizante PP-g-MAH na matriz de PP.

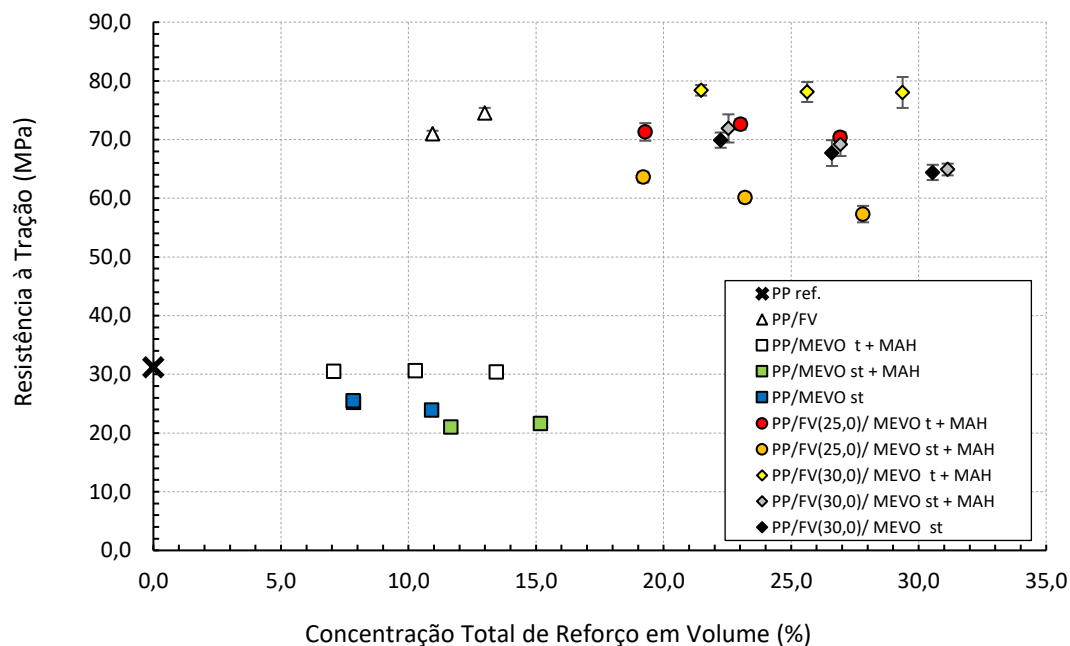


Figura 5.6 – Resistência à tração dos compósitos binários e ternários híbridos de PP em função do teor total em volume de reforços de FV, MEVO e FV+MEVO.

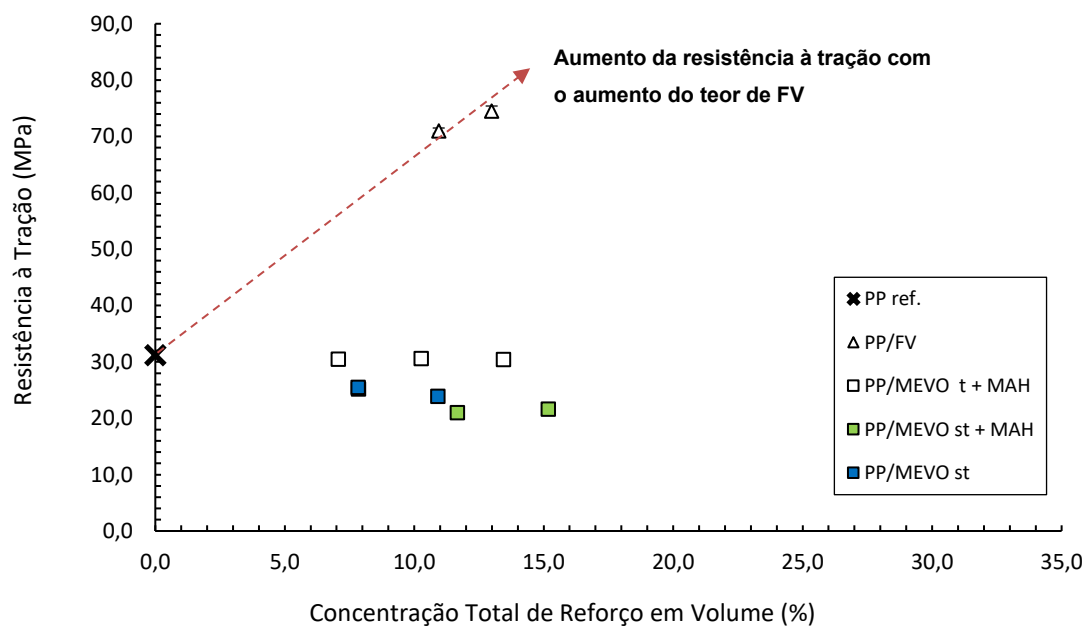


Figura 5.7 – Aumento da resistência à tração com o aumento do teor de FV para os compósitos binários.

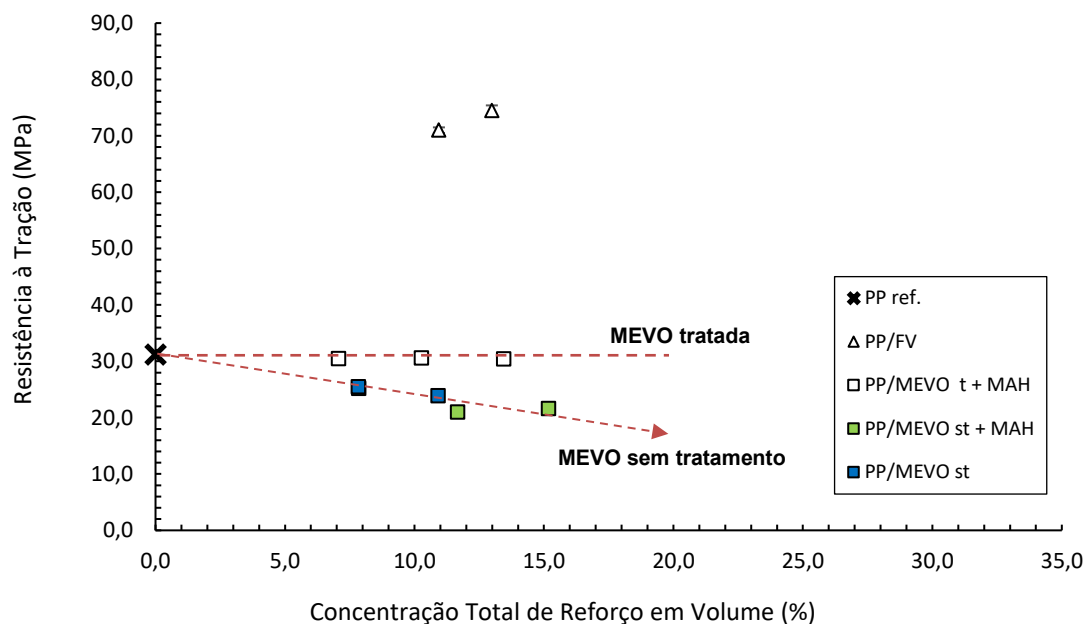


Figura 5.8 – Resistência à tração se mantém similar ao PP referência e reduz para teores crescentes de MEVO st + MAH e MEVO st nos compostos binários de PP/MEVO.

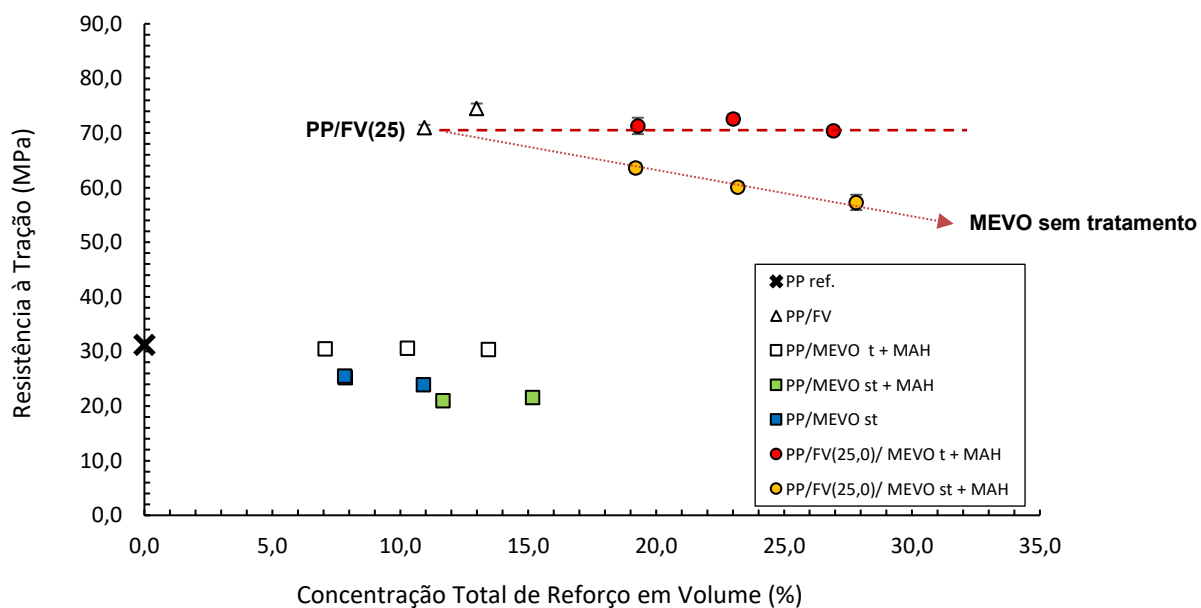


Figura 5.9 – Resistência à tração reduz em relação ao PP/FV para teores crescentes de MEVO sem tratamento para o composto ternário.

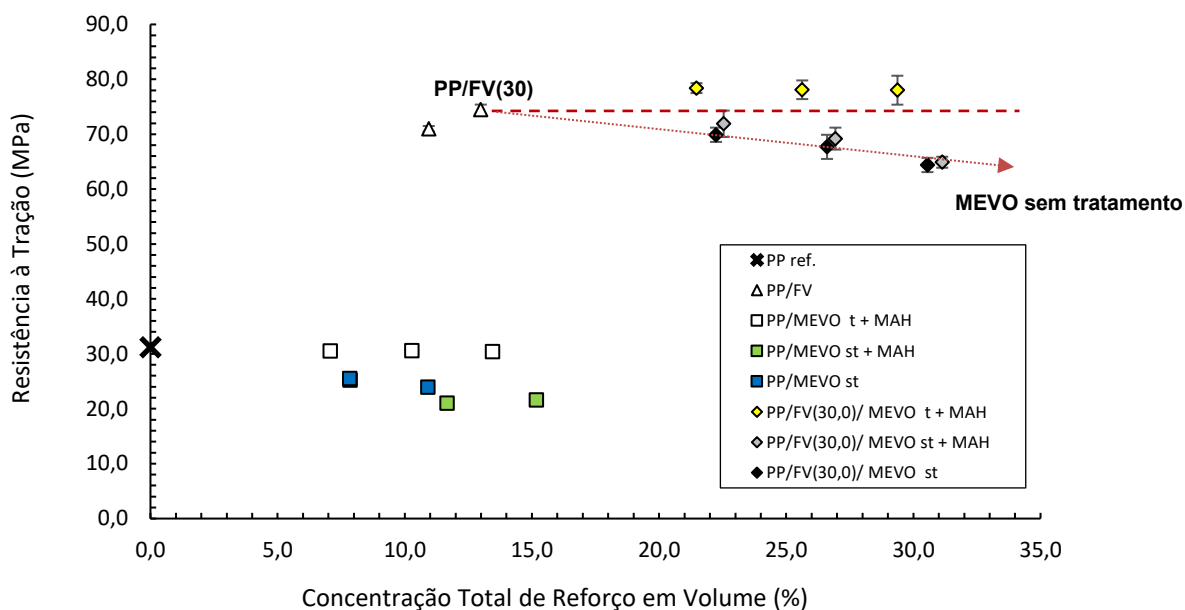


Figura 5.10 – Resistência à tração reduz em relação ao PP/FV para teores crescentes de MEVO sem tratamento, com ou sem compatibilizante na matriz, para o compósito ternário.

O incremento na resistência se deve à boa adesão interfacial do reforço fibroso com a matriz polimérica, bem como a elevada razão de aspecto desse reforço. A razão de aspecto das fibras de vidro (FV) é de aproximadamente 40, baseada em comprimento (L_w) de 522-525 μm e diâmetro (D_f) de 13 μm , resultando em uma razão L/D de 40. Para as MEVO, a razão de aspecto é de 1.

A adição das MEVOs nos compósitos binários de PP/MEVO gerou dados de resistência à tração distintos dos verificados nos compósitos de PP/FV, e do observado no módulo em tração. O aumento do teor de MEVO manteve o módulo no mesmo nível do PP referência, independentemente do teor do MEVO ou do seu tratamento superficial com aminosilano e da adição do compatibilizante PP-g-MAH na matriz polimérica. Já na resistência à tração, a propriedade permanece praticamente inalterada e no mesmo nível que a da própria matriz de PP_{ref.} apenas quando a MEVO é tratada superficialmente. Para a MEVO sem tratamento, com ou sem a adição de compatibilizante na matriz polimérica, a resistência à tração diminui linearmente para teores crescentes de MEVO.

A queda da resistência à tração com a adição de MEVO sem tratamento e a influência das MEVOs tratadas também foram evidenciadas em trabalhos anteriores [2, 33, 72, 36, 37, 39, 38]. Esses resultados evidenciam que:

- O tratamento superficial na MEVO e, conseqüentemente, seu grau de adesão com a matriz polimérica, influenciou diretamente na resistência à tração, muito diferente do que foi visto no módulo, onde os valores permaneceram constantes para todas as condições.

- As tensões térmicas interfaciais residuais não foram suficientes para a transferência de tensão na interface matriz-reforço. O grau de adesão interfacial polímero-reforço, promovido pelas reações de compatibilização interfacial entre os grupos correativos aminas (-NH₂) do agente aminosilano e os grupos carboxílicos (-COOH) do compatibilizante de PP-g-MAH, contribuíram para fortes ligações covalentes na interface PP-MEVO e, conseqüentemente, se mostrou mais importante para a resistência à tração do que as tensões térmicas interfaciais.

- A adição apenas do compatibilizante de PP-g-MAH na matriz polimérica teve o mesmo efeito na resistência à tração dos compósitos de PP/MEVO st em relação ao verificado nos mesmos compósitos na ausência total de compatibilização interfacial da MEVO sem tratamento de aminosilano e presença do compatibilizante de PP-g-MAH.

Isto significa que as fracas forças de ligações de hidrogênio secundárias entre os grupos de anidrido (-MAH) do compatibilizante interfacial com os grupos hidroxilas (-OH) presentes na superfície das microesferas de vidro ocas não contribuem para uma efetiva adesão interfacial nestes compósitos e, conseqüentemente, levando a uma queda linear na resistência à tração com aumento de MEVO em um grau equivalente ao verificado nos mesmos compósitos sem nenhuma compatibilização interfacial.

Um comportamento similar foi observado nos compósitos ternários fibroparticulados de PP/FV/MEVO st, PP/FV/MEVO st + MAH e PP/FV/MEVO t + MAH. A adição de MEVO tratada manteve inalterada a resistência à tração dos compósitos ternários, quando comparada a dos compósitos binários de PP/FV com equivalente teor constante de 25 e 30% de FV em massa. Já a incorporação de teores crescentes de MEVO sem tratamento reduziu linearmente os valores desta resistência, independente da presença ou não do compatibilizante de PP-g-MAH na matriz de PP. Assim, é possível afirmar que a propriedade de resistência à tração dos compósitos híbridos de PP/FV/MEVO segue a tendência da sua “pseudo-matriz” binária de PP/MEVO, conforme relatado também por G. Carvalho [2, 76] nos mesmos tipos de compósitos ternários de PP/FV/MEVO.

O gráfico da Figura 5.11 apresenta a relação entre a resistência à flexão e o teor total de reforços, em volume, nos compósitos binários de PP/FV, PP/MEVO st, PP/MEVO st + MAH, PP/MEVO t + MAH e nos compósitos ternários de PP/FV/MEVO.

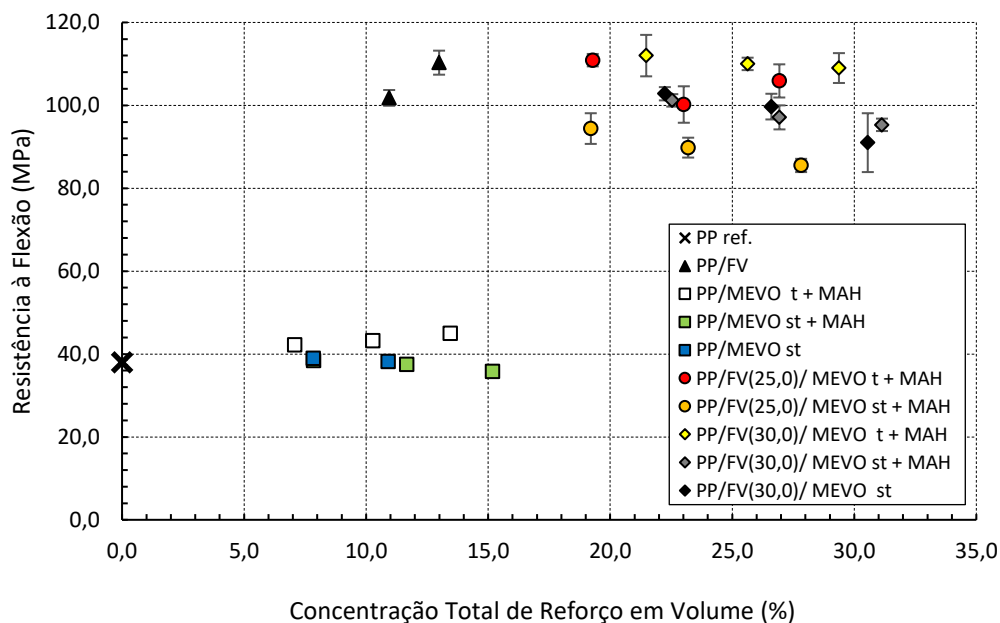


Figura 5.22 – Resistência à flexão dos compósitos binários e híbridos em função do teor total em volume de reforço.

O comportamento dos compósitos binários de PP/FV no ensaio de resistência à flexão foi similar ao de tração, o aumento do teor de FV aumenta substancialmente a resistência à flexão pelos mesmos motivos citados anteriormente no caso da resistência à tração.

A principal diferença na resistência à flexão está nos seus valores mais elevados em relação aos da resistência à tração verificados nos compósitos com os mesmos 25 e 30% de FV (respectivamente 101,8 MPa e 110,3 MPa em flexão versus 71 MPa e 74,5 MPa em tração, conforme verificado na Tabela 5.2). Neste caso, o valor maior da resistência à flexão se deve a microestrutura de orientação das fibras de vidro chamada de “casca e miolo” em corpos-de-prova (CPs) moldados por injeção, onde as fibras na região das camadas externas da pele estão todas orientadas na direção paralelo ao do eixo de carregamento mecânico, enquanto as fibras das camadas mais internas do miolo se encontram desorientadas ou na direção transversal. Como no ensaio de flexão as fibras orientadas da pele exercem maior contribuição que as fibras transversais do miolo para a resistência à flexão, enquanto

no ensaio de tração esta contribuição na seção transversal do CP é uma contribuição média tanto das fibras da pele como as do miolo, conseqüentemente, a resistência à flexão dos compósitos moldados por injeção de termoplásticos com fibras curtas de reforço será sempre maior que a resistência à tração.

A influência do tratamento superficial das MEVOs nos compósitos binários de PP/MEVO foi diferente no ensaio de flexão: (i) a resistência à flexão se manteve no mesmo nível de resistência da matriz de PP referência, com uma leve tendência de queda, para a adição de teores crescentes de MEVO sem tratamento; (ii) no caso das MEVOs tratadas e com presença do compatibilizante de PP-g-MAH na matriz de PP, existe um aumento pouco significativo da resistência para teores crescentes de reforço particulado; fato não observado na resistência à tração. A ausência de compatibilizante na matriz de PP, sem tratamento aminosilânico das MEVO, reduz a resistência à flexão dos compósitos de PP/MEVO st e PP/MEVO st + MAH de maneira similar, com a resistência diminuindo proporcionalmente ao aumento do teor de MEVO.

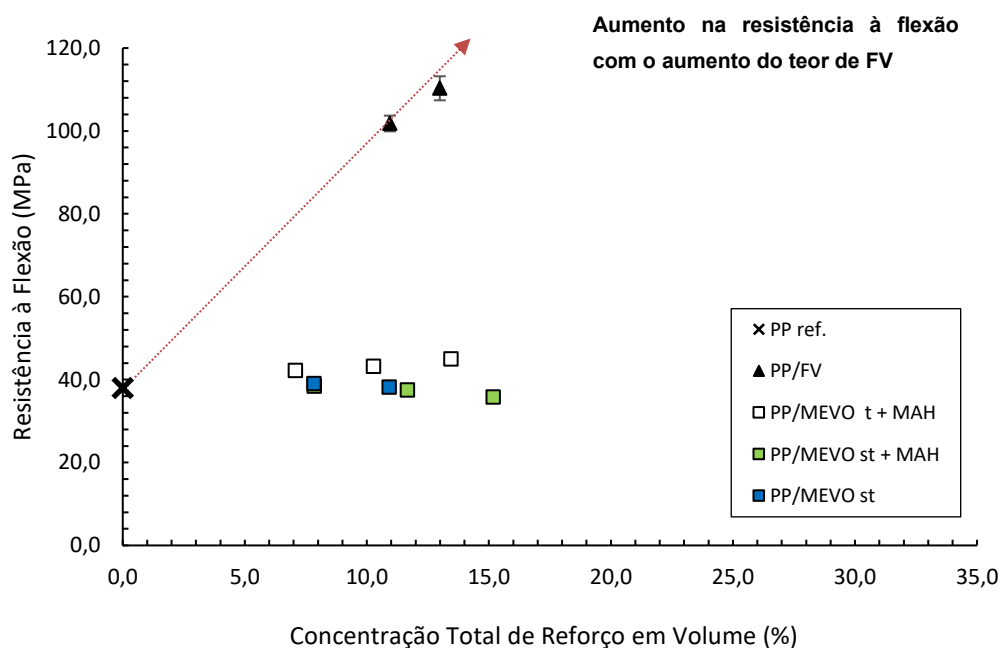


Figura 5.12 – Aumento da resistência à flexão com o aumento do teor de FV para os compósitos binários.

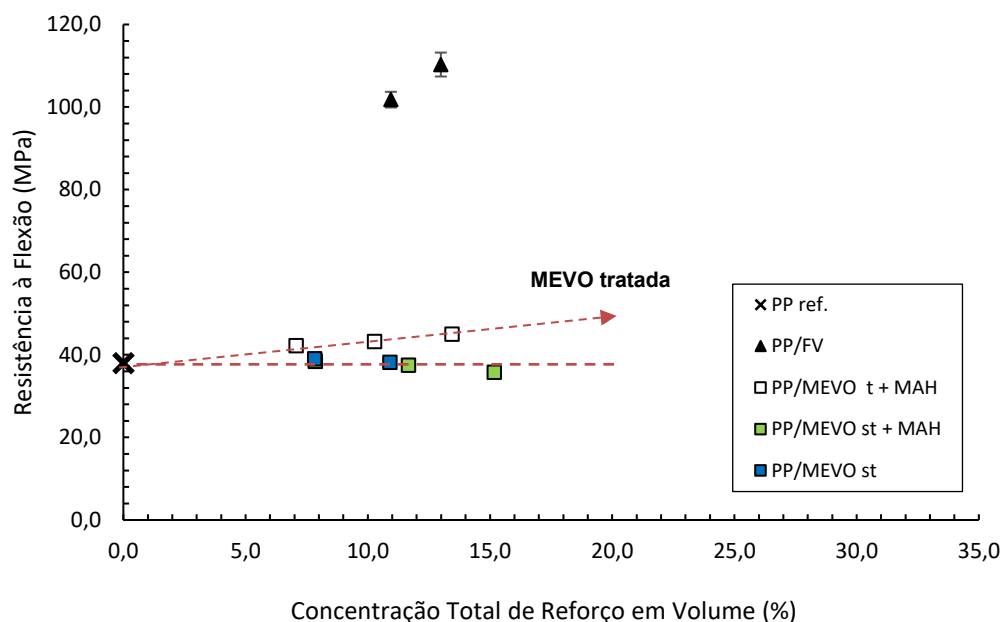


Figura 5.13 – Resistência à flexão se mantém similar ao PP referência com a MEVO sem tratamento e aumenta, levemente, para teores crescentes de MEVO tratada nos compósitos binários de PP/MEVO.

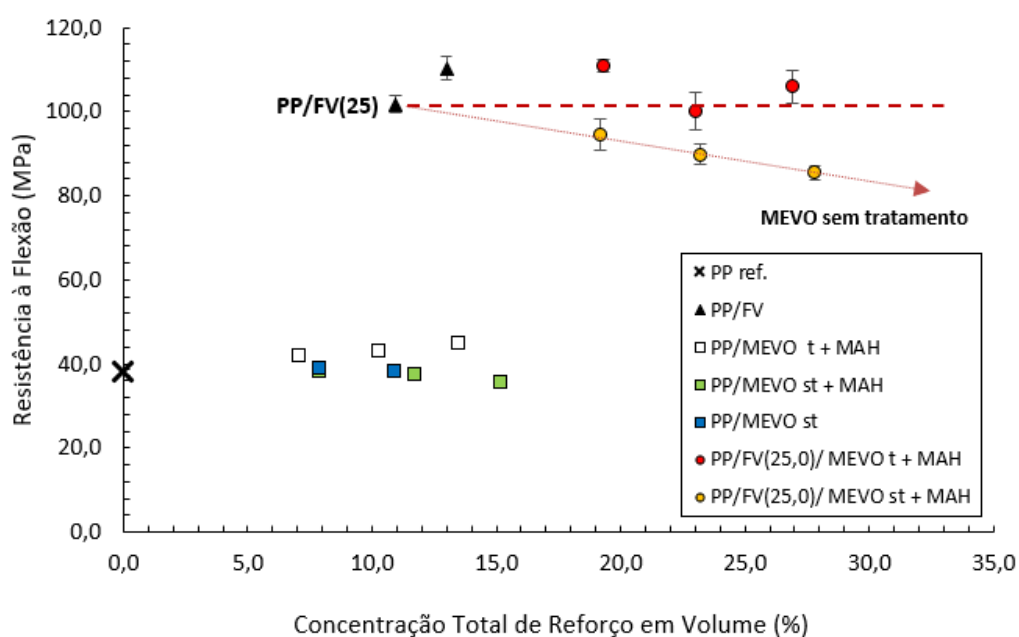


Figura 5.14 – Resistência à flexão reduz em relação ao PP/FV para teores crescentes de MEVO sem tratamento para o compósito ternário PP/MEVO/FV(25).

Os dados da resistência à flexão para os compósitos ternários foram muito similares aos encontrados em tração. A adição de MEVO tratada junto com a presença do compatibilizante de PP-g-MAH na matriz polimérica aumentou levemente o módulo

de flexão para o compósito ternário com 25%FV e manteve o nível de resistência inalterado quando o teor de FV foi de 30%, quando comparados com os compósitos binários referência de PP/FV de equivalente teor de FV.

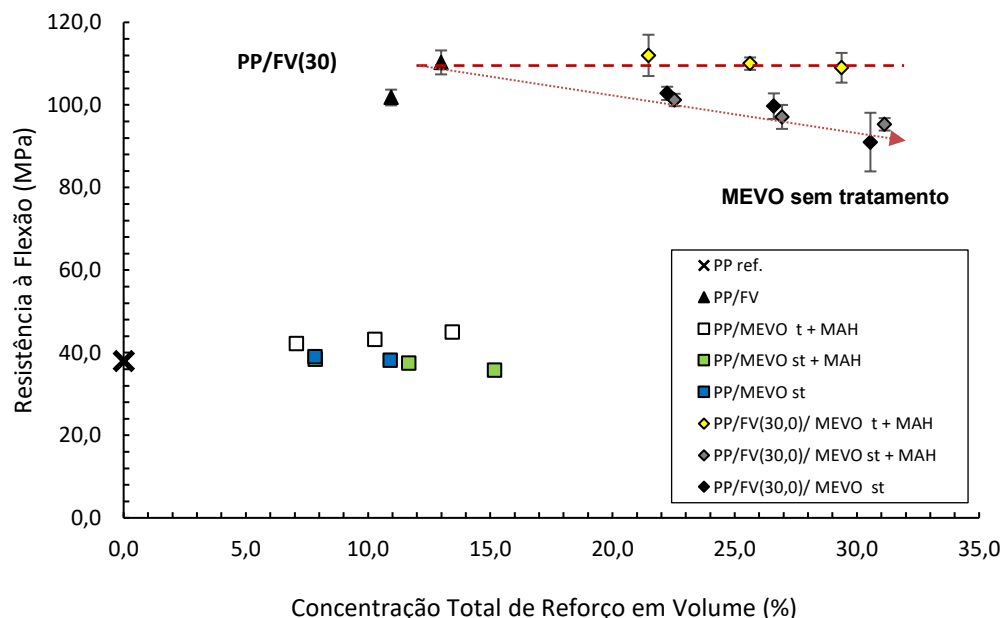


Figura 5.15 – Resistência à flexão reduz em relação ao PP/FV para teores crescentes de MEVO sem tratamento, com ou sem compatibilizante na matriz, para o compósito ternário PP/MEVO/FV(30).

O comportamento dos compósitos ternários PP/FV/MEVO nos ensaios de resistência à tração e flexão pode ser explicado por três tópicos: (1) comprimento crítico da fibra; (2) distância interpartículas FV-MEVO e; (3) adesão interfacial.

1) Comprimento crítico da FV

A transferência de tensão da matriz termoplástica para o reforço influencia diretamente as propriedades de resistência à tração e flexão. No caso das fibras, que possuem elevada razão de aspecto, essa transferência de tensão é determinada pelo comprimento médio efetivo da fibra. Assim sendo, a fibra deve ter o comprimento médio (L_f) superior ao comprimento mínimo crítico (L_{crit}) necessário para uma eficiente transferência de tensão através da interface. Entre outros fatores, a resistência mecânica do compósito está relacionada à concentração da fibra, ao comprimento médio das fibras, à orientação da fibra, à adesão interfacial polímero-fibra e à dispersão uniforme das fibras [20].

Diferente da FV, a MEVO possui baixa razão de aspecto e por isso é capaz de transferir apenas uma pequena parte da tensão a qual é submetida. Além disso, o baixo grau de adesão interfacial compromete ainda mais a transferência de tensão dessas cargas particuladas, que desacoplam sob tensões crescentes e reduzem a resistência à tração e flexão, como é visto nos compósitos ternários com 25 e 30% de FV reforçados com MEVO sem tratamento superficial [21, 33, 72, 36, 37].

2) Distância interpartículas FV-MEVO

Conforme o teor de MEVO não tratada aumenta, ocorre um incremento no volume total de reforços, reduzindo a distância interpartículas FV-MEVO. Essa redução na distância faz com que as MEVOs, que desacoplam em baixos níveis de tensão, interfiram negativamente na adesão interfacial entre a FV e a matriz polimérica. Isso ocorre na medida que as MEVOs, sem tratamento superficial com aminosilano, promovem o desacoplamento das extremidades das fibras em níveis mais baixos de tensão; o que é equivalente ao aumento do comprimento crítico da FV.

3) Adesão interfacial

Quando não tratadas, as MEVOs reduzem a eficiência de reforçamento da FV, resultando em um aumento do comprimento crítico. Por outro lado, quando tratadas, as MEVOs não alteram o comprimento crítico. Sendo assim, por mais que não contribuam para o aumento da propriedade mecânica do compósito ternário, a resistência à tração e flexão permanece inalterada com o aumento do teor em volume de MEVO tratada, quando comparamos ao sistema binário PP/FV com 25 e 30% de FV.

5.1.2 Deformação sob tração e flexão

A Figura 5.16 apresenta os valores de deformação na ruptura sob tração para os compósitos binários e ternários, em conjunto com o PP referência. É possível observar que o tratamento superficial das MEVOs altera a deformação nos compósitos em estudo. A adição de MEVO na matriz polimérica reduz significativamente a deformação, e isso é válido tanto para as MEVOs tratadas como para as não tratadas. Entretanto, no caso das MEVOs não tratadas, a deformação reduz para teores crescentes de MEVO, porém de forma menos intensa e linear; já para as MEVOs tratadas, a queda na deformação é mais brusca a partir de teores acima de 5% em peso. Como visto nos ensaios mecânicos, a presença ou não de compatibilizante na matriz também não apresentou influência nos resultados.

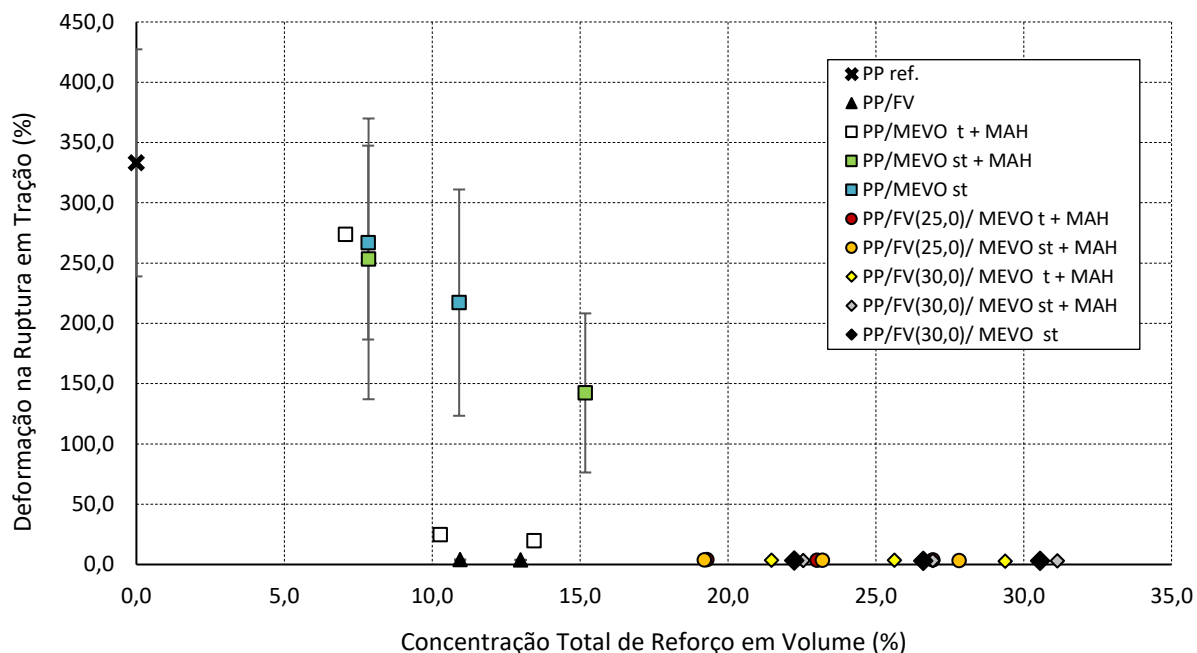


Figura 5.16 - Deformação na ruptura sob tração dos compósitos binários e híbridos em função do teor total de reforço, em volume.

Um comportamento que deve ser destacado nos binários de PP/MEVO é que até teores de 5% de MEVO (8% em volume), o tratamento superficial não afetou a deformação, ou seja, tanto a MEVO tratada como a não tratada resultaram a mesma deformação. Já para teores acima de 5%, o nível de alongamento do compósito apresenta forte relação com a adesão interfacial. Esses resultados são condizentes com o trabalho de Carvalho [2, 76], no qual os sistemas de baixo grau de adesão interfacial polímero-reforço apresentaram deformações maiores do que os sistemas com elevada adesão interfacial. Isso ocorre devido ao desacoplamento do reforço quando não há tratamento superficial, levando a ocorrência de deformação plástica da matriz até níveis de deformação elevados. Nos sistemas com alto grau de adesão interfacial, o escoamento da matriz é restringido pelo efeito concentrador de tensão exercida pelo reforço e, portanto, o nível de deformação na ruptura é menor. Além disso, a distância interpartículas do reforço é reduzida com o aumento do teor de MEVO, aumentando a influência da adesão interfacial na deformação plástica da matriz.

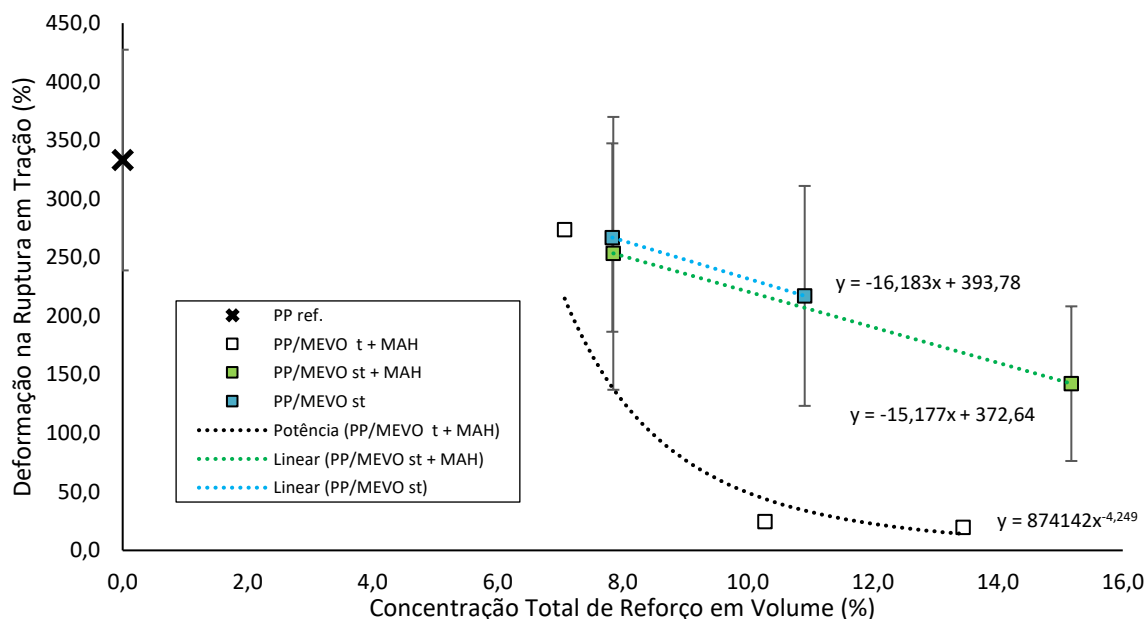


Figura 5.17 – Deformação na ruptura sob tração dos compósitos binários em função do teor total em volume de reforço.

Para os compósitos ternários o comportamento é similar aos observados para os binários, ou seja, a adição de MEVO reduz a deformação do compósito híbrido de PP/FV/MEVO quando comparado ao binário de PP/FV. Além disso, a presença da FV é o fator predominante para que a deformação do compósito reduza, já que as deformações atingidas pelos binários de PP/MEVO são muito superiores aos de PP/FV, para concentrações de reforço similares em volume.

A diferença entre os binários e os ternários está na influência do tratamento superficial na deformação. Diferente dos binários de PP/MEVO, a queda de deformação para os ternários de PP/MEVO/FV ocorre com a mesma intensidade para as MEVOs tratadas e não tratadas novamente a presença de compatibilizante na matriz não apresentou influência nos resultados. Esse comportamento mostra que a distância interpartículas do reforço híbrido fibro-particulado, ou seja, a espessura da camada de polímero entre os reforços [76, 86, 87] é reduzida a tal ponto que a deformação plástica da matriz é fortemente restringida. Os resultados mostram que a redução da distância interpartículas, e a resultante restrição gerada pelos reforços, apresenta maior influência na deformação do compósito do que a adesão interfacial polímero-MEVO.

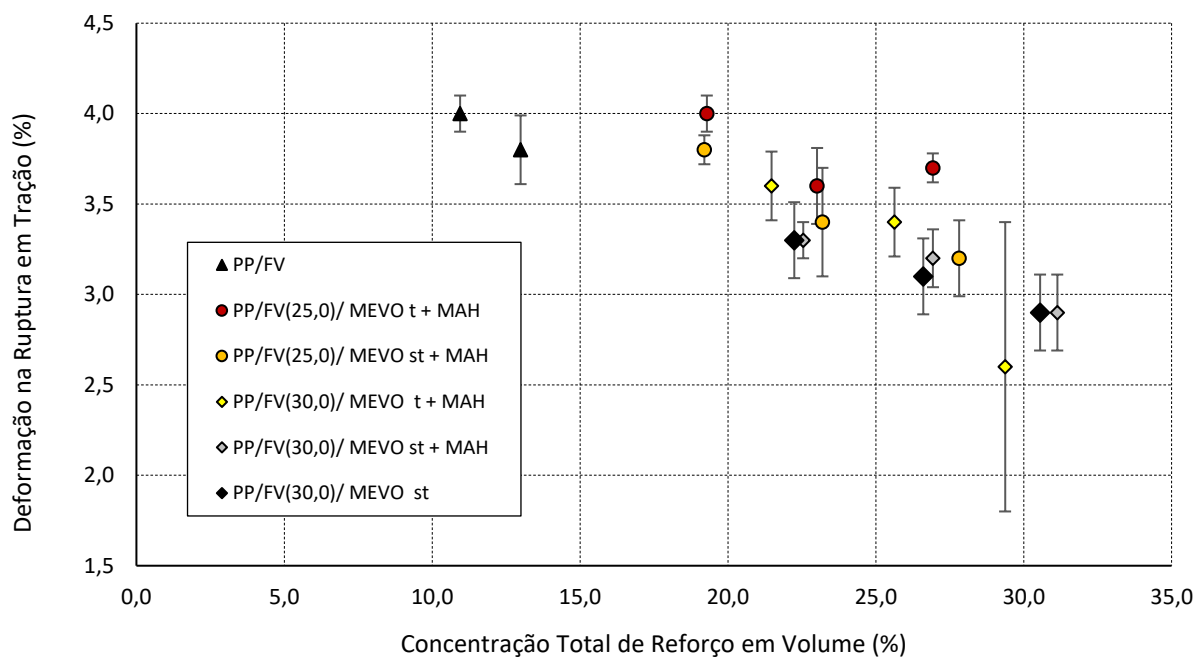


Figura 5.18 – Deformação na ruptura sob tração dos compósitos híbridos em função do teor total em volume de reforço.

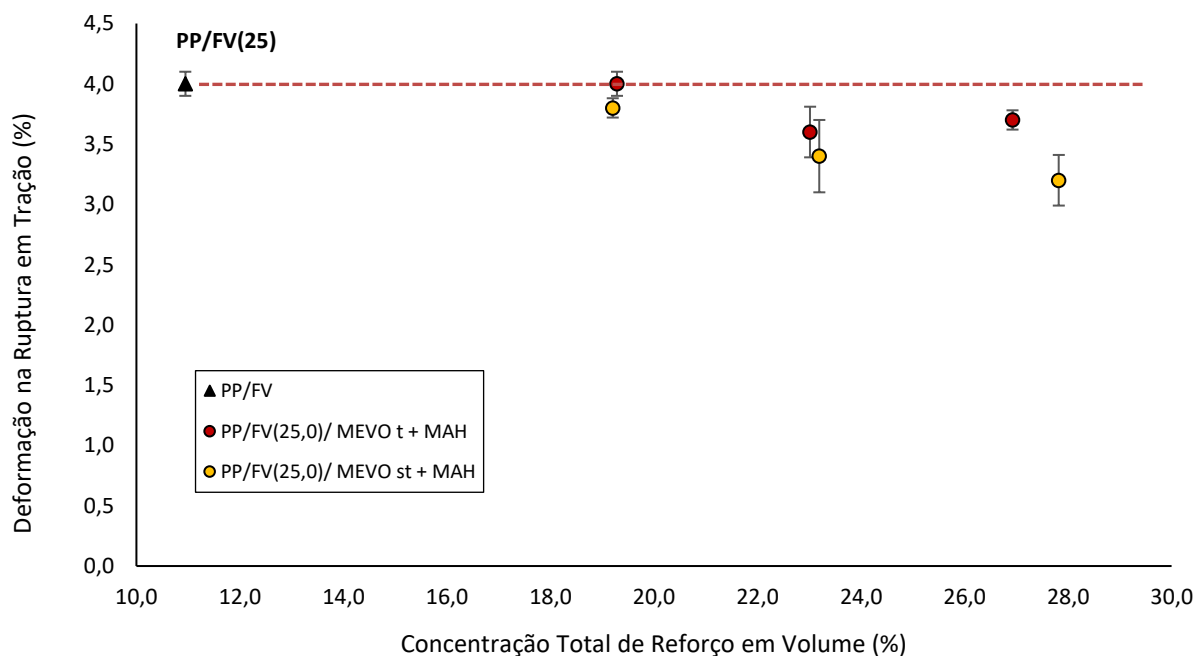


Figura 5.19 – Deformação na ruptura sob tração dos compósitos híbridos, com 25% de FV, em função do teor total de reforço, em volume.

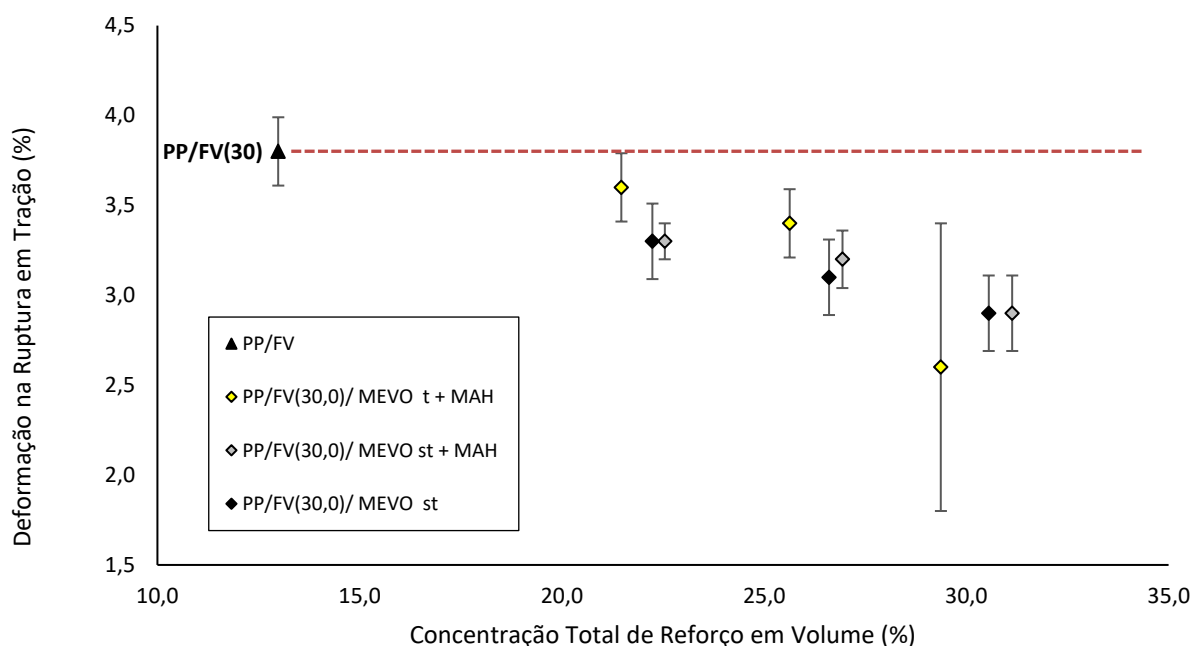


Figura 5.20 – Deformação na ruptura sob tração dos compósitos híbridos, com 30% de FV, em função do teor total de reforço, em volume.

A Figura 5.20 apresenta os valores de deformação máxima em flexão para os compósitos binário, ternário e o PP referência. A deformação máxima para esse ensaio foi de 5%, ou seja, o ensaio é interrompido sempre que o corpo de prova atinge esse valor.

Já para os compósitos híbridos a situação foi diferente, uma vez que tanto a adição de teores crescentes de MEVO como seu tratamento superficial afetaram diretamente a deformação sob flexão. Além disso, a presença de compatibilizante PP-g-MAH na matriz polimérica também apresentou influência nos resultados. A Figura 5.21 e 5.22 apresentam as deformações máximas em flexão para os compósitos ternários de PP/FV/MEVO.

É importante ressaltar que três comportamentos distintos foram observados para cada tratamento superficial:

1) MEVO tratada + PP-g-MAH

Quando as MEVOs são tratadas superficialmente com aminosilano, a deformação dos compósitos ternários sob flexão permanece no mesmo nível do binário de PP/FV correspondente, para teores crescentes de MEVO tratada. Ou seja, o alto grau de adesão interfacial restringe o escoamento da matriz, mantendo os valores de deformação dos compósitos ternários similares ao binário PP/FV com 25 e 30% de FV.

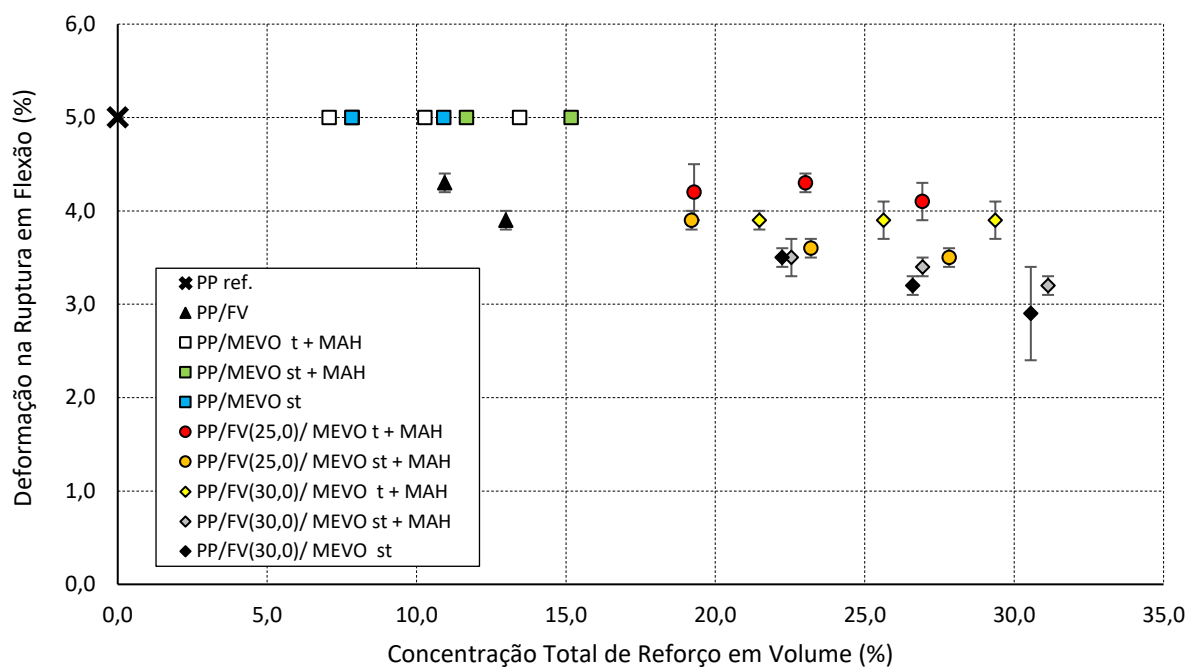


Figura 5.21 – Deformação máxima em flexão dos compósitos binários e ternários em função do teor total de reforço, em volume.

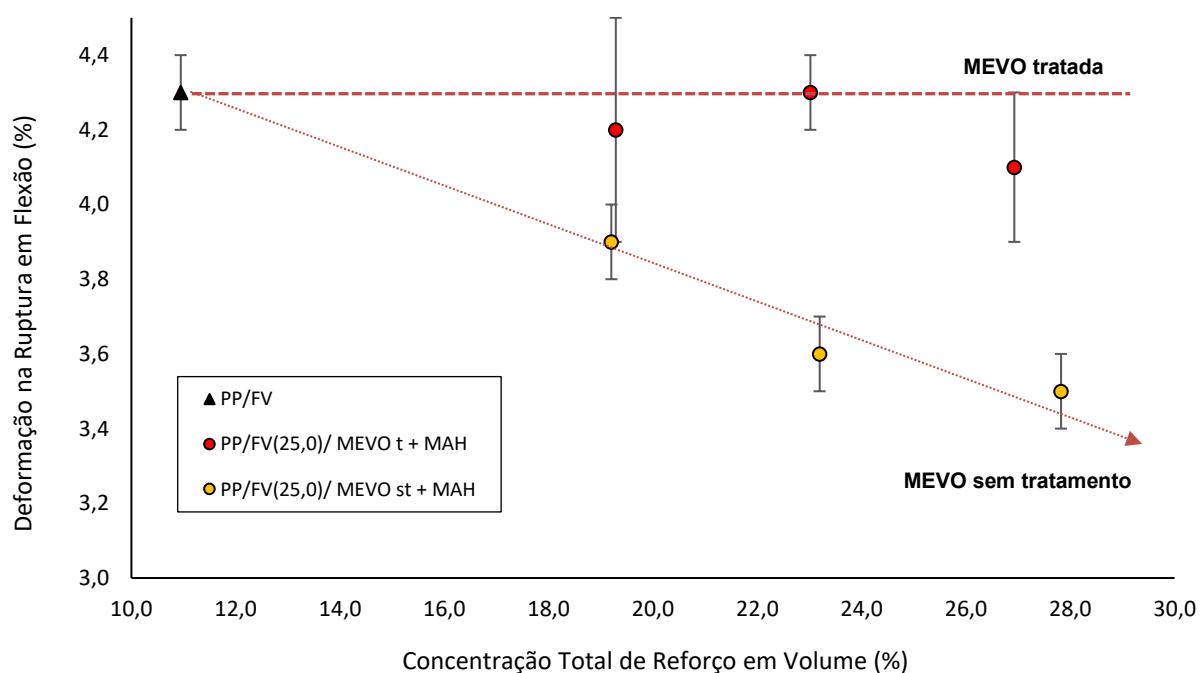


Figura 5.22 – Deformação máxima em flexão dos compósitos ternários, com 25% de FV, em função do teor total de reforço (em volume).

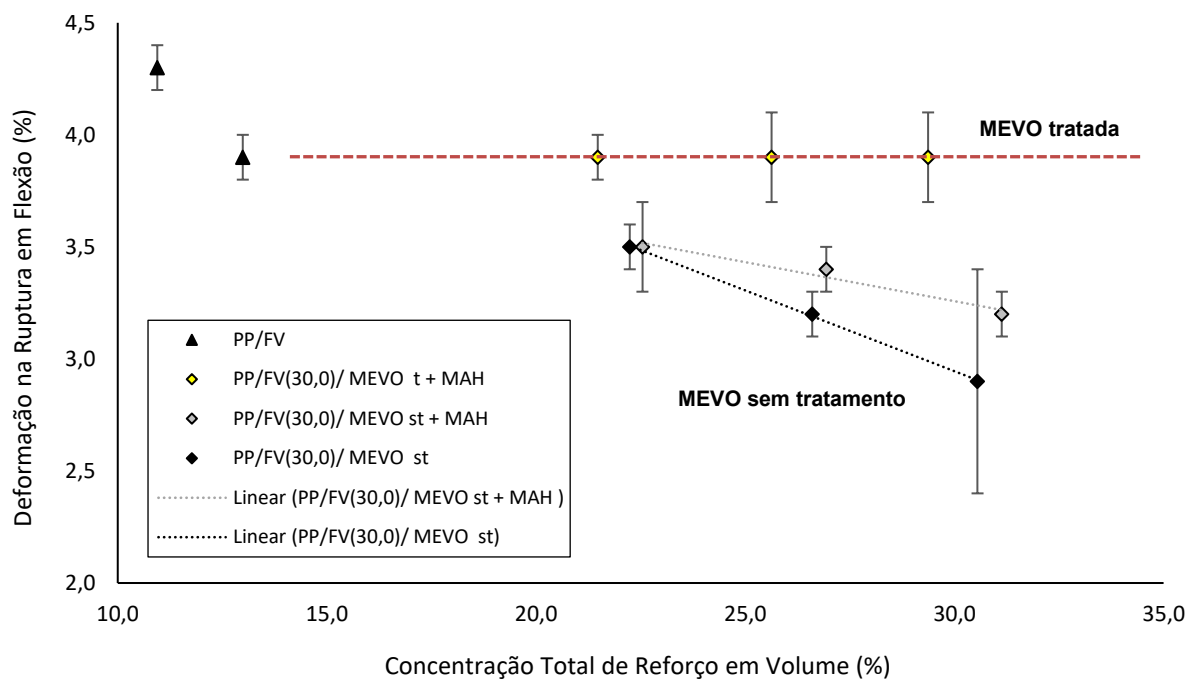


Figura 5.23 – Deformação máxima em flexão dos compósitos ternários, com 30% de FV, em função do teor total de reforço (em volume).

2) MEVO sem tratamento + PP-g-MAH

Os compósitos ternários com MEVO sem tratamento superficial apresentaram uma redução na deformação, para teores crescentes de MEVO, quando comparados ao binário PP/FV correspondente. Diferente do que foi observado na deformação sob tração, o desacoplamento da MEVO quando não há tratamento superficial não resultou em níveis mais elevados de deformação plástica da matriz, pelo contrário, reduziu linearmente a deformação.

3) MEVO sem tratamento e sem compatibilizante PP-g-MAH

A presença do compatibilizante PP-g-MAH na matriz polimérica apresentou influência no comportamento de deformação dos compósitos híbridos PP/FV(30)/MEVO com MEVO sem tratamento superficial. A adição de teores crescentes de MEVO reduziu linearmente o alongamento, porém com uma queda mais acentuada quando comparado ao compósito ternário com MEVO sem tratamento, mas na presença de compatibilizante.

5.1.3 Resistência ao impacto Izod com entalhe

O gráfico mostra os dados da resistência ao impacto Izod com entalhe dos compósitos binários e ternários de PP.

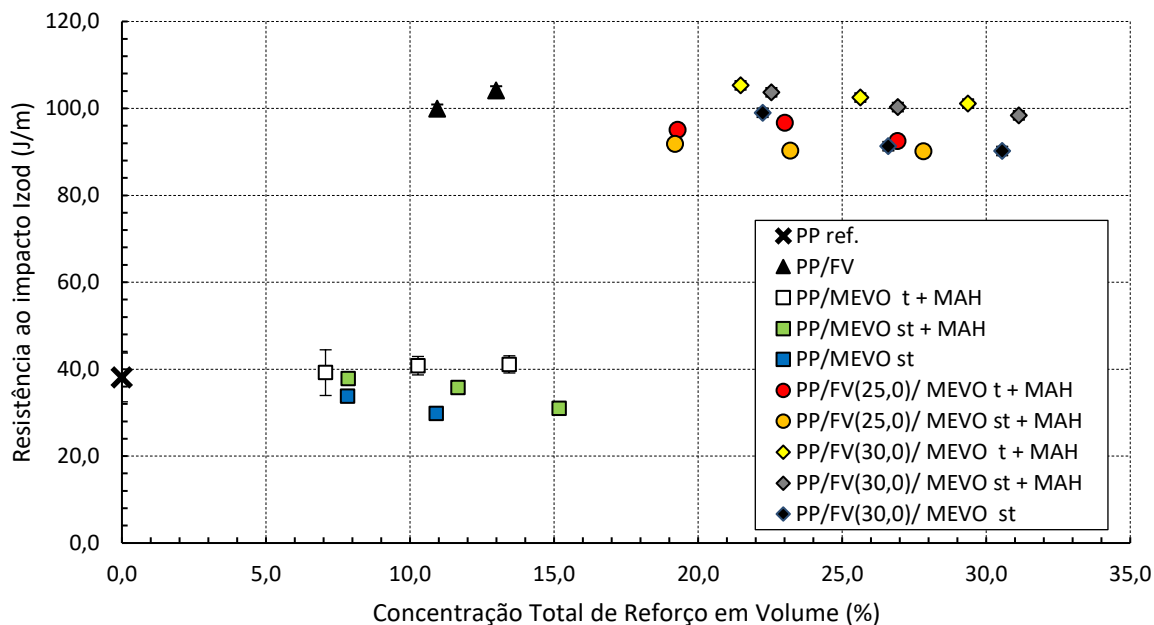


Figura 5.4 – Resistência ao impacto Izod com entalhe dos compósitos binários e ternários híbridos de PP em função do teor total em volume de reforço.

Observa-se um aumento substancial na resistência ao impacto do PP puro com a incorporação da fibra de vidro (25 e 30% em peso). Este previsto comportamento está associado à dissipação da energia de impacto no trabalho de desacoplamento e arrancamento das fibras no plano de propagação da trinca [2, 76]. Nos compósitos binários de PP/MEVO, os resultados foram diferentes para cada condição de adesão interfacial entre a matriz e as MEVOs. Para os binários com a MEVO tratada com aminosilano e presença do compatibilizante de PP-g-MAH na matriz polimérica, ocorreu um leve aumento da resistência ao impacto para teores crescentes de MEVO. Já para a MEVO sem tratamento, porém com compatibilizante na matriz, houve uma redução na resistência ao impacto para teores crescentes de MEVO. O mesmo ocorreu para a MEVO sem tratamento e sem compatibilizante, entretanto, nesse caso a queda foi mais acentuada que no anterior. Este resultado é consistente considerando a baixa razão de aspecto das MEVOs e sua fraca adesão interfacial com a matriz de PP [2, 72, 76, 44, 39, 40]. Entretanto, quando a compatibilização interfacial PP-MEVO é completa, o leve aumento na resistência ao impacto com teor crescente de MEVO, provavelmente, se deve a energia dissipada no trabalho de cisalhamento interfacial na interface PP-MEVO [2, 76].

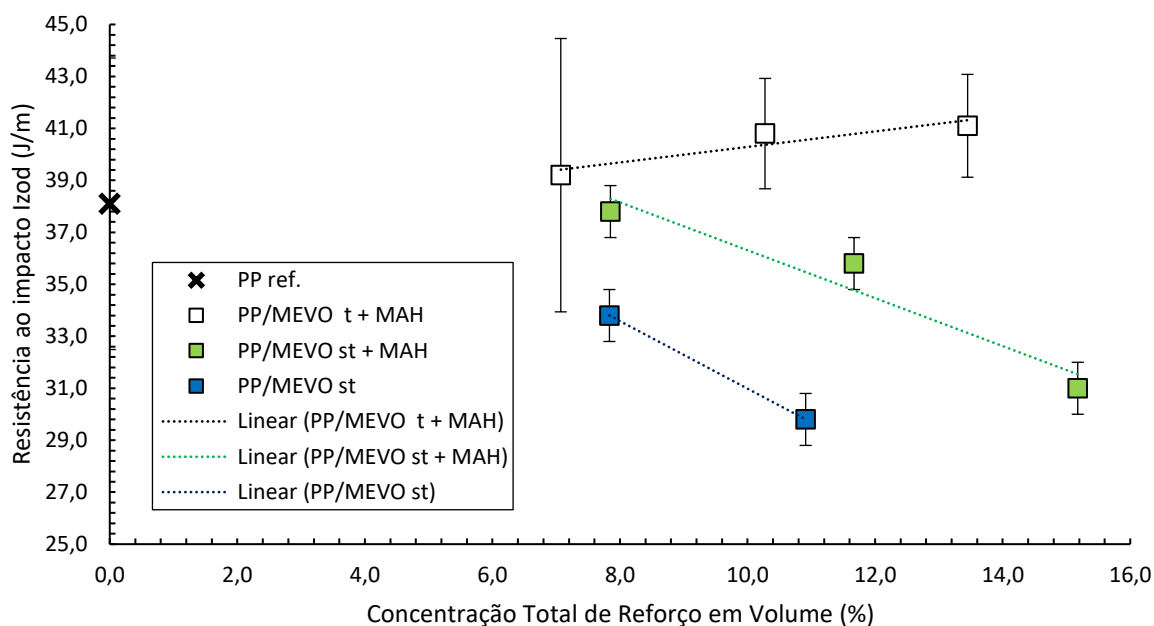


Figura 5.25 – Resistência ao impacto Izod com entalhe dos compósitos binários de PP/MEVO em função do teor total em volume de reforço.

5.1.4 Comportamento dinâmico-mecânico (DMTA)

A Figura 5.26 apresenta as curvas espectrais de módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para o PP referência e os compósitos binários de PP/MEVO com diferentes tratamentos superficiais. Assim como observado no trabalho de Carvalho [2, 76], ocorre uma redução do módulo de armazenamento com aumento da temperatura; uma queda mais acentuada, tanto para os compósitos binários como para o PP, é observada em torno de 15°C, próximo à temperatura de transição vítrea (T_g) da fase amorfa da matriz polimérica de PP homopolímero isotático.

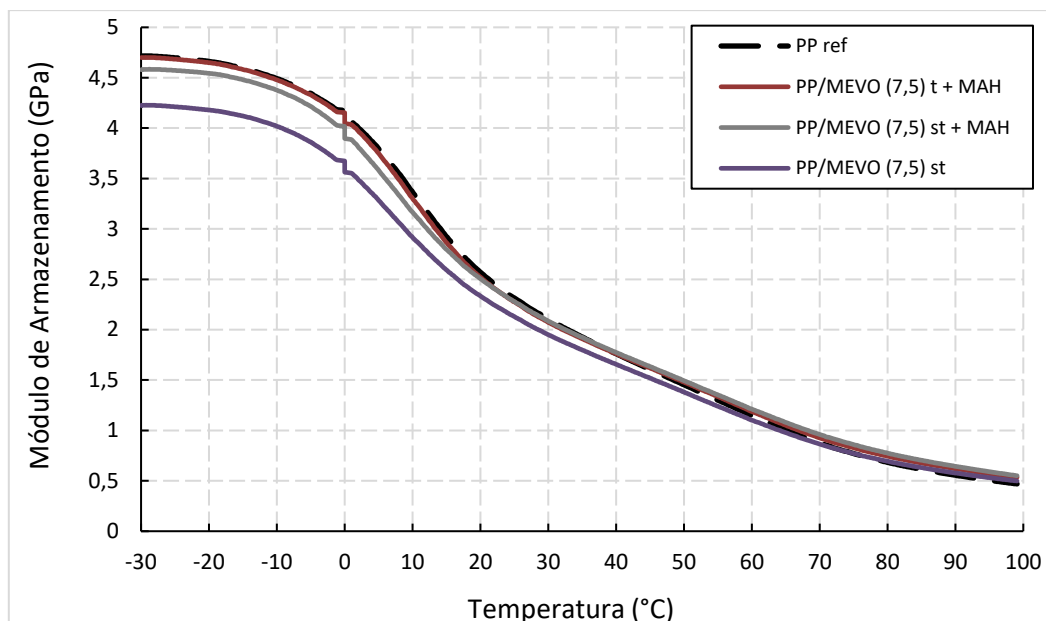


Figura 5.26 – Curvas de módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para o PP referência e os compósitos binários PP/MEVO t + MAH, PP/MEVO st + MAH e PP/MEVO.

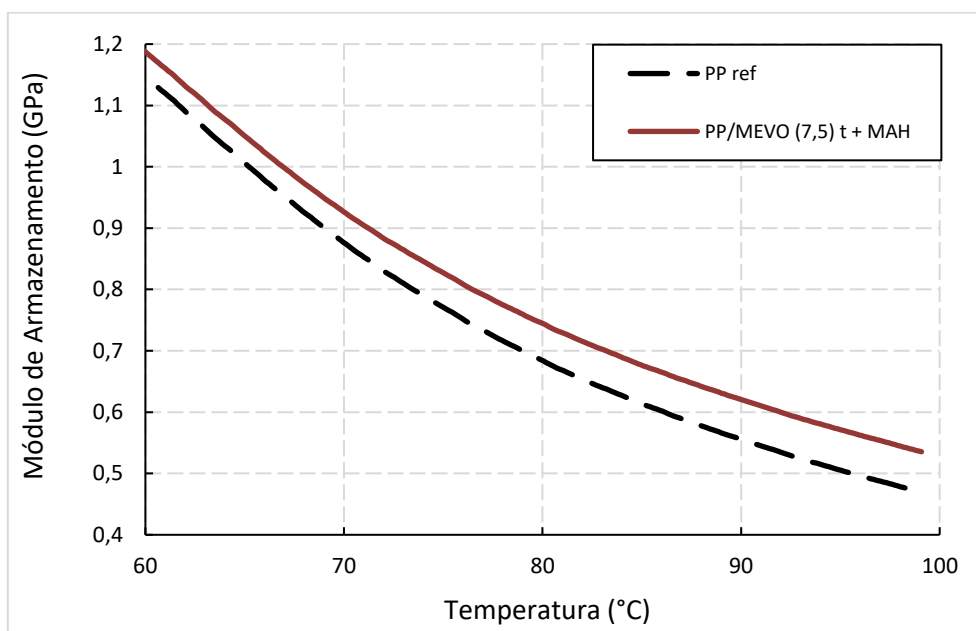


Figura 5.27 – Curvas de módulo de armazenamento (E') em função da temperatura no intervalo de 60 a 100°C, para o PP referência e o binário de PP/MEVO t + MAH.

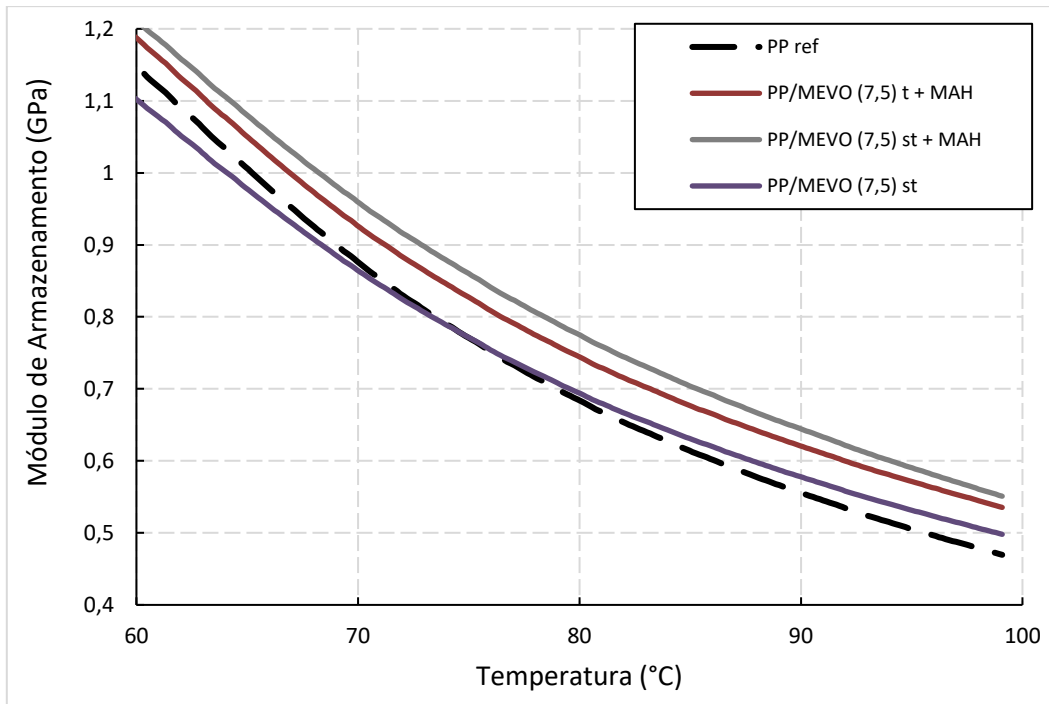


Figura 5.28 – Curvas de módulo de armazenamento (E') em função da temperatura no intervalo de 60 a 100°C, para o PP referência e os compósitos binários de PP/MEVO t + MAH, PP/MEVO st + MAH e PP/MEVO st.

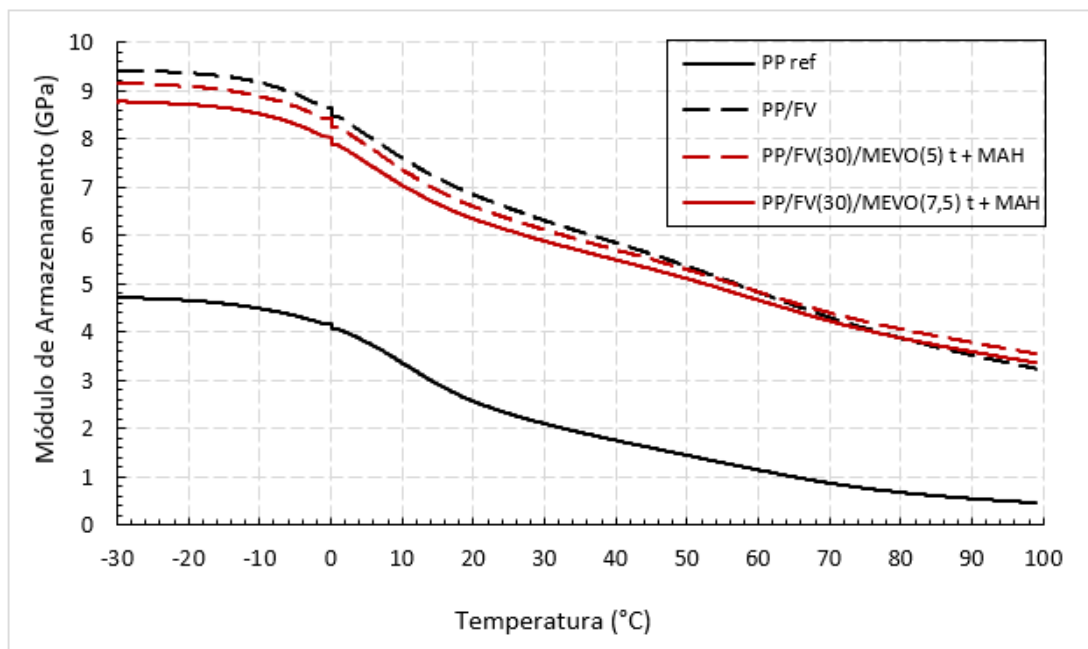


Figura 5.29 – Curvas de módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para o PP ref e os compósitos PP/FV(30,0)/MEVO(5) t + MAH e PP/FV(30,0)/MEVO(7,5) t + MAH.

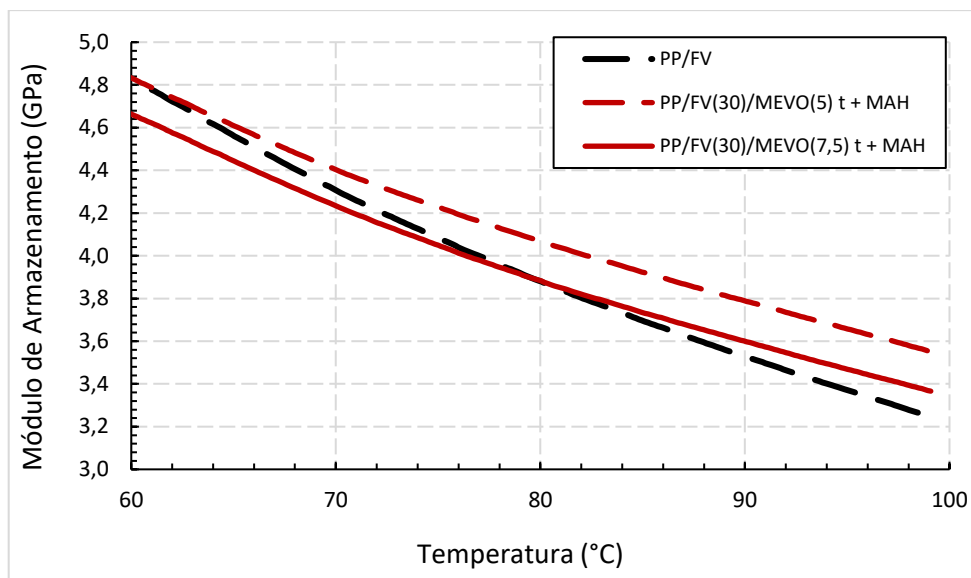


Figura 5.30 – Curvas de módulo de armazenamento (E') em função da temperatura no intervalo de 60 a 100°C, para o compósito binário referência e os ternários de PP/FV(30)/MEVO t + MAH.

A Figura 5.29 e 5.30 apresentam as curvas espectrais do módulo de armazenamento em temperaturas acima de 60°C. O objetivo de se avaliar os dados nessa faixa de temperatura é verificar a influência da adesão interfacial, com o tratamento das MEVOs e adição de compatibilizante na matriz polimérica, quando as tensões térmicas interfaciais já não estão mais presentes no compósito.

A MEVO tratada, somado à adição de compatibilizante na matriz, gera um reforçamento positivo na matriz polimérica, como já era esperado para esse tipo de ensaio. Mesmo sendo oca, a contribuição da “casca” externa desse reforço esférico resulta em valores superiores aos da matriz de PP pura, ou seja, o grau de adesão interfacial, na concentração de 10,2% em volume, supera o vazio interno das microesferas ocas decorrente da incorporação da MEVO. Existem dois efeitos contribuindo para o módulo do compósito binários de PP/MEVO em questão: (i) efeito positivo de aumento do módulo devido a redução da movimentação de segmentos moleculares, interferindo na mobilidade e relaxação da matriz polimérica na superfície externa das microesferas ocas; e (ii) o efeito negativo de subtração da matriz polimérica pelo vazio da microesfera oca. Pela disposição da curva espectral de E' do compósito acima do PP referência, fica claro que o primeiro efeito é, nesse caso, superior ao efeito negativo.

É interessante observar que nessa faixa de temperatura (de 60 a 100°C), independente do grau de adesão interfacial da MEVO, todos os compósitos binários de PP/MEVO apresentaram módulo de armazenamento acima do PP referência. O módulo E' dos compósitos binários de PP/MEVO st + MAH e PP/MEVO st superaram o módulo E' da matriz de PP referência mesmo, com grau de adesão inferior ao PP/MEVO t + MAH.

Porém, avaliando o teor efetivo de reforço de MEVO nas três formulações, verifica-se que o mesmo apresenta valores diferentes com relação ao teor nominal. Conforme os dados de teor real dos reforços registrados na Tabela 5.2 (Item 6.1), o compósito com a compatibilização interfacial completa possui o menor teor volumétrico de MEVO (10,3%), a MEVO sem tratamento e sem compatibilizante resultou em um teor levemente superior (10,9%), já a MEVO sem tratamento porém com a adição de compatibilizante na matriz de PP, apresentou o maior teor de reforço (11,7%).

Pela disposição das curvas espectrais do módulo de armazenamento E' , quando tensões térmicas interfaciais residuais foram anuladas, verifica-se que os três compósitos apresentam o módulo superior ao da matriz de PP. Isso indica que o teor de sólidos efetivo possui uma influência maior no módulo E' do que o volume de vazios na matriz de PP, gerado pela incorporação das MEVOs. A curva espectral de E' para o compósito de PP/MEVO com MEVO sem tratamento e na presença de compatibilizante (PP/MEVO st + MAH), que apresenta o maior teor em volume de MEVO, supera, por esse fato, as curvas dos compósitos de PP/MEVO com MEVO tratada e MEVO sem tratamento e sem compatibilizante na matriz, que possuem teores menores.

Conseqüentemente, nessas condições experimentais adotadas, não foi possível verificar se os efeitos da compatibilização interfacial superam os volumes de espaços vazios existentes na matriz de PP, resultantes da adição de microesferas de vidro ocas (MEVOs). Possivelmente, esse comportamento observado nos compósitos binários, decorrente das diferenças no teor de MEVO, irá influenciar nos compósitos ternários.

A Figura 5.30 apresenta as curvas de módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para o PP ref. e os compósitos PP/FV(30), PP/FV(30,0)/MEVO(5) t + MAH e PP/FV(30,0)/MEVO(7,5) t + MAH. Assim como observado no PP ref e nos compósitos binários, ocorre uma queda no módulo de

armazenamento com aumento da temperatura, que é mais acentuada próximo à temperatura de transição vítrea (T_g) da matriz polimérica. Outro tópico importante, também observado no trabalho de Carvalho [2, 76], é a grande influência da adição da FV no módulo de armazenamento dos compósitos. Conforme pode ser visto na Tabela 5.2, o reforçamento mecânico promovido pela FV pode ser evidenciado à temperatura ambiente, na qual o módulo do compósito PP/FV(30) e dos ternários apresentam valores, no mínimo, 2,5 vezes superior ao PP referência. Essas diferenças se tornam mais significativas com o aumento da temperatura.

Tabela 5.3 – Resultados da análise de DMTA.

Tipo de Compósito	E' (GPa)					Tg (°C)	Tan Delta				
	23°C	40°C	60°C	80°C	100°C		Tg	23°C	40°C	60°C	80°C
PP/MEVO(7,5) t + MAH	2,36	1,76	1,19	0,74	0,54	15,7	0,0781	0,0750	0,0750	0,0941	0,1118
PP/MEVO(7,5) st + MAH	2,36	1,77	1,21	0,77	0,55	14,7	0,0778	0,0737	0,0724	0,0903	0,1085
PP/MEVO(7,5) st	2,21	1,65	1,10	0,69	0,50	15,0	0,0746	0,0718	0,0735	0,0938	0,1111
PP/FV(30)	6,68	5,85	4,83	3,89	3,25	11,7	0,0491	0,0461	0,0455	0,0557	0,0652
PP/FV(30)/MEVO(5) t + MAH	6,45	5,70	4,83	4,08	3,55	10,2	0,0459	0,0416	0,0405	0,0500	0,0601
PP/FV(30)/MEVO(7,5) t + MAH	6,20	5,50	4,66	3,89	3,37	10,7	0,0461	0,0422	0,0415	0,0505	0,0608

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

Ainda a partir da Figura 5.30, nota-se uma separação das curvas de módulo de armazenamento (E') dos compósitos em temperaturas acima de 60°C, como mostra mais claramente a Figura 5.30

A separação das curvas em temperaturas mais altas está relacionado com o alívio das tensões térmicas interfaciais. O processo de moldagem por injeção de materiais compósitos gera tensões térmicas interfaciais durante a etapa de resfriamento. A contração térmica diferencial entre a matriz e os reforços resulta em um intertravamento mecânico dos reforços pela matriz, mesmo não havendo interações químicas na interface reforço-polímero. Em temperaturas mais altas, o efeito da tensão térmica é anulado e pode-se observar a influência do tratamento superficial dos reforços no módulo de armazenamento.

A Figura 5.30 mostra que as diferenças em E' se tornam mais significativas em temperaturas acima de 80°C. Nesse intervalo, o compósito binário PP/FV(30) apresenta os menores valores quando comparado aos ternários PP/FV(30)/MEVO(5) e PP/FV(30)/MEVO(7,5), com MEVO tratada somado a presença de compatibilizante na matriz de PP. Esse comportamento mostra que quando existe elevado grau de adesão interfacial da MEVO, o efeito de reforçamento mecânico é positivo. Mesmo com a redução da distância interpartículas, ou seja, o aumento do teor de MEVO de 5 para 7,5% em peso, os resultados obtidos foram superiores ao binário PP/FV(30).

Um ponto importante a ser destacado é que o compósito ternário PP/FV(30)/MEVO(5)t + MAH apresentou valores superiores ao PP/FV(30)/MEVO(7,5)t + MAH. Ou seja, o aumento do teor de MEVO resultou em um decréscimo do módulo de armazenamento, ainda que em ambos os casos os valores sejam maiores do que o binário PP/FV(30). Esse fenômeno pode ser explicado quando avaliamos a geometria da microesfera de vidro oca e sua contribuição no reforço mecânico dos compósitos ternários. A MEVO é um reforço particulado oco, ou seja, quando adicionado ao compósito fibro-particulado gera espaços vazios no interior da matriz. Uma parcela muito pequena da MEVO, a sua “casca” externa, contribui para o reforço mecânico desse compósito. Sendo assim, quando o teor de microesferas de vidro oca aumenta, a quantidade de matriz no compósito ternário reduz, já que a mesma foi substituída pelos vazios da MEVO. Em outras palavras, a matriz polimérica possui maior influência no módulo de armazenamento dos compósitos ternários do que a “casca” da MEVO, por isso o aumento de seu teor resulta em um decréscimo de E' .

Esse fenômeno não foi observado nos compósitos binários, nos quais a adição de MEVO aumentou o módulo E' quando comparado com a matriz de PP. Esse resultado pode ser explicado devido à presença de FV nos compósitos ternários. Nessa situação, o aumento do teor de MEVO, mesmo tratada. O resultado é a redução de E' com o aumento do teor de MEVO, mesmo tratada superficialmente com aminosilano.

Na Figura 5.31 são apresentadas as curvas espectrais do coeficiente de amortecimento mecânico ($\tan \delta$) do PP e seus compósitos binários e ternários.

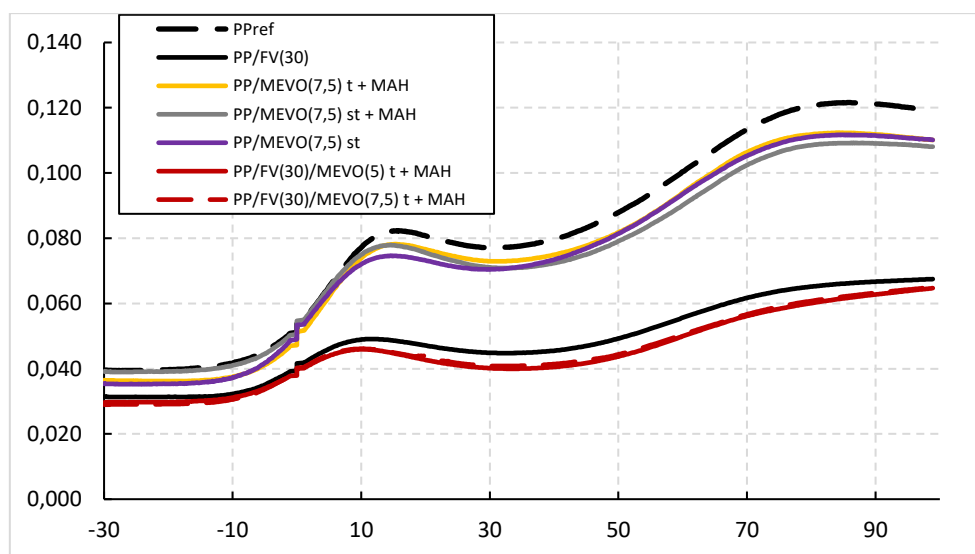


Figura 5.31 - Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura para o PP ref e os compósitos PP/FV(30), PP/FV(30,0)/MEVO(5) t + MAH, PP/FV(30,0)/MEVO(7,5) t + MAH, PP/MEVO(7,5) st, PP/MEVO(7,5) st + MAH e PP/MEVO(7,5) t + MAH.

Analisando as curvas de $\tan \delta$ da Figura 5.31, ao longo de toda a faixa de temperaturas (-30 a 100°C), é possível observar que as curvas espectrais da tangente de perda para os compósitos PP/FV(30), PP/FV(30)/MEVO(5) t + MAH e PP/FV(30)/MEVO(7,5) t + MAH apresentam valores de intensidade em níveis inferiores quando comparadas aos binários de PP/MEVO e a da matriz de PP.

Sendo $\tan \delta$ obtido através da razão entre os módulos de perda (E'') e armazenamento (E'), esses resultados mostram que apesar da dissipação de calor pela componente viscosa ocorrer com intensidade nos compósitos reforçados com FV, o elevado módulo de armazenamento (E') desses sistemas mantém suas curvas espectrais de $\tan \delta$ em níveis mais baixos do que os sistemas reforçados apenas com MEVO. Assim sendo, a partir da Figura 5.31 é possível verificar que os compósitos reforçados com FV possuem um comportamento mais elástico quando comparado com os reforçados apenas com MEVO.

A Figura 5.32 apresentam as curvas espectrais de $\tan \delta$ para os compósitos binários e ternários, respectivamente, na faixa de temperatura de 60 a 100°C. O objetivo é avaliar a influência da adesão interfacial em $\tan \delta$ quando as tensões térmicas interfaciais não estão presentes. Nota-se que a incorporação das MEVOs, independente do tratamento superficial e do grau de adesão com a matriz polimérica, reduz significativamente as curvas espectrais de $\tan \delta$ em comparação a curva da matriz de PP ref. Avaliando os diferentes graus de adesão interfacial dos compósitos

binários PP/MEVO, observa-se novamente a influência do teor de sólidos nos resultados obtidos.

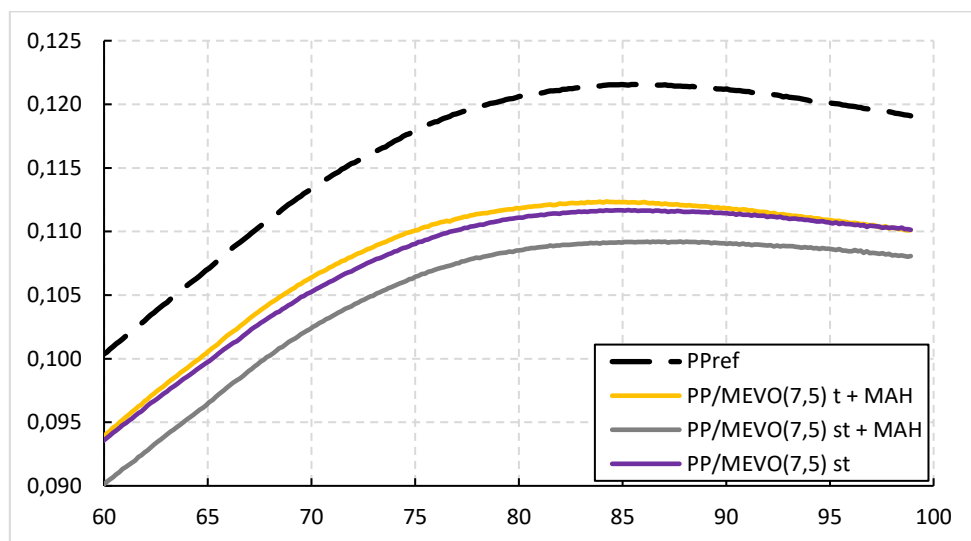


Figura 5.32 – Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura para os compósitos binários, acima de 60°C.

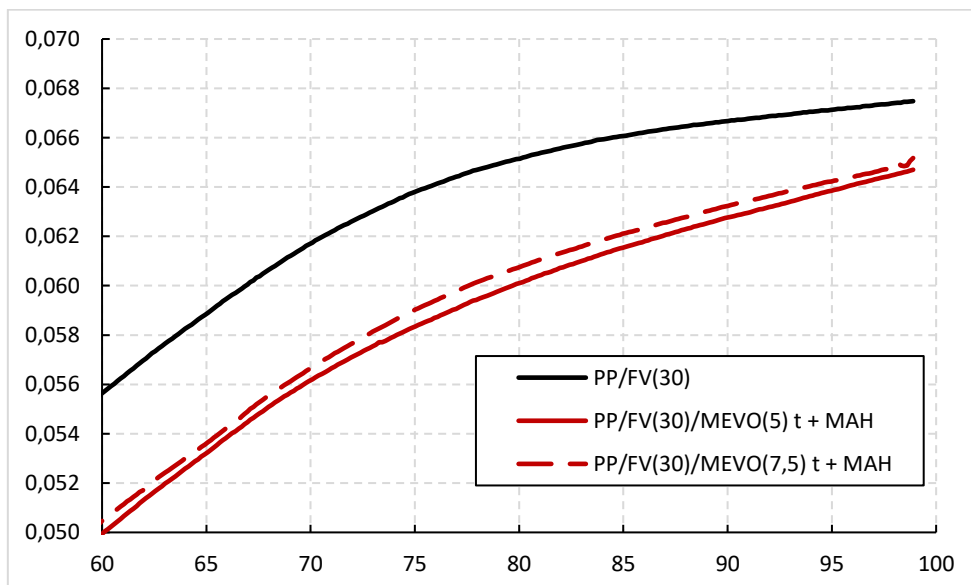


Figura 5.33 – Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura para os compósitos ternários, acima de 60°C.

Conforme discutido anteriormente, o compósito totalmente tratado possui o menor teor volumétrico de MEVO (10,3%), a MEVO sem tratamento e sem compatibilizante resultou em um teor levemente superior (10,9%) e a MEVO sem tratamento porém com a adição de compatibilizante na matriz de PP apresentou o maior teor de reforço (11,7%).

O teor de sólidos efetivo apresentou maior influência em E' do que o volume de vazios na matriz de PP, gerado pela incorporação das MEVOs. Assim sendo, o compósito binário PP/MEVO(7,5) st + MAH gerou curvas espectrais de E' superiores, resultando em valores de $\tan \delta$ menores. Isso mostra que as curvas espectrais de $\tan \delta$ estão coerentes com os resultados de E' e E'' .

Assim como ocorreu com os compósitos binários de PP/MEVO, a adição de MEVO tratada no binário de PP/FV(30) reduz as curvas espectrais de $\tan \delta$. Esse comportamento era esperado uma vez que se constatou aumento de E' com a adição de MEVO tratada nos sistemas ternários. É interessante observar que, diferente do que foi observado nas curvas espectrais de E' , o aumento do teor de MEVO (de 5 para 7,5%) não apresentou influência significativa nos resultados de $\tan \delta$. Isso indica que o volume de espaços vazios na matriz de PP, provenientes da adição das microesferas ocas, apresentou maior influência em $\tan \delta$ do que a superfície da MEVO (“casca”). Em outras palavras, o compósito ternário não apresentou um comportamento mais elástico com a adição de teores crescentes de MEVO, que é inorgânico e perfeitamente elástico, pois seu espaço vazio interno apresentou maior influência.

6 CONCLUSÕES

Considerando que o principal objetivo da presente dissertação foi avaliar a influência do grau de adesão interfacial entre a matriz polimérica de polipropileno e os reforços híbridos de FV e MEVO nas propriedades mecânicas de curto prazo de compósitos ternários de PP/FV/MEVO, realizada através de três distintos níveis de compatibilização interfacial polímero-reforço (MEVO t + MAH, MEVO st + MAH e MEVO st), as principais conclusões são:

1. A metodologia proposta para a preparação dos compósitos de PP com reforço fibro-particulado, através de moldagem por injeção direta de corpos-de-prova a partir de concentrados de PP/FV e PP/MEVO pré-extrudados numa extrusora dupla-rosca, foi bem-sucedida por alcançar os mesmos teores nominais totais de reforço fibro-particulado, conforme demonstrado pelos resultados do teste de teor de cinzas, executado em quintuplicata, para todas as formulações.
2. A análise térmica por DSC mostrou que os valores de super-resfriamento (ΔT) dos compósitos binários de PP/MEVO ficaram ligeiramente abaixo (1,2 – 4,6 °C) do valor obtido para a matriz de PP ref ($\Delta T = 45$ °C). Assim sendo, a adição de MEVO tem um pequeno efeito de ação nucleante na matriz de PP dos compósitos ternários, conforme verificado especificamente para o compósito de PP/FV(30)/MEVO(10) t + MAH. No entanto, este efeito de nucleação não contribuiu para um aumento significativo no grau de cristalinidade e temperatura de fusão (T_m) dos compósitos PP/MEVO e, portanto, acredita-se que não influenciaram de forma significativa nas propriedades mecânicas dos compósitos ternários de PP/FV/MEVO.
3. A adição de MEVO nos compósitos ternários de PP/FV/MEVO contribuiu para um leve aumento do módulo de elasticidade em tração e flexão, independente do grau de adesão interfacial investigado nas três condições distintas de compatibilização interfacial acima citadas. Já a resistência à tração e flexão foi significativamente influenciada pelo tratamento superficial das MEVOs. Quando as mesmas foram tratadas com aminosilano e com a presença do compatibilizante interfacial de PP-g-MAH na matriz de PP, a resistência à tração se manteve elevada e no mesmo nível registrado nos compósitos binários referência de PP/FV com o mesmo teor equivalente de 25% e 30% em peso de FV, enquanto o módulo elástico de flexão registrou um leve aumento linear com teor crescente de MEVO. O uso de MEVO sem tratamento superficial aminosilânico e com a

presença ou ausência do compatibilizante de PP-g-MAH na matriz polimérica, resulta numa queda linear das propriedades de resistência à tração e flexão em proporções equivalentes com aumento do teor de MEVO st nos compósitos ternários. Este comportamento mecânico do módulo elástico e da resistência nos ensaios de tração e flexão dos citados compósitos ternários de PP/FV/MEVO é um reflexo direto advindo do comportamento similar das mesmas propriedades mecânicas verificadas nos compósitos binários referência de PP/MEVO nas três específicas condições de compatibilização interfacial entre a matriz de PP e as microesferas de vidro. Portanto, fica evidente que o compósito binário de PP/MEVO atua como sendo a “pseudo-matriz” do seu equivalente compósito ternário de PP/FV/MEVO.

4. A adição de teores crescentes de MEVO deteriora a resistência ao impacto dos compósitos ternários de PP/FV/MEVO nas três condições de compatibilização interfacial das MEVOs com a matriz polimérica, quando comparada com a dos compósitos binários referência de PP/FV com equivalente teor de 25 e 30% em peso de FV. Esta deterioração na resistência ao impacto aumenta com teor total crescente do reforço híbrido de FV+MEVO e também com redução no grau de compatibilização interfacial PP-MEVO.

5. Os resultados dos ensaios mecânicos de curta duração dos compósitos híbridos de PP/FV/MEVO analisados, mostram que a hibridização da FV com MEVO numa matriz de PP resulta em um compósito de elevada rigidez e resistência mecânica e de baixa densidade, apenas quando a compatibilização interfacial da MEVO com a matriz de PP é completa com fortes ligações covalentes devido a ação combinada do seu tratamento superficial com agente de acoplagem aminosilano e na presença do compatibilizante interfacial de PP-g-MAH na matriz polimérica. O uso apenas do compatibilizante de PP-g-MAH, sem tratamento superficial aminosilânico do MEVO, conduz a fracas interações interfaciais PP-MEVO que resultam na queda linear das propriedades de resistência mecânica com aumento do teor de MEVO e em níveis equivalentes aos registrados nos mesmos compósitos ternários híbridos com nenhuma compatibilização interfacial. Este efeito da compatibilização interfacial no comportamento mecânico foi parcialmente corroborado através da análise comparativa das curvas espectrais de módulo de armazenamento E' e de tangente de amortecimento mecânico ($\text{Tan } \delta$) via DMTA de alguns específicos compósitos binários e ternários e da matriz de PP.

6. Portanto, neste trabalho de mestrado foi demonstrado que o grau de adesão interfacial e os teores totais e relativos dos reforços híbridos de alta (FV) e baixa (MEVO) razão de aspecto influenciam diretamente no comportamento mecânico deste compósito de PP com reforço híbrido fibro-particulado.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados desse trabalho mostraram que a adesão interfacial e o teor de reforço fibro-particulado influenciam diretamente nas propriedades mecânicas de curta duração dos compósitos ternários de PP/FV/MEVO, com e sem compatibilização interfacial. Com o objetivo de aprofundar o conhecimento sobre o desempenho mecânico e de outras propriedades físicas destes compósitos, são feitas as seguintes sugestões para futuros trabalhos:

(1) Analisar o comportamento mecânico de longa duração dos compósitos ternários de PP/FV/MEVO através de ensaios mecânicos de fluência e resistência à fadiga com o intuito de verificar se o comportamento mecânico das propriedades de curta duração é reproduzido no desejado desempenho mecânico de longa duração para aplicações de engenharia.

(2) Visando a otimização de compósitos de PP com combinação otimizada de propriedades mecânicas de elevada rigidez, resistência e tenacidade, porém com uma menor densidade final dos mesmos para aplicações de leveza, sugere-se a troca do tipo de MEVO empregado nesse trabalho por outra de ainda menor densidade.

(3) Avaliar a influência da incorporação do reforço híbrido de FV com MEVO no comportamento reológico dos investigados compósitos binários e ternários em regime de fluxo permanente via reometria capilar e reometria rotativa visando avaliar a possível influência das microesferas ocas de vidro na melhoria de processamento destes compósitos ternários em elevado teor de reforço híbrido.

(4) Avaliar a influência da eficiência de empacotamento do reforço híbrido fibro-particulado na resistência de linhas de solda destes compósitos ternários moldados por injeção.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Rutz, B. H., Berg, J. C. A review of the feasibility of lightening structural polymeric composites with voids without compromising mechanical properties. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2010, Vol. 160, 56-75.
2. Carvalho, G. B. Comportamento mecânico sob fadiga de compósitos de polipropileno com reforço híbrido de fibras e microesferas ocas de vidro – Tese de doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais., Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 2018.
3. Leite, R.F. Polipropileno Reforçado com Cargas Híbridas - Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais. São Carlos : Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 1988.
4. Sahão Jr, S. Polipropileno Reforçado com Sistema Híbrido Fibro-Particulado: Fibra de Vidro/Carbonato de Cálcio - Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais. São Carlos : Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 1995.
5. Ferro, O.A.G. Anisotropia Mecânica em Moldados por Injeção de Compósitos de Polipropileno com Fibras de Vidro e Carbonato de Cálcio - Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais. São Carlos : Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 2001.
6. Sena Neto, A.R. Resistência de Linha de Solda em Moldados por Injeção de Compósitos de Polipropileno com Talcos e Fibra de vidro - Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais. São Carlos : Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 2003.
7. Oliveira, C.A. Anisotropia Mecânica em Moldados por Injeção de Compósitos de Polipropileno com Reforço Híbrido de Fibra de Vidro e Talco - Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais. São Carlos : Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 2005.
8. Morelli, C.L. Resistência de Linhas de Solda em Moldados por Injeção de Compósitos de Polipropileno com Fibra de Vidro, Talco e Reforço Híbrido de Fibra de Vidro/Talco - Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais. São Carlos : Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 2006.
9. Aruniit, A., Kers, J., Majak, J., Krumme, A., Tall, K. Influence of hollow glass microspheres on the mechanical and physical properties and cost of particle reinforced polymer composites. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*. 2012, Vol. 61, 160-165.
10. Liang, J.Z. Tensile Properties of Hollow Glass Bead-Filled Polypropylene Composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 2006, Vol. 104, 1697-1701.

11. Liang, J.X. Impact fracture toughness of hollow glass bead-filled polypropylene composites. *Journal of Materials Science*. 2007, Vol. 42, 841–846.
12. Kumar, N., Mireja, S., Khandelwal, V., Arun, B., Manik, G. Light-weight high-strength hollow glass microspheres and bamboo fiber-based hybrid polypropylene composite: A strength analysis and morphological study. *Composites Part B*. 2017, Vol. 109, 277-285.
13. P. E. Lopes, “Influência das Características do Compatibilizante de Polipropileno Maleificado nas Propriedades Mecânicas de Polipropileno Reforçado com Fibras de Vidro Curtas,” tese de doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2003.
14. S. Amos, B. Yalcin, A. D’Souza, and I. S. Gunes, “‘Plug-and-Play’ Weight Reduction Solution by Hollow Glass Microspheres,” *Plast. Trends*, pp. 1–8, 2011.
15. B. Yalcin et al., “Glass Bubbles iM16K for Reinforced Thermoplastics,” *Tech. Pap.*, pp. 1–5, 2013.
16. M. Porfiri and N. Gupta, “Effect of volume fraction and wall thickness on the elastic properties of hollow particle filled composites,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 40, no. 2, pp. 166–173, 2009.
17. Liang, J.Z., Li, R.K.Y. Mechanical Properties and Morphology of Glass Bead-Filled Polypropylene Composites. *Polymer Composites*. 1998, Vol. 19, 698-703.
18. E. M. Wouterson, F. Y. C. Boey, X. Hu, and S. C. Wong, “Specific properties and fracture toughness of syntactic foam: Effect of foam microstructures,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 65, no. 11–12, pp. 1840–1850, 2005.
19. L. BERTOLINI, “Materiais de Construção: Patologia, Reabilitação, Prevenção”. São Paulo: Oficina de Textos, 2010.
20. J. S. Cintra Filho and J. A. Sousa, “Propriedades de Engenharia de Termoplásticos - Apostila do Curso de Aperfeiçoamento em Tecnologia de Plásticos.” Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), 2005.
21. K. K. Chawla, *Composite Materials - Science and Engineering*. New York: Springer, 1998.
22. W. J. Kissel, J. H. Han, and J. A. Meyer, “Polypropylene: Structure, Properties, Manufacturing Processes, and Applications,” in *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*, New York: Marcel Dekker, Inc., 2003, p. Cap.2.
23. M. C. A. CRUZ, “Correlação entre propriedades dinâmico-mecânicas e durabilidade sob fadiga mecânica em compósitos de polipropileno/polipropileno maleificado/fibra de vidro”. Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), 2006.

24. R. IMAMURA, “Análise comparativa de fadiga mecânica em compósitos de polipropileno com talco e com nanoargila”. Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), 2010.
25. G. MACHADO, Estudo da morfologia e cristalinidade em polipropileno isotático submetido a deformação uniaxial em temperatura ambiente”, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRS), 2002.
26. H. Katz and J. V. Milewski, Handbook of fillers for plastics. New York: Van Nostrand Reinhold, 1987.
27. A. N. BARBOZA, M. A. PAOLI. “Polipropileno Carregado com Microesferas Ocas de Vidro (Glass Bubbles™): Obtenção de Espuma Sintática”, 2002.
28. Ru-Min Wang, Shui-Rong Zheng and Ya-Ping Zheng, “Polymer Matrix Composites and Technology,” 2011.
29. NOHARA, Liliana B. et al . Síntese de um poli (ácido âmico) para aplicação como interfase em compósitos termoplásticos de alto desempenho. Polímeros, São Carlos , v. 14, n. 2, p. 122-128, 2004.
30. 3M, “3M TM Glass Bubbles iM16k - the power to do more,” Plastic Trends, 2013. [Online]. Available: http://solutions.3m.com/wps/portal/3M/en_US/Energy-Advanced/Materials/Product/. [Accessed: 05-Set-2020].
31. B. Yalcin, S. E. Amos, J. Ruckebusch, and A. Schendel, “Productivity Benefits of 3M TM Glass Bubbles in Injection Molded Thermoplastics via Increased Cooling Rates,” Tech. Pap., pp. 1–6, 2013.
32. S. Amos, B. Yalcin, A. D’Souza, and I. S. Gunes, “‘Plug-and-Play’ Weight Reduction Solution by Hollow Glass Microspheres,” Plast. Trends, pp. 1–8, 2011.
33. B. Yalcin et al., “3M TM Glass Bubbles iM16K for Reinforced Thermoplastics,” Tech. Pap., pp. 1–5, 2013.
34. S. E. Amos and B. Yalcin, Hollow Glass Microspheres for Plastics, Elastomers, and Adhesives Compounds. 2015.
35. 3M, “3M TM Glass Bubbles with Functional Coatings,” Exp. Prod. Appl. Inf., pp. 3–4, 2009.
36. J. Z. Liang and C. B. Wu, “Effects of the Glass Bead Content and the Surface Treatment on the Mechanical Properties of Polypropylene Composites,” J. Appl. Polym. Sci., vol. 123, pp. 3054–3063, 2012.
37. J. Z. Liang and R. K. Y. Li, “Mechanical properties and morphology of glass bead-filled polypropylene composites,” Polym. Compos., vol. 19, no. 6, pp. 698–703, 1998.

38. R. K. Y. Li, J. Z. Liang, and S. C. Tjong, "Morphology and Tensile Properties of Glass Bead Filled Low Density Polyethylene Composites," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 79, pp. 59–65, 1998.
39. J. Liang and R. K. . Li, "Effect of filler content and surface treatment on the tensile properties of glass-bead-filled polypropylene composites," *Polym. Int.*, vol. 49, no. 2, pp. 170–174, 2000.
40. X. L. Xie et al., "Enhanced Interfacial Adhesion between PPO and Glass Beads in Composites by Surface Modification of Glass Beads via In Situ Polymerization and Copolymerization," *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 1, pp. 133–138, 2004.
41. C. P. Tsui, C. Y. Tang, and T. C. Lee, "Tensile properties and damage behaviors of glass-bead-filled modified polyphenylene oxide under large strain," *Polym. Compos.*, vol. 22, no. 6, pp. 742–751, 2001.
42. Q. Yuan, W. Jiang, L. An, and R. K. Y. Li, "The mechanical and thermal behaviors of glass bead filled polypropylene," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 15, no. 7, pp. 409–413, 2004.
43. Y. Hu, R. Mei, Z. An, and J. Zhang, "Silicon rubber/hollow glass microsphere composites: Influence of broken hollow glass microsphere on mechanical and thermal insulation property," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 79, pp. 64–69, 2013.
44. A. S. Doumbia et al., "Hollow microspheres - Poly-(propylene) blends: Relationship between microspheres degradation and composite properties," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 114, pp. 146–153, 2015.
45. B. Yalcin, S. E. Amos, B. M. Urquiola, and I. S. Gunes, "Effect of Processing Conditions on the Extent of Glass Bubble Survival During Twin Screw Compounding," *Tech. Pap.*, no. 5, pp. 1–6, 2012.
46. J. Z. Liang, "Tensile Properties of Hollow Glass Bead-Filled Polypropylene Composites," *J. of Applied Polym. Sci.*, vol. 104, pp. 1697–1701, 2007.
47. J.-Z. Liang, "Tensile and Flexural Properties of Hollow Glass Bead-filled ABS Composites," *J. Elastomers Plast.*, vol. 37, no. 4, pp. 361–370, 2005.
48. J.-Z. Liang, "Impact Fracture Behavior of Hollow Glass Bead-Filled ABS Composites," *J. ASTM Int.*, vol. 3, no. 4, pp. 1–7, 2006.
49. J.-Z. Liang, "Impact fracture toughness of hollow glass bead-filled polypropylene composites," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 3, pp. 841–846, 2007.
50. S. N. Patankar, A. Das, and Y. A. Kranov, "Interface engineering via compatibilization in HDPE composite reinforced with sodium borosilicate hollow glass microspheres," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 40, no. 6–7, pp. 897–903, 2009.

51. Jancar, J.; Kucera, J. *Polym Eng Sci* 1990, 30, 707.
52. Ahmed, S.; Jones, F. R. *Composites* 1990, 21, 81.
53. Mitsui, S.; Kihara, H.; Yoshimi, S.; Okamoto, Y. *Polym Eng Sci* 1996, 36, 2241.
54. Tszeng, T. C. *Composites B* 1998, 29, 299.
55. J. A. Sousa, O. A. G. Ferro, and J. S. Cintra Filho, "Fiber Orientation Effects on Mechanical Anisotropy in Injection Molded Hybrid Composites of Polypropylene / Glass Fibers / Calcium Carbonate," in *Proceedings of 18th Conference of the Polymer Processing Society, PPS-18, 2002*, pp. 16–20.
56. J. A. Sousa, A. S. Pouzada, and J. S. Cintra Filho, "Fiber Orientation and Anisotropy in Injection Molded Hybrid Composites of Polypropylene / Glass Fibers / Calcium Carbonate," in *Proceedings of 15th Conference of the Polymer Processing Society, PPS-15, 1999*.
57. R. F. Leite, "Polipropileno Reforçado com Cargas Híbridas," Universidade Federal de São Carlos, 1988.
58. S. Sahão Jr, "Polipropileno Reforçado com Sistema Híbrido Fibro-Particulado: Fibra de Vidro/Carbonato de Cálcio," Universidade Federal de São Carlos, 1995.
59. O. A. G. Ferro, "Anisotropia Mecânica em Moldados por Injeção de Compósitos de Polipropileno com Fibras de Vidro e Carbonato de Cálcio," Universidade Federal de São Carlos, 2001.
60. A. R. Sena Neto, "Resistência de Linha de Solda em Moldados por Injeção de Compósitos de Polipropileno com Talcos e Fibra de vidro," Universidade Federal de São Carlos, 2003.
61. C. A. Oliveira and J. A. Sousa, "Mechanical Anisotropy in Injection Moulded Polypropylene Composites with Hybrid Reinforcement of Glass Fibre and Talc or CaCO₃," in *Proceedings of 24th Conference of the Polymer Processing Society, PPS-24, 2004*, pp. 57–59.
62. C. A. Oliveira, "Anisotropia Mecânica em Moldados por Injeção de Compósitos de Polipropileno com Reforço Híbrido de Fibra de Vidro e Talco," Universidade Federal de São Carlos, 2005.
63. C. L. Morelli, A. S. Pouzada, and J. A. Sousa, "Influence of Hybridization of Glass Fiber and Talc on the Mechanical Performance of Polypropylene Composites," *J. of Applied Polymer Sci.*, vol. 114, pp. 3592–3601, 2009.
64. C. L. Morelli, "Resistência de Linhas de Solda em Moldados por Injeção de Compósitos de Polipropileno com Fibra de Vidro, Talco e Reforço Híbrido de Fibra de Vidro/Talco," Universidade Federal de São Carlos, 2006.

65. J. A. M. Ferreira, C. Capela, and J. D. Costa, "A study of the mechanical behaviour on fibre reinforced hollow microspheres hybrid composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 41, no. 3, pp. 345–352, 2010.
66. C. S. Karthikeyan, S. Sankaran, and Kishore, "Flexural behaviour of fibre-reinforced syntactic foams," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 290, no. 1, pp. 60–65, 2005.
67. S. Hashemi, P. Elmes, and S. Sandford, "Hybrid effects on mechanical properties of polyoxymethylene," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 37, no. 1, pp. 45–58, 1997.
68. S. Hashemi, "Hybridisation effect on flexural properties of single- and double-gated injection moulded acrylonitrile butadiene styrene (ABS) filled with short glass fibres and glass beads particles," *J. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 14, pp. 4811–4819, 2008.
69. S. Hashemi, O. O. Olumide, and M. O. Newaz, "Influence of weldlines on tensile properties of hybrid acrylonitrile butadiene styrene (ABS) composites filled with short glass fibres (GF) and glass beads (GB)," *J. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 6, pp. 1987–1996, 2008.
70. S. Hashemi, "Tensile and flexural properties of injection-moulded short glass fibre and glass bead ABS composites in the presence of weldlines," *J. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 2, pp. 721–731, 2008.
71. U. Yilmazer, "Tensile , flexural and impact properties of a thermoplastic matrix reinforced by glass fiber and glass bead hybrids," *Glass*, vol. 44, pp. 119–125, 1992.
72. B. Yalcin et al., "Recent Advances in Glass Bubble Polymer Compounds," in *ANTEC*, 2014, pp. 1–6.
73. Lopes, P. E. e Sousa, J. A., - Influence of PP-g-MAH Compatibilizer Characteristics on Interphase and Mechanical Properties of Glass Fiber Reinforced Polypropylene Composites. In: *Polymer Processing Society Annual Meeting*, 18th, CD # 496, pg 9, Guimarães – Portugal, Junho (2002).
74. M. C. A. Cruz and J. A. Sousa, "Correlations between Dynamic-Mechanical Properties and Fatigue Life of Glass Fiber-Reinforced Polypropylene Composites Compatibilized with Maleated Polypropylene," in *Polymer Processing Society - PPS-24*, 2008.
75. Y. Hu, R. Mei, Z. An, and J. Zhang, "Silicon rubber/hollow glass microsphere composites: Influence of broken hollow glass microsphere on mechanical and thermal insulation property," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 79, pp. 64–69, 2013.
76. J. Kubát, M. Rigdahl, and M. Welandar, "Characterization of interfacial interactions in high density polyethylene filled with glass spheres using dynamic-mechanical analysis," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 39, no. 7, pp. 1527–1539, 1990.

77. M. Valente, F. Sarasini, F. Marra, J. Tirillò, and G. Pulci, "Hybrid recycled glass fiber/wood flour thermoplastic composites: Manufacturing and mechanical characterization," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 42, no. 6, pp. 649–657, 2011.
78. D. M. Laura, H. Keskkula, J. W. Barlow, and D. R. Paul, "Effect of glass fiber surface chemistry on the mechanical properties of glass fiber reinforced, rubber-toughened nylon 6," *Polymer (Guildf.)*, vol. 43, no. 17, pp. 4673–4687, 2002.
79. P. E. Lopes and J. a. Sousa, "Modificação nas características da interface/interfase em compósitos de polipropileno/fibras de vidro com compatibilizante PP-g-MAH e sua influência nas propriedades mecânicas," *Polímeros Ciência e Tecnol.*, vol. 9, pp. 98–103, 1999.
80. G. J. P. Arroyave, "INFLUÊNCIA DA NANOARGILA (O-MMT) NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE POLIPROPILENO REFORÇADO COM FIBRA DE VIDRO," Universidade Federal de São Carlos, 2014.
81. J. E. Motezuki, "Influência da Nanoargila no Envelhecimento Higrotérmico de Compósitos de Polipropileno / PP Maleado / Fibra de Vidro," Universidade Federal de São Carlos, 2010.
82. Addivant, "Addivant Polymer Modifiers - POLYBOND® 3200." [Online]. Available: <http://www.addivant.com>. [Accessed: 01-May-2021].
83. Maliska, "MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA" [Online]. Available: http://www.usp.br/nanobiodev/wp_content/uploads/MEV_Apostila.pdf [Accessed: 24-July-2021].
84. N. Gupta and R. Nagorny, "Tensile properties of glass microballoon-epoxy resin syntactic foams," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 102, no. 2, pp. 1254–1261, 2006.
85. S. Wu, "Phase structure and adhesion in polymer blends: A criterion for rubber toughening," *Polymer (Guildf.)*, vol. 26, no. 12, pp. 1855–1863, 1985.
86. Q. Fu, G. Wang, and J. Shen, "Polyethylene toughened by CaCO₃ particle: Brittle-ductile transition of CaCO₃-toughened HDPE," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 49, no. 4, pp. 673–677, 1993.
87. Silvana Navarro Cassu, Maria Isabel Felisberti. COMPORTAMENTO DINÂMICO-MECÂNICO E RELAXAÇÕES EM POLÍMEROS E BLENDS POLIMÉRICAS
88. Chua, P. S. - Dynamic Mechanical Analysis Studies of the Interphase. *Polymer Composites*, v. 8, N° 5, p. 308-313 (1987).
89. Afaghi-Khatibi, A. & Mai, Y.-W. - Characterisation of Fiber/Matrix Interfacial Degradation under Cyclic Fatigue Loading using Dynamic Mechanical Analysis. *Composites: Part A*, v.33, p.1585–1592 (2002).

90. ANA PAULA DE AZEREDO. ESTUDO E AVALIAÇÃO DE DIFERENTES NUCLEANTES NA MORFOLOGIA E NAS PROPRIEDADES DE POLIPROPILENO. Dissertação Mestrado
91. Silvestre, Clara; Di Lorenzo, Maria L.; Di Pace, Emilia; *Crystallization of Polyolefins Enciclopedia*. Marcel Dekker, 2000.
92. Hoffman, J. D.; *Surface nucleation theory for chain-folded systems with lattice strain: curve edges*, *Macromolecules*, v.22, (1993) 038-3054.
93. De Gennes, P. G.; *Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles*; *The Journal of Chemical Physics*, v.55, n°2, p.572-579, 1971.
94. Di Souza, L.; *Morfologia de filmes de i-PP obtidos com cristalização não isotérmica a distintas taxas de resfriamento*. Dissertação (doutorado); Pós-graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos; UFSCar, São Carlos, 1996.
95. Trombetta, E. (2010). Utilização de fibra natural de pinus (serragem) como reforço em componentes automotivos compostos de polipropileno. Tese de Mestrado em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, 2010.
96. Canevarolo, J.S.V. – *Ciência dos Polímeros – Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. Ed. Artliber. São Paulo (2010).
97. A. P. AZEREDO, “Estudo e avaliação de diferentes nucleantes na morfologia e nas propriedades de polipropileno”, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRS), 2010. 769942.
98. G. MACHADO, “Estudo da morfologia e cristalinidade em polipropileno isotático submetido a deformação uniaxial em temperatura ambiente”, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRS), 2002. 341935
99. Barbosa, L. A.. Polietileno de baixa densidade - PEBD: mercado, produção, principais propriedades e aplicações (<http://www.revistaespacios.com/a17v38n17/a17v38n17p10.pdf>)
100. Frederick T. Wallenberger, James C. Watson, and Hong Li, PPG Industries, Inc, “Glass Fiber,” *ASM Handbook*, Vol. 21: Composites, 2001.
101. Sina Ebnesajjad - *Adhesives Technology Handbook*, 2nd Edition (2008)
102. Síntese de um Poli (ácido amíco) para aplicação como interfase em compósitos termoplásticos de alto desempenho, 2004.
103. A. P. Luz, S. Ribeiro, V. C. Pandolfelli1, “Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários”, 2008.
104. Eduard M. Petrie - *Handbook of Adhesives and Sealants*, Second Edition.

105. Duncan J. Shaw - Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies (1975, Edgard Blücher)
106. TADMOR, Z.; GOGOS, C. G. Principles of polymer processing, 2ed. New Jersey: John Willey & Sons Inc, 2006.
107. MAZUMDAR, S. K. Composites manufacturing materials, product and process engineering. Florida: CRC Press, 2002. Cap. 6
108. Jorge Jr., A. M.; Botta Fo, W. J. – Microscopia Eletrônica de Varredura e sua Utilização na Resolução de Problemas Industriais. Apostila. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos (2003).
109. Chen, P.; Zhang, J.; He, J. Increased flow property of polycarbonate by adding hollow glass beads. Polymer Engineering and Science, 45, 1119-1131, 2005.

APÊNDICE A

Propriedades mecânicas de curta duração de PP e dos seus compósitos binários e ternários deste estudo.

Formulação	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência à tração (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Módulo de flexão (GPa)	Resistência à flexão (MPa)	Deformação máxima em flexão (%)	Resistência ao impacto Izod c/ entalhe (J/m)
PP ref.	1,9 ± 0,0	31,2 ± 0,2	> 300,0	1,2 ± 0,0	38,0 ± 0,6	5,0 ± 0,0	38,1 ± 5,6
Compósitos binários							
PP/FV(25)	6,1 ± 0,1	71,0 ± 0,5	4,0 ± 0,1	4,4 ± 0,4	101,8 ± 1,9	4,3 ± 0,1	99,9 ± 4,4
PP/FV(30)	6,9 ± 0,3	74,5 ± 0,9	3,8 ± 0,2	5,0 ± 0,3	110,3 ± 2,9	3,9 ± 0,1	104,1 ± 5,4
PP/MEVO(5) t + MAH	2,0 ± 0,4	30,5 ± 0,3	> 200,0	1,5 ± 0,1	42,2 ± 0,2	5,0 ± 0,0	39,2 ± 5,3
PP/MEVO(7,5) t + MAH	2,1 ± 0,1	30,6 ± 0,2	24,7 ± 1,1	1,8 ± 0,2	43,2 ± 0,3	5,0 ± 0,0	40,8 ± 2,1
PP/MEVO(10) t + MAH	2,1 ± 0,1	30,4 ± 0,2	19,6 ± 4,0	1,8 ± 0,4	45,0 ± 1,4	5,0 ± 0,0	41,1 ± 2,0
PP/MEVO(5,0) st + MAH	2,0 ± 0,1	25,2 ± 0,4	> 200,0	1,6 ± 0,2	38,4 ± 0,2	5,0 ± 0,0	37,8 ± 2,7
PP/MEVO(7,5) st + MAH	2,0 ± 0,2	21,0 ± 0,2	> 200,0	1,5 ± 0,1	37,5 ± 0,3	5,0 ± 0,0	35,8 ± 3,8
PP/MEVO(10) st + MAH	2,2 ± 0,1	21,6 ± 0,1	142,3 ± 66,0	1,6 ± 0,1	35,8 ± 1,0	5,0 ± 0,0	31,0 ± 2,3
PP/MEVO(5,0) st	2,1 ± 0,0	25,5 ± 0,7	> 200,0	1,8 ± 0,4	39,0 ± 0,3	5,0 ± 0,0	33,8 ± 4,5
PP/MEVO(7,5) st	2,2 ± 0,1	23,9 ± 0,7	> 200,0	1,5 ± 0,2	38,2 ± 0,1	5,0 ± 0,0	29,8 ± 2,5
Compósitos híbridos							
PP/FV(25,0)/ MEVO(5.0) t + MAH	6,2 ± 0,3	71,3 ± 1,5	4,0 ± 0,1	4,5 ± 0,3	110,9 ± 1,5	4,2 ± 0,3	95,1 ± 2,7
PP/FV(25,0)/ MEVO(7.5) t + MAH	6,6 ± 0,3	72,6 ± 0,9	3,6 ± 0,2	4,6 ± 0,3	100,2 ± 4,4	4,3 ± 0,1	96,7 ± 3,6
PP/FV(25,0)/ MEVO(10.0) t + MAH	6,5 ± 0,2	70,4 ± 0,8	3,7 ± 0,1	4,7 ± 0,2	105,9 ± 4,0	4,1 ± 0,2	92,5 ± 3,2
PP/FV(25,0)/ MEVO(5.0) st + MAH	6,2 ± 0,2	63,6 ± 0,9	3,8 ± 0,1	4,3 ± 0,2	94,4 ± 3,7	3,9 ± 0,1	91,8 ± 7,5
PP/FV(25,0)/ MEVO(7.5) st + MAH	6,4 ± 0,1	60,1 ± 0,8	3,4 ± 0,3	4,7 ± 0,3	89,8 ± 2,4	3,6 ± 0,1	90,3 ± 3,4
PP/FV(25,0)/ MEVO(10.0) st + MAH	6,5 ± 0,1	57,3 ± 1,4	3,2 ± 0,2	4,8 ± 0,2	85,5 ± 1,6	3,5 ± 0,1	90,1 ± 7,4
PP/FV(30,0)/ MEVO(5.0) t + MAH	7,0 ± 0,2	78,4 ± 0,9	3,6 ± 0,2	5,5 ± 0,5	112,0 ± 5,0	3,9 ± 0,1	105,3 ± 4,4
PP/FV(30,0)/ MEVO(7.5) t + MAH	7,5 ± 0,2	78,1 ± 1,7	3,4 ± 0,2	5,1 ± 0,1	110,0 ± 1,5	3,9 ± 0,2	102,5 ± 5,9
PP/FV(30,0)/ MEVO(10.0) t + MAH	7,5 ± 0,3	78,0 ± 2,6	2,6 ± 0,8	5,2 ± 0,2	109,0 ± 3,6	3,9 ± 0,2	101,1 ± 6,1
PP/FV(30,0)/ MEVO(5.0) st + MAH	7,5 ± 0,3	71,9 ± 2,4	3,3 ± 0,1	5,1 ± 0,2	101,2 ± 1,5	3,5 ± 0,2	103,7 ± 5,5
PP/FV(30,0)/ MEVO(7.5) st + MAH	7,6 ± 0,2	69,2 ± 2,0	3,2 ± 0,2	5,3 ± 0,1	97,1 ± 2,9	3,4 ± 0,1	100,3 ± 4,4
PP/FV(30,0)/ MEVO(10.0) st + MAH	7,7 ± 0,3	64,9 ± 1,0	2,9 ± 0,2	5,5 ± 0,2	95,3 ± 1,5	3,2 ± 0,1	98,4 ± 6,1
PP/FV(30,0)/ MEVO(5.0) st	7,2 ± 0,1	69,9 ± 1,3	3,3 ± 0,2	5,2 ± 0,2	102,8 ± 1,6	3,5 ± 0,1	99,0 ± 6,0
PP/FV(30,0)/ MEVO(7.5) st	7,5 ± 0,2	67,7 ± 2,2	3,1 ± 0,2	5,4 ± 0,2	99,7 ± 3,1	3,2 ± 0,1	91,3 ± 3,7
PP/FV(30,0)/ MEVO(10.0) st	7,7 ± 0,2	64,4 ± 1,3	2,9 ± 0,2	5,5 ± 0,2	91,0 ± 7,1	2,9 ± 0,5	90,2 ± 3,1

APÊNDICE B

Curvas das análises de DSC.

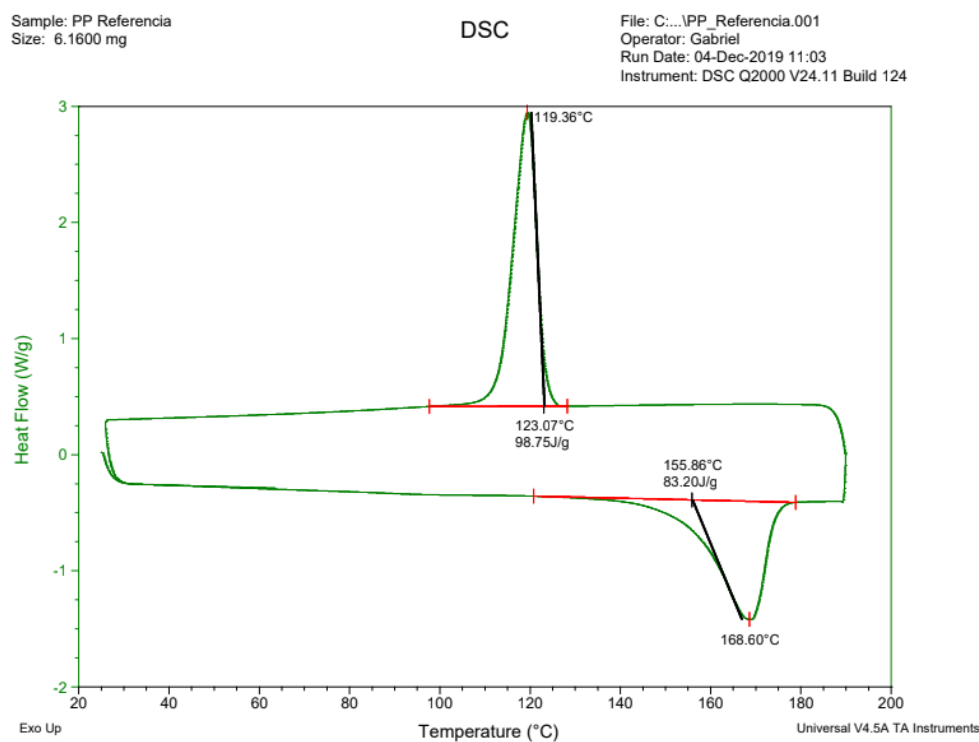


Figura 8.1 - Curva de DSC para o PP referência (1ª corrida, corpo-de-prova 1).

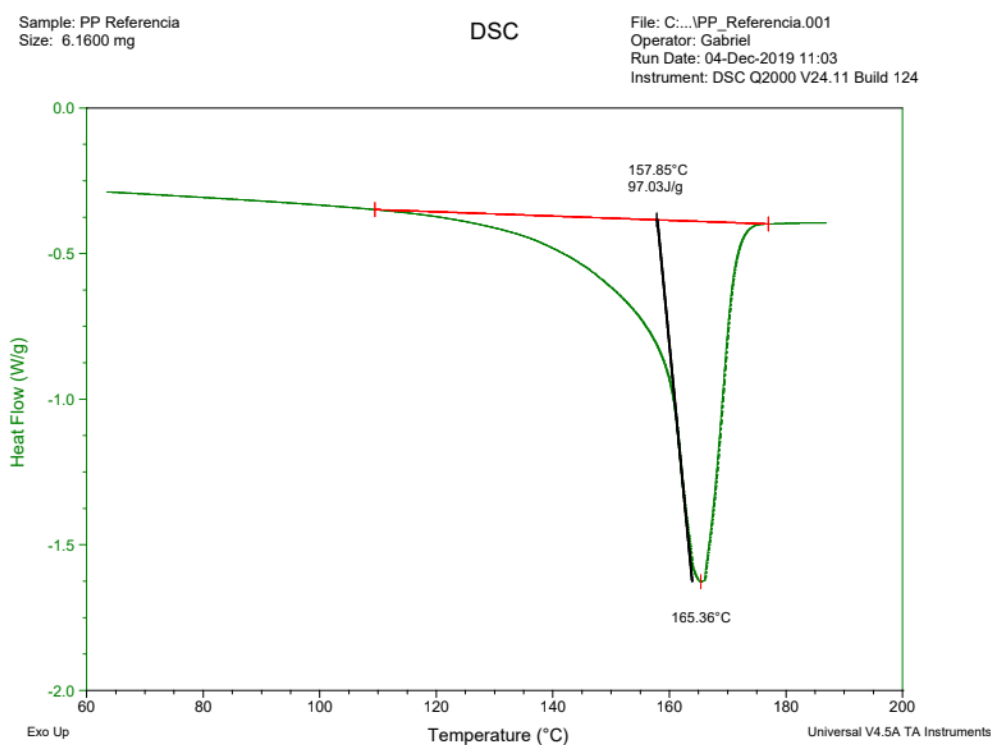


Figura 8.2 - Curva de DSC para o PP referência (2ª corrida, corpo-de-prova 1).

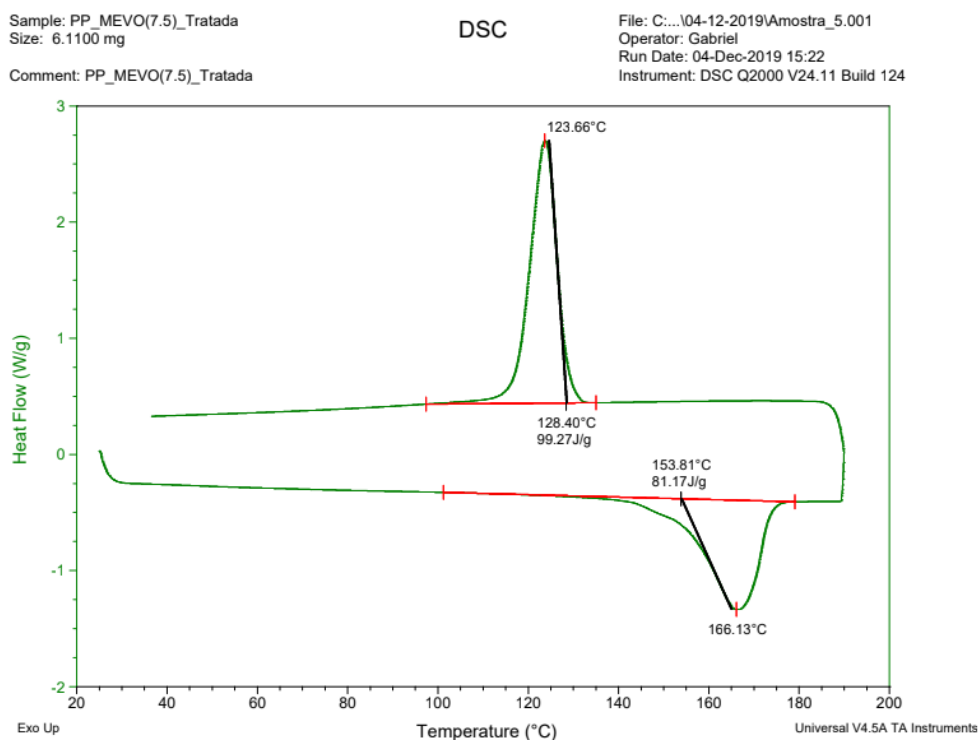


Figura 8.3 - Curva de DSC para o binário de PP/MEVO(7,5) t + MAH (1ª corrida, corpo-de-prova 1).

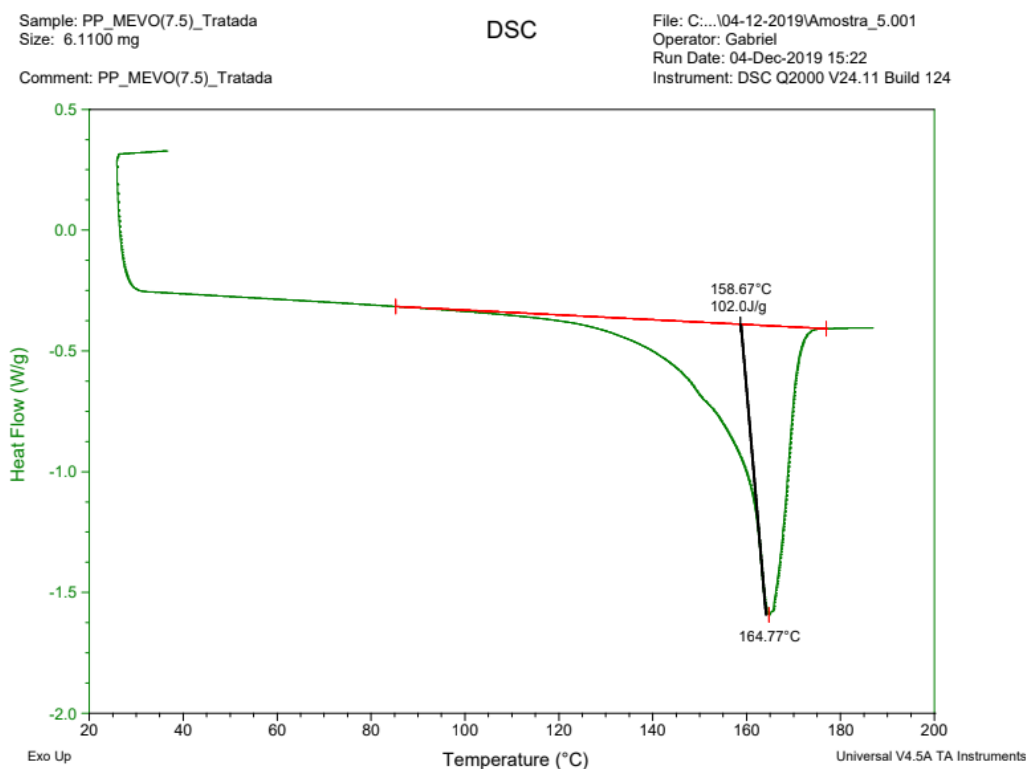


Figura 8.4 - Curva de DSC para o binário de PP/MEVO(7,5) t + MAH (2ª corrida, corpo-de-prova 1).

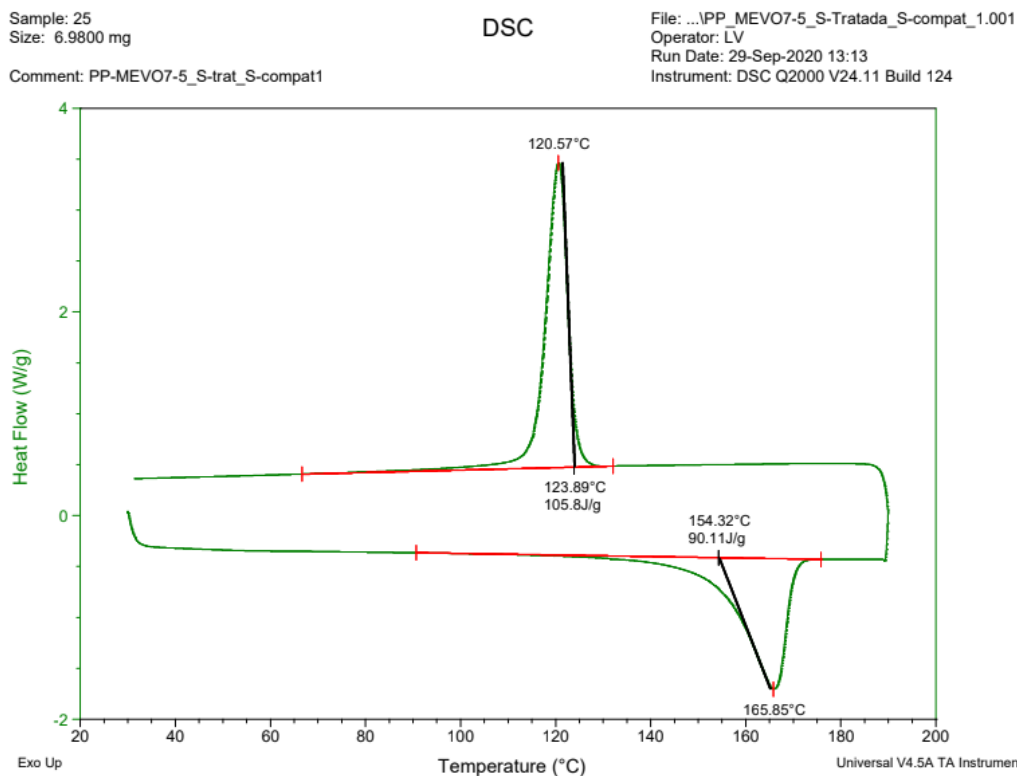


Figura 8.5 - Curva de DSC para o binário de PP/MEVO(7,5) st (1ª corrida, corpo-de-prova 1).

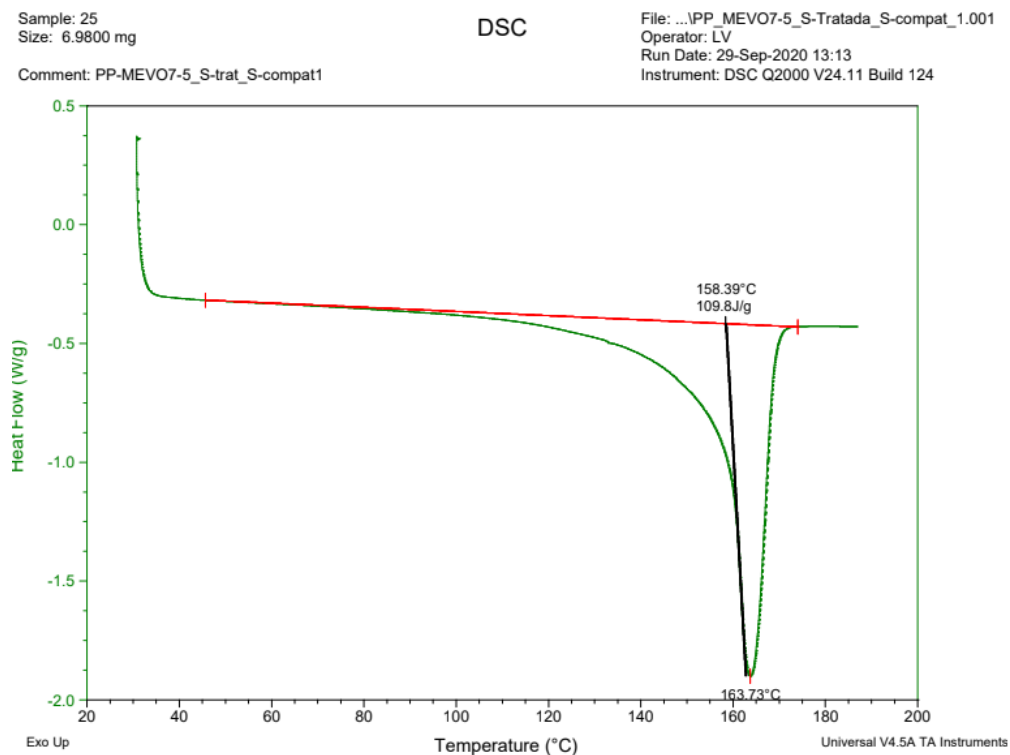


Figura 8.6 - Curva de DSC para o binário de PP/MEVO(7,5) st (2ª corrida, corpo-de-prova 1).

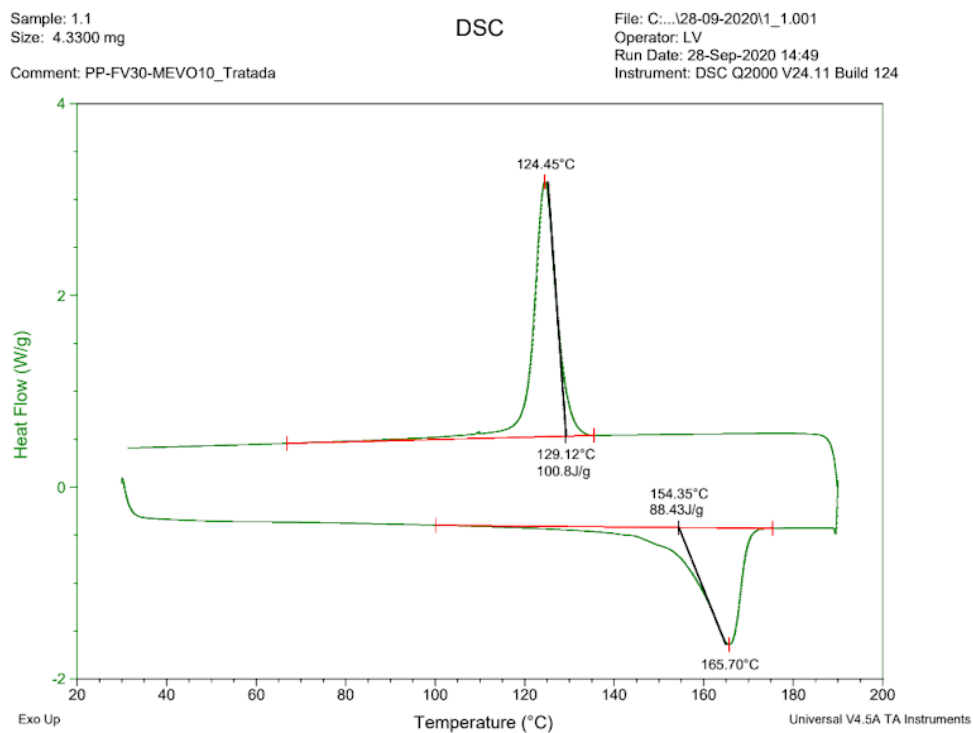
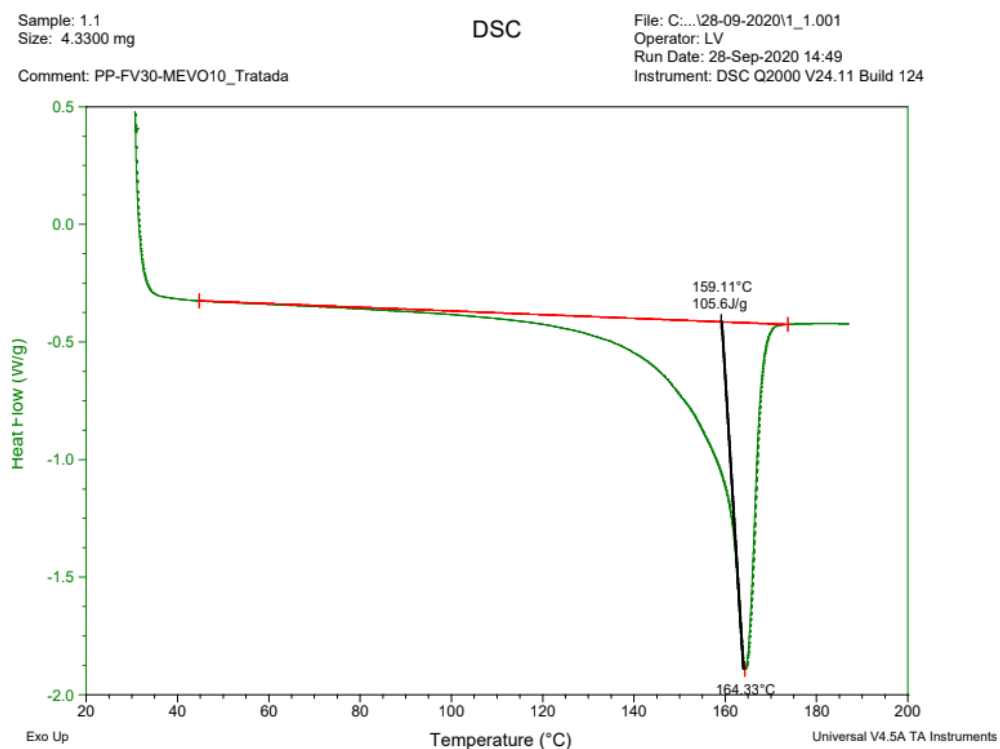


Figura 8.7 - Curva de DSC para o binário de PP/FV30/MEVO(10) t + MAH (2^a corrida, corpo-de-prova 1).



APÊNDICE C

Curvas das análises de DMTA.

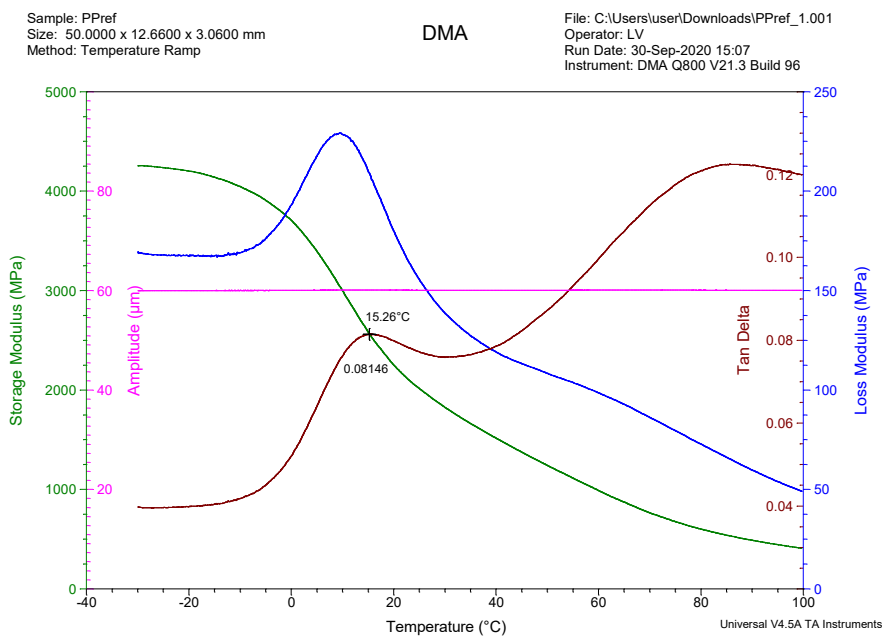


Figura 8.8 - Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o PP referência, corpo-de-prova 1.

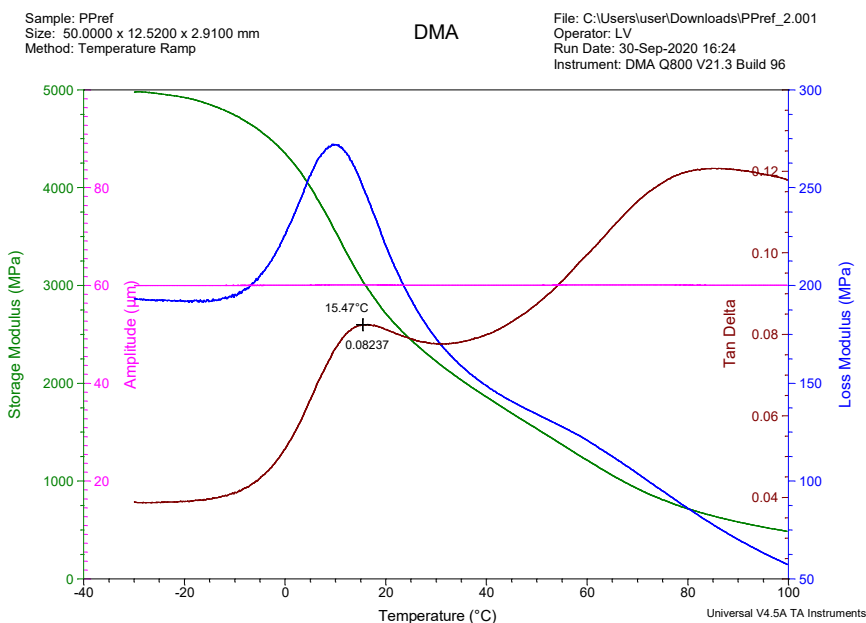


Figura 8.9 - Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o PP referência, corpo-de-prova 2.

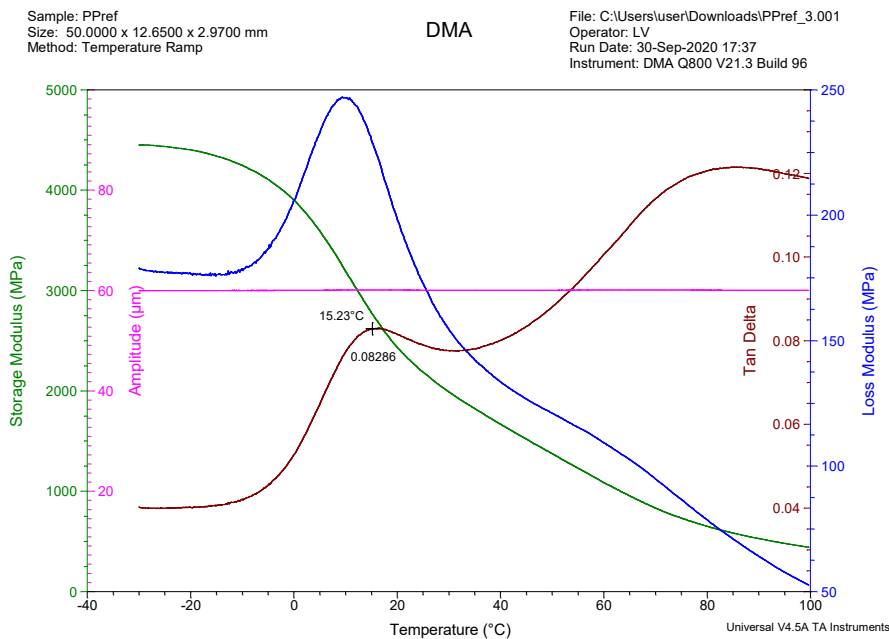


Figura 8.10 - Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o PP referência, corpo-de-prova 3.

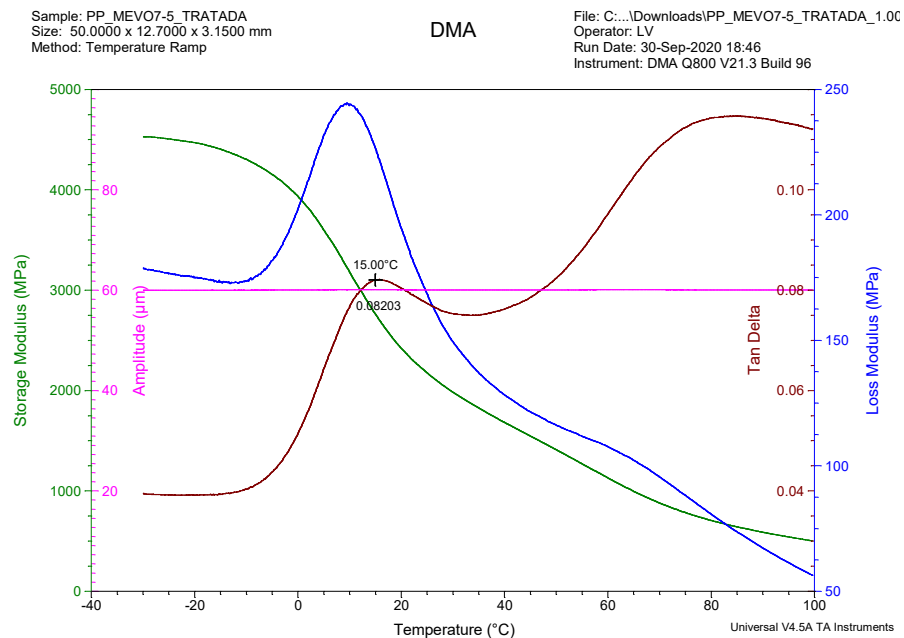


Figura 8.11 - Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito binário PP/MEVO(7,5) t + MAH, corpo-de-prova 1.

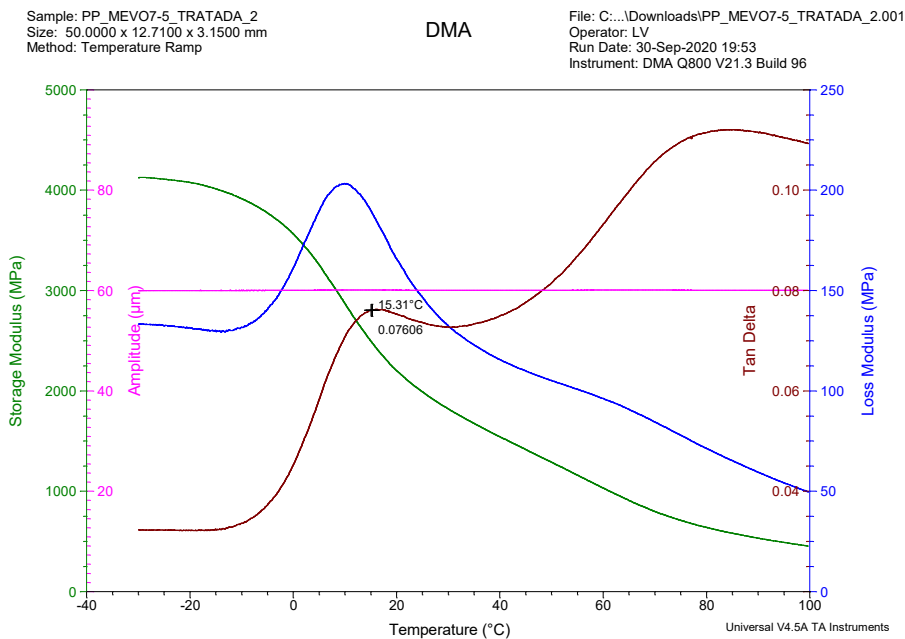


Figura 8.12 - Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito binário PP/MEVO(7,5) t + MAH, corpo-de-prova 2.

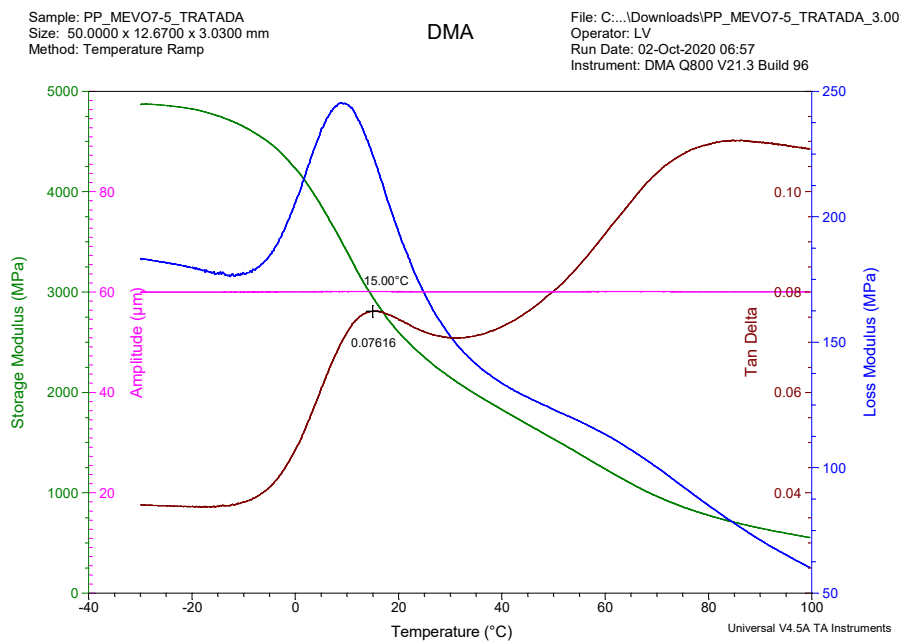


Figura 8.13 - Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito binário PP/MEVO(7,5) t + MAH, corpo-de-prova 3.

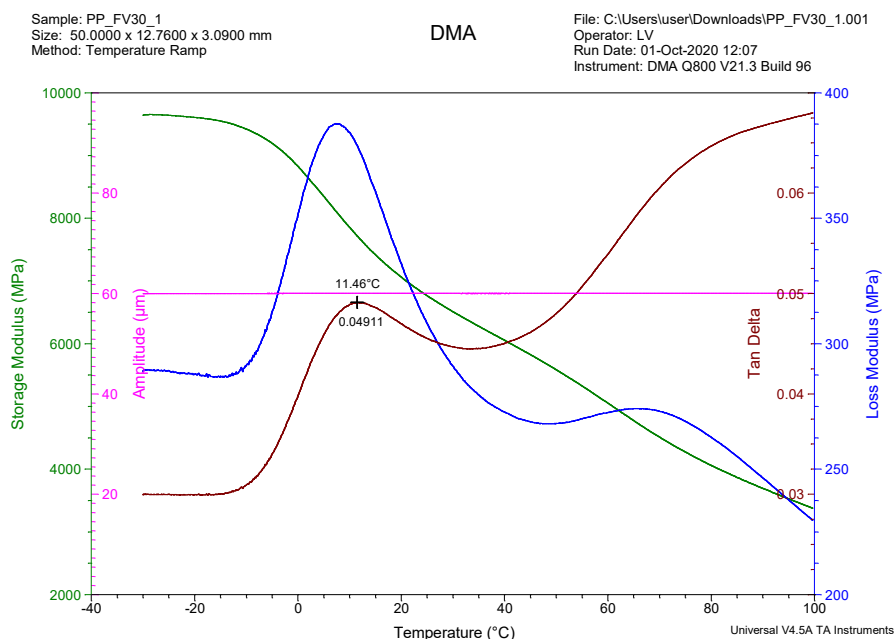


Figura 8.14 - Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito binário PP/FV(30), corpo-de-prova 1.

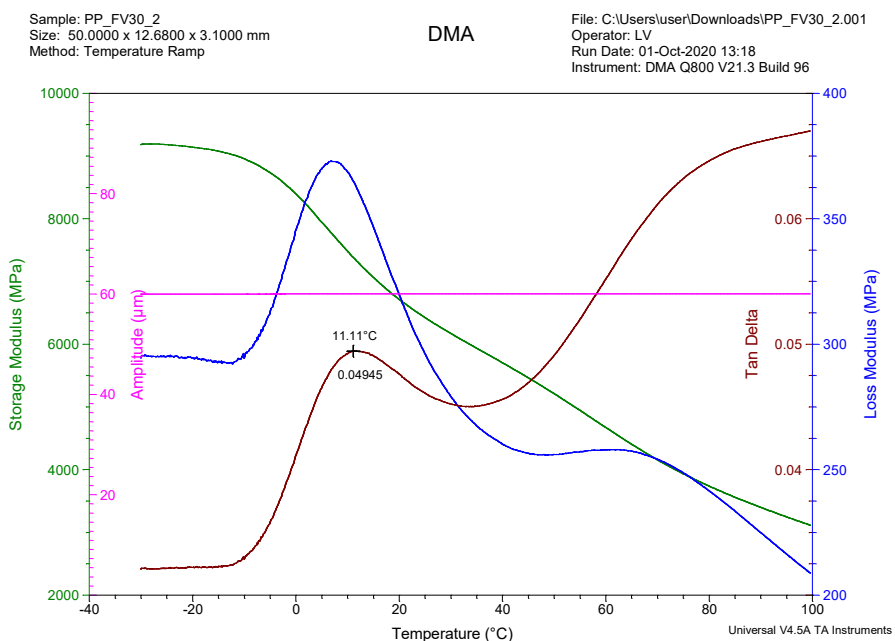


Figura 8.15 - Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito binário PP/FV(30), corpo-de-prova 2.

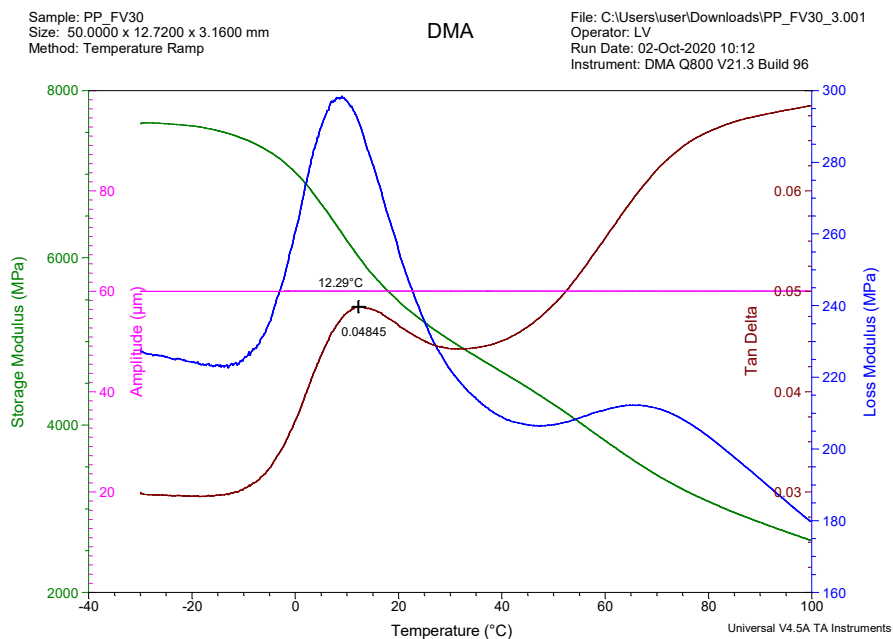


Figura 8.16 - Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito binário PP/FV(30), corpo-de-prova 3.

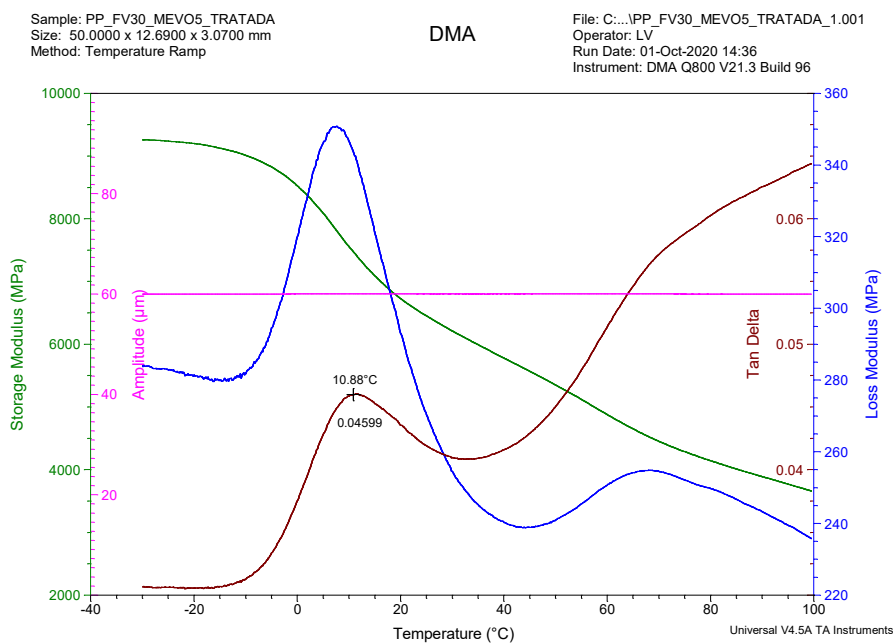


Figura 8.17 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito ternário PP/FV(30)/MEVO(5) t + MAH, corpo-de-prova 1.

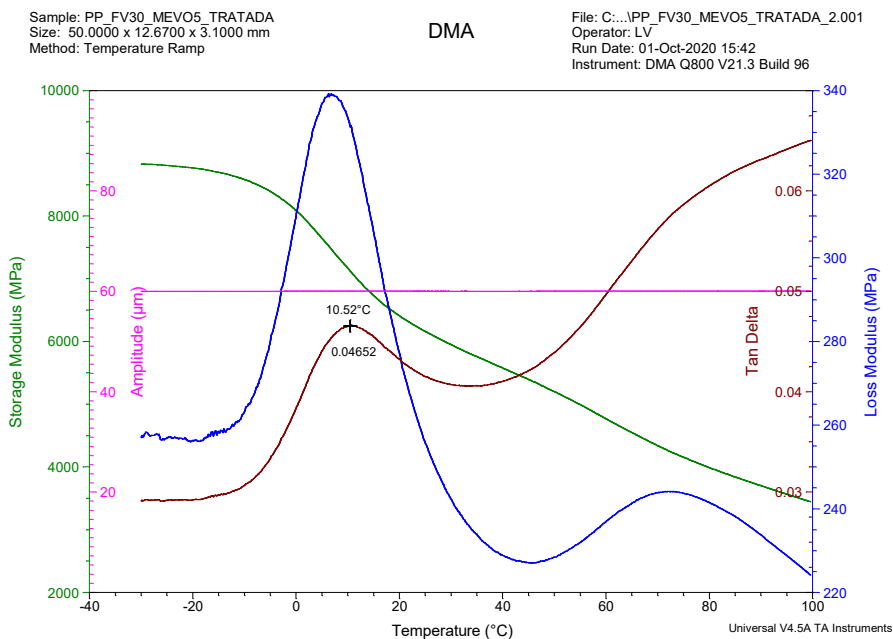


Figura 8.18 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito ternário PP/FV(30)/MEVO(5) t + MAH, corpo-de-prova 2.

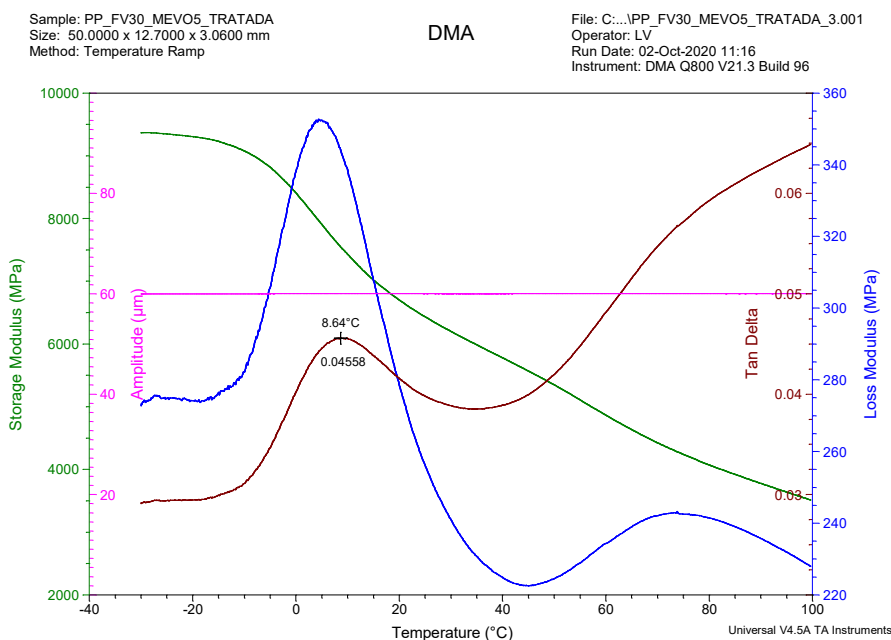


Figura 8.19 – Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito ternário PP/FV(30)/MEVO(5) t + MAH, corpo-de-prova 3.

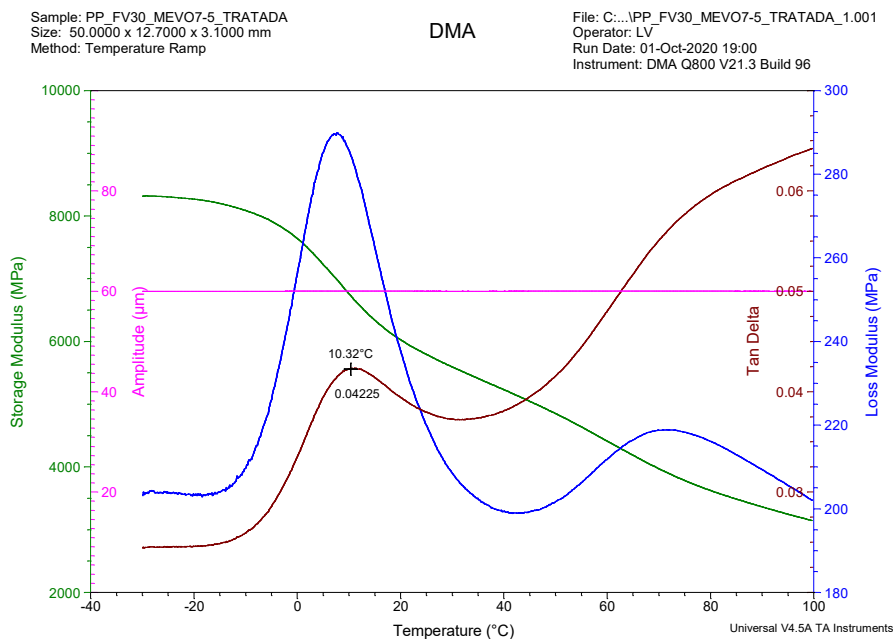


Figura 8.20 - Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito ternário PP/FV(30)/MEVO(7,5) t + MAH, corpo-de-prova 1.

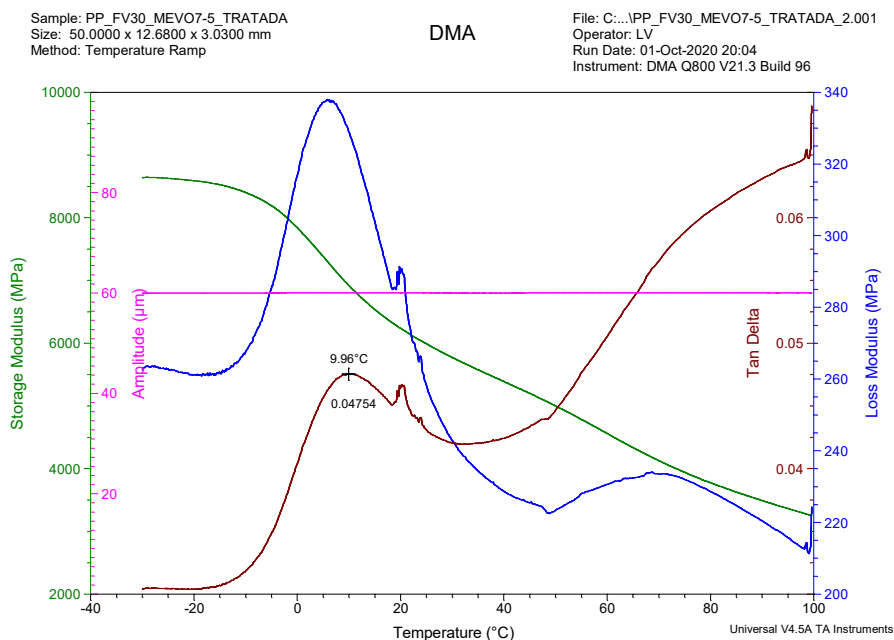


Figura 8.21 - Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito ternário PP/FV(30)/MEVO(7,5) t + MAH, corpo-de-prova 2.

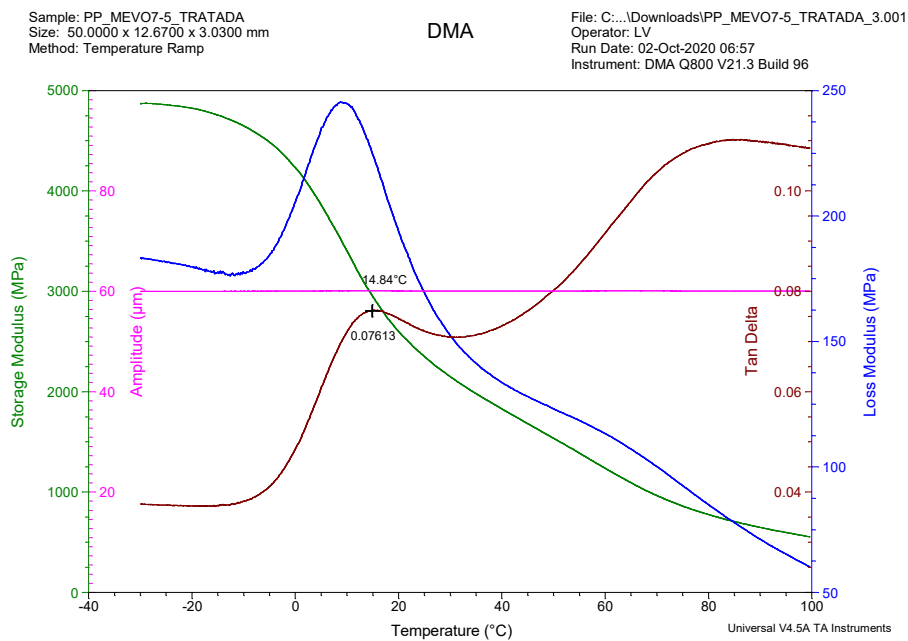


Figura 8.22 - Curvas de DMTA (módulo de armazenamento – E' ; módulo de perda – E'' ; $\tan \delta$ e amplitude de deformação) para o compósito ternário PP/FV(30)/MEVO(7,5) t + MAH, corpo-de-prova 3.