

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

DESENVOLVIMENTO DE CONCENTRADOS DE PVC REFORÇADOS COM
FIBRAS DE VIDRO LONGAS (LF-PVC) PARA REFORÇAR COMPOSTOS DE
PVC RÍGIDO MOLDADOS POR INJEÇÃO

Leandro Henrique Grizzo

São Carlos - SP

2013

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

**DESENVOLVIMENTO DE CONCENTRADOS DE PVC REFORÇADOS COM
FIBRAS DE VIDRO LONGAS (LF-PVC) PARA REFORÇAR COMPOSTOS DE
PVC RÍGIDO MOLDADOS POR INJEÇÃO**

Leandro Henrique Grizzo

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

Orientador: Prof. Dr. Elias Hage Junior

Co-orientador: Prof. Dr. Antonio Rodolfo Junior

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos - SP

2013

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

G872dc

Grizzo, Leandro Henrique.

Desenvolvimento de concentrados de PVC reforçados com fibras de vidro longas (LF-PVC) para reforçar compostos de PVC rígido moldados por injeção / Leandro Henrique Grizzo. -- São Carlos : UFSCar, 2014.

184 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

1. Moldagem por injeção. 2. PVC. 3. Propriedades mecânicas. 4. Fibra de vidro. 5. Fibras longas. I. Título.

CDD: 620.14 (20^a)

DEDICATÓRIA

A Deus por me iluminar nos momentos mais difíceis.

A Sarah, minha grande companheira e meu grande amor

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

A minha irmã, Bárbara, pelo carinho e amizade.

A minha sogra “Rose” e a meu sogro “Zé” (*in memoriam*).

E a todo o restante de minha família e amigos.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2009). Pós-graduado em gestão empresarial pela Fundação Getúlio Vargas (MBA) (2009).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE:

LEANDRO HENRIQUE GRIZZO

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS PELA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 6 DE DEZEMBRO DE 2013.

BANCA EXAMINADORA:



Dr. Elias Hage Junior
Orientador
PPG-CEM/UFSCar



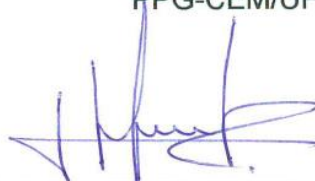
Dr. Antonio José Felix de Carvalho
EESC/USP



Dr. Demétrio Jackson dos Santos
CECS/UFABC



Dr. José Alexandrino de Sousa
PPG-CEM/UFSCar



Dr. José Donato Ambrósio
PPG-CEM/UFSCar

AGRADECIMENTOS

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

Ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Ao prof. Dr. Elias Hage Junior por sua orientação e por seu empenho em tornar este projeto possível. A Malú Faro (NRPP/UFSCar) por seu auxílio durante o doutorado. A todos os professores, colegas e funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) e do PPG-CEM / UFSCar.

A empresa Braskem Unidade Vinílicos pelo suporte e pela possibilidade de participação no programa Neo-PVC (Núcleo de estudos orientados para o PVC). Ao meu co-orientador prof. Dr. Antonio Rodolfo Junior por seu total suporte e por tornar este projeto possível. E à Érica C. Sanches.

Ao consultor técnico Mário Donizeti Miranda pelo auxílio em todas as etapas do doutorado, pelo total profissionalismo e qualidade do serviço prestado.

Ao Centro de Caracterização, Desenvolvimento e Processamento de Materiais (CCDM \ UFSCar) pelo suporte ao projeto. Ao Dr. José Donatto Ambrósio, a Dra Lidiane Cristina Costa e a todos os funcionários da área de Polímeros.

A empresa Owens Corning pelo suporte neste projeto. Ao presidente Ricardo Grizzo e ao leader Edouard P. Zurstrassen (CSO). Em especial à engenheira Daniela Gomes de Araujo, por compartilhar suas ideias e por me auxiliar em várias etapas de meu doutorado.

A empresa Baerlocher do Brasil (Americana) pela colaboração neste trabalho. Em especial aos gestores Valdemir Fantacussi e Freide, aos colaboradores Adjair Andreoli e Silney Zinato, e a todos os funcionários do laboratório de aplicações e de controle de qualidade.

A empresa Ferplás Indústria e Comércio de Plásticos Ltda (Campinas) pela colaboração neste trabalho. Em especial ao colaborador Dejailton.

A empresa Tigre S.A, unidade Joinville, pela colaboração neste trabalho. Em especial a Adalberto Stollmeier, Odair Guimarães, Cristiano Dias e Jean Labes.

Ao setor de Materiais de Fricção da empresa ZF do Brasil divisão T (São Bernardo do Campo). Ao diretor Walter Haertel e ao gerente Paulo Zanotto pela motivação e suporte a este trabalho. A todos meus colegas de trabalho por tornar esta jornada mais tranquila e agradável. Em especial a área de Pesquisa e Desenvolvimento de Materiais de Fricção.

Ao aluno de doutorado em ciência e engenharia de materiais (PPG-CEM/UFSCar) Henrique Finocchio pelo companheirismo e pelo suporte na realização dos ensaios de avaliação.

A CAPES pela bolsa concedida parcialmente.

EPÍGRAFES

“É o grau de comprometimento que determina a qualidade e o sucesso de um trabalho.” (Leandro Grizzo).

“Nós somos aquilo que fazemos repetidamente. Excelência, então, não é um modo de agir, mas um hábito.” (Aristóteles).

“Que o teu trabalho seja perfeito para que, mesmo depois da tua morte, ele permaneça.” (Leonardo da Vinci).

RESUMO

Neste trabalho é descrito o estudo e o desenvolvido de um composto granulado de PVC reforçado com fibras de vidro longas (LF-PVC), produzidos através de uma técnica de extrusão similar a de recobrimento de fios, para ser utilizado na fabricação de compósitos PVC/fibras de vidro moldados por injeção. A incorporação dos grânulos LF-PVC num composto de PVC rígido apresentou benefícios principalmente quanto à rigidez sob tração e flexão e à resistência ao impacto. O compósito de PVC reforçado com 20% em massa de fibras de vidro longas apresentou aumento de 90% nos valores de módulo de elasticidade sob tração e sob flexão, e um aumento de 13% e 40% na resistência ao impacto Izod e Charpy com entalhes, respectivamente. O reforçamento do composto de PVC rígido com os grânulos LF-PVC apresentou redução moderada nas temperaturas de deflexão térmica (HDT) e de amolecimento Vicat, sendo obtida uma redução de 10% para o compósito reforçado com 20% de fibras de vidro longas, em virtude da presença de uma pequena quantidade de plastificante e do uso de uma resina de baixa massa molar na formulação de PVC utilizada na fabricação do grânulo LF-PVC. A técnica inovadora de incorporação de fibras de vidro longas em compostos de PVC, desenvolvida por Grizzo em trabalho anterior [1; 2], foi aperfeiçoada através da redução da quantidade de plastificante utilizado no composto do grânulo LF-PVC; do uso de um *roving* de vidro com sizing específico para PVC; e do uso de um *roving* de vidro com um tex (g/km) de excelente custo. De um modo geral o reforçamento do composto de PVC rígido com os grânulos LF-PVC apresentou desempenho mecânico considerado não satisfatório, porém com possibilidade dos compósitos PVC/fibras de vidro de competir com os compósitos de polipropileno e poliamida reforçados com fibras de vidro em peças técnicas moldadas por injeção sob condições normais de temperatura. O reforçamento também possibilita a melhoria de produtos convencionais de PVC, como conexões, através da redução de espessura e da ampliação de dimensionais, como diâmetros e comprimentos, não possíveis até o momento. Por fim, existe a possibilidade de uso dos compósitos PVC/fibras de vidro em

conexões especiais, que apresentam alma metálica de reforço para suportarem elevadas pressões, e em torneiras e outros dispositivos sanitários que apresentem partes metálicas.

DEVELOPMENT OF LONG GLASS FIBER PVC CONCENTRATE (LF-PVC) TO REINFORCE INJECTION MOLDING RIGID PVC COMPOUNDS

ABSTRACT

This work presents a study and development of long glass fiber PVC pellet concentrate (LF-PVC) manufactured by extrusion similar wire coating technique to reinforce pelletized rigid PVC compounds to produce injection molding LF-PVC composites. The incorporation of LF-PVC in rigid PVC compound exhibited mechanical benefits mainly in tensile modulus, flexural modulus and notched impact strength. Injection molding LF-PVC composites with 20 wt% of fiberglass presented tensile and flexural modulus 90% higher than unreinforced rigid PVC; Izod and Charpy notched impact strength 13% and 40% higher than unreinforced rigid PVC, respectively. The reinforcement of rigid PVC with LF-PVC presented slight damage in heat distortion and Vicat temperatures. 20wt% fiberglass PVC composites presented around 10% lower than unreinforced rigid PVC because LF-PVC reinforcement presented little quantity of plasticizers and majority of low molecular weight PVC resin. The innovative technique developed by Grizzo in a preliminary work [1; 2] to incorporate long glass fiber in rigid PVC compound was optimized because the LF-PVC pellets produced presented lower quantity of plasticizer, adequate fiberglass roving with suitable coupling agent (sizing) for PVC and a fiberglass roving tex (g/km) with excellent cost. In summary the reinforcement of injection molding rigid PVC compound with LF-PVC compounds produced unsatisfactory mechanical performance of LF-PVC composites, although that allowed them to compete to long glass fiber polypropylene and polyamide composites in injection molding technical parts under room temperature. Also LF-PVC composites allowed improve usual PVC applications such as connections to reduce thickness or rise dimensional, for example diameter and length, which was not possible before. The last, there are potential applications for LF-PVC composites to be used in special pressurized connections to replace internal

metallic reinforcement, and in faucets and other bathroom devices for metal replacement.

PUBLICAÇÕES

INTERNACIONAIS:

- Grizzo, L.H., Hage Jr, E. & De Araujo, D. G. Development of long glass fiber reinforcement (LF-PVC) of rigid PVC molding compounds. In: 27TH ANNUAL MEETING OF THE POLYMER PROCESSING SOCIETY (PPS-27), Marrakesh – Morocco, 2011.

- Grizzo, L. H. Long Glass Fiber PVC Pellet Concentrate.. Student Award Winner. Trabalho premiado como melhor idéia inovadora na área de aplicação em compósitos. In: The composite App Challenge (Owens Corning), American Composites Manufacturers Association (ACMA), Fort Lauderdale, Fla., USA, 2011.

NACIONAIS:

- Grizzo, L.H. & Hage Jr, E. Desenvolvimento de compósito de PVC reforçado com fibras de vidro longas para fabricação de produtos moldados e sua rigidez frente a termoplásticos de engenharia. In: 11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, Campos do Jordão – SP, 2011.

- Grizzo, L.H. & Hage Jr, E. Development of long glass fiber reinforcement (LF-PVC) of rigid PVC molding compounds. Trabalho premiado como melhor pôster apresentado (aluno de doutorado). In: 11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, Campos do Jordão – SP, 2011.

- Grizzo, L.H., Hage Jr, E. & Laurini, R.V. Desenvolvimento de PVC reforçado com fibras de vidro para fabricação de produtos moldados. In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Campos do Jordão – SP, 2010. In: V EDIÇÃO DA FEIRA E CONGRESSO BRASILEIRO PLASTSHOW, São Paulo – SP, 2010.

- Grizzo, L.H., Hage Jr, & E., Laurini, R.V. Desenvolvimento de PVC reforçado com fibras de vidro longas para fabricação de produtos moldados. In: 10º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, Foz do Iguaçu – PR, 2009. In: REVISTA POLÍMEROS: CIÊNCIA E TECNOLOGIA, vol. 21, nº 5, p. 369-375, 2011.

SUMÁRIO

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE: ...	i
AGRADECIMENTOS	iii
EPÍGRAFES	v
RESUMO	vii
DEVELOPMENT OF LONG GLASS FIBER PVC CONCENTRATE (LF-PVC) TO REINFORCE INJECTION MOLDING RIGID PVC COMPOUNDS	ix
ABSTRACT	ix
PUBLICAÇÕES	xi
SUMÁRIO	xiii
ÍNDICE DE TABELAS	xix
ÍNDICE DE FIGURAS	xxiii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xxxii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Antecedentes	3
1.2. O trabalho da tese de doutorado	4
1.3. Vantagens competitivas do grânulo concentrado LF-PVC.....	5
1.4. Nicho de aplicações dos compósitos LF-PVC	6
1.5. Principais desafios para a fabricação do grânulo LF-PVC.....	8
1.6. Objetivos	9
1.6.1 Objetivos gerais.....	9
1.6.2 Objetivos específicos.....	9
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	11
2.1. Fundamentos sobre PVC	11
2.1.1. Resinas de Suspensão	11
2.1.2. Aditivos e Compostos do Tipo Dry-Blend	12
2.1.3. Principais Características Tecnológicas, Mercado e Aplicações..	16
2.2. Fibras de Vidro.....	17
2.3. Reforçamento de Termoplásticos com Fibras de Vidro para Aplicações de Engenharia	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23

3.1.	Reforçamento de compostos de PVC com fibras de vidro	23
3.1.1.	Compósitos de PVC Reforçados com Fibras de Vidro Curtas - Incorporação por Calandragem.....	24
3.1.2.	Compósitos de PVC Reforçados com Fibras de Vidro Curtas - Incorporação em extrusora dupla-rosca co-rotacional com alimentação lateral.....	29
3.1.3.	Compósitos de PVC Reforçados com Fibras de Vidro Curtas - Incorporação por extrusora monorosca.....	33
3.1.4.	Compósitos de PVC Reforçados com Fibras de Vidro Longas - Incorporação por matriz de recobrimento de fios	36
3.1.5.	Compósitos de PVC Reforçados com Fibras de Vidro Longas - Incorporação por matriz de pultrusão	41
3.1.6.	Comparativo sobre compósitos de PVC/ fibras de vidro	42
3.2.	Reforçamento de termoplásticos com fibras de vidro.....	45
3.2.1.	Compósitos de PP Reforçados com Fibras de Vidro Longas (LF- PP) - Influência do Conteúdo de Fibras nas Propriedades Mecânicas	45
3.2.2.	Compósitos de PP Reforçados com Fibras de Vidro Longas (LF- PP) - Influência do Agente Compatibilizante e do Tamanho do Grânulo nas Propriedades Mecânicas	47
3.2.3.	Comparativos entre compósitos de PVC, PP e PA reforçados com fibras de vidro	48
3.3.	Fundamentos, processos de incorporação e de moldagem de fibras de vidro longas em polímeros	50
3.3.1.	Desenvolvimento do Roving	50
3.3.2.	Desenvolvimento do Compatibilizante	51
3.3.3.	Desenvolvimento do Composto de PVC.....	52
3.3.4.	Aperfeiçoamento das Variáveis de Processo	54
3.3.5.	Determinação do Comprimento do Grânulo de PVC Reforçado com Fibras de Vidro Longas (LF-PVC)	57
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	63
4.1.	Etapa 1 – Desenvolvimento do composto de PVC rígido de elevada fluidez (dry-blend)	64

4.2.	Etapa 2 – Desenvolvimento do grânulo concentrado de PVC reforçado com fibras de vidro longas (LF-PVC).....	67
4.3.	Etapa 3 – Produção do composto de PVC rígido não reforçado (pellets) similar ao usado em moldagem de conexões.....	72
4.4.	Etapa 4 – Preparação das composições.....	74
4.5.	Etapa 5 – Confeção dos corpos de prova através de moldagem por injeção	74
4.6.	Métodos experimentais para caracterização dos compósitos.....	76
4.6.1.	Ensaio de reometria de torque	76
4.6.2.	Ensaio de teor de cinzas (calcinação)	78
4.6.3.	Imagens fotográficas dos grânulos LF-PVC e dos corpos de prova.....	79
4.6.4.	Ensaio de tração.....	79
4.6.5.	Ensaio de flexão	80
4.6.6.	Ensaio de impacto Izod e Charpy	81
4.6.7.	Temperatura de deflexão térmica (HDT)	82
4.6.8.	Temperatura de amolecimento Vicat.....	83
4.6.9.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	84
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	85
5.1.	Ensaio de reometria de torque – Composto de PVC rígido	85
5.2.	Imagens – Grânulos LF-PVC	88
5.3.	Ensaio de teor de cinzas (calcinação) – Grânulos LF-PVC	90
5.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV / SEM) – Grânulos LF-PVC.....	90
5.4.1.	Análise da distribuição do roving dentro da secção transversal dos grânulos LF-PVC	90
5.4.2.	Análise da região de contato entre roving de vidro e o composto de PVC dentro dos grânulos.....	93
5.4.3.	Análise da morfologia das fibras de vidro através do roving de vidro.....	95
5.5.	Aspectos dos corpos de prova obtidos por moldagem por injeção	97

5.6. Ensaio de teor de cinzas através da calcinação dos corpos de prova e imagens dos comprimentos residuais das fibras de vidro.....	101
5.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) – Corpos de prova utilizados nos ensaios mecânicos.....	103
5.8. Caracterização dos compósitos de PVC sob tração.....	105
5.8.1. Módulo de Elasticidade sob tração	107
5.8.2. Limite de resistência sob tração.....	109
5.8.3. Deformação no limite de resistência à tração	112
5.9. Caracterização dos compósitos de PVC sob flexão	113
5.9.1. Módulo de elasticidade sob flexão	115
5.9.2. Limite de resistência sob flexão	116
5.9.3. Deformação no limite de resistência sob flexão.....	118
5.10. Caracterização dos compósitos de PVC sob impacto Izod e Charpy.....	119
5.11. Caracterização dos compósitos de PVC em relação a Temperatura de deflexão térmica (HDT).....	122
5.12. Caracterização dos compósitos de PVC em relação a temperatura de amolecimento Vicat.....	123
5.13. Comparativo entre os resultados obtidos e aqueles das referências consultadas.....	125
6. CONCLUSÕES.....	137
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	139
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	141
APÊNDICE A	149
Introdução e Recomendações de Processamento e Design de Equipamentos para Termoplásticos Reforçados com Fibras Longas (LFT)	149
i. Introdução à conformação por extrusão	149
ii. Introdução à moldagem por Injeção.....	150
iii. Recomendações de Processamento e Design de Equipamentos para Termoplásticos Reforçados com Fibras Longas (LFT)	153
APÊNDICE B	159

Fundamentos sobre Reforçamento e Propriedades Mecânicas de Compósitos Poliméricos	159
i. Interface	159
ii. Molhabilidade, Adesividade e Agentes de Acoplagem	160
iii. Mecanismos de Transferência de Tensão para Compósitos Poliméricos.....	162
APÊNDICE C	171
Imagens Adicionais de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos Corpos de Prova Utilizados nos Ensaios Mecânicos	171
i. PVC10FV	171
ii. PVC20FV	173
APÊNDICE D	175
Testes de Hipóteses Two-Sample T-Test – Software Minitab	175

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Principais aditivos incorporados ao PVC e seus efeitos nas formulações	13
Tabela 2.2 Variação das propriedades das fibras de vidro em função de sua composição	18
Tabela 3.1 Resultados de algumas propriedades para compósitos de PVC rígido reforçados com fibras de vidro curtas	25
Tabela 3.2 Propriedades dos compósitos de PVC rígido reforçados com fibras de vidro	27
Tabela 3.3 Métodos e desempenho de compósitos de PVC rígido reforçados com fibras de vidro curtas	29
Tabela 3.4 Dados de desempenho de compósitos de PVC reforçados com fibras de vidro produzidos pela empresa PolyOne	33
Tabela 3.5 Módulo de rigidez sob tração e resistência ao impacto Charpy com entalhe dos compósitos de PVC reforçados com fibras de vidro e da amostra de PVC padrão não reforçada	35
Tabela 3.6 Composições moldadas por injeção.....	38
Tabela 3.7 Valores médios das propriedades para as diversas amostras: DOP; PVC Rígido; A; B e C. As amostras A, B e C são reforçadas com 20% em massa de fibras de vidro longas.....	39
Tabela 3.8 Dados de desempenho do produto TechnoFiber PVC LGF 30-10, um compósito de PVC reforçado com 30% em massa de fibras de vidro longas.	41
Tabela 3.9 Amostras e seus respectivos nomes comerciais/referências	49
Tabela 4.1 Principais características da resina de elevada fluidez Norvic® S50SA produzida pelo processo de suspensão.....	64
Tabela 4.2 Diferentes formulações de PVC utilizadas na etapa de recobrimento/impregnação do roving de vidro.	65
Tabela 4.3 Principais características do <i>roving</i> de vidro.	68
Tabela 4.4 Condições de extrusão para a produção dos fios contínuos (<i>roving</i> revestidos) de PVC/fibra de vidro.....	70

Tabela 4.5 Formulação do composto de PVC rígido.	73
Tabela 4.6 Condições de extrusão e de granulação para a preparação do composto rígido base.	73
Tabela 4.7 Composições das amostras a serem moldadas por injeção.....	74
Tabela 4.8 Condições de moldagem por injeção dos corpos de prova.	75
Tabela 5.1 Reometria de torque para as diversas formulações de PVC utilizadas nos recobrimentos conforme tabela 4.2.....	87
Tabela 5.2 Comprimentos médios dos grânulos reforçado com fibras de vidro longas (LF-PVC1 e LF-PVC2).	89
Tabela 5.3 Fração mássica de fibras de vidro nos grânulos reforçado com fibras de vidro longas (LF-PVC1 e LF-PVC2).	90
Tabela 5.4 Características das seções laterais (perfis) dos grânulos LF-PVC 1 e LF-PVC 2.....	93
Tabela 5.5 Teores de cinzas (%) para as diversas amostras (PVC10FV e PVC20FV) coletadas dos corpos de prova, tipo tração e tipo barra.	101
Tabela 5.6 Valores médios das propriedades sob tração para as diversas amostras: PVC rígido, PVC10FV e PVC20FV.....	107
Tabela 5.7 Cálculo do módulo elástico teórico sob tração e seu erro em relação aos valores reais encontrados para as amostras: PVC10FV e PVC20FV.	108
Tabela 5.8 Cálculo do limite de resistência teórico sob tração e seu erro em relação aos valores reais encontrados para as amostras: PVC10FV e PVC20FV.....	110
Tabela 5.9 Valores médios das propriedades sob flexão para as diversas amostras: PVC rígido, PVC10FV e PVC20FV.....	115
Tabela 5.10 Resistência média ao impacto Izod e Charpy em corpos de prova entalhados para as diversas amostras (PVC rígido, PVC10FV E PVC20FV).	119
Tabela 5.11 Temperatura de deflexão térmica (HDT) para as diversas amostras (PVC rígido, PVC10FV e PVC20FV).	122
Tabela 5.12 Temperatura de amolecimento Vicat média para as diversas amostras (PVC rígido, PVC10FV e PVC20FV).	124
Tabela 5.14 Compósitos termoplásticos reforçados com fibras de vidro e seus respectivos nomes comerciais/referências. SGF refere-se a fibras de vidro	

curtas e LGF a fibras de vidro longas. A numeração ao final das siglas corresponde à porcentagem em massa de fibras de vidro incorporadas	127
Tabela A.1 Características de uma injetora com unidade de plastificação para termoplásticos reforçados com fibras de vidro longas (LFT) em comparação a uma injetora padrão	155

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 a) Micrografia de uma partícula (grão) de PVC, produzidas pelo processo de suspensão, obtidas por microscopia eletrônica de varredura. b) Representação da morfologia de uma partícula de PVC obtida pelo processo de suspensão	11
Figura 2.2 a) Representação de um misturador intensivo com um resfriador vertical. b) Representação de um misturador intensivo com um resfriador horizontal (tipo Ribbon Blender)	14
Figura 2.3 Curva típica de um ensaio de reometria de torque de um composto de PVC. A linha pontilhada denota a temperatura da massa e a linha sólida denota o torque necessário para movimentar os rotores	16
Figura 2.4 Fluxo de fabricação das fibras de vidro	19
Figura 3.1 Micrografia eletrônica de varredura de compósitos de PVC com pobre (a) e com excelente (b) adesão com as fibras de vidro	31
Figura 3.2 Micrografias das superfícies criofaturadas das amostras: A (a), B (b) e C (c) (10.000 – 20.000x)	40
Figura 3.3 Comparativo entre os módulos de elasticidade sob tração (ASTM D638) para vários trabalhos sobre compósitos de PVC/ fibra de vidro.	43
Figura 3.4 Comparativo entre os limites de resistência sob tração (ASTM D638) para vários trabalhos sobre compósitos de PVC/ fibra de vidro.	43
Figura 3.5 Comparativo entre os módulos de elasticidade sob flexão (ASTM D790) para vários trabalhos sobre compósitos de PVC/ fibra de vidro.	44
Figura 3.6 Comparativo entre os limites de resistência sob flexão (ASTM D790) para vários trabalhos sobre compósitos de PVC/ fibra de vidro. ND significa não determinado.	44
Figura 3.7 Comparativo entre as temperaturas de deflexão térmica (ASTM D648) para vários trabalhos sobre compósitos de PVC/ fibra de vidro.	45
Figura 3.8 Compósitos de polipropileno (PP) reforçados com fibras de vidro longas. a) Módulos de elasticidade em função da fração volumétrica de fibras. b) Resistências em função do conteúdo em massa de fibras (● sob tração, ▲ sob flexão).	46

Figura 3.9 a) Deformação na ruptura e b) resistência ao impacto Charpy e Izod dos compósitos de polipropileno (PP) reforçados com fibras de vidro longas em função do conteúdo em massa de fibras.....	47
Figura 3.10 Comparativo do módulo de elasticidade sob tração entre diversos compósitos de PVC, PP ou PA reforçados com 10, 20 ou 30 % em massa de fibras de vidro curtas (SGF) ou longas (LGF)	49
Figura 3.11 Comparativo do módulo de elasticidade sob flexão entre diversos compósitos de PVC, PP ou PA reforçados com 10, 20 ou 30 % em massa de fibras de vidro curtas (SGF) ou longas (LGF)	50
Figura 3.12 Relação entre o índice de fluidez (MFI) de um termoplástico (PP) em relação ao grau de impregnação de um roving de vidro de 2400 tex. Velocidade da linha de produção = 875 cm/min. Temperatura da matriz = 240°C. Velocidade da rosca = 26 rpm	53
Figura 3.13 Relação entre a temperatura de um termoplástico (PP) fundido em relação ao grau de impregnação de um <i>roving</i> de vidro de 2400 tex. Velocidade da linha de produção = 875 cm/min. Temperatura da matriz = 240°C. índice de fluidez = 2,5 g/10min. Velocidade da rosca = 26 rpm	55
Figura 3.14 Relação entre a velocidade da linha (puxador) de um termoplástico (PP) com MFI de 2,5 g/10 min. reforçado com fibras de vidro em relação ao grau de impregnação de um roving de vidro de 2400 tex. Temperatura da matriz = 240°C. Velocidade da rosca = 26 rpm	56
Figura 3.15 Relação entre a pressão na matriz de um termoplástico (PP) fundido com MFI de 2,5 g/10 min. em relação ao grau de impregnação de um <i>roving</i> de vidro de 2400 tex. Temperatura da matriz = 240°C. Velocidade da rosca = 26 rpm	57
Figura 3.16 Limite de resistência sob tração (ASTM D638) de compósitos de polipropileno reforçados com 5, 10 e 15% em massa de fibras de vidro longas em relação ao comprimento do grânulo (3, 6, 9 e 13 mm). a) Sem compatibilizante MA-g-PP. b) Com 5% em massa do compatibilizante MA-g-PP	59
Figura 3.17 Módulo sob tração (ASTM D638) de compósitos de polipropileno reforçados com 5, 10 e 15% em massa de fibras de vidro longas em relação ao	

comprimento do grânulo (3, 6, 9 e 13 mm). a) Sem compatibilizante MA-g-PP. b) Com 5% em massa do compatibilizante MA-g-PP	60
Figura 3.18 Limite de resistência sob flexão (ASTM D790) de compósitos de polipropileno reforçados com 5, 10 e 15% em massa de fibras de vidro longas em relação ao comprimento do grânulo (3, 6, 9 e 13 mm). a) Sem compatibilizante MA-g-PP. b) Com 5% em massa do compatibilizante MA-g-PP	60
Figura 3.19 Módulo sob flexão (ASTM D790) de compósitos de polipropileno reforçados com 5, 10 e 15% em massa de fibras de vidro longas em relação ao comprimento do grânulo (3, 6, 9 e 13 mm). a) Sem compatibilizante MA-g-PP. b) Com 5% em massa do compatibilizante MA-g-PP	61
Figura 3.20 Resistência sob impacto Izod (ASTM D256) de compósitos de polipropileno reforçados com 5, 10 e 15% em massa de fibras de vidro longas em relação ao comprimento do grânulo (3, 6, 9 e 13 mm). a) Sem compatibilizante MA-g-PP. b) Com 5% em massa do compatibilizante MA-g-PP	61
Figura 3.21 Distribuição dos comprimentos residuais de fibras de vidro de corpos de provas injetados de compósitos de polipropileno com 5% em massa de compatibilizante MA-g-PP em relação ao comprimento do grânulo (3, 6, 9 e 13 mm). Não foi citado o conteúdo de fibras de vidro utilizado nesta análise (5, 10 ou 15% em massa)	62
Figura 4.1 Principais etapas deste trabalho sob os aspectos de processamento e ensaios experimentais.	63
Figura 4.2 Matriz de recobrimento de fios (<i>wire-coating die</i>) adaptada para roving de vidro	67
Figura 4.3 Composto de PVC estagnado no macho da matriz de recobrimento. Visão da saída do roving de vidro\material fundido.....	71
Figura 4.4 Composto de PVC estagnado no macho da matriz de recobrimento. Visão da entrada do roving de vidro\material fundido.	71
Figura 4.5 Cavidade interna do molde de injeção para a confecção dos corpos de prova de tração tipo 1 (gravatinha) e tipo barra.	76

Figura 4.6 Esquema do comportamento do material no interior de um misturador intensivo	77
Figura 4.7 Esquema dos acessórios e do corpo de prova tipo “dogbone” ou “gravatinha” utilizados no ensaio de tração	80
Figura 4.8 Teste de flexão em três pontos e perfil de tensão no corpo de prova quando submetido à carga	81
Figura 4.9 Testes de impacto Izod e Charpy	82
Figura 4.10 Testes de deflexão sob carga para determinação da temperatura de deflexão térmica (HDT)	83
Figura 4.11 Aparato para temperatura de amolecimento Vicat	84
Figura 5.1 Gráficos de reometria de torque das formulações. Curvas da temperatura e do torque das formulações de 1 a 4 em relação ao tempo decorrido até 5 minutos.	85
Figura 5.2 Gráficos de reometria de torque das formulações. Curvas da temperatura e do torque das formulações 5 e 6 em relação ao tempo decorrido até 180s.....	86
Figura 5.3 Ensaios de reometria de torque realizados no reômetro Brabender Plasti-Corder PL2000 para a formulação 3, conforme tabela 4.2, interrompidos entre 13 e 15 minutos (a) e acima de 15 minutos (b).	88
Figura 5.4 Grânulos de PVC reforçados com fibras de vidro longas, LF-PVC 1 e LF-PVC 2, conforme tabela 4.4.	89
Figura 5.5 Micrografias da seção transversal dos grânulos LF-PVC 1 (a) e LF-PVC 2 (b) observadas por MEV, em magnitude de 30x.	91
Figura 5.6 Micrografias obtidas por MEV da seção transversal dos grânulos LF-PVC 2 na magnitude de 30x, sendo apresentados detalhes das medidas do diâmetro do grânulo (a) e do diâmetro do <i>roving</i> de vidro (b).....	92
Figura 5.7 Micrografias obtidas por MEV da região de contato entre o <i>roving</i> de vidro e o composto de PVC nas magnitudes de 100x, 200x e 500x para os grânulos LF-PVC 1 (a, c, e) e LF-PVC 2 (b, d, f).	94
Figura 5.8 Micrografias obtidas por MEV da região de contato entre o <i>roving</i> de vidro e o composto de PVC do grânulo LF-PVC 2 na magnitude de 200x.	95

Figura 5.9 Micrografias obtidas por MEV dos rovings de vidro dos grânulos LF-PVC 1 (a,c) e LF-PVC 2 (b,d,e), nas magnitudes de 200x (a,b) 300x (c,d) e 500x (e).....	96
Figura 5.10 Imagens dos corpos de prova de tração tipo I (ASTM) (a) e tipo barra (b) para as diversas amostras (PVC rígido, PVC10FV e PVC20FV).	97
Figura 5.11 Imagens corpos de prova de tração tipo I (ASTM D638) para as amostras: (a) PVC10FV; (b) PVC20FV.....	99
Figura 5.12 Imagens corpos de prova tipo barra para as amostras: (a) PVC10FV; (b) PVC20FV.....	100
Figura 5.13 Imagens dos cadinhos após ensaio de teor de cinzas da amostra PVC20FV, coletadas dos corpos de prova: (a) tipo I (ASTM D638); (b) tipo barra.....	102
Figura 5.14 Imagem das fibras de vidro residuais após o ensaio de teor de cinzas da amostra PVC20FV, coletada de um corpo de prova tipo barra.....	103
Figura 5.15 Micrografias obtidas por MEV dos corpos de prova de tração criofraturados das amostras PVC20FV (a, b, c, e, f) e PVC10FV (d), nas magnitudes de 50x (a, b, e), 100x (f), 200x (c) e 300x (d).	104
Figura 5.16 Gráficos de deformação percentual até 60% (a) e até 5% (b) versus a tensão de tração para as diversas amostras (PVC rígido, PVC10FV e PVC20FV).....	106
Figura 5.17 Gráfico boxplot do módulo de elasticidade sob tração para as diferentes amostras: PVC rígido, PVC10FV e PVC20FV.....	109
Figura 5.18 Gráfico boxplot do limite de resistência à tração para as diferentes amostras (PVC rígido, PVC10FV e PVC20FV). Para a amostra PVC foi considerado sua tensão no escoamento enquanto que para PVC10FV e PVC20FV foram consideradas suas tensões na ruptura.	111
Figura 5.19 Gráfico boxplot da deformação no limite de resistência à tração para as diferentes amostras (PVC rígido, PVC10FV e PVC20FV). Para a amostra PVC foi considerado a deformação na tensão de escoamento enquanto que para as amostras PVC10FV e PVC20FV foi considerada a deformação nas suas tensões de ruptura.	113

Figura 5.20 Gráficos de deformação percentual até a ruptura pela tensão de flexão aplicada para as diversas amostras (PVC rígido, PVC10FV e PVC20FV).	114
Figura 5.21 Gráfico boxplot do módulo de elasticidade automático à flexão para as diferentes amostras (PVC rígido, PVC10FV e PVC20FV).....	116
Figura 5.22 Gráfico boxplot do limite de resistência à flexão para as diferentes amostras (PVC rígido, PVC10FV e PVC20FV). Para a amostra PVC foi considerado sua tensão no escoamento enquanto que para as amostras PVC10FV e PVC20FV foram consideradas suas tensões na ruptura.	117
Figura 5.23 Gráfico boxplot da deformação no limite de resistência à flexão para as diferentes amostras (PVC rígido, PVC10FV e PVC20FV). Para a amostra PVC foi considerado a deformação na tensão de escoamento enquanto que para PVC10FV e PVC20FV foram suas tensões na ruptura. ..	118
Figura 5.24 Gráfico boxplot da resistência ao impacto Izod para as diferentes amostras (PVC rígido, PVC10FV E PVC20FV) a partir de corpos de prova entalhados.	120
Figura 5.25 Gráfico boxplot da resistência ao impacto Charpy para as diferentes amostras (PVC rígido, PVC10FV E PVC20FV) a partir de corpos de prova entalhados.	121
Figura 5.26 Gráfico boxplot da temperatura de deflexão térmica (HDT) para as diferentes amostras (PVC rígido, PVC10FV e PVC20FV).....	123
Figura 5.27 Gráfico boxplot da temperatura de amolecimento Vicat para as diferentes amostras (PVC rígido, PVC10FV e PVC20FV).....	125
Figura 5.28 Comparativo do módulo de elasticidade sob tração do composto e compósito de PVC em relação aos resultados de compósitos de PVC/fibras de vidro apresentados na literatura.	126
Figura 5.29 Comparativo do módulo de elasticidade sob tração do composto de PVC rígido e dos compósitos de PVC em relação aos compósitos de termoplásticos semi-cristalinos reforçados com fibras de vidro apresentados na literatura.....	128
Figura 5.30 Comparativo do módulo de elasticidade sob tração do composto de PVC rígido e dos compósitos de PVC em relação aos compósitos de	

termoplásticos amorfos reforçados com fibras de vidro apresentados na literatura.....	129
Figura 5.31 Comparativo do módulo de elasticidade sob flexão dos composto e compósito de PVC em relação aos resultados de compósitos de PVC/fibras de vidro apresentados na literatura.....	130
Figura 5.32 Comparativo do limite de resistência sob flexão dos composto e compósito de PVC em relação aos resultados de compósitos de PVC/fibras de vidro apresentados na literatura. Comparativo do limite de resistência sob flexão dos composto e compósito de PVC em relação aos resultados de compósitos de PVC/fibras de vidro apresentados na literatura.....	131
Figura 5.33 Comparativo do módulo de elasticidade sob flexão dos composto e compósito de PVC em relação aos resultados de compósitos de termoplásticos semi-cristalinos reforçados com fibras de vidro curtas apresentados na literatura.....	132
Figura 5.34 Comparativo do módulo de elasticidade sob flexão dos composto e compósito de PVC em relação aos resultados de compósitos de termoplásticos amorfos reforçados com fibras de vidro curtas apresentados na literatura....	133
Figura 5.35 Comparativo do limite de resistência sob flexão dos composto e compósito de PVC em relação aos resultados de compósitos de PVC/fibras de vidro apresentados na literatura.....	134
Figura 5.36 Comparativo da resistência ao impacto Charpy do composto de PVC rígido e do compósito de PVC (PVC20FV) em relação aos resultados de compósitos de PVC/fibras de vidro apresentados na literatura.....	135
Figura 5.37 Comparativo da temperatura de deflexão térmica (HDT) dos composto e compósito de PVC em relação aos resultados de compósitos de PVC/fibras de vidro apresentados na literatura.....	136
Figura A.1 Representação esquemática de uma extrusora	150
Figura A.2 Representação esquemática de uma injetora convencional	152
Figura B.1 Equilíbrio das energias superficiais durante o processo de molhamento de uma gota sobre um substrato sólido	160
Figura B.2 Equilíbrio de forças de um comprimento infinitesimal de uma fibra descontínua paralela à direção de aplicação da carga	163

Figura B.3 Variação de tensão sob tração no reforço para diferentes razões de aspecto	165
Figura B.4 Distribuição de tensão tracional na fibra (σ_{fu}) e da tensão de cisalhamento interfacial (σ)	165
Figura C.1 Micrografias (MEV / SEM) dos corpos de prova de tração criofraturados da amostra PVC10FV nas magnitudes de 25x (a), 50x (b), 100x (c-f), 200x (g-j) e 500x (k).	172
Figura C.2 Micrografias (MEV / SEM) dos corpos de prova de tração criofraturados da amostra PVC20FV nas magnitudes de 50x (a), 100x (b-d), 200x (e-i) e 500x (j, k).	174

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ABS – Terpolímero estireno-butadieno-acrilonitrila

DOP – Dioctil ftalato

HCl – Cloreto de hidrogênio ou ácido clorídrico

HDT – Temperatura de termo-distorção ou de deflexão térmica

LFT – Termoplásticos reforçados com fibras longas

LF – Fibra de vidro longa

LGF – Fibra de vidro longa

LF-PVC – Concentrado de poli (cloreto de vinila) reforçado com fibras de vidro longas

MEV ou SEM – Microscopia eletrônica de varredura

PA 6 – Poliamida 6

PA 6,6 – Poliamida 6,6

PC – Policarbonato

PCR ou PHR – Partes por cem partes de resina

PP – Polipropileno

PVC – Poli (cloreto de vinila)

PVC10FV – Poli (cloreto de vinila) reforçado com 10% em massa de fibras de vidro longas

PVC20FV – Poli (cloreto de vinila) reforçado com 20% em massa de fibras de vidro longas

RPM – Rotação por minutos

SGF – Fibras de vidro curtas

T_g – Temperatura de transição vítrea

1. INTRODUÇÃO

As últimas décadas têm apresentado um rápido crescimento na aplicação e no desenvolvimento de compósitos termoplásticos para uso em engenharia, devido à sua facilidade de conformação e fabricação (processabilidade), da boa relação custo/desempenho mecânico, da obtenção de produtos leves e resistentes à corrosão em relação aos materiais tradicionais [1].

O poli(cloreto de vinila), ou popularmente chamado de vinil ou PVC, é o segundo termoplástico mais consumido mundialmente, ao se considerar sua forma de composto. É utilizado principalmente nas áreas ligadas à construção civil e de saneamento, no mercado calçadista, em laminados técnicos, etc. Apresenta como principais características a versatilidade; a resistência à propagação de chama; a resistência à fluência; a boa relação custo/benefício; entre outras [3]. Porém, seu baixo desempenho termomecânico e sua baixa tenacidade e rigidez em relação aos materiais tradicionais, não o torna adequado para substituí-los em peças técnicas de engenharia quando utilizado isoladamente.

A incorporação de fibras de vidro aos compostos de PVC rígido, com a formação de um compósito PVC/fibra de vidro, possibilita ao PVC um aumento na resistência mecânica, na rigidez, na estabilidade dimensional e na resistência ao impacto, viabilizando-o técnico-economicamente para uso em peças técnicas de engenharia; além de elevar seu valor econômico agregado devido à sua boa relação custo/desempenho mecânico [4; 5; 6].

A fibra de vidro é o material mais utilizado para reforçar termoplásticos devido à boa relação custo/desempenho mecânico do compósito formado [7; 8]. Porém o uso e desenvolvimento de compósitos de PVC/fibra de vidro é uma raridade em relação aos outros compósitos termoplásticos. Isto indica a existência de dificuldades técnicas e de desafios tecnológicos envolvendo a incorporação das fibras de vidro nos compostos de PVC rígidos [1; 6; 9].

As duas principais dificuldades identificadas para a produção dos compósitos PVC/fibras são a estreita janela de processabilidade do PVC,

devido à elevada sensibilidade a degradação termomecânica da resina de PVC; e a elevada viscosidade do composto de PVC rígido fundido durante o processamento. Ambas as dificuldades são acentuadas com a incorporação das fibras de vidro.

A introdução das fibras de vidro no composto de PVC fundido, durante o processamento, causa um aumento de viscosidade e um incremento de cisalhamento, sendo que estes em conjunto, geram um aumento na temperatura interna do material fundido, restringindo severamente as condições de processamento do compósito.

A elevada viscosidade do PVC fundido, além de gerar dificuldades na impregnação/incorporação das fibras, também provoca uma quebra acentuada das fibras de vidro no compósito durante o processamento. Essa significativa deterioração do comprimento das fibras reduz acentuadamente sua eficiência como reforço, principalmente quando não se utilizam equipamentos especializados e em condições otimizadas [1].

Normalmente as fibras de vidro são adicionadas aos termoplásticos através da compostagem, uma técnica tradicional para a incorporação de fibras curtas. Usualmente são utilizadas extrusoras dupla-rosca corotacional, sendo as fibras introduzidas lateralmente (perpendicularmente) à extrusora, através do auxílio de um alimentador lateral (*side feeder*) alocado na altura do comprimento da rosca correspondente ao final da zona de compressão (mistura). Este posicionamento do alimentador lateral tem como objetivo minimizar a deterioração do comprimento das fibras devido a menor viscosidade do composto fundido.

A rota citada anteriormente, compostagem com auxílio de extrusora dupla-rosca corotacional, é a mais recomendada para a produção dos compósitos de PVC/fibras de vidro, por possibilitar a redução da quebra acentuada das fibras, que seria potencializada devido à elevada viscosidade do composto de PVC fundido. Porém essas extrusoras dupla-rosca corotantes, apesar de muito utilizadas para diversos compósitos termoplásticos, não são usuais na indústria brasileira do PVC, que utiliza em quase sua totalidade, extrusoras dupla-rosca contra-rotacionais.

Devido às elevadas taxas de cisalhamento geradas, as extrusoras dupla-rosca contra-rotantes permitem uma boa dispersão dos aditivos e das cargas nos compostos de PVC, além de uma elevada produtividade. Porém essas elevadas taxas de cisalhamento, geram simultaneamente uma severa deterioração do comprimento das fibras de vidro, tornando-as ineficientes para reforçar compostos de PVC rígido. Dessa forma inviabilizando-se a fabricação do compósito PVC/fibras de vidro através de extrusoras dupla-rosca contra-rotacionais.

Uma dificuldade adicional é que os equipamentos para processar PVC requerem que seus componentes metálicos sejam tratados superficialmente, de modo a prevenir e/ou reduzir sua corrosão, devido os voláteis corrosivos emitidos durante o processamento, principalmente o ácido clorídrico (HCl). Dessa forma as possibilidades de incorporação das fibras de vidro em compostos de PVC por rotas tradicionais da indústria brasileira são ainda mais reduzidas.

O principal desafio tecnológico para se produzir compósitos de PVC/fibras de vidro está em como se incorporar às fibras aos compostos de PVC rígido, que possuem elevada viscosidade quando fundidos, sem causar a severa deterioração do comprimento das fibras, em equipamentos tradicionais da indústria brasileira do PVC. Este desafio tecnológico se torna ainda maior em virtude da raridade de equipamentos adequados para esse fim.

1.1. Antecedentes

Durante um trabalho de mestrado [1; 2], na área de desenvolvimento tecnológico, Grizzo utilizou um método para incorporar fibras de vidro longas ao composto de PVC com o auxílio de equipamentos com muitas restrições para tal. Neste trabalho, a fibra de vidro contínua, em formato de *roving*, foi revestida com um composto de PVC plastificado, apresentando 19,5 % em massa do plastificante dioctil ftalato (DOP), através de um processo semelhante ao de recobrimento de fios (*wire coating technique*). Após picotamento, foram gerados grânulos (LF-PVC) de 13 mm de comprimento que já possuíam as

fibras de vidro longas incorporadas (35% em massa). Posteriormente estes grânulos foram misturados mecanicamente a um composto de PVC rígido (granulado), apresentando a composição final 20% em massa de fibras e 11% em massa de DOP, que foi moldada por injeção para a fabricação dos corpos de prova, utilizados para avaliação de propriedades mecânicas e termomecânicas [1; 2].

Algumas barreiras técnicas foram superadas na técnica apresentada por Grizzo [1; 2], principalmente quanto à redução da quebra acentuada das fibras de vidro durante a incorporação no PVC fundido com o uso de equipamentos tradicionais da indústria brasileira do PVC. Apesar dos bons resultados, a técnica de Grizzo [1; 2] apresentou grande potencial para aperfeiçoamento, de modo a permitir que os grânulos sejam utilizados no reforçamento de compostos de PVC rígido para aplicações de engenharia.

1.2. O trabalho da tese de doutorado

O trabalho desenvolvido nesta tese de doutorado é um trabalho em engenharia experimental que visou à otimização do processo de incorporação das fibras de vidro longas no composto de PVC rígido, através da técnica desenvolvida anteriormente por Grizzo [1; 2], conforme citado no item 1.1, em relação a equipamentos, a materiais e as condições de processamento. Como diferenciais deste trabalho em relação ao trabalho anterior de mestrado [1; 2], se pode citar:

- Uso de uma extrusora que permitia o processamento de compostos de PVC rígido, sendo que no trabalho [1; 2] apenas era possível a extrusão de compostos de PVC plastificado;
- Uso de uma resina de PVC de elevada fluidez, ou seja, valor K reduzido, para auxiliar na impregnação dos rovings de vidro;
- Uso de um roving de vidro com um tex (g/km) de melhor custo por quilo e com um tratamento superficial (sizing) adequado para compostos de PVC;

- Uso de um cabeçote de recobrimento de fios metálicos que necessitou de diversos ajustes por não ter sido projetado para o recobrimento de roving de vidro; além da criação e aperfeiçoamento de periféricos auxiliares, como puxadores, banheira de resfriamento, etc.;
- Otimização de variáveis de processo como a temperatura das zonas da extrusora/temperatura do material fundido, da velocidade de rotação da rosca da extrusora e da velocidade de puxamento do embobinador;

Neste trabalho foi possível a fabricação de grânulos de PVC reforçados com fibras de vidro longas (LF-PVC) de conteúdo de fibra entre 23wt% e 28wt%, que apesar de aparentemente baixo para um grânulo concentrado, foi considerado satisfatório em virtude das dificuldades inerentes do processamento do PVC e da falta de equipamentos e de recursos disponíveis.

Os grânulos LF-PVC produzidos foram diluídos em um composto de PVC rígido granulado, semelhante ao utilizada em conexões e ao do trabalho de Grizzo [1; 2], de modo a formar composições com 10wt% e 20wt% de fibras de vidro. As composições foram moldadas por injeção para a confecção de corpos de prova utilizados para a avaliação de propriedades mecânicas (sob tração, flexão e impactos Izod e Charpy) e termomecânicas (temperatura de deflexão térmica - HDT e temperatura de amolecimento Vicat) dos compósitos PVC/fibra de vidro longas produzidos neste trabalho.

1.3. Vantagens competitivas do grânulo concentrado LF-PVC

Um concentrado (*masterbatch*) é um produto da incorporação de elevadas quantidades de aditivos ou reforços em uma matriz polimérica [10]. Como vantagens de um concentrado se pode citar: a fácil dosagem e manuseio; proporcionar estoques reduzidos; proporcionar um conteúdo mais exato do aditivo ou reforço no grânulo e conseqüente no produto final; e por fim ter um custo reduzido por quilo do produto final [11]. Além dessas vantagens citadas anteriormente, este grânulo concentrado de PVC/fibras longas (LF-PVC), desenvolvido neste trabalho, por apresentar pequena quantidade não significativa de plastificante, possibilita uma versatilidade de aplicações,

podendo ser utilizado em compostos rígidos ou semirrígidos (média dureza devido a uma quantidade considerável de plastificante), sem apresentar problemas de compatibilidade ou alteração de propriedades.

A incorporação de fibras de vidro longas aos termoplásticos (LFT) apresenta como principais vantagens em relação às fibras curtas:

- Formação de grânulos com conteúdo de fibras de vidro superior (até 75% em massa) contra 40% em massa das fibras curtas [12; 13];
- Formação de compósitos com melhores relações custo/desempenho mecânico, em virtude dos melhores desempenhos específicos dos grânulos. Isto devido a superior razão de aspecto da fibra longa residual que possibilita superior transferência de tensão da matriz para o reforço;
- Permite aos compósitos melhoria considerável e simultânea de rigidez e resistência ao impacto, em contrapartida ao pequeno incremento na resistência ao impacto com a incorporação de fibras curtas [14].
- Formação de compósitos com melhores propriedades mecânicas sob tempos prolongados de carregamento como em fluência e fadiga.
- Diminuição de contração do moldado, proporcionando maior estabilidade dimensional;

1.4. Nicho de aplicações dos compósitos LF-PVC

O reforçamento do PVC rígido com os grânulos LF-PVC, possibilita ao PVC novas aplicações e/ou melhoria de desempenho dos produtos tradicionais.

Em aplicações técnicas, como em componentes automotivos, que geralmente utilizam compósitos termoplásticos de polipropileno (PP) ou de poliamida (PA) reforçados com fibras de vidro, os compósitos de PVC/fibras longas de vidro apresentam como principais vantagens [1; 3; 15; 16]:

- Custo específico inferior aos compósitos de PA e competitivo em relação aos compósitos de PP;
- Versatilidade e resistência à chama devido ser intrinsecamente autoextinguível;

- Maior resistência à fluência e às intempéries, possibilitando tempos prolongados de vida útil, superiores há 20 anos;
- Facilidade para a reciclagem, devido à facilidade de identificação do elemento cloro (Cl) presente na unidade de repetição do PVC, através de técnicas como a do fio de cobre ou de Beilstein [4];

Entretanto, existem algumas desvantagens do uso dos compósitos LF-PVC em relação aos compósitos de polipropileno (PP) ou de poliamida (PA) como:

- Propriedades termomecânicas inferiores, como as temperaturas de deflexão térmica (HDT) e de amolecimento Vicat.
- Estreita janela de processabilidade devido à sensibilidade a degradação termomecânica quando não estabilizado corretamente;
- Necessidade da utilização de equipamentos especializados que apresentem suas partes metálicas tratadas superficialmente para a proteção contra a emissão dos voláteis corrosivos, tal como gás de HCl, emitidos no processamento e degradação do composto de PVC;
- Desempenho mecânico inferior aos compósitos de PA/fibra de vidro, porém competitivo em algumas aplicações.

Ao se considerar as vantagens e desvantagens citadas anteriormente, são indicadas como potenciais aplicações automotivas para os compósitos LF-PVC aquelas localizadas não próximas ao motor, onde existem temperaturas elevadas, como em painéis interiores, em módulos exteriores frontais como para-choques e grades externas, em insertos de bancos ou de laterais de portas, em tampas protetoras (“covers”) de pneus, etc. [17].

Em relação às aplicações usuais do PVC rígido, como em tubos e conexões, o reforçamento com as fibras longas de vidro possibilita:

- Aumento de durabilidade e redução de risco de ruptura, evitando-se o desperdício de água e criando um diferencial de sustentabilidade;
- Redução de espessura de parede de peças moldadas, que podem contrapor os aumentos dos custos proveniente da adição das fibras;
- Ampliação de dimensões, como diâmetros e comprimentos, para valores não atingíveis atualmente sem a incorporação das fibras;

- Utilização em aplicações especiais, como em conexões que devem suportar pressões elevadas de água; e em alguns casos com potencial para a substituição da alma metálica de reforço.

Atualmente vários compósitos termoplásticos estão sendo utilizados para a substituição de metais em várias aplicações, principalmente devido [14]:

- Melhor desempenho específico, possibilitando produtos mais leves;
- Resistência à corrosão superior e menor fragilização sob baixas temperaturas;
- Permitir a integração de um número maior de componentes, reduzindo as operações de montagens e acabamento.

Um possível nicho de aplicações, para a substituição de metais pelos compósitos PVC/fibras de vidro longas, seria os dispositivos sanitários, tais como torneiras, bombas, válvulas e tanques, nos quais as vantagens da integração de partes, resistência à corrosão e à elevada credibilidade do PVC neste setor, poderiam ser um diferencial competitivo [18].

1.5. Principais desafios para a fabricação do grânulo LF-PVC

Os principais desafios para a produção do grânulo concentrado de PVC/fibras de vidro longas (LF-PVC) foram:

- Número reduzido de equipamentos especializados em universidades e centros de pesquisa, que gerou a necessidade de parcerias com empresas privadas da área de PVC, além de um elevado número de adequações em equipamentos e ferramentais;
- Ausência de rovings de vidro comerciais com recobrimento químico (*sizing*) específico para PVC até 2012 [1; 6], onde foi desenvolvido pela empresa Owens Corning, através de um mestrado [19], simultâneo a este trabalho;
- Utilização de uma resina de PVC de baixa estabilidade térmica comparada àquelas usuais. Para a redução da viscosidade do composto de PVC fundido, durante a produção do grânulo LF-PVC, foi utilizada uma resina de elevada fluidez, ou seja, valor K reduzido, que

apresentava janela de processabilidade mais estreita, necessitando um trabalho intenso de adequação na estabilização térmica do composto.

1.6. Objetivos

1.6.1 Objetivos gerais

O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver um compósito de PVC reforçados com fibras longas de vidro (LF-PVC) e moldado por injeção, de modo a se obter um bom balanço de propriedades mecânicas, caracterizadas por tração, flexão e impacto, sob condições normais de temperatura.

1.6.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Desenvolvimento de um grânulo concentrado de fibras de vidro longas (LF-PVC) para reforçar compostos de PVC rígido moldados por injeção;
- Produção dos grânulos LF-PVC através da técnica similar à de recobrimento de fios (*wire coating technique*);

Como decorrência deste trabalho, se espera:

- Ampliar as aplicações do PVC, possibilitando sua utilização em aplicações de engenharia, como em peças técnicas e em conexões especiais, de modo a competir com outros termoplásticos, como polipropileno, poliamida, etc.;
- Contribuir cientificamente e tecnologicamente a sociedade, amenizando a carência de trabalhos sobre compósitos de PVC\fibra de vidro;
- Aperfeiçoar e patentear o método inovador, desenvolvido por Grizzo [1], de incorporação de fibras de vidro longas em compostos de PVC, através de equipamentos usuais da indústria brasileira do PVC.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. Fundamentos sobre PVC

2.1.1. Resinas de Suspensão [3]

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

Os compostos de PVC rígidos são produzidos a partir de resinas de suspensão. Essa resina é um pó constituído de partículas ou grãos de formatos irregulares com larga distribuição granulométrica de 50 a 200 μm e com uma microestrutura extremamente porosa que facilita a incorporação dos aditivos para a formação do composto de PVC, conforme mostrado na figura 2.1(a).

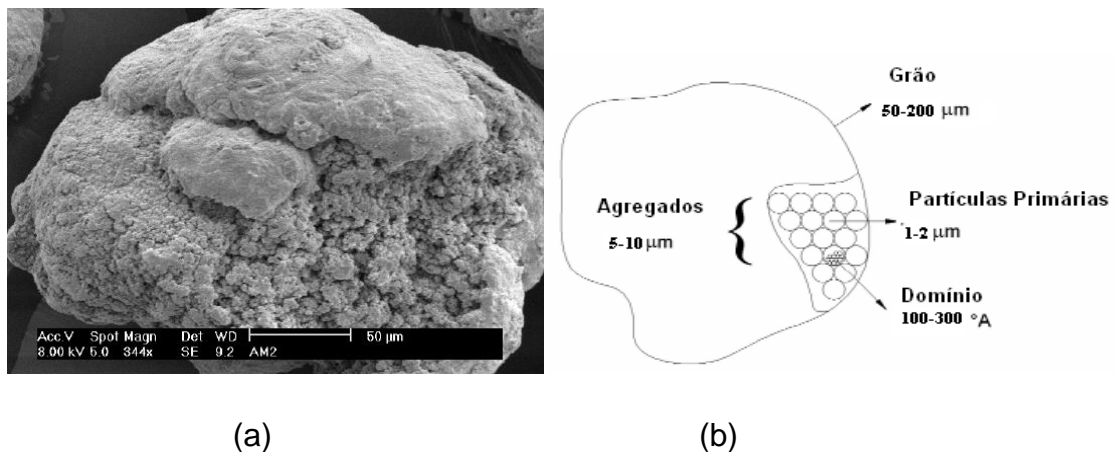


Figura 2.1 a) Micrografia de uma partícula (grão) de PVC, produzidas pelo processo de suspensão, obtidas por microscopia eletrônica de varredura [3]. b) Representação da morfologia de uma partícula de PVC obtida pelo processo de suspensão [20].

A morfologia das partículas é complexa, conforme representado na figura 2.1(b), apresentando baixo grau de cristalinidade, normalmente entre 5 e 10%. Cada grão é constituído por muitos agregados formados por inúmeras

partículas primárias de tamanho entre 1 e 2 μm . As partículas primárias são compostas por domínios de 100 a 300 Å, formados por regiões cristalinas de tamanhos entre 50 e 100 Å; (constituídas de estruturas lamelares com configuração predominantemente atática, mas apresentando pequenos segmentos sindiotáticos) interconectadas por segmentos de cadeias desordenadas da região amorfa [20].

2.1.2. Aditivos e Compostos do Tipo Dry-Blend

Aditivos são substâncias, compostos ou produtos químicos variados, adicionados intencionalmente (com finalidades específicas) aos polímeros, com a intenção de modificar e ou melhorar suas propriedades intrínsecas. Ao se quantificar os aditivos numa formulação de PVC, geralmente se utiliza a unidade PCR ou PHR (*Parts per Hundred of Resin*), ou seja, *parte por cem de resina*, que corresponde a massa do aditivo em relação a 100 unidades de massa de resina, assim 5 PCR de um determinado aditivo, para 100 kg de resina, corresponde a 5 Kg do aditivo a ser incorporado na resina. A tabela 2.1 demonstra os principais aditivos e seus correspondentes efeitos ao serem incorporados em uma determinada formulação de PVC.

A incorporação dos aditivos na resina de PVC, produzidas por suspensão, ocorrerá em misturadores intensivos do tipo bateadeira, também denominados turbomisturadores, misturadores de alta velocidade ou misturadores tipo Henschel, num processo em batelada. Os misturadores intensivos são formados por uma câmara cilíndrica, que em seu fundo apresentam pás de misturas, capazes de se movimentarem em altas velocidades, promovendo a agitação do sistema e a mistura dos componentes.

Os aditivos são adicionados de acordo com recomendações práticas. Para formulações de compostos rígidos, a resina de PVC em suspensão e todos os aditivos são introduzidos no início e misturados em alta velocidade até a temperatura na faixa de 120 a 130°C, onde todos os estabilizantes térmicos e lubrificantes sólidos sofrem fusão, além do aumento da porosidade das partículas, que facilita a incorporação dos aditivos líquidos ou fundidos, que são

absorvidos pela resina, formando um composto na forma de um pó seco de fluxo livre, denominado *dry-blend*.

Tabela 2.1 Principais aditivos incorporados ao PVC e seus efeitos nas formulações [3].

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

A adição de cargas minerais e outros aditivos particulados pode ser realizada no início da mistura, porém parte dos aditivos poderá ser absorvida por eles, alterando algumas características dos compostos, como por exemplo, a dureza ou o desempenho reológico. Após a formação do *dry-blend*, deve ocorrer um resfriamento até a faixa entre 40 e 50°C, de forma a evitar a formação de aglomerados e reduzir a tendência à degradação termoquímica do composto. Resfriadores verticais ou horizontais (tipo *Ribbon Blender*) são normalmente utilizados, conforme a figura 2.2 que mostra a combinação de misturadores intensivos com dois tipos diferentes de resfriadores. Após o

resfriamento, o *dry-blend* pode ser alimentado diretamente nos equipamentos de transformação para a produção de tubos, perfis rígidos, filmes e laminados extrudados ou calandrados; ou ser granulado com auxílio de extrusoras dupla rosca contra-rotacionais, ou extrusoras planetárias, ou em misturadores contínuos (plastificadores) a fim de serem moldados para a produção de conexões, componentes, etc.

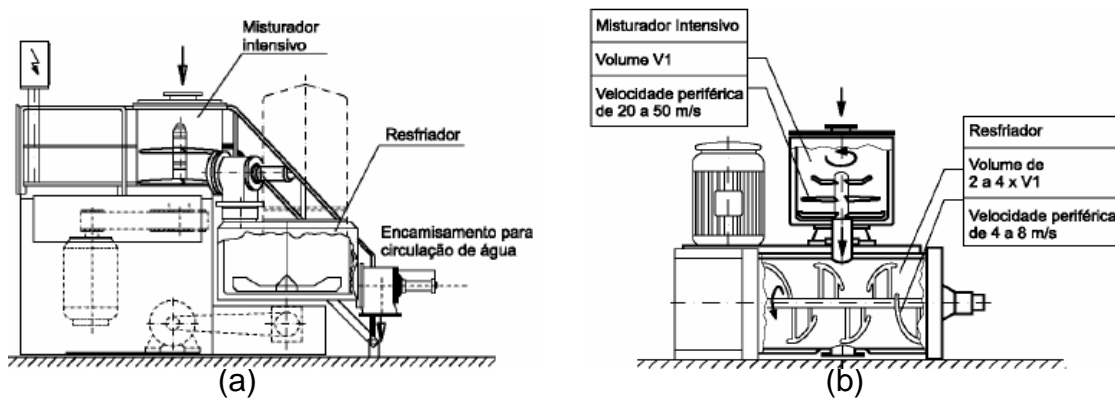


Figura 2.2 a) Representação de um misturador intensivo com um resfriador vertical. b) Representação de um misturador intensivo com um resfriador horizontal (tipo Ribbon Blender) [3].

Os processos de transformações dos compostos de PVC em produtos finais dependem dos fenômenos de gelificação e fusão da resina de PVC. Esses processos ocorrem através da aplicação progressiva de cisalhamento e temperatura proporcionando malaxação durante a mistura, sendo resumidamente descrito pela destruição progressiva dos aglomerados de partículas primárias (grãos) com posterior liberação das partículas primárias para a formação de um gel homogêneo cujas forças de interação entre as partículas primárias são fracas (gelificação). Com a contínua aplicação de malaxação, entre 180 e 210°C, ocorre a destruição do gel através da fusão das partículas primárias. Neste estágio o material fundido se encontra num estado viscoso com uma elevada interdifusão macromolecular, resultando num aumento da resistência do composto fundido (viscoelasticidade) que melhora a resistência mecânica do moldado. A aplicação contínua do calor e cisalhamento pode levar à destruição dos domínios cristalinos (cristalitos) e a

ruptura das macromoléculas (degradação do composto), reduzindo o desempenho mecânico do produto [3].

O grau de gelificação possui uma relação direta com o desempenho mecânico dos produtos finais de PVC, sendo que um nível adequado situa-se entre 60 e 80%. Nesta faixa as partículas primárias apresentam elevado grau de coesão, através de ligações fortes, porém apresentando ainda pequenos vazios estruturais que trabalham como aliviadores de tensões. Quando o grau de gelificação é superior a 80%, a matriz vinílica fica sem vazios estruturais, que torna o material frágil devido à concentração de tensão, além da fácil propagação de trinca até a ruptura [3]. Apesar do estado de gelificação do composto de PVC ser intrinsecamente ligado ao seu desempenho mecânico e a sua capacidade de penetração através da difusão das macromoléculas para o interior do *roving* de vidro, este não é o objetivo deste trabalho.

Para se estudar a gelificação e a fusão dos compostos de PVC utiliza-se o ensaio de reometria de torque, sendo caracterizado pelo processamento do material em uma câmara aquecida, equipada com dois rotores giratórios contra-rotacionais a uma rotação constante e pré-determinada. A figura 2.3 mostra uma curva típica de reometria de torque apresentando as etapas de gelificação e fusão, além de parâmetros importantes, como o torque e o tempo necessário para a fusão e a estabilização do composto de PVC.

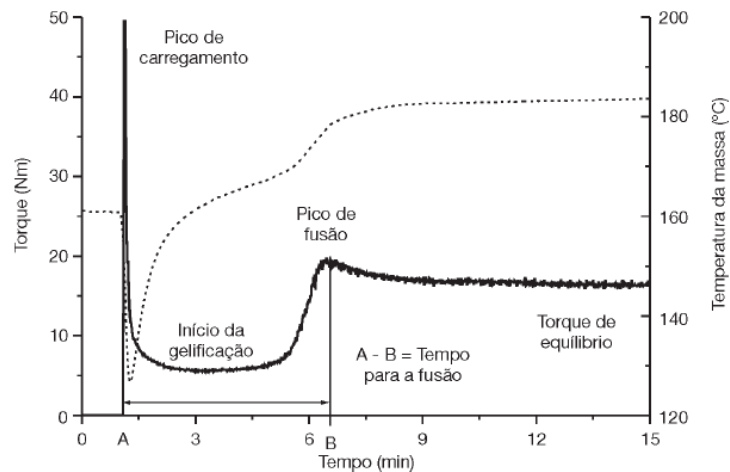


Figura 2.3 Curva típica de um ensaio de reometria de torque de um composto de PVC. A linha pontilhada denota a temperatura da massa e a linha sólida denota o torque necessário para movimentar os rotores [3].

2.1.3. Principais Características Tecnológicas, Mercado e Aplicações

O PVC, como composto, pode ser encontrado em qualquer cor, transparência e opacidade, podendo ser designado como um polímero polivalente. É o mais versátil dentre os plásticos devido à necessidade de incorporação de aditivos, principalmente para amenizar sua elevada sensibilidade a degradação termomecânica; também a presença do átomo de cloro torna a molécula polar, aumentando sua afinidade com uma ampla gama de aditivos, além da morfologia porosa de algumas partículas, como as produzidas por suspensão, que facilita a incorporação dos aditivos. Dessa forma o PVC, em quase sua totalidade, é encontrado na forma de compostos, apresentando uma elevada versatilidade de características, aplicações, desde o material rígido, como em tubos e perfis para construção civil, até o flexível como encontrado em brinquedos e calçados; além da possibilidade de ser fabricado/processado por diferentes métodos de fabricação como injeção, extrusão, calandragem, espalmagem, etc. [3].

Os produtos de PVC são caracterizados por apresentar longo ciclo de vida, algumas vezes superiores a 20 anos; propriedades de resistência ao fogo,

devido à presença do elemento cloro em sua estrutura macromolecular que o torna naturalmente antichama; boa resistência ao intemperismo; excelente acabamento; boa relação custo-benefício, etc., que justifica seu grande uso na construção civil como em tubos, conexões, perfis, fios e cabos; além de outras aplicações como em calçados, laminados técnicos, embalagens, entre outros. Por causa da resina de PVC ser atóxica e inerte, e quando são incorporados apenas aditivos com as mesmas características, são produzidos compostos que permitem contato com alimentos, como filmes e lacres para embalagens; materiais médico-hospitalares, como cateteres e bolsas para acondicionamento de sangue até em brinquedos e materiais infantis. Apresenta 43% de seus insumos provenientes de fontes não renováveis, como o petróleo e o gás natural, porém existindo tecnologias alternativas como a utilização de alcoóis vegetais provenientes da cana-de-açúcar, que atualmente já se encontra disponível comercialmente [3].

O consumo mundial da resina de PVC em 2011 foi de aproximadamente 32 milhões de toneladas [21]. Já o consumo aparente brasileiro em 2009 foi de cerca de 930 mil toneladas, sendo que 69,6% foi destinado a construção civil (650 mil toneladas) (Fonte: Abiquim/Coplast [22]). Segundo o relatório elaborado pelo website ReportBuyer [21] o consumo global de PVC deverá alcançar 49,5 milhões de toneladas em 2020, estimulados principalmente pelo aumento da demanda dos países asiáticos.

Um diferencial do PVC é sua facilidade de identificação devido ser autoextinguível (teste de chama) e à presença do elemento químico cloro (teste do fio de cobre ou de Beilstein). Dessa forma o índice de reciclagem de produtos pós-consumo de PVC no Brasil foi de 19% em 2011, que corresponde a cerca de 30 mil toneladas (fonte: Instituto do PVC [23]).

2.2. Fibras de Vidro

As fibras de vidro são reforços fibrosos de origem sintética que possuem diferentes propriedades físicas e mecânicas, e dependendo da composição de seus óxidos formadores podem ser classificados através de normas

internacionais, como por exemplo, ASTM D 578, conforme apresentado na tabela 2.2.

Tabela 2.2 Variação das propriedades das fibras de vidro em função de sua composição [5].

Composição	Tipo A	Tipo C	Tipo E	Tipo S
SiO_2	72,0	64,4	55,2	64,4
Al_2O_3	1,0	4,1	14,5	25,0
CaO	8,0	13,4	18,7	-
MgO	4,0	3,3	4,6	10,3
Na_2O	14,0	8,5	0,3	0,3
K_2O	-	1,1	0,2	-
B_2O_3	-	4,7	6,5	-
Características	Tipo A	Tipo C	Tipo E	Tipo S
Densidade (g/cm^3)	2,50	2,49	2,54	2,48
Resistência a Tração (GPa)	3,00	3,3	3,45	4,59
Módulo de Elasticidade (GPa)	69	69	70	86
Diâmetros (μm)	-	-	3-20	8-13
Coeficiente de Condutividade Térmica (W/mK)	-	13	13	13
Coeficiente de Expansão Térmica (ppmK^{-1})	$8,6 \times 10^{-6}$	$7,2 \times 10^{-6}$	$4,9 \times 10^{-6}$	$5,6 \times 10^{-6}$

São produzidas através da mistura, da fusão em temperatura próxima a $1400\text{ }^\circ\text{C}$ e da fiação de seus óxidos formadores, que depois de fundidos são forçados, pela ação da gravidade, a atravessar matrizes perfuradas com centenas de orifícios, produzindo uma série de filamentos extrudados. Posteriormente os filamentos recebem um tratamento superficial (*sizing*) antes

de serem simultaneamente embobinados em carretéis. O fluxo de fabricação das fibras de vidro é apresentado resumidamente na figura 2.4.

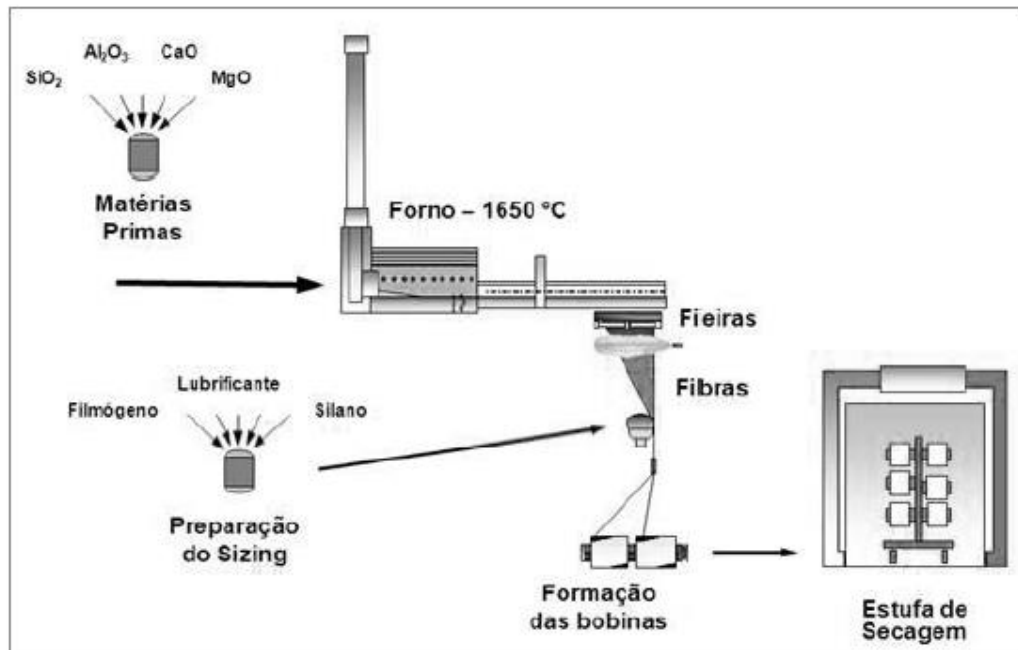


Figura 2.4 Fluxo de fabricação das fibras de vidro [19].

O *sizing* (encimazem) é uma emulsão polimérica constituída por: a) Poli (álcool vinílico) (PVAI) para proteger a fibra e evitar a absorção de água; b) uma substância lubrificante para reduzir o atrito entre as fibras durante o processamento; e c) um agente de acoplamento, geralmente um organossilano, para melhorar a adesão da fibra de vidro com a matriz polimérica.

As fibras de vidro são disponibilizadas de várias formas como em filamentos contínuos (*rovings*), tecidos, não tecidos, mantas e fibras curtas (picadas ou moídas), sendo estas últimas as mais utilizadas para reforçar termoplásticos [5; 7; 19].

O primeiro desenvolvimento para a produção da fibra de vidro contínua foi o óxido de cal-trióxido de alumínio-silicato de boro, designado por Vidro-E (*E-glass*) ou também conhecido por *fiberglass*, possuindo alta resistência, rigidez e resistência elétrica, além de possuir o menor custo em relação aos outros tipos de vidros, correspondendo entre 80% e 90% da produção comercial das fibras de vidro. As fibras do tipo S (*S-glass - strength*) possuem

alto teor de sílica apresentando resistência e módulo de elasticidade superiores às fibras do tipo E, além de possuírem boas propriedades sob altas temperaturas. As fibras do tipo C (*C-glass - chemical glass*) têm uma maior resistência à corrosão química em relação às do tipo E, porém seu custo é superior e sua resistência mecânica é inferior. As fibras do tipo A (*A-glass*) são utilizadas com finalidade estética para melhorar a aparência das superfícies e a transparência. Ainda existem outros tipos de fibras de vidro, como a do tipo AR (*alkali resistance glass – resistência alcalina*), tipo E-CR (*chemical resistance*), etc. [1; 5; 19].

2.3.Reforçamento de Termoplásticos com Fibras de Vidro para Aplicações de Engenharia

O desempenho mecânico da maioria dos termoplásticos para a aplicação em peças técnicas de engenharia se torna limitado em relação aos materiais tradicionais, como os metais, quando utilizado isoladamente, em virtude a dois fatores:

- i) Baixa manutenção da rigidez e da resistência mecânica sob elevadas temperaturas de serviço ou sob longos períodos de carregamento mecânico;
- ii) Baixa tenacidade e resistência ao impacto.

Geralmente para solucionar as limitações da rigidez e da resistência mecânica recorre-se a possíveis alterações no design das peças ou utilizam-se elementos estruturais como costelas e nervuras. Outras possíveis soluções são a utilização de blendas poliméricas ou a incorporação de cargas e fibras reforçantes [5].

As fibras de vidro são os materiais mais utilizados para reforçar mecanicamente termoplásticos em virtude da boa relação custo/benefício. Termoplásticos, como o PVC, são usualmente reforçados com fibras de vidro curtas, mas também podem ser reforçados com fibras de vidro longas, a fim de serem moldados. Fibras curtas (picadas ou moídas) são geralmente incorporadas à matriz termoplástica durante a compostagem com auxílio de

extrusoras dupla rosca, formando grânulos cilíndricos de 3 a 5 mm de comprimento que apresentam as fibras uniformemente distribuídas pelo seu volume. A principal desvantagem do reforçamento com fibras curtas é a insignificante melhoria na tenacidade e na resistência ao impacto do compósito [24].

Para solucionar os problemas da baixa tenacidade dos termoplásticos recorre-se ao uso de aditivos elastoméricos ou através da fabricação de blendas poliméricas. Porém, muitas vezes, essas técnicas promovem a melhoria da tenacidade juntamente com a diminuição de outras propriedades, como a rigidez [25]. Neste cenário, onde se pretende melhoria simultânea de rigidez, resistência mecânica e resistência ao impacto, recomenda-se o reforçamento com fibras longas [25].

O reforçamento com fibras longas é usualmente denominado o processo em que fibras contínuas, como as dos rovings, são incorporadas a matrizes poliméricas principalmente pelos seguintes métodos: i) pultrusão no estado fundido (*melt pultrusion*) [26; 27]; ii) recobrimento (*wire coating*) [1] ; iii) pultrusão tradicional - impregnação do roving em banheira contendo solução, emulsão ou suspensão polimérica (estado líquido) (*pultrusion in bath, liquid pultrusion*) [28; 29] ou pó de polímero (*powder infiltration, dry pultrusion*) [30], com posterior incorporação em matriz de pultrusão; iv) polimerização “in situ” [31]. O material impregnado é picotado para a formação dos grânulos, usualmente *pellets* ou *shapes*, que apresentam as fibras dispostas paralelamente ao comprimento, de tamanho entre 10 e 50 mm, preferencialmente entre 10 e 20 mm para posterior moldagem por injeção ou conformação por extrusão, ou entre 20 e 50 mm para posterior moldagem por compressão ou para a produção de pré-formas, insertos ou componentes [32].

Os grânulos de termoplásticos reforçados com fibras de vidro longas (*Long Fiber Thermoplastics – LFT*) podem ser divididos em duas classes [33; 34]:

- i) Grânulos prontos para o uso (*ready to use granules*) (*LFT pellets*)

São grânulos já prontos para o uso, alimentados diretamente nos equipamentos de transformação, preferencialmente para conformação por

extrusão, moldagem por injeção ou por compressão. Apresentam conteúdos de fibra entre 10 e 70 % em massa, preferencialmente entre 20 e 45 % em massa [30; 35].

ii) Grânulos concentrados (*LFT pellets concentrate*)

São grânulos com elevados conteúdos de fibra, de 40 a 80 % em massa, preferencialmente entre 60 e 75 % em massa, que podem ser misturados com outros termoplásticos ou diluídos numa mesma resina ou em “grades” diferentes [27]. Esses grânulos podem ser diluídos mecanicamente a seco, como ocorre em tamboreamento ou sob agitação. Podem ser adicionados aditivos como oleamidas ou erucamidas (0,1 -2%) para facilitar a dispersão na moldagem.

Segundo Thomason [12; 13], os métodos que utilizam fibras longas produzem resultados de propriedades superiores aos termoplásticos reforçados com fibras curtas, pois existe a possibilidade de incorporar um conteúdo maior de fibras longas (0-70 % em massa) em relação às fibras curtas (0-40 % em massa). Também a incorporação com fibras longas reduz a degradação do comprimento médio final das fibras possivelmente em virtude da incorporação prévia a moldagem possibilitar uma maior proteção às fibras, gerando uma melhoria simultânea de rigidez e tenacidade nos produtos moldados [36].

Os termoplásticos reforçados com fibras longas (LFT) são uma boa opção para serem utilizados em aplicações industriais, como em materiais esportivos, da construção civil e da indústria automotiva, onde se apresenta um grande potencial para a substituição de metais, de termoplásticos reforçados com fibras curtas e de termofixos [36].

No final deste trabalho, no apêndice A, é apresentado maiores informações sobre o processamento e *design* de equipamentos para termoplásticos reforçados com fibras longas (LFT). Já no apêndice B é apresentado resumidamente os fundamentos sobre reforçamento e propriedades mecânicas de compósitos poliméricos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A pesquisa bibliográfica foi realizada através de uma busca direcionada para artigos, patentes e produtos relacionados aos seguintes tópicos:

- Reforçamento de compostos de PVC com fibras de vidro (3.1);
- Reforçamento de termoplásticos com fibras de vidro (3.2);
- Fundamentos, processos de incorporação e de moldagem de fibras de vidro longas em polímeros (3.3).

As principais bases bibliográficas consultadas foram:

- i. Sistemas on line: Probe (<http://www.sciencedirect.com/>); Web of Science (<http://www.webofscience.com/>); Scielo (<http://www.scielo.br/>); e Google Acadêmico (<http://scholar.google.com.br/>);
- ii. Acervos de instituições de ensino e pesquisa, além de revistas especializadas da área de polímeros e compósitos;

Notou-se uma carência de artigos técnicos sobre compósitos de PVC reforçados com fibras de vidro, que proporciona a este trabalho uma excelente oportunidade para uma contribuição tecnológica e científica.

Neste capítulo são apresentadas contribuições relevantes de alguns trabalhos científicos relacionados com a linha de pesquisa deste trabalho.

3.1. Reforçamento de compostos de PVC com fibras de vidro

Nos trabalhos publicados sobre compósitos de PVC rígido reforçados com fibras de vidro [6], inicialmente foi realizada a preparação do *dry-blend*, através da mistura da resina de PVC com os aditivos em misturadores intensivos em ciclos de até 8 minutos. Todos os componentes da formulação foram adicionados no início da agitação, sendo homogeneizados em altas velocidades até que a temperatura alcançasse até 120°C, onde determinados aditivos sólidos, como estabilizantes térmicos e lubrificantes, sofrem fusão, sendo totalmente absorvidos pelas partículas de PVC ou revestindo-as, para a formação do *dry-blend*.

Antes da incorporação das fibras de vidro, o *dry-blend* foi alimentado em diversos equipamentos de transformação, como misturador tipo Banbury [37], calandras [37], extrusoras monorosca [6] e dupla-rosca contra-rotacional [1; 2], para a fusão, plastificação e homogeneização do material.

A incorporação das fibras de vidro ocorreu resumidamente de duas principais formas:

- i) Através de métodos que incorporam fibras de vidro curtas ou picadas em calandra [37], em extrusora monorosca [6] e através de alimentação lateral forçada com auxílio de um alimentador acoplado a extrusora dupla-rosca corotacional [15; 38; 39], formando grânulos reforçados;
- ii) Através de métodos que incorporam fibras de vidro longas, onde a fibra de vidro no formato contínuo tipo *roving* é alimentada perpendicular a uma matriz de recobrimento de fios [1; 2] ou de pultrusão [40], sendo que o *roving* revestido foi picotado para a formação de grânulos de PVC reforçados com fibras de vidro longas (LF-PVC).

Posteriormente os grânulos reforçados com fibras curtas ou os grânulos reforçados com fibras longas foram utilizados para a confecção dos corpos de prova através de moldagem por injeção ou por prensagem e corte.

A seguir são apresentados maiores detalhes sobre os trabalhos prospectados sobre compostos de PVC reforçados com fibras de vidro.

3.1.1. Compósitos de PVC Reforçados com Fibras de Vidro Curtas - Incorporação por Calandragem

Silverman [37] reforçou um composto de PVC rígido com 10, 20 e 30 % em massa de fibras de vidro curtas de 6,4 mm. Inicialmente em um misturador intensivo tipo Henschel foram misturados a 25°C em alta velocidade a resina de PVC, um estabilizante a base de estanho e um óleo mineral lubrificante, sendo em seguida introduzidas as fibras de vidro curtas tipo E em três proporções 11, 25 e 43 PCR no compósito. As composições foram

homogeneizadas e plastificadas com auxílio de um misturador tipo Banbury a 180°C, sendo o composto em seguida calandrado a 120°C por 2 minutos. O composto calandrado foi granulado e moldado por injeção para a confecção de corpos de prova para ensaios de tração, flexão, impacto Izod, fadiga, fluência sob flexão e expansão térmica. A tabela 3.1 resume alguns dos principais resultados obtidos.

Tabela 3.1 Resultados de algumas propriedades para compósitos de PVC rígido reforçados com fibras de vidro curtas [37].

Propriedades	Porcentagem de fibra de vidro (% em massa)			
	0	10	20	30
Tração (ASTM D-638)				
Resistência (MPa)	53,8	71,0	90,3	98,6
Módulo (GPa)	3,24	4,89	7,24	8,60
Deformação na Ruptura (%)	3*	2,2	2,1	1,8
Flexão (ASTM D-790)				
Resistência (MPa)	91,7	101,4	128,9	135,1
Módulo (GPa)	3,17	4,55	6,46	8,34
Impacto IZOD com entalhe (ASTM D-256)				
Resistência (J/m)	37	32	48	53
HDT (ASTM D-648)				
1,8 MPa, (°C)	59	63	66	68

* Deformação no escoamento (%).

A adição de fibras de vidro aumentou as resistências e os módulos, sob tração e flexão, e reduziu consideravelmente a deformação na ruptura em relação ao PVC não reforçado, devido à restrição imposta pelas fibras na deformação da matriz. Observou-se que o composto de PVC rígido apresentava comportamento deformacional tipicamente dúctil enquanto que com a adição das fibras os corpos de prova dos compósitos fraturaram de maneira frágil. Para a resistência ao impacto Izod com entalhe ocorreu uma redução inicial com a adição das fibras, principalmente em decorrência da redução da deformação plástica da matriz e da existência de concentradores

de tensões. Após a diminuição inicial, ocorreu um aumento da resistência ao impacto com o aumento do conteúdo de fibra devido aos fenômenos de desacoplamento (*debonding*) e de arrancamento (*pull out*) das fibras que dissipam energia e previnem a concentração de tensão nas áreas em torno das fibras, além de diminuir a propagação da trinca. Para a temperatura de deflexão térmica (HDT), pequena melhora foi observada com a adição das fibras de vidro curtas, tendendo-se a se aproximar da temperatura de transição vítrea (T_g) do PVC, que é em torno de 76°C, comportamento normalmente observado para termoplásticos amorfos, como o PVC. De uma forma geral a adição das fibras de vidro curtas aumentou as propriedades mecânicas e a estabilidade térmica dimensional, pois reduziu o coeficiente de expansão térmica dos compósitos em comparação ao PVC rígido não reforçado. Também aumentou sua habilidade em sustentar cargas quando submetido a tensões constantes (aumentou a resistência à fluência) e aumentou o número de ciclos antes da fratura cíclica do compósito, pois aumentou a resistência à fadiga. A incorporação das fibras de vidro por calandragem é um método que minimiza a deterioração do comprimento das fibras por impor reduzidas taxas de cisalhamento. Porém é considerado um método muito distante da prática industrial por apresentar baixa produtividade, além de problemas de dispersão associado para conteúdos de fibras superiores a 20 % em massa.

Deanin e Michaels [9] estudaram o reforçamento de compostos rígidos de PVC com fibras de vidro com o objetivo de serem utilizados em uma larga faixa de aplicações de alto desempenho. Neste estudo foi preparada uma formulação de PVC rígido, composta de resina de PVC de média massa molar (100 PCR), estabilizante térmico a base de estanho (3 PCR), auxiliar de processamento (4 PCR) e um lubrificante ácido esteárico (0,5 PCR). Os ingredientes foram misturados em um misturador intensivo tipo Henschel entre 82 e 104°C para a formação do *dry-blend*, que foi em seguida fundido e plastificado em uma calandra a 177°C. As fibras de vidro foram incorporadas ao composto nas concentrações entre 0 e 40 PCR durante uma calandragem de 4 a 7 minutos. As fibras de vidro curtas de 6,4 mm utilizadas foram

fornecidas pela empresa Owens Corning (Fiberglass 885-BD) que segundo o autor, apresentavam um agente de compatibilização adequado para PVC. Atualmente, através de uma consulta pessoal a Owens Corning, foi citado que esta fibra de vidro apresenta um *sizing* multicompatível a diversos termoplásticos, que por ser um *grade* “ultrapassado”, provavelmente não voltará a ser produzido. A composição foi prensada a 182°C por 10 minutos, sendo resfriada sobre pressão, para posterior confecção dos corpos de prova. Foi observada uma não uniformidade na dispersão das fibras nas placas prensadas, principalmente para os conteúdos de 30 e 40 PCR de fibras, devido à dificuldade de dispersão durante a calandragem. A tabela 3.2 resume os principais resultados obtidos neste trabalho.

Tabela 3.2 Propriedades dos compósitos de PVC rígido reforçados com fibras de vidro [9].

Propriedades	Conteúdo de Fibra de Vidro (PCR)					ASTM
	0	10	20	30	40	
Módulo sob Flexão (GPa)	3,4	5,3	5,8	5,9	8,0	D-790
Resistência sob Flexão (MPa)	83	99	102	93	114	D-790
Resistência ao Impacto Izod (sem entalhe) (J/m)	491	443	331	368	411	D-256
Resistência ao Impacto Izod (com entalhe) (J/m)	75	144	197	208	272	D-256
HDT (°C) (254 psi = 1,8 MPa)	71	76	79	79	79	D-648

O reforçamento com as fibras de vidro curtas produziu um aumento significativo na rigidez do PVC rígido e moderado para a resistência sob flexão. A má dispersão das fibras seria a causa pontual da baixa resistência para o compósito com 30 PCR de fibras. As fibras de vidro produziram um aumento gradativo na resistência ao impacto Izod (com entalhe) com a elevação do

conteúdo de fibras, entretanto não sendo tão eficiente quanto o uso de um modificador de impacto, que também foi avaliado. Assim, os compósitos atenderiam apenas a produtos com requisito intermediário sob impacto. Observou-se que o uso conjunto das fibras e do modificador de impacto acarretou prejuízo de desempenho sob impacto, pois o agente de melhoria menos efetivo, que no caso foi a fibra de vidro, controlou o desempenho do compósito.

O compósito de PVC com 40 PCR de fibras produziu um aumento de HDT de apenas 8°C em relação ao PVC rígido não reforçado (71°C). Enquanto que o reforçamento de termoplásticos cristalinos produz um elevado aumento na HDT, para os termoplásticos amorfos, como o PVC, os efeitos são amenos, neste caso de 0,32°C/PCR de fibra de vidro. Isto porque quando os termoplásticos amorfos atingem sua temperatura de transição vítrea (T_g), as cadeias poliméricas adquirem mobilidade para se deformarem (escoarem) de modo a não mais ocorrer o ancoramento das fibras. Já para os termoplásticos cristalinos, quando é atingida sua T_g as cadeias poliméricas da fase amorfa adquirem mobilidade, porém a sua fase cristalina ainda permanece rígida de modo a possibilitar um ancoramento mais eficiente das fibras. Quando se adiciona fibras à matriz polimérica está se restringindo cada vez mais o movimento das cadeias poliméricas de modo a aumentar a HDT do compósito.

As principais conclusões do estudo foram de que a adição de fibras de vidro curtas ao PVC melhorou significativamente sua rigidez e sua resistência a fluência e reduziu o coeficiente de expansão térmica, qualificando-o para novas aplicações de engenharia estrutural. Porém houve uma melhoria moderada na resistência sob flexão, na resistência sob impacto e na temperatura de deflexão térmica (HDT). Foi recomendado estudos para solucionar os problemas da dispersão das fibras e da fluidez do fundido (processabilidade do compósito).

3.1.2. Compósitos de PVC Reforçados com Fibras de Vidro Curtas - Incorporação em extrusora dupla-rosca co-rotacional com alimentação lateral

Balow e Fuccella [38] estudaram o reforçamento de um composto de PVC rígido com 10, 20 e 30 % em massa de fibras de vidro curtas de 6,4 mm. Para a preparação das composições, primeiramente foram misturados a seco, o composto de PVC rígido granulado com as fibras de vidro picadas nas devidas proporções. A composição foi alimentada lateralmente a uma extrusora dupla-rosca corotante, com auxílio de um alimentador lateral, seguido das etapas de granulação, secagem dos grânulos e moldagem dos corpos de prova. Observou-se que a taxa de aumento da resistência sob tração e sob flexão dos compósitos diminuiu significativamente para o conteúdo de fibra acima de 30 % em massa, conforme apresentado na tabela 3.3.

Tabela 3.3 Métodos e desempenho de compósitos de PVC rígido reforçados com fibras de vidro curtas [38].

Propriedades	Porcentagem de Fibra de vidro em massa (%)			
	10	20	30	40
Tração (ASTM D-638)				
Resistência (MPa)	58,6	80	91	93,7
Deformação na Ruptura (%)	8	7	6	5
Flexão (ASTM D-790)				
Resistência (MPa)	103,4	130,3	146,1	153,1
Módulo (GPa)	3,9	5,5	7,2	8,9
Resistência ao Impacto IZOD (J/m) (ASTM D-256)				
Com entalhe	139	128	128	107
Sem entalhe	694	640	587	534
HDT (°C) (ASTM D-648)	74	77	79	81

Na tabela 3.3 se pode observar que o módulo sob flexão dos compósitos apresentou aumento linear até o conteúdo de 40 % em massa de fibras, porém acima dos 30 % em massa ocorreu dificuldade durante a compostagem e a injeção o que poderia restringir comercialmente sua produção para elevados conteúdos de fibras. O compósito de PVC rígido mostrou comportamento semelhante aos compósitos de SAN e de PP compatibilizado, e desempenho superior ao do compósito de PP sem agente compatibilizante, frente às resistências sob tração e sob flexão e para o módulo sob flexão.

A principal conclusão do trabalho foi que o reforçamento do PVC rígido com fibras de vidro curtas melhorou suas propriedades mecânicas, possibilitando-o competir com alguns termoplásticos, como o SAN e o PP. Também sua inerente habilidade de retardância a chamas e de estabilidade dimensional, credencia-o para uso em aplicações não usuais para PVC, como em eletrônicos, eletrodomésticos e em aplicações químicas.

Summers, Faber e Kinson [39] estudaram o desempenho de compósitos de PVC reforçados com até 30 % em massa de fibras de vidro curtas. Os materiais foram disponibilizados pela empresa B. F. Goodrich Chemical Company com a marca registrada de Fiberloc[®]. Não foi citado pelos autores o método de preparação dos compósitos nem dos corpos de prova. Atualmente o produto Fiberloc[®] é comercializado pela empresa PolyOne Co, preparado com o auxílio de extrusoras dupla-rosca corotacionais com alimentação lateral próxima ao final da rosca, geralmente após a degasagem [6].

O aumento do conteúdo de fibras no PVC proporcionou um aumento na resistência sob tração e no módulo sob flexão e uma redução na elongação. Os compósitos de PVC com 30 % em massa de fibras de vidro apresentam resistência sob tração e módulo sob flexão quase que duas vezes superior ao do PVC não reforçado, alcançando respectivamente 96,5 MPa e 8,2 GPa. A resistência ao impacto foi aumentada com a adição das fibras de vidro, especialmente devido ao aumento na resistência a propagação de trincas. Os valores da resistência ao impacto Izod com entalhe estiveram entre 43 e 96 J/m, e sem entalhe entre 267 e 480 J/m. Os desempenhos apresentados permitiram considerar os compósitos de PVC na substituição da madeira em

diversos produtos, conforme atualmente se observa na construção civil como em janelas, portas, forros, etc.

A HDT do compósito apresentou um aumento significativo para a temperatura de deflexão térmica (HDT) alcançando 86°C, possivelmente para o conteúdo de 30 % em massa. O coeficiente linear de expansão térmica foi reduzido pela metade com a adição de fibras de vidro para valores próximos ao do alumínio, possibilitando o uso conjugado dos materiais em uma temperatura superior, a qual o PVC não reforçado, não poderia ser utilizado.

Neste trabalho foi mostrado que uma técnica adequada de compatibilização é necessária para a manutenção da resistência a tração quando em aplicações onde existe contato com a água quente, como em tubos e conexões. A figura 3.1 mostra duas imagens resultantes de microscopia eletrônica de varredura de dois compósitos de PVC, um com excelente adesão fibra-matriz (Fiberloc[®]), e o outro com uma pobre adesão interfacial. O compósito com pobre adesão interfacial apresentou as superfícies das fibras "lisas", com ausência de composto aderido e com a existência de um espaço vazio na região de contato fibra-matriz. Já para o compósito Fiberloc[®] pode ser observada matriz aderida às superfícies das fibras, além da formação de uma interface na região de contato entre a fibra e a matriz, o que indica uma boa adesão interfacial.

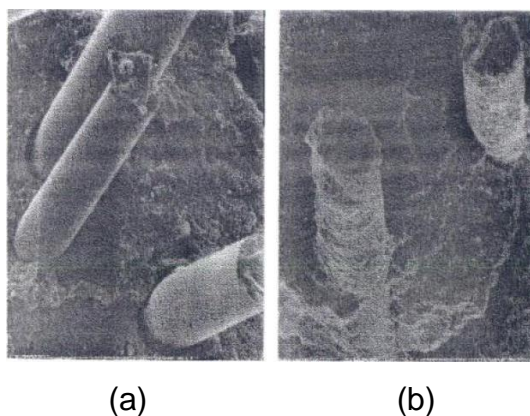


Figura 3.1 Micrografia eletrônica de varredura de compósitos de PVC com pobre (a) e com excelente (b) adesão com as fibras de vidro [39].

A empresa PolyOne disponibiliza a referência [15] em sua *homepage* (www.polyone.com), onde são apresentadas as especificação de compósitos

de PVC reforçados com fibras de vidro curtas, de nome comercial Fiberloc®, sendo suas propriedades apresentadas na tabela 3.4.

Segundo Feltran [6], a PolyOne é a principal empresa produtora de compósitos de PVC reforçados com fibras de vidro no mundo, sendo preparados com auxílio de extrusoras dupla-rosca corotacionais com alimentação lateral, geralmente após a zona de degasagem, proporcionando uma boa mistura e um baixo cisalhamento devido ao desenho específico da rosca para PVC rígido [15; 38; 39]. Este método de incorporação é semelhante ao utilizado para a maioria dos compósitos termoplásticos, pois proporciona um elevado grau de mistura e um baixo cisalhamento as fibras, reduzindo sua deterioração. Entretanto este equipamento não é comum aos utilizados na indústria brasileira do PVC, sendo considerado raro.

Convencionalmente são utilizadas extrusoras dupla-rosca contra-rotacionais interpenetrantes, que possibilitam maior transporte de matéria, maior grau de cisalhamento e maior troca de calor, convertendo compostos na forma de pó em material plastificado sob temperaturas inferiores, que asseguram uma margem superior contra a degradação do PVC, reduzindo as quantidades de lubrificantes e estabilizantes térmicos, além da redução de custos. Porém a incorporação de fibras de vidro com auxílio dessas extrusoras possivelmente acarreta uma severa deterioração das fibras, em virtude dos altos cisalhamentos impostos as fibras, reduzindo sua eficiência como reforço, e gerando produtos com baixo desempenho mecânico.

Conforme a tabela 3.4, os módulos e as resistências, sob tração e sob flexão, aumentaram com a elevação do conteúdo de fibras. Já a resistência ao impacto Izod com entalhe e a HDT não foram muito sensíveis ao aumento do conteúdo de fibras, estando a HDT entre 72,8 a 77,8°C.

Em virtude da raridade no mercado nacional de extrusoras dupla-rosca corotacionais adequadas para PVC rígido, devem ser estudados métodos alternativos de incorporação de fibras de vidro, conforme os trabalhos [6], além do proposto nesta tese.

Tabela 3.4 Dados de desempenho de compósitos de PVC reforçados com fibras de vidro produzidos pela empresa PolyOne [15].

Nome Comercial Geon™ Fiberloc™	80520	81520	85520	97520	80530	81530
Conteúdo de fibras (% em massa)	20	20	20	20	30	30
Módulo sob tração (GPa) (ASTM D-638)	6,2 *	7,6 *	6,9 *	7,0 **	8,6 *	9,6 *
Limite de Resistência sob tração (MPa) (ASTM-D638) (51 mm/min.)	79,3 *	96,5 *	68,9 *	60,3 **	86,2 *	103 *
Deformação na Ruptura	3	2	2	-	3	2
Módulo sob flexão (GPa) (ASTM D-790)	5,5	6,9	6,2	6,4	7,9	9,3
Limite de Resistência sob flexão (MPa) (ASTM D-790)	121	138	103	96,1	145	159
Resistência ao Impacto Izod com entalhe (J/m) (ASTM D-256A)	110	110	53	91	110	110
Resistência ao Impacto Izod sem entalhe (J/m) (ASTM D-4812)	430	320	430	-	430	270
HDT (°C) (1,8 MPa) (ASTM D-648)	76	78	77	73	76	78
Usos	A	B	C	E	A	B

* 51 mm/min.

** 5,1 mm/min.

A - Eletroeletrônicos, construção civil e de uso geral (alta fluidez)

B - Soluções para transporte de fluidos e de uso geral (alta fluidez)

C - Soluções para transporte de fluidos e de uso geral (média fluidez)

E - Aplicações externas e perfis (extrusão)

3.1.3. Compósitos de PVC Reforçados com Fibras de Vidro Curtas - Incorporação por extrusora monorosca

Feltran [6] teve como proposta permitir que a incorporação da fibra de vidro fosse efetuada em equipamentos utilizados na indústria brasileira do PVC, a partir da mistura do *dry-blend* com as fibras, seguido de homogeneização e plastificação em extrusoras dupla-rosca contra-rotacionais.

No estudo foi utilizada uma fibra de vidro curta (737B), fornecida pela empresa Owens Corning, de 14 µm de diâmetro, em dois tipos de formas, picada e moída, de 6,4 mm e 1,5 mm de comprimento, respectivamente. Devido a não existência de tratamento superficial específico para PVC disponível no mercado nacional, foi utilizado um tratamento normalmente utilizado para compósitos de poliuretano (PU), visto PVC e PU possuem

elevada afinidade química (polares) [6]. Foi utilizada uma formulação para perfis rígidos de PVC (100 PCR de resina de PVC K 61; 4 PCR complexo estabilizante a base de cálcio/zinco; 8 PCR modificador de impacto a base acrílica; 1 PCR auxiliador de processamento de base acrílica), que foi preparada em um misturador intensivo, sendo a fibra picada introduzida e homogeneizada apenas no resfriador, em conteúdos de 5 e 20 % em massa. Nos compósitos com 20 % em massa de fibras picadas ocorreu aglomeração das fibras, sendo desconsiderados para os ensaios. As composições foram granuladas com auxílio de uma extrusora monorosca de laboratório com rotação de rosca em 50 RPM (rotação por minuto) e dois perfis de temperatura, 170-175-180°C (T1) e 190-195-200°C (T2). O material granulado foi plastificado em uma calandra a 190°C em velocidade de 20 RPM, permanecendo por 3 minutos após iniciada a plastificação. O material calandrado foi prensado a 100 Kgf/cm² em um gabarito por 3 minutos a 175°C, seguido de 30 segundos a 200 Kgf/cm². As placas prensadas foram resfriadas sem a abertura do gabarito na prensa, sendo em seguida usinadas com auxílio de um jato de água para a confecção dos corpos de prova. Os resultados dos ensaios podem ser visualizados na tabela 3.5.

O aumento proporcionado pela adição de 5 % em massa de fibras na rigidez foi insignificante em relação ao composto padrão, porém para 20 % em massa o aumento foi de 45%, de 2,2 para 3,0-3,4 GPa. Mesmo assim o valor encontrado para o módulo de rigidez sob tração para o compósito de PVC reforçado com 45% de fibras de vidro é muito inferior ao se comparado com o apresentado na tabela. 3.4. O perfil de temperatura utilizado durante a compostagem em monorosca e o comprimento inicial da fibra utilizada (1,5 ou 6,4 mm) exerceram influência pouco significativa no módulo [6].

Após análise comparativa, entre o resultado do compósito com 20 % em massa de fibras com os das referências anteriores [15; 37], Feltran [6] cita que o desempenho 60% inferiores no módulo de rigidez sob tração de seu compósito foi devido essas referências utilizarem métodos de incorporação que impõem baixo cisalhamento e baixa deteriorização das fibras, como a calandragem e a extrusão em dupla-rosca corrotacional com alimentação

lateral, respectivamente. Além disso, Feltran [6] cita que nestes trabalhos [15; 37], foram utilizados agentes de acoplamento específicos para PVC.

Tabela 3.5 Módulo de rigidez sob tração e resistência ao impacto Charpy com entalhe dos compósitos de PVC reforçados com fibras de vidro e da amostra de PVC padrão não reforçada [6].

Amostras	Módulo Elástico sob Tração (GPa)	Resistência ao Impacto Charpy com entalhe (J/m)
Padrão	2,2	230
Padrão + 5 % em massa fibra picada (T1)	2,4	70
Padrão + 5 % em massa fibra picada (T2)	2,6	72
Padrão + 5 % em massa fibra moída (T1)	2,3	70
Padrão + 5 % em massa fibra moída (T2)	2,5	60
Padrão + 20 % em massa fibra picada (T1)	*	*
Padrão + 20 % em massa fibra picada (T2)	*	*
Padrão + 20 % em massa fibra moída (T1)	3,1	45
Padrão + 20 % em massa fibra moída (T2)	3,3	43

T1: 170-175-180°C

T2: 190-195-200°C

* Formação de aglomerados durante a incorporação da fibra de vidro no misturador.

A resistência ao impacto foi fortemente influenciada pelo conteúdo de fibras, sofrendo uma queda considerável de 230 para 60-80 J/m para 5 % em massa de fibras e de 230 para 40-60 J/m para 20 % em massa de fibras, que segundo o autor foi consequência do efeito concentrador de tensão que a fibra impôs a matriz polimérica e sendo um indício da pouca adesão interfacial. Análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das superfícies criofraturas dos compósitos mostraram a ocorrência do arrancamento das

fibras (*pull-out*), sendo que as fibras arrancadas se apresentavam lisas, indicando uma baixa adesão entre a fibra de vidro com *sizing* para PU e a matriz vinílica.

Segundo Feltran [6], a incorporação das fibras de vidro curtas ao PVC rígido utilizando técnicas de processamento convencionais da indústria brasileira do PVC mostrou-se, para o conteúdo de 20 % em massa, inviável utilizando-se fibras picadas (6,4 mm), devido à formação de aglomerados, e viável utilizando-se fibras moídas (1,5 mm). Uma sugestão de destaque do autor foi analisar a utilização de fibras de vidro com agentes de acoplamento específicos para PVC.

3.1.4. Compósitos de PVC Reforçados com Fibras de Vidro Longas - Incorporação por matriz de recobrimento de fios

Grizzo [1; 2], desenvolveu um método inovador de incorporação de fibras de vidro aos compostos de PVC. Através do recobrimento do *roving* de vidro com um composto de PVC rígido que apresentava quantidade considerável de plastificante (50 PCR), de dureza intermediária (semirrígido), com o auxílio de extrusora e matriz similar a de recobrimento de fios. Após a extrusão o *roving* revestido foi picotado para a produção de grânulos que posteriormente foram utilizados para reforçar um composto de PVC rígido.

As fibras de vidro foram disponibilizadas no formato de *roving* pela empresa Owens Corning, apresentando Tex (g/km) 98; diâmetro de filamento de 13 µm; vidro tipo 'E' ou 'E-CR' (ASTM D578-98); e *sizing* aminosilano não específico para PVC, visto sua não disponibilidade no mercado nacional [6; 19].

A fibra de vidro, no formato de *roving*, foi incorporada a uma formulação de PVC plastificado (100 PCR resina K 65; 50 PCR de DOP - dioctil ftalato; 6 PCR óleo de soja epoxidado; 3 PCR estabilizante térmico sulfato tribásico de chumbo; 0,05 PCR estearina tripla ação) por um processo similar ao de recobrimento de fios (*wire coating technique*). O composto de PVC utilizado apresentava dureza média 75 Shore A, não sendo possível o uso de

compostos rígidos de PVC em função da limitação da extrusora em processá-los.

O composto de PVC foi homogeneizado e fundido em uma extrusora monorosca, de modo que a impregnação do *roving* ocorreu no interior de uma matriz de recobrimento de fios, sendo gerado um filamento contínuo recoberto, ou seja, *roving* impregnado, que após picotamento foram gerados grânulos por volta de 13 mm de comprimento que já continham fibras incorporadas ao PVC em um conteúdo de 35 % em massa, porém apresentando 19,5 % em massa de DOP (plastificante). A elevada quantidade de plastificante nos grânulos foi em virtude das limitações dos equipamentos utilizados, quanto à dureza e processabilidade do composto, que tinham como finalidade revestir fibras de poliéster com PVC plastificado para aplicações médico-hospitalares. Foram efetuadas várias alterações nos equipamentos, como a fabricação de um dispositivo para facilitar o desenbobinamento do *roving*, outro para manter o fio revestido estável, alterações de diâmetro do macho da matriz, etc.

Ao final da incorporação foram produzidos três grânulos de fibras longas, um padrão, e outros dois onde foram adicionados dois possíveis compatibilizantes (10 PCR - 7 % em massa), duas resinas terpolímeros, de nome comercial Vinisol[®] (Braskem S.A); Vinisol OH (terpolímero cloreto de vinila-acetato de vinila- hidroxí propil acrilato) e Vinisol COOH (terpolímero cloreto de vinila-acetato de vinila-mono butil maleato). A idéia central era que os meros hidroxí propil acrilato e mono butil maleato interagissem com a base aminosilano da fibra, e que os meros cloreto de vinila do Vinisol interagissem com os do PVC rígido.

Foram produzidos em uma extrusora monorosca dois compostos de PVC rígidos granulados, um composto padrão para conexões (80 PCR resina K 57; 20 PCR resina K50; 5 PCR estabilizante térmico a base de chumbo; 0,3 PCR lubrificante externo ácido esteárico; 1 PCR auxiliar de processamento), denominado PVC Rígido, e outro composto onde foi adicionado ao padrão 13,2 PCR de DOP (11 % em massa), denominado DOP, para análise da contribuição das fibras no reforçamento do PVC rígido. Com o auxílio de um resfriador de um misturador intensivo, foram misturados 53 % em massa do

grânulo reforçado com fibras longas com 47 % em massa do composto padrão de PVC rígido, de modo que a composição final apresentasse um conteúdo de 20 % em massa de fibras, e conseqüentemente 11 % em massa de DOP. As composições são dadas na tabela 3.6.

Tabela 3.6 Composições moldadas por injeção [1; 2].

Amostras	Composição
DOP	PVC rígido com 11 % em massa de DOP
PVC Rígido	PVC rígido
A	PVC rígido + Grânulo de FV sem compatibilizante
B	PVC rígido + Grânulo de FV com compatibilizante Vinisol OH
C	PVC rígido + Grânulo de FV com compatibilizante Vinisol COOH

FV: Fibra de vidro

As composições foram alimentadas diretamente para moldagem por injeção dos corpos de prova, não sendo necessária a compostagem prévia, o que foi conveniente, pois foram reduzidas a deteriorização das fibras e a possibilidade da degradação da resina de PVC. Durante a injeção não houve problemas, nem desproporção dos constituintes da composição durante a alimentação (tamanhos diferentes entre os grânulos e os pellets). Após a produção dos corpos de prova, foram realizados ensaios, conforme os resultados apresentados na tabela 3.7.

Os compósitos (amostras A, B e C) sob tração apresentaram comportamento frágil, enquanto as amostras sem fibras, DOP e PVC Rígido, apresentaram comportamento dúctil, sofrendo deformação significativa antes da ruptura. Os compósitos apresentaram módulo sob tração 123% maior e resistência sob tração 30% maior que as amostras sem fibras. O compósito C apresentou módulo e resistência sob tração superior, possivelmente devido à melhor adesão fibra-matriz. As amostras B e C apresentaram módulos sob flexão iguais e superiores às amostras DOP, PVC Rígido e A em 107%, 91% e 25% respectivamente. Os compósitos B e C apresentaram resistências sob flexão semelhantes, e superiores à DOP e A em aproximadamente 10% e 23%

respectivamente. Para a amostra PVC Rígido a resistência sob flexão não pode ser determinada.

Tabela 3.7 Valores médios das propriedades para as diversas amostras: DOP; PVC Rígido; A; B e C [1; 2]. As amostras A, B e C são reforçadas com 20% em massa de fibras de vidro longas.

Amostras	DOP	PVC Rígido	A	B	C
Tração (ASTM D-638)					
Módulo (GPa)	2,9	3,0	6,7	6,7	6,9
LR (MPa)	49,1*	49,1*	68,2'	65,6'	71,2'
Deformação no LR (%)	2,9*	4,0*	1,6'	1,5'	1,6'
Flexão (ASTM D-790)					
Módulo (GPa)	2,4	2,6	4,0	5,0	5,0
LR (MPa)	74,0*	ND	63,5*	78,2*	82,0*
Deformação no LR (%)	4,1*	ND	2,5*	2,3*	2,2*
Resistência ao Impacto Charpy (ASTM D-6110)					
Com entalhe (J/m)	8,5	14,7	32,2	29,6	21,4
HDT (°C)	44,0	58,9	41,4	41,8	42,9

* No escoamento

' Na ruptura

ND: Não Determinado

LR: Limite de Resistência

Sob impacto os compósitos apresentaram os melhores resultados, sendo a amostra A superior à B, C, PVC Rígido e DOP em aproximadamente 9%, 50%, 119% e 280% respectivamente. A amostra C apresentou desempenho sob impacto inferior entre os compósitos possivelmente por apresentar uma melhor adesão fibra-matriz, que acarretou uma diminuição nos mecanismos de tenacificação, o descolamento (*debonding*) e o arrancamento (*pull out*) das fibras.

Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das superfícies criofraturadas dos corpos de prova mostraram uma boa dispersão das fibras,

baseada na boa distribuição destas nas amostras. As fibras com tratamento aminosilano, não específico para PVC, apresentaram certa compatibilidade com o composto, com formação de interface e presença de matriz aderida à superfície das fibras, conforme pode ser observado na figura 3.2. Porém o uso das resinas terpolímeros Vinisol, mostrou melhor compatibilidade com a fibra, formando uma interface mais espessa com maior quantidade de material aderida, ratificada por melhores resultados sob tração e sob flexão; e inferiores sob impacto, em relação ao compósito sem compatibilizante (A).

Os compatibilizantes também favoreceram a penetração do composto por entre o roving. Porém sua utilização não proporcionou substanciais benefícios nas propriedades mecânicas em relação ao compósito sem compatibilizante, possivelmente em virtude da elevada quantidade de plastificante presente (11 % em massa).

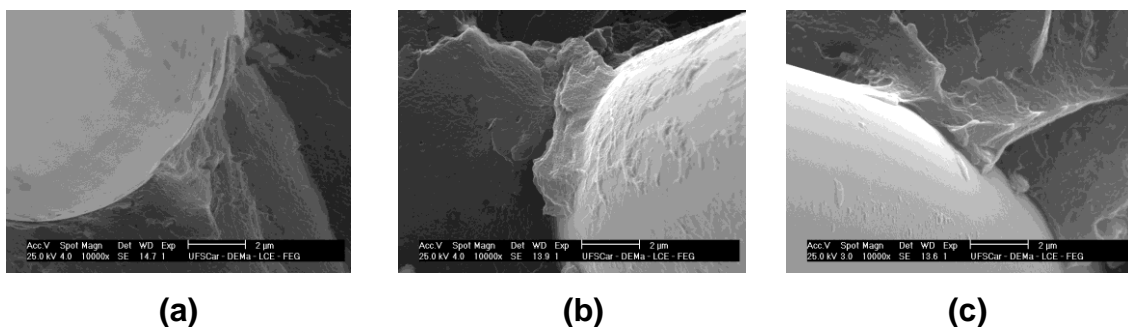


Figura 3.2 Micrografias das superfícies criofraturadas das amostras: A (a), B (b) e C (c) (10.000 – 20.000x) [1; 2].

Análise qualitativa do comprimento das fibras de vidro dos corpos de prova dos compósitos após extração Soxhlet com ciclohexanona, mostrou a existência de uma elevada quantidade de fibras com comprimentos muito superiores a 1 mm. Dessa forma se conclui que o método utilizado, incorporando fibras longas, possibilitou uma redução na deterioração do comprimento das fibras.

O compósito de PVC com 20 % em massa de fibras resultou em propriedades mecânicas bem superiores ao do PVC rígido não reforçado (rigidez sob tração e flexão, e a resistência ao impacto praticamente dobraram), mesmo com uma elevada quantidade de plastificante presente nos compósitos

(11% em massa). Em relação à HDT os compósitos apresentaram comportamento bem inferior ao PVC rígido, cerca de 40%, em virtude da elevada quantidade de plastificante presente na formulação. Foi recomendado o desenvolvimento de um composto de PVC com quantidade reduzida de plastificante (DOP), para ser utilizado na impregnação do roving, além do desenvolvimento de equipamentos específicos.

De um modo geral o trabalho Grizzo [1; 2] desenvolveu um processo de incorporação inovador para área de vinílicos, utilizando fibras longas, que permite ao PVC, após a melhoria do processo, ser utilizado para aplicações em peças técnicas moldadas, em virtude das boas propriedades alcançadas.

3.1.5. Compósitos de PVC Reforçados com Fibras de Vidro Longas - Incorporação por matriz de pultrusão

A empresa Techno Compound disponibiliza a referência [40] em sua *homepage* (www.technocompound.com), onde são apresentadas as especificação de compósitos de PVC reforçados com fibras de vidro longas, de nome comercial TechnoFiber PVC LGF 30-10, sendo suas propriedades apresentadas na tabela 3.8. A empresa cita que os grânulos são produzidos pela tecnologia de pultrusão e que possuem comprimentos entre 10 e 30 mm e conteúdo em massa de 30% de fibra de vidro, para serem utilizados em moldagem por injeção, apresentando um estabilizante a base de cálcio/zinco.

Tabela 3.8 Dados de desempenho do produto TechnoFiber PVC LGF 30-10, um compósito de PVC reforçado com 30% em massa de fibras de vidro longas [40].

Propriedades	Valores
Módulo sob tração (ISO 527)	10 GPa
Módulo sob flexão (ISO 178)	11 GPa
Resistência ao Impacto Charpy com entalhe (ISO 179 1eA 23°C)	15 KJ/m ²
Temperatura de Amolecimento Vicat (ISO 306 B50)	75°C

3.1.6. Comparativo sobre compósitos de PVC/ fibras de vidro

As figuras de 3.3 a 3.7 apresentam um comparativo de propriedades sob tração, flexão e de temperatura de termodistorção (HDT) entre os diversos trabalhos de PVC reforçados com fibras de vidro curtas (SGF) e longas (LGF) [1; 2] em diversos conteúdos em massa (% em massa) denotados na sigla das amostras de cada figura. Assim para a amostra PVC SGF 20 entende-se composto de PVC reforçado com 20 % em massa de fibras de vidro curtas.

O trabalho realizado anteriormente pelo autor desta tese (Grizzo [1; 2]), que apresentava 11 % em massa de DOP na composição final, apresentou um potencial de melhoria em torno de 10% em relação ao apresentado pela referência PolyOne [15] para o módulo de elasticidade (figura 3.3). Em relação ao limite de resistência sob tração, o trabalho de Grizzo [1; 2], apresentou potencial de melhoria de 35% em relação ao apresentado pela empresa PolyOne [15] (figura 3.4).

Para o módulo de elasticidade sob flexão, o trabalho de Grizzo [1; 2] apresentou um potencial de melhoria em torno de 38% em relação ao apresentado pela empresa PolyOne [15], como apresentado na figura 3.5. Em relação ao limite de resistência sob flexão, o trabalho de Grizzo [1; 2] apresentou um potencial de melhoria de 68% em relação à referência PolyOne [15] como apresentado na figura 3.6.

Finalmente, a temperatura de deflexão térmica (HDT) para o trabalho de Grizzo [1; 2] apresenta um potencial de melhoria em torno de 84% referente ao apresentado por Deanin et al. [9], conforme apresentado na figura 3.7.

Estes comparativos, apresentados neste item 3.1.6 servirão como alvo para as propriedades desta tese. Para alcançá-las, este trabalho de doutorado deverá ser focado na redução do teor do plastificante DOP no grânulo reforçado com fibras de vidro longas (LF-PVC) e conseqüentemente, na redução de seu teor na composição final.

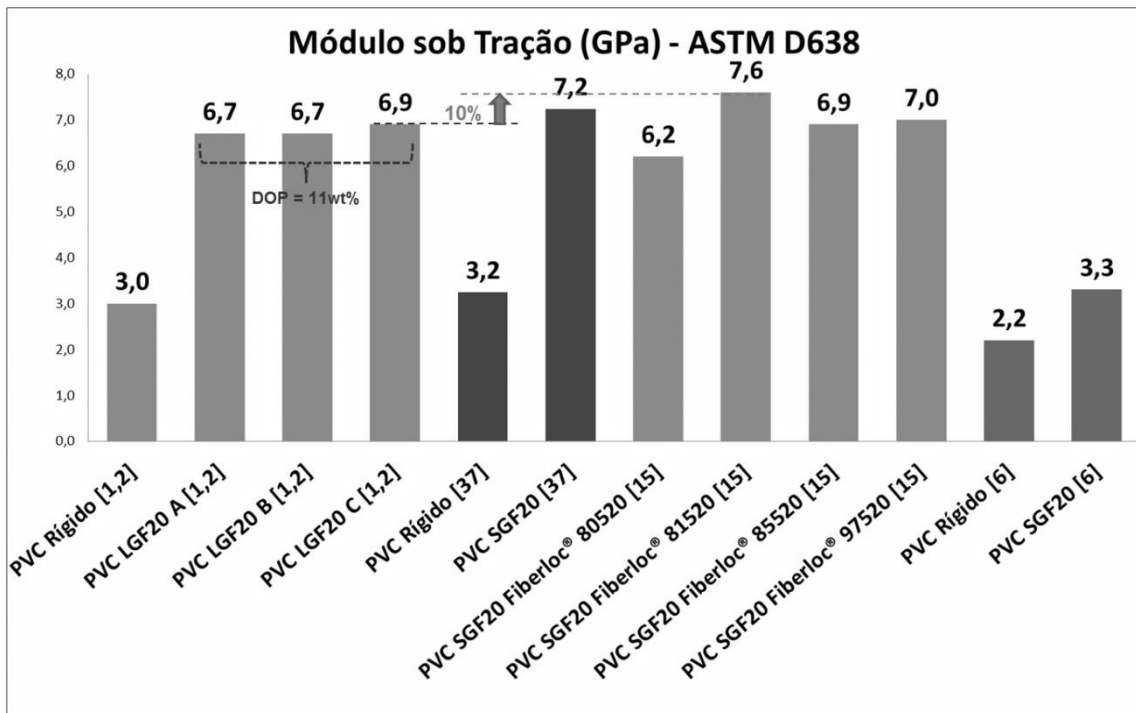


Figura 3.3 Comparativo entre os módulos de elasticidade sob tração (ASTM D638) para vários trabalhos sobre compósitos de PVC/ fibra de vidro.

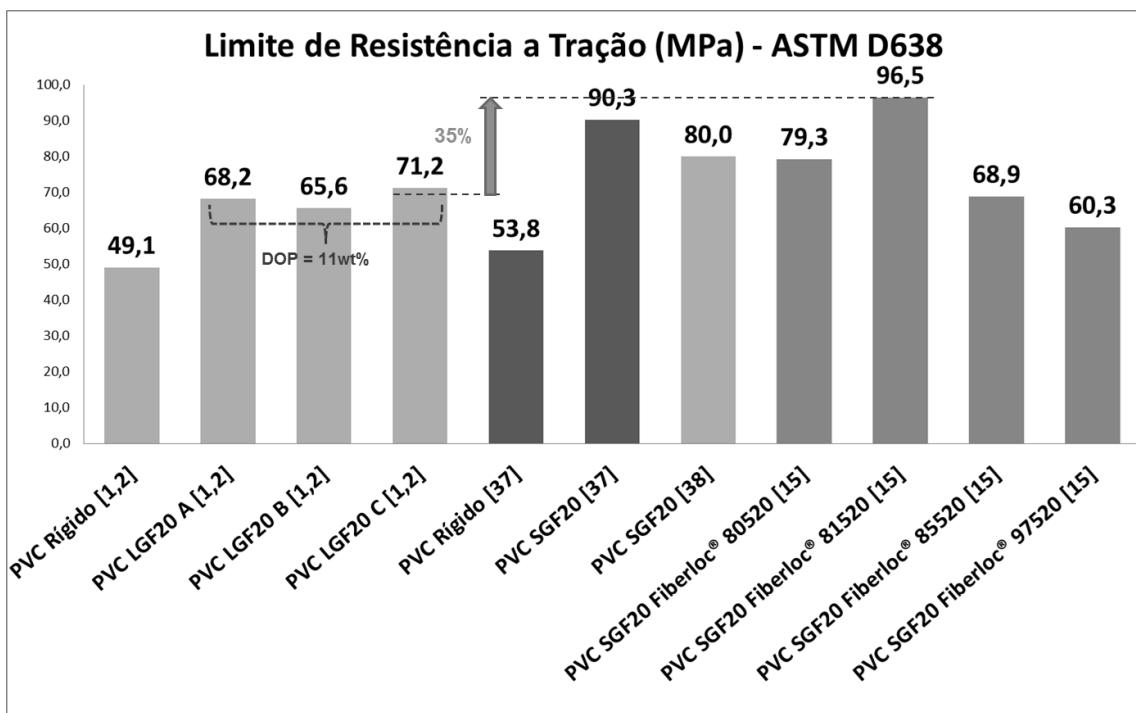


Figura 3.4 Comparativo entre os limites de resistência sob tração (ASTM D638) para vários trabalhos sobre compósitos de PVC/ fibra de vidro.

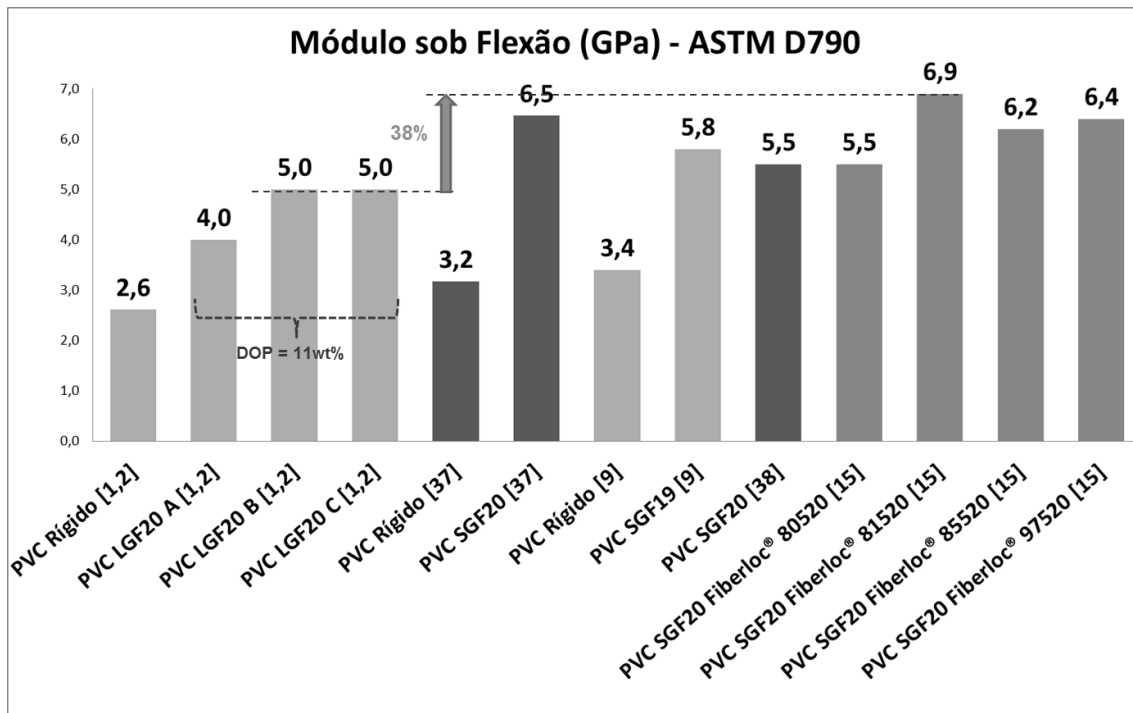


Figura 3.5 Comparativo entre os módulos de elasticidade sob flexão (ASTM D790) para vários trabalhos sobre compósitos de PVC/ fibra de vidro.

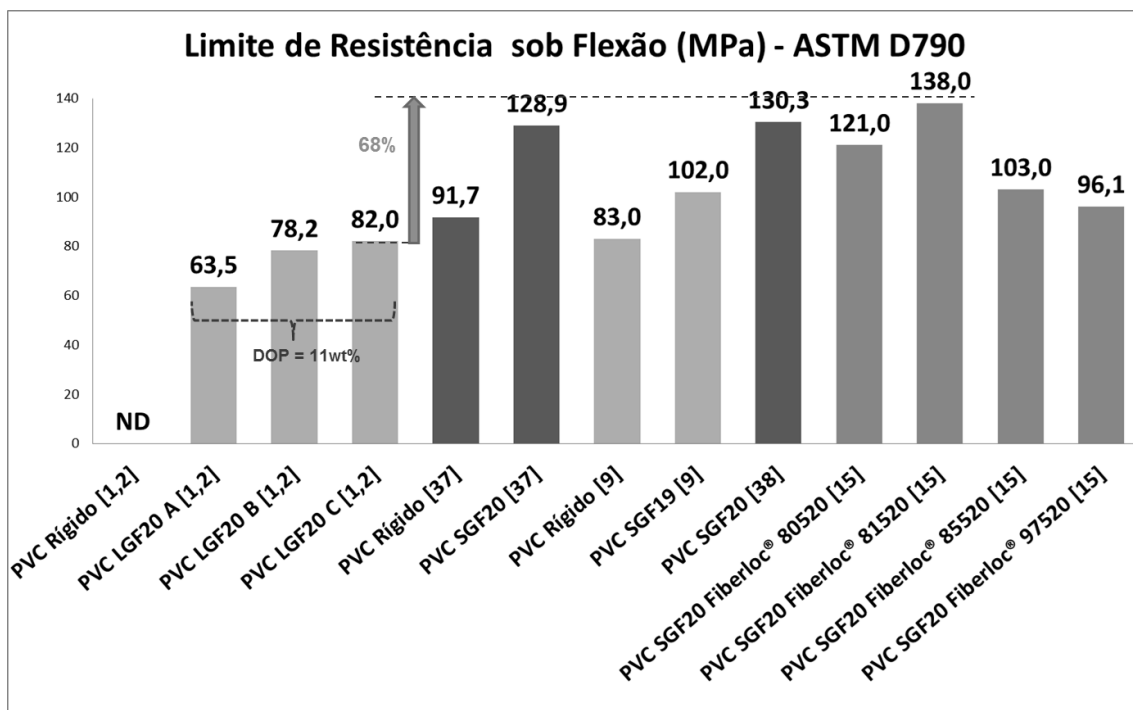


Figura 3.6 Comparativo entre os limites de resistência sob flexão (ASTM D790) para vários trabalhos sobre compósitos de PVC/ fibra de vidro. ND significa não determinado.

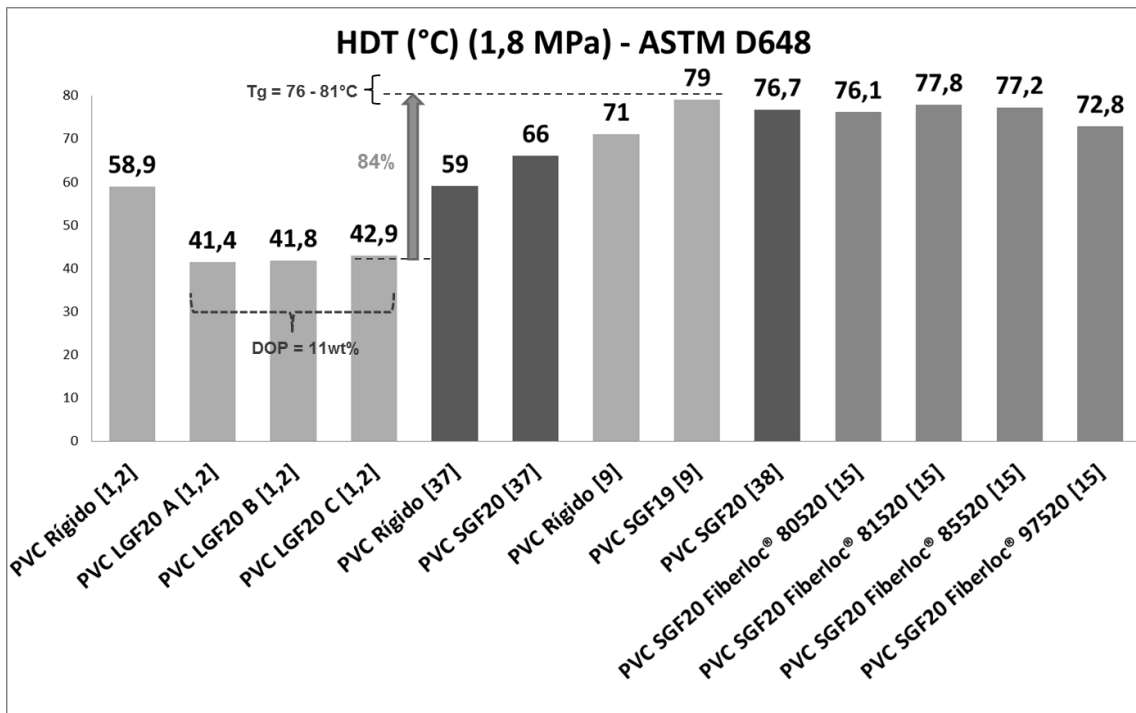


Figura 3.7 Comparativo entre as temperaturas de deflexão térmica (ASTM D648) para vários trabalhos sobre compósitos de PVC/ fibra de vidro.

3.2. Reforçamento de termoplásticos com fibras de vidro

3.2.1. Compósitos de PP Reforçados com Fibras de Vidro Longas (LF-PP) - Influência do Conteúdo de Fibras nas Propriedades Mecânicas

Thomason [13] estudou o reforçamento de polipropileno (PP) reforçado com até 73 % em massa de fibras de vidro longas. Os grânulos de PP reforçados com fibras longas (LF-PP) foram produzidos pelo processo de *coating* onde uma fibra de vidro contínua de 20 μm de diâmetro foi recoberta com um material fundido a 230 $^{\circ}$ com o auxílio de uma extrusora monorosca e uma matriz (*crosshead die*). Após resfriamento o composto foi picotado formando grânulos de 12,5 mm de comprimento. Os grânulos LF-PP foram alimentados em uma injetora para a moldagem dos corpos-de-prova.

A figura 3.8 mostra os valores dos módulos e das resistências, sob tração e sob flexão, dos compósitos.

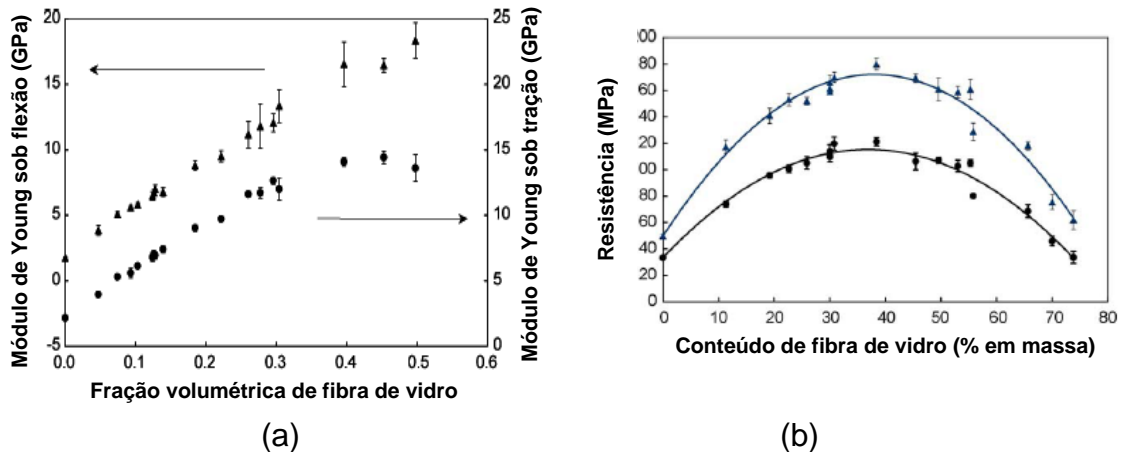


Figura 3.8 Compósitos de polipropileno (PP) reforçados com fibras de vidro longas. a) Módulos de elasticidade em função da fração volumétrica de fibras. b) Resistências em função do conteúdo em massa de fibras (● sob tração, ▲ sob flexão) [13].

Pode ser notado que ocorreu um aumento nos módulos com o aumento do conteúdo de fibras, apresentando o módulo sob flexão excelente relação linear para toda a fração de fibras. Já o módulo sob tração apresentou um aumento linear até a fração volumétrica entre 0,3 e 0,4. Acima desta faixa ocorreu desvio da linearidade e um aumento na variância. As resistências (sob tração e sob flexão) não apresentaram um comportamento linear em relação ao conteúdo de fibras, alcançando um máximo na faixa próxima a 40 % em massa de fibras. Acima deste conteúdo ocorreu diminuição das resistências até valores próximos ao do PP não reforçado, para compósitos com 73 % em massa de fibras.

A deformação na ruptura sob tração diminuiu quase linearmente para toda a faixa de conteúdo de fibra, conforme pode ser observado na figura 3.9. A resistência ao impacto (Izod e Charpy) com entalhe seguiu a mesma tendência das resistências, ocorrendo um crescimento até um valor máximo em

40 % em massa de fibras e posterior decaimento até valores próximos a da resina não reforçada, conforme pode ser observado na figura 3.9.

As principais conclusões deste trabalho foram: a) os módulos aumentaram linearmente para uma ampla faixa de conteúdo de fibras; b) as resistências, sob tração, sob flexão e sob impacto, aumentaram até um valor máximo próximo ao conteúdo de 40 % em massa de fibras, com posterior decaimento para conteúdos superiores; c) o comprimento médio residual das fibras dos compósitos sofreu uma redução quase linear com o aumento de seu conteúdo.

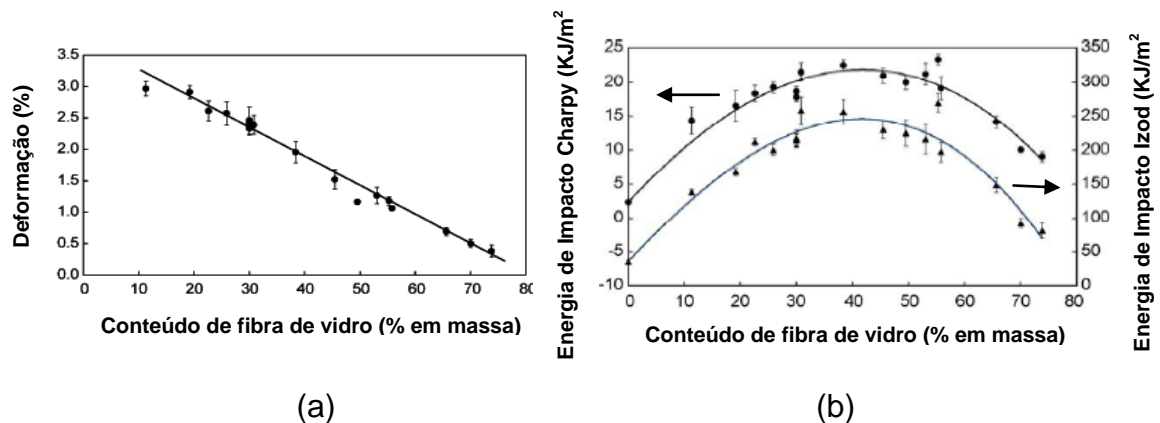


Figura 3.9 a) Deformação na ruptura e b) resistência ao impacto Charpy e Izod dos compósitos de polipropileno (PP) reforçados com fibras de vidro longas em função do conteúdo em massa de fibras [13].

3.2.2. Compósitos de PP Reforçados com Fibras de Vidro Longas (LF-PP) - Influência do Agente Compatibilizante e do Tamanho do Grânulo nas Propriedades Mecânicas

Kumar et al [41] prepararam grânulos de polipropileno reforçados com 5, 10 e 15 % em massa de fibras de vidro longas (LF-PP), produzidos em uma extrusora monorosca com uma matriz de pultrusão. O roving impregnado possuía Tex de 2400 (g/km) e diâmetro de filamento de 17 μm . A concentração otimizada do compatibilizante foi de 5 % em massa de polipropileno graftizado com anidrido maleico (0,5% de enxertia) sendo determinada através do teste de Iosipescu (ASTM D-5379) que gerou a maior resistência ao cisalhamento

interfacial, conseqüentemente o menor comprimento crítico da fibra. Foram preparados grânulos de LF-PP em quatro diferentes tamanhos (3, 6, 9 e 12 mm), sem e com compatibilizante (5 % em massa de PP grafitizado), em três diferentes concentrações de fibras de vidro (5, 10 15 % em massa), para serem utilizados no processo de moldagem por injeção dos corpos de prova, para posteriores ensaios mecânicos.

Os resultados mostraram que os maiores desempenhos foram alcançados para os compósitos com os maiores conteúdos de fibras (15 % em massa), com o uso do compatibilizante (concentração de 5 % em massa) e para o comprimento dos grânulos LF-PP em 9 mm. O uso do compatibilizante aumentou em 10% as propriedades sob tração, em 8% a resistência sob flexão, e em 22% a resistência ao impacto Izod com entalhe em relação aos compósitos sem compatibilizante. Análise da distribuição dos comprimentos finais das fibras dos corpos de prova mostrou que o grânulo de 9 mm apresentou um maior número de fibras com comprimentos superiores. O grânulo de 12 mm apresentou comprimento médio residual da fibra inferior ao de 9 mm possivelmente em virtude do aumento do contato fibra-fibra, fibra-matriz e fibra-superfície metálica durante a moldagem por injeção. Não foi analisada a adição do compatibilizante frente ao comprimento residual das fibras, que possivelmente auxiliou para a redução da deteriorização da fibra, conforme no trabalho de Lopes [42].

O estudo mostrou que para se obter os melhores resultados de propriedades mecânicas (tração, flexão e impacto) em produtos moldados é necessária a otimização da concentração de compatibilizante e do tamanho do grânulo reforçado com fibras longas.

3.2.3. Comparativos entre compósitos de PVC, PP e PA reforçados com fibras de vidro

As figuras 3.10 e 3.11 apresentam um comparativo entre diversos compósitos termoplásticos de PVC, polipropileno (PP) ou poliamida (PA 6 ou 6,6) reforçados com 10, 20 ou 30% em massa de fibras de vidro curtas (SGF)

ou longas (LGF). A tabela 3.9 apresenta as amostras e seus respectivos nomes comerciais e/ou suas referências [1; 43]. As linhas tracejadas nas figuras 3.10 e 3.11 significam estimativas de valores a serem alcançados nesta tese tanto para os módulos de elasticidade sob tração como sob flexão. Dessa forma se pode notar que os compósitos de PVC/fibra de vidro atualmente podem competir com os compósitos de PP/fibra de vidro e futuramente, caso o sucesso desse trabalho, poderá competir com os compósitos de PA 6 ou 6,6 reforçados com fibras de vidro.

Tabela 3.9 Amostras e seus respectivos nomes comerciais/referências [1; 43].

Amostra	Nome Comercial	Amostra	Nome Comercial	Amostra	Nome Comercial
PVC Rígido	[1,2]	PP SGF30	RTP 105 [43]	PA6 SGF20	RTP 203 A FR [43]
PVC LGF20	[1,2]	PP LGF30	VLf 80105 CC [43]	PA6.6 SGF10	RTP 201 FR [43]
PP SGF20	RTP 103 [43]	PA6 SGF10	RTP 201 A FR [43]	PA6.6 SGF20	RTP 203 FR [43]

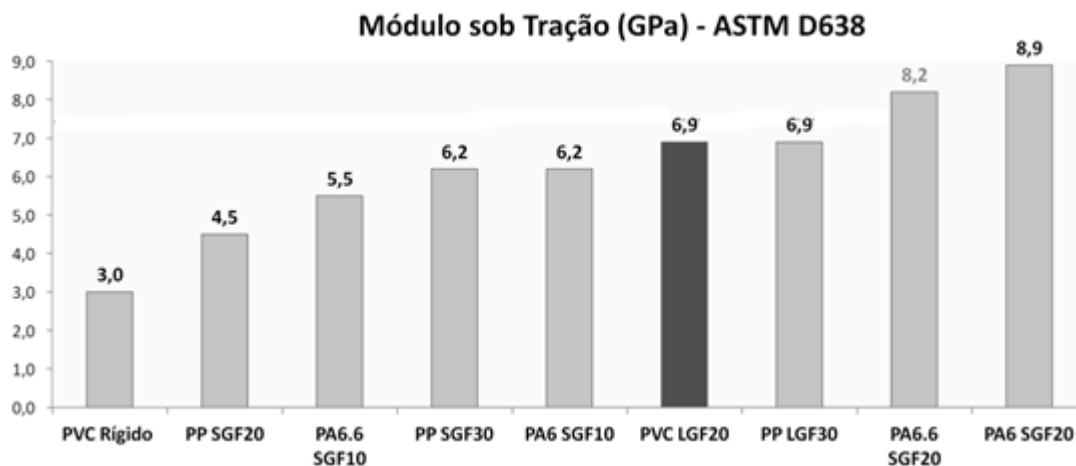


Figura 3.10 Comparativo do módulo de elasticidade sob tração entre diversos compósitos de PVC, PP ou PA reforçados com 10, 20 ou 30 % em massa de fibras de vidro curtas (SGF) ou longas (LGF) [1; 43]

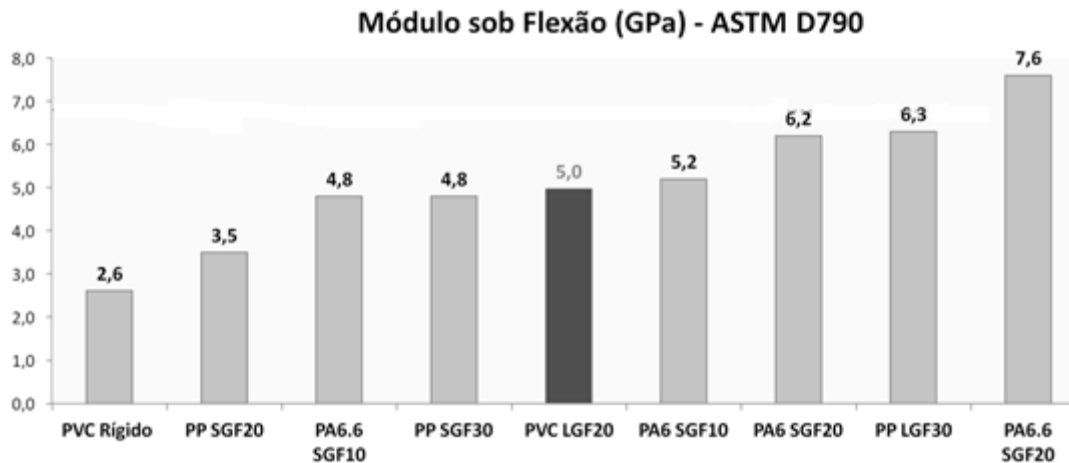


Figura 3.11 Comparativo do módulo de elasticidade sob flexão entre diversos compósitos de PVC, PP ou PA reforçados com 10, 20 ou 30 % em massa de fibras de vidro curtas (SGF) ou longas (LGF) [1; 43].

3.3. Fundamentos, processos de incorporação e de moldagem de fibras de vidro longas em polímeros

3.3.1. Desenvolvimento do Roving

A não disponibilidade no mercado mundial de fibras de vidro específicas para PVC [1; 6], denota a necessidade do desenvolvimento das mesmas ou da adequação de compatibilizantes interfaciais, para um melhor desempenho mecânico. Uma dissertação de mestrado, desenvolvida com o apoio da empresa Owens Corning possibilitou o desenvolvimento um *sizing* apropriado para PVC [19]. Para este trabalho as fibras devem ser disponibilizadas no formato contínuo de roving, conforme ocorrido no trabalho anterior de Grizzo [1].

Algumas características principais de um *roving*, de modo a otimizar seu reforçamento em termoplásticos, devem ser: i) utilizar o menor diâmetro de filamento comercialmente disponível [7], pois se aumenta a eficiência do reforçamento; ii) uso de um agente de acoplamento adequado, compatível com a matriz termoplástica, pois é formada uma interface mais eficiente para a

transmissão da solicitação mecânica da matriz para o reforço; iii) adição de aditivos ao *sizing* que reduzam a aglutinação dos filamentos ou reduzam a tensão superficial das fibras melhorando a molhabilidade da matriz e aumentando a força de capilaridade, de modo a facilitar a penetração do composto fundido por entre as meças de fibras, melhorando a incorporação das fibras.

Diversas referências que incorporam fibras longas apresentam diâmetros de filamentos entre 9 e 30 μm , porém em sua maioria estão por volta de 17 μm . Em relação ao Tex (g/km) do roving a maioria encontra-se numa ampla faixa, desde 300 até 4800, com valores intermediários de 1200 e 2400. Segundo a referência [44] (Ganga), o Tex do roving deve estar entre 160 e 320 (g/km); porém para polímeros extremamente fluidos pode ser utilizado entre 1200 e 2400. O número de filamentos por mechas (*bundle*) encontrado esteve entre 1000 e 4000 monofilamentos [45].

3.3.2. Desenvolvimento do Compatibilizante

Quando não existem *sizing* específicos para determinados termoplásticos ou quando se quer melhorar a adesão fibra/matriz, se analisa o uso de possíveis compatibilizante interfaciais.

No caso do PVC, se pode optar pela adição de possíveis compatibilizantes na formulação do composto, conforme executado pela referência [1; 6] que utilizou dois tipos de resinas terpolímeros, de nomes comerciais Vinisol OH (81% cloreto de vinila, 11% acetato de vinila, 8% hidroxipropil acrilato) e Vinisol COOH (82% cloreto de vinila; 12% acetato de vinila, 6% mono butil maleato) na concentração de 10 PCR (7% em massa), com a formação de interface fibra-matriz, ratificada por bons resultados mecânicos.

Outra opção é através de uma etapa adicional, *in-line* ou não ao processo principal, é impregnar o *roving* com uma solução, emulsão polimérica, ou plastisóis, utilizando resinas de PVC, produzidas por polimerização em emulsão, misturadas a plastificantes e outros aditivos [29], preferencialmente de baixa viscosidade, que contenham em sua formulação um compatibilizante.

O *roving* deve ser impregnado com auxílio de uma banheira com posterior passagem do *roving* impregnado em um forno contínuo para retirada dos voláteis.

No caso do processo principal ser o recobrimento por extrusão (*wire coating*), similar a [1; 6], pode ser utilizada uma câmara disposta com infravermelho ou com resistência elétrica, com a finalidade de fundir o composto de PVC presente no *roving* impregnado antes de sua entrada na matriz. Dessa forma se promove o aumento da interação entre o *roving* impregnado e o composto fundido proveniente da rosca da extrusora, durante a etapa de recobrimento.

3.3.3. Desenvolvimento do Composto de PVC

O PVC quando fundido em processamento possui elevada viscosidade que gera dificuldades durante a incorporação da fibra. Dessa forma torna-se interessante a utilização de formulações de elevada fluidez que facilitem a penetração do composto fundido por entre os filamentos do *roving*, aumentando o grau de impregnação. Usualmente, para aumentar a fluidez de termoplásticos são utilizadas resinas com elevados índice de fluidez, que geralmente apresentam massas molares reduzidos [46]. Também podem ser utilizados diversos aditivos que melhoram a processabilidade, como lubrificantes e plastificantes, principalmente para compostos de PVC [26; 45].

O grande desafio da formulação do composto de PVC a ser utilizado na incorporação é conciliar elevada fluidez, que facilita a impregnação do *roving*, sem que haja queda abrupta de propriedades, principalmente as mecânicas, visto que quanto mais rígido o material da interfase fibra-matriz (interfase), maior será o cisalhamento na interface, permitindo maior transferência de sollicitação mecânica da matriz para o reforço, propiciando maior reforçamento ao compósito. Dessa forma recomendasse um composto de elevada fluidez, porém sendo o mais rígido possível, ou seja, no caso do PVC que seja um composto rígido ou com uma pequena quantidade de plastificante.

Através da figura 3.12 se pode notar a relação entre o índice de fluidez de um termoplástico (PP) em relação ao grau de impregnação do *roving*, que segundo o autor pode ser medido através da razão entre o número de fibras impregnadas com matriz, em relação ao número total de fibras do *roving* [45].

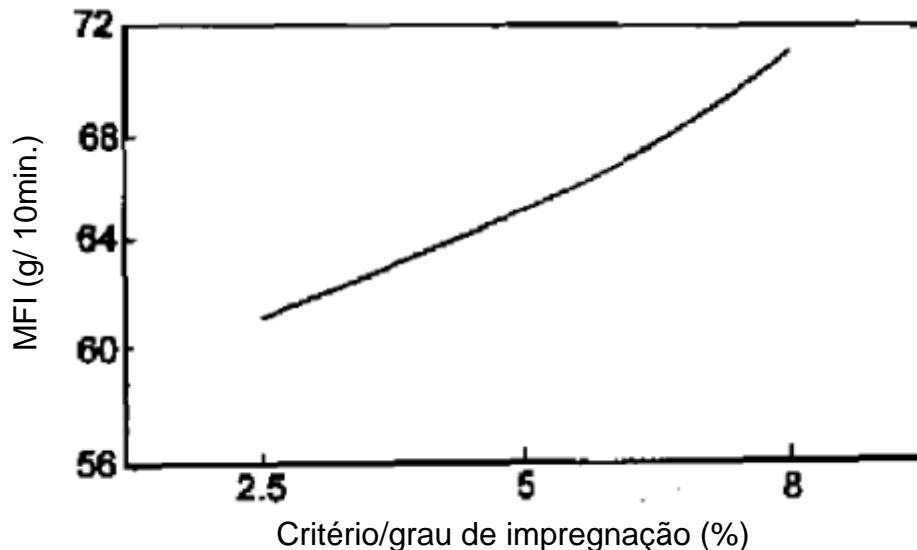


Figura 3.12 Relação entre o índice de fluidez (MFI) de um termoplástico (PP) em relação ao grau de impregnação de um *roving* de vidro de 2400 tex. Velocidade da linha de produção = 875 cm/min. Temperatura da matriz = 240°C. Velocidade da rosca = 26 rpm [45].

Um grau de impregnação elevado é recomendado para se obter uma melhor incorporação e dispersão das fibras na matriz vinílica, associada à possibilidade de que o recobrimento prévio das fibras pela matriz atue como uma proteção adicional as fibras contra a severa deterioração causada pela elevada viscosidade do PVC fundido durante a moldagem do produto [45]. O grau ou estado de gelificação do composto de PVC também influencia tanto a fluidez do composto como as propriedades finais do compósito, porém este estado não será o foco deste trabalho.

3.3.4. Aperfeiçoamento das Variáveis de Processo

Segundo Cogswell et al. [27] é necessário um mínimo de 20 % em massa de matriz impregnada no roving para se alcançar uma boa molhabilidade e dispersão das fibras de vidro, porém com 30 % em massa são obtidos melhores resultados. Essa quantidade de composto impregnado no roving de vidro e conseqüentemente do conteúdo de fibra de vidro incorporada no grânulo LF-PVC, produzido após picotamento, pode ser controlada principalmente pelo diâmetro de saída da matriz, que permite um ajuste mais grosseiro. Já os pequenos ajustes podem ser controlados através da viscosidade do material fundido e pelas variáveis de recobrimento (extrusão), principalmente pela velocidade de rotação da rosca, pela temperatura do barril e pela velocidade de puxamento da linha de produção (velocidade do puxador) [1; 45].

Outro parâmetro importante além da relação matriz/reforço é o grau ou critério de impregnação/incorporação das fibras de vidro no *roving*, parametrizado através da relação do diâmetro do *roving* de vidro em relação ao diâmetro do *roving* impregnado e a fração volumétrica das fibras. Esse parâmetro é um indicativo do grau de dispersão das fibras de vidro no *roving* revestido. Além da viscosidade do material fundido, e conseqüentemente do índice de fluidez e/ou da formulação do material, o grau de impregnação/incorporação é fortemente influenciado pelos seguintes parâmetros [1; 45]:

i) Mecanismos que promovem a abertura do roving, antes de sua entrada na matriz de recobrimento/impregnação, de modo a facilitar a penetração do composto fundido pelo interior do roving como: o pré-aquecimento do roving através de sistema com resistências elétricas, infravermelho, etc. [47] [48] a utilização de ar sob elevada pressão ou equipamento semelhante aos utilizados para a texturização de rovings [47; 49]; o uso de separadores, rolos ou guias para a redução do número de filamentos do *roving* [18; 27]; a aplicação de carga estática ao roving com auxílio de geradores eletrostáticos,

buchas de fricção, entre outros utilizados na impregnação sob fluido particulado [44].

ii) Condições de recobrimento através de incorporação/impregnação

O aumento da temperatura do fundido decorrente do aumento da temperatura das zonas de aquecimento da extrusora ou da matriz, causam uma diminuição da viscosidade do material fundido de modo a facilitar sua penetração pelo roving, aumentando o grau de impregnação, conforme observado na figura 3.13.

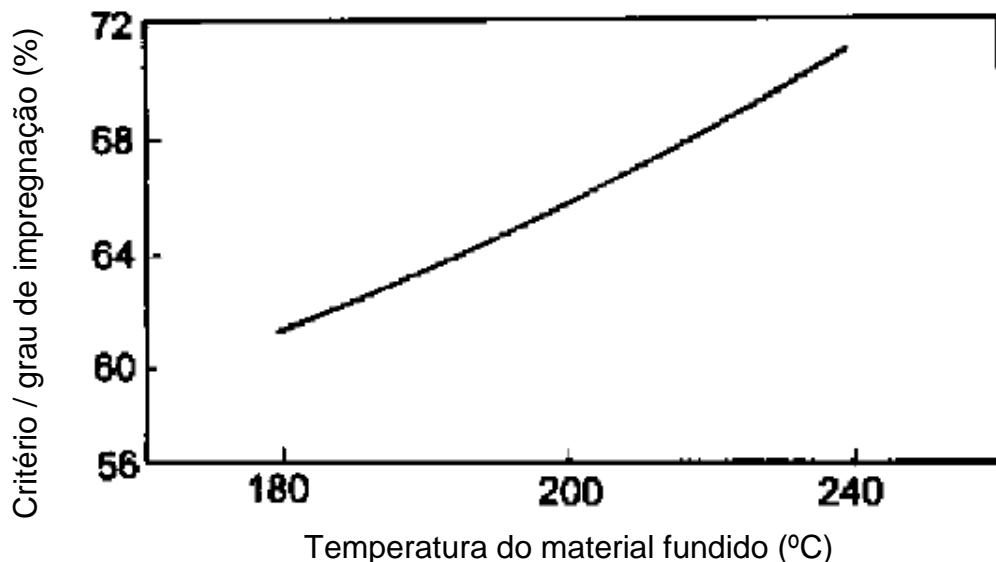


Figura 3.13 Relação entre a temperatura de um termoplástico (PP) fundido em relação ao grau de impregnação de um *roving* de vidro de 2400 tex. Velocidade da linha de produção = 875 cm/min. Temperatura da matriz = 240°C. Índice de fluidez = 2,5 g/10min. Velocidade da rosca = 26 rpm [45].

Para o PVC rígido que possui uma janela de processabilidade estreita, devido à elevada sensibilidade à degradação termomecânica da resina de PVC, que com a presença das fibras de vidro se torna ainda mais limitada; se recorre a outros métodos para a melhoria do grau de impregnação [1; 3].

O aumento na velocidade da linha de puxamento do roving aumenta a tensão de cisalhamento sobre as fibras, gerando uma força de compressão

sobre elas que dificulta a penetração do material fundido para o interior do roving, reduzindo o critério de impregnação, conforme a figura 3.14. Também o aumento da velocidade da linha diminui o tempo de contato entre as fibras e o material fundido.

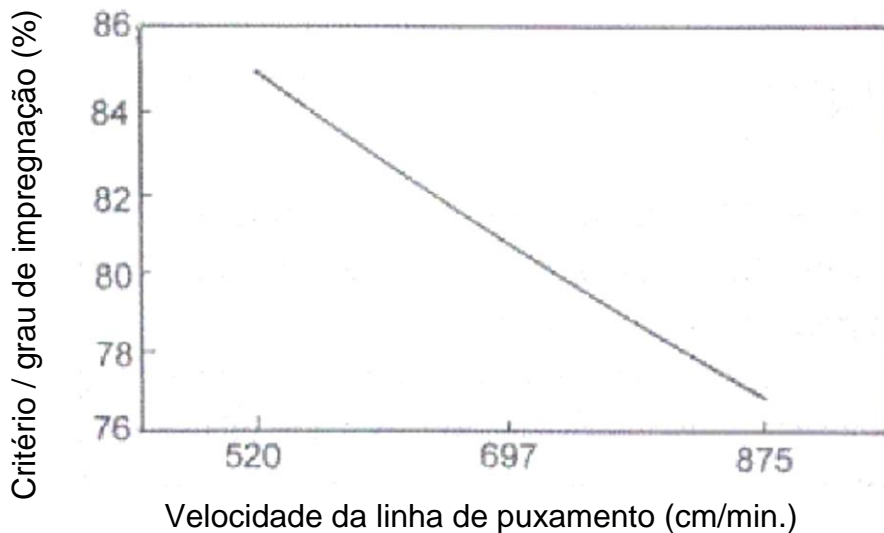


Figura 3.14 Relação entre a velocidade da linha (puxador) de um termoplástico (PP) com MFI de 2,5 g/10 min. reforçado com fibras de vidro em relação ao grau de impregnação de um roving de vidro de 2400 tex. Temperatura da matriz = 240°C. Velocidade da rosca = 26 rpm [45].

Para a pressão do fundido na matriz existe um ponto ótimo em relação ao grau de impregnação, conforme a figura 3.15. À medida que a pressão é elevada ocorre um aumento do grau de impregnação, decorrente da maior penetração do material fundido para o interior do roving de vidro. Porém quando a pressão é muito elevada, ocorre uma diminuição dos espaços entre as fibras, dificultando a penetração do material, o que reduz o critério de impregnação [45]. Experiência prática em trabalho anterior [1; 2] mostrou que deve existir um ponto ótimo em relação à rotação da rosca, semelhante à pressão na matriz. Também uma velocidade de rosca muito elevada reduz o tempo de contato entre o roving e o material fundido, possivelmente reduzindo o critério de impregnação.

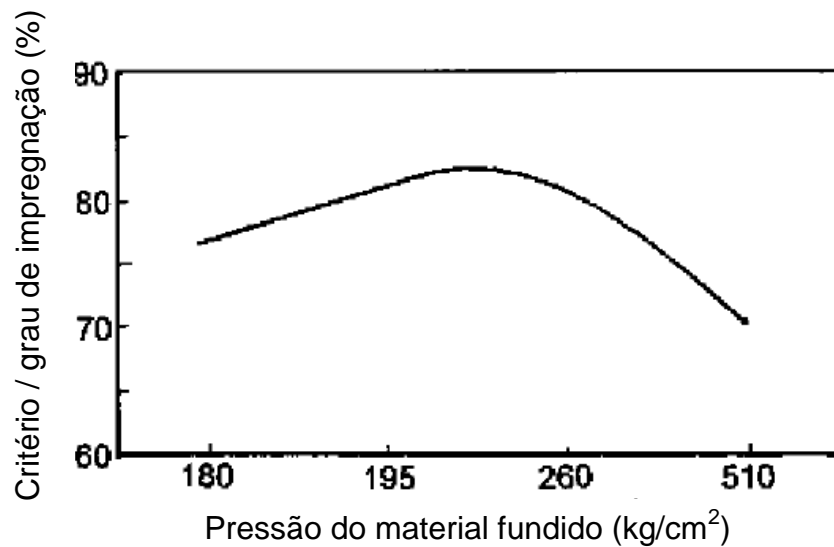


Figura 3.15 Relação entre a pressão na matriz de um termoplástico (PP) fundido com MFI de 2,5 g/10 min. em relação ao grau de impregnação de um *roving* de vidro de 2400 tex. Temperatura da matriz = 240°C. Velocidade da rosca = 26 rpm [45].

iii) *Design* da matriz de recobrimento

O *design* da matriz de recobrimento (extrusão) deve ser confeccionado de modo a promover uma boa impregnação do *roving*, através da utilização de canais que possibilitem uma vazão uniforme do material fundido e de dispositivos que permitam o controle do fluxo deste material fundido, como exemplo um perfeito ajuste do diâmetro da fêmea [49]. Também a utilização de um mandril mais comprido possibilita um aumento no tempo de contato entre o composto fundido e o *roving*, possibilitando um aumento no grau de impregnação [47]. Para uma linha de produção é recomendada a utilização de uma matriz bipartida de modo a facilitar o reinício da linha após o rompimento do *roving*.

3.3.5. Determinação do Comprimento do Grânulo de PVC Reforçado com Fibras de Vidro Longas (LF-PVC)

O comprimento de grânulos de termoplásticos reforçados com fibras de vidro longas varia muito comercialmente. Apresentam uma ampla faixa de

comprimentos dependendo principalmente do processo de fabricação do produto final, usualmente entre 5 e 15 mm para moldagem por injeção e conformação por extrusão, e entre 20 e 50 mm para moldagem por compressão [26; 27; 36]. Grânulos de elevados comprimentos podem causar engrupimentos nos funis de alimentação, além de variações de constituintes e de fluxos volumétricas, causando conseqüentemente alterando as propriedades dos produtos. Na referência [1] (Grizzo), grânulos de PVC com 13 mm de comprimento reforçados com 35% em massa de fibras de vidro longas (LF-PVC) foram misturados com 47% em massa de grânulos de PVC rígidos formando uma composição com 20% em massa de fibras de vidro. Essa composição foi moldada por injeção para a formação de corpos de prova, não existindo desproporção dos constituintes, nem amplas variações nos resultados de propriedades mecânicas.

À medida que se aumenta o tamanho dos grânulos de fibras de vidro longas é esperado um aumento nas propriedades mecânicas em virtude dos maiores comprimentos finais das fibras nos produtos moldados. Entretanto para elevados comprimentos ocorre um aumento no número das interações fibra-fibra, fibra-matriz e fibra-máquina, existindo um maior grau de quebra das fibras que reduz sua eficiência como reforço. Dessa forma existirá um comprimento ótimo para um balanço de propriedades analisadas [41].

Na referência [41], Kumar et al. analisaram a relação entre quatro diferentes comprimentos de grânulos de polipropileno reforçados com fibras de vidro longas (LF-PP) (3, 6, 9, 12 mm), produzidos por pultrusão, em relação ao conteúdo de fibras (5, 10 e 15% em massa) e a introdução de compatibilizante (5% em massa) PP graftizado com anidrido maleico (MA-g-PP) (0,5% de enxertia), frente os módulos e resistências sob tração e sob flexão, e a resistência ao impacto, conforme mostrado nas figuras de 3.16 a 3.20.

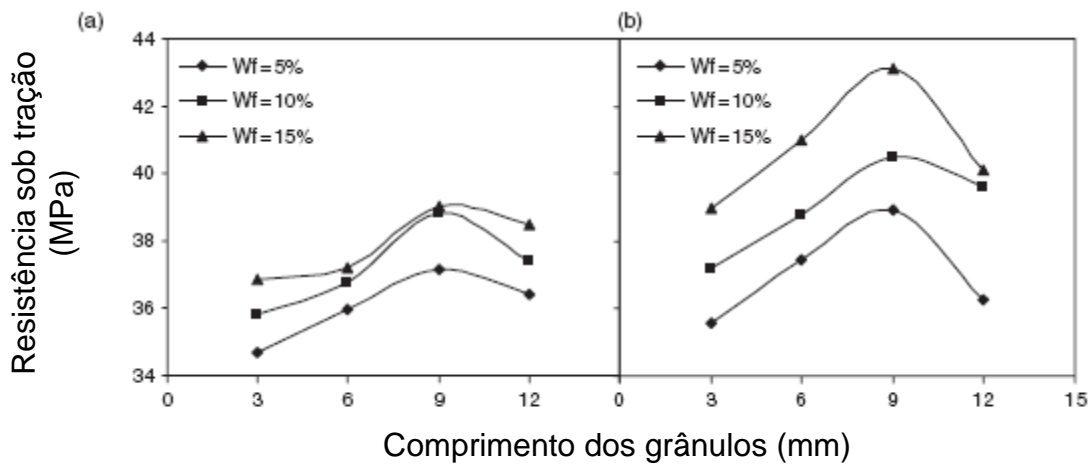


Figura 3.16 Limite de resistência sob tração (ASTM D638) de compósitos de polipropileno reforçados com 5, 10 e 15% em massa de fibras de vidro longas em relação ao comprimento do grânulo (3, 6, 9 e 13 mm). a) Sem compatibilizante MA-g-PP. b) Com 5% em massa do compatibilizante MA-g-PP [41].

Nota-se que as propriedades atingiram seu máximo para o comprimento de 9 mm e com 5 % em massa de compatibilizante MA-g-PP. Análise de distribuição do comprimento residual das fibras de vidro nos corpos de provas injetados mostraram que para o comprimento de 9 mm houve um maior número de fibras com comprimentos superiores, conforme observado na figura 3.21. Para os grânulos com 12 mm de comprimento houve um maior grau de deterioração das fibras, em virtude do aumento do contato fibra-fibra, resultando comprimentos residuais inferiores aos encontrados para os grânulos com 9 mm, conforme observado na figura 3.21.

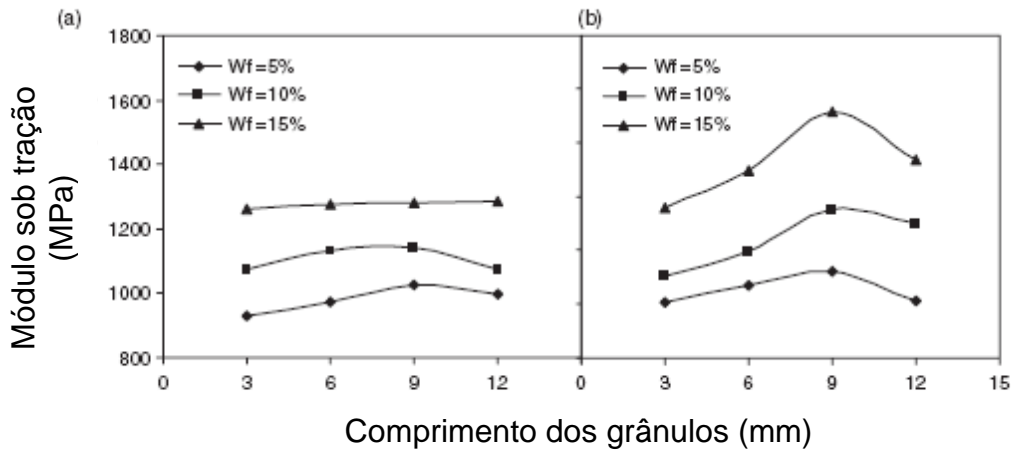


Figura 3.17 Módulo sob tração (ASTM D638) de compósitos de polipropileno reforçados com 5, 10 e 15% em massa de fibras de vidro longas em relação ao comprimento do grânulo (3, 6, 9 e 13 mm). a) Sem compatibilizante MA-g-PP. b) Com 5% em massa do compatibilizante MA-g-PP [41].

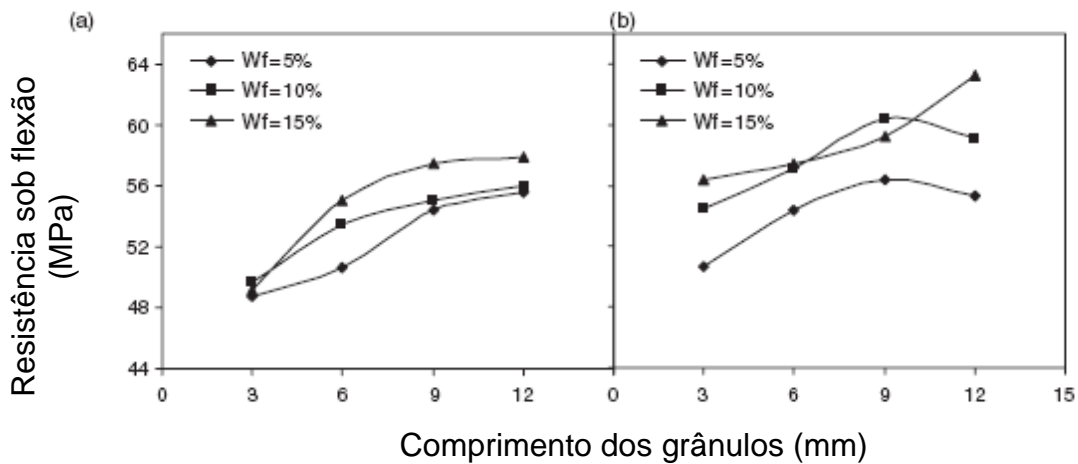


Figura 3.18 Limite de resistência sob flexão (ASTM D790) de compósitos de polipropileno reforçados com 5, 10 e 15% em massa de fibras de vidro longas em relação ao comprimento do grânulo (3, 6, 9 e 13 mm). a) Sem compatibilizante MA-g-PP. b) Com 5% em massa do compatibilizante MA-g-PP [41].

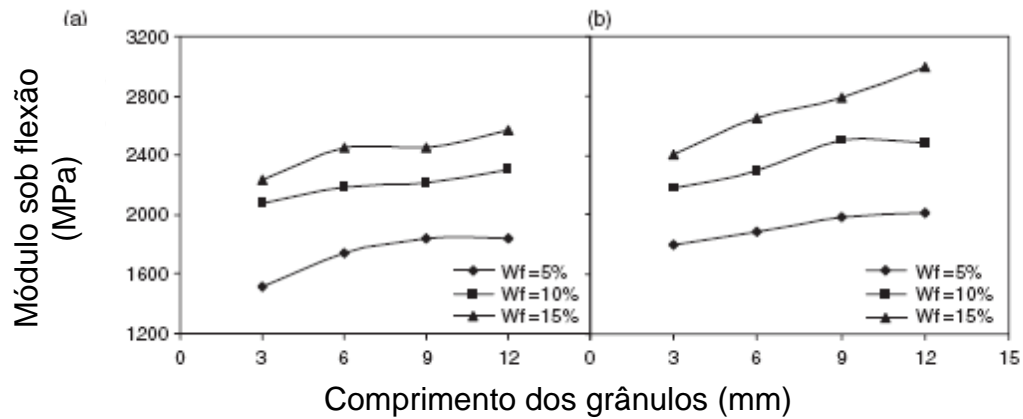


Figura 3.19 Módulo sob flexão (ASTM D790) de compósitos de polipropileno reforçados com 5, 10 e 15% em massa de fibras de vidro longas em relação ao comprimento do grânulo (3, 6, 9 e 13 mm). a) Sem compatibilizante MA-g-PP. b) Com 5% em massa do compatibilizante MA-g-PP [41].

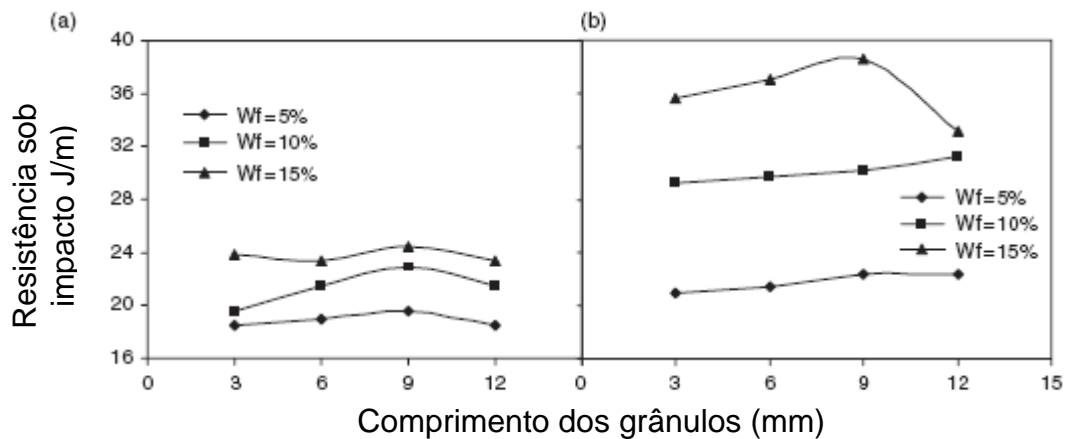


Figura 3.20 Resistência sob impacto Izod (ASTM D256) de compósitos de polipropileno reforçados com 5, 10 e 15% em massa de fibras de vidro longas em relação ao comprimento do grânulo (3, 6, 9 e 13 mm). a) Sem compatibilizante MA-g-PP. b) Com 5% em massa do compatibilizante MA-g-PP [41].

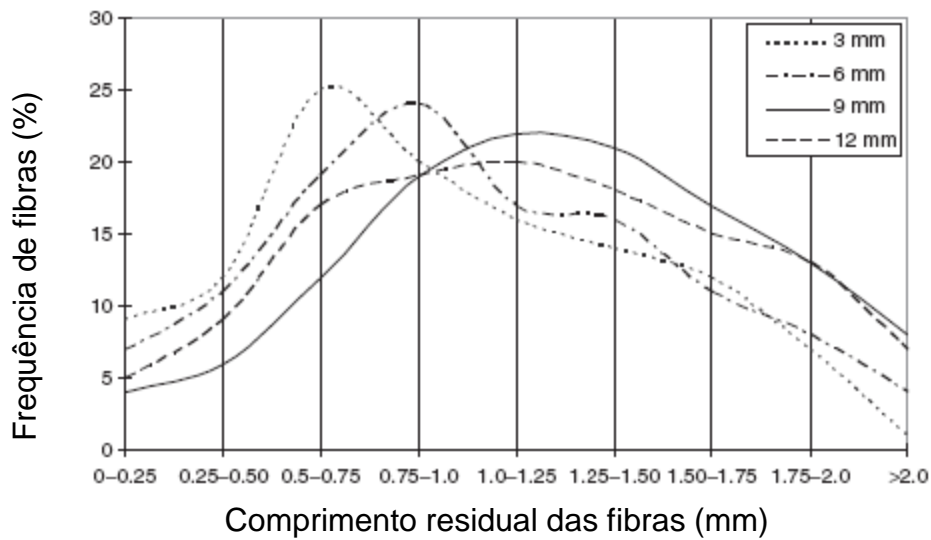


Figura 3.21 Distribuição dos comprimentos residuais de fibras de vidro de corpos de provas injetados de compósitos de polipropileno com 5% em massa de compatibilizante MA-g-PP em relação ao comprimento do grânulo (3, 6, 9 e 13 mm). Não foi citado o conteúdo de fibras de vidro utilizado nesta análise (5, 10 ou 15% em massa) [41].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A figura 4.1 resume as principais etapas deste trabalho, sob os aspectos de processamento e ensaios experimentais.

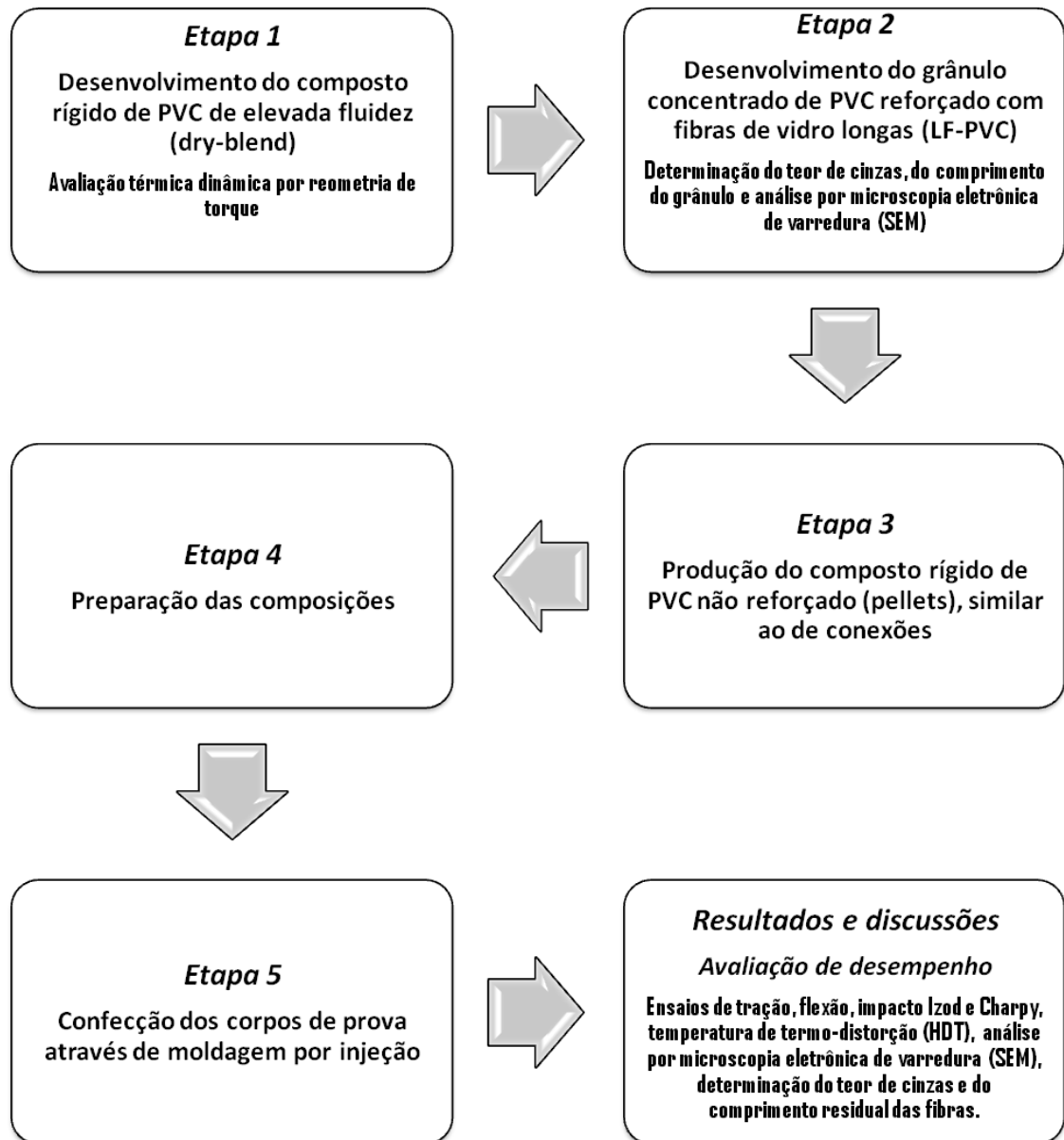


Figura 4.1 Principais etapas deste trabalho sob os aspectos de processamento e ensaios experimentais.

4.1. Etapa 1 – Desenvolvimento do composto de PVC rígido de elevada fluidez (dry-blend)

O desenvolvimento do composto de PVC foi baseado em duas premissas de modo a se obter boas propriedades mecânicas do compósito:

- Uso de um composto de PVC de baixa viscosidade quando fundido de modo a facilitar a incorporação das fibras de vidro e de reduzir a deterioração do comprimento residual das fibras;
- Uso de um composto de PVC rígido com uma quantidade reduzida de plastificante;

Para a produção do composto rígido de baixa viscosidade foi utilizada uma resina de PVC em suspensão de elevada fluidez, amplamente utilizada, não como a resina principal do composto, mas sim como uma resina auxiliar (aditivo) que facilita a moldagem por injeção. Suas principais características são dadas na tabela 4.1.

Tabela 4.1 Principais características da resina de elevada fluidez Norvic® S50SA produzida pelo processo de suspensão.

Propriedade	Unidade	Resultado	Método
Valor K	-	49	DIN-53726
Teor de voláteis	%	0,14	JIS K-6721
Granulometria > 250 µm	%	0	ASTM D-1921-A
Densidade Volumétrica	g/cm ³	0,510	ASTM D-1895-A
Granulometria < 63 µm	%	3	ASTM D-1921-A

O desenvolvimento do composto de PVC foi baseado em uma formulação de PVC rígido para extrusão, porém com a estabilidade térmica focada na etapa secundária de injeção, conforme dado pela tabela 4.2. Foram

produzidas 6 formulações em virtude das dificuldades de processo descritas no item 4.2. Na tabela 4.2 os itens denominados de Referência são sigilosos, passíveis de serem patenteados.

Tabela 4.2 Diferentes formulações de PVC utilizadas na etapa de recobrimento/impregnação do roving de vidro.

Produto	Norvic® S50SA	Baeropan® R8555 SP/T	Baerorapid® 225	Baerolub® LKOT	Diociltftalato (DOP)
Fabricante	Braskem	Baerlocher	Baerlocher	Baerlocher	-
Descrição	Resina de PVC de elevada fluidez K50	Estabilizante Ca/Zn para moldagem por injeção	Auxiliar de processamento	Lubrificante externo (cera de parafina)	Plastificante
Formulação	PHR	PHR	PHR	PHR	PHR
1	100	Referência	Referência	Referência	-
2	100	Referência + 1	Referência	Referência	-
3	100	Referência + 2	Referência	Referência	-
4	100	Referência + 2	Referência	Referência + 0,2	-
5	100	Referência + 2	Referência + 1	Referência	Referência
6	100	Referência + 2	Referência + 1	Referência	-

Em todas as formulações (1 a 6) foram utilizados estabilizantes térmicos à base de cálcio e zinco (Ca/Zn) (Baeropan® R8555 SP/T) sendo esta uma melhoria, principalmente quanto à saúde e meio ambiente em relação ao trabalho anterior [1; 2] (Grizzo), que utilizou estabilizantes à base de chumbo (Pb). O estabilizante Ca/Zn Baeropan® R8555 SP/T utilizado nas formulações de 1 a 6 apresenta ponto de fusão entre 90°C e 110°C.

Os estabilizantes baseados em sais de cálcio e zinco, conforme o Baeropan® R8555 SP/T, agem da seguinte forma: O zinco (Zn) tende a capturar o íon cloreto livre, formando o cloreto de zinco que possui um intenso efeito catalisador da reação de desidrocloração do PVC; enquanto que o cálcio (Ca) atua na estabilização dos cloros livres, através de uma reação de dupla troca que regenera o composto ativo de zinco e estabiliza o cloro na forma de cloreto de cálcio [3].

Nas formulações (1 a 6) foi utilizado um auxiliar de processamento ou fluxo denominado Baerorapid® 225, que tinha como função principal promover uma gelificação mais uniforme do composto de PVC, dessa forma, melhorando a processabilidade e a acabamento superficial dos materiais extrudados. O Baerorapid® 225 é um copolímero de metilmetacrilato de alta massa molecular (4×10^6 g/mol)

O lubrificante externo Baerolub® LKOT foi utilizado em todas as formulações (1 a 6), apresentando a função de facilitar o movimento relativo entre a massa polimérica e as superfícies metálicas dos equipamentos de processamento [3]. Dessa forma ocorre uma redução da viscosidade do material fundido, sendo observada através da redução do torque ou amperagem dos equipamentos, como por exemplo, no reômetro de torque ou na extrusora. Porém este aditivo quando em quantidade excessiva pode afetar o tempo para a fusão do composto de PVC, prolongando-o, além de produzir exudações no produto.

O Baerolub® LKOT é cera uma cera polietilênica (cera de hidrocarbonetos) de comprimentos de cadeia superiores a 20 carbonos (C), apresentando características apolares. Seu índice de acidez máximo é de 1 mg KOH/g e seu ponto de fusão está entre 100°C e 120°C.

Através da tabela 4.2 se pode observar que somente na formulação 5 foi utilizada uma pequena quantidade de plastificante, o dioctilftalato (DOP), de modo a alterar a flexibilidade do composto de PVC fundido, melhorando o recobrimento do roving (etapa 4.2). O dioctilftalato (DOP) é o plastificante mais consumido pela indústria de transformação do PVC, pertencendo à classe dos ftalatos. Os plastificantes atuam basicamente de duas formas seja como um lubrificante intermolecular ou como um redutor de energia coesiva, de modo a diminuir a rigidez do polímero [3].

Os compostos de PVC no formato de *dry-blend* foram produzidos na empresa Baerlocher (www.baerlocher.com) (Americana-SP) com auxílio de um misturador intensivo Mecanoplast ML 40. A resina e os aditivos, exceto o plastificante DOP, foram misturados por tamboreamento antes de serem carregados na câmara do misturador. Para os compostos rígidos, sem

plastificante, o equipamento permaneceu na rotação de 800 RPM por 22 minutos até atingir 120°C. Já para o composto com plastificante, o misturador permaneceu por 15 minutos a 800 RPM até atingir 90°C onde foi inserido o DOP, sendo novamente acionado a 800 RPM (25A) por mais 13 minutos até atingir 120°C. Em virtude deste misturador não possuir resfriador, o *dry-blend* após seu preparo, foi descarregado em um container resfriando sob temperatura ambiente. Após o resfriamento do *dry-blend* e da câmara do misturador, por 2 horas, o composto foi novamente carregado no misturador permanecendo por 3 minutos a 360 RPM para a desaglomeração do *dry-blend*, sendo que atingiu nesta rotação apenas 35°C.

4.2. Etapa 2 – Desenvolvimento do grânulo concentrado de PVC reforçado com fibras de vidro longas (LF-PVC)

Para a incorporação das fibras de vidro no PVC fundido foi utilizado um processo semelhante ao de Grizzo [1], através de um processo similar ao de recobrimento de fios (*wire coating*), conforme apresentado na figura 4.2.

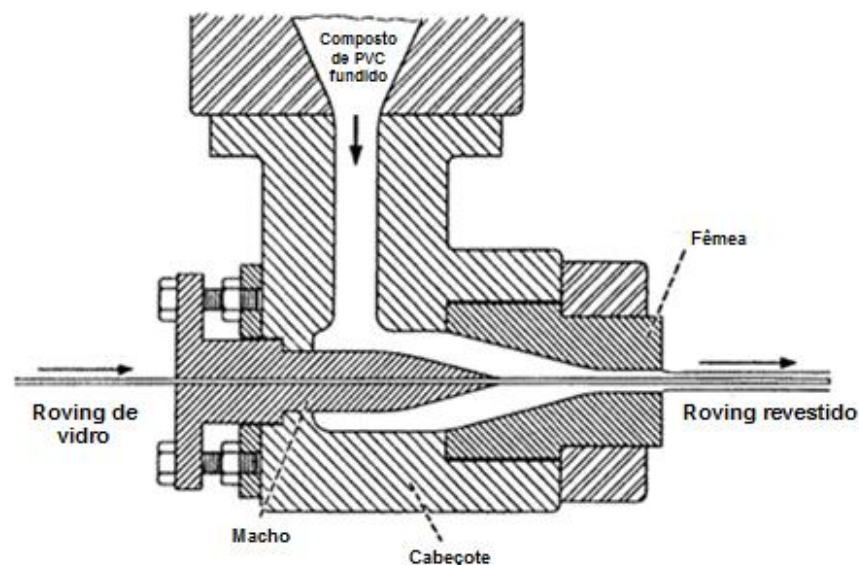


Figura 4.2 Matriz de recobrimento de fios (*wire-coating die*) adaptada para roving de vidro [50].

O *dry-blend* de PVC, previamente preparado na etapa 4.1, com auxílio de um misturador intensivo, foi alimentado numa extrusora monorosca sendo fundido, plastificado e homogeneizado. Em seguida o material fundido foi forçado a fluir através da matriz, recebendo perpendicularmente a alimentação do *roving* de vidro, onde ocorre a impregnação/recobrimento do *roving*. O filamento contínuo formado, de *roving* de vidro recoberto com PVC, foi resfriado em uma banheira de água sendo armazenado para posterior picotamento no comprimento desejado, para a produção dos grânulos concentrados de fibras de vidro (LF-PVC).

O *roving* de vidro utilizado foi desenvolvido durante um trabalho de mestrado [19], onde foi estudada uma fibra de vidro com *sizing* adequado para compostos de PVC, visto que mundialmente não existiam produtos comerciais com agentes de acoplamento específicos para estes compostos, [1; 6; 19]. O *roving* utilizado foi de tex 2400 sendo fornecido pela empresa Owens Corning. As principais características do *roving* são dadas na tabela 4.3.

Tabela 4.3 Principais características do *roving* de vidro.

Tipo de vidro (ISO 2078 / ASTM D578-98)	E / E-CR
Diâmetro do Filamento (μm)	21
Tex (g/km)	2442 ± 15
Teor de Umidade (%)	$0,010 \pm 0,001$
Teor de Sólidos (%)	$0,13 \pm 0,01$
Mecha (filamentos por <i>bundle</i>)	2400
Peso da Bobina (Kg)	15,50
Altura da Bobina (mm)	265
Diâmetro externo da Bobina (mm)	260
Diâmetro interno da Bobina (mm)	161

O processo de recobrimento do *roving* de vidro com o composto de PVC foi realizado no CCDM (Centro de Caracterização, Processamento e Desenvolvimento de Materiais) (www.ccdm.ufscar.br) do DEMa da

Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Nesta etapa de processo foi utilizada uma extrusora monorosca Miotto série EM 03/45 E, com razão comprimento/diâmetro de rosca (L/D) igual a 25 e diâmetro de rosca igual a 45 mm. Foram avaliadas gradativamente todas as formulações com foco na processabilidade principalmente na estabilidade à degradação térmica do composto de PVC, na pressão da massa fundida no cabeçote de recobrimento e na produção de um roving revestido com uma fração reduzida de composto de PVC. Dessa forma o composto que apresentou a melhor processabilidade foi o da formulação número 5, conforme descrito na tabela 4.2.

Foram produzidos dois tipos de *rovings* recobertos ou revestidos de fibra de vidro com PVC, decorrente de duas diferentes condições, conforme dadas pela tabela 4.4. Nota-se que uma pequena alteração na temperatura do material fundido acarretou um aumento na pressão da massa e uma diminuição da gramatura linear (g/m) do roving revestido, aumentando a proporção de fibra de vidro no fio contínuo.

Em decorrência da matriz de cabeçote não ter sido desenvolvida para compostos de PVC, nem para o recobrimento de *roving* de vidro, foram necessárias várias adaptações em suas partes de modo a se tornar possível este trabalho. Também foi necessária a utilização de uma baixa rotação da rosca da extrusora, com baixa produtividade, de modo a incorporar a maior quantidade de fibras de vidro no *roving* revestido.

Mesmo o composto sendo bem estabilizado termicamente e mesmo com as várias adaptações na matriz, ocorreu degradação do composto de PVC devido uma parte do material ficar estagnada no interior da matriz, conforme se pode observar nas figuras 4.3 e 4.4. Outro agravante para a degradação do composto foi à utilização de uma rosca de extrusão que apresenta canais profundos, o que gerou um elevado tempo de residência do material fundido até a etapa de recobrimento.

Tabela 4.4 Condições de extrusão para a produção dos fios contínuos (roving revestidos) de PVC/fibra de vidro.

Amostras	Roving revestido 1	Roving revestido 2
Temperatura zona 1 cilindro (°C) real / set-up	178 / 175	172/172
Temperatura zona 2 cilindro (°C) real / set-up	183 / 182	178/178
Temperatura zona 3 cilindro (°C) real / set-up	185 / 185	180/180
Temperatura zona 1 cabeçote (°C)	193 / 192	187/186
Temperatura da massa (°C)	154	150
Rotação da rosca (RPM)	3,0	3,0
Corrente do motor da extrusora (A)	16,1	16,1
Pressão da massa (bar)	110 - 115	122 – 126
Velocidade do puxador (m/minuto)	4,6	4,6
Gramatura linear (g/m) / teor de fibra de vidro (% em massa)	9,2 ± 0,8 / (26,7 ± 2,4)	8,4 ± 0,2 / (29,1 ± 0,5)
Picotamento manual (11 – 13,5 mm)	Grânulo LF-PVC 1	Grânulo LF-PVC 2



Figura 4.3 Composto de PVC estagnado no macho da matriz de revestimento. Visão da saída do roving de vidro\material fundido.



Figura 4.4 Composto de PVC estagnado no macho da matriz de revestimento. Visão da entrada do roving de vidro\material fundido.

Os *roving* revestidos foram picotados manualmente formando grânulos de PVC reforçados com fibras de vidro longas (LF-PVC), de comprimentos variando entre 11 e 13,5 mm como será visto no item 5. O picotamento manual foi realizado com o auxílio de um tesourão, devido à dificuldade de picotamento em equipamentos convencionais para compósitos termoplásticos. Caso fosse necessária à produção de uma quantidade superior de grânulos LF-PVC, seria necessário o desenvolvimento de um equipamento de corte especializado, de modo a promover uma maior homogeneização dos comprimentos dos

grânulos, além de aumentar a produtividade do processo. Ao final do picotamento foram produzidos dois diferentes tipos de grânulos, LF-PVC 1 e LP-PVC 2, que apresentavam diferentes condições de processamento, conforme a tabela 4.4 e diferentes conteúdos de fibras de vidro, conforme descrito no item 5.

4.3. Etapa 3 – Produção do composto de PVC rígido não reforçado (pellets) similar ao usado em moldagem de conexões

A produção do composto de PVC rígido em grânulos que foi utilizado como base para a diluição dos grânulos LF-PVC e para a consequente preparação das composições na etapa 4.3, foi realizada na empresa Ferplás Indústria e Comércio de Plásticos Ltda (www.ferplasplasticos.com.br) (Campinas-SP). A formulação selecionada é atualmente utilizada na fabricação de compostos rígidos injetados, especificamente em conexões, conforme apresentada na tabela 4.5.

Inicialmente para a produção do *dry-blend* foi utilizado um misturador intensivo Miotto de modelo desconhecido, sendo todos os ingredientes da formulação adicionados na câmara cilíndrica do misturador, permanecendo sob homogeneização por 8 minutos em rotação constante, pré fixada pelo fabricante do equipamento, até que a temperatura da massa atingisse entre 120 e 140°C. Após a formação do *dry-blend*, o mesmo foi descarregado para um resfriador vertical de modo que o composto fosse resfriado até a temperatura por volta de 40°C.

Tabela 4.5 Formulação do composto de PVC rígido.

Componente	Fabricante	Quantidade (PHR)	Função
Norvic® SP700HF	Braskem	80	Resina de PVC K57 (<i>grade</i> comum em injeção)
Norvic® S50SA	Braskem	20	Resina de PVC baixo peso Molar (K50, auxiliar de injeção)
Baropan® R8555SP	Baerlocher	5	Estabilizante térmico base Ca/Zn injeção
Baerorapid® 225	Baerlocher	1	Auxiliar de processamento
Estearina dupla-pressão	Nutrichem	0,3	Lubrificante externo (ácido esteárico)

PHR = partes por cem de resina.

O *dry-blend* resfriado foi alimentado no funil de uma extrusora dupla-rosca contra-rotacional Miotto FM 2R65, com razão comprimento/diâmetro de 65/20, sendo fundido, plastificado, homogeneizado e granulado por anel de água para a formação dos pellets. As condições do processo de extrusão e granulação são dadas na tabela 4.6.

Tabela 4.6 Condições de extrusão e de granulação para a preparação do composto rígido base.

Temperatura Zona 1 (°C) real / set-up	190/195
Temperatura Zona 2 (°C) real / set-up	192/190
Temperatura Zona 3 (°C) real / set-up	191/190
Temperatura Zona 4 (°C) real / set-up	188/180
Temperatura cabeçote (°C) real / set-up	155/150
Rotação do dosador (funil) (RPM)	17,37
Rotação da Rosca (RPM)	150
Corrente do motor (A)	305
Rotação do Cortador (RPM)	25,85
Vácuo (mmHg)	450

4.4. Etapa 4 – Preparação das composições

As composições foram preparadas através da mistura por tamboreamento dos grânulos LF-PVC, produzidos na etapa 4.2, com os grânulos de PVC rígido, produzidos na etapa 3, nas devidas proporções, de modo a se obter frações mássicas de 10 e 20% de fibra de vidro nas composições, conforme apresentado na tabela 4.7.

Tabela 4.7 Composições das amostras a serem moldadas por injeção.

Amostras	Composições	Fibra de vidro na composição (% em massa)
PVC Rígido	PVC Rígido	0
PVC10FV	PVC Rígido (etapa 4.3) (65,08 % em massa) + LF-PVC 2 (etapa 4.2) (34,92 % em massa)	10
PVC20FV	PVC Rígido (etapa 4.3) (15,58 % em massa) + LF-PVC 1 (etapa 4.2) (84,42 % em massa)	20

4.5. Etapa 5 – Confeção dos corpos de prova através de moldagem por injeção

A moldagem por injeção das composições para a confecção dos corpos de prova para os ensaios de tração, de flexão, de impacto Izod e Charpy, de temperatura de deflexão térmica (HDT) e de temperatura de amolecimento Vicat, foram realizados com sucesso em uma injetora CLF-180TX (180 tons de força de fechamento) Chuan Kih Fa Machinery Works Co Ltd., operando em

modo automático e utilizando condições usuais para compostos de PVC conforme dadas na tabela 4.8.

Tabela 4.8 Condições de moldagem por injeção dos corpos de prova.

Composição	PVC rígido	PVC10FV e PVC20FV
Temperatura Zona 1, 2, 3 e 4 (°C)	180	170
Temperatura do Molde (°C)	Ambiente	Ambiente
Tempo útil injeção (s)	1,8	1,8
Tempo segunda fase injeção/recalque (s)	6	6
Tempo útil de dosagem (s)	2,8	4,7
Tempo de retardo de dosagem (s)	10	10
Tempo de Resfriamento (s)	30	30
Tempo total do ciclo (s)	50	50
Pressão – Dosagem (bar)	50	40
Velocidade – Dosagem (RPM)	50	30
Curso – Dosagem (mm)	30	30
Contrapressão (bar)	7	5
Pressão – injeção (bar)	90	90
Velocidade – injeção (RPM)	15	15
Curso – injeção (mm)	8	8
Pressão – Recalque (bar)	60	60
Velocidade – Recalque (RPM)	10	10
Curso – Recalque (mm)	5	5

A figura 4.5 apresenta a parte interna do molde utilizado para a moldagem por injeção dos corpos de prova. Pode-se notar que o molde apresenta duas cavidades com o design de dois tipos de corpos de prova, de tração tipo 1 (*dogbone* ou gravatinha) e tipo barra para flexão, impacto, HDT, Vicat, etc.

Apesar de se ter alcançado a fabricação do grânulo LF-PVC (etapa 2) e a moldagem dos compósitos de PVC reforçados com fibras de vidro longas

(etapa 5), essas etapas foram realizadas em equipamentos e condições não apropriados para essa finalidade, conforme descrito no item iii do apêndice A.

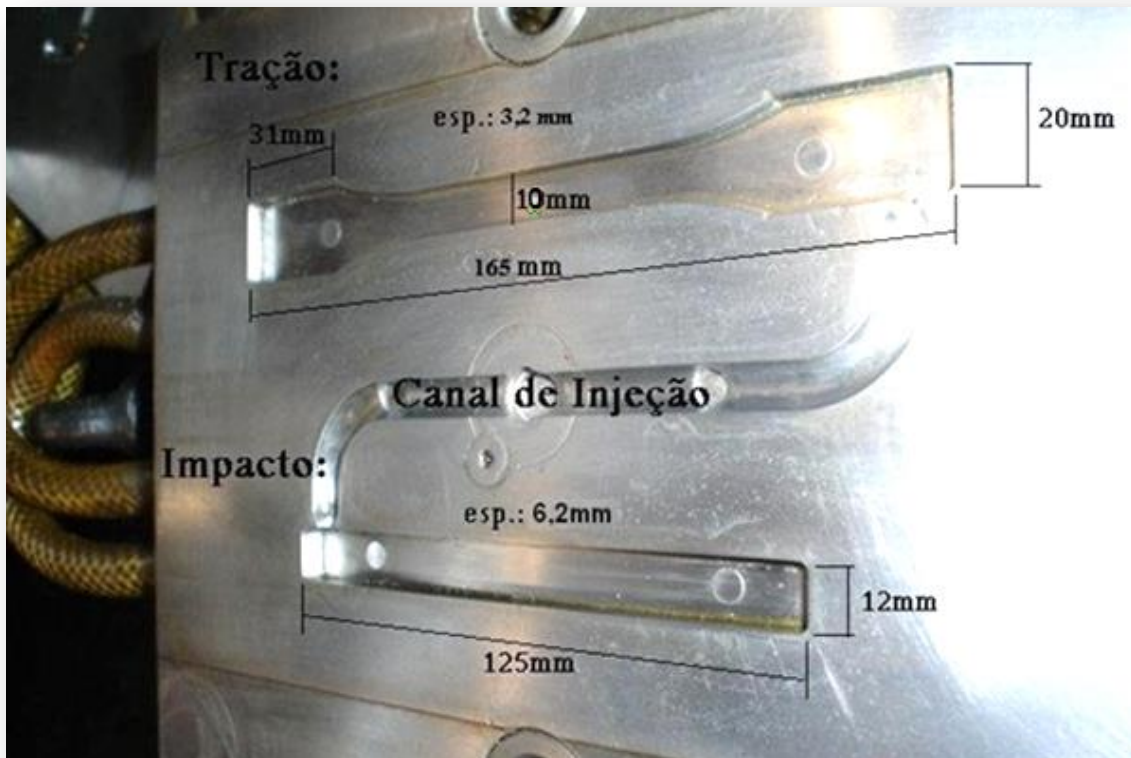


Figura 4.5 Cavidade interna do molde de injeção para a confecção dos corpos de prova de tração tipo 1 (gravatinha) e tipo barra.

4.6. Métodos experimentais para caracterização dos compósitos

Os principais métodos experimentais de caracterização e de avaliação efetuados neste trabalho foram:

4.6.1. Ensaio de reometria de torque

O ensaio de reometria de torque é caracterizado pelo processamento do material em uma câmara de mistura pré-aquecida equipada com dois rotores giratórios contra-rotacionais, conforme a figura 4.6, sendo monitorado ao longo

do ensaio o torque, a temperatura e a energia consumida [3; 20]. Através da reometria de torque se pode determinar a estabilidade térmica dinâmica do composto de PVC, conforme a ASTM D-2538 [1]. Também é possível à determinação do tempo de gelificação dos compostos de PVC, porém não sendo determinado neste trabalho, devido não ser um dos objetivos deste.

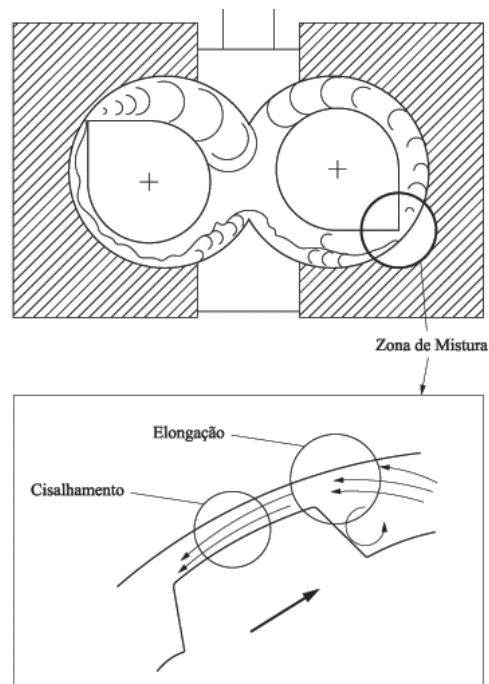


Figura 4.6 Esquema do comportamento do material no interior de um misturador intensivo [51]

Este ensaio foi realizado na empresa Baerlocher (www.baerlocher.com) (Americana-SP). Inicialmente a resina e os ingredientes foram adicionados em um misturador mecânico Thermomix por aproximadamente 3 minutos para a preparação do *dry-blend*. Em seguida o composto foi inserido em um reômetro Brabender Plasti-Corder PL2000 ou em um reômetro Plastograph EC Plus, sendo misturado a uma rotação de 60 RPM a 180°C, temperatura usual no processamento de compostos de PVC rígidos, até que ocorresse a degradação do composto de PVC. Geralmente este ponto de degradação é observado pela alteração abrupta do torque ou através da mudança de coloração do composto, observada após a abertura da câmara de mistura.

Ao final do ensaio (ASTM D-2538), denominado de estabilidade térmica dinâmica, foram produzidas curvas de torque e temperatura do composto x tempo de ensaio sendo possível a determinação de alguns parâmetros como o torque de estabilização e o tempo necessário para degradação do composto.

4.6.2. Ensaio de teor de cinzas (calcinação)

O ensaio de teor de cinzas foi utilizado para a determinação da concentração mássica de fibras de vidro nos grânulos LF-PVC 1 e 2 e também nos corpos-de-prova moldados por injeção, de tração e tipo barra, dos compósitos reforçado com 10 % em massa (PVC 10%FV) e com 20 % em massa (PVC 20%FV) de fibras de vidro.

As amostras foram acondicionadas em estufas por 3 horas a 80°C para a retirada da umidade superficial e em seguida colocadas em cadinhos cerâmicos previamente secos e pesados com e sem as amostras. Os cadinhos contendo os corpos de prova foram colocados em um forno de micro-ondas para calcinação a uma temperatura de 1050 ± 50 °C por aproximadamente 60 minutos, suficiente para a eliminação de todos os resíduos orgânicos das amostras até que se atingisse uma massa final constante (NBR-14295). Após a queima, os cadinhos foram inseridos em um dessecador para resfriamento e posterior pesagem dos cadinhos com o resíduo final. Por fim se calculou a concentração real das fibras nas amostras pelas diferenças das massas dos cadinhos antes e após a calcinação [1; 3; 42].

Foram realizadas imagens dos resíduos dos corpos de prova de tração e tipo barra após a calcinação com auxílio de uma câmera fotográfica digital Nikon Coolpix S8000 10x wide optical zoom ED VR (14,2 Megapixels) para a determinação qualitativa dos comprimentos residuais das fibras de vidro.

4.6.3. Imagens fotográficas dos grânulos LF-PVC e dos corpos de prova

Foram obtidas imagens fotográficas dos grânulos LF-PVC e dos corpos de prova de tração e tipo barra utilizando a mesma câmera fotográfica digital citada no item 4.6.2 e com auxílio de uma luz (LED) de fundo para a determinação quantitativa dos comprimentos dos grânulos e determinação qualitativa dos comprimentos residuais das fibras de vidro.

4.6.4. Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram realizados na UFSCar no Laboratório de Polímeros do Departamento de Engenharia de Materiais (DeMa) em uma máquina universal de ensaios mecânicos Instron 5569, com dispositivo de ensaio semelhante ao mostrado na figura 4.7.

Os corpos de prova tipo I (ASTM D638) foram acondicionados por 48 horas em um desumidificador na temperatura de 23°C com umidade relativa de 50%. Em seguida foram ensaiados a uma velocidade de 5 mm/min. utilizando uma célula de carga de 50 kN e seguindo a norma ASTM D638. Através do ensaio foi possível a determinação das seguintes parâmetros: módulo de elasticidade (rigidez) sob tração; limite de resistência à tração, que representa a tensão máxima de tração para compósitos frágeis ou a tensão no ponto de escoamento para materiais dúcteis) e a deformação no limite de resistência à tração [1; 6; 42].

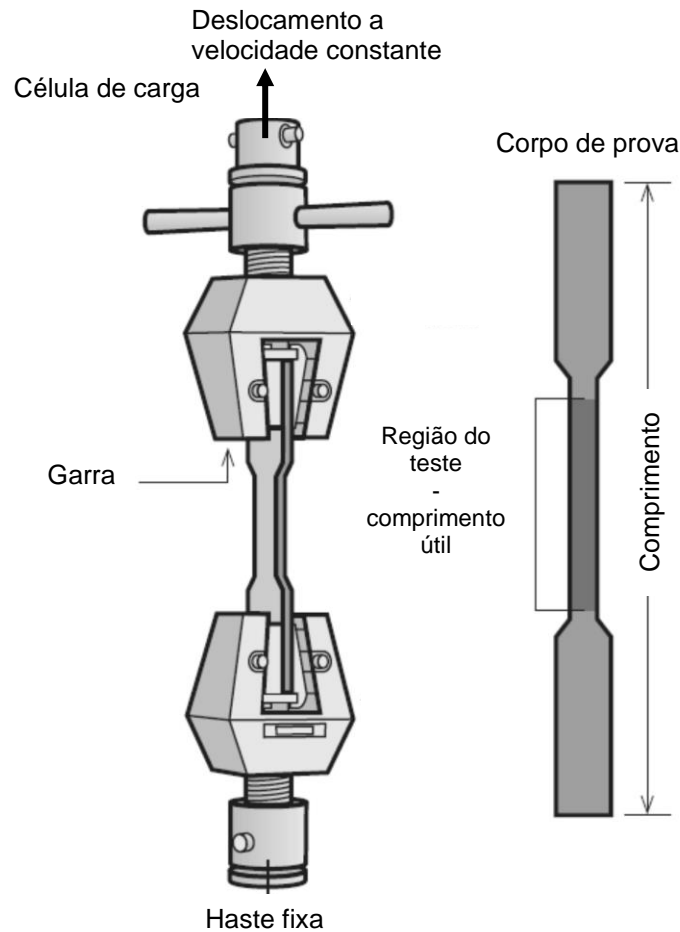


Figura 4.7 Esquema dos acessórios e do corpo de prova tipo “dogbone” ou “gravatinha” utilizados no ensaio de tração [52].

4.6.5. Ensaio de flexão

Os ensaios de flexão foram realizados no DEMa/UFSCar em uma máquina universal de ensaios mecânicos Instron 5569, com dispositivo utilizado semelhante ao mostrado na figura 4.8 que apresenta uma ilustração sobre o ensaio de flexão em três pontos.

Após a desumidificação dos corpos de prova, o ensaio de flexão foi realizado em três pontos no modo *flatwise*, com célula de carga de 50 kN, em uma distância entre apoios de 95 mm, velocidade de 2,4 mm/min., carga de 1,5N, deformação máxima na ruptura ou a 7% de deformação e seguindo a norma ASTM D790. Após o ensaio foram determinados os seguintes

parâmetros: módulo de elasticidade (rigidez) e o limite de resistência sob flexão [53].

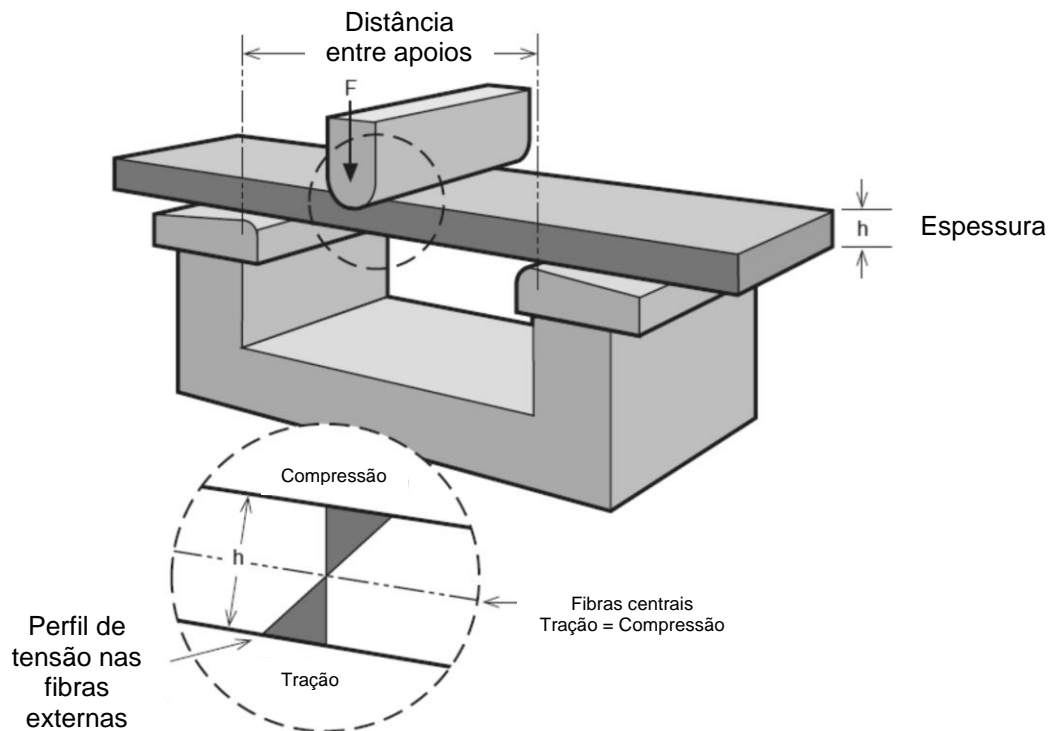


Figura 4.8 Teste de flexão em três pontos e perfil de tensão no corpo de prova quando submetido à carga [52].

4.6.6. Ensaios de impacto Izod e Charpy

Os ensaios de impacto foram realizados no DEMa/UFSCar em uma máquina de impacto Ceast Resil Impactor seguindo as normas ASTM D256 para impacto Izod e ASTM D6110 para impacto Charpy. A figura 4.9 apresenta uma ilustração sobre os ensaios de impacto Izod e Charpy.

Os entalhes em V foram realizados em uma máquina de entalhes Ceast, seguido de verificação com auxílio de um micrômetro. As resistências ao impacto foram quantificadas pela energia absorvida por unidade de medida da seção do plano iniciada na frente do entalhe [1; 6; 42].

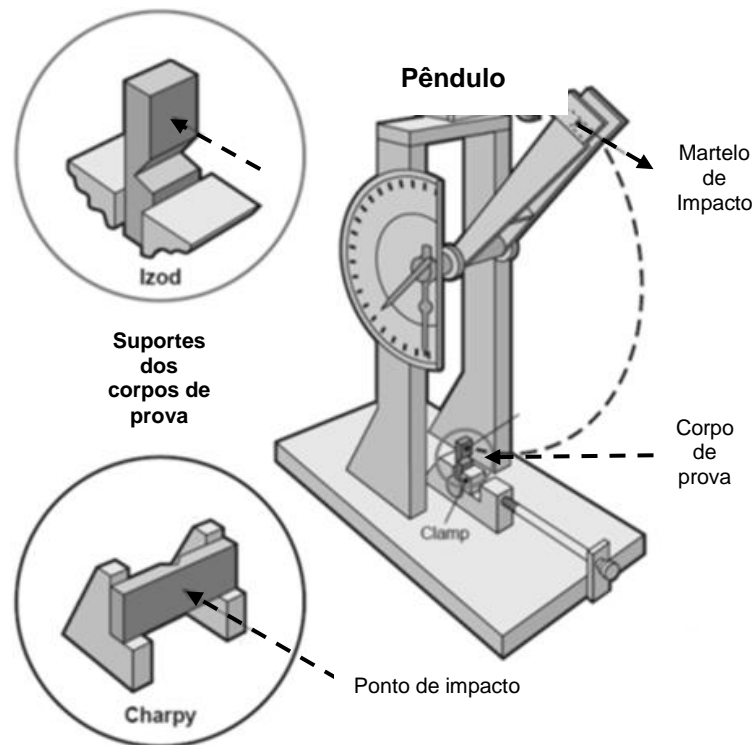


Figura 4.9 Testes de impacto Izod e Charpy [52].

4.6.7. Temperatura de deflexão térmica (HDT)

A HDT é a temperatura na qual um corpo de prova tipo barra é solicitado sofre flexão através da aplicação de uma carga estática a uma taxa de aquecimento constante, causando uma tensão máxima nas fibras do corpo de prova de 1,82 MPa [3]. A HDT é um indicativo da resistência ao aquecimento / estabilidade dimensional quando da aplicação de uma carga estática. A figura 4.10 apresenta uma ilustração sobre o teste de deflexão sob carga onde se determina a HDT. Os ensaios de HDT foram realizados no DEMa/UFSCar em um equipamento Ceast HDT.Vicat seguindo a norma ASTM D648, no modo edgewise, com taxa de aquecimento de 2°C/min., deflexão máxima de 0,25 mm e carga de 1160N [1; 6].

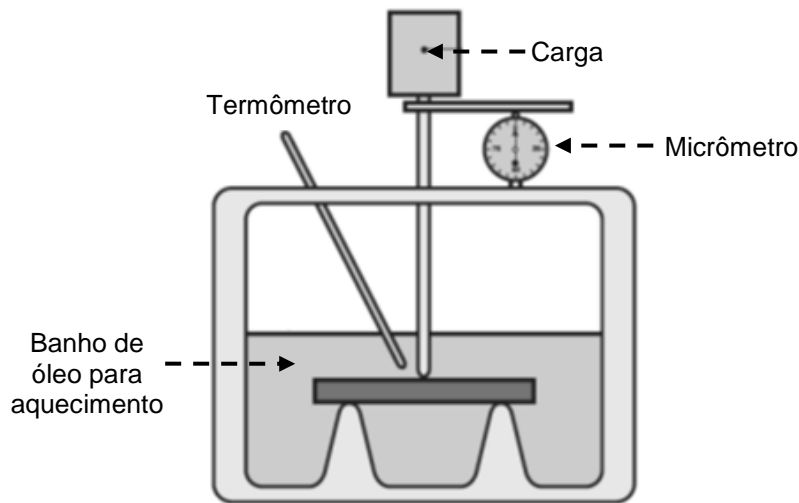


Figura 4.10 Testes de deflexão sob carga para determinação da temperatura de deflexão térmica (HDT) [52].

4.6.8. Temperatura de amolecimento Vicat

Segundo ASTM D-1525 é a temperatura na qual uma agulha de seção transversal circular (1 mm^2) penetra um determinado comprimento (1 mm) de profundidade em um corpo de prova quando submetido a uma carga específica (geralmente 1 kg ou 5 kg) e taxa de aquecimento constante (50°C ou 120°C) [3]. A figura 4.11 apresenta uma ilustração sobre o ensaio para determinação da temperatura de amolecimento Vicat. A temperatura de amolecimento Vicat é um parâmetro para avaliar a resistência térmica ou o ponto de amolecimento de materiais ou compósitos termoplásticos.

Os ensaios de temperatura de amolecimento Vicat foram realizados no Dema/UFSCar em um equipamento Ceast HDT. Vicat, sob carga de 50N e taxa de aquecimento 50°C/h .

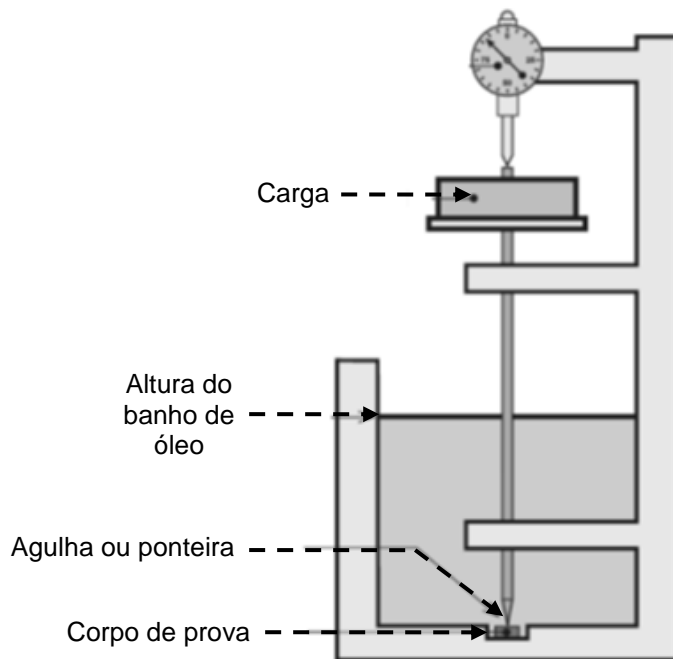


Figura 4.11 Aparato para temperatura de amolecimento Vicat [52].

4.6.9. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Amostras dos grânulos LF-PVC foram analisadas por MEV para análise do grau de impregnação do composto de PVC e da dispersão das fibras de vidro no grânulo. Corpos de prova dos compósitos foram deformados (pré-estirados) sob tração por até 70% do limite de resistência, e imediatamente depois, foram imersos em nitrogênio líquido. Depois de submersos por 1 hora, os corpos de prova foram retirados do nitrogênio e fraturados mecanicamente, sendo coletadas amostras das superfícies criofraturadas. As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico Jeol JSM 6610LV sendo verificadas as características morfológicas dos compósitos, principalmente a distribuição das fibras na matriz; as características da interface composto de PVC/fibra de vidro; o desacoplamento (*debonding*) e o arrancamento (*pull out*) das fibras [1; 6; 42].

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Ensaio de reometria de torque – Composto de PVC rígido

Através da técnica de reometria de torque foram obtidas as curvas de torque e de temperatura versus tempo através das figuras 5.1 e 5.2 para as diversas formulações.

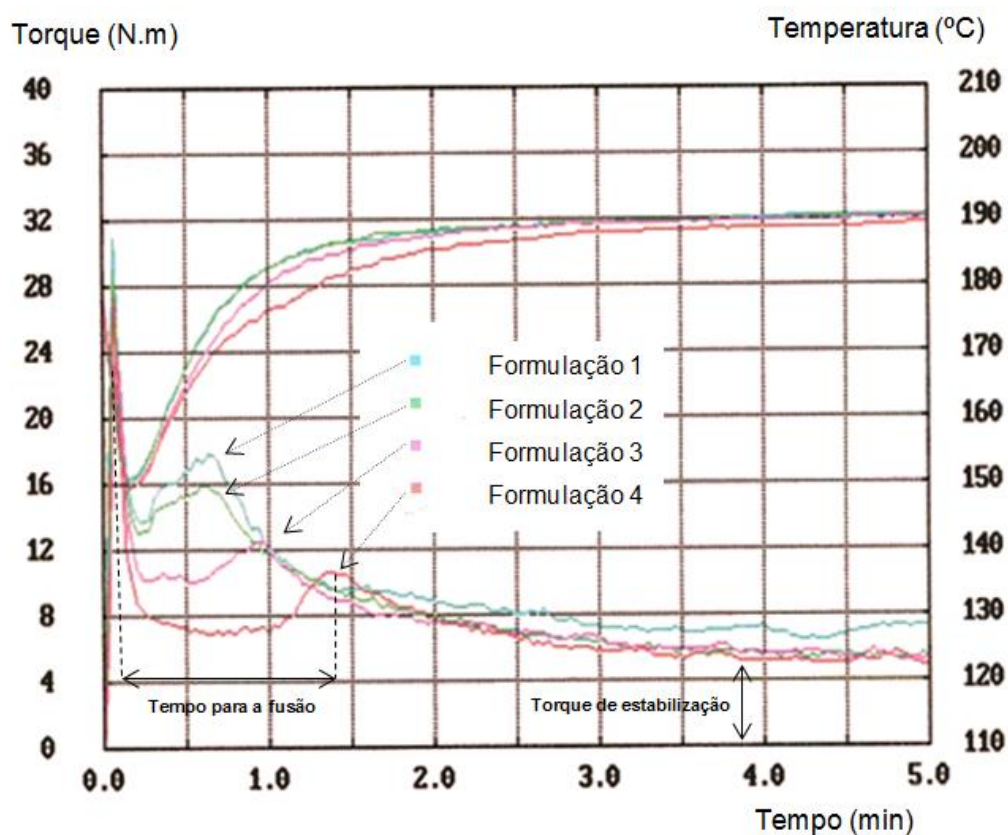


Figura 5.1 Gráficos de reometria de torque das formulações. Curvas da temperatura e do torque das formulações de 1 a 4 em relação ao tempo decorrido até 5 minutos.

Conforme citado no item 4.6.1, os ensaios de reometria foram realizados em dois reômetros diferentes, Brabender Plasti-Corder PL2000 para as formulações identificadas de 1 a 4, e Brabender Plastograph EC Plus para as formulações 5 e 6. Isto foi em virtude do reômetro Plasti-Corder PL2000 estar em manutenção sem previsão de retorno ao seu funcionamento normal. Este

reômetro possui cerca de 15 anos de uso apresentando aquecimento sob óleo. Já o reômetro Plastograph EC Plus foi implementado para a substituição do primeiro por possuir uma tecnologia mais avançada, apresentando maior precisão com aquecimento da câmara elétrico. Assim os valores do torque na condição de estabilização e do tempo para a fusão foram comparados quantitativamente apenas entre as formulações obtidas através do mesmo reômetro, conforme apresentado na tabela 5.1.

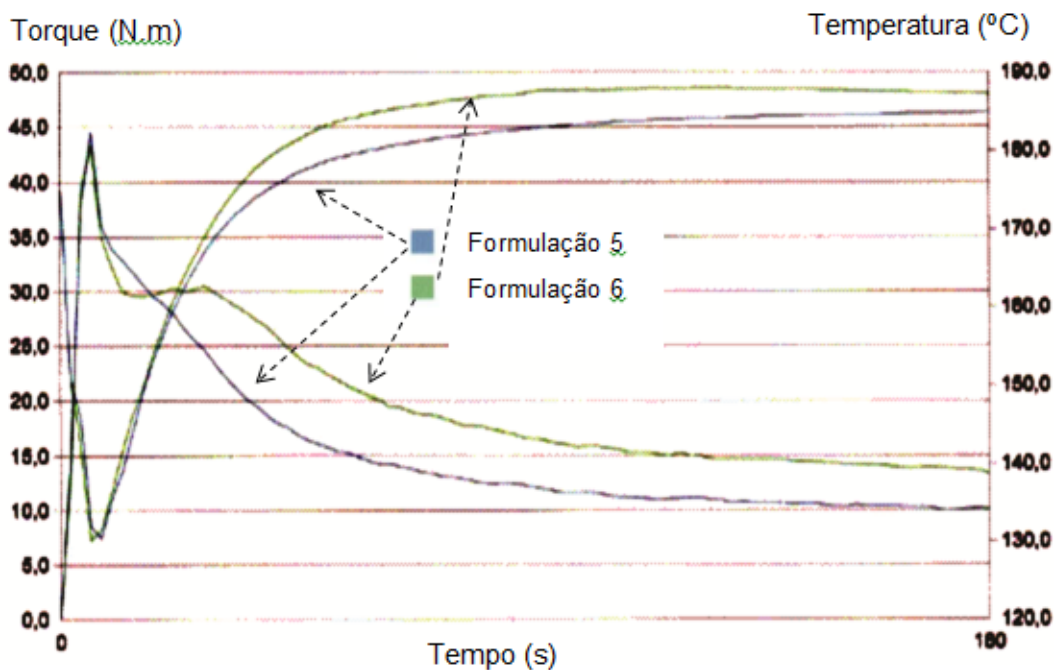


Figura 5.2 Gráficos de reometria de torque das formulações. Curvas da temperatura e do torque das formulações 5 e 6 em relação ao tempo decorrido até 180s.

Para a formulação 5, que possui pequena quantidade de plastificante, não foi possível a determinação do tempo para sua fusão, conforme apresentado na figura 5.2 e na tabela 5.1. Possivelmente foi em virtude da queda acentuada do torque, ou seja, da viscosidade do composto logo após a sua fusão, atingindo valores inferiores em relação ao encontrado para a formulação 6. Em virtude do torque de estabilização inferior em relação a formulação 6 e devido ter apresentada a melhor processabilidade em relação a

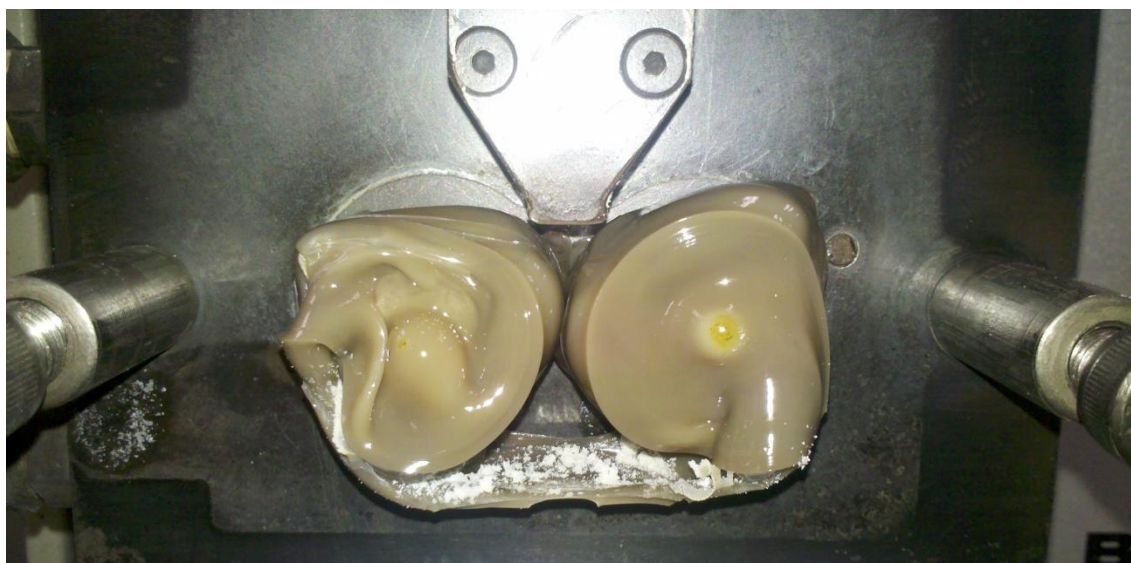
todas as amostras, conforme citado no item 4.2, a formulação 5 foi selecionada para ser utilizada na etapa de recobrimento do roving de vidro.

Tabela 5.1 Reometria de torque para as diversas formulações de PVC utilizadas nos recobrimentos conforme tabela 4.2.

Formulações	Tempo para fusão (s)	Torque de Estabilização (N.m)	Temperatura do composto no torque de estabilização (°C)	Reômetro
1	40	7	190	Plasti-Corder PL2000
2	40	5	190	
3	60	5	190	
4	80	5	190	
5	-	10	183	Plastograph EC Plus
6	30	13	186	

Usualmente a estabilidade térmica dinâmica do composto é determinada através da alteração abrupta no torque de estabilização durante o ensaio de reometria. Porém para todas as formulações não foi observado essa modificação do torque conforme as figuras de 5.1 a 5.2, possivelmente em virtude da utilização de uma resina de PVC de elevada fluidez com valor K50, ou seja, de baixa massa molar.

Para a determinação da estabilidade térmica do composto foram efetuadas interrupções durante o ensaio de reometria para todas as amostras de modo a se observar a alteração da coloração do composto, que é um indicativo de sua estabilidade térmica. A figura 5.3 (a-b) apresenta ensaios de reometria interrompido entre 13 e 15 minutos em (a) e após 15 minutos em (b), denotando a alteração da coloração do composto. Dessa forma foi possível estimar o tempo de trabalho para as diversas formulações entre 13 e 15 minutos na temperatura do ensaio (180°C).



(a)



(b)

Figura 5.3 Ensaio de reometria de torque realizados no reômetro Brabender Plasti-Corder PL2000 para a formulação 3, conforme tabela 4.2, interrompidos entre 13 e 15 minutos (a) e acima de 15 minutos (b).

5.2. Imagens – Grânulos LF-PVC

A figura 5.4 apresenta imagens dos grânulos LF-PVC, sendo possível uma análise qualitativa da ordem de grandeza de seus comprimentos e de seu aspecto visual.

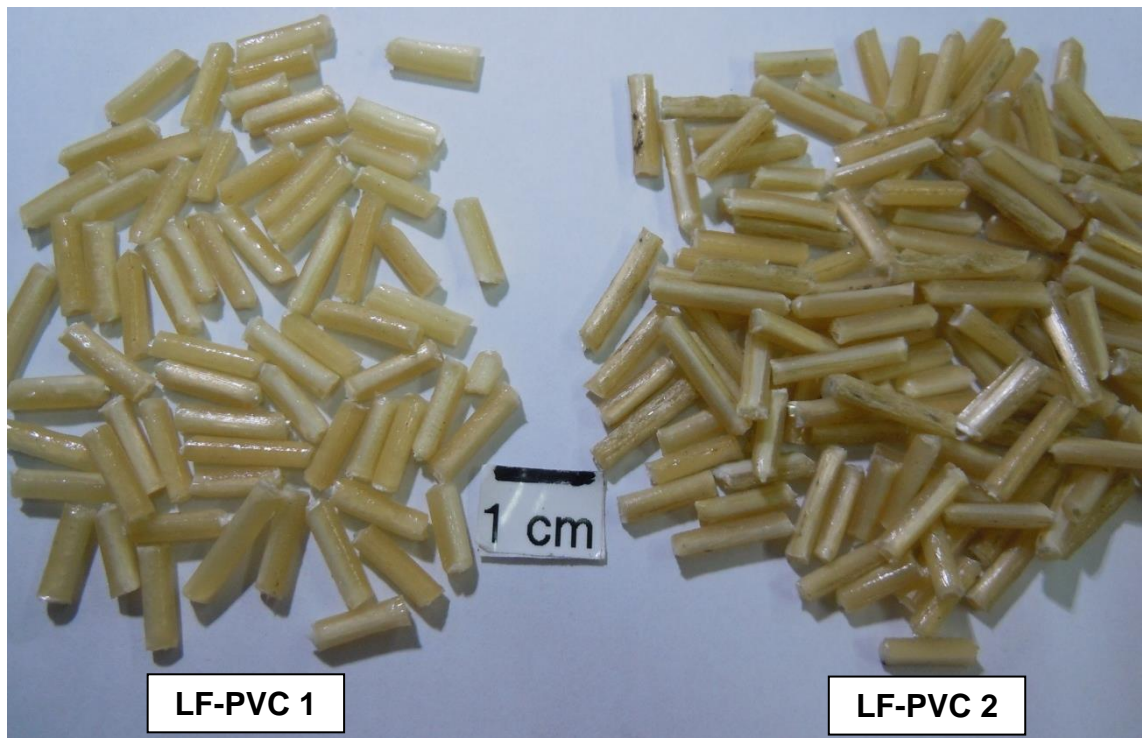


Figura 5.4 Grânulos de PVC reforçados com fibras de vidro longas, LF-PVC 1 e LF-PVC 2, conforme tabela 4.4.

Através da medição, com auxílio de um paquímetro Mitutoyo, dos comprimentos de aproximadamente 50 grânulos LF-PVC, foi possível a determinação dos comprimentos médios dos grânulos, conforme apresentado na tabela 5.2. A partir dos resultados se pode notar que as duas amostras de grânulos LF-PVC apresentam comprimentos médios estatisticamente iguais.

Tabela 5.2 Comprimentos médios dos grânulos reforçado com fibras de vidro longas (LF-PVC1 e LF-PVC2).

Amostras (grânulos)	Comprimento médio (mm)
LF-PVC 1	$12,0 \pm 1,0$
LF-PVC 2	$12,2 \pm 1,4$

5.3. Ensaio de teor de cinzas (calcinação) – Grânulos LF-PVC

Através do ensaio do teor de cinzas foi possível a determinação da fração mássica de fibras de vidro nos grânulos LF-PVC, conforme apresentado na tabela 5.3. Nota-se que existe uma diferença de aproximadamente de 21% na fração mássica de fibras de vidro para os dois tipos de grânulos LF-PVC, em virtude das diferenças nas condições de extrusão, conforme apresentado na tabela 4.4. A condição utilizada para a formação do roving revestido 2 gerou uma temperatura e uma pressão no material fundido de aproximadamente 2,5% e 9% inferiores as utilizadas para o roving revestido 1, respectivamente.

Tabela 5.3 Fração mássica de fibras de vidro nos grânulos reforçado com fibras de vidro longas (LF-PVC1 e LF-PVC2).

Amostras (grânulos)	Fração mássica de fibras de vidro (%)
LF-PVC 1	23,7 ± 0,3
LF-PVC 2	28,6 ± 0,8

5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV / SEM) – Grânulos LF-PVC

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV / SEM) dos grânulos de PVC reforçados com fibras de vidro longas (LF-PVC 1 e LF-PVC 2) foram divididas em três partes para melhor qualidade nas observações microscópicas:

5.4.1. Análise da distribuição do roving dentro da secção transversal dos grânulos LF-PVC

A figura 5.5 (a-b) apresenta as micrografias das seções transversais dos grânulos LF-PVC 1 e LF-PVC 2, respectivamente.

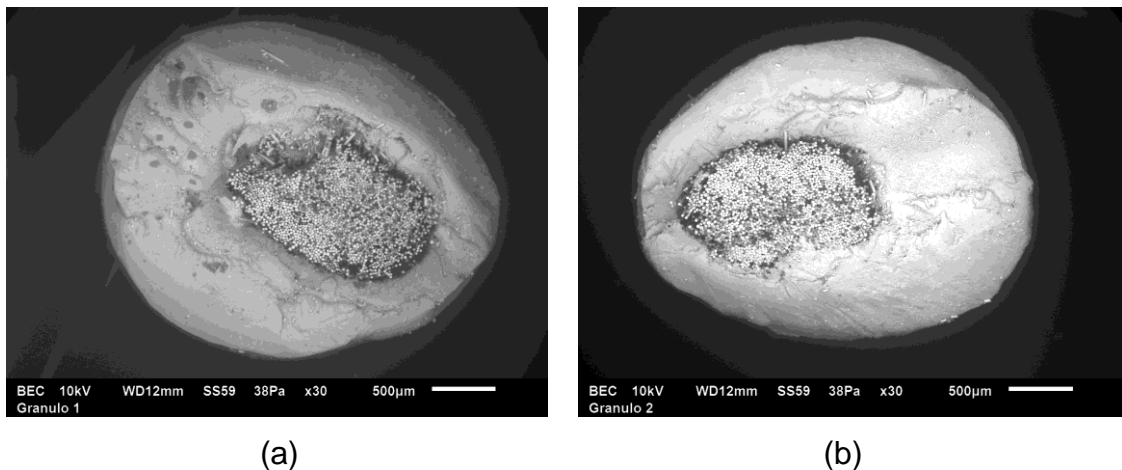


Figura 5.5 Micrografias da seção transversal dos grânulos LF-PVC 1 (a) e LF-PVC 2 (b) observadas por MEV, em magnitude de 30x.

Através das figuras 5.5 (a) e (b) se pode notar a não centralização do *roving* de vidro através da seção transversal dos grânulos LF-PVC, possivelmente em virtude da pequena diferença de altura entre o cabeçote e o puxador, aliado a diferença de pressão através da seção transversal sofrida pelo material no interior da matriz. Também se observou a baixa distribuição das fibras de vidro através da seção transversal dos grânulos LF-PVC.

Neste trabalho foi utilizado um *roving* de fibras de vidro com gramatura linear de 2400 tex (g/km), que dificultou a penetração do composto de PVC fundido por entre as fibras, sendo produzidos grânulos LF-PVC com baixa distribuição das fibras de vidro conforme a figura 5.5 (a-b). Seria recomendado para trabalhos futuros o uso de *roving* de fibras de vidro com gramatura linear intermediária, como por exemplo 400, 600 e 800 tex, que por melhorarem a dispersão dos filamentos por entre o composto de PVC, distribuem melhor o *roving* de vidro pela seção transversal do grânulo LF-PVC, de modo a melhorar o desempenho dos compósitos [44; 45]. A utilização de dispositivos, similares aos citados nos itens 3.3.4, podem auxiliar na dispersão dos filamentos durante a produção dos grânulos LF-PVC.

Na figura 5.5 (a-b) ainda pode ser observado o descolamento do *roving* de vidro em relação ao composto de PVC, destacada pela região mais escura ao redor do *roving* de vidro, possivelmente em virtude de uma ineficiente e severa forma de picotamento (manual) dos grânulos LF-PVC. Em outras figuras

apresentadas a seguir se poderá notar a boa interação do roving de vidro com o composto de PVC, denotando que o descolamento está mais associado à solicitação mais severa imposta durante o picotamento.

Na figura 5.6 (a-b) se pode observar a seção transversal do grânulo LF-PVC 2. A partir da obtenção de cerca de 10 valores para cada seção transversal do grânulo LF-PVC e de 5 seções transversais por tipo de grânulo, foi possível se determinar a partir dos valores médios, o diâmetro equivalente do *roving* de vidro e o diâmetro equivalente do grânulo LF-PVC, conforme apresentado na tabela 5.4. Através desses diâmetros se calculou as áreas das seções transversais dos *roving* de vidro e dos grânulos LF-PVC, considerando-se ambas as áreas perfeitamente circulares.

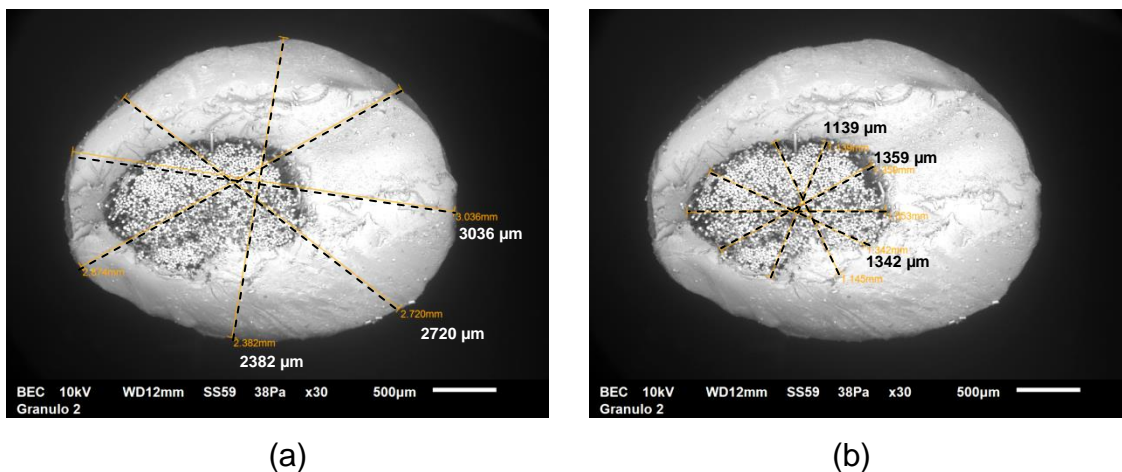


Figura 5.6 Micrografias obtidas por MEV da seção transversal dos grânulos LF-PVC 2 na magnitude de 30x, sendo apresentados detalhes das medidas do diâmetro do grânulo (a) e do diâmetro do *roving* de vidro (b).

O grau de impregnação de resina nas fibras é dado pela razão percentual entre a área correspondente as seções transversais dos *rovings* de vidro em relação a área transversal do grânulo LF-PVC. A partir desta razão foi possível se estimar a distribuição das fibras de vidro através da seção transversal do grânulo LF-PVC. Através da tabela 5.4 se nota que o elevado desvio encontrado para os diâmetros dos *roving* produziu um erro acumulado final para os graus de impregnação dos grânulos LF-PVC muito elevados. Através de análise estatística desses valores, se verificou que os grau de

impregnação para ambos grânulos LF-PVC foram considerados iguais para esse método de caracterização, estando situados na média entre 20% e 25%, o que visualmente é coerente ao observado nas imagens da figura 5.6, mesmo o grânulo LF-PVC2 ter apresentando fração mássica de fibras de vidro no grânulo superior ao grânulo LF-PVC1, conforme a tabela 5.3.

Tabela 5.4 Características das seções laterais (perfis) dos grânulos LF-PVC 1 e LF-PVC 2.

Característica da seção lateral (perfil)	LF-PVC 1	LF-PVC 2
Diâmetro do <i>roving</i> de vidro (mm)	1,3 ± 0,3	1,3 ± 0,2
Diâmetro do grânulo LF-PVC (mm)	2,7 ± 0,2	3,0 ± 0,4
Área do círculo - <i>roving</i> de vidro (A_R) (mm ²)	1,4 ± 0,6	1,3 ± 0,4
Área do círculo - LF-PVC (A_{LF}) (mm ²)	5,7 ± 0,8	7,2 ± 1,9
Grau de impregnação percentual ($100 * A_R / A_{LF}$) (%)	25,0 ± 14,0	20,0 ± 11,0

5.4.2. Análise da região de contato entre *roving* de vidro e o composto de PVC dentro dos grânulos

A figura 5.7 (a-e) apresenta as micrografias da região de contato *roving* de vidro/composto de PVC para os grânulos LF-PVC 1 e 2. Foi observado uma boa interação entre as fibras mais externas do *roving* de vidro e o composto de PVC para os dois grânulos.

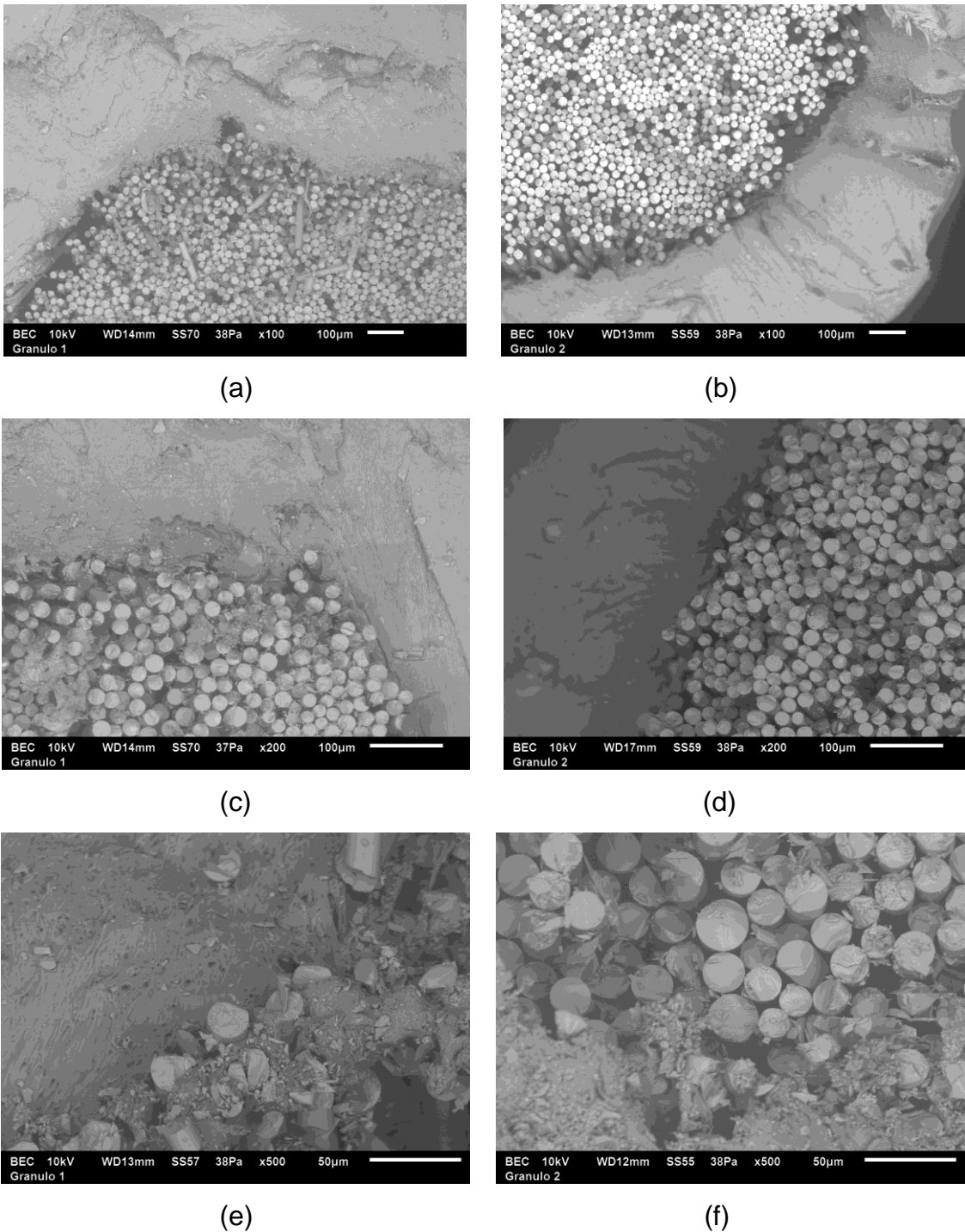


Figura 5.7 Micrografias obtidas por MEV da região de contato entre o *roving* de vidro e o composto de PVC nas magnitudes de 100x, 200x e 500x para os grânulos LF-PVC 1 (a, c, e) e LF-PVC 2 (b, d, f).

Em poucas imagens se notou a presença de defeitos na região de contato entre o *roving* e o composto de PVC, conforme apresentado na figura

5.8, que possivelmente ocorreram durante o picotamento manual dos grânulos, em virtude da concentração de tensão nesta região, acarretando o descolamento das fibras de vidro do composto de PVC.

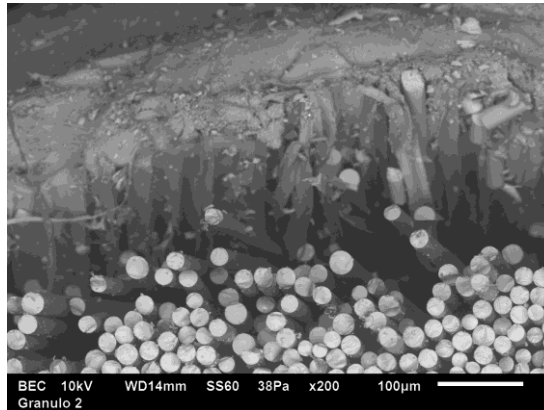


Figura 5.8 Micrografias obtidas por MEV da região de contato entre o *roving* de vidro e o composto de PVC do grânulo LF-PVC 2 na magnitude de 200x.

5.4.3. Análise da morfologia das fibras de vidro através do *roving* de vidro

A figura 5.9 (a-d) mostra as micrografias do *roving* de vidro para os grânulos LF-PVC 1 e LF-PVC 2. Se pode observar a presença do composto de PVC entre os filamentos do *roving* de vidro, porém existindo também diversos defeitos de ausência de composto entre as fibras. Essas falhas de composto de PVC possivelmente estão associadas a elevada gramatura (tex) do *roving* de vidro, a elevada pressão no cabeçote e a elevada viscosidade do composto fundido, que resultaram em uma não uniforme penetração do composto de PVC pelo interior do *roving* de vidro.

No grânulo LF-PVC 1 foi observada uma quantidade ligeiramente superior de composto de PVC entre as fibras de vidro do *roving* em virtude deste grânulo apresentar uma quantidade superior de composto de PVC incorporado no *roving* de vidro, conforme as tabelas 5.3 e 5.4, o que produziu uma penetração superior do composto fundido para o interior do *roving* de vidro, observado na figura 5.9 (a-d).

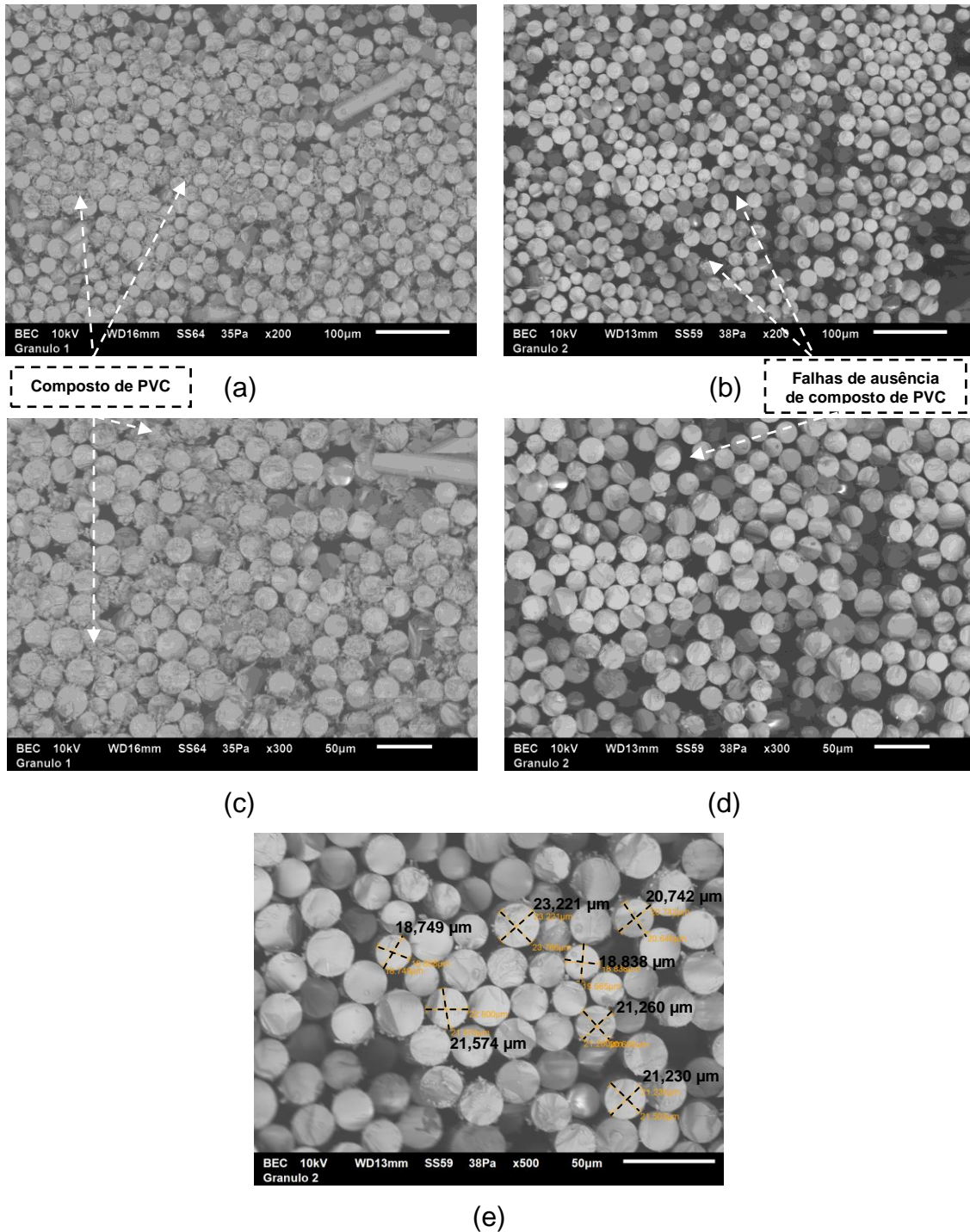


Figura 5.9 Micrografias obtidas por MEV dos rovings de vidro dos grânulos LF-PVC 1 (a,c) e LF-PVC 2 (b,d,e), nas magnitudes de 200x (a,b) 300x (c,d) e 500x (e).

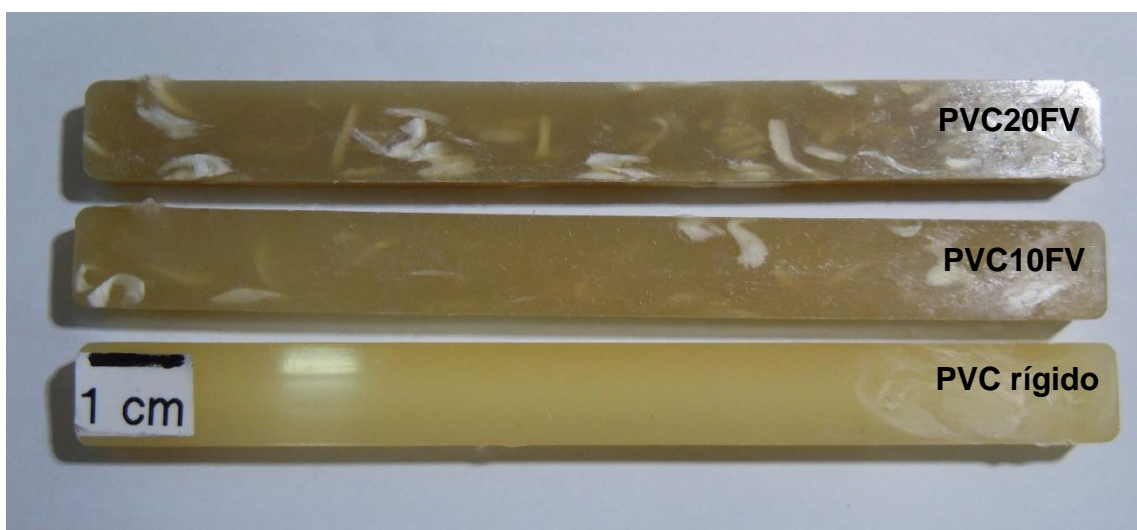
A partir da figura 5.9 (e) foi possível estimar o diâmetro da fibra de vidro, sendo encontrado o valor de $21,0 \pm 1,6 \mu\text{m}$, que coincidiu com o valor nominal de $21 \mu\text{m}$, fornecido pelo fabricante, conforme a tabela 4.3.

5.5. Aspectos dos corpos de prova obtidos por moldagem por injeção

As figuras 5.10 (a) e (b) apresentam respectivamente os corpos de prova tipo I (ASTM D638) e tipo barra para as diversas amostras.



(a)



(b)

Figura 5.10 Imagens dos corpos de prova de tração tipo I (ASTM) (a) e tipo barra (b) para as diversas amostras (PVC rígido, PVC10FV e PVC20FV).

Através da figura 5.10 (a-b) se nota a diferença de tonalidade entre as diferentes amostras em virtude da quantidade de grânulo LF-PVC incorporado, visto este ter uma tonalidade de amarelo mais escura em virtude da degradação parcial do composto de PVC durante o recobrimento do *roving* de vidro. Devido ter sido usado um cabeçote de recobrimento não projetado para este fim, ocorreu acúmulo de material em seu interior, em cantos vivos, além da elevada pressão imposta sobre o fundido, que causaram a degradação do composto de PVC presente no grânulo LF-PVC, conforme citado no item 4.2. A presença das fibras de vidro incorporadas nas amostras também contribuem para a alteração na tonalidade do composto de PVC, tornando-o mais opaco.

As figuras 5.11 e 5.12 apresentam em detalhes, respectivamente, os corpos de prova tipo I (ASTM D638) e tipo barra para os compósitos de PVC reforçados com 10% (a) e 20% (b) em massa de fibras de vidro. Nestas imagens se pode observar a presença das fibras de vidro longas principalmente nos corpos de prova de tração (figura 5.11), não sendo observado o debulhamento das fibras de vidro do *roving* através da matriz de PVC rígido, o que gerou a presença visual de grânulos compactos, sem a dispersão das fibras.

Também se pode observar que os comprimentos dos grânulos compactos residuais estavam em torno de 1 cm, conforme as figuras 5.11 e 5.12. Estes elevados comprimentos residuais das fibras de vidro nos compósitos demonstram que este método de incorporação por fibras longas, proporcionou uma baixa deteriorização do comprimento das fibras, sendo este método recomendado para a indústria brasileira do PVC para a incorporação de fibras de vidro em compósitos de PVC. Isto pois no Brasil é extremamente usual a utilização de extrusoras dupla-rosca contra-rotante para o processamento de composto de PVC, porém devido seu elevado cisalhamento, torna-se não recomendada a incorporação de fibras de vidro por esta rota por gerarem elevada deterioração das fibras, reduzindo sua eficiência como reforço mecânico nos compósitos.

Em virtude dos elevados comprimentos das fibras de vidro nos compósitos, ocorreu uma orientação parcial das fibras de vidro ao longo do

comprimento dos corpos de prova, conforme pode ser visualizado nas figuras 5.11 e 5.12. Na parte intermediária (central) dos corpos de prova de tração, ocorreu uma orientação das fibras de vidro na direção de fluxo (longitudinal), enquanto que nas extremidades, local utilizado para prender as garras para o teste, aconteceu um giro e dobramento (flexão) das fibras devido o fluxo divergente do material fundido, de modo que grande parte das fibras estiveram na direção transversal ao comprimento dos corpos de prova (direção de preenchimento).



(a)



(b)

Figura 5.11 Imagens corpos de prova de tração tipo I (ASTM D638) para as amostras: (a) PVC10FV; (b) PVC20FV.

Já para os corpos de prova de flexão, conforme a figura 5.12 (a-b), aconteceu uma maior isotropia na orientação das fibras de vidro ao longo do comprimento dos corpos de prova possivelmente em virtude de seu perfil

uniforme e da maior espessura do corpo de prova. Para compósitos reforçados com fibras longas, o posicionamento dos pontos de injeção (*gates*) são de extrema importância para a orientação das fibras e conseqüentemente das propriedades dos compósitos resultantes. Porém a orientação das fibras nos compósitos, apesar de importante, não foi estudada, nem foi objetivo deste trabalho.



(a)



(b)

Figura 5.12 Imagens corpos de prova tipo barra para as amostras: (a) PVC10FV; (b) PVC20FV.

A partir da visualização dos corpos de prova presentes nas figuras 5.11 e 5.12 se pode notar a boa distribuição das fibras de vidro por todo o corpo de prova, principalmente para a amostra com 20% de fibras (PVC20FV). Também se observar a baixa dispersão das fibra de vidro (debulhamento) pela matriz de PVC rígido, sendo que os grânulos LF-PVC incorporados estavam visualmente

coesos, o que reduziu a eficiência do reforçamento mecânico, além de serem potenciais concentradores de tensões.

5.6. Ensaio de teor de cinzas através da calcinação dos corpos de prova e imagens dos comprimentos residuais das fibras de vidro

Os resultados dos teores de cinzas dos corpos de prova de tração e tipo barra, são apresentados na tabela 5.5. Pode-se notar um ligeiro aumento nos valores encontrados em relação aos valores nominais de 10% e 20% em massa de fibras de vidro para as amostras PVC10FC e PVC20FV, respectivamente.

Tabela 5.5 Teores de cinzas (%) para as diversas amostras (PVC10FV e PVC20FV) coletadas dos corpos de prova, tipo tração e tipo barra.

Corpos de prova	PVC10FV	PVC20FV
Conteúdo Nominal (% em massa)	10	20
Tração	12,2 ± 0,3	23,5 ± 2,1
Barra	10,0 ± 1,3	23,2 ± 0,2

A figura 5.13 (a-b) apresenta imagens dos cadinhos contendo os materiais residuais resultantes dos ensaios de teor de cinzas de dois corpos de prova diferentes, tipo I (ASTM D638) e tipo barra, para a amostra PVC20FV. Pode-se notar a formação de um material residual aglomerado nos cadinhos após o ensaio do teor de cinzas, sendo possível a remoção de alguns *rovings* de vidro do restante do material orgânico calcinado, conforme apresentado na figura 5.14.



(a)



(b)

Figura 5.13 Imagens dos cadinhos após ensaio de teor de cinzas da amostra PVC20FV, coletadas dos corpos de prova: (a) tipo I (ASTM D638); (b) tipo barra.

A partir das fibras coletadas após o ensaio do teor de cinzas foi possível determinar o comprimento médio residual das fibras de vidro, estando em torno de 1,0 cm, o que denotou a baixa deterioração das fibras de vidro incorporadas nos grânulos LF-PVC durante a moldagem por injeção, sendo que originalmente os grânulos LF-PVC apresentavam comprimentos médios em torno de 1,2 cm, conforme listados na tabela 5.2. Devido a presença de material calcinado recobrindo os roving de vidro residuais, e da elevada dispersão de valores, não foi possível se estimar o diâmetro das fibras residuais. A partir da visualização dos *roving* de vidro residuais, conforme a figura 5.14, se observou que os mesmos se mantiveram compactos, não ocorrendo o debulhamento das fibras de vidro através do composto de PVC rígido, conforme mencionado no item 5.5.



Figura 5.14 Imagem das fibras de vidro residuais após o ensaio de teor de cinzas da amostra PVC20FV, coletada de um corpo de prova tipo barra.

5.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) – Corpos de prova utilizados nos ensaios mecânicos

A figura 5.15 (a-f) mostra as micrografias (MEV) dos corpos de prova de tração crioquebrados das amostras PVC20FV(a-d,f) e PVC10FV (e). Observou-se que a grande maioria dos *rovings* de vidro se mostra compactada não existindo debulhamento e dispersão das fibras de vidro através do composto de PVC rígido, conforme mostrado pelas figuras 5.15 (a) e (b). Pode-se notar que existiu uma penetração parcial do composto de PVC rígido para o interior do roving de vidro além de uma boa interação entre eles, conforme apresentado na figuras 5.15 (c) e (d). Para algumas fibras ocorreu a dispersão através do composto rígido, conforme observado na figuras 5.15 (e). Através da figura 5.15 (f) se pode identificar a presença de pontos de arrancamento das fibras de vidro (*pull out*) que evidenciam um dos mecanismos de tenacificação do compósito.

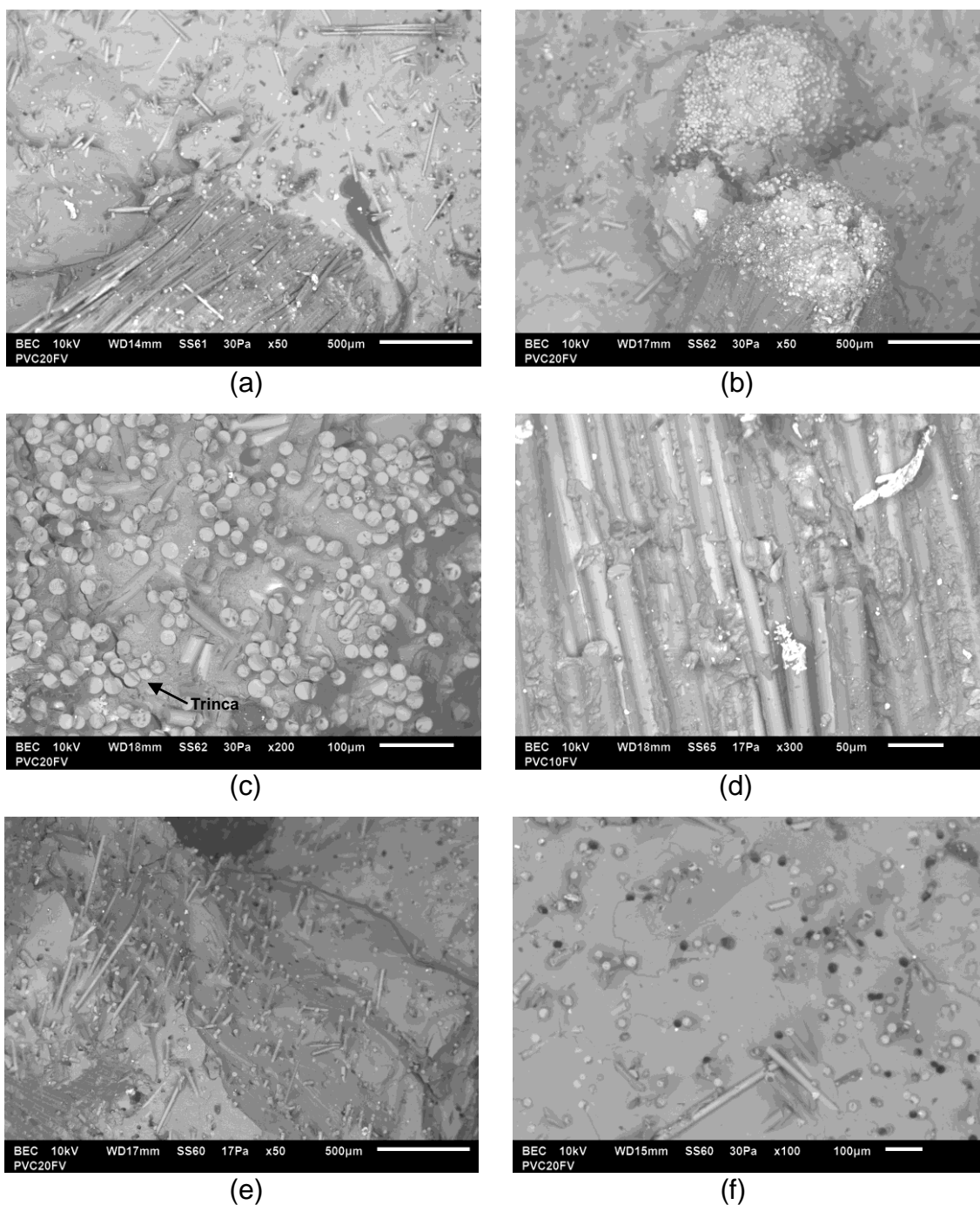


Figura 5.15 Micrografias obtidas por MEV dos corpos de prova de tração criofaturados das amostras PVC20FV (a, b, c, e, f) e PVC10FV (d), nas magnitudes de 50x (a, b, e), 100x (f), 200x (c) e 300x (d).

Através da análise das micrografias (MEV) presentes nas figura 5.15 e figuras C.1 e C.2, apresentadas no apêndice C, se pode notar que as trincas formadas pelas criofatura dos corpos de prova propagaram desde a superfície

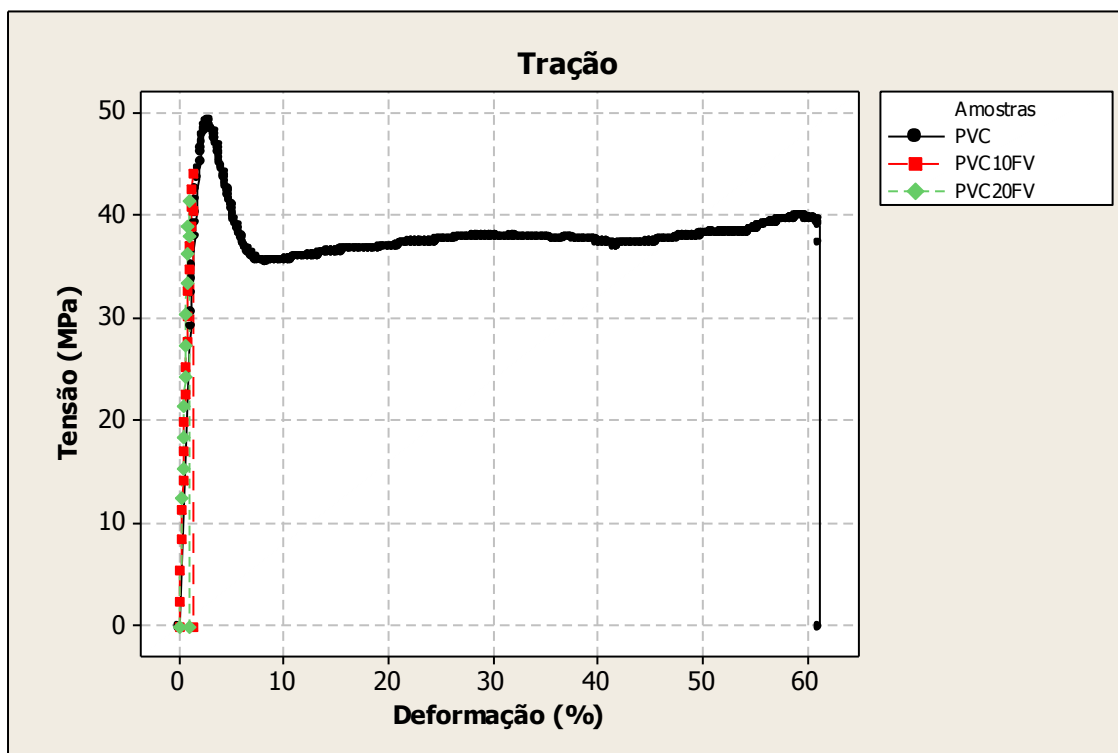
até encontrar os *rovings* de vidro compactados que serviram de barreira a sua propagação, auxiliando na absorção de energia. Após atingirem os *rovings*, as trincas ou propagaram através da área de contato roving/composto de PVC ocasionando o desacoplamento entre os dois, conforme a figura C.1 (f) ou propagaram através do roving de vidro, conforme as figuras 5.15 (c) e figura C.2 (e). Micrografias adicionais são apresentadas no apêndice C.

5.8. Caracterização dos compósitos de PVC sob tração

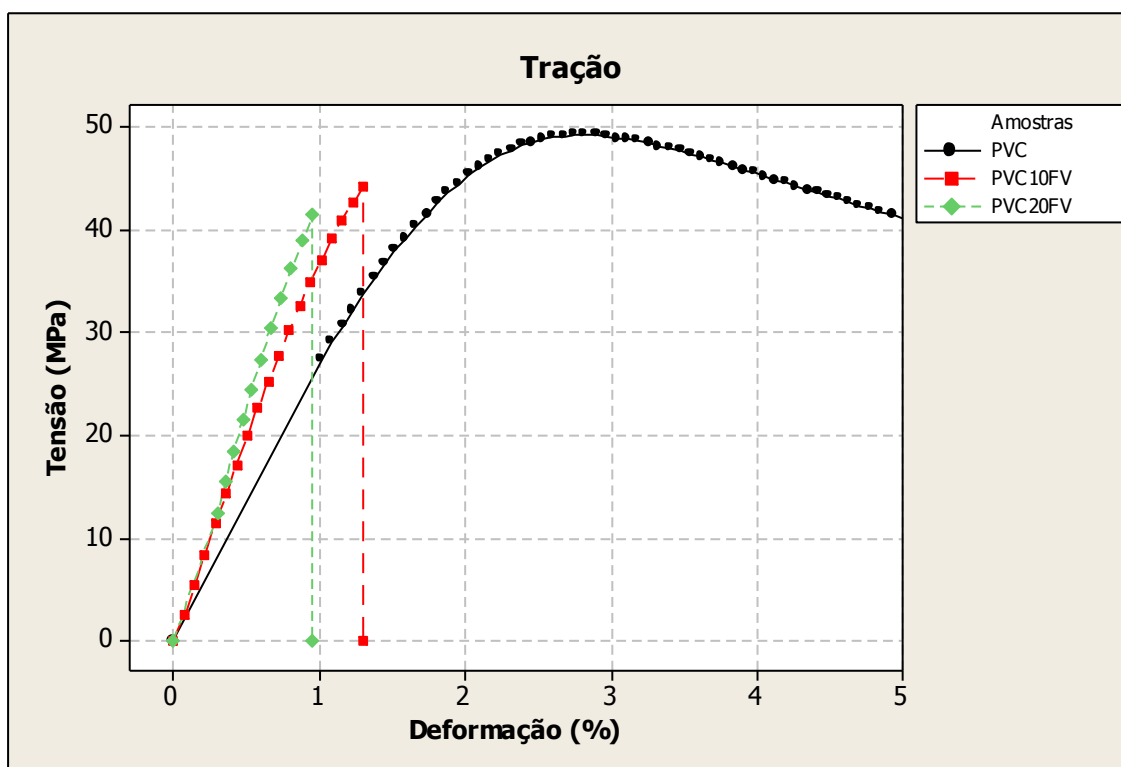
Através das curvas de tensão versus deformação apresentadas nas figuras 5.16 (a) e (b) foi possível observar que o composto de PVC não reforçado apresentou comportamento dúctil, ou seja, apresentou elevada deformação plástica antes da ruptura em torno de 60% de deformação. Já os compósitos reforçados com 10% e 20% em massa de fibras de vidro apresentaram comportamento frágil, sendo a ruptura do material alcançada na sua resistência máxima por volta de 1% de deformação, após quase nenhuma deformação plástica.

Através da figura 5.16 (b) se pode observar visualmente que a inclinação das curvas até a deformação de 1% para os compósitos (PVC10FV e PVC20FV) foi maior que para a amostra PVC Rígido, sendo isto um indicativo de rigidez, que demonstra que os compósitos apresentaram módulos elásticos superiores ao composto rígido de PVC, como previamente já esperado.

A tabela 5.6 resume as principais propriedades sob tração para as diversas amostras.



(a)



(b)

Figura 5.16 Gráficos de deformação percentual até 60% (a) e até 5% (b) versus a tensão de tração para as diversas amostras (PVC rígido, PVC10FV e PVC20FV).

Tabela 5.6 Valores médios das propriedades sob tração para as diversas amostras: PVC rígido, PVC10FV e PVC20FV.

Amostras	Fração mássica de fibra de vidro (%)	Módulo de Elasticidade sob tração (GPa)	Tensão no escoamento (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação no escoamento (%)	Deformação na ruptura (%)
PVC rígido	0	2,9 ± 0,1	50,0 ± 0,5	46,0 ± 6,0	2,7 ± 0,1	60,6 ± 0,4
PVC10FV	10	4,3 ± 0,1	-	48,0 ± 3,0	-	1,4 ± 0,3
PVC20FV	20	5,5 ± 0,2	-	41,0 ± 4,0	-	0,9 ± 0,1

5.8.1. Módulo de Elasticidade sob tração

Os resultados do módulo elástico *automático* para as diversas amostras são apresentados na tabela 5.6. A análise dos resultados dos módulos de elasticidade mostrou um aumento médio de 47% e 90% para os compósitos com 10% (PVC10FV) e 20% (PVC20FV) em massa de fibras de vidro respectivamente, em relação ao composto rígido não reforçado (PVC rígido).

Através da equação B.9 do apêndice B foi calculado o módulo elástico teórico (E_{cl}) para os compósitos PVC10FV e PVC20FV, conforme apresentado na tabela 5.7. Para os cálculos foram considerados o módulo das fibras de vidro de 82 GPa [19], a densidade das fibras de vidro de 2,72 g/cm³ [19] e a densidade do composto de PVC rígido de 1,40 g/cm³ [3]. Pode-se observar através da tabela 5.7 que os fatores de alinhamento das fibras (η) foram aproximadamente 1/3,6 e 1/3,8 para as amostras PVC10FV e PVC20FV, respectivamente. Isto é um indicativo de que houve orientação biplanar das fibras, ou seja, η igual a 1/3, nos corpos de prova de tração.

Os módulos elásticos obtidos através da equação B.9 para os compósitos, com fator de alinhamento (η) igual a 1/3, foram comparados aos resultados obtidos através dos ensaios (E), apresentado um erro de aproximadamente 7% para a amostra PVC10FV e de 15% para a amostra PVC20FV. Essa correlação foi considerada satisfatória em virtude da equação

B.9 considerar fibras bedulhadas e bem distribuídas na matriz, ou seja, sem aglomeração, o que não foi o caso para os compósitos (PVC10FV e PVC20FV). Maiores informações sobre os conceitos de micromecânica e sobre o reforçamento e propriedades mecânicas de compósitos poliméricos podem ser encontradas no apêndice B.

Tabela 5.7 Cálculo do módulo elástico teórico sob tração e seu erro em relação aos valores reais encontrados para as amostras: PVC10FV e PVC20FV.

Amostra	E_f	Fração Mássica de fibras	ϕ_f	η	E_m	ϕ_m	E_{cl}	E	Erro
	GPa	-	-	-	GPa	-	GPa	GPa	%
PVC10FV	82	0,122	0,07	1	2,9	0,93	8,4	4,3	-96
				1/3			4,6		-7
				1/3,6			4,3		0,0
				1/6			3,7		18
PVC20FV	82	0,235	0,14	1	2,9	0,86	14,0	5,5	-154
				1/3			6,3		-15
				1/3,8			5,5		0,0
				1/6			4,4		25

A partir do gráfico mostrado na Figura 5.17, construído com auxílio do *software* Minitab, se pode observar visualmente a pequena variação de resultado para as três amostras, PVC rígido, PVC10FV e PVC20FV, e que elas apresentaram resultados diferentes, que foram confirmados através de teste estatístico t (t-test) com o auxílio do *software* Minitab, conforme apresentado no quadro D.1 do apêndice D.

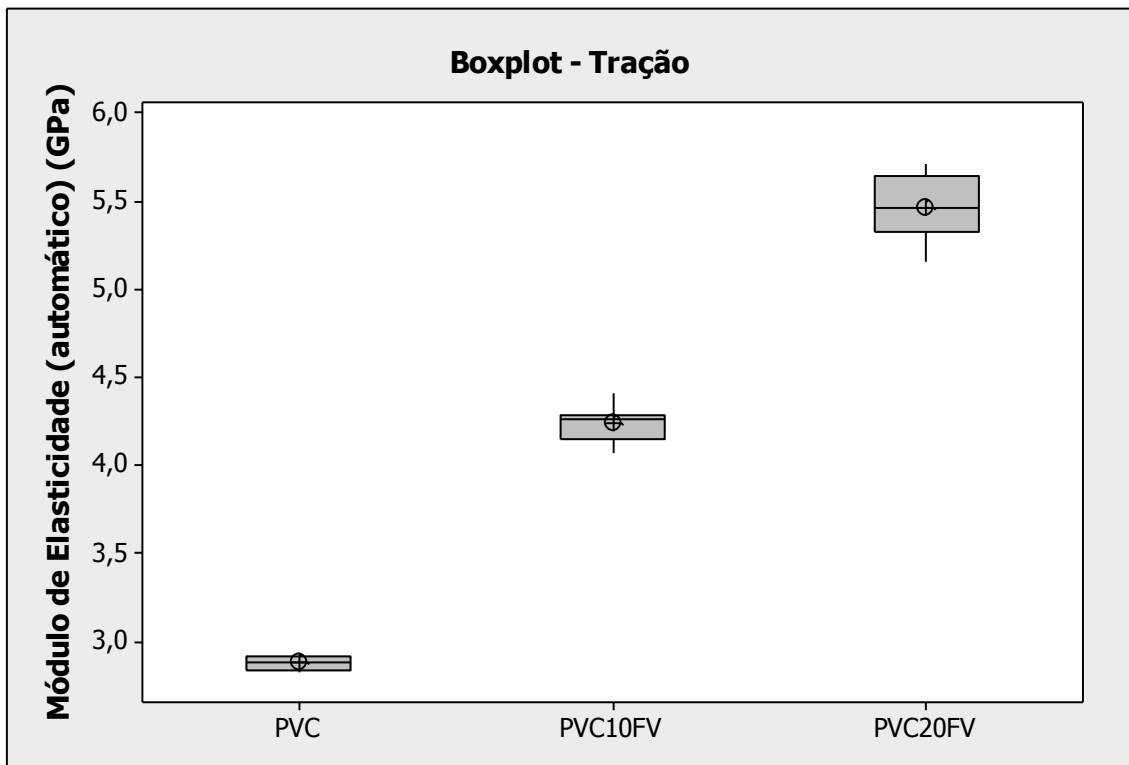


Figura 5.17 Gráfico boxplot do módulo de elasticidade sob tração para as diferentes amostras: PVC rígido, PVC10FV e PVC20FV.

5.8.2. Limite de resistência sob tração

Pode se notar através da figura 5.16 (a-b) que para as amostras reforçadas com fibras de vidro (PVC10FV e PVC20FV) o limite de resistência à tração ocorreu na sua tensão na ruptura, sendo uma característica de materiais frágeis. Já para a amostra PVC rígido, que é dúctil, após ter atingido sua tensão no escoamento, o material continuou deformando até atingir sua ruptura em uma tensão 8,4% inferior à sua tensão no escoamento. Dessa forma o limite de resistência à tração para a amostra PVC rígido foi considerada sua tensão no escoamento, enquanto que para os compósitos (PVC10FV e PVC20FV) foi considerada sua tensão na ruptura.

Os limites de resistência à tração das amostras reforçadas com 10% (PVC10FV) e 20% (PVC20FV) de fibras de vidro foram em média respectivamente, 3,9% e 17,6% inferiores ao do composto de PVC rígido não reforçado, conforme dado na tabela 5.6. Estes resultados foram considerados

uma forte evidência da baixa dispersão e debulhamento das fibras de vidro no composto de PVC rígido, ocasionando uma concentração de tensão na região de contato *roving*/composto de PVC, além do aumento dos contatos fibra-fibra, fragilizando o compósito.

Através da equação B.8 do apêndice B foi calculado o limite de resistência à tração teórico ($\sigma_{c\max}$) para os compósitos PVC10FV e PVC20FV, conforme apresentado na tabela 5.8.

Tabela 5.8 Cálculo do limite de resistência teórico sob tração e seu erro em relação aos valores reais encontrados para as amostras: PVC10FV e PVC20FV.

Amostra	σ_f	Fração Mássica de fibras	ϕ_f	η	σ_m'	$(1 - \phi_f)$	$\sigma_{c\max}$	σ_c	Erro
	MPa	-	-	-	MPa	-	MPa	MPa	%
PVC10FV	1500	0,122	0,07	1	34	0,93	214,62	48	-347
				1/3			66,62		-39
				1/6			49,12		-2
				1/6,4			48		0
PVC20FV	1500	0,235	0,14	1	26	0,86	232,36	41	-467
				1/3			92,36		-125
				1/6			57,36		-40
				1/11,3			41		0

Para os cálculos da tabela 5.8 foram considerados o limite de resistência à tração das fibras de vidro (σ_f) igual a 1500 MPa [19] e a tensão do composto de PVC na deformação de fratura do compósito (σ_m') igual a 34 MPa e 26 MPa para as respectivas amostras PVC10FV e PVC20FV, obtidos

através da Figura 5.16. Os limites de resistência à tração teórico ($\sigma_{c\text{max}}$) foram comparados aos resultados reais obtidos (σ_c), não apresentando correlação satisfatória. Esses elevados erros possivelmente estão associados à elevada concentração de tensão nos compósitos, que não foram considerados para o cálculo da tensão máxima teórica.

O gráfico da figura 5.18 apresenta os resultados do limite de resistência à tração para as diversas amostras. Pode-se observar visualmente que as amostras reforçadas com fibras de vidro (PVC10FV e PVC20FV) apresentaram uma elevada variação de resultados. Também se notou que possivelmente as amostras PVC rígido e PVC10FV apresentaram conjunto de resultados iguais, enquanto que a amostra PVC20FV apresentou um conjunto de resultados diferentes das outras. Essas observações foram confirmadas através de testes estatísticos (t-test) com o auxílio do software Minitab, conforme apresentado no quadro D.2 do apêndice D.

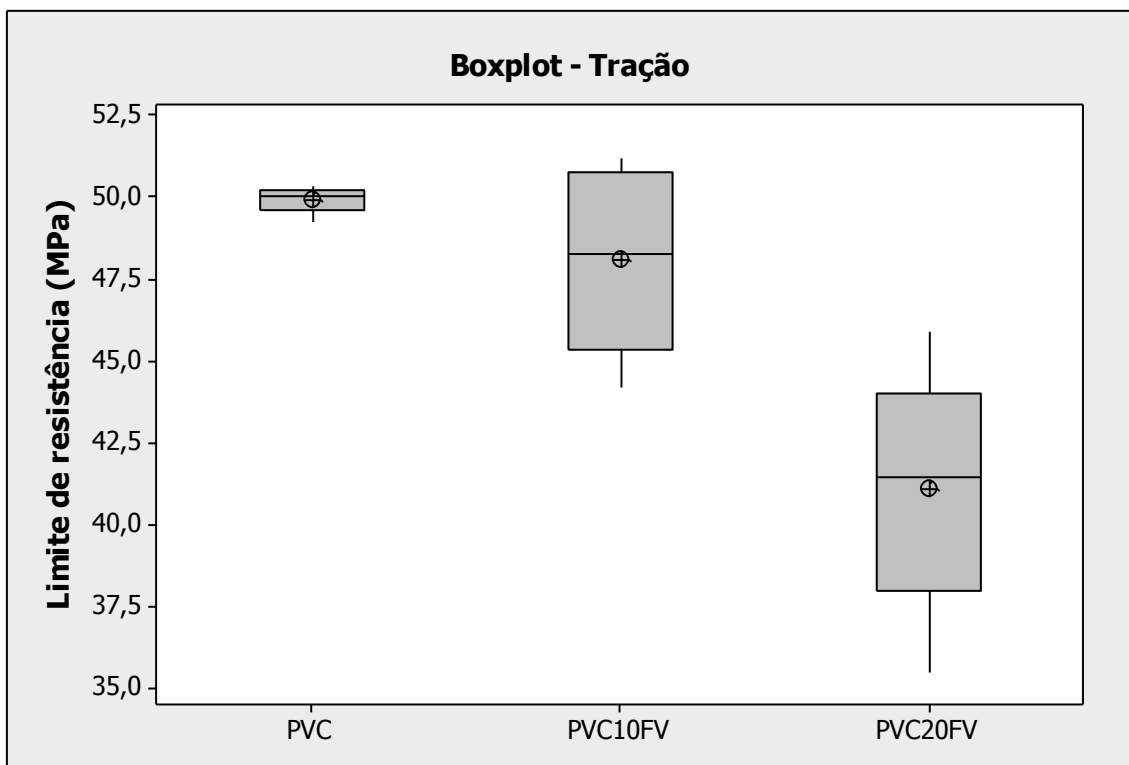


Figura 5.18 Gráfico boxplot do limite de resistência à tração para as diferentes amostras (PVC rígido, PVC10FV e PVC20FV). Para a amostra PVC foi

considerado sua tensão no escoamento enquanto que para PVC10FV e PVC20FV foram consideradas suas tensões na ruptura.

5.8.3. Deformação no limite de resistência à tração

Os resultados de deformação no limite de resistência à tração foram definidos como a deformação na tensão de escoamento para amostra PVC rígido, de carácter dúctil, e a deformação na ruptura para os compósitos PVC10FV e PVC20FV, de carácter frágil, conforme listados na tabela 5.6.

A deformação no limite de resistência à tração para as amostras reforçadas (PVC10FV e PVC20FV) foi inferior a amostra não reforçada PVC rígido. Isto foi considerado um resultado esperado visto que o ancoramento gerado pelas fibras no composto de PVC rígido aumentou sua rigidez, reduzindo o escoamento das cadeias poliméricas, consequentemente sua deformação. A deformação no limite de resistência à tração das amostras reforçadas com 10% (PVC10FV) e 20% (PVC20FV) de fibras de vidro foram em média respectivamente, 49% e 66% inferiores ao do composto de PVC rígido não reforçado.

A figura 5.19 apresenta os resultados de deformação no limite de resistência à tração para as diversas amostras. Pode-se observar visualmente que a deformação no limite de resistência à tração para os compósitos (PVC10FV e PVC20FV) apresentou maior dispersão de resultados que a amostra PVC rígido. Também se observou que visualmente as amostras apresentaram comportamentos diferentes, que foram confirmados através de teste estatístico t (*t-test*), conforme apresentado no quadro D.3 do apêndice D.

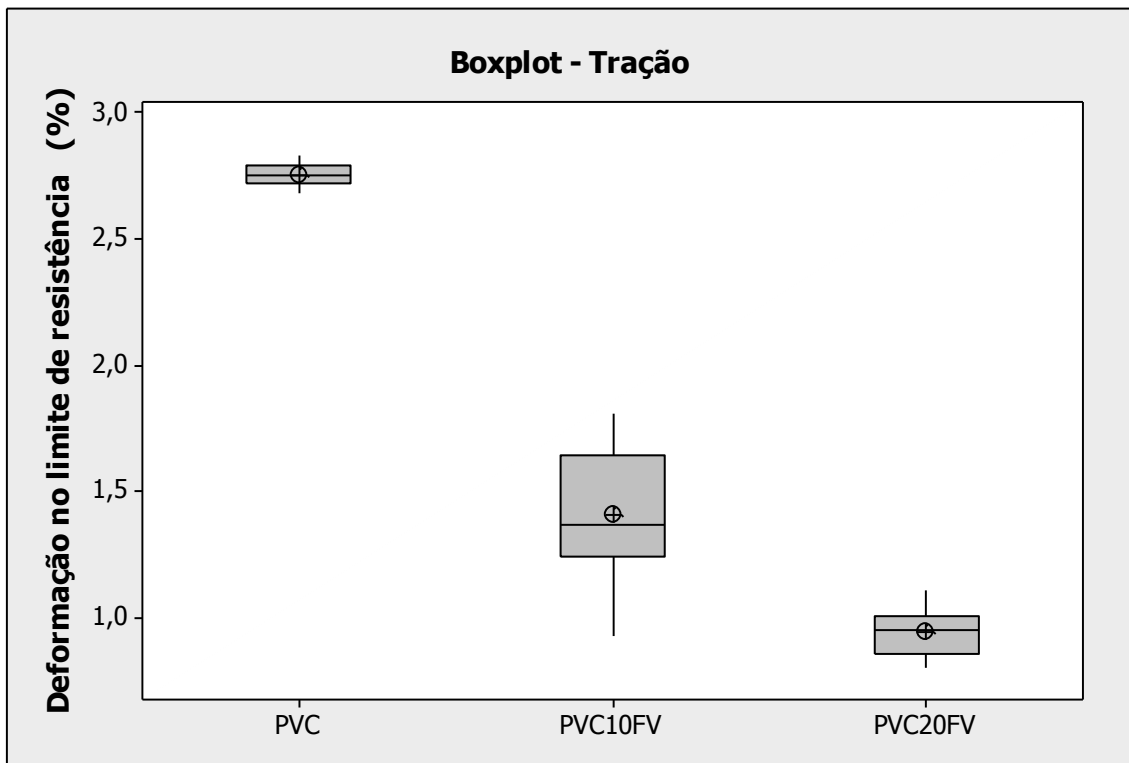


Figura 5.19 Gráfico boxplot da deformação no limite de resistência à tração para as diferentes amostras (PVC rígido, PVC10FV e PVC20FV). Para a amostra PVC foi considerado a deformação na tensão de escoamento enquanto que para as amostras PVC10FV e PVC20FV foi considerada a deformação nas suas tensões de ruptura.

De um modo geral a incorporação das fibras de vidro longas no PVC rígido não provocou o debulhamento esperado das fibras, resultando em uma concentração demasiada de tensão em torno da região de contato roving/composto de PVC rígido. Também a má dispersão das fibras de vidro no composto de PVC rígido provocou um aumento do contato fibra-fibra. Ambas características fragilizaram o compósito provocando sua falha em uma tensão e deformação sob tração reduzidas.

5.9. Caracterização dos compósitos de PVC sob flexão

A figura 5.20 apresenta as curvas de tensão versus deformação sob flexão para as diversas amostras de compósitos de PVC. Através da figura

5.20 é possível observar que o composto de PVC rígido não reforçado apresentou comportamento dúctil, ou seja, apresentou elevada deformação plástica, até a ruptura em torno de 7%. Já os compósitos reforçados com 10% (PVC10FV) e 20% (PVC20FV) em massa de fibras de vidro apresentaram comportamento frágil, sendo que a ruptura do material ocorreu simultaneamente com seu limite de resistência, em torno de 1,6% e 2,7% de deformação, respectivamente, após insignificante deformação plástica sob flexão. Também se pode observar na figura 5.20 que os compósitos (PVC10FV e PVC20FV) apresentaram inclinação na região de deformação elástica superior a amostra de PVC rígido não reforçada, o que indicou uma maior rigidez/módulo elástico dos compósitos em relação a amostra PVC rígido.

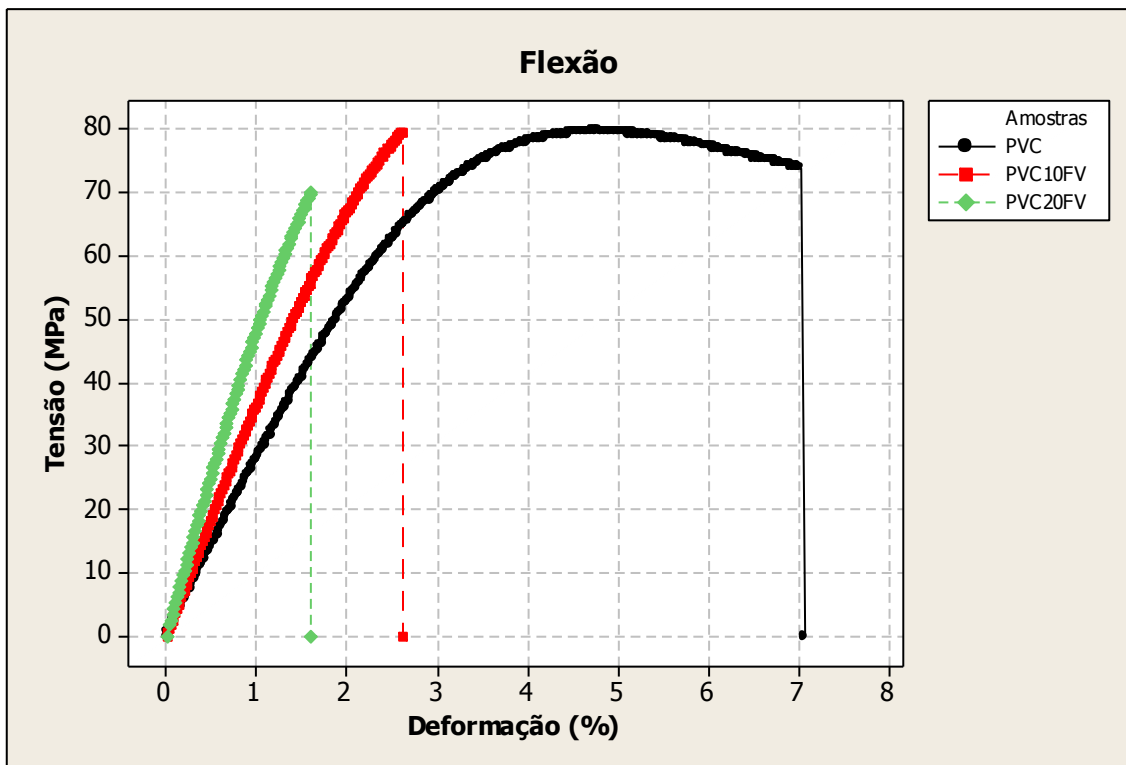


Figura 5.20 Gráficos de deformação percentual até a ruptura pela tensão de flexão aplicada para as diversas amostras (PVC rígido, PVC10FV e PVC20FV).

A tabela 5.9 resume as principais propriedades sob flexão para as diversas amostras.

Tabela 5.9 Valores médios das propriedades sob flexão para as diversas amostras: PVC rígido, PVC10FV e PVC20FV.

Amostras	Fração mássica de fibra de vidro (%)	Módulo automático (GPa)	Tensão no escoamento (MPa)	Tensão na Ruptura (MPa)	Deformação no Escoamento (%)	Deformação na Ruptura (%)
PVC rígido	0	2,7 ± 0,1	80,5 ± 0,7	74,5 ± 2,0	4,9 ± 0,2	7,2 ± 0,3
PVC10FV	10	3,9 ± 0,3	-	78,1 ± 5,4	-	2,7 ± 0,3
PVC20FV	20	5,3 ± 0,2	-	66,1 ± 6,7	-	1,7 ± 0,3

5.9.1. Módulo de elasticidade sob flexão

Os resultados do módulo de elasticidade para as diversas amostras são apresentados na tabela 5.10. A partir da análise dos resultados se observou um aumento médio no módulo automático de 40% e 91% para os compósitos com 10% (PVC10FV) e 20% (PVC20FV) em massa de fibras de vidro em relação ao composto de PVC rígido não reforçado, respectivamente.

A figura 5.21 apresenta um gráfico do módulo de elasticidade sob flexão para as diversas amostras. Através da figura 5.21 se pode observar visualmente a pequena variação de resultados para a amostra PVC rígido e uma elevada dispersão para os compósitos (PVC10FV e PVC20FV). Também se observou que as três amostras apresentam conjuntos de resultados diferentes, que foram confirmados através de teste estatístico (t-test) das amostras duas a duas, com o auxílio do software Minitab, conforme apresentado no quadro D.4 do apêndice D.

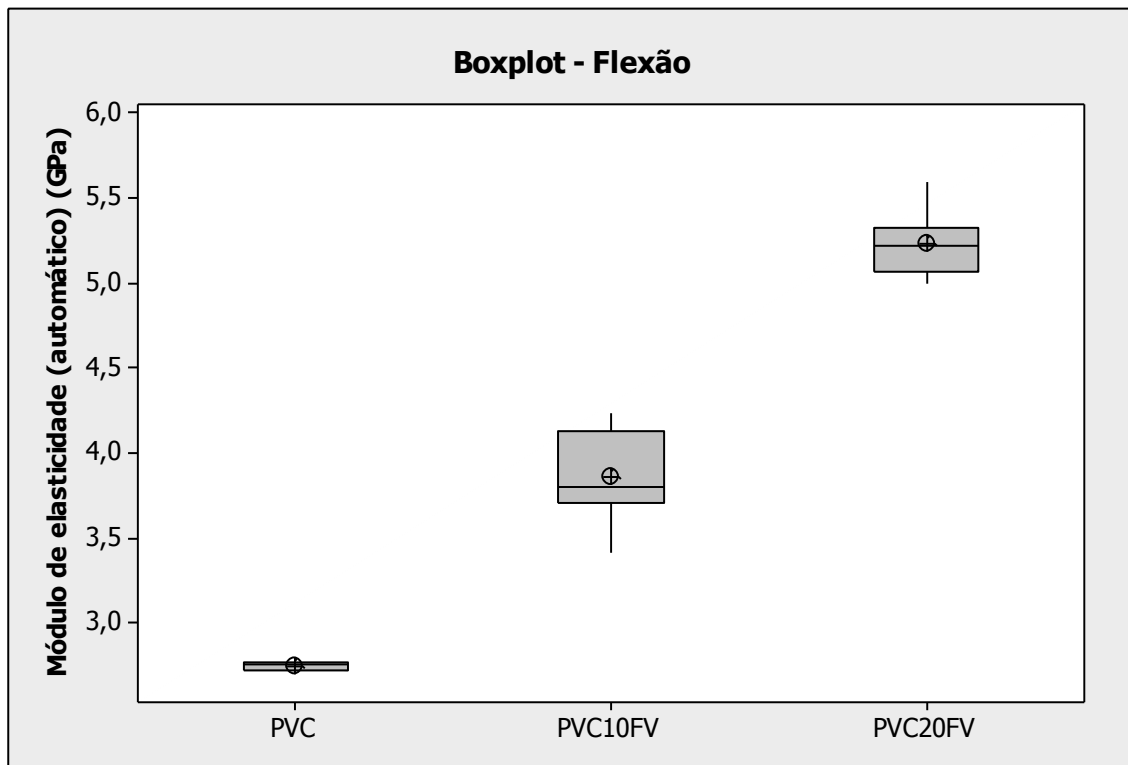


Figura 5.21 Gráfico boxplot do módulo de elasticidade automático à flexão para as diferentes amostras (PVC rígido, PVC10FV e PVC20FV).

5.9.2. Limite de resistência sob flexão

O limite de resistência à flexão para a amostra PVC rígido foi considerada sua tensão no escoamento, enquanto que para os compósitos (PVC10FV e PVC20FV) foi considerada sua tensão na ruptura, similarmente ao efetuado para o limite de resistência à tração.

Através da tabela 5.10 se pode observar que os limites de resistência à flexão para as amostras reforçadas com 10% (PVC10FV) e 20% (PVC20FV) de fibras de vidro foram em média 3% e 18% inferiores ao composto de PVC rígido não reforçado, respectivamente. Estes resultados, similarmente ao ocorrido no ensaio de tração, evidenciam a baixa dispersão e debulhamento das fibras de vidro no composto de PVC rígido, ocasionando uma concentração de tensão na região de contato roving/composto de PVC, fragilizando o compósito.

A figura 5.22 apresenta o gráfico do limite de resistência sob flexão para as diversas amostras. Se pode notar visualmente que o limite de resistência sob flexão apresentou elevada variação de resultado para os compósitos (PVC10FV e PVC20FV) enquanto que para a amostra não reforçada PVC rígido ocorreu baixa dispersão de valores. Também se pode observar que visualmente as amostras PVC rígido e PVC10FV possivelmente são semelhantes enquanto que a amostra PVC20FV apresentou um conjunto de resultados diferentes aos anteriores. Estas observações visuais foram confirmados através de teste estatístico (t-test) das amostras duas a duas, com o auxílio do software Minitab, conforme apresentado no quadro D.5 do apêndice D.

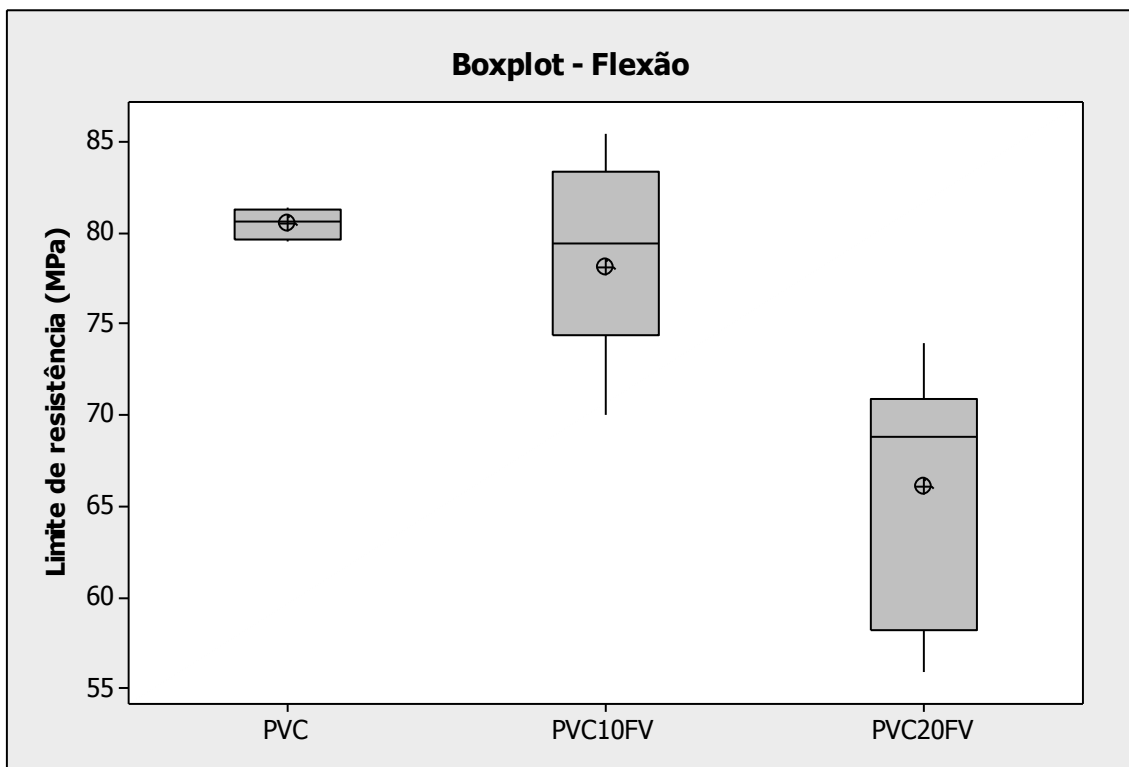


Figura 5.22 Gráfico boxplot do limite de resistência à flexão para as diferentes amostras (PVC rígido, PVC10FV e PVC20FV). Para a amostra PVC foi considerado sua tensão no escoamento enquanto que para as amostras PVC10FV e PVC20FV foram consideradas suas tensões na ruptura.

5.9.3. Deformação no limite de resistência sob flexão

Os resultados de deformação no limite de resistência sob flexão, similarmemente para o ensaio de tração, foram definidos como a deformação na tensão de escoamento para amostra PVC rígido, de carácter dúctil, e a deformação na ruptura para os compósitos PVC10FV e PVC20FV, de carácter frágil, conforme listados na tabela 5.10.

A deformação no limite de resistência sob flexão dos compósitos PVC10FV e PVC20FV, conforme apresentado na tabela 5.10, foram em média respectivamente, 44,1% e 66,3% inferiores ao composto de PVC rígido não reforçado, o que já era espera devido o ancoramento gerado pelas fibras de vidro ao composto de PVC, aumentando sua rigidez e reduzindo sua deformação.

A figura 5.23 apresenta um gráfico dos resultados da deformação no limite de resistência à flexão para as diversas amostras.

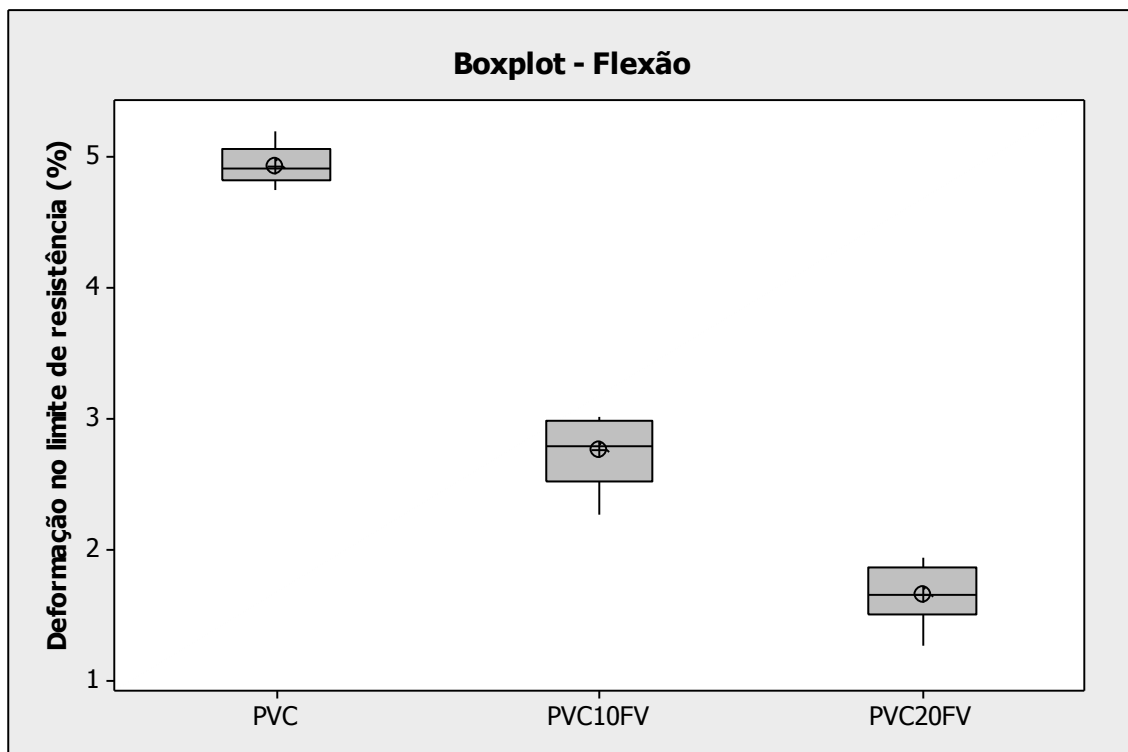


Figura 5.23 Gráfico boxplot da deformação no limite de resistência à flexão para as diferentes amostras (PVC rígido, PVC10FV e PVC20FV). Para a

amostra PVC foi considerado a deformação na tensão de escoamento enquanto que para PVC10FV e PVC20FV foram suas tensões na ruptura.

Se pode notar visualmente que as deformações no limite de resistência sob flexão entre as amostras foram diferentes, sendo confirmados através de teste estatístico (t-test) com o auxílio do software Minitab, conforme apresentado no quadro D.6 do apêndice D.

5.10. Caracterização dos compósitos de PVC sob impacto Izod e Charpy

Os resultados de resistência ao impacto Izod e Charpy em corpos de prova entalhados para as diversas amostras são apresentados na tabela 5.10. Em ambas as resistências, Izod e Charpy, o compósito reforçado com 10% de fibras de vidro (PVC10FV) apresentou comportamento médio inferior ao composto de PVC rígido, sendo 19% para Izod e 9,4% para Charpy. Já o compósito reforçado com 20% de fibras de vidro (PVC20FV) apresentou melhoria média de 13% para a resistência Izod e 40% para a Charpy, ambas em relação ao PVC rígido. Possivelmente o reforçamento com 10% de fibras de vidro fragilizou o material enquanto que a adição de um número maior de fibras, conforme a amostra PVC20FV, contribuiu para que as fibras atuassem como uma barreira física, atenuando e eliminando às trincas.

Tabela 5.10 Resistência média ao impacto Izod e Charpy em corpos de prova entalhados para as diversas amostras (PVC rígido, PVC10FV E PVC20FV).

Amostra	Fração mássica de fibra de vidro (% em massa)	Resistência ao Impacto Izod (kJ/m²)	Resistência ao Impacto Charpy (kJ/m²)
PVC rígido	0	4,1 ± 0,5	4,8 ± 0,4
PVC10FV	10	3,3 ± 1,2	4,3 ± 0,8
PVC20FV	20	4,4 ± 1,8	6,7 ± 1,0

A figura 5.24 apresenta um gráfico da resistência ao impacto Izod para as diversas amostras. Visualmente se observou uma maior variação de resultados para as amostras PVC10FV E PVC20FV, que proporcionou dificuldades para a análise visual dos resultados. Através de teste estatístico (*t-test*) com o auxílio do software Minitab das amostras duas a duas, conforme apresentado no quadro D.7 do apêndice D, se pode definir que as amostras apresentam resultados de resistência ao impacto Izod com agente concentrador de tensão (entalhe) estatisticamente não iguais.

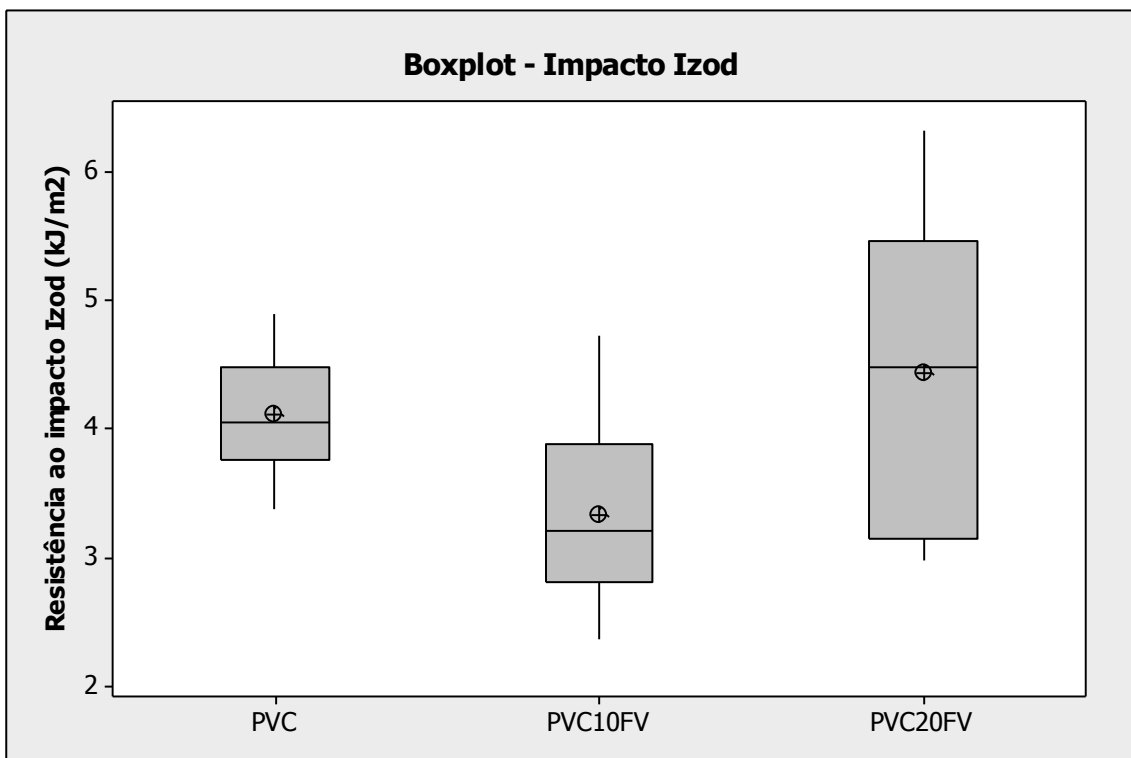


Figura 5.24 Gráfico boxplot da resistência ao impacto Izod para as diferentes amostras (PVC rígido, PVC10FV E PVC20FV) a partir de corpos de prova entalhados.

A figura 5.25 apresenta um gráfico da resistência ao impacto Charpy para as diversas amostras a partir de corpos de prova entalhados. Visualmente se notou uma semelhança nos valores entre as amostras PVC rígido e PVC10FV, enquanto que a amostra PVC20FV apresentou resultados superior às outras amostras, o que foi comprovado através de teste estatístico (*t-test*) com auxílio do software Minitab, conforme apresentado no quadro D.8 do

apêndice D. Também se observou a maior variação de valores para os compósitos.

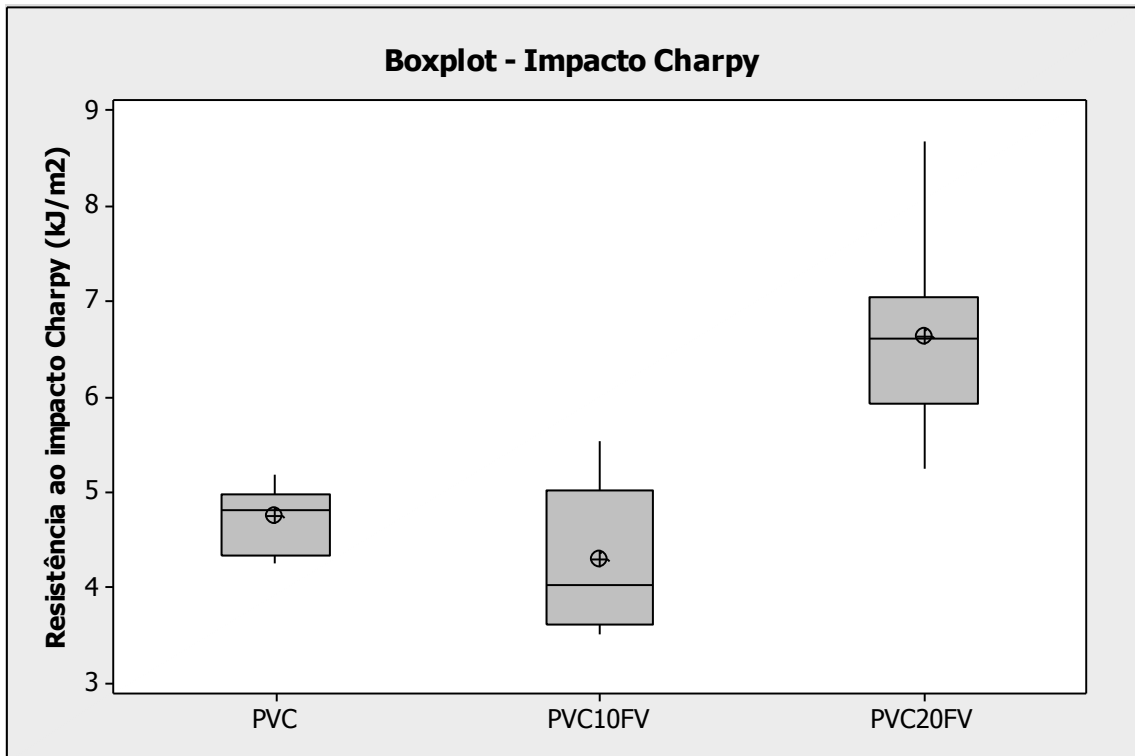


Figura 5.25 Gráfico boxplot da resistência ao impacto Charpy para as diferentes amostras (PVC rígido, PVC10FV E PVC20FV) a partir de corpos de prova entalhados.

De uma forma geral, o reforçamento do PVC rígido com os grânulos LF-PVC melhorou a resistência ao impacto dos corpos de prova entalhados para a amostra PVC20FV. Há falta de debulhamento das fibras de vidro no composto de PVC rígido causou um maior contato fibra-fibra, gerando uma maior concentração de tensão nos rovings de vidro compactos. Dessa forma foi facilitada a propagação das trincas nos compósitos, o que refletiu em resultados inferiores da amostra PVC10FV e de uma melhoria ligeiramente superior para a amostra PVC20FV em relação ao PVC rígido.

5.11. Caracterização dos compósitos de PVC em relação a Temperatura de deflexão térmica (HDT)

As temperaturas de deflexão térmica (HDT) para as diversas amostras são apresentados na tabela 5.11.

Tabela 5.11 Temperatura de deflexão térmica (HDT) para as diversas amostras (PVC rígido, PVC10FV e PVC20FV).

Amostra	Fração mássica de fibra de vidro (% em massa)	HDT (°C)
PVC rígido	0	63,9 ± 1,5
PVC10FV	10	62,4 ± 2,2
PVC20FV	20	58,7 ± 1,2

A análise da tabela 5.11 mostrou que o composto de PVC rígido não reforçado apresentou resultado de temperatura de deflexão térmica (HDT) média 2,3% e 8,1% superior as amostras reforçadas PVC10FV e PVC20FV, respectivamente. A maior HDT para a amostra PVC rígido foi em virtude deste não apresentar em sua formulação o plastificante dioctil-ftalato (DOP), conforme a tabela 4.2, e também a ausência da resina de elevada fluidez, ou seja, massa molar inferior, ambos provenientes dos grânulos LF-PVC 1 e 2. A amostra PVC20FV por apresentar maior quantidade de grânulos LF-PVC apresentou maior quantidade dos constituintes citados anteriormente, o que explica sua HDT 8% inferior a amostra PVC rígido.

A figura 5.26 apresenta o gráfico das temperaturas de deflexão térmica (HDT) para as diversas amostras. Através da figura 5.26 se observou que as amostras apresentaram elevada dispersão de resultados o que dificultou sua análise visual, sendo necessário o uso de um teste estatístico (*t-test*) das amostras duas a duas, realizado com o auxílio do software Minitab, conforme apresentado no quadro D.9 do apêndice D. Este teste mostrou que as amostras PVC e PVC10FV apresentaram resultados de HDT iguais, enquanto que a amostra PVC20FV apresentou resultado não iguais às outras amostras.

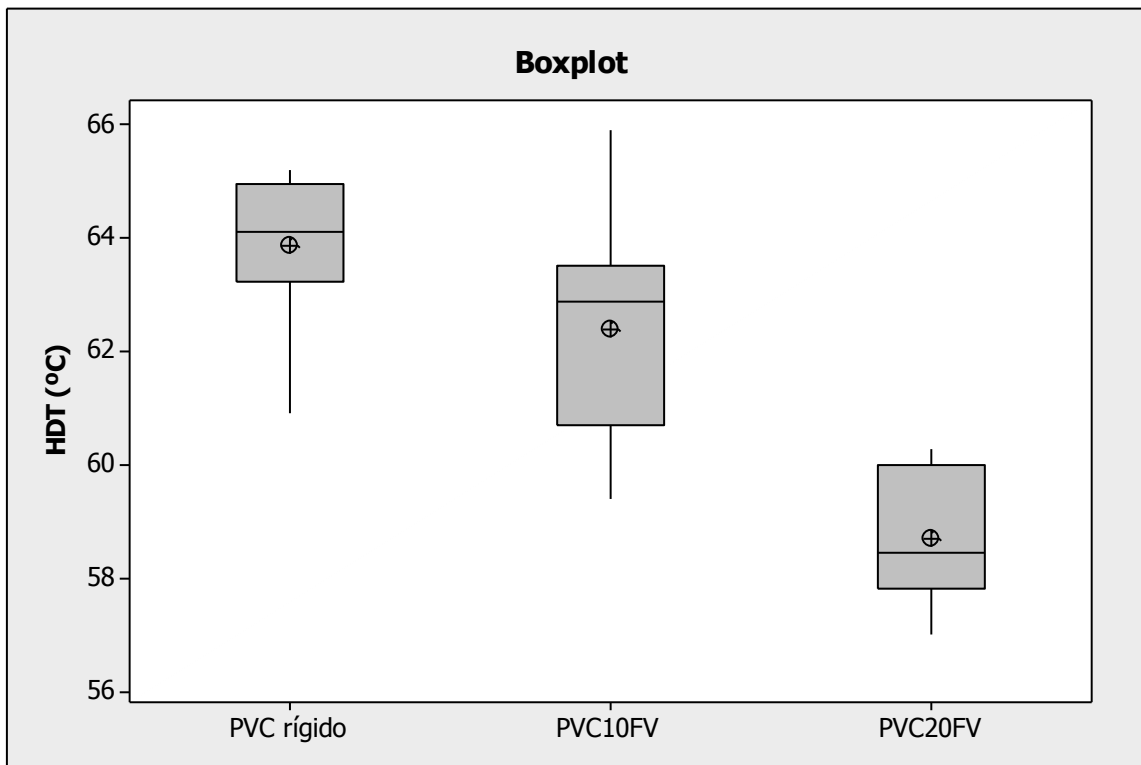


Figura 5.26 Gráfico boxplot da temperatura de deflexão térmica (HDT) para as diferentes amostras (PVC rígido, PVC10FV e PVC20FV).

Sendo o PVC um material amorfo, não era esperada uma melhoria na sua temperatura de deflexão térmica (HDT) com a incorporação das fibras de vidro, conforme ocorre para os termoplásticos cristalinos. Isto pois os materiais amorfos não apresentam os domínios cristalinos que ancoram as fibras de vidro em temperaturas superiores à sua transição vítrea (T_g) [5].

5.12. Caracterização dos compósitos de PVC em relação a temperatura de amolecimento Vicat

As temperaturas de amolecimento Vicat médias para as diversas amostras são apresentadas na tabela 5.12. Pode-se observar que o composto de PVC rígido não reforçado apresentou resultados de temperatura de amolecimento Vicat média de 7,8% e 10,1% superior aos compósitos PVC10FV e PVC20FV, respectivamente. Similarmente a temperatura de deflexão térmica (HDT), os materiais reforçados (PVC10FV e PVC20FV) por

terem em sua formulação o plastificante dioctil-ftalato (DOP) e a resina de elevada fluidez (menor valor K), apresentaram temperaturas de amolecimento Vicat inferiores a amostra PVC rígido. Quanto maior a quantidade do grânulo LF-PVC na amostra menor sua HDT, conforme à amostra PVC20FV.

Tabela 5.12 Temperatura de amolecimento Vicat média para as diversas amostras (PVC rígido, PVC10FV e PVC20FV).

Amostra	Fração mássica de fibra de vidro (% em massa)	Temperatura de amolecimento Vicat (°C)
PVC rígido	0	75,0 ± 0,5
PVC10FV	10	69,5 ± 3,0
PVC20FV	20	68,1 ± 2,7

Conforme citado para a HDT, o PVC por ser um material amorfo não possui domínios cristalinos responsáveis pelo ancoramento das fibras de vidro em temperaturas superiores à sua transição vítrea (T_g), dessa forma não sendo esperado melhoria em propriedades termo-mecânicas, como a temperatura de amolecimento Vicat, com a incorporação das fibras [5].

A figura 5.27 apresenta o gráfico das temperaturas de amolecimento Vicat para as diversas amostras. Pode-se notar que os compósitos (PVC10FV e PVC20FV) apresentaram elevada dispersão de resultados. Também se observa resultados bem semelhantes entre os compósitos, porém inferiores à amostra PVC rígido, sendo confirmados através de análise estatístico com auxílio do software Minitab, conforme apresentado no quadro D.10 do apêndice D.

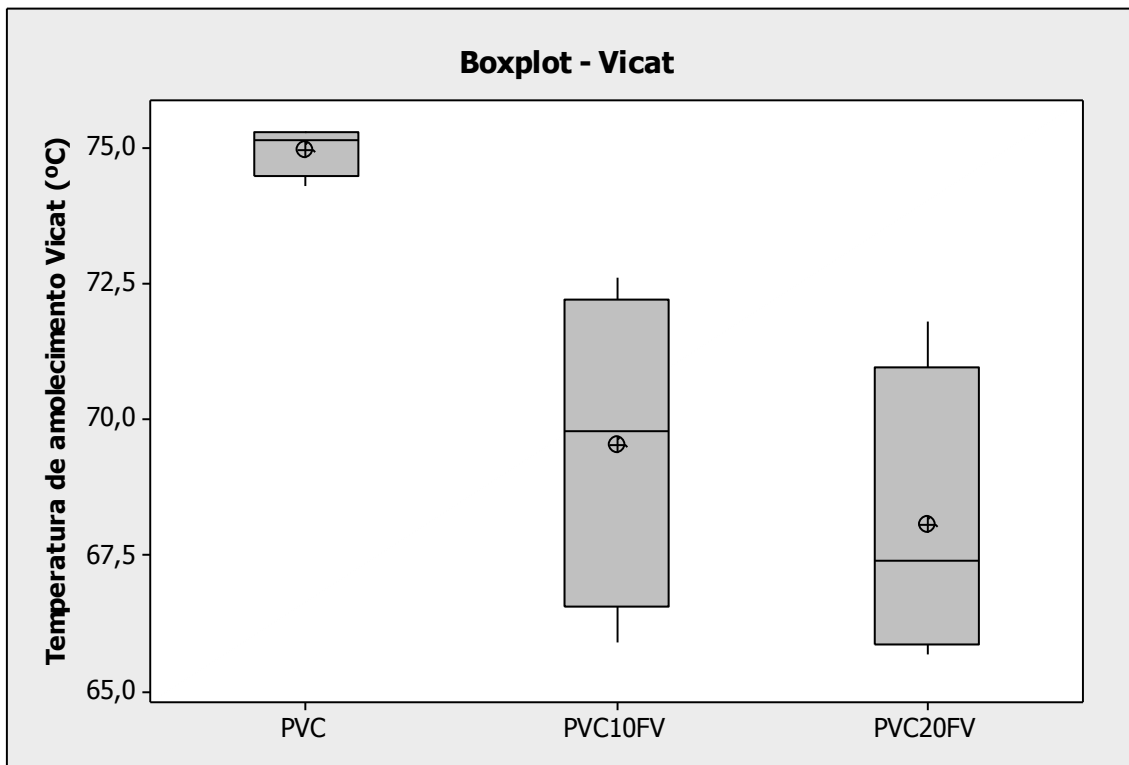


Figura 5.27 Gráfico boxplot da temperatura de amolecimento Vicat para as diferentes amostras (PVC rígido, PVC10FV e PVC20FV).

5.13. Comparativo entre os resultados obtidos e aqueles das referências consultadas

A figura 5.28 apresenta um comparativo do módulo de elasticidade sob tração para diversos compósitos de PVC reforçados com 20% em massa de fibras de vidro e de um composto de PVC rígido não reforçado.

A partir da figura 5.28 se pode observar que a amostra PVC20FV apresentou um aumento na rigidez de 90% em relação à amostra de PVC rígido. Porém em relação à amostra PVC LGF20 C, do trabalho anterior de mestrado de Grizzo [1; 2], ocorreu uma diminuição de 25% no módulo de elasticidade à tração, mesmo este último apresentando uma quantidade elevada (11% em massa) de plastificante dioctyl-ftalato (DOP) superior à amostra PVC20FV. Em relação ao produto comercial Fiberloc® SGF20 81520 [15], o compósito PVC20FV apresentou um módulo de elasticidade sob tração

38% inferior, o que denota o potencial de melhoria do grânulo LF-PVC deste trabalho, para o reforçamento de compostos de PVC. Informações adicionais sobre as referências podem ser encontradas no item 3.11.

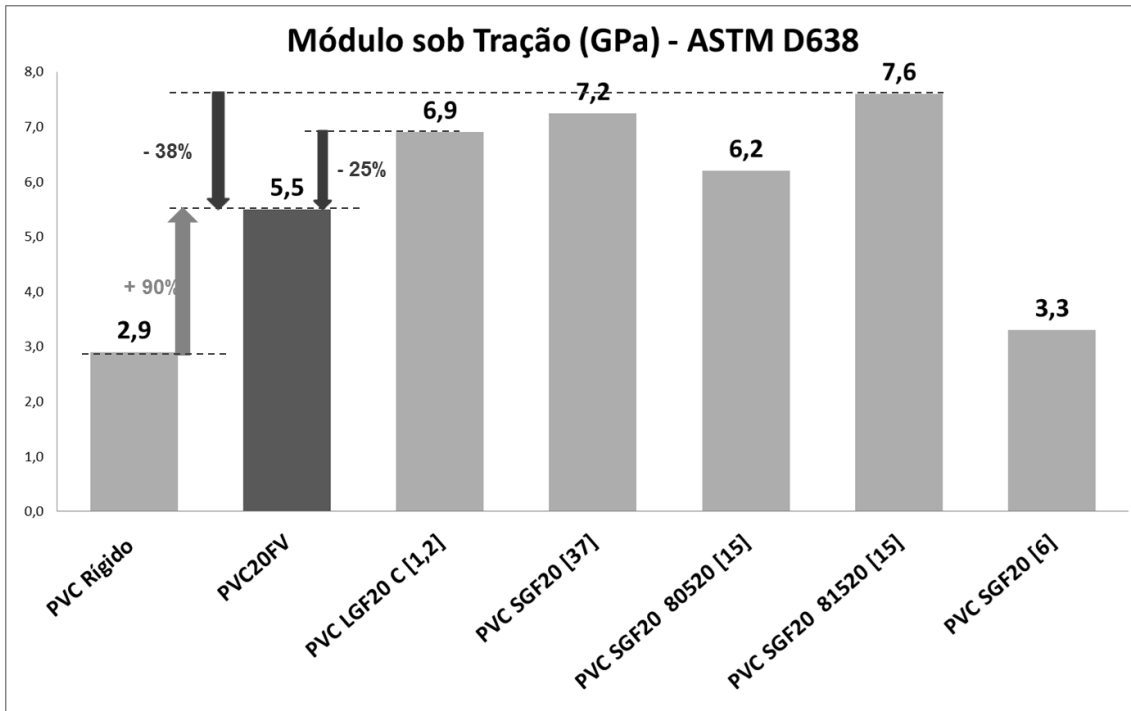


Figura 5.28 Comparativo do módulo de elasticidade sob tração dos composto e compósito de PVC em relação aos resultados de compósitos de PVC/fibras de vidro apresentados na literatura.

De um modo geral, o módulo de elasticidade sob tração do compósito PVC20FV pode ser melhorado, conforme as referências [1; 15], de modo a apresentar uma rigidez à tração mais competitiva entre os compósitos de PVC/fibras de vidro.

A figura 5.29 apresenta um comparativo do módulo de elasticidade sob tração entre a amostra PVC rígido não reforçado, PVC20FV, PVCLGF20 [1] e diversos compósitos termoplásticos semi-cristalinos reforçados de 10% a 30% em massa de fibras de vidro, descritos na tabela 5.14. Através da figura 5.29 se pode observar que a amostra PVC20FV apresentou potencial para competir com os compósitos de polipropileno reforçados com 20% em massa (PP SGF20) e com 30% em massa (PP SGF30) de fibras de vidro curtas. Também

apresentou potencial para competir com os compósitos de poliamida 6,6 (PA 6,6 SGF10) e PA 6 (PA6 SGF10) reforçados com 10% em massa de fibras de vidro curtas, apesar da redução de desempenho em relação ao compósito de PVC/fibra de vidro produzido anteriormente por Grizzo [1; 2] (PVC LGF20).

Tabela 5.13 Compósitos termoplásticos reforçados com fibras de vidro e seus respectivos nomes comerciais/referências. SGF refere-se a fibras de vidro curtas e LGF a fibras de vidro longas. A numeração ao final das siglas corresponde à porcentagem em massa de fibras de vidro incorporadas [1; 43].

Amostras	Nome comercial	Amostras	Nome comercial
PVC Rígido	-	PA6 SGF20 [43]	RTP 203 A FR [43]
PVC20FV	-	PA6.6 SGF10 [43]	RTP 201 FR [43]
PVC LGF20 [1,2]	-	PA6.6 SGF20 [43]	RTP 203 FR [43]
PP SGF20 [43]	RTP 103 [43]	PC SGF20 [43]	RTP 303 [43]
PP SGF30 [43]	RTP 105 [43]	PS SGF20 [43]	RTP 403 [43]
PP LGF30 [43]	VLF 80105 CC [43]	ABS SGF20[43]	RTP 603 [43]
PA6 SGF10 [43]	RTP 201 A FR [43]	PC/ABS SGF20 [43]	RTP 2503 [43]

A figura 5.30 apresenta um comparativo do módulo de elasticidade sob tração entre a amostra PVC rígido não reforçado, PVC20FV, PVC LGF20 [1; 2] e diversos compósitos termoplásticos amorfos reforçados com 20% em massa de fibras de vidro, descritos na tabela 5.14. Através da figura 5.30 se pode observar que a amostra PVC20FV apresentou potencial para competir com os compósitos de policarbonado (PC SGF20) e com compósitos terpolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS SGF20) reforçados com 20% em massa de fibras de vidro curtas. Caso o desempenho da amostra PVC20FV fosse similar ao apresentado pela amostra PVC LGF20 do trabalho anterior de mestrado [1; 2], ela apresentaria potencial para competir também com os compósitos de poliestireno (PS SGF20) e da blenda policarbonato/ terpolímero de estireno-butadieno-acrilonitrila (PC/ABS SGF20), ambos reforçados com 20% em massa de fibras de vidro curtas.

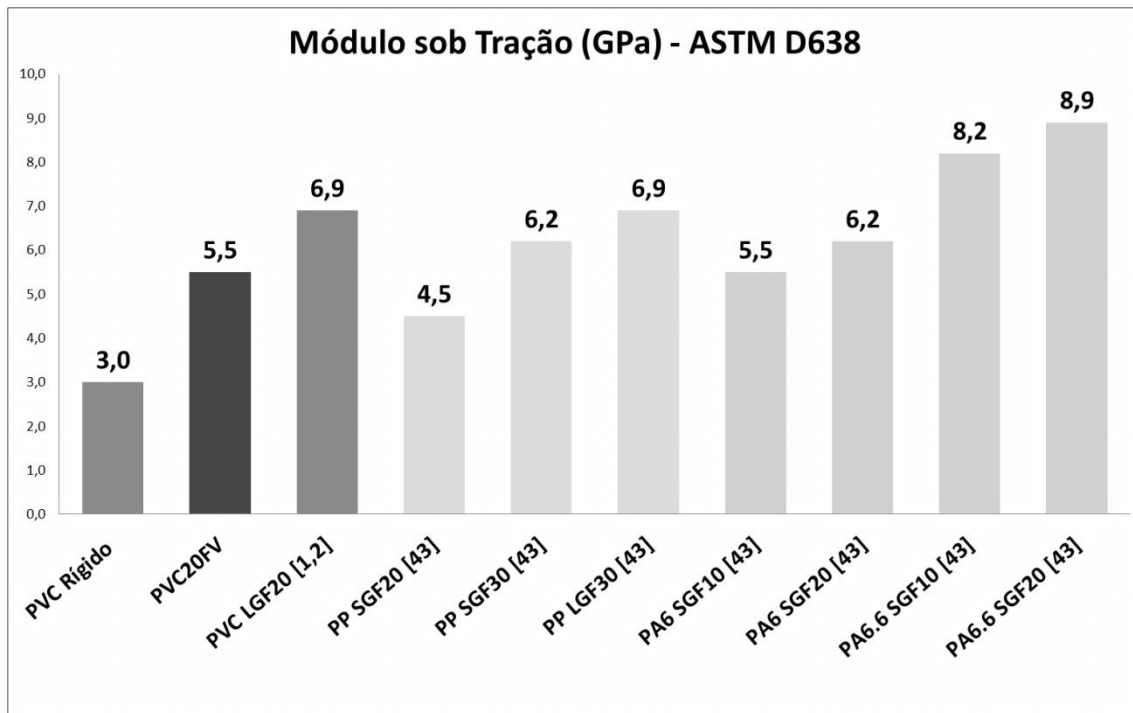


Figura 5.29 Comparativo do módulo de elasticidade sob tração do composto de PVC rígido e dos compósitos de PVC em relação aos compósitos de termoplásticos semi-cristalinos reforçados com fibras de vidro apresentados na literatura.

A figura 5.31 apresenta um comparativo do limite de resistência sob tração para os vários compósitos de PVC reforçados com 20% em massa de fibras de vidro e de um composto de PVC rígido não reforçado. Através da figura 5.31 se pode observar a queda abrupta de 73% no limite de resistência à tração para a amostra PVC20FV em relação à amostra PVC LGF20 C [1; 2], mesmo com esta última apresentando quantidade elevada do plastificante (11% em massa).

Observou-se na figura 5.31 que o composto de PVC rígido apresentou um limite de resistência à tração 18% superior ao da amostra PVC20FV, evidenciando que a presença das fibras de vidro gerou um acúmulo de tensão no composto de PVC, fragilizando-o. Dessa forma o reforçamento do composto de PVC com os grânulos LF-PVC foi ineficiente, possivelmente em virtude da baixa distribuição das fibras de vidro nos grânulos e da baixa dispersão e debulhamento das fibras no composto rígido.

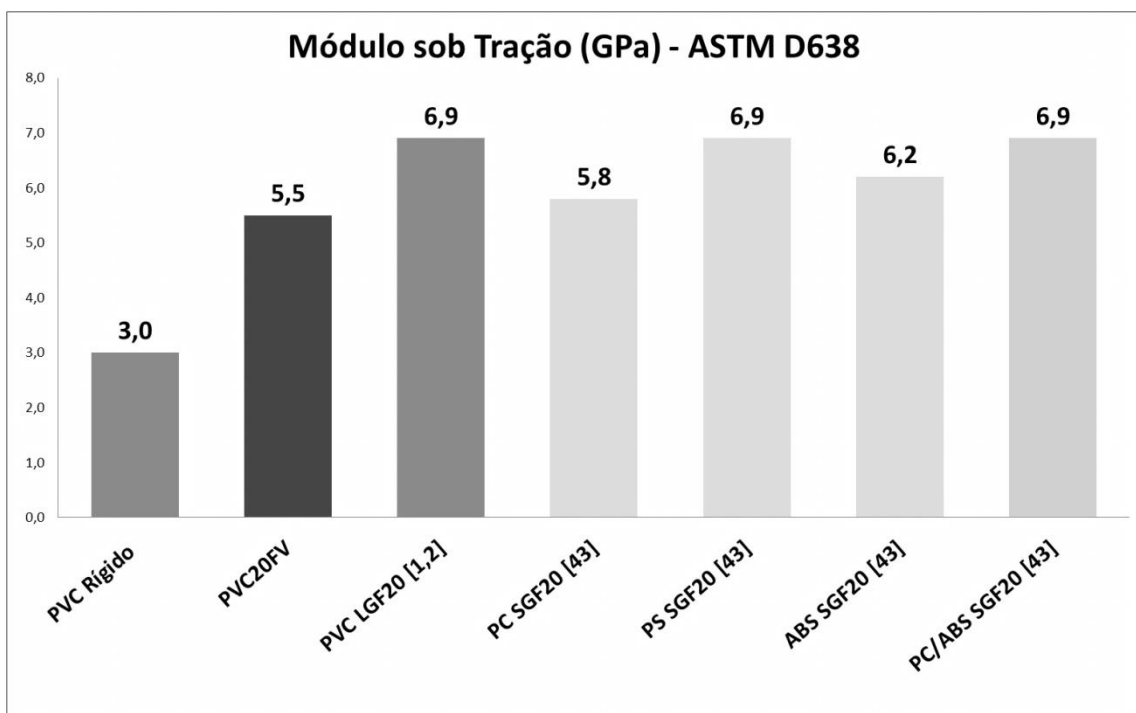


Figura 5.30 Comparativo do módulo de elasticidade sob tração do composto de PVC rígido e dos compósitos de PVC em relação aos compósitos de termoplásticos amorfos reforçados com fibras de vidro apresentados na literatura.

O limite de resistência à tração da amostra PVC20FV foi 135% inferior em relação ao compósito comercial Fiberloc® 81520 [15], o que evidencia o potencial de melhoria existente para o reforçamento dos grânulos LF-PVC em compostos de PVC rígido.

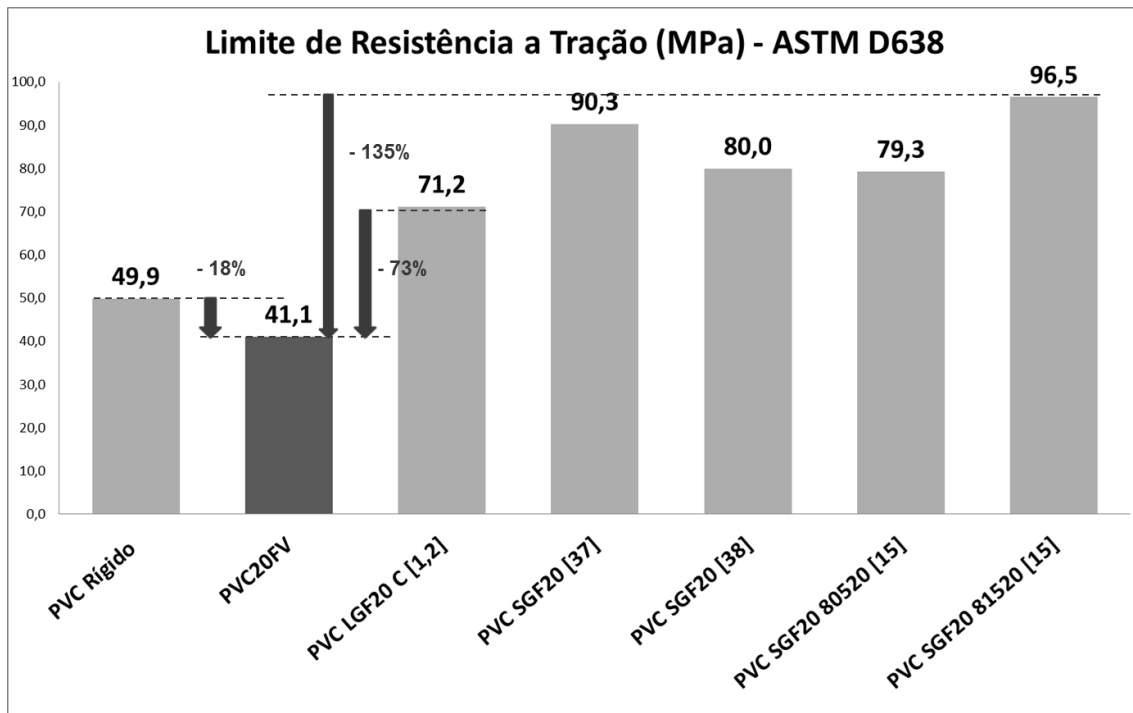


Figura 5.31 Comparativo do módulo de elasticidade sob flexão dos composto e compósito de PVC em relação aos resultados de compósitos de PVC/fibras de vidro apresentados na literatura.

A figura 5.32 apresenta um comparativo do módulo de elasticidade sob flexão para diversos compósitos de PVC reforçados com 20% em massa de fibras de vidro e de um composto de PVC rígido não reforçado. A partir da figura 5.32 se observou que a amostra PVC20FV apresentou respectivamente um aumento na rigidez de 96% e de 10% em relação à amostra de PVC rígido e à amostra PVC LGF20 C [1; 2]. Em relação ao produto comercial Fiberloc® 81520 [15], o compósito PVC20FV apresentou módulo de elasticidade 25% inferior, o que denota o potencial de melhoria na fabricação do grânulo LF-PVC para o reforçamento de compostos de PVC moldados por injeção.

De um modo geral o módulo de elasticidade à flexão do compósito PVC20FV apresentou comportamento similar aos trabalhos de compósitos de PVC reforçados com 20% em massa de fibras de vidro, conforme observado na figura 5.32.

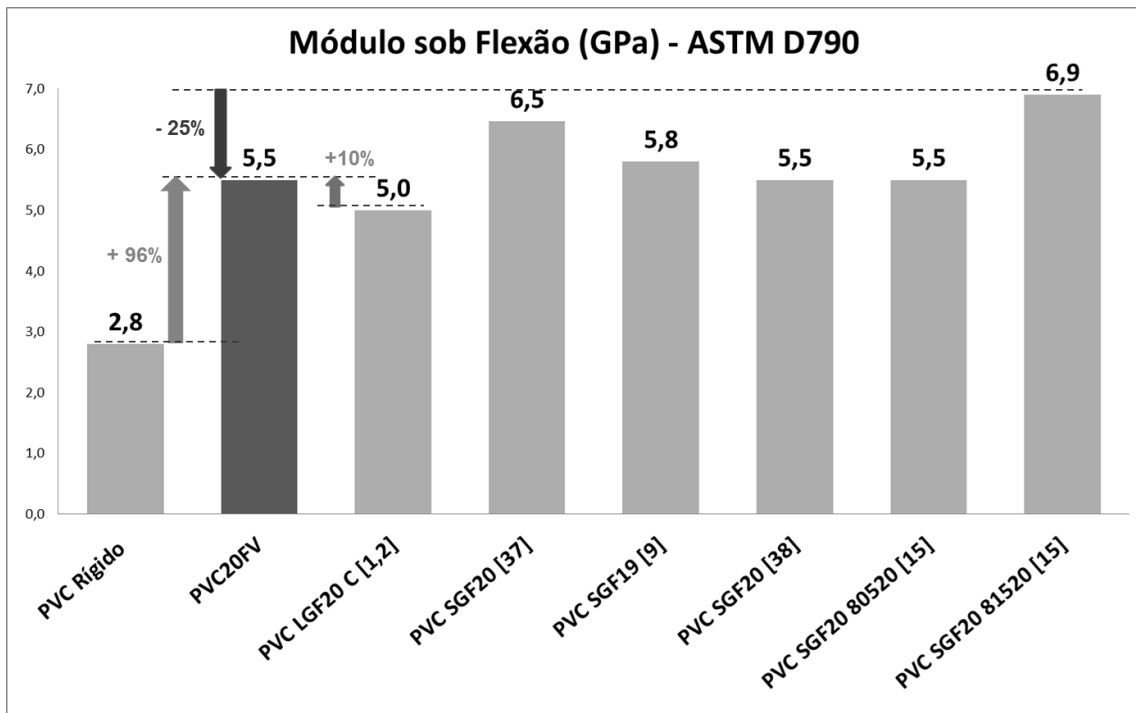


Figura 5.32 Comparativo do limite de resistência sob flexão dos composto e compósito de PVC em relação aos resultados de compósitos de PVC/fibras de vidro apresentados na literatura. Comparativo do limite de resistência sob flexão dos composto e compósito de PVC em relação aos resultados de compósitos de PVC/fibras de vidro apresentados na literatura.

A figura 5.33 apresenta um comparativo do módulo de elasticidade sob flexão entre a amostra PVC rígido não reforçado, PVC20FV, PVC LGF20 [1; 2] e diversos compósitos termoplásticos semi-cristalinos reforçados com 10% até 30% em massa com fibras de vidro, descritos na tabela 5.14.

Através da figura 5.33 se pode observar que a amostra PVC20FV apresentou potencial para competir com os compósitos de PP reforçados com 20% em massa (PP SGF20) e 30% em massa (PP SGF30) de fibras de vidro curtas e com os compósitos de PA 6,6 (PA 6,6 SGF10) e PA 6 (PA6 SGF10) reforçados com 10% em massa de fibras de vidro curtas. Apesar do compósito PVC20FV ter apresentado resultado inferior ao do compósito de PA6 reforçado com 20% em massa de fibras de vidro (PA6 SGF20), ele apresentou potencial para competir com esses compósitos, após pequenas melhorias em seu desempenho.

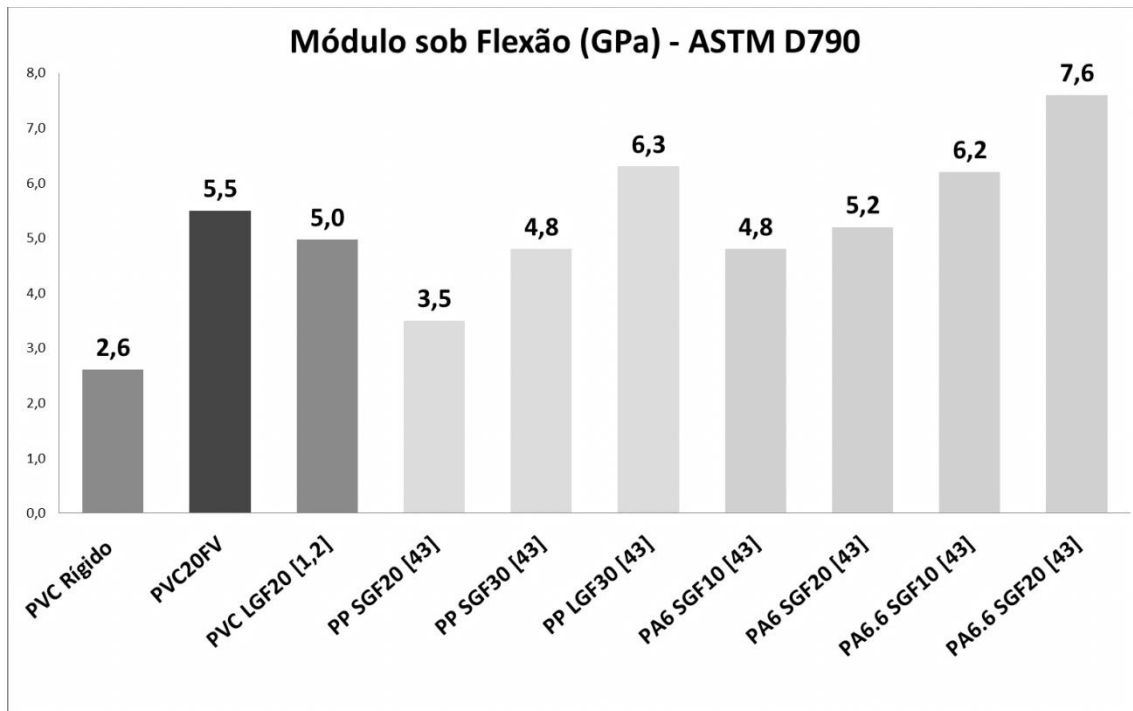


Figura 5.33 Comparativo do módulo de elasticidade sob flexão dos composto e compósito de PVC em relação aos resultados de compósitos de termoplásticos semi-cristalinos reforçados com fibras de vidro curtas apresentados na literatura.

A figura 5.34 apresenta um comparativo do módulo de elasticidade sob flexão entre a amostra PVC rígido não reforçada, PVC20FV, PVC LGF20 [1; 2] e diversos compósitos termoplásticos amorfos reforçados com 20% em massa de fibras de vidro, descritos na tabela 5.14. Pode-se observar que a amostra PVC20FV apresentou potencial para competir com os compósitos de policarbonado (PC SGF20) e com compósitos terpolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS SGF20) reforçados com 20% em massa de fibras de vidro curtas.

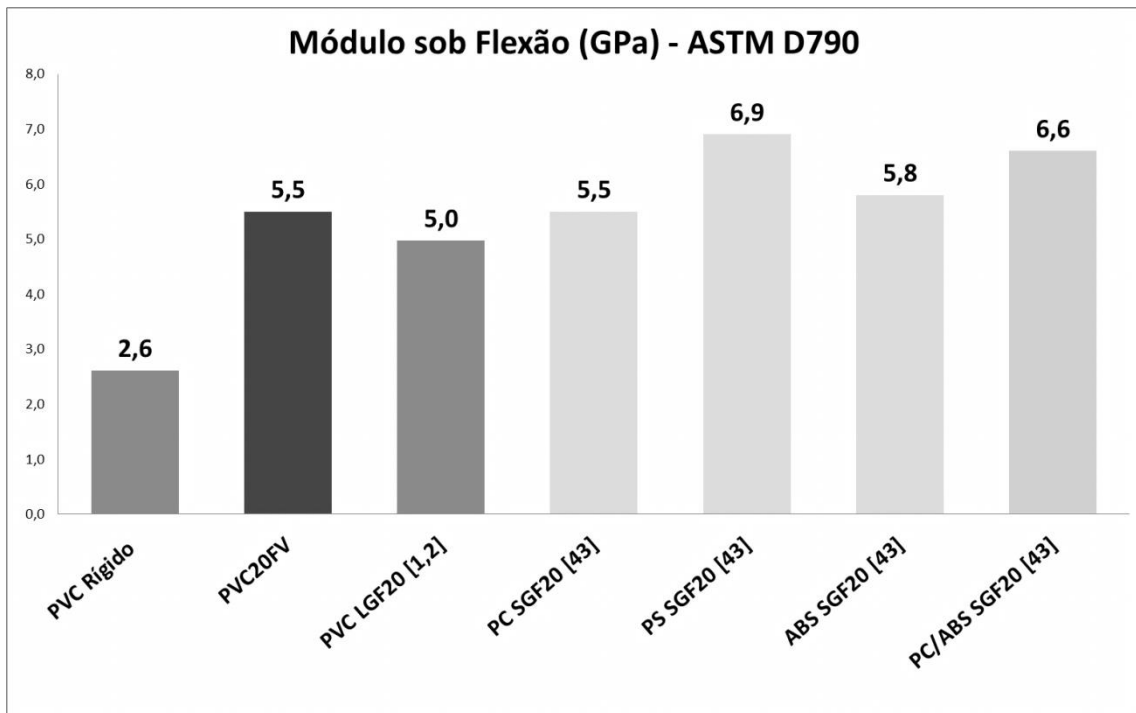


Figura 5.34 Comparativo do módulo de elasticidade sob flexão dos composto e compósito de PVC em relação aos resultados de compósitos de termoplásticos amorfos reforçados com fibras de vidro curtas apresentados na literatura.

A figura 5.35 apresenta um comparativo do limite de resistência sob flexão para os diversos compósitos de PVC reforçados com 20% em massa de fibras de vidro e de um composto de PVC rígido não reforçado.

Através da figura 5.35 se pode observar uma queda de 24% no limite de resistência sob flexão para a amostra PVC20FV em relação à amostra PVC LGF20 C, [1; 2] mesmo esta última apresentando quantidade elevada do plastificante DOP (11% em massa). Também se pode notar que o composto rígido apresentou limite de resistência à flexão 22% superior ao da amostra PVC20FV. Isto evidenciou um reforçamento mecânico ineficiente através da introdução dos grânulos LF-PVC no composto de PVC rígido, possivelmente em virtude da baixa distribuição das fibras de vidro no interior dos grânulos e do não debulhamento e dispersão das fibras no composto de PVC rígido.

Em relação ao produto comercial Fiberloc® 81520 [15], o compósito PVC20FV apresentou módulo de elasticidade 109% inferior, conforme a figura

5.35, o que denota o potencial de melhoria da fabricação do grânulo LF-PVC para o reforçamento de compostos de PVC moldados por injeção.

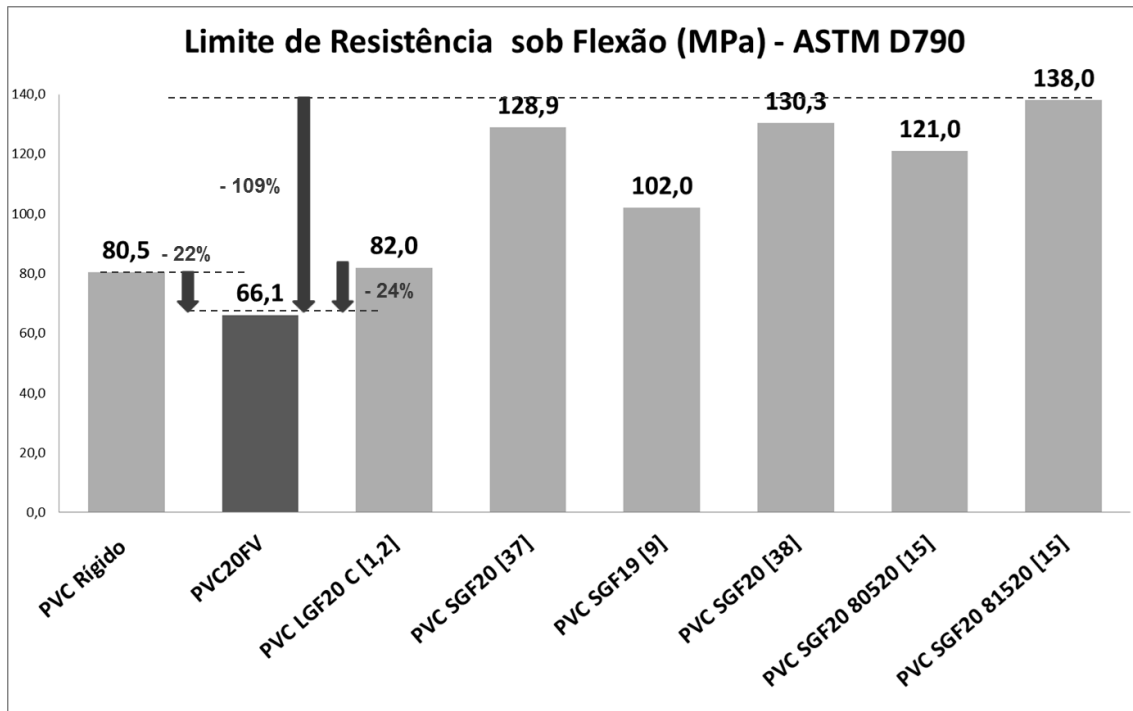


Figura 5.35 Comparativo do limite de resistência sob flexão dos composto e compósito de PVC em relação aos resultados de compósitos de PVC/fibras de vidro apresentados na literatura.

A figura 5.36 apresenta um comparativo da resistência ao impacto Charpy de corpos de prova entalhados para dois compósitos de PVC reforçados com 20% em massa de fibras de vidro e de um composto de PVC rígido não reforçado.

Através da figura 5.36 se pode observar que a amostra PVC20FV apresentou resistência Charpy 41% superior ao composto de PVC rígido não reforçado e 52% inferior à amostra PVC LGF20 C [1; 2], o que denota um potencial de melhoria do grânulo LF-PVC no reforçamento de compostos de PVC rígidos.

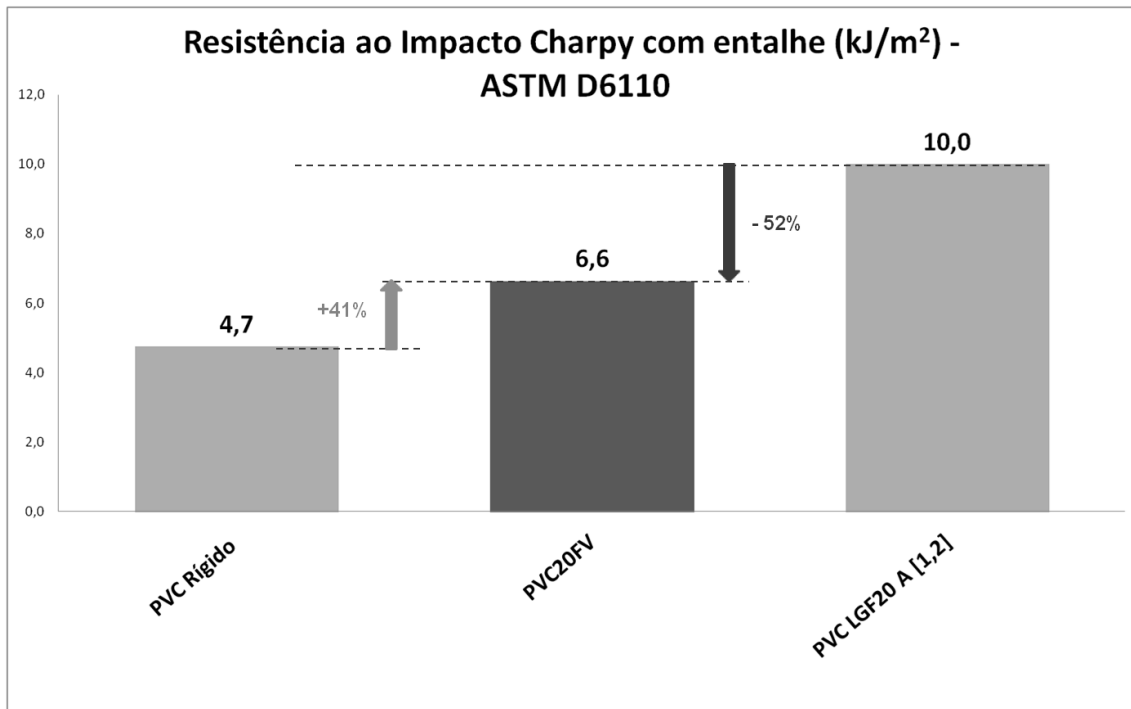


Figura 5.36 Comparativo da resistência ao impacto Charpy do composto de PVC rígido e do compósito de PVC (PVC20FV) em relação aos resultados de compósitos de PVC/fibras de vidro apresentados na literatura.

A figura 5.37 apresenta um comparativo da temperatura de deflexão térmica (HDT) para os diversos compósitos de PVC reforçados com 20% em massa de fibras de vidro e de um composto de PVC rígido não reforçado. Pode-se observar uma redução de 9% na HDT para a amostra PVC20FV em relação ao composto de PVC rígido, principalmente devido à presença do plastificante (DOP) e da resina de baixa massa molar, proveniente dos grânulos LF-PVC, na amostra PVC20FV.

Em relação à amostra PVC LGF20 C [1; 2], ocorreu uma melhoria na HDT de aproximadamente 37% para a amostra PVC20FV, devido à redução significativa da quantidade de plastificante na formulação do grânulo LF-PVC. Em relação ao produto comercial Fiberloc® 81520 [15] e a amostra PVC SGF19 [9], o compósito PVC20FV apresentou, aproximadamente, uma temperatura de deflexão térmica (HDT) 109% inferior. Isso evidencia um potencial de melhoria da formulação do grânulo LF-PVC, de modo a se alcançar uma HDT do respectivo compósito PVC/fibras de vidro longa, a

valores competitivos, conforme os apresentados na figura 5.37 para outros compósitos de PVC/fibras de vidro.

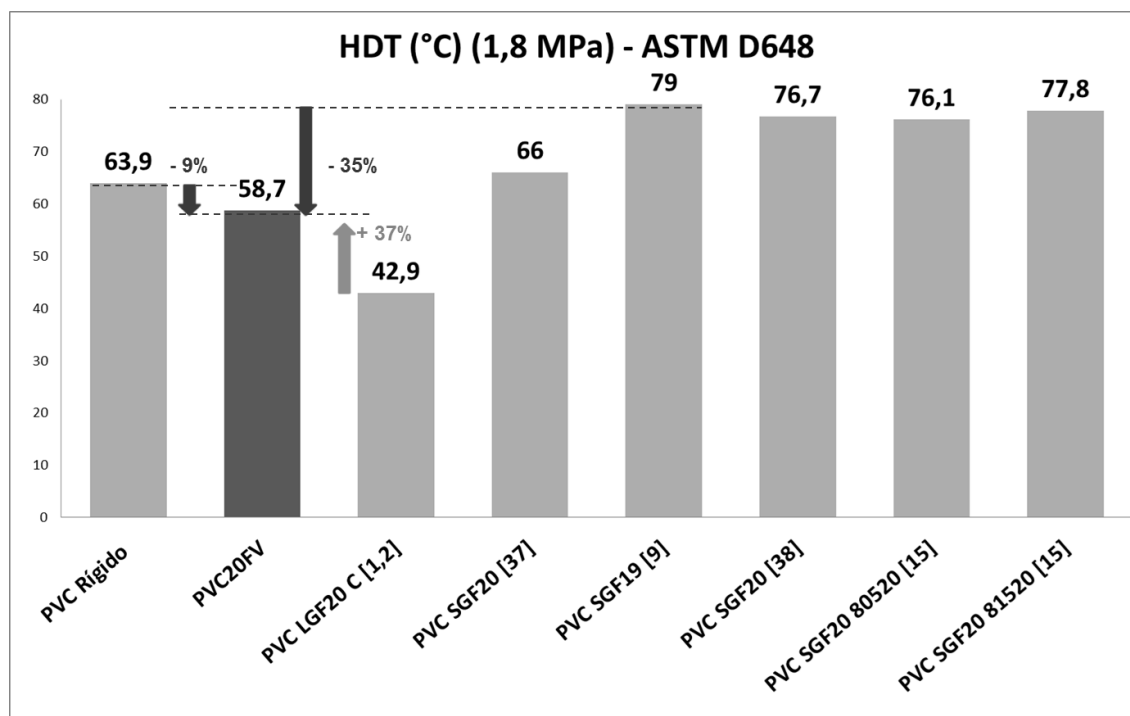


Figura 5.37 Comparativo da temperatura de deflexão térmica (HDT) dos composto e compósito de PVC em relação aos resultados de compósitos de PVC/fibras de vidro apresentados na literatura.

6. CONCLUSÕES

As principais conclusões deste trabalho são apresentadas a seguir:

- Foi possível a produção de um grânulo concentrado de fibras de vidro longas (LF-PVC) para reforçar compostos de PVC rígidos moldados por injeção;
- Não foi possível o debulhamento e a dispersão das fibras de vidro longas no composto de PVC rígido durante o processo de injeção. Dessa forma é necessária à otimização das condições de moldagem, como por exemplo, alterando-se a contra-pressão, para forçar o debulhamento das fibras durante a dosagem do ciclo de injeção.
- Não ocorreu distribuição das fibras de vidro nos grânulos LF-PVC. Dessa forma é necessária a modificação no projeto do cabeçote de recobrimento, alteração da formulação do composto de PVC, a redução da gramatura linear do roving de vidro, e do uso de dispositivos, conforme item 3.3.4, para aumentar a penetração do composto de PVC fundido por entre as fibras do roving. Assim, melhorando a distribuição das fibras de vidro nos grânulos LF-PVC e facilitando o debulhamento e a dispersão das fibras de vidro longas no composto de PVC rígido, durante o processo de injeção.
- Ocorreram melhorias em relação ao grânulo produzidos no trabalho [1; 2], como na redução da quantidade de plastificante (DOP), no uso de estabilizantes térmicos ambientalmente mais corretos (Ca/Zn); no uso de um *roving* de vidro com sizing específico para PVC e com gramatura linear (tex) de excelente custo benefício (2400 g/km).
- Ocorreram prejuízos em relação ao grânulo produzidos no trabalho [1; 2], como na redução da distribuição das fibras de vidro nos grânulos LF-PVC e no não debulhamento/dispersão das fibras de vidro no composto de PVC rígido, que refletiram na redução de desempenho mecânico.
- O reforçamento de um composto de PVC com os grânulos LF-PVC apresentou benefícios principalmente quanto à rigidez sob tração e sob

flexão e à resistência ao impacto Izod e Charpy com efeito concentrador de tensão (entalhe).

- O reforçamento de um composto de PVC com os grânulos LF-PVC foi ineficiente em relação aos limites de resistência à tração e à flexão, e gerou redução nas temperaturas de deflexão térmica (HDT) e de amolecimento Vicat. Dessa forma é necessária a otimização do grânulo LF-PVC; principalmente na formulação do composto de PVC e na gramatura do *roving* de vidro.
- O desempenho dos grânulos LF-PVC no reforçamento do composto de PVC rígido foi considerado insatisfatório. Entretanto, foram superados diversos desafios para a fabricação dos grânulos LF-PVC com as condições disponíveis, tais como: extrusora com perfil e cabeçote não adequados para esse fim; a necessidade da criação e modificação de acessórios e periféricos, como o puxador, banheira de resfriamento, componentes do cabeçote, etc.; além da não disponibilidade de equipamentos específicos para PVC nas dependências da universidade, como reômetros, misturadores intensivos, extrusoras dupla-rosca e injetoras, que seriam motivadores para melhorar tal desempenho modificando a infraestrutura desenvolvida na tese.
- O reforçamento do PVC rígido com os grânulos LF-PVC, mesmo não atingindo o desempenho esperado, possibilitou a ampliação das aplicações do PVC para o uso em peças técnicas, de modo a competir com outros termoplásticos como o polipropileno (PP), a poliamida (PA), o policarbonado (PC) e o estireno-butadieno-acrilonitrila (ABS) sob condições normais de temperaturas de trabalho.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As principais sugestões para trabalhos complementares ao realizado nesta tese são:

- 1) Aperfeiçoamento da distribuição das fibras de vidro nos grânulos LF-PVC durante o processo de extrusão por recobrimento;
- 2) Aperfeiçoamento do debulhamento/dispersão de fibras de vidro longas em compostos de PVC rígido durante a moldagem por injeção;

Recomendações de trabalhos secundários são apresentadas a seguir:

- 1) Avaliação do comprimento dos grânulos concentrados LF-PVC frente ao desempenho mecânico dos compósitos PVC/fibras de vidro longas moldados por injeção;
- 2) Avaliação de desempenho de propriedades de longa duração (fadiga, fluência, etc.) de compósitos PVC/fibras de vidro longas;
- 3) Avaliação da utilização dos grânulos concentrados LF-PVC frente ao desempenho mecânico de compósitos PVC/fibras de vidro longas conformados por extrusão;
- 4) Avaliação da pressão hidrostática e do envelhecimento térmico ou ambiental, de conexões e tubos formados por compósitos PVC/fibras de vidro longas;
- 5) Análise do grau de gelificação do composto de PVC e sua influência no comportamento mecânico de compósitos PVC/fibras de vidro longas;

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Grizzo, L.H.; Desenvolvimento de PVC reforçado com fibras de vidro longas para fabricação de produtos moldados – Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos, 2009.
- [2] Grizzo, L.H.; Hage Jr, E.; Laurini, R. V. Desenvolvimento de PVC reforçado com fibras de vidro longas para fabricação de produtos moldados. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, vol. 21, nº 5, pp. 369-375, Dez. 2011.
- [3] Rodolfo, A.J.; Nunes, L.R.; Ormanji, W. *Tecnologia do PVC*. 2ª ed. São Paulo: Proeditores/Braskem, 448p, 2006.
- [4] Titow, W.V. *PVC Technology*. 4ª ed. London: Elsevier Applied Science Publishers, 1984.
- [5] Sousa, J.A.; Hage Jr, E. *Compósitos Termoplásticos. Tecnologia de Termoplásticos. Módulo 4. Núcleo de Excelência em Reologia e Processamento de Polímeros (NRPP)*. Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa). Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), 2005.
- [6] Feltran, M.B.; Diaz, F.R.V. *Compósitos de PVC Reforçados com Fibra de Vidro: Utilização de Técnicas de Processamento Convencionais da Indústria Brasileira*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol 17, nº 4, pp. 276-283, 2007.
- [7] Chawla, K.K. *Composite Materials: Science and Engineering*. 2ª ed. New York : Springer-Verlag, 1998.
- [8] De, S.K.; White, J.R. *Short Fibre - Polymer Composites*. 1ª ed. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 1996.
- [9] Deanin, R.D.; Michaels, G.C. Reinforced Poly(vinyl chloride) – The Ultimate Rigid Vinyl*. *Journal of Vinyl Technology*, vol 6, nº 1, pp. 22-24, March 1984.
- [10] Cromex. Os bastidores da cor. Disponível em: http://www.cromex.com.br/cromex_os_bastidores_da_cor.pdf, pp 1-29, Nov. 2013.
- [11] Colourtone Masterbatch Ltd. Prill form masterbatch offers PVC powder blends users enhanced quality and reduced processing costs. Disponível em: <http://www.colourtone-masterbatch.co.uk/pages/lib/prill.html>, Nov. 2013.

- [12] Thomason, J.L. Micromechanical Parameters from Micromechanical Measurements on Glass Reinforced Polyamide 6,6. *Composites Science and Technology* 61 (14), pp. 2007-2016, Nov. 2001.
- [13] Thomason, J.L. The Influence of Fibre Length and Concentration on the Properties of Glass Fibre Reinforced Polypropylene. 6. The Properties of Injection Moulded Long Fibre PP at High Fibre Content. *Composites. Part A* 36, pp. 995-1003, 2005.
- [14] RTP Co. Long Fiber Compounds. Disponível em <http://www.rtpcompany.com/info/flyers/lfc.pdf>, Nov. 2013.
- [15] PolyOne. Technical Datasheets. Fiberloc® Composites. Disponível em: <http://www.polyone.com/Search/Pages/TDSResults.aspx?k=Fiberloc>, Nov. 2013.
- [16] RTP Co. Long Fiber Compounds. Disponível em: <http://www.rtpcompany.com/products/structural/lfc.htm>, Nov. 2013.
- [17] www.plastemart.com. Automotive applications drive the global long fiber thermoplastics market, Aug. 2013. Disponível em: <http://www.plastemart.com/Plastic-Technical-Article.asp?LiteratureID=1990&Paper=automotive-applications-drive-the-global-long-fiber-thermoplastics-market>, Nov. 2013.
- [18] Lemmrich, M. Análise aponta em quais produtos o plástico pode substituir o metal. *Plástico Industrial*, ano 14, nº 163, pp. 70-77, Mar. 2012.
- [19] Araujo, Daniela Gomes de. Desenvolvimento de compósito de poli(cloreto de vinila) (PVC) reforçado com fibra de vidro – Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos, 2012.
- [20] ReportBuyer.com. Global demand for PVC forecast grow at 4.9% a year until 2020 says new report, Oct 2012. Disponível em: <http://news.cision.com/reportbuyer/r/global-demand-for-pvc-forecast-grow-at-4-9--a-year-until-2020-says-new-report,c9321704>, Nov. 2013.
- [21] Abiquim/Coplast. Consumo aparente das resinas de PVC. Instituto do PVC, 2009. Disponível em: http://www.institutodopvc.org/publico/?a=conteudo&canal_id=65&subcanal_id=66, Nov. 2013.

- [22] PVC Online. Brasil recicla 19% do resíduo de PVC pós-consumo gerado no país. Instituto do PVC, 2012. Disponível em: http://institutodopvc.org/publico/?a=imprensa&imp_id=236, Nov. 2013.
- [23]. Alves, J. P. D. Análise do Processo de Gelificação de Compostos Rígidos de PVC. – Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos, 2007.
- [24] Murphy, J. Additives for Plastics Handbook. 2ª ed.: Oxford: Elsevier Advanced Technology, 2001.
- [25] Poucke, J.V.; James, A. Long Glass Fiber Polypropylene Technology for Automotive Applications. Dow Automotive. Disponível em: http://speautomotive.com/SPEA_CD/SPEA2006/PDF/b/b1.pdf, pp. 1-11, Nov. 2013 .
- [26] De Kock, D.; van Riel, N. Method for Preparing Long Glass Fiber-Reinforced Composition and Fabricated Articles Therefrom. US 2007/0191532 A1 US Patent, August 2007.
- [27] Cogswell, F.N., Hezzell, D.J.; Williams, P.J. Fibre Reinforced Compositions and Methods for Producing such Compositions. US 4,559,262, US Patent, Dec. 1985.
- [28] Yoshino, K. Mixture for Melt Process Moldings Having Long Fiber Reinforced Polypropylene and Polypropylene Resin and High Mechanical Strength Molding Formed Therefrom. US5,514,745, US Patent, May 1996.
- [29] Kusek, W.W. Method of Making Reinforced PVC Plastisol Resin and Products Prepared Thereby. WO2007025288, European Patent Office, Mar. 2007.
- [30] Baucom, R.M., Snoha, J.J.; Marchello, J.M. Process for Application of Powder Particles to Filamentary Materials. US5,057,338, US Patent, Oct.1991.
- [31] Moore, D.R.; Cervenka, A. Future Requirements in the Characterization of Continuous Fiber-Reinforced Polymeric Composites (IUPAC Technical Report). International Union of Pure and Applied Chemistry, Vol. 74, nº 4, pp. 601-628, 2002.
- [32] Hawley, R.C. Fiber-Reinforced Compound Composite Structure and Method of Manufacturing Same. US4,312,917, US Patent, Jan. 1982.

- [33] Patcharaphun, S.; Opaskornkul, G. Characterization of Fiber Length Distribution in Short and Long-Glass-Fiber Reinforced Polypropylene during Injection Molding Process. *Kasetsart J.(Nat. Sci.)* 42, pp. 392-397, 2008.
- [34] Lafranche, E.; et al. Injection Moulding of Long Glass Fiber Reinforced Polyamide 66: Processing Conditions/Microstructure/ Flexural Properties Relationship. *Advances in Polymer Technology*, vol. 24, nº 2, pp. 114-131, 2005.
- [35] Isenberg, P.C., Beard, C.J.; Schott, N.R. Injection Molding of Long Fiber Reinforced Thermoplastics. US6,159,589, US Patent, Dec. 2000.
- [36] Markarian, J. Long Fibre Reinforced Thermoplastics Continue Growth in Automotive. *Plastics, Additives and Compounding*, vol.9, issue 2, pp. 20-22, March-April 2007.
- [37] Silverman, E.D. Short-Glass-Fiber Reinforcement of PVC Molding Compounds. *Plastics Compounding*, pp 54-57, January/February 1986.
- [38] Balow, M.J.; Fuccella, D.C. Glass-Fiber-Reinforced Poly(Vinyl Chloride), a Valuable Engineering Thermoplastics. *Journal of Vinyl Technology*, vol 4, nº 2, pp. 73-75, June 1982.
- [39] Summers, J.W.; et al. Vinyl Composites – Fiberglass Reinforced PVC. *Journal of Vinyl Technology*, vol 12, nº 2, pp. 99-104, June 1990.
- [40] Techno Compound. Technical Datasheets. TechnoFiber PVC LGF 30-10. Disponível em www.technocompound.com e <http://www.materialdatacenter.com/ms/pt/Technofiber/TechnoCompound+GmbH/TechnoFiber+PVC+LGF+30-10/36caff65/4309>, Nov. 2013.
- [41] Kumar, K.S.; Bhatnagar, N.; Ghosh, A.K. Development of Long Glass Fiber Reinforced Polypropylene Composites: Mechanical and Morphological Characteristics. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 26, nº 3, pp. 239-249, 2007.
- [42] Lopes, P.E. 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.

- [43] RTP Company. Technical Data Sheetes. Disponível em: www.rtpcompany.com e <http://www.rtpcompany.com/info/data/>, Nov. 2013.
- [44] Ganga, R.A. Flexible Composite Material and Process for Producing Same. US 4,614,678, US Patent, Sep. 1986.
- [45] Ahmadi, Z., Ghaffarian, S.R.; Amiri, D. Continuous Melt Impregnation Process : Materials Parameters. Iranian Polymer Journal, vol 9, nº 2, pp. 125-130, 2000.
- [46] De Kock, D.; Van Riel, N. Method for Preparing Long Glass Fiber-Reinforced Composition and Fabricated Articles Therefrom. US 2007/0191532 A1, US Patent, Aug. 2007.
- [47] Murakami, R. Method for Producing Long Fiber- Reinforced Thermoplastic Resin Composition. US5,788,908, US Patent, Aug. 1998.
- [48] Iyengar, R. Method of Coating a Glass Fiber Filament. US3,960,530, US Patent, June 1976.
- [49] Miller, T.S., Peng, H.; Thomason, J.L. Easy Threading Wirecoating Dies. US6,610,146, US Patent, Aug. 2003.
- [50] McGraw-Hill Companies. Modern Plastics Handbook. Capítulo 5 - Processing of Thermoplastics. Downloaded from Digital Engineering Library @ McGraw-Hill (www.digitalengineeringlibrary.com). The McGraw-Hill Companies, 2004.
- [51] Passador, F.R.; Pessan, L.A.; Rodolfo Jr, A. Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR. Polímeros Ciência e Tecnologia, vol. 16, nº 3, pp. 174-181, 2006.
- [52] Bayer Co. Engineering Polymers Material Selection, pp. 1-86, 1995. Disponível em: http://ricaube.ep.profweb.qc.ca/Les_polymeres_en_design_industriel/Materiaux_files/Material%20Selection%20Guide.pdf, Nov. 2013.
- [53] Garcia, A., Spim, J. A.; dos Santos, C. A. Ensaio dos Materiais. 1ª ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora, 247p, 2000.
- [54] Lafranche, et al. Injection Moulding of Long Glass Fibre Reinforced Polyamide 6-6: Guidelines to Improve Flexural Properties. Express Polymer Letters, vol. 1, nº 7, pp. 456-466, 2007.

- [55] *Plastics Additives & Compounding*. pp 20-24, March/April 2007.
- [56] Trexel Inc. The MuCell Process for Long Glass Fiber Reinforced Polypropylene Applications [LGFRP]. September 2007. Disponível em: <http://www.trexel.com/injection-molding-solutions/pdfs/LongGlassFiberMuCellTechnology.pdf>, Nov. 2013.
- [57] RTP Company. Long Fiber Composites. Disponível em: <http://www.rtpcompany.com/info/webinars/long-fiber.htm>, Nov. 2013.
- [58] Moriwaki, T. Mechanical Property Enhancement of Glass Fibre-reinforced Polyamide Composite Made by Direct Injection Moulding Process. *Composites, Part A 27A*, pp. 379-384, 1996.
- [59] Thomason, J.L.; Vluc, M.A. Influence of Fibre Length and Concentration on the Properties of Glass Fibre-reinforced Polypropylene: 1. Tensile and Flexural Modulus. *Composites, Part A 27A*, pp. 477-484, 1996.
- [60] Thomason, J.L.; Vluc, M.A. Influence of Fibre Length and Concentration on the Properties of Glass Fibre-reinforced Polypropylene: 4. Impact Properties. *Composites, Part A 28A*, pp. 277-288, 1997.
- [61] Saito, K., Shimpuku, T.; Yonaiyama, R. Long Fiber-Reinforced Polymer Alloy Resin Composition. US 5,866,648, US Patent, Feb. 1999.
- [62] Tanaka, C.; Tochioca, T. Long Glass Fiber Filler Reinforced Resin Material for Molding, Method for Molding Molded Article, and Molded Article Molded by the Method. US 7,045,202 B2, US Patent, May 2006.
- [63] Boyens et al. Process for Producing Long Glass Fibre-Reinforced Thermoplastic Compositions. WO 2009080281 A1, World Intellectual Property Organization, Jul. 2009.
- [64] Van Poucke, J.; Engelen, H. Thermoplastic Fiber Concentrate Methods and Articles. US 7,632,888 B2, US Patent, Dec. 2009.
- [65] Boyer, W.M.; Hattori, K. Novel Fiber Glass-Reinforced Resin Compositions and Processes for their Preparation. US 3,654,219, US Patent, April 1972.
- [66] Hattori, K.; et al. Glass Fiber Reinforced Thermoplastic Composition and Process for its Preparation. US4,037,011, US Patent, July 1977.
- [67] GMBH, Leistritz Extrusionstechnik. Masterbatch. Refreshing extrusion technology, pp. 1-20. Disponível em:

(http://www.leistritz.com/extrusion/de/00_pdf/PHARMAProspekt_GB_mail.pdf, Nov. 2013.

[68] Long fibre reinforced thermoplastics continue growth in automotive. *Plastics Additives & Compounding*, pp. 20 - 24, March/April 2007.

[69] Fuller, D.; Green, S.; Ho, T.; Kajdan, T.; Lee, R.; McKelvy, M.; Sutton, T.; Traugott, T. Exterior Long Glass Fiber polypropylene System for Automotive Applications. 5th SPE Automotive Composites Conference, pp. 1-10, Sept. 2005.

[70] Thattai parthasarathy, K. B.; Pillay, S.; Ning, H.; Vaidya, U. K. Process simulation, design and manufacturing of a long fiber thermoplastic composite for mass transit application. *Composites, Part A* 39, pp. 1512-1521, 2008.

[71] Leaversuch, R. Long-Glass PP Makes Inroads In Automotive Front Ends. *Plastics Technology*, www.ptonline.com, 2009. Disponível em <http://www.ptonline.com/articles/long-glass-pp-makes-inroads-in-automotive-front-ends>, Nov. 2013.

[72] Knights, M. Compounders Molders Get Control of Their Materials. *Plastics Technology*. www.ptonline.com, pp. 1-6, 2008.

[73] Brosius, D. Thermoplastic Composites Making an Impact. *Composites Technology*, 2003. Disponível em: <http://www.compositesworld.com/articles/thermoplastic-composites-making-an-impact>, Nov. 2013.

[74] Hassan, A.; et al. Tensile, Impact and Fiber Length Properties of Injection-Molded Short and Long Glass Fiber-Reinforced Polyamide 6,6 Composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 23, nº 9, pp. 969-986, November 2004.

[75] Goel, A.; et al. Characterization of fatigue behavior of long fiber reinforced thermoplastics (LFT) composites. *Materials Characterization* 60, pp. 537 - 544, 2009.

[76] Guerrini; et al. Process for preparing shaped bodies of thermoplastic polymers reinforced with long fibres. US005362431A, US Patent, Nov. 1994.

[77] Wick; et al. Long fiber-reinforced thermoplastic compositions, articles made therefrom and methods of making the same. US007592388B2, US Patent, Sep. 2009.

APÊNDICE A

Introdução e Recomendações de Processamento e Design de Equipamentos para Termoplásticos Reforçados com Fibras Longas (LFT) [3; 33; 34; 35; 46; 54; 55; 56; 57].

i. Introdução à conformação por extrusão

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

O processo de extrusão consiste na alimentação do material num funil, que por gravidade alimenta um cilindro aquecido, apresentando em seu interior uma monorosca ou uma dupla-rosca sem fim, que promove, por cisalhamento, a fusão, homogeneização e plastificação do material, além de bombeá-lo até a saída do cilindro onde é comprimido contra uma matriz de perfil desejado, gerando um produto extrudado, que pode em seguida ser calibrado, resfriado, cortado e/ou enrolado. A figura A.1 apresenta uma representação esquemática de uma extrusora.

O composto de PVC rígido possui elevada viscosidade quando fundido tornando-se necessário um projeto adequado da extrusora, principalmente de cilindro, cabeçotes, matrizes, componentes e rosca. Além disso, as partes metálicas devem receber tratamento especial de modo a garantir sua preservação durante o processamento, visto a elevada emissão de voláteis corrosivos, principalmente ácido clorídrico (HCl). Em virtude dessas condições severas de processamento e da elevada sensibilidade à degradação termomecânica da resina de PVC, os compostos de PVC rígidos necessitam de uma correta estabilização e lubrificação que garantam a integridade do

composto durante todas as etapas de processamento, de modo a não comprometer as propriedades do produto final. A faixa de temperatura típica para a extrusão de compostos de PVC rígido se situa entre 150°C e 220°C [3].

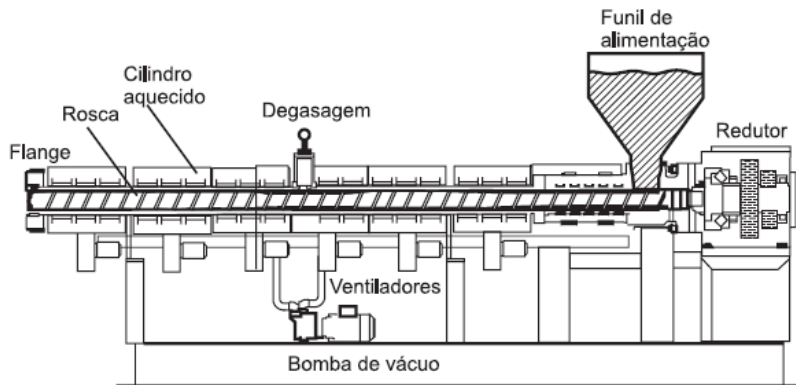


Figura A.1 Representação esquemática de uma extrusora [3].

ii. Introdução à moldagem por Injeção

A moldagem por injeção é um processo muito versátil e competitivo, apresentando elevadas velocidades de produção e a possibilidade de moldagem de peças com geometrias complexas. Os principais produtos de PVC moldados por essa técnica são as conexões, os solados de calçados, as peças técnicas diversas e alguns acabamentos de perfis. Ela ocorre através de um processo intermitente, sendo as peças produzidas sob um ciclo pré-estabelecido, que consiste basicamente no fechamento das partes de um molde, seguido pelo preenchimento sob pressão da cavidade interna do mesmo com o material fundido, com auxílio de uma rosca-pistão, seguido do resfriamento e consolidação do material até a abertura do molde para a extração da peça moldada já no formato desejado. A figura A.2 apresenta as principais partes de uma máquina injetora utilizada na moldagem por injeção.

O ciclo de moldagem por injeção de termoplásticos pode ser descrito, resumidamente, através das seguintes etapas:

- a) Fechamento do molde: início do ciclo através do fechamento e travamento do molde, que devem suportar as elevadas pressões no

interior da cavidade do molde durante o processo de injeção do material fundido.

- b) Dosagem: o material que foi inserido no funil de alimentação chega ao interior do cilindro onde é fundido, homogeneizado e plastificado, sob cisalhamento com o auxílio de uma rosca, e sob temperatura com auxílio do cilindro aquecido, semelhante ao processo de extrusão, sendo o material fundido acumulado no final da rosca sem fim com auxílio de um anel de bloqueio (retenção) que somente permite a passagem do composto fundido durante a aplicação da pressão de injeção.
- c) Injeção: após ser acumulado material suficiente no final da rosca, o material é injetado para dentro da cavidade do molde através do movimento linear de avanço da rosca recíproca, que além de funcionar com rosca, também funciona como pistão, conforme nesta etapa. Os parâmetros mais importantes nessa etapa são a pressão e a velocidade de injeção.
- d) Recalque: ao final do preenchimento do molde com o material fundido, ocorre a manutenção da pressão na cavidade até a solidificação completa dos pontos de injeção, sendo essa pressão conhecida como recalque, que tem como função compensar a contração da peça moldada durante seu resfriamento, evitando-se assim, defeitos como “rechupes” ou a perda de estabilidade dimensional. A dosagem do material deve ser de 5% a 10% superior à necessária para o preenchimento completo da cavidade do molde, de modo a permitir a aplicação da pressão de recalque que é aproximadamente 75% da pressão de injeção da etapa (c).
- e) Resfriamento: o resfriamento propriamente dito ocorre desde que o material fundido entra em contato com as paredes frias do molde na etapa (c), prosseguindo até que a peça moldada tenha resistência mecânica suficiente para ser extraída sem sofrer deformidades ou perda de parâmetros dimensionais. Após a aplicação da pressão de recalque, conforme em (d), e durante o prosseguimento do resfriamento do

material fundido; é iniciada uma nova etapa de dosagem do material (etapa (b)) referente ao próximo ciclo de injeção.

- f) Extração: Após se resfriar a peça até uma determinada temperatura, o molde é aberto e a peça extraída. Em seguida um novo ciclo de moldagem é iniciado através de um novo fechamento do molde, conforme a etapa (a), e suas etapas subsequentes.

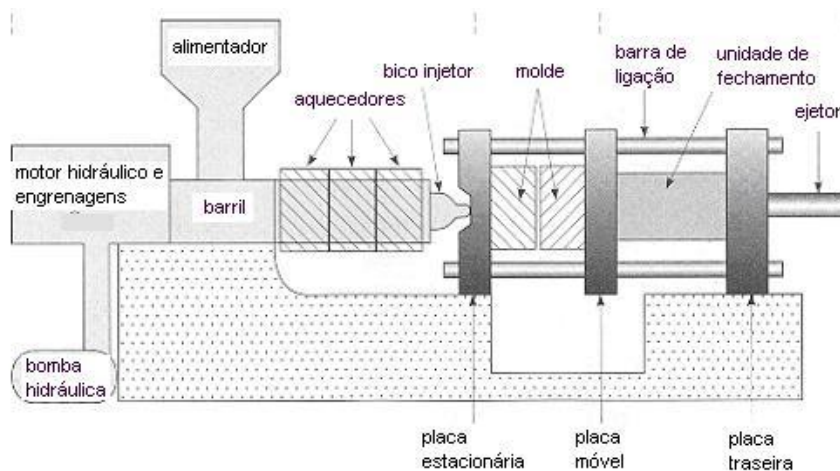


Figura A.2 Representação esquemática de uma injetora convencional [3].

O composto de PVC possui uma elevada viscosidade quando fundido em processamento, o que implica dessa forma, o uso de pressões de injeção superiores às exigidas normalmente para outros termoplásticos. Para a redução da viscosidade do fundido se recomenda a utilização de resinas de PVC com valores K menores, ou seja, com massas molares menores. O aumento da temperatura do fundido diminui a viscosidade do material fundido, porém esse aumento é limitado para o PVC devido sua elevada tendência à degradação quando exposto a elevadas temperaturas e/ou longos períodos (tempo de residência), o que torna necessário o uso de aditivos adequados, como estabilizantes térmicos, lubrificantes internos, plastificantes, auxiliares de processamento, etc. O uso de cargas e reforços, como a fibra de vidro, e outros aditivos sólidos (pigmentos, retardantes a chama, supressores de fumaça, etc.) aumenta significativamente a viscosidade do fundido, principalmente quando utilizados em altas concentrações.

iii. **Recomendações de Processamento e Design de Equipamentos para Termoplásticos Reforçados com Fibras Longas (LFT)**

As recomendações citadas nos itens seguintes visam minimizar a deterioração dos comprimentos das fibras durante as etapas de processamento dos compósitos LFT, de modo a otimizar as propriedades dos compósitos finais.

a. **Condições de moldagem por injeção**

As principais recomendações para as condições de moldagem por injeção são:

- Utilizar baixas rotações/velocidades da rosca [34; 54];
- Utilizar baixas contrapressões, de 0 a 3 Kg/cm², porém tipicamente é utilizado de 25 a 50 psi (0,17 a 0,34 MPa) [34; 54];
- Elevar a temperatura do fundido de modo a possibilitar a redução de sua viscosidade; porém com extrema cautela para compostos de PVC que apresentam uma faixa limitada de trabalho devido à elevada sensibilidade à degradação termomecânica da resina de PVC;
- Utilizar baixas velocidades de injeção;
- Utilizar pressões de empacotamento otimizadas, pois quando elevadas podem causar uma compactação excessiva e um acúmulo de tensões internas no produto. Por outro lado, baixas pressões de empacotamento induzem uma fraca adesão interfacial entre a matriz e o reforço (fibras) contribuindo para o aumento do conteúdo de vazios na peça;
- Utilizar uma alimentação no modo *starve-feeding*, ao contrário do tradicional *flood-feeding* onde o funil de alimentação está completamente cheio e alimentação na rosca é contínua. Dessa forma a alimentação deve ser aos poucos, similar às pequenas bateladas, de modo a reduzir a pressão no barril e possibilitar menor quebra das fibras [46];
- Não utilizar conteúdos elevados de fibras ou fibras com elevados comprimentos, visto que ambos aumentam a deterioração do

comprimento das fibras, aliada a formação de aglomerados (*clusters*) [34; 54];

- Podem existir problemas estéticos para produtos com elevado conteúdo de fibras, como a perda de brilho, o esbranquiçamento, além de piorar o acabamento superficial.
- Pode existir dificuldade para se colorir os termoplásticos reforçados com fibras longas (LFT), visto que as fibras podem afetar o efeito dos compatibilizantes e dos pigmentos [55].

b. Design da injetora

Segundo a referência [34] a quebra das fibras durante a moldagem é influenciada não apenas pelas condições de processamento, mas também pelo design da rosca, da válvula de retenção e do bico de injeção.

A deterioração das fibras durante a moldagem pode ocorrer em diferentes zonas da rosca recíproca: i) na zona de alimentação durante a compactação do estado sólido, que depende principalmente da profundidade do filete; ii) na zona de compressão onde ocorre a coexistência de material sólido e fundido, acompanhado do aumento da razão de compressão que induz as elevadas taxas de cisalhamento; iii) na zona de controle de vazão onde o material fundido impõem tensões de flexão sob às fibras; iv) durante o fluxo através do bico de injeção, devido à redução da seção de fluxo (convergência).

Alguns estudos prévios mostraram que a maior parte da quebra das fibras ocorre durante a zona de alimentação e compressão, o que indica a confecção de perfis de roscas adaptados para LFT [33; 34; 54]. Dessa forma se torna aconselhável o uso de injetoras especiais onde seu design minimize a tensão de cisalhamento durante a plastificação e os estágios de injeção, conforme realizado no trabalho [54]. Entretanto por razões econômicas a maioria dos transformadores preferem máquinas injetoras padrões.

Lafranche [54] comparou duas injetoras, uma padrão e outra projetada especificamente para o uso de termoplásticos reforçados com fibras longas,

produzida pela empresa Euro-Stel, ambas com 55 mm de diâmetro de rosca, conforme os dados comparativos na tabela A.1.

Tabela A.1 Características de uma injetora com unidade de plastificação para termoplásticos reforçados com fibras de vidro longas (LFT) em comparação a uma injetora padrão [54].

	Razão injetora LFT/padrão
Comprimento da zona de alimentação	0,92
Comprimento da zona de compressão	1,76
Comprimento da zona de controle de vazão	0,65
Profundidade do canal na zona de alimentação	1,23
Profundidade do canal na zona de controle de vazão	1,33
Razão de compressão	0,92
Largura do canal	0,87
Comprimento do anel deslizante	0,87

No trabalho [54] (Lafranche et al.) foram utilizados, para a moldagem por injeção, grânulos de poliamida 6,6 reforçados com 40% em massa e 50 % em massa de fibras longas, de 10 mm e 25 mm de comprimento, produzidos pela empresa Ticona. Após ser realizada uma análise no perfil de orientação ao longo da espessura dos compósitos moldados, evidenciou-se que a unidade de plastificação especial, desenvolvida para fibras longas, gerou um aumento de 80% na espessura da camada central, possibilitando uma redução na deterioração do comprimento da fibra, sendo seu tamanho final cerca de 80% superior ao encontrado no compósito moldado na injetora padrão.

Neste trabalho [54] (Lafranche et al.), o aumento de 10 mm para 25 mm no comprimento do grânulo reduziu as propriedades sob flexão do compósito moldado, além de aumentar as heterogeneidades, com a formação de *clusters* e porosidade; além de aumentar a anisotropia e a instabilidade na injeção.

Dessa forma se recomenda a otimização do comprimento do grânulo de fibras longas para a maximização do desempenho mecânico dos compósitos moldados por injeção. Já o aumento do conteúdo de fibras de 40% para 50% em massa melhorou as propriedades sob flexão [54].

Algumas recomendações para o design de injetoras para termoplásticos reforçados com fibras longas (LFT), de modo a reduzir a deterioração acentuada do comprimento das fibras, são dadas a seguir:

- Realizar alterações no perfil da rosca recíproca de modo a reduzir o cisalhamento, conforme demonstrado na figura A.3 [56]:

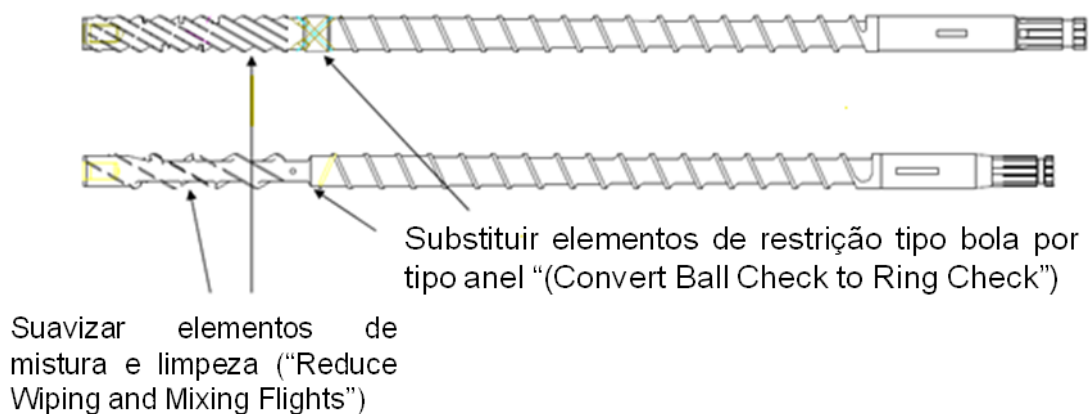


Figura A.3 Perfil de rosca recíproca para termoplásticos reforçados com fibras de vidro longas (LFT) [56].

- Utilizar rosca recíproca com baixa razão de compressão, entre 2 e 2,5:1 [34; 35; 57];
- Utilizar rosca recíproca com profundidade do filete elevada na zona de alimentação [34; 54];
- Utilizar rosca recíproca com zona de compressão de maior comprimento [34; 54];
- Utilizar rosca recíproca com zona de controle de vazão de maior comprimento, com razão comprimento (L) /diâmetro (D) entre 16 e 22:1 [34; 54];

- Utilizar rosca recíproca de menores comprimentos de modo a reduzir o tempo de residência ou de plastificação [33], sendo esta uma sugestão oposta à das referências [34; 54], citadas anteriormente;
- Utilizar perfil de barril reverso tipo “*pré-soak*” ou “*soften fiber*” [57];
- Utilizar rosca recíproca com válvula sem retorno de tipo fluxo 100% livre, conforme a figura A.4 [57]:

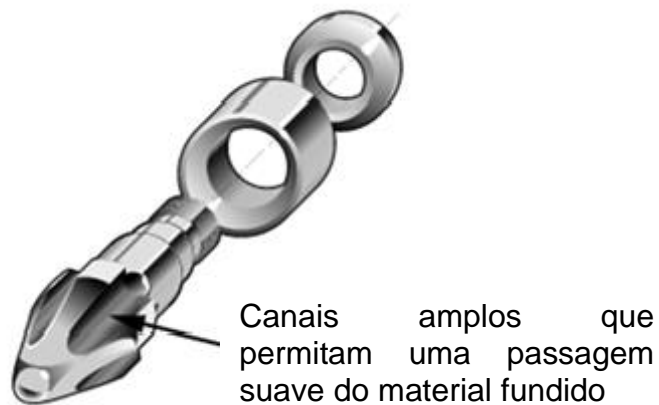


Figura A.4 Perfil de válvula sem retorno para termoplásticos reforçados com fibras longas (LFT) [57].

- Utilizar válvula sem retorno e anel deslizante mais curtos [34; 57];
- Utilização de dosadores tipo *auger*.

No trabalho [58] (Moriwaki) ocorreu a mistura por tamboreamento, de 2 a 5 minutos, de poliamida 6 com 50% em massa de fibras de vidro curtas, sendo a composição utilizada para moldagem por injeção direta. A alimentação da composição na injetora ocorreu com dosadores tipo *auger*, ocorrendo apenas pequenas variações no conteúdo de fibras, inferiores a 1%, o que podem auxiliar na mistura de termoplásticos com grânulos LFT.

c. Projeto do Molde

As principais recomendações para o design do molde de injeção para termoplásticos reforçados com fibras longas (LFT), de modo a reduzir a

deterioração acentuada do comprimento das fibras de vidro, são apresentados a seguir:

- Elaborar desenhos que apresentem um fluxo de material mais facilitado e com uma menor queda de pressão [35].
- Elaborar desenhos com descontinuidades geométricas não muito agudas de modo a prevenir a segregação das fibras durante o caminho de fluxo do material fundido, principalmente para elevados comprimentos dos grânulos ou elevado conteúdo de fibras [34];
- Utilização de canais quentes amplos e de formato circular, entre 0,5 e 10,25 polegadas, sem cantos agudos ou com a presença de restrições, de modo a permitir uma transição suave durante o preenchimento [34; 35; 57].

APÊNDICE B

Fundamentos sobre Reforçamento e Propriedades Mecânicas de Compósitos Poliméricos

Os compósitos poliméricos apresentam três componentes básicos principais: a) fibra ou carga de reforço; b) matriz polimérica e c) interface matriz-reforço. O reforço, representado pela fibra ou pela carga mineral, geralmente é frágil, apresentando elevado módulo e elevada resistência em relação à matriz polimérica, sendo sua principal função suportar a maior parte das solicitações (tensões) aplicada ao compósito. Já a matriz polimérica apresenta rigidez, resistência e densidade inferiores ao reforço, porém com um maior coeficiente de expansão, apresentando como principal função a de transmitir e distribuir as tensões impostas ao compósito para o reforço, desde que exista uma boa adesão interfacial polímero-reforço. Também a matriz por sua relativa plasticidade e ductilidade atenua a criação e propagação de fissuras, amenizando a propagação de fraturas frágeis geradas pelas fibras no compósito. Por fim, a matriz atua na proteção do reforço contra a abrasão, contra a exposição à umidade e contra a penetração de líquidos [7].

i. Interface

Interface é a região ou a área de contato entre o reforço e a matriz, sendo a responsável pela transferência de solicitação mecânica da matriz, de baixa rigidez e resistência, para o reforço, de alto desempenho mecânico. Por ser uma região de descontinuidade entre as propriedades da matriz e do reforço é a região onde se concentram as maiores tensões podendo ocorrer uma falha catastrófica no compósito. Assim se torna necessária uma boa adesão interfacial que possibilite uma eficiente transferência de tensão da matriz para o reforço, que previna a falha interfacial no compósito.

Durante a etapa de incorporação do reforço, primeiramente a resina polimérica, que pode estar fundida, em solução, etc., molha a superfície do

reforço aderindo-se a ele, e dependendo do grau de interação entre eles, pode ser formada uma interface (interfase). A adesão interfacial dependerá da molhabilidade da matriz, ou seja, da sua capacidade em se espalhar pela superfície do reforço; e das forças coesivas responsáveis pela interação interfacial.

ii. Molhabilidade, Adesividade e Agentes de Acoplagem

Molhabilidade é a capacidade da matriz de se espalhar pela superfície do reforço, sendo que quanto maior ela for maior será o contato efetivo entre a matriz e o reforço, aumentando a capacidade de adesão entre eles. A molhabilidade resulta do balanço de forças ou energias superficiais durante o processo de molhamento do reforço pela resina, sendo representado na figura B.1, que apresenta o ângulo de contato (θ) como forma de se quantificar a molhabilidade. Através de relações trigonométricas entre as tensões superficiais do líquido e do sólido e a tensão interfacial líquido/sólido, é formada a relação de Young, conforme a equação B.1, onde γ representa a tensão ou energia superficial e os subscritos SV, SL e LV representam as interfaces sólido/vapor, sólido/líquido e líquido/vapor respectivamente.

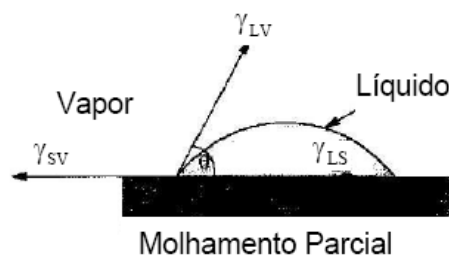


Figura B.1 Equilíbrio das energias superficiais durante o processo de molhamento de uma gota sobre um substrato sólido [5].

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos\theta \quad (\text{B.1})$$

O ângulo de contato (θ) pode ser medido com auxílio de um goniômetro ou calculado através da equação B.2. Quanto menor o ângulo de contato maior

é o molhamento, sendo que para θ nulo temos molhamento completo, e num outro extremo para θ igual a 180° não existe molhamento.

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (\text{B.2})$$

A rugosidade superficial é diretamente proporcional ao valor de θ , ou seja, um aumento na rugosidade superficial aumentará a molhabilidade, conforme representado pela equação B.3, onde r significa o grau de rugosidade.

$$\cos\theta = r \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (\text{B.3})$$

Um baixo ângulo de contato é uma condição necessária, mas não suficiente, para uma boa adesão interfacial. As interações entre as macromoléculas poliméricas da matriz e as moléculas da superfície do reforço é que definirão o nível de adesividade. Os principais mecanismos de adesão interfacial são por ligação mecânica e por ligação química, que podem atuar isoladamente ou em conjunto.

A ligação mecânica ocorre através de um inter-travamento mecânico ou ancoramento mecânico do reforço na matriz, sendo que esse mecanismo isoladamente não é suficiente, pois sob elevadas temperaturas as diferenças de expansão térmica dos componentes pode aliviar este inter-travamento. Esse ancoramento mecânico é originado tanto pelo encolhimento diferencial entre os componentes após o resfriamento, posterior às elevadas temperaturas de processamento; quanto pela contração lateral diferencial (diferença na razão de Poisson) decorrente da tensão de tração aplicada.

A ligação química ocorrerá pela interação química entre a matriz e o reforço, com posterior formação de uma interface matriz-polímero. Para a melhoria da adesão interfacial recorre-se a diversos tratamentos aplicados na superfície do reforço, que visam alterar sua tensão superficial, melhorando a molhabilidade e/ou adesividade. Como exemplos se pode citar o uso de agentes de acoplagem aminosilanos em tratamentos superficiais de fibras de vidro (*sizings*), ou o processo de aplicação de oxidação controlada na

superfície de fibras, de modo a aumentar sua polaridade, melhorando a interação com as matrizes poliméricas polares;

Agentes de acoplagem são compostos organometálicos que possuem uma das partes da molécula com afinidade pelas características orgânicas dos polímeros e a outra parte pelas características inorgânicas do reforço. Eles melhoram a resistência interfacial através da compatibilização física e química dos componentes, através de suas características bi ou polifuncionais. Também auxiliam na proteção superficial da fibra contra o intemperismo. Os principais agentes de acoplagem são os organosilanos, organotitanatos, organozirconatos, organoboratos e os complexos de cromo. As fibras de vidro, usualmente encontradas no mercado, são tratadas normalmente com agentes aminosilanos.

Os reforços fibrosos altamente polares, como as fibras de vidro, quando incorporados em matrizes apolares, como as poliolefinas, formam uma adesão interfacial fraca, o que reduz o desempenho mecânico do compósito. Neste caso são introduzidos promotores de adesão, como os agentes de acoplagem aplicados nas superfícies das fibras de vidro e/ou os compatibilizantes interfaciais adicionados na matriz, que aumentam a adesão interfacial, melhorando a transferência de tensão da matriz para as fibras quando uma solicitação mecânica é aplicada ao compósito.

iii. Mecanismos de Transferência de Tensão para Compósitos Poliméricos

Para o caso em que a matriz é dúctil, está tenderá a se deformar plasticamente ao longo das fibras, que são elásticas, exercendo uma força de cisalhamento tangencial a superfície das fibras, tensionando-as. Essa deformação sob cisalhamento da matriz é o principal mecanismo de transferência de tensão da matriz plástica para os reforços elásticos. Quando se utiliza fibras curtas, a tensão é transferida da matriz para a fibra através do efeito de atrito e cisalhamento na interface, sendo a adesão interfacial e o comprimento real da fibra no compósito, fatores de grande importância.

A distribuição de tensão ao longo de uma fibra pode ser modelada através de um equilíbrio de forças em um pequeno elemento de volume de uma fibra, conforme apresentado na figura B.2.

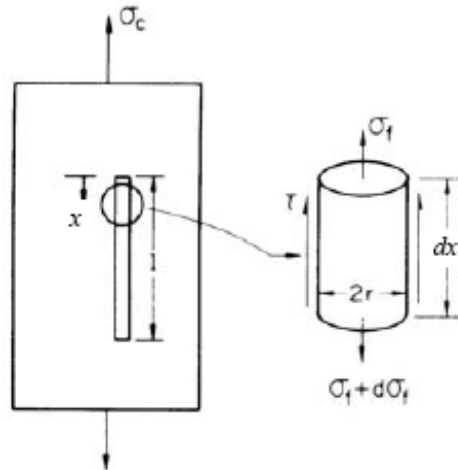


Figura B.2 Equilíbrio de forças de um comprimento infinitesimal de uma fibra descontínua paralela à direção de aplicação da carga [5].

Através do equilíbrio de forças de um elemento infinitesimal de uma fibra, conforme mostrada na figura B.2, obtemos a equação B.4:

$$\frac{d\sigma_f}{dx} = \frac{2\tau_i}{r} \quad (\text{B.4})$$

Onde:

σ_f = Resistência à tração do reforço;

τ_i = Tensão de cisalhamento na interface;

r = Dimensão onde se faz a transferência de tensão, no caso o raio da fibra;

dx = Distância infinitesimal da extremidade da fibra.

Através da resolução da equação B.4, sendo considerada para uma matriz com deformação plástica e para um reforço com deformação elástica, foi obtida a equação B.5:

$$\sigma_f = \frac{2\tau_i x}{r} \quad (\text{B.5})$$

Para um reforçamento mecânico eficiente é necessário uma elevada razão de aspecto, de forma a se obter uma elevada transferência de tensão da matriz para o reforço através das deformações sob cisalhamento da matriz junto à interface. Assim se torna necessário um comprimento crítico mínimo para se alcançar uma máxima transferência de tensão da matriz para o reforço, atingindo valores próximos à tensão de ruptura do reforço.

Considerando o comprimento total da fibra (l_f), o comprimento crítico (l_c) é o comprimento mínimo efetivo para a máxima transferência de tensão da matriz para o reforço, sendo esta a máxima tensão suportada pela fibra, que é sua tensão de ruptura (σ_{fu}), no centro do seu comprimento ($l_f/2$) quando da fratura do compósito. Dessa forma a tensão na região central da fibra curta é igual à tensão da fibra contínua, conforme demonstrado por Kelly e Tyson na equação B.6 [5; 7]. Assim para se utilizar toda a resistência à tração da fibra é necessário que o seu comprimento seja igual ou maior que o comprimento crítico ou que a razão de aspecto crítica.

$$\left(\frac{l}{d}\right)_c = \frac{\sigma_{fu}}{2\tau_i} \quad (\text{B.6})$$

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

Para uma matriz com comportamento perfeitamente plástico, a tensão de cisalhamento interfacial (τ_i) terá como limite superior à tensão de cisalhamento da matriz no ponto de escoamento (τ_y). Assim, como é mais provável que ocorra o escoamento da matriz do que o cisalhamento na interface pode-se substituir τ_i por τ_y na equação B.6.

Para um reforço elástico, como a fibra de vidro, e uma matriz plástica, a distribuição de tensão sob tração em relação à razão de aspecto da fibra é apresentada na figura B.3. A tensão no reforço cresce linearmente até um valor máximo no centro do reforço, correspondente a sua tensão de ruptura, se ele for suficientemente longo ($l \geq l_c$).

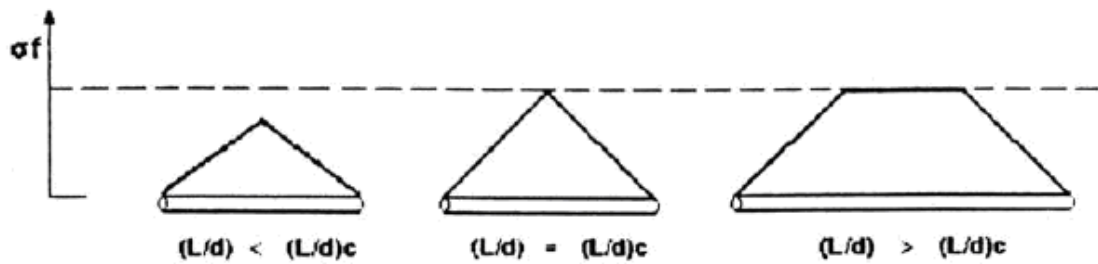


Figura B.3 Variação de tensão sob tração no reforço para diferentes razões de aspecto [5].

Para o caso onde o reforço é elástico e a matriz também é elástica, como para o poliestireno, o polimetilmetacrilato, matriz termofixa, etc., a transferência de tensão tracional (σ_{fu}) da matriz para a fibra e a tensão de cisalhamento interfacial (σ) não são lineares, conforme representados na figura B.4.

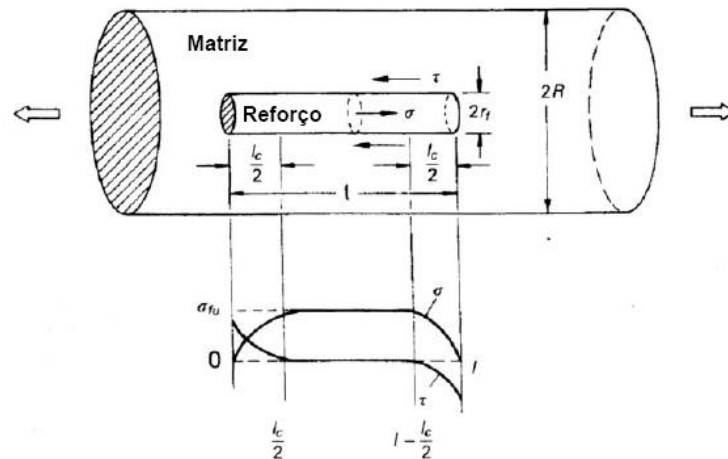


Figura B.4 Distribuição de tensão tracional na fibra (σ_{fu}) e da tensão de cisalhamento interfacial (σ) [5].

Para prever a resistência à tração do compósito se utiliza o modelo teórico mais simplificado, que é proveniente da regra da mistura, onde a resistência à tração do compósito é a média volumétrica ponderada de cada componente do compósito, desde que todas as fibras permaneçam alinhadas

paralelamente à direção de tração aplicada. Porém para fibras descontínuas, existe o problema da variação de comprimentos das fibras, proveniente da degradação de seu comprimento durante as etapas de processamento, acarretando uma distribuição da razão de aspecto das fibras. Assim, existirão fibras que suportarão tensões inferiores às verificadas para as fibras contínuas. Dessa forma, é utilizada a tensão média das fibras, conforme a equação B.7.

$$\bar{\sigma}_f = \sigma_f \left(1 - \frac{l_c}{2l_f} \right) \quad (\text{B.7})$$

Onde: l_f é o comprimento médio das fibras no compósito e $(l/d) \geq (l/d)_c$

Ao se introduzindo a equação B.7 na fórmula proveniente da regra da misturada, que prediz à resistência a tração longitudinal do compósito quando são utilizadas fibras contínuas, e adicionando-se um fator de correção para o alinhamento das fibras (η), pode-se determinar uma equação que prediz a resistência do compósito quando reforçado com fibras descontínuas, conforme dada pela equação B.8.

$$\sigma_{c \max} = \sigma_f \cdot \phi_f \cdot \left(1 - \frac{l_c}{2l_f} \right) \cdot \eta + \sigma_m' \cdot (1 - \phi_f) \quad (\text{B.8})$$

Onde:

$\sigma_{c \max}$ = Limite de resistência sob tração para o compósito com fibras descontínuas;

σ_f = Resistência máxima sob tração da fibra quando na falha do compósito;

ϕ_f = Fração volumétrica da matriz

σ_m' = Tensão na matriz “in situ” quando na deformação de fratura da fibra.

Quando $l_f \gg l_c$ o termo $\frac{l_c}{2l_f}$ tende à zero, então a equação B.8

retorna ao formato original para fibras contínuas, referente à regra da mistura ou a média ponderal dos componentes, onde temos um reforçamento com máxima eficiência. Na prática se $l_f \geq 10l_c$ implica um reforçamento semelhante ao de fibras contínuas. Para $l_c \leq l_f \leq 10l_c$ temos um aumento na resistência do compósito, porém com a resistência à tração da fibra sendo alcançada primeiramente. Já para $l \leq l_c$ temos uma redução na resistência do compósito, devido à resistência à tração da matriz ser alcançada primeiramente. Assim, as propriedades mecânicas de compósitos moldados ou conformados com fibras descontínuas, serão um resultado do balanço das contribuições das fibras com $l \geq l_c$ (contribuição positiva) com as fibras de $l \leq l_c$ (contribuição negativa), além das características da interface formada.

Para se prever o módulo elástico longitudinal (E_{cl}) de compósitos reforçados com fibras descontínuas, utiliza-se a regra semelhante a da mistura para compósitos reforçados com fibras contínuas, formada pela média ponderal dos módulos elásticos dos componentes do compósito, conforme apresentado na equação B.9. E_f corresponde ao módulo da fibra, E_m ao módulo da matriz, ϕ_f à fração volumétrica de fibras e ϕ_m à fração volumétrica da matriz. Também se introduz um fator de alinhamento das fibras (η), similarmente a equação B.8,

$$E_{cl} = E_f \cdot \phi_f \cdot \eta + E_m \cdot \phi_m \quad (\text{B.9})$$

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

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

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

$\eta = 1/6$: Distribuição aleatória nas três dimensões.

A modelagem teórica para representar o comportamento mecânico de um compósito é complexa devido às muitas variáveis envolvidas. Assim, Halpin e Tsai desenvolveram equações empíricas que fornecem resultados rápidos e satisfatórios para prever as constantes elásticas de um compósito, sendo úteis na determinação das propriedades dos compósitos contendo fibras descontínuas (curtas e não esféricas) que são orientadas na direção do carregamento, com boa precisão para baixas frações volumétricas de fibras no compósito, conforme a equação B.10:

$$\frac{G_c}{G_m} = \frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + A \cdot B \phi_f}{1 - B \cdot \phi_f} \quad (\text{B.10})$$

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

Os módulos de elasticidade em tração (E) e em cisalhamento (G) podem ser relacionados através da equação B.11:

$$E = 2G \cdot (1 + \nu) \quad (\text{B.11})$$

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

A constante A depende do coeficiente de Poisson da matriz (ν), da distribuição das fibras na matriz (K) – fator K é um fator de desalinhamento experimental desenvolvido por Tsai; das tensões aplicadas (σ) e da razão de aspecto das fibras (l_c/d). A constante A influencia o módulo principalmente para altos valores de razão de aspecto. Para o módulo longitudinal (E_{cl}), A é igual a duas vezes a razão de aspecto do reforço, e para o módulo transversal com arranjo geométrico das fibras hexagonal ou quadrático, A será igual a 2. O

parâmetro B está relacionado com o parâmetro A e com a razão entre os módulos elásticos do reforço e da matriz, conforme a equação B.12:

$$B = \frac{\frac{M_f}{M_m} - 1}{\frac{M_f}{M_m} + A} \quad (\text{B.12})$$

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

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

Para a equação B.10 de Halpin-Tsai se:

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

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

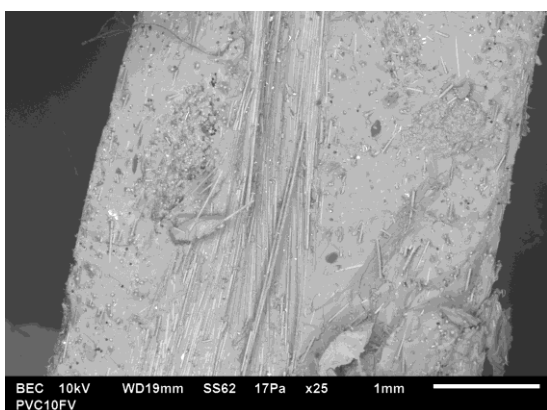
Embora os valores da fração volumétrica das fibras (ϕ_f) estar entre 0 e 1, na prática dificilmente este valor superará 0,7 devido a limitação em função do máximo empacotamento (arranjo geométrico) do reforço na matriz.

Assim, preliminarmente podemos prever o módulo elástico (ou a rigidez) de um compósito polimérico através das equações anteriores. Porém na moldagem por injeção, o arranjo final das fibras influenciará o valor do módulo, visto o alto grau de orientação das fibras, as condições de processamento, a viscosidade do fundido, o tipo de entrada e a geometria da cavidade do molde, que proporcionam anisotropia de propriedades no moldado, alterando o valor teórico do módulo de elasticidade.

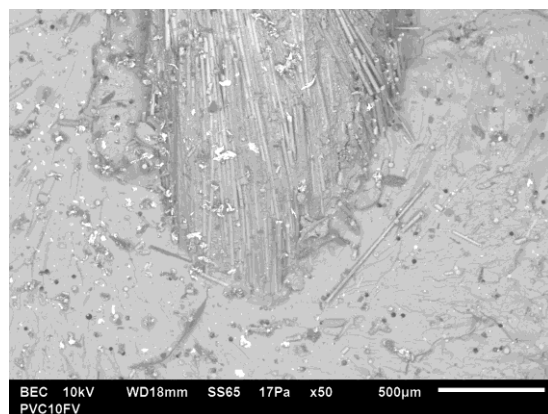
APÊNDICE C

Imagens Adicionais de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos Corpos de Prova Utilizados nos Ensaios Mecânicos

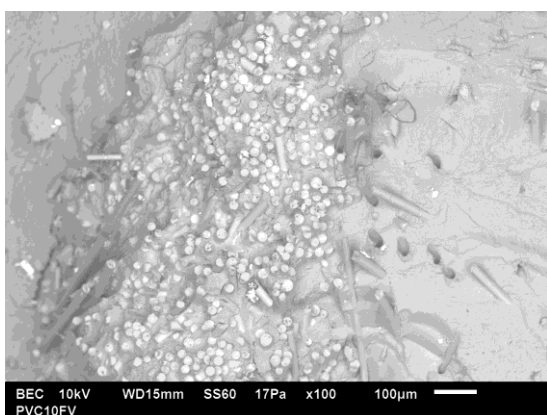
i. PVC10FV



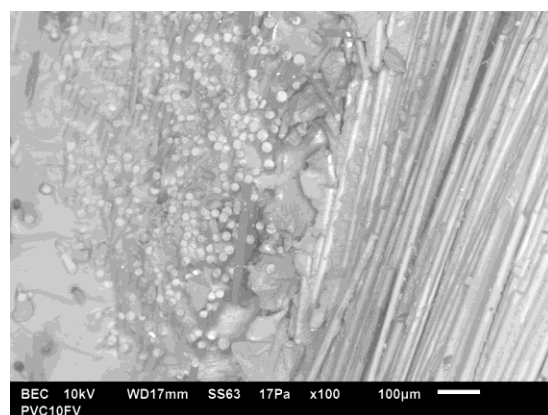
(a)



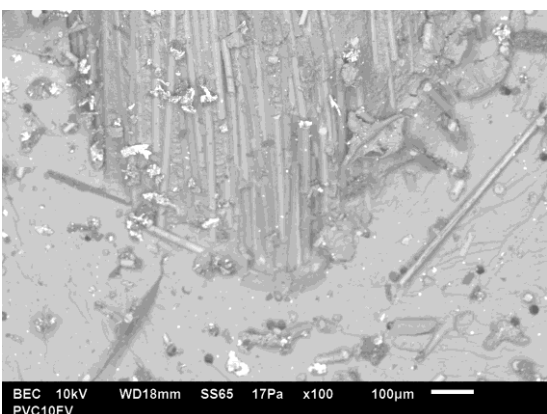
(b)



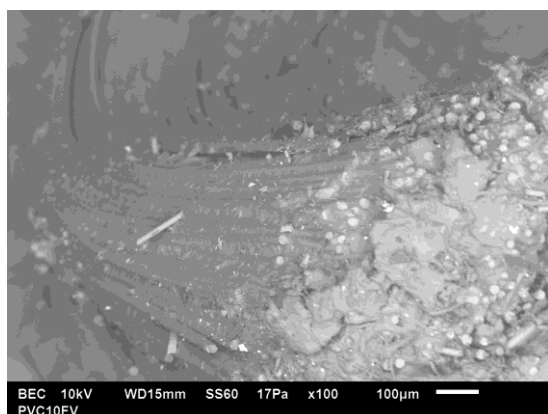
(c)



(d)



(e)



(f)

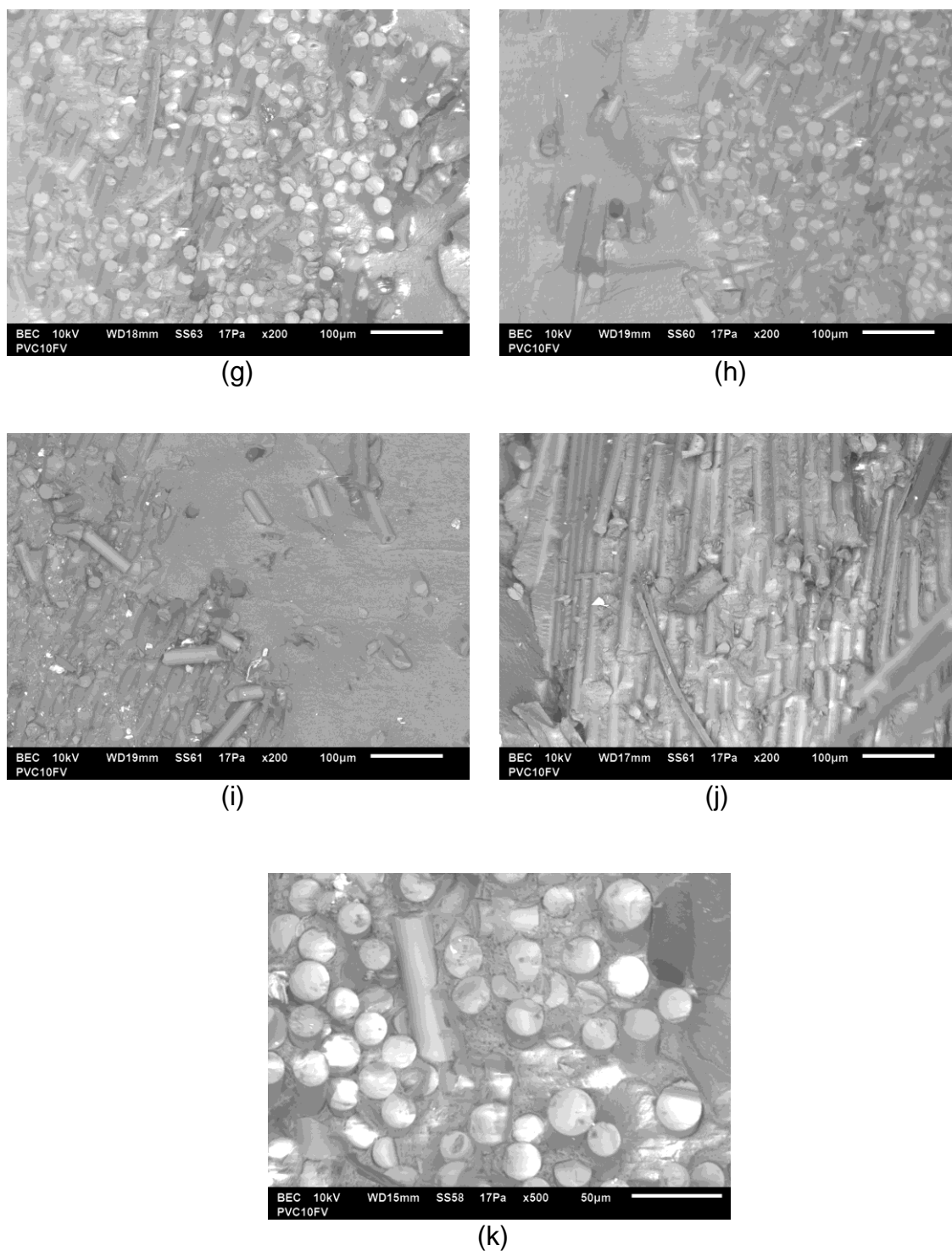
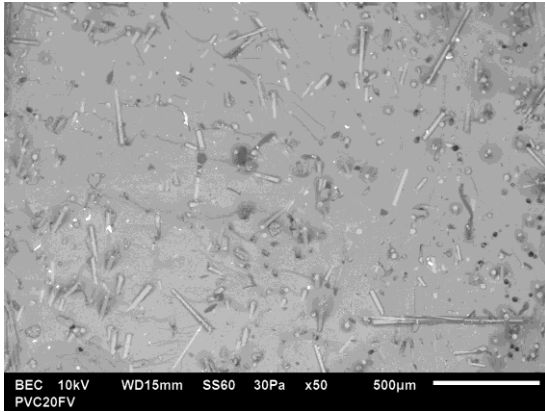
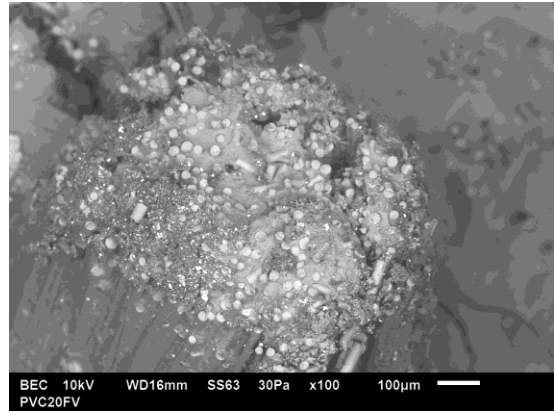


Figura C.1 Micrografias (MEV / SEM) dos corpos de prova de tração crioatrasados da amostra PVC10FV nas magnitudes de 25x (a), 50x (b), 100x (c-f), 200x (g-j) e 500x (k).

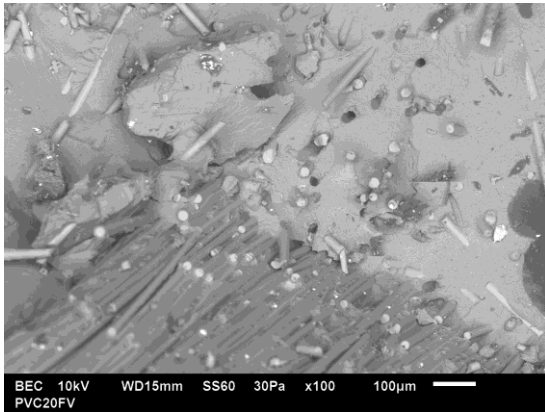
ii. PVC20FV



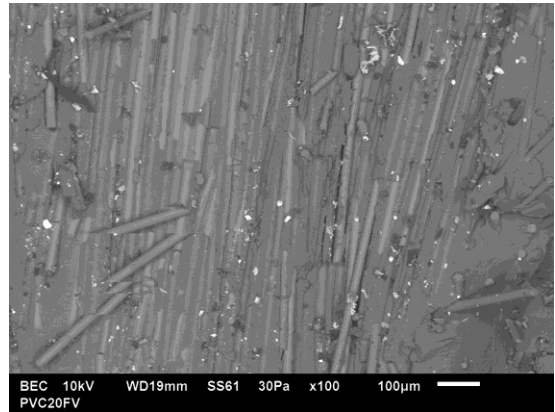
(a)



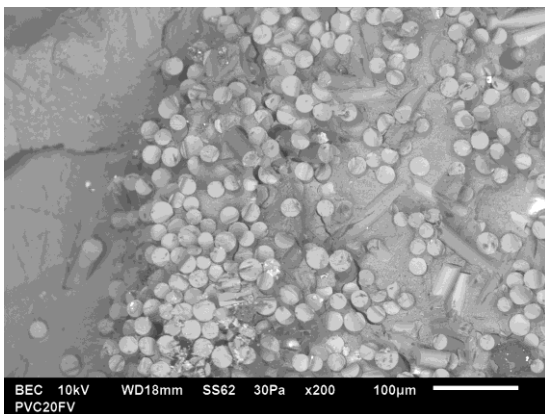
(b)



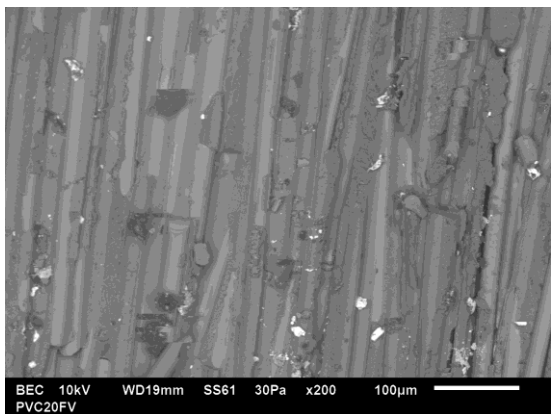
(c)



(d)



(e)



(f)

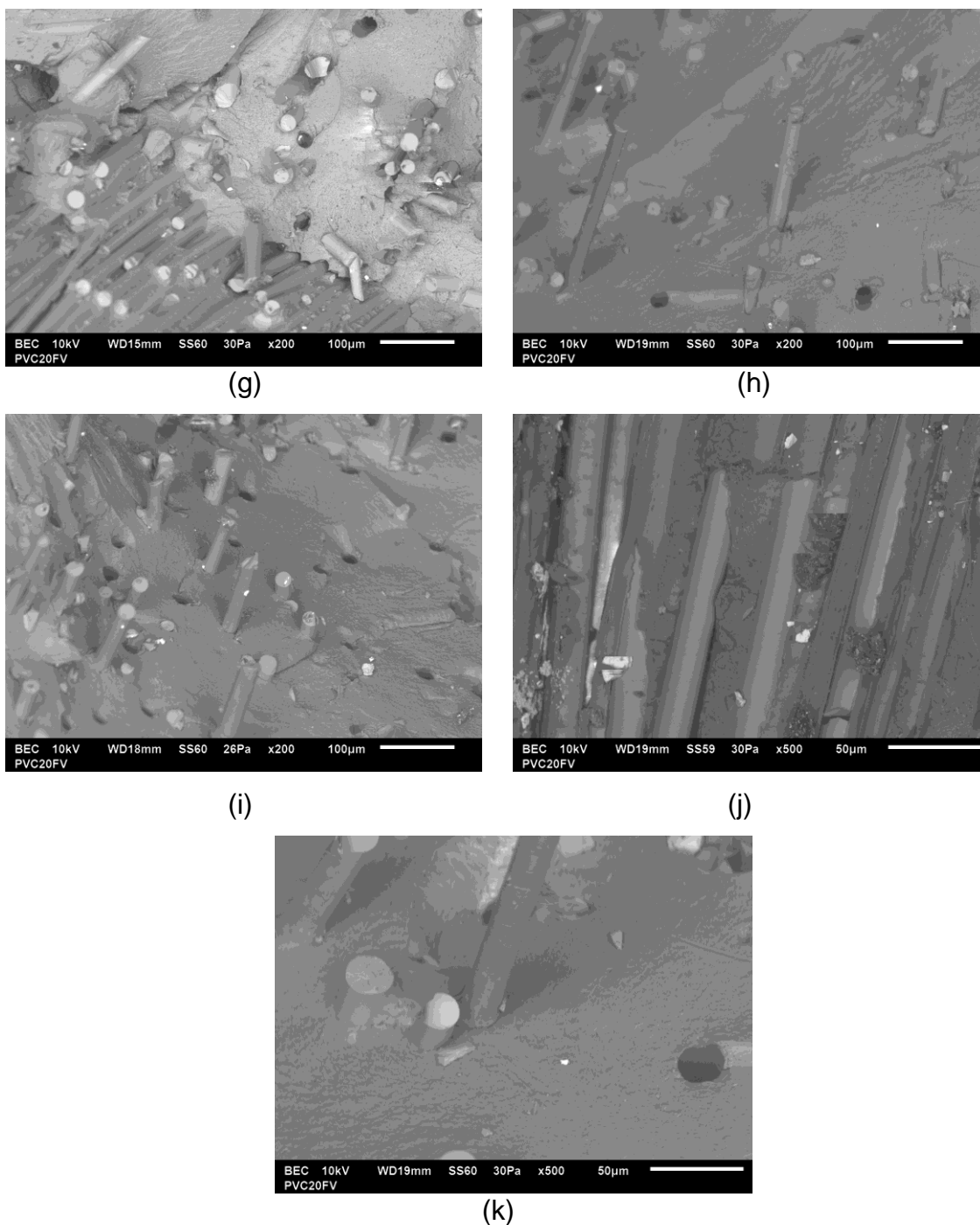


Figura C.2 Micrografias (MEV / SEM) dos corpos de prova de tração criofraturados da amostra PVC20FV nas magnitudes de 50x (a), 100x (b-d), 200x (e-i) e 500x (j, k).

APÊNDICE D

Testes de Hipóteses Two-Sample T-Test – Software Minitab

<p>Two-Sample T-Test and CI: PVC; PVC10FV</p> <p>Two-sample T for PVC vs PVC10FV</p> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left;"></th> <th style="text-align: center;">N</th> <th style="text-align: center;">Mean</th> <th style="text-align: center;">StDev</th> <th style="text-align: center;">SE Mean</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PVC</td> <td style="text-align: center;">5</td> <td style="text-align: center;">2,8780</td> <td style="text-align: center;">0,0383</td> <td style="text-align: center;">0,017</td> </tr> <tr> <td>PVC10FV</td> <td style="text-align: center;">7</td> <td style="text-align: center;">4,237</td> <td style="text-align: center;">0,107</td> <td style="text-align: center;">0,041</td> </tr> </tbody> </table> <p>Difference = mu (PVC) - mu (PVC10FV) Estimate for difference: -1,3591 95% CI for difference: (-1,4633; -1,2550) T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = -30,86 P-Value = 0,000 DF = 7</p>		N	Mean	StDev	SE Mean	PVC	5	2,8780	0,0383	0,017	PVC10FV	7	4,237	0,107	0,041	(a)
	N	Mean	StDev	SE Mean												
PVC	5	2,8780	0,0383	0,017												
PVC10FV	7	4,237	0,107	0,041												
<p>Two-Sample T-Test and CI: PVC10FV; PVC20FV</p> <p>Two-sample T for PVC10FV vs PVC20FV</p> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left;"></th> <th style="text-align: center;">N</th> <th style="text-align: center;">Mean</th> <th style="text-align: center;">StDev</th> <th style="text-align: center;">SE Mean</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PVC10FV</td> <td style="text-align: center;">7</td> <td style="text-align: center;">4,237</td> <td style="text-align: center;">0,107</td> <td style="text-align: center;">0,041</td> </tr> <tr> <td>PVC20FV</td> <td style="text-align: center;">8</td> <td style="text-align: center;">5,464</td> <td style="text-align: center;">0,187</td> <td style="text-align: center;">0,066</td> </tr> </tbody> </table> <p>Difference = mu (PVC10FV) - mu (PVC20FV) Estimate for difference: -1,2266 95% CI for difference: (-1,3971; -1,0561) T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = -15,83 P-Value = 0,000 DF = 11</p>		N	Mean	StDev	SE Mean	PVC10FV	7	4,237	0,107	0,041	PVC20FV	8	5,464	0,187	0,066	(b)
	N	Mean	StDev	SE Mean												
PVC10FV	7	4,237	0,107	0,041												
PVC20FV	8	5,464	0,187	0,066												

Quadro D.1 Testes de hipótese para os módulos de elasticidade automáticos à tração das amostras comparadas duas a duas, sendo (a) entre PVC e PVC10FV e (b) entre PVC10FV e PVC20FV, obtidas a partir do teste t (2-sample t test) do software Minitab.

No comparativo dois a dois as amostras PVC e PVC10FV apresentaram valor p (*p-value*) inferiores a 0,05, conforme o quadro D.1 (a), sendo consideradas amostras estatisticamente não iguais. Também o comparativo dois a dois entre as amostras PVC10FV e PVC20FV apresentou *p-value* inferior a 0,05, conforme o quadro D.2 (b), sendo consideradas amostras estatisticamente não iguais. Dessa forma podemos concluir que estatisticamente os valores do módulo automático para as amostras foram: PVC < PVC10FV < PVC20FV.

Two-Sample T-Test and CI: PVC; PVC10FV**(a)**

Two-sample T for PVC vs PVC10FV

	N	Mean	StDev	SE Mean
PVC	5	49,914	0,415	0,19
PVC10FV	7	47,98	2,68	1,0

Difference = mu (PVC) - mu (PVC10FV)

Estimate for difference: 1,93

95% CI for difference: (-0,59; 4,46)

T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = 1,87 **P-Value = 0,110** DF = 6**Two-Sample T-Test and CI: PVC10FV; PVC20FV****(b)**

Two-sample T for PVC10FV vs PVC20FV

	N	Mean	StDev	SE Mean
PVC10FV	7	47,98	2,68	1,0
PVC20FV	8	41,11	3,47	1,2

Difference = mu (PVC10FV) - mu (PVC20FV)

Estimate for difference: 6,88

95% CI for difference: (3,40; 10,35)

T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = 4,32 **P-Value = 0,001** DF = 12

Quadro D.2 Testes de hipótese para os limites de resistência à tração das amostras comparadas duas a duas, sendo (a) entre PVC e PVC10FV e (b) entre PVC10FV e PVC20FV, obtidas a partir do teste t (*2-sample t test*) do software Minitab.

No comparativo dois a dois as amostras PVC e PVC10FV apresentaram valor p (*p-value*) superior a 0,05, conforme o quadro D.2 (a), sendo consideradas amostras estatisticamente iguais. Já o comparativo dois a dois entre as amostras PVC10FV e PVC20FV apresentou *p-value* inferior a 0,05, conforme o quadro D.2 (b), sendo consideradas estatisticamente não iguais. Dessa forma podemos concluir que estatisticamente os valores do limite de resistência à tração para as amostras foram: (PVC = PVC10FV) > PVC20FV.

Two-Sample T-Test and CI: PVC; PVC10FV					(a)
Two-sample T for PVC vs PVC10FV					
N	Mean	StDev	SE Mean		
PVC	5	49,914	0,415	0,19	
PVC10FV	8	1,406	0,277	0,098	
Difference = mu (PVC) - mu (PVC10FV)					
Estimate for difference: 48,508					
95% CI for difference: (47,994; 49,021)					
T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = 231,13 P-Value = 0,000 DF = 6					
Two-Sample T-Test and CI: PVC10FV; PVC20FV					(b)
Two-sample T for PVC10FV vs PVC20FV					
	N	Mean	StDev	SE Mean	
PVC10FV	8	1,406	0,277	0,098	
PVC20FV	8	0,9412	0,0979	0,035	
Difference = mu (PVC10FV) - mu (PVC20FV)					
Estimate for difference: 0,465					
95% CI for difference: (0,226; 0,704)					
T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = 4,48 P-Value = 0,002 DF = 8					

Quadro D.3 Testes de hipótese para a deformação no limite de resistência à tração das amostras comparadas duas a duas, sendo (a) entre PVC e PVC10FV e (b) entre PVC10FV e PVC20FV, obtidas a partir do teste t (2-sample t test) do software Minitab.

No comparativo dois a dois as amostras PVC e PVC10FV apresentaram valor p (*p-value*) inferiores a 0,05, conforme o quadro D.3 (a), sendo consideradas amostras estatisticamente não iguais. Também o comparativo dois a dois entre as amostras PVC10FV e PVC20FV apresentou *p-value* inferior a 0,05, conforme o quadro D.3 (b), sendo consideradas amostras estatisticamente não iguais. Dessa forma podemos concluir que estatisticamente os valores da deformação no limite de resistência à tração para as amostras foram: PVC > PVC10FV > PVC20FV.

Two-Sample T-Test and CI: PVC; PVC10FV					(a)
Two-sample T for PVC vs PVC10FV					
	N	Mean	StDev	SE Mean	
PVC	5	2,7520	0,0259	0,012	
PVC10FV	7	3,857	0,275	0,10	
Difference = mu (PVC) - mu (PVC10FV)					
Estimate for difference: -1,105					
95% CI for difference: (-1,361; -0,849)					
T-Test of difference = 0 (vs not =):T-Value = -10,57 P-Value = 0,000 DF= 6					
Two-Sample T-Test and CI: PVC10FV; PVC20FV					(b)
Two-sample T for PVC10FV vs PVC20FV					
	N	Mean	StDev	SE Mean	
PVC10FV	7	3,857	0,275	0,10	
PVC20FV	7	5,240	0,194	0,073	
Difference = mu (PVC10FV) - mu (PVC20FV)					
Estimate for difference: -1,383					
95% CI for difference: (-1,666; -1,100)					
T-Test of difference = 0 (vs not =):T-Value = -10,88 P-Value = 0,000 DF= 10					

Quadro D.4 Testes de hipótese para os módulos de elasticidade automáticos à flexão das amostras comparadas duas a duas, sendo (a) entre PVC e PVC10FV e (b) entre PVC10FV e PVC20FV, obtidas a partir do teste t (*2-sample t test*) do software Minitab.

No comparativo dois a dois as amostras PVC e PVC10FV apresentaram valor p (*p-value*) inferiores a 0,05, conforme o quadro D.4 (a), sendo consideradas amostras estatisticamente não iguais. Também o comparativo dois a dois entre as amostras PVC10FV e PVC20FV apresentou *p-value* inferior a 0,05, conforme o quadro D.4 (b), sendo consideradas amostras estatisticamente não iguais. Dessa forma podemos concluir que estatisticamente os valores do módulo automático sob flexão para as amostras foram: $PVC < PVC10FV < PVC20FV$.

Two-Sample T-Test and CI: PVC; PVC10FV					(a)
Two-sample T for PVC vs PVC10FV					
	N	Mean	StDev	SE Mean	
PVC	5	80,462	0,824	0,37	
PVC10FV	7	78,14	5,42	2,0	
Difference = mu (PVC) - mu (PVC10FV)					
Estimate for difference: 2,33					
95% CI for difference: (-2,77; 7,42)					
T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = 1,12 P-Value = 0,307 DF = 6					
Two-Sample T-Test and CI: PVC10FV; PVC20FV					(b)
Two-sample T for PVC10FV vs PVC20FV					
	N	Mean	StDev	SE Mean	
PVC10FV	7	78,14	5,42	2,0	
PVC20FV	7	66,14	6,76	2,6	
Difference = mu (PVC10FV) - mu (PVC20FV)					
Estimate for difference: 11,99					
95% CI for difference: (4,78; 19,20)					
T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = 3,66 P-Value = 0,004 DF = 11					

Quadro D.5 Testes de hipótese para os limites de resistência à flexão das amostras comparadas duas a duas, sendo (a) entre PVC e PVC10FV e (b) entre PVC10FV e PVC20FV, obtidas a partir do teste t (*2-sample t test*) do software Minitab.

No comparativo dois a dois as amostras PVC e PVC10FV apresentaram valor p (*p-value*) superior a 0,05, conforme o quadro D.5 (a), sendo consideradas amostras estatisticamente iguais. Já o comparativo dois a dois entre as amostras PVC10FV e PVC20FV apresentou *p-value* inferior a 0,05, conforme o quadro D.5 (b), sendo consideradas estatisticamente não iguais. Dessa forma podemos concluir que estatisticamente os valores do limite de resistência à flexão, similarmente ao ensaio de tração, para as amostras foram: $(PVC = PVC10FV) > PVC20FV$.

Two-Sample T-Test and CI: PVC; PVC10FV				(a)
Two-sample T for PVC vs PVC10FV				
	N	Mean	StDev	SE Mean
PVC	5	4,924	0,163	0,073
PVC10FV	5	2,754	0,295	0,13
Difference = mu (PVC) - mu (PVC10FV)				
Estimate for difference: 2,170				
95% CI for difference: (1,801; 2,539)				
T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = 14,37 P-Value = 0,000 DF = 6				
Two-Sample T-Test and CI: PVC10FV; PVC20FV				(b)
Two-sample T for PVC10FV vs PVC20FV				
	N	Mean	StDev	SE Mean
PVC10FV	5	2,754	0,295	0,13
PVC20FV	6	1,655	0,231	0,094
Difference = mu (PVC10FV) - mu (PVC20FV)				
Estimate for difference: 1,099				
95% CI for difference: (0,715; 1,483)				
T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = 6,77 P-Value = 0,000 DF = 7				

Quadro D.6 Testes de hipótese para a deformação no limite de resistência à flexão das amostras comparadas duas a duas, sendo (a) entre PVC e PVC10FV e (b) entre PVC10FV e PVC20FV, obtidas a partir do teste t (*2-sample t test*) do software Minitab.

No comparativo dois a dois as amostras PVC e PVC10FV apresentaram valor p (*p-value*) inferiores a 0,05, conforme o quadro D.6 (a), sendo consideradas amostras estatisticamente não iguais. Também o comparativo dois a dois entre as amostras PVC10FV e PVC20FV apresentou *p-value* inferior a 0,05, conforme o quadro D.6 (b), sendo consideradas amostras estatisticamente não iguais. Dessa forma podemos concluir que estatisticamente os valores da deformação no limite de resistência à flexão, similarmemente ao ensaio de tração, para as amostras foram: PVC > PVC10FV > PVC20FV.

Two-Sample T-Test and CI: PVC; PVC10FV					(a)
Two-sample T for PVC vs PVC10FV					
	N	Mean	StDev	SE Mean	
PVC	12	25,47	2,88	0,83	
PVC10FV	11	20,63	4,47	1,3	
Difference = mu (PVC) - mu (PVC10FV)					
Estimate for difference: 4,83					
95% CI for difference: (1,48; 8,19)					
T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = 3,05 P-Value = 0,008 DF = 16					
Two-Sample T-Test and CI: PVC10FV; PVC20FV					(b)
Two-sample T for PVC10FV vs PVC20FV					
	N	Mean	StDev	SE Mean	
PVC10FV	11	20,63	4,47	1,3	
PVC20FV	11	27,44	7,82	2,4	
Difference = mu (PVC10FV) - mu (PVC20FV)					
Estimate for difference: -6,81					
95% CI for difference: (-12,60; -1,03)					
T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = -2,51 P-Value = 0,024 DF= 15					

Quadro D.7 Testes de hipótese para a resistência ao impacto Izod de corpos de prova entalhados das amostras comparadas duas a duas, sendo (a) entre PVC e PVC10FV e (b) entre PVC10FV e PVC20FV, obtidas a partir do teste t (*2-sample t test*) do software Minitab.

No comparativo dois a dois as amostras PVC e PVC10FV apresentaram valor p (*p-value*) inferiores a 0,05, conforme o quadro D.7 (a), sendo consideradas amostras estatisticamente não iguais. Também o comparativo dois a dois entre as amostras PVC10FV e PVC20FV apresentou *p-value* inferior a 0,05, conforme o quadro D.7 (b), sendo consideradas amostras estatisticamente não iguais. Dessa forma podemos concluir que estatisticamente os valores da resistência ao Impacto Izod a partir de corpos de prova entalhados das amostras foram: $(PVC > PVC10FV) < PVC20FV$.

Two-Sample T-Test and CI: PVC; PVC10FV				(a)
Two-sample T for PVC vs PVC10FV				
	N	Mean	StDev	SE Mean
PVC	10	29,44	2,10	0,66
PVC10FV	9	26,67	4,76	1,6
Difference = mu (PVC) - mu (PVC10FV)				
Estimate for difference: 2,77				
95% CI for difference: (-1,07; 6,60)				
T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = 1,61 P-Value = 0,139 DF = 10				
Two-Sample T-Test and CI: PVC10FV; PVC20FV				(b)
Two-sample T for PVC10FV vs PVC20FV				
	N	Mean	StDev	SE Mean
PVC10FV	9	26,67	4,76	1,6
PVC20FV	9	41,14	6,11	2,0
Difference = mu (PVC10FV) - mu (PVC20FV)				
Estimate for difference: -14,47				
95% CI for difference: (-19,97; -8,96)				
T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = -5,60 P-Value = 0,000 DF= 15				

Quadro D.8 Testes de hipótese para a resistência ao impacto Charpy das amostras comparadas duas a duas, sendo (a) entre PVC e PVC10FV e (b) entre PVC10FV e PVC20FV, obtidas a partir do teste t (*2-sample t test*) do software Minitab.

No comparativo dois a dois as amostras PVC e PVC10FV apresentaram valor p (p -value) superior a 0,05, conforme o quadro D.8 (a), sendo consideradas amostras estatisticamente iguais. Já o comparativo dois a dois entre as amostras PVC10FV e PVC20FV apresentou p -value inferior a 0,05, conforme o quadro D.8 (b), sendo consideradas estatisticamente não iguais. Dessa forma podemos concluir que estatisticamente os valores da resistência ao Impacto Charpy a partir de corpos de prova entalhados das amostras foram: (PVC = PVC10FV) < PVC20FV.

Two-Sample T-Test and CI: PVC; PVC10FV					(a)
Two-sample T for PVC vs PVC10FV					
	N	Mean	StDev	SE Mean	
PVC rígido	6	63,87	1,53	0,63	
PVC10FV	7	62,40	2,20	0,83	
Difference = mu (PVC rígido) - mu (PVC10FV)					
Estimate for difference: 1,47					
95% CI for difference: (-0,85; 3,79)					
T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = 1,41 P-Value = 0,189 DF = 10					
Two-Sample T-Test and CI: PVC10FV; PVC20FV					(b)
Two-sample T for PVC10FV vs PVC20FV					
	N	Mean	StDev	SE Mean	
PVC10FV	7	62,40	2,20	0,83	
PVC20FV	6	58,70	1,22	0,50	
Difference = mu (PVC10FV) - mu (PVC20FV)					
Estimate for difference: 3,700					
95% CI for difference: (1,508; 5,892)					
T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = 3,82 P-Value = 0,004 DF = 9					

Quadro D.9 Testes de hipótese para a temperatura de deflexão térmica (HDT) das amostras comparadas duas a duas, sendo (a) entre PVC e PVC10FV e (b) entre PVC10FV e PVC20FV, obtidas a partir do teste t (*2-sample t test*) do software Minitab.

No comparativo dois a dois as amostras PVC e PVC10FV apresentaram valor p (p -value) superior a 0,05, conforme o quadro D.9 (a), sendo consideradas amostras estatisticamente iguais. Já o comparativo dois a dois entre as amostras PVC10FV e PVC20FV apresentou p -value inferior a 0,05, conforme o quadro D.9 (b), sendo consideradas estatisticamente não iguais. Dessa forma podemos concluir que estatisticamente os valores da temperatura de deflexão térmica (HDT) para as amostras foram: (PVC = PVC10FV) > PVC20FV.

Two-Sample T-Test and CI: PVC; PVC10FV		(a)	
Two-sample T for PVC vs PVC10FV			
	N	Mean	StDev SE Mean
PVC	4	74,975	0,472 0,24
PVC10FV	4	69,53	2,95 1,5
Difference = mu (PVC) - mu (PVC10FV)			
Estimate for difference: 5,45			
95% CI for difference: (0,69; 10,21)			
T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = 3,65 P-Value = 0,036 DF = 3			
Two-Sample T-Test and CI: PVC10FV; PVC20FV		(b)	
Two-sample T for PVC10FV vs PVC20FV			
	N	Mean	StDev SE Mean
PVC10FV	4	69,53	2,95 1,5
PVC20FV	4	68,08	2,73 1,4
Difference = mu (PVC10FV) - mu (PVC20FV)			
Estimate for difference: 1,45			
95% CI for difference: (-3,72; 6,62)			
T-Test of difference = 0 (vs not =): T-Value = 0,72 P-Value = 0,503 DF = 5			

Quadro D.10 Testes de hipótese para a temperatura de amolecimento Vicat das amostras comparadas duas a duas, sendo (a) entre PVC e PVC10FV e (b) entre PVC10FV e PVC20FV, obtidas a partir do teste t (*2-sample t test*) do software Minitab.

No comparativo dois a dois as amostras PVC e PVC10FV apresentaram valor p (*p-value*) inferior a 0,05, conforme o quadro D.10 (a), sendo consideradas amostras estatisticamente não iguais. Já o comparativo dois a dois entre as amostras PVC10FV e PVC20FV apresentou *p-value* superior a 0,05, conforme o quadro D.10 (b), sendo consideradas estatisticamente iguais. Dessa forma podemos concluir que estatisticamente os valores da temperatura de amolecimento Vicat para as amostras foram: PVC > (PVC10FV = PVC20FV).