

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

“INFLUÊNCIA DE POLIPROPILENO MALEADO NO COMPORTAMENTO DE
FRATURA (EWF) DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO/FIBRA DE VIDRO”

Guilherme Silva Bollini

São Carlos

2012

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

“INFLUÊNCIA DE POLIPROPILENO MALEADO NO COMPORTAMENTO DE FRATURA (EWF) DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO/FIBRA DE VIDRO”

Guilherme Silva Bollini

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

Orientador: Prof. Dr. José Alexandrino de Sousa

Co-orientador: Prof. Dr. Elias Hage Jr.

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2012

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

B692ip

Bollini, Guilherme Silva.

Influência de polipropileno maleado no comportamento de fratura (EWF) de compósitos de polipropileno/fibra de vidro / Guilherme Silva Bollini. -- São Carlos : UFSCar, 2013.
189 p.

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

1. Compósitos poliméricos. 2. Polipropileno. 3. Compatibilização interfacial. 4. Polipropileno maleado. 5. Mecânica da fratura. 6. Propriedades mecânicas. I. Título.

CDD: 620.118 (20ª)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho primordialmente à família Bollini pelo constante apoio e incentivo e à grandes amigos da Ecliptyka, UFSCar e Saint-Gobain - Brasilit. A convivência com essas pessoas tornou-me capaz de enfrentar e superar diversas dificuldades que encontrei em meu caminho.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais – Ênfase em Materiais Poliméricos pela Universidade Federal de São Carlos (2009).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

GUILHERME SILVA BOLLINI

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 11 DE ABRIL DE 2012.

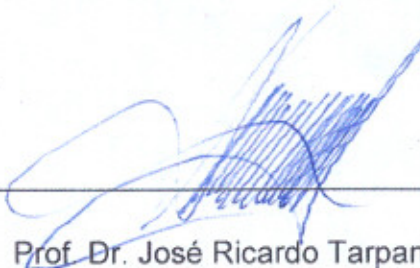
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. José Alexandrino de Sousa

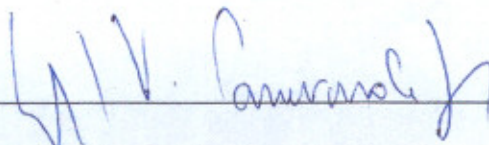
Orientador

PPG-CEM/UFSCar



Prof. Dr. José Ricardo Tarpani

EESC/USP



Prof. Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Jr.

PPG-CEM/UFSCar

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. José Alexandrino de Sousa cuja orientação, paciência, ajuda e amizade, fizeram possível a realização desse trabalho e meu desenvolvimento profissional e pessoal. Ao prof. Dr. Elias Hage Jr. cuja ajuda e co-orientação possibilitaram o entendimento e aplicação da técnica de EWF.

Aos meus pais Guilherme e Fátima e meu irmão Giovanni que sempre lutaram muito para poder oferecer toda a estrutura necessária à minha formação e ao meu desenvolvimento como ser humano. Aos familiares e amigos Mário Dovichi Jr., Rosângela Diegues Dovichi, Donizete Febor e Maria Aparecida da Silva Febor.

Aos muitos colegas de faculdade, principalmente André Bastos Abibe, Sullivan Dias Borges Vianna, Rafael Barbosa Rodrigues, Felipe Scopel, Lucas Faccioni Chanchetti, Henrique Finocchio e Marcelo Motta Dias. Aos grandes amigos: Tiago Catalá, Eric Zambonini, Hélio Augusto da Silva Júnior, Murilo Martins, Marcos Monegatto, Melissa Santi, Tyele Pelissoli, Laura Righi e Raony Correia.

Aos amigos e colegas da Saint-Gobain – Brasilit, em especial Alexandre Vasconcellos Rodrigues, Sérgio Ikai, Gilberto Leme, José Luis Martinelli e Carlos Dualcei Alves.

Aos colegas do DEMa e ao pessoal da secretaria do Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Aos professores e funcionários da UFSCar por serem responsáveis por grande parcela de minha formação pessoal e profissional.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro e as empresas Owens Corning/Vetrotex, Ciba Specialty Chemicals e Lyondell-Basell Poliolefinas pelo fornecimento das matérias-primas utilizadas.

E finalmente à Steve Harris, Bruce Dickinson, Adrian Smith, Dave Murray, Nicko McBrain e Janick Gers pela enorme inspiração.

RESUMO

Compósitos de termoplásticos reforçados com fibras de vidro curtas (TPRFVc), empregados em aplicações técnicas de engenharia, normalmente requerem um bom balanço de propriedades de rigidez, resistência e tenacidade. Para o caso do compósito de polipropileno reforçado com fibras de vidro curtas (PP/FV) o qual apresenta uma relação custo/desempenho mecânico superior em relação a outros compósitos de matrizes tais como poliamidas e poliésteres, alto desempenho mecânico só pôde ser assegurado a partir de um aumento da interação interfacial fibra-polímero que é baixa devido ao caráter apolar da matriz de PP. Este problema foi resolvido através do uso de adequado agente de acoplagem aminosilano combinado com um compatibilizante interfacial e, seu teor ideal, que define o equilíbrio das propriedades de rigidez e tenacidade, ainda é um tema que carece de investigação. Sendo assim, o principal objetivo deste trabalho foi o de avaliar a influência do teor do compatibilizante de PP maleado (PP-g-MAH) em propriedades mecânicas de curta duração (resistência à tração, flexão e impacto) e no mecanismo de fratura mecânica, através da análise de trabalho essencial de fratura (EWF), em compósitos de PP reforçado com teores equivalentes (30% em peso) de dois tipos de FV curta pré-tratada com encimagens distintas; uma compatível com matrizes de PP (FV968) e outra compatível com matrizes polares de poliamidas (FV983). A análise de propriedades de resistência à tração, flexão e ao impacto conjuntamente com microscopia MEV mostrou que a falha nestes compósitos se deve ao alcance da máxima resistência ao cisalhamento na interface matriz-interfase de copolímero de PP-co-siloxano. Os resultados da técnica de EWF indicam que a principal contribuição ao processo de dissipação de energia deformacional é atribuída ao trabalho essencial de fratura específico (w_e), durante a criação de novas superfícies, associado aos mecanismos de desacoplamento e arrancamento das fibras e de deformação da interface/interfase fibra-polímero.

MALEATED POLYPROPYLENE INFLUENCE ON FRACTURE MECHANICS OF POLYPROPYLENE / GLASS FIBER COMPOSITES

ABSTRACT

Thermoplastic composites reinforced with short glass fibers, to be used in technical engineering applications, usually requires a good balance of properties, such as strength and tenacity. For the case of the composite of polypropylene reinforced with glass fibers, which presents a superior cost/mechanical performance when compared to other composites with matrices like polyamide and polyesters, high mechanical performance can only be achieved by an increase in fiber-polymer interfacial interaction, which is low due to the non-polar character of the PP matrix. This problem was solved by the adequate use of aminosilane coupling agent combined with an interfacial compatibilizer and its ideal content, which defines the balance between properties like strength and tenacity, still is a matter that needs further investigation. Therefore, the main goal of the present work was to evaluate the influence of maleated PP (PP-g-MAH) compatibilizer on short term mechanical properties (tensile, flexural and impact strength) and on mechanical fracture mechanism, through the analysis of essential work of fracture (EWF), in composites of PP reinforced with equivalent fiber contents (30% in weight in the composite) of two types of glass fibers with different sizings, one compatible with matrices consisting of PP (GF968) and the other compatible with polar matrices such as polyamides (GF983). The tensile, flexural and impact strength analysis along with SEM microscopy, showed that the failure in these composites is due to achieving the maximum shear strength of the interface between the matrix and the PP-co-siloxane copolymer interphase. The results of EWF showed that the main contribution to the process of deforming energy dissipation it's attributed to the specific essential work of fracture (w_e), during the creation of new surfaces, associated to the mechanism of decoupling, pull-out and fiber-polymer interface/interphase deformation.

PUBLICAÇÕES

BOLLINI G. S., DIAS M. H. M., SOUSA J. A. - **Propriedades Mecânicas de Compósitos de Polipropileno/PP Maleado/Fibra de Vidro: Influência do Tipo de Encimagem e Concentração do Compatibilizante Interfacial**, Anais em CD-ROM do 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat 2010, Campos do Jordão-SP, Brasil, Nov. (2010).

BOLLINI, G. S. & SOUSA, J. A. - **Influence of Interphase Characteristics on the Mechanical Properties of Polypropylene/Maleated Polypropylene/Glass Fiber Composites**, em: 27th World Congress of the Polymer Processing Society – PPS, Marrakech, Marrocos, Maio 2011.

BOLLINI G. S., HAGE E. J., SOUSA J. A. - **Propriedades Mecânicas e Trabalho Essencial de Fratura (EWF) de Compósitos de PP/PP Maleado/Fibra de Vidro: Influência de Encimagem e Compatibilizante Interfacial**, Anais em CD-ROM do 11º Congresso Brasileiro de Polímeros – CBPol, Campos do Jordão, Brasil, Out. (2011).

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
ÍNDICE DE ABREVIACÕES E NOMENCLATURAS.....	xxv
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Polipropileno (PP).....	5
2.2. Fibras de Vidro (FV).....	8
2.3. Interface Fibra/Matriz.....	9
2.3.1 Adesividade e Molhabilidade.....	11
2.3.2 Agentes de acoplagem e compatibilizantes interfaciais.....	15
2.3.3 Encimagem nas Fibras de Vidro (“Sizing”).....	20
2.4 Reforçamento Mecânico de Compósitos Poliméricos.....	22
2.4.1 Predição da resistência de compósitos reforçados com fibras curtas.....	26
2.5 Efeito de Fluxo na Orientação de Fibras.....	31

2.6	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA).....	35
2.7	Resistência ao Impacto e Mecânica de Fratura de TPRFc.....	40
2.7.1	Teoria de Griffith – Mecânica de Fratura Elástico-Linear (LEFM).....	44
2.7.2	Mecânica de Fratura não-linear (NLFM).....	51
2.7.2.1	O Método de J-integral.....	51
2.7.2.2	Teoria do Trabalho Essencial de Fratura (EWF).....	53
3.	ESTADO DA ARTE.....	59
3.2	Motivação e objetivos do trabalho.....	75
4.	MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	77
4.1	Materiais.....	77
4.1.1	Polipropileno (PP).....	77
4.1.2	Fibras de Vidro (FV).....	78
4.1.3	Polipropileno Funcionalizado com Anidrido Maleico (PP-g-MAH).....	79
4.1.4	Estabilizantes e Antioxidantes.....	79
4.2	Métodos Experimentais.....	80
4.2.1	Preparação dos compósitos e PP referência.....	80
4.2.2	Determinação da Concentração Real de FV nos Compósitos (Teor de cinzas).....	83
4.2.3	Distribuição de Comprimento das FV nos Compósitos.....	84
4.2.4	Ensaio Mecânicos de Tração, Flexão e Impacto.....	86
4.2.5	Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA).....	87
4.2.6	Ensaio do Trabalho Essencial de Fratura (EWF).....	88

4.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	91
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO DE RESULTADOS.....	95
5.1 Titulometria Ácido-Base.....	95
5.2 Concentração real de Fibra de Vidro nos Compósitos (Teor de Cinzas)....	96
5.3 Distribuição de Comprimento das Fibras de Vidro nos Compósitos.....	97
5.4 Propriedades Mecânicas.....	98
5.4.1 Ensaio de Tração e Flexão.....	99
5.4.2 Ensaio de Resistência ao Impacto Izod.....	106
5.5 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA).....	109
5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	121
5.7 Trabalho Essencial de Fratura (EWF).....	126
5.7.1 Validade e Aplicabilidade do Método de EWF.....	127
5.7.2 Análise Estatística EWF.....	130
5.7.3 Resultados Finais de EWF.....	132
6. CONCLUSÕES.....	139
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	143
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	145
Apêndice A.....	153
Apêndice B.....	155
Apêndice C.....	157
Apêndice D.....	167
Apêndice E.....	169

Apêndice F.....	171
Apêndice G.....	173
Apêndice H.....	175

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1: Propriedades do PP-g-MAH (Polybond 3200) [58].....	79
Tabela 4.2: Composição das formulações de compósitos de PP/FV utilizadas neste trabalho.....	81
Tabela 4.3: Perfil de temperaturas durante extrusão das misturas utilizadas para confecção dos CPs.....	82
Tabela 4.4: Condições de processamento para injeção dos CPs.....	83
Tabela 5.1: Teor médio de FV em CPs de compósitos após injeção.....	96
Tabela 5.2: Comprimento numérico médio (l_n), ponderal (l_w), dispersão, diâmetro (d) e razão de aspecto (l_w/d) das FV nos compósitos de PP/30FV.....	97
Tabela 5.3: Dados w_e , $\beta \cdot w_p$ e R^2 para os compósitos estudados.....	132
Tabela 9.1: Propriedades do HP648S [56].....	153
Tabela 9.2: Propriedades do HS501K [56].....	153
Tabela 9.3: Propriedades do Polybond 3200 [58].....	154
Tabela 9.4: Propriedades do Irganox 1010 [58].....	154
Tabela 9.5: Propriedades do Irgafos 168 [59].....	154
Tabela 9.6: Perfil de temperatura ajustado durante o processamento em extrusão de todas as formulações [13].....	155
Tabela 9.7: Perfil de temperatura real da extrusora durante o processamento dos compósitos com 30% em peso da FV968 e PP referência.....	155
Tabela 9.8: Perfil de temperatura real da extrusora durante o processamento dos compósitos com 30% em peso da FV983.....	156

Tabela 9.9: Trabalho específico essencial de fratura (w_e), o produto do trabalho específico não-essencial de fratura (w_p) com o fator de forma β , e o coeficiente de determinação, (R^2), medidos em CPs de 1,64 mm de espessura, para os compósitos com 30% em peso da FV968.....	161
Tabela 9.10: Trabalho específico essencial de fratura (w_e), o produto do trabalho específico não-essencial de fratura (w_p) com o fator de forma β , e o coeficiente de determinação, (R^2), medidos em CPs de 1,64 mm de espessura, para os compósitos com 30% em peso da FV983.....	161
Tabela 9.11: Trabalho específico essencial de fratura (w_e), o produto do trabalho específico não-essencial de fratura (w_p) com o fator de forma β , e o coeficiente de determinação, (R^2), medidos em CPs de 3,2 mm de espessura, para os compósitos com 30% em peso da FV968.....	166
Tabela 9.12: Trabalho específico essencial de fratura (w_e), o produto do trabalho específico não-essencial de fratura (w_p) com o fator de forma β , e o coeficiente de determinação, (R^2), medidos em CPs de 3,2 mm de espessura, para os compósitos com 30% em peso da FV983.....	166
Tabela 9.13: Obtenção da normalidade da solução de PP-g-MAH em xileno....	169
Tabela 9.14: Concentração de FV presente nos compósitos.....	171
Tabela 9.15: Propriedades medidas no ensaio de resistência à tração (RT) de compósitos de PP/30FV e PP ref.....	173
Tabela 9.16: Resistência ao impacto izod com entalhe (RII) de compósitos de PP/30FV e PP ref.....	173
Tabela 9.17: Propriedades medidas no ensaio de resistência à flexão (RF) de compósitos de PP/30FV e PP ref.....	174

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Tipos de regiões interfaciais em compósitos poliméricos com reforço fibroso [31, 32].....	10
Figura 2.2: Equilíbrio de forças em sistemas consistindo de uma gota sobre substrato sólido.....	11
Figura 2.3: Ângulo de contato θ entre a gota de uma resina e a superfície rugosa inclinada da fibra (a); Configurações metaestáveis da resina líquida em uma superfície rugosa da fibra (b) [32].....	14
Figura 2.4: Reação esquemática de funcionalização de uma fibra de vidro com agente de acoplagem alcoxissilano [31, 34].....	17
Figura 2.5: Interfase/Interface formada na região entre polímero e reforço [8].....	17
Figura 2.6: Mecanismos de reação possíveis para enxertia de anidrido maleico na cadeia do PP [4].....	19
Figura 2.7: Estrutura química do PP enxertado com anidrido maleico [14].....	19
Figura 2.8: Dependência do módulo elástico transversal (E_{ct}) e longitudinal (E_{cl}) relativos em relação à fração volumétrica das fibras (ϕ_f).....	25
Figura 2.9: (a) e (b) variação de tensão e tensão de cisalhamento interfacial em fibra com diferentes comprimentos (compósito submetido à mesma tensão) e (c) influência de mudança na tensão no compósito em uma fibra mais longa que o comprimento crítico, l_c [20].....	29
Figura 2.10: Principais fatores que afetam a resistência de TPRFVc [1].....	30
Figura 2.11: Orientação das fibras ao longo da espessura de uma peça moldada por injeção mostrando as regiões de pele e central [70].....	32

Figura 2.12: Fluxo dentro do molde durante o processo de moldagem por injeção [71].....	33
Figura 2.13: Fluxo frontal e “Efeito de Fonte” [75].....	34
Figura 2.14: Representação do perfil de orientação molecular / fibras ao longo da espessura da cavidade de um molde de injeção.....	35
Figura 2.15: Relação entre tensão, deformação, frequência e ângulo de fase em DMTA de material viscoelástico (tensão média igual a zero) [38].....	36
Figura 2.16: Os diversos mecanismos de dissipação de energia durante a propagação de uma trinca em um TPRFc.....	41
Figura 2.17: Trinca planar central em uma placa infinita sujeita a uma tensão trativa.....	45
Figura 2.18: Dependência do trabalho de fratura do compósito com o comprimento da fibra.....	50
Figura 2.19: Transferência de energia deformacional na região em torno da extremidade da trinca.....	52
Figura 2.20: A zona de deformação plástica (“ <i>Plastic Deformation Zone</i> ” - PDZ) e a zona de processo de fratura (“ <i>Fracture Process Zone</i> ” - FPZ).....	53
Figura 2.21: Zona do processo de deformação plástica na ponta da trinca em um polímero vítreo (a) e em um polímero dúctil (b).....	54
Figura 2.22: Curva que mostra a relação linear entre w_f e l	55
Figura 2.23: Desenho esquemático de W_f contra comprimento de ligamento l , mostrando as regiões de tensão-plana e deformação-plana.....	57
Figura 2.24: Contorno esquemático usado para definir w_e na equação (2.42)..	58
Figura 4.1: CP do tipo DDENT usado para o ensaio de EWF. Medidas em milímetros.....	88

Figura 4.2: Entalhadeira para usinagem de CPs de EWF do tipo DDENT.....	89
Figura 4.3: Detalhe da faca utilizada para confecção dos entalhes em CPs de EWF do tipo DDENT. Dimensões em milímetros.....	89
Figura 5.1: Resistência à tração (a), Módulo de Elasticidade em Tração (b), Deformação na ruptura (c), Resistência à Flexão (d) e Módulo de Elasticidade em Flexão (e) de PP/30FV968/PP-g-MAH, PP/30FV983/PP-g-MAH e PP ref em função do teor de PP-g-MAH.....	101
Figura 5.2: Resistência ao Impacto Izod dos compósitos estudados e PP ref contra o teor do compatibilizante de PP-g-MAH.....	107
Figura 5.3: Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura, do PP ref e dos diversos compósitos de PP/30FV968/PP-g-MAH (a) e PP/30FV983/PP-g-MAH (b).	112
Figura 5.4: Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura, para o PP ref e para os diversos compósitos de PP/30FV968/PP-g-MAH (a) e PP/30FV983/PP-g-MAH (b) na faixa de temperaturas entre 80 e 120 °C.....	113
Figura 5.5: Modulo de perda (E'') de acordo com o teor de PP-g-MAH para o compósito com PP/30FV968 (a) e PP/30FV983 (b).....	115
Figura 5.6: Amortecimento mecânico ($\tan \delta$) para o PP referência e compósitos de PP/30FV968/PP-g-MAH (a) e PP/30FV983/PP-g-MAH (b), em função da temperatura.....	117
Figura 5.7: Tan delta versus temperatura para diferentes compósitos de PP/37FV983 de acordo com crescente teor de PP-g-MAH.....	119
Figura 5.8: Tan delta de acordo com o teor de PP-g-MAH em três diferentes temperaturas para os compósitos de PP/30FV968 (a) e PP/37FV968 (b).....	120
Figura 5.9: Tan delta de acordo com o teor de PP-g-MAH em três diferentes temperaturas para os compósitos de PP/30FV983 (a) e PP/37FV983 (b).....	120

- Figura 5.10: Fotomicrografias de MEV de superfícies de fratura de CPs de EWF de 3,2 mm de espessura dos compósitos PP/30FV968/0PP-g-MAH (a) e PP/30FV983/0PP-g-MAH (b).....121
- Figura 5.11: Fotomicrografia de MEV de CPs de tração mostrando FV expostas dos compósitos PP/30FV968/0PP-g-MAH (a) e PP/30FV983/0PP-g-MAH (b).....122
- Figura 5.12: Fotomicrografias de MEV de PP/30FV968/0PP-g-MAH (a), PP/30FV983/0PP-g-MAH (b) (Ampliação de 5000X).....123
- Figura 5.13: Fotomicrografias de MEV de PP/30FV968/3,5PP-g-MAH (a), PP/30FV983/3,5PP-g-MAH (b) (Ampliação de 2000X).....124
- Figura 5.14: Fotomicrografias de MEV de PP/30FV968/0PP-g-MAH (a), PP/30FV983/0PP-g-MAH (b), PP/30FV968/3,5PP-g-MAH (c), PP/30FV983/3,5PP-g-MAH (d) (Ampliação de 10.000X).....125
- Figura 5.15: Fotomicrografias de MEV de PP/30FV968/7PP-g-MAH (a) e PP/30FV983/7PP-g-MAH (b). (Ampliação de 5.000X).....126
- Figura 5.16: Curvas F - x do CP com (a) 1,6 mm e (b) 3,2 mm de espessura do material PP ref usado como matriz para a confecção de todos os compósitos.....128
- Figura 5.17: Curvas Tensão-Deformação do Compósito de PP/30FV983/0PP-g-MAH para CPs com 3,2 mm de espessura (a) e 1,64 mm de espessura (b)..129
- Figura 5.18: Curvas de trabalho de fratura total específico para o compósito PP/30FV983/0PP-g-MAH com a equação de reta e valores de R^2 para CPs com a espessura de 3,2 mm (a) e 1,64 mm (b).....129
- Figura 5.19: w_f versus comprimento de ligamento mostrando primeira regressão linear com pontos dentro e fora do intervalo de confiança de 95% (a) e w_f versus comprimento de ligamento mostrando segunda regressão linear, equação de w_f resultante e valor de R^2 (b) para o compósito de PP/30FV968/0PP-g-MAH.....131

- Figura 5.20: Desenho esquemático mostrando ampliação da região do entalhe e mecanismos de propagação de trinca de um polímero reforçado com fibras; (1) arrancamento de fibras, (2) ponte de fibras, (3) descolamento de fibra/matriz, (4) ruptura das fibras e (5) trincamento da matriz..... 133
- Figura 5.21: Trabalho essencial específico de fratura (w_e) dos compósitos de 3,2 mm de espessura em função do teor de PP-g-MAH..... 134
- Figura 5.22: Fator geométrico, β , vezes o trabalho não-essencial específico de fratura (w_p) dos compósitos de 3,2 mm de espessura em função do teor de PP-g-MAH..... 135
- Figura 5.23: Trabalho essencial específico de fratura (w_e) dos dois tipos de compósitos de 1,64 mm de espessura em função do teor de PP-g-MAH..... 137
- Figura 5.24: Fator geométrico, β , vezes o trabalho não-essencial específico de fratura (w_p) dos compósitos de 1,64 mm de espessura em função do teor de PP-g-MAH..... 137
- Figura 9.1: Perfil de rosca utilizada no trabalho [13]..... 155
- Figura 9.2: Curvas Força-deslocamento dos CPs de EWF com 1,64 mm de espessura para os comprimentos de ligamento pré-determinados dos compósitos PP/30FV968/0PP-g-MAH (a), PP/30FV983/0PP-g-MAH (b), PP/30FV968/1,4PP-g-MAH (c), PP/30FV983/1,4PP-g-MAH (d), PP/30FV968/3,5PP-g-MAH (e), PP/30FV983/3,5PP-g-MAH (f), PP/30FV968/7PP-g-MAH (g), PP/30FV983/7PP-g-MAH (h), PP/30FV983/10,5PP-g-MAH (i) e PP ref (h). 158
- Figura 9.3: Curvas w_f versus comprimento de ligamento, l dos CPs de EWF com 1,64 mm de espessura para os compósitos PP/30FV968/0PP-g-MAH (a), PP/30FV983/0PP-g-MAH (b), PP/30FV968/1,4PP-g-MAH (c), PP/30FV983/1,4PP-g-MAH (d), PP/30FV968/3,5PP-g-MAH (e), PP/30FV983/3,5PP-g-MAH (f), PP/30FV968/7PP-g-MAH (g), PP/30FV983/7PP-g-MAH (h), PP/30FV983/10,5PP-g-MAH (i) e PP ref (h), demonstrando a

regressão linear feita com todos os pontos e os limites do intervalo de confiança de 95%.....159

Figura 9.4: Curvas w_f versus comprimento de ligamento, l dos CPs de EWF com 1,64 mm de espessura para os compósitos PP/30FV968/0PP-g-MAH (a), PP/30FV983/0PP-g-MAH (b), PP/30FV968/1,4PP-g-MAH (c), PP/30FV983/1,4PP-g-MAH (d), PP/30FV968/3,5PP-g-MAH (e), PP/30FV983/3,5PP-g-MAH (f), PP/30FV968/7PP-g-MAH (g), PP/30FV983/7PP-g-MAH (h), PP/30FV983/10,5PP-g-MAH (i) e PP ref (h), demonstrando a regressão linear final sem os pontos fora do intervalo de confiança e a equação final que fornece os parâmetros w_e e $\beta \cdot w_p$161

Figura 9.5: Curvas Força-deslocamento dos CPs de EWF com 3,2 mm de espessura para os comprimentos de ligamento pré-determinados dos compósitos PP/30FV968/0PP-g-MAH (a), PP/30FV983/0PP-g-MAH (b), PP/30FV968/1,4PP-g-MAH (c), PP/30FV983/1,4PP-g-MAH (d), PP/30FV968/3,5PP-g-MAH (e), PP/30FV983/3,5PP-g-MAH (f), PP/30FV968/7PP-g-MAH (g), PP/30FV983/7PP-g-MAH (h), PP/30FV983/10,5PP-g-MAH (i) e PP ref (h)163

Figura 9.6: Curvas w_f versus comprimento de ligamento, l dos CPs de EWF com 3,2 mm de espessura para os compósitos PP/30FV968/0PP-g-MAH (a), PP/30FV983/0PP-g-MAH (b), PP/30FV968/1,4PP-g-MAH (c), PP/30FV983/1,4PP-g-MAH (d), PP/30FV968/3,5PP-g-MAH (e), PP/30FV983/3,5PP-g-MAH (f), PP/30FV968/7PP-g-MAH (g), PP/30FV983/7PP-g-MAH (h), PP/30FV983/10,5PP-g-MAH (i) e PP ref (h), demonstrando a regressão linear feita com todos os pontos e os limites do intervalo de confiança de 95%.....164

Figura 9.7: Curvas w_f versus comprimento de ligamento, l dos CPs de EWF com 3,2 mm de espessura para os compósitos PP/30FV968/0PP-g-MAH (a), PP/30FV983/0PP-g-MAH (b), PP/30FV968/1,4PP-g-MAH (c), PP/30FV983/1,4PP-g-MAH (d), PP/30FV968/3,5PP-g-MAH (e), PP/30FV983/3,5PP-g-MAH (f), PP/30FV968/7PP-g-MAH (g), PP/30FV983/7PP-

g-MAH (h), PP/30FV983/10,5PP-g-MAH (i) e PP ref (h), demonstrando a regressão linear final sem os pontos fora do intervalo de confiança e a equação final que fornece os parâmetros w_e e $\beta \cdot w_p$	166
Figura 9.8: Curvas de distribuição de comprimento das fibras de vidro nos compósitos.....	167
Figura 9.9: Modelo de isodeformação ou modelo de Voigt (a) e modelo de isotensão ou modelo de Reuss (b) [1].....	176
Figura 9.10: Curvas tensão-deformação de fibras, matriz e compósito [19]...	178
Figura 9.11: Fração volumétrica mínima (ϕ_{fmin}) e fração volumétrica crítica (ϕ_{fcrit}) para reforçamento em compósitos poliméricos [1].....	182
Figura 9.12: Equilíbrio de forças de um comprimento infinitesimal de uma fibra descontínua alinhada paralelamente à carga aplicada [1].....	184

ÍNDICE DE ABREVIações E NOMENCLATURAS

$\bar{\varepsilon}_n$ – Deformação Real

$\bar{\varepsilon}$ – Deformação Verdadeira

$\bar{\sigma}$ – Tensão Verdadeira

A – Área criada de uma nova Superfície

a – Comprimento de uma Trinca

A* – Fator de Adesão

AA – Ácido Acrílico

A_c – Área da Secção Transversal do Compósito

A_f – Área de Todas as Fibras

A_m – Área correspondente à Matriz

APS – Aminopropilsilano

APTES – Aminopropiltriétoxisilano

APTMS – Aminopropiltrimetoxisilano

A_s – Área de Superfície

A_s' – Área de Superfície Aparente

B – Espessura de uma placa

BMI – 4,4 Diaminodifenilmetano Bismaleimida

CP – Corpo-de-Prova

d – Espessura da Zona de Processo de Fratura

DDENT – Deeply Double Edge Notched Tensile

d_f – Diâmetro da Fibra

DMTA – *Dynamic Mechanical-Thermal Analysis* (Análise Térmica Dinâmico-Mecânica)

DR – Deformação na Ruptura

E – Módulo de Elasticidade

E' – Módulo Dinâmico de Armazenamento em Tração

E'' – Módulo Dinâmico de Perda em Tração

E_{cl} – Módulo de Elasticidade do Compósito na Direção Longitudinal

E_f – Módulo de Elasticidade do Reforço Fibroso

E_m – Módulo de Elasticidade da Matriz

ESIS – *European Structural Integrity Society*

EFW – *Essential Work of Fracture* (Trabalho Essencial de Fratura)

FPZ – *Fracture Process Zone* (Zona do Processo de Fratura)

FV – Fibra de Vidro

FVc – Fibra de Vidro Curta

G – *Strain-Energy Release Rate*

G' – Módulo Dinâmico de Armazenamento em Cisalhamento

G'' – Módulo Dinâmico de Armazenamento em Cisalhamento

HDPE – *High Density Polyethylene* (Polietileno de Alta Densidade)

HDT – Temperatura de deflexão térmica

i-PP – *Isotactic Polypropylene*

ISS – *Interfacial Shear Strength*

J - Taxa de Liberação de Energia Potencial associada com o Movimento ou Deslocamento da Trinca em um Material Elástico Linear e/ou Não-Linear.

J_{IC} – Valor crítico da J-integral no modo I

K – *Stress Intensity Factor* (Fator de Intensidade de Tensão)

l – Comprimento de Ligamento

l_{crit} – Comprimento de Fibra Crítico

LEFM – *Linear Elastic Fracture Mechanics*

l_f – Comprimento da Fibra

l_f/d_f – Razão de Aspecto do Reforço Fibroso

l_n – Comprimento Médio Numérico da Fibra

l_t – Comprimento de Transferência de Tensão

l_w – Comprimento Médio Ponderal da Fibra

M – Massa Molar

MAH – Grupo Funcional de Anidrido Maleico

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MFI – *Melt Flow Index*

n – Número de Hidroxilas ou Hidrogênios Ionizáveis

N_A – Normalidade de uma Solução A

NLFM – *Non-Linear Fracture Mechanics*

PA – Poliamida

PDZ – *Plastic Deformation Zone* (Zona de Deformação Plástica)

PM – Peso Molecular

PP – Polipropileno

PP-g-MAH – Polipropileno graftizado (enxertado) com Anidrido Maleico

PP_m – Polipropileno Modificado

r – Fator de Rugosidade

R² – Coeficiente de Determinação

r_c – Fator de Rugosidade Crítica

r_f – Raio da Fibra de Reforço

RF – Resistência à Flexão

RII – Resistência ao Impacto Izod

r_p – Raio da Zona de Deformação Plástica na Ponta da Trinca

RT – Resistência à Tração

R_x – Razão de Aspecto das Fibras Subcríticas

R_y – Razão de Aspecto das Fibras Supercríticas

SEBS – Estireno-Etileno-Butileno-Estireno

t – Espessura

tan δ – Módulo de Armazenamento ou Tangente de Perda

tan δ_{adh} – Medida Relativa de Energia Dissipada Devido a Adesão Interfacial

tan δ_c – Fator de Perda Mecânica do Compósito

tan δ_{calc} – Perda de Energia Calculada para o Compósito

tan δ_{exp} – Medida de Perda de Energia Experimentalmente Determinada para o Compósito

tan δ_f – Fator de Perda Mecânica do Reforço

$\tan \delta_i$ – Fator de Perda Mecânica da Interface

$\tan \delta_m$ – Fator de Perda Mecânica da Matriz

t_c – Espessura do Compósito

t_f – Espessura da Fibra

T_g – Temperatura de Transição Vítrea

t_m – Espessura da Matriz

TPRFc – Termoplástico Reforçado com Fibras Curtas

TPRFVc – Termoplástico Reforçado com Fibra de Vidro Curta

U – Energia Elástica Absorvida

U_e – Componente da Energia Elástica

U_p – Componente da Energia Plástica

V_A – Volume de uma Solução A

W – Densidade de Energia Deformacional (equação 2.77)

W – Largura

W – Trabalho realizado no processo de Fratura

W_{ad} – Trabalho de Adesão

W_e – Trabalho Essencial de Fratura

w_e – Trabalho Essencial de Fratura Específico

W_f – Trabalho de Fratura Total

w_f – Trabalho de Fratura Total Específico

w_{ie} – Trabalho Essencial de Fratura Específico em Deformação-Plana

W_p – Trabalho Não-Essencial de Fratura

w_p – Trabalho Não-Essencial de Fratura Específico

β – Fator de Forma da Zona Plástica

β – Fator de Transferência de Tensão (equação 2.45)

γ – Energia Superficial por Unidade de Área

γ_{LV} – Energia Superficial do Contato Líquido-Vapor

γ_{SL} – Energia Superficial do Contato Sólido-Líquido

γ_{SV} – Energia Superficial do Contato Sólido-Vapor

δ – Ângulo de Fase

Δ_1 – Deslocamento da Abertura da Ponta da Trinca na Zona de Processo de Fratura

δ_{IC} – Valor crítico de Δ_1 em Modo I

Δl – Deslocamento Longitudinal

Δt_c – Deslocamento do Compósito na Direção de sua Espessura

Δt_f – Deslocamento da Fibra na Direção da Espessura do Compósito

Δt_m – Deslocamento da Matriz na Direção da Espessura do Compósito

ϵ_{cl} – Deformação do Compósito na Direção Longitudinal

ϵ_{ct} – Deformação no Compósito na Direção Transversal

ϵ_f – Deformação na Fibra

$\epsilon_{f \text{ máx}}$ – Deformação correspondente à Resistência á Tração Máxima suportada pelas Fibras no Compósito

ϵ_m – Deformação na Matriz

ϵ_n – Empescoçamento de Engenharia

η – Fator de Alinhamento/Orientação das Fibras

η_e – Fator de Correção de Geometria da Energia Elástica

η_l – Constante de Comprimento

η_o – Constante de Orientação

η_p – Fator de Correção de Geometria da Energia Plástica

θ – Ângulo de Molhamento

θ_0 – Ângulo de Molhamento Intrínseco Local

θ_w – Ângulo de Wenzel

ν – Coeficiente de Poisson

ξ – Medida do Reforçamento que depende de Condições de Contorno
(Equação de Halpin-Tsai)

π_E – Pressão de Espalhamento de Equilíbrio do Vapor no Substrato

σ'_m – Tensão na Matriz na Deformação correspondente à Resistência à Tração
Máxima suportada pelas Fibras no Compósito

σ'_m – Tensão na Matriz no Desacoplamento da Fibra

σ_{cl} – Tensão no Compósito na Direção Longitudinal

σ_{clu} – Resistência à Tração Longitudinal de um Compósito com Fibras
Contínuas Unidirecionais

σ_{ct} – Tensão no Compósito na Direção Transversal

σ_f – Tensão na Fibra

σ_{fu} – Tensão Máxima em Tração suportada pelas Fibras no Compósito

σ_m – Tensão na Matriz

σ_{mu} – Resistência à Tração Máxima da Matriz Isolada

τ – Tensão de Cisalhamento na Interface

τ_{dobra} – Tensão de Dobra da Fibra durante sua Incorporação no Processamento

τ_i – Resistência ao Cisalhamento Interfacial Fibra-Matriz ou Tensão de Escoamento da Matriz.

τ_y – Tensão de Escoamento sob Cisalhamento da Matriz

ϕ_f – Fração Volumétrica do Reforço Fibroso

$\phi_{f \text{ crit}}$ – Fração Volumétrica Crítica de Fibras

$\phi_{f \text{ max}}$ – Fração de Empacotamento Máximo das Fibras

$\phi_{f \text{ min}}$ – Fração Volumétrica Mínima de Fibras

ϕ_m – Fração Volumétrica da Matriz

ψ – Fator empírico (Equação de Lewis-Nielsen)

ω – Frequência Angular

1. INTRODUÇÃO

Ultimamente, tem sido observado um rápido avanço no desenvolvimento de compósitos poliméricos com matrizes termoplásticas para aplicações de engenharia, onde a relação custo/desempenho mecânico é cada vez mais requisitada e importante [1-3]. Entre os diversos compósitos poliméricos com matrizes termoplásticas que encontram aplicação em engenharia, polipropileno (PP) reforçado com fibras de vidro (FV) curtas é um dos que tem merecido maior destaque, principalmente por possuir uma relação custo/desempenho mecânico vantajosa industrialmente. A utilização deste compósito em aplicações de engenharia tornou-se possível a partir do aprimoramento da interação interfacial fibra-polímero, antes dificultada pela natureza quimicamente inerte e apolar da matriz polimérica [4, 5]. Este aprimoramento obtido com o uso combinado de apropriados agentes de acoplagem e compatibilizantes interfaciais foi decisivo para tornar seu desempenho mecânico competitivo se comparado com outros termoplásticos de engenharia, especialmente em aplicações na indústria automobilística, de engenharia mecânica leve e de eletrodomésticos [2, 3, 6].

Inúmeras publicações sobre compósitos de PP/FVc com FV pré-tratada com adequado agente de acoplagem (aminossilano) e interfacialmente compatibilizada com PP funcionalizado com anidrido maleico (PP-g-MAH) [2-9], ainda enfatizam a necessidade de um maior entendimento sobre aspectos das interações interfaciais fibra-polímero e microestruturais além de suas correlações com propriedades mecânicas de curta e longa duração nesse compósito.

As características materiais tanto do compatibilizante interfacial de PP maleado, tais como seu teor de MAH e a massa molar e arquitetura de graftização do PP-g-MAH, bem como as da encimagem (sizing) na FV, tais como o grau de funcionalidade amina do agente de acoplagem, o grau de reticulação da estrutura do siloxano e a composição dos ligantes poliméricos empregados (*“film formers”* para maior compatibilização na interface fibra-

polímero e barreira à umidade) são de fundamental importância para o aprimoramento do grau de adesão interfacial e para as características microestruturais da interface formada. Diversos estudos [6, 8, 10] indicaram que a máxima eficiência de reforço mecânico do compósito de PP/FV é alcançada em uma concentração ótima de MAH, quando toda a superfície da interface fibra-polímero é saturada com o copolímero de PP-co-siloxano, gerando uma interfase estruturada que contribui para maximizar as propriedades mecânicas de resistência à tração, flexão e ao impacto.

Compósitos poliméricos utilizados em aplicações estruturais de engenharia estão frequentemente sujeitos a altas taxas de deformação e à solicitações de impacto mecânico. O conhecimento do comportamento de fratura e de deformação desses materiais sob condições de impacto é crucial para o entendimento do mecanismo de tenacificação predominante. Segundo a literatura [20, 64] a energia dissipada na fratura sob impacto mecânico de compósitos termoplásticos reforçados com fibras curtas (TPRFc) pode advir das contribuições isoladas ou conjuntas dos diversos mecanismos associados com o desacoplamento interfacial fibra-matriz, arrancamento das fibras da matriz, da deformação plástica da interface, deformação da matriz e finalmente do rompimento das próprias fibras de reforço.

Devido à sua simplicidade, ensaios de resistência ao impacto pendular, Charpy e Izod, entalhados ou não, são comumente conduzidos para avaliação do comportamento de fratura de compósitos poliméricos. Entretanto, este tipo de medida da resistência ao impacto não é um bom parâmetro capaz de caracterizar a tenacidade à fratura de polímeros dúcteis principalmente porque, muito frequentemente, as amostras não se rompem por completo [10, 11].

A mecânica de fratura linear elástica (*Linear Elastic Fracture Mechanics* - LEFM) é aplicada com sucesso em sistemas com comportamento de fratura predominantemente frágil, que falham catastróficamente através do rápido crescimento de trinca, após atingirem um valor de tensão suficientemente elevado para encadear o processo de falha. Para calcular a tenacidade à fratura de materiais poliméricos dúcteis, os métodos de J-integral e EWF

(trabalho essencial de fratura, do inglês *essential work of fracture*) são mais comumente utilizados [11].

O método de EWF vem ganhando mais e mais atenção e aceitação de pesquisadores como método eficaz para determinar a tenacidade de materiais poliméricos altamente dúcteis. A grande vantagem desse método é a possibilidade de se fazer uma distinção clara entre os trabalhos relacionados com a interface (parte essencial) e com o volume (parte não-essencial), além de ser um método de fácil aplicação e execução. Até agora, não existem trabalhos encontrados na literatura especializada que correlacionam a influência do teor de compatibilizante (PP-g-MAH) no comportamento de fratura medido por EWF de compósitos de PP homopolímero/FV curtas.

Sendo assim, o principal objetivo deste trabalho foi o de avaliar a influência do teor do compatibilizante de PP-g-MAH nas propriedades mecânicas de curta duração (tração e resistência ao impacto), propriedades dinâmico-mecânicas (DMTA) e no mecanismo de fratura, através da análise de trabalho essencial de fratura (EWF) em compósitos de PP reforçado com dois tipos de FV curta pré-tratada com encimagens distintas. Ambas FV contêm essencialmente o mesmo tipo de agente de acoplamento aminosilânico, porém com funcionalidade amina distinta – baixa no caso da FV compatível com PP e alta para matrizes polares de poliamidas. Essa maior funcionalidade amina de umas das FV poderia resultar em melhoria nas propriedades mecânicas em teores mais elevados de PP-g-MAH. As propriedades também foram correlacionadas com análise microestrutural (MEV) de superfícies de fratura destes compósitos com o objetivo de analisar a influência do grau de interação interfacial fibra-polímero no desempenho mecânico sob fratura, discutindo-se mecanismos de dissipação de energia quando da propagação de uma trinca no compósito e da sua correlação, principalmente, com a propriedade de resistência ao impacto.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção serão discutidos conceitos e teorias já muito bem estabelecidas encontradas em livros e alguns artigos de revisão bibliográfica envolvendo compósitos poliméricos, discutindo teorias de predição de propriedades mecânicas, além de mecanismos de dissipação de energia quando da solitação mecânica. Também serão abordados conceitos que envolvem a atuação do compatibilizante de PP-g-MAH na sua ação de compatibilização das fibras de vidro com a matriz polimérica apolar de PP e no grau de adesão interfacial fibra-polímero e nas características microestruturais da interface/interfase. Por fim, será analisada a evolução da mecânica de fratura e a escolha do método de trabalho essencial de fratura (EWF) utilizado neste estudo como forma de caracterizar a tenacidade à fratura de compósitos de termoplásticos reforçados com FV curtas (TPRFVc) por meio dos conhecidos mecanismos de dissipação de energia.

Com o objetivo de formular a análise crítica e, conseqüentemente, a metodologia do trabalho, procurou-se separar conceitos clássicos e já bem estabelecidos, que serão abordados nesta seção, de trabalhos de pesquisa mais recentes e específicos, que trazem conclusões obtidas na área em questão, que serão abordados na próxima seção de “estado da arte”.

2.1 Polipropileno (PP)

O polipropileno (PP) é um hidrocarboneto linear e sua estrutura é baseada no monômero propeno. O PP é um dos termoplásticos estereorregulares mais importantes encontrados no mercado atual, principalmente devido ao seu baixo custo e por apresentar um ótimo balanço de propriedades físicas, mecânicas, térmicas, químicas e elétricas, que não são encontradas em outros termoplásticos. Todas essas características aliadas à facilidade de processamento fazem do PP, quando adequadamente reforçado com FV, um material muito atrativo industrialmente e capaz de

competir com polímeros de mais alto custo em uma grande variedade de aplicações de engenharia [12].

O grande avanço que proporcionou a disseminação do uso do PP em escala industrial aconteceu no início da década de 1950, quando Natta após modificar o sistema catalítico proposto por Ziegler, aplicou um novo conjunto de catalisadores no monômero propeno e formulou um sistema catalítico estereoespecífico capaz de levar à obtenção de polímeros de polipropileno de alto peso molecular (80.000 a 500.000) e semicristalino (60 a 70% de cristalinidade). Sabe-se que existe uma relação direta entre a regularidade da estrutura molecular (alcançada por esses catalisadores) e a cristalinidade de materiais poliméricos. O grande limitador da porcentagem de cristalinidade do PP é a presença de grupos laterais metila o que atrapalha o movimento das moléculas do polímero, mesmo quando o material apresenta uma isotaticidade de 95 – 97%. Quanto à taticidade, o PP pode se apresentar em três formas e são elas: isotático, sindiotático e atático. Na estrutura isotática, que é a forma comercial mais comum do PP (e também a que será utilizada neste trabalho), os grupos metila estão dispostos do mesmo lado da cadeia principal estendida. Assim, a estrutura regular do PP isotático (i-PP) leva as moléculas do polímero a se aproximarem fortemente gerando uma cristalinidade relativamente alta, como já citado anteriormente [7]. Atualmente a grande parte dos processos de polimerização do i-PP utiliza os catalisadores Ziegler-Natta com alta atividade e estereoespecificidade.

É possível modificar a matriz de PP com diversos aditivos como, por exemplo, as fibras de vidro para melhora na resistência mecânica, negro de fumo e partículas/fibras de aço, para melhora nas propriedades de condução térmica e elétrica e com carbonato de cálcio, talco e mica para melhoras na rigidez e outros aditivos que geram outros efeitos no composto [14].

As propriedades mecânicas do PP são medidas por parâmetros tais como módulo de elasticidade, tensão no ponto de escoamento, resistência à tração e deformação no ponto de ruptura, sendo estes determinados através de curvas tensão versus deformação. Essas propriedades são principalmente

dependentes do seu grau de cristalinidade, peso molecular e distribuição de peso molecular.

Para o PP, a tensão no escoamento e a dureza aumentam linearmente com o aumento do grau de cristalinidade, mas não são afetados pela variação da massa molecular. Por outro lado, a deformação na ruptura e a resistência ao impacto aumentam com o aumento da massa molecular [15]. A fração de menor PM ou alto índice de fluidez (MI) proporciona uma boa processabilidade e, em compósitos de PP, também propicia uma melhor molhabilidade do reforço além de possibilitar que o torque não atinja altos níveis quando ocorre a incorporação do reforço durante a mistura. Já a fração de alto PM, ou baixo MI, contribui para as propriedades mecânicas finais do compósito. Assim, para se alcançar melhoria no desempenho final do compósito é necessário uma mistura destas duas frações, tanto de alto quanto de baixo MI.

O i-PP pode cristalizar em três diferentes formas polimórficas: α , β e γ . A ocorrência dessas formas depende de muitos fatores, dentre os quais os mais importantes são o tratamento térmico das amostras, assim como o peso molecular e o grau de isotaticidade [16].

A principal forma isotática é a forma α , onde a estrutura é monoclinica e as cadeias assumem a conformação helicoidal. A forma β geralmente é formada em uma mistura com a forma α através do resfriamento rápido do fundido a temperaturas entre 100 e 120 °C. Nestas condições, a quantidade relativa entre as formas α e β são dependentes da eficiência nas condições do resfriamento rápido e da taticidade ou do peso molecular da amostra. A célula unitária dessa forma polimórfica é hexagonal. Já a terceira modificação cristalina do i-PP, a forma γ , é obtida livre da forma α , através da cristalização a partir do estado fundido sob condições de alta pressão. A célula unitária mais comum da forma γ é a triclinica.

O uso do PP nos mais diversos tipos de processos, como por exemplo, extrusão de fibras e filmes, termoformagem e moldagem por injeção para a confecção de diversos produtos, mostra sua elevada abrangência e

versatilidade. As propriedades reológicas do fundido são um reflexo direto de características físicas da resina como, por exemplo, o peso molecular e distribuição de peso molecular. Propriedades reológicas adequadas do PP são muito importantes para que o processamento desses materiais ocorra de forma satisfatória e eficiente.

2.2. Fibras de Vidro (FV)

O reforço fibroso mais comum usado em matrizes termoplásticas são as fibras de vidro (90% do total). A principal vantagem desse reforço inorgânico é, sem dúvida, o seu baixo custo aliado com boas propriedades de resistência à tração e rigidez por unidade de massa, além de boas propriedades térmicas, estabilidade dimensional e alta resistência dielétrica [1, 2].

As principais desvantagens desse tipo de reforço são o baixo módulo em tração, o fato da adesão com uma matriz termoplástica ser mais complicada (principalmente em matrizes apolares como o PP) e sua baixa resistência à abrasão. As fibras de vidro são materiais inorgânicos constituídos primordialmente de sílica, SiO_2 (50-60%), com menores quantidades de outros óxidos inorgânicos como óxido de cálcio (CaO), boro (B_2O_3), sódio (Na_2O), alumínio (Al_2O_3), magnésio (MgO) entre outros [1, 2].

Uma etapa muito importante quando da fabricação das FV é a encimagem (*sizing*), que consiste na aplicação de uma camada protetora, de natureza distinta para cada tipo de FV, em cada filamento individualmente, antes que estes sejam agrupados em um fio (*roving* ou *strand*) que posteriormente é enrolado em um carretel. Essa camada tem a função de proteger a fibra da umidade e da abrasão, além de funcionar como promotor de adesão e proteger os filamentos durante o processamento, permitindo boa molhabilidade da fibra pela resina [17, 24 - 29].

As propriedades físicas e químicas das FV dependem primordialmente de sua composição. O tipo E (E-glass), que possui uma quantidade reduzida de

íons alcalinos e altos teores de óxido de cálcio e alumina é conhecido por sua excelente resistência elétrica e é o tipo mais usado em compósitos poliméricos com FV. O tipo A (A-glass), com alto teor de óxido de sódio e sílica, é um outro tipo que também é usado para reforçar materiais plásticos.

A eficiência do reforço nas propriedades mecânicas do polímero pela incorporação da FV depende da sua fração volumétrica e de sua distribuição e orientação na matriz. Rigidez e resistências mais altas são alcançadas quando as fibras estão paralelas umas às outras e a carga está sendo aplicada nesta direção.

2.3. Interface Fibra/Matriz

A definição clássica de interface em um compósito diz que esta pode ser definida como uma superfície perfeita, matematicamente bidimensional (2D), comum entre os dois componentes do material, ou seja, esta superfície divide as duas fases do compósito. A interface pode ser caracterizada a partir de uma mudança abrupta nas propriedades mecânicas, além de uma mudança na composição [30]. A interface é o fator crítico que determina até que ponto as propriedades mecânicas em potencial do compósito serão atingidas e mantidas durante seu uso em serviço. É considerado que a transferência de tensão acontece na interface, através da propriedade de resistência ao cisalhamento interfacial (*Interfacial Shear Strength* - ISS). Sendo assim, a interface deve então apresentar características químicas e físicas adequadas para promover uma eficiente transferência de tensão da matriz para o elemento de reforço.

Lopes e Sousa, entre outros, mostraram que para o compósito de PP com FV, onde o compatibilizante interfacial é o PP funcionalizado com anidrido maleico (PP-g-MAH), existe uma interfase com uma espessura mensurável e propriedades mecânicas únicas, com módulo elástico definido e diferente dos outros dois componentes do material [8, 26, 29]. Essa interfase é então definida como uma camada tridimensional na vizinhança imediata da superfície da fibra.

Nestas camadas pode ainda existir um gradiente de composição química e de propriedades físicas, pois esta é dependente de fatores cinéticos (difusão do compatibilizante etc) e termodinâmicos (temperatura de processo etc). Medir as propriedades individuais e espessura da interfase e correlacioná-las com propriedades finais do compósito ainda são objetivos de muitos trabalhos de pesquisa, inclusive deste.

A melhor maneira de assegurar a otimização das propriedades físicas e químicas do compósito é a adição do agente de acoplamento na interface/interfase do compósito. Os agentes silanos interagem com as resinas poliméricas quimicamente e/ou fisicamente e a região formada entre as duas principais fases pode se apresentar de diferentes maneiras:

- Uma monocamada de silano (na forma de um siloxano) acoplada de um lado à fibra de vidro e do outro à matriz polimérica, caracterizando assim uma interface, pois delimita as duas fases distintas, Figura 2.1 (a).
- A região da interface tem uma espessura suficiente e é considerada uma nova fase com propriedades distintas das outras duas, Figura 2.1 (b).
- A região formada apresenta-se como uma camada interdifundida e graduada, tanto do lado da fibra de vidro quanto do lado do polímero, Figura 2.1 (c).

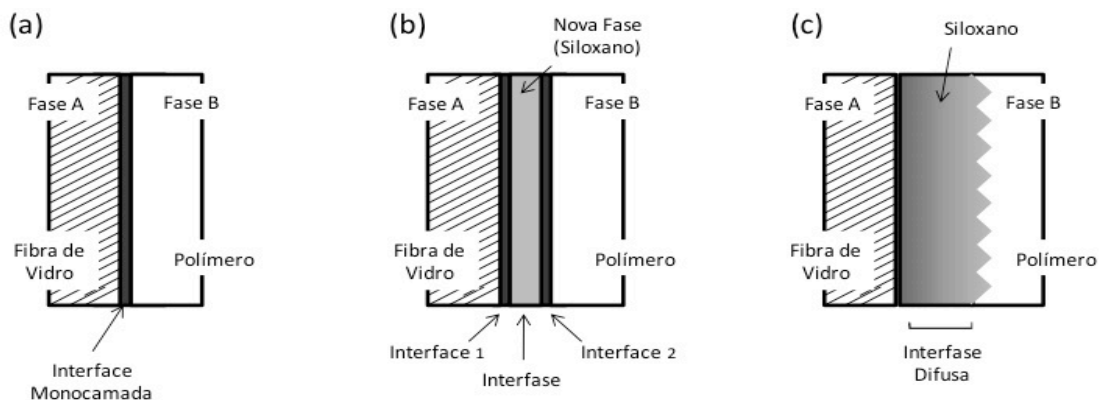


Figura 2.1: Regiões interfaciais em compósitos poliméricos com reforço fibroso [31, 32].

2.3.1 Adesividade e Molhabilidade

As interações moleculares e ligações atômicas formadas na interfase são responsáveis pela boa adesão ao longo de toda interface entre fibra e matriz. Mas a resistência e magnitude dessa adesão pode então variar desde fracas ligações secundárias do tipo van der Waals até fortes ligações covalentes ou iônicas, por isso, controlar o grau de ligação entre a matriz e o reforço é de extrema importância.

Existem diferentes mecanismos de ligação que podem atuar tanto de forma independente quanto conjuntamente. Ligação química, física ou puramente pelo travamento mecânico da matriz devido às contrações sofridas durante o processo de moldagem. Quando uma ligação química ocorre, forma-se uma solução sólida molecular ou de um compósito, na interface, o que por sua vez resulta em uma zona interfacial de certa espessura, denominada de interfase [32].

A molhabilidade está relacionada ao nível de contato alcançado, no caso entre matriz e reforço, em escala molecular. O termo é usado para quantificar o quanto um sólido é molhado por um líquido ou quando um líquido se espalha em uma superfície sólida. Para o caso dos termoplásticos reforçados com fibras curtas (TPRFc), onde o sólido é a fibra e o líquido seria a matriz fundida, a molhabilidade é analisada através do ângulo de molhamento (θ). A molhabilidade pode ser medida considerando-se um equilíbrio de forças de um sistema constituído por uma gota de líquido, em repouso, sobre uma superfície sólida, como esquematizado na Figura 2.2 abaixo.

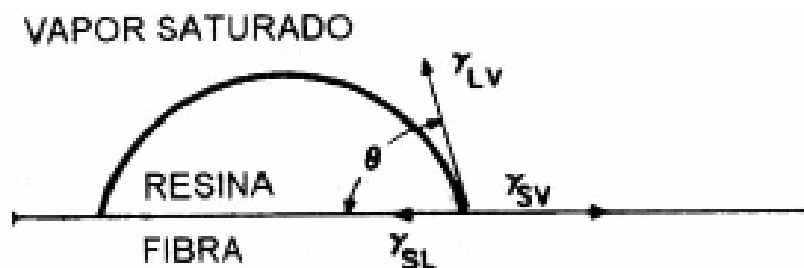


Figura 2.2: Equilíbrio de forças em sistemas consistindo de uma gota sobre um substrato sólido.

Uma gota se espalhará sobre uma superfície sólida somente se isso resultar em redução da energia livre do sistema, sendo assim, uma parte da interface inicial sólido-vapor (ar) será substituída por uma interface líquido-sólido e, se essa condição não for satisfeita, não ocorrerá molhamento espontâneo da superfície sólida pelo líquido. A equação abaixo exemplifica o discutido:

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LV} < \gamma_{SV} \quad (2.1)$$

onde γ_{SL} , γ_{LV} , γ_{SV} representam a energia superficial específica do contato líquido-sólido, líquido-vapor e sólido-vapor, respectivamente.

A equação de Young a seguir descreve a relação entre estes fatores obtidos pelo equilíbrio de forças e o ângulo de molhamento (θ).

$$\gamma_{SL} + \gamma_{SV} \cos\theta = \gamma_{SV} \quad (2.2)$$

O ângulo de molhamento, por sua vez, depende de uma série de fatores incluindo a natureza da superfície sólida, existência ou não de gases absorvidos ou de filmes óxidos, temperatura e rugosidade superficial. A maioria dos fluidos tem sua tensão superficial (γ_{LV}) diminuída com o aumento da temperatura, o que aumenta sua molhabilidade ocorrendo maior interação com o reforço [32].

A tensão superficial do sólido também pode ser diminuída através da adsorção de um vapor líquido e isso ocorre quando o vapor possui uma tensão superficial similar ou menor que a do sólido. Na condição de equilíbrio, o aumento da área superficial da interface pelo movimento da frente líquida, ou pressão de espalhamento, será dado pelo decréscimo da tensão superficial devido á adsorção de vapor.

O equilíbrio mecânico entre as forças interfaciais, como mostrado na Figura 2.2 acima, considera que a resultante dos componentes verticais é balanceada pela tensão elástica induzida no sólido, e considerando a superfície

rígida a deformação será muito pequena, assim como o efeito termodinâmico da gravidade.

Um molhamento espontâneo completo não acontecerá se este processo de substituição da interface sólido-vapor implicar em um aumento da energia livre, ou seja, ocorrerá um equilíbrio com molhamento parcial. Para que um molhamento completo ocorra, durante a etapa de incorporação da fibra, a energia superficial da matriz deve ser menor do que a energia superficial crítica da superfície de reforço.

Uma boa molhabilidade é indicada pelo baixo ângulo de molhamento entre o líquido e o substrato e este tenderá a zero à medida que o líquido aumenta seu grau de molhabilidade sobre o substrato até que o ângulo θ se iguale à zero, ocorrendo então o “molhamento perfeito”. O vapor adsorvido no sólido será apenas suficiente tal que a pressão de espalhamento de equilíbrio do vapor no substrato (π_e) será:

$$\pi_e = \gamma_S - \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (2.3)$$

$$\gamma_{SV} - \gamma_{LV} - \gamma_{SL} = 0 \quad (2.4)$$

A energia de adesão é relacionada com o trabalho de adesão (W_{ad}), de acordo com a seguinte equação, considerando que o líquido esteja em equilíbrio com seu próprio vapor saturado e o sólido em equilíbrio com o vapor saturado do líquido:

$$W_{ad} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV}(1 - \cos\theta) \quad (2.5)$$

Através da análise da equação (2.5) é possível concluir que quando o molhamento é perfeito ($\theta = 0$), o trabalho de adesão entre o reforço e a matriz (interface) iguala ou supera o trabalho de coesão da resina. A matriz polimérica então molha a superfície sólida da fibra, quando as forças de atração fibra-matriz (forças adesivas) igualam ou superam as forças de atração líquido-líquido (forças coesivas na resina). A fase sólida exerce três principais

influências sobre o ângulo de molhamento que são a tensão superficial do reforço, a rugosidade da superfície e a temperatura de molhamento.

A tensão superficial do reforço (γ_{sv}) é dependente das forças interatômicas ou intermoleculares na superfície. Estas forças podem ser modificadas através de tratamentos superficiais, por exemplo, por uma melhor compatibilização interfacial fibra-matriz proporcionando diferentes características de molhabilidade.

Uma gota de líquido em uma superfície pode residir em dois tipos de equilíbrio: estável quando o estado de energia é mínimo e metaestável quando a energia é separada por barreiras entre estados vizinhos. O ângulo de molhamento em equilíbrio obtido em uma superfície idealmente lisa é o “ângulo de Young”, e com a minimização da energia livre do sistema o ângulo de molhamento pode ser chamado de intrínseco (θ_0), conforme a Figura 2.3 [32].

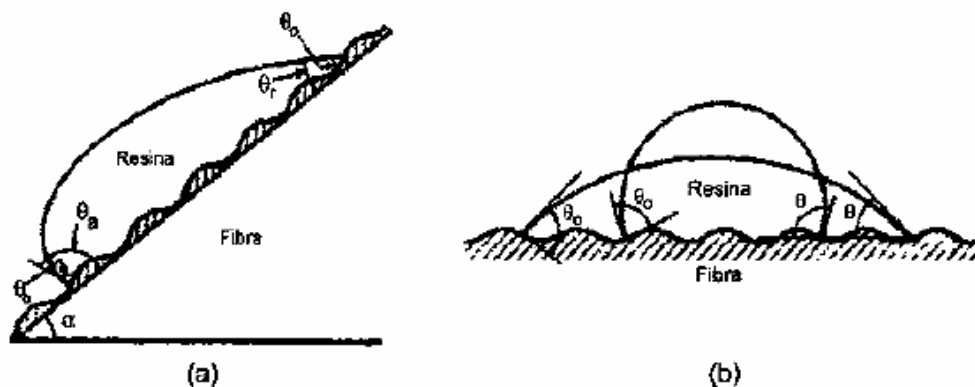


Figura 2.3: Ângulo de contato θ entre a gota de uma resina e a superfície rugosa inclinada da fibra (a); Configurações metaestáveis da resina líquida em uma superfície rugosa da fibra (b) [32].

Em uma superfície rugosa, a existência de numerosos estados metaestáveis próximos resulta em histerese, que é representada pela diferença entre os ângulos $\theta_a - \theta_r$ de uma superfície inclinada conforme mostra a Figura 2.3, onde θ_a seria o ângulo de avanço e θ_r , o ângulo de recuo, que aparecem devido à inclinação do substrato. Na Figura 2.3 (b) temos a relação entre o ângulo intrínseco local (θ_0) e o ângulo macroscópico (θ) entre as duas fases.

Na superfície rugosa, a razão entre a área de superfície (A_s), levando em consideração os picos e os vales na superfície, e a área de superfície aparente (A_s') é definida como o fator de rugosidade (r) da superfície. Assim, a equação de Wenzel é obtida: $r = A/A'$; $r = \frac{dA_{LV}}{\cos\theta dA_{SL}}$, então:

$$r = \frac{\cos\theta_w}{\cos\theta_0} \quad (2.6)$$

onde θ_w é o ângulo de Wenzel e θ_0 é o ângulo de contato intrínseco.

Se $\theta_0 < 90^\circ$, logo θ_w diminui com o aumento da rugosidade (r) e um molhamento espontâneo completo ocorrerá à uma rugosidade crítica igual a $r_c = 1 / \cos\theta_0$. A fibra de vidro tratada com silano apresenta uma superfície de profundidade e largura da rugosidade em torno de 0,33 e 3,4 nm, respectivamente [32].

2.3.2 Agentes de acoplagem e compatibilizantes interfaciais

Agentes de acoplagem (acoplamento interfacial), ou também chamados promotores de adesão interfacial, são constituídos de moléculas que possuem dois tipos diferentes de funcionalidade, promovendo maior adesão pela modificação química interfacial, favorecendo a formação de ligação covalente entre duas superfícies. A principal razão para o aumento no uso dos agentes de acoplagem em compósitos reforçados com fibras de vidro advém da necessidade de uma eficiente transferência de tensão mecânica da matriz polimérica para o reforço fibroso via fortes ligações adesivas na interface polímero/fibra de vidro, que possuem origens químicas bastante diferentes.

Agentes de acoplagem são utilizados normalmente em FV empregadas para reforçamento de polímeros, melhorando a adesividade entre os componentes e a molhabilidade das fibras pela resina, o que proporciona uma melhor transferência de tensão da matriz para a fibra e conseqüentemente deve melhorar as propriedades mecânicas do compósito, aumentando assim o

seu desempenho. Os agentes de acoplamento mais utilizados em superfícies inorgânicas como a das FV, são à base de silanos organofuncionais (são os mais utilizados), titanatos ou zirconatos, todos caracterizados pela dupla funcionalidade [32].

Os agentes de acoplamento do tipo silanos são compostos organometálicos que contêm grupos reativos em suas duas extremidades. Estes compostos podem reagir com um composto inorgânico (FV) e um composto orgânico (polímero) simultaneamente, por isso são compostos bifuncionais de fórmula estrutural geral $R-Si(X)_3$, sendo X um grupo funcional hidrolisável, tais como grupos alcoxí ou clorados e R grupos organofuncionais não hidrolisáveis como amina e epóxi [33].

Estes silanos podem ser aplicados na superfície da fibra através de diluições aquosas, em soluções orgânicas ou em misturas diretas com o polímero. Basicamente, o agente silano hidrolisa na presença de água formando o correspondente silanol: $R-Si(OH)_3$. Estes grupos silanol podem então condensar com outros grupos silanol que ocorrem naturalmente na superfície da fibra de vidro, formando uma ligação siloxano entre a fibra e o agente de acoplamento silano. O resultado é uma superfície funcionalizada, onde o grupo organofuncional pode então reagir com a matriz polimérica, caso a funcionalização escolhida seja reativa com os grupos funcionais do polímero [31, 34]. O mecanismo de funcionalização com agente de acoplamento alcoxissilano está ilustrado na Figura 2.4.

Como já dito anteriormente, a adesão interfacial fibra-polímero para TPRFVc com matrizes apolares olefínicas, como o PP, pode ser aumentada através da incorporação de PP funcionalizado com anidrido maleico (PP-g-MAH) como compatibilizante interfacial em combinação com o tratamento superficial da FV com um agente de acoplamento silano apropriado (*sizing*). A Figura 2.5 mostra de forma esquemática a disposição da interfase, principal responsável pela melhoria substancial no desempenho mecânico dos compósitos.

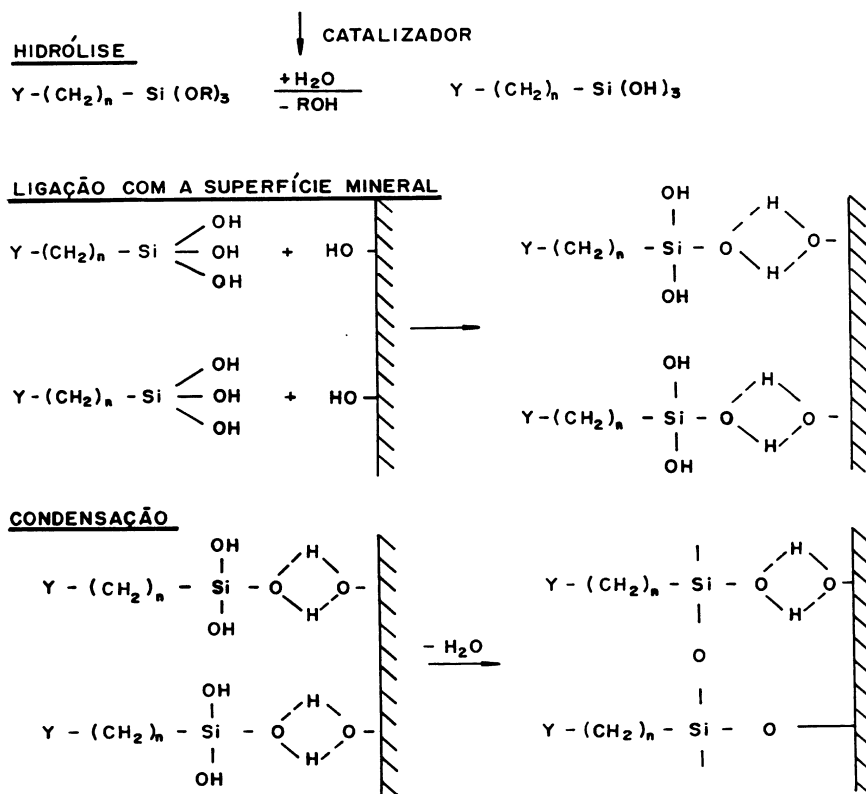


Figura 2.4: Reação esquemática de funcionalização de uma fibra de vidro com agente de acoplamento alcoxissilano [31, 34].

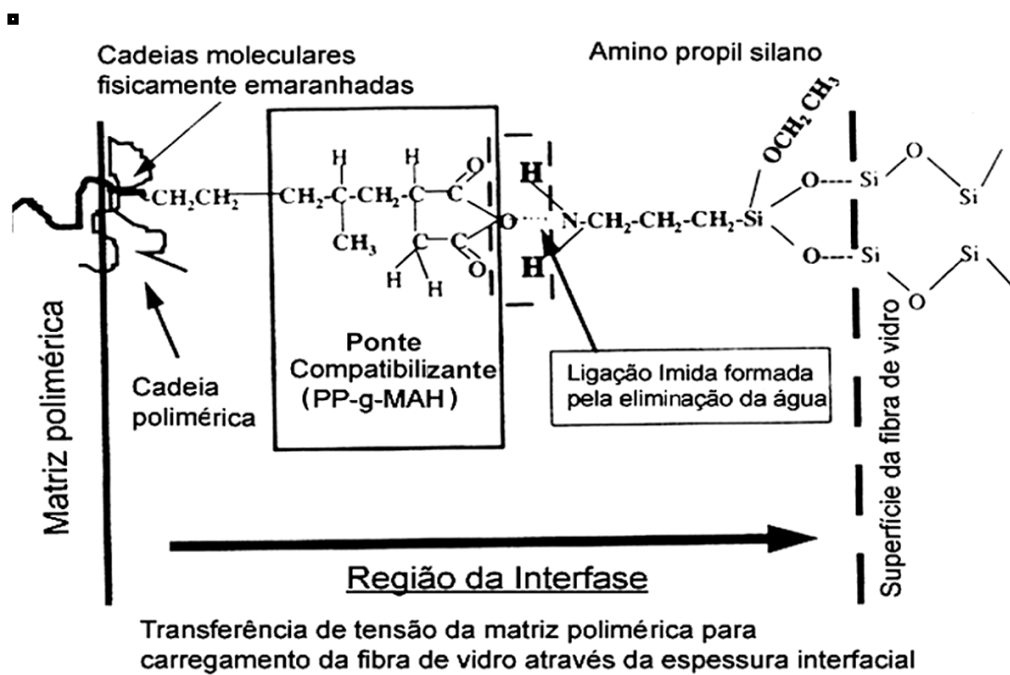


Figura 2.5: Interface/Interface formada na região entre polímero e reforço [8].

A interfase é formada através da migração do compatibilizante durante o processamento e da reação de seus grupos funcionais carboxílicos (-COOH) com grupos co-reativos aminofuncionais do silano, formando ligações covalentes amidas e imidas, como mostrado na Figura 2.5. Sabe-se que a efetiva reatividade e razão molar dos grupos funcionais co-reativos presentes na interface e o peso molecular do compatibilizante (PP-g-MAH) influenciam diretamente no grau de adesão interfacial, na natureza física e na espessura da camada interfacial, que por sua vez influenciam as propriedades mecânicas de curta duração dos compósitos de PP/FVc [8].

A funcionalização (enxertia) do PP é obtida através do processo de extrusão reativa (com a degradação controlada do PP), pela incorporação de monômeros funcionais, tais como o anidrido maleico (MAH), que conferem propriedades únicas ao PP. Estes grupos funcionais polares promoverão uma maior interação à superfície das FV pela sua reação química com os grupos funcionais amina e hidroxila presentes na superfície da FV. A enxertia do monômero funcional ao PP também pode ser conseguida por outras técnicas, como ativação térmica ou em solução (este processo é caro, pois necessita de posterior separação do solvente e do excesso de anidrido maleico) [14].

A Figura 2.6 mostra os mecanismos de reação possíveis para enxertia do anidrido maleico na cadeia de PP no estado fundido na presença de peróxido orgânico [4]. Ainda existem algumas dúvidas a respeito do mecanismo exato de enxertia e sobre a estrutura química resultante deste mecanismo.

Alguns pesquisadores [14] constataram que, a partir do controle do processo de funcionalização atual é possível introduzir os grupos de MAH com maior frequência nos terminais da cadeia do PP do que em outra posição. Portanto, a estrutura química mais provável será a representada na Figura 2.7.

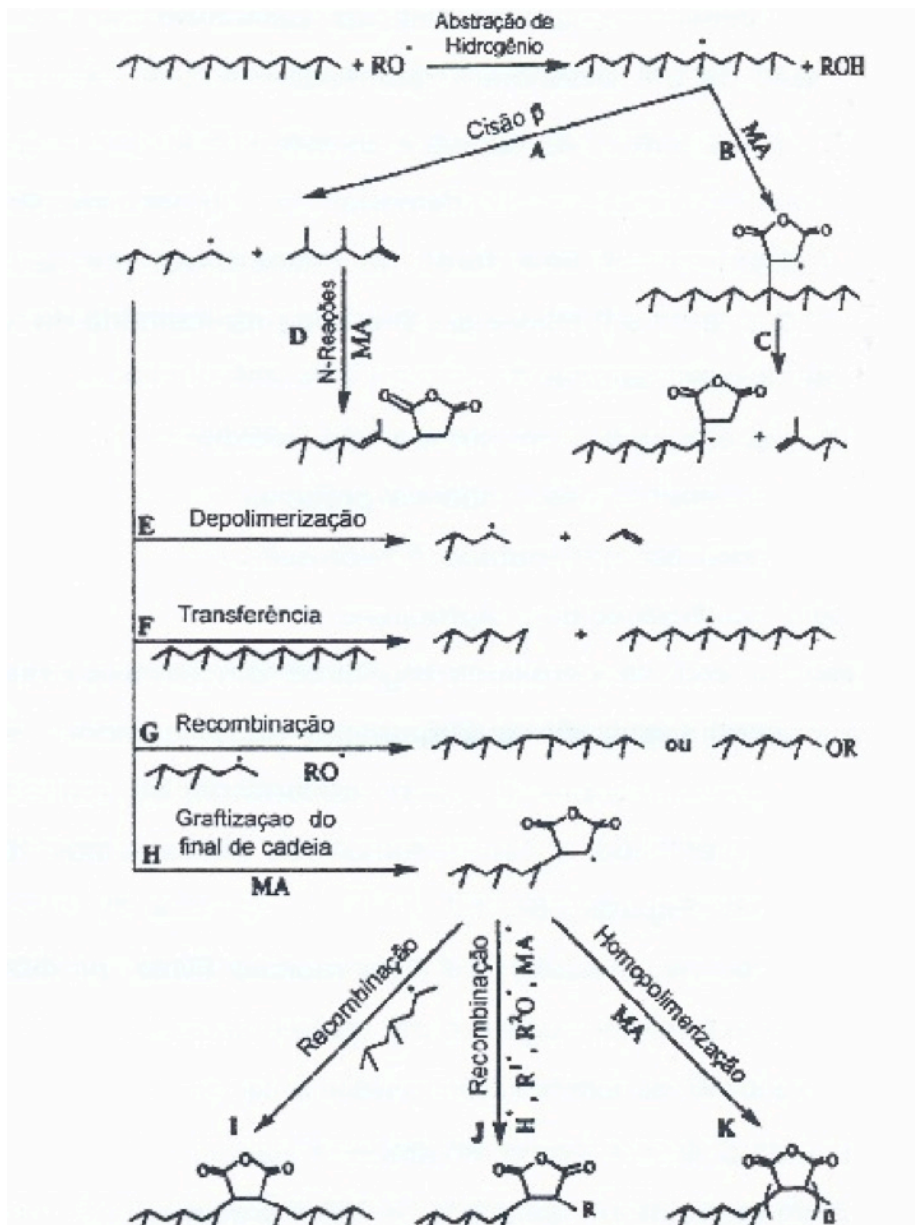


Figura 2.6: Mecanismos de reação possíveis para enxertia de anidrido maleico na cadeia do PP [4].

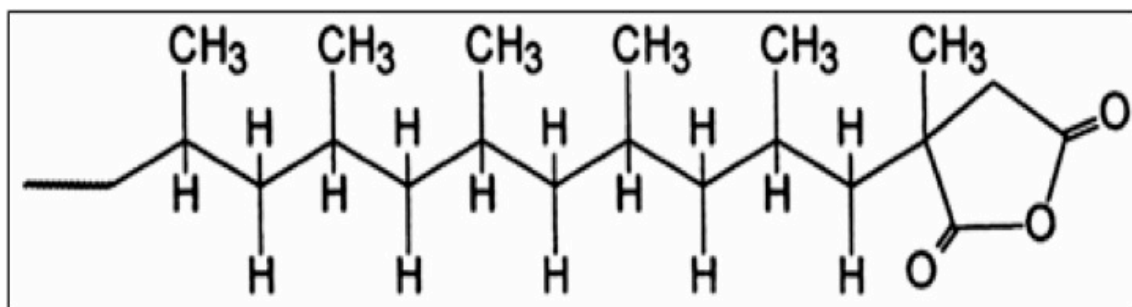


Figura 2.7: Estrutura química do PP enxertado com anidrido maleico [14].

2.3.3 Encimagem nas Fibras de Vidro (“Sizing”)

Na literatura, pouca informação é encontrada sobre o tratamento superficial ou encimagem (*sizing*) da fibra de vidro, empregada como reforço em compósitos termoplásticos. Esta escassez de informação se deve muito provavelmente à relutância dos fabricantes de fibras de vidro em revelar o segredo industrial sobre a composição do tratamento superficial das fibras. No entanto sabe-se que o principal papel dos “*sizings*” em fibra de vidro é o de proteger as fibras durante seu processamento, manter juntos os filamentos elementares que formam a fibra de vidro e criar ligações químicas e/ou físicas entre o agente de acoplagem e a matriz polimérica [35].

Fibras de vidro quando sem tratamento nenhum são materiais abrasivos e facilmente esfolados. Sendo assim se faz necessário proteger uma fibra do possível contato com a fibra vizinha e o “*sizing*” desempenha papel fundamental, facilitando o manuseio da fibra sem provocar quebras excessivas. Sem o “*sizing*” seria difícil até mesmo processar fibras de vidro em filamentos ou fios contínuos (“*Continuous Roving*”).

A encimagem, de forma geral, consiste em: 80-90% em peso (como dispersão aquosa) de ligantes chamados de “*film formers*”, que facilitam a junção dos filamentos para a formação do fio “*strand*”; 5-10% em peso de agentes de acoplagem (silano na maioria dos casos), que promovem a adesão entre as fibras produzidas e a matriz específica para a qual essas fibras funcionarão como reforço e 5-10% em peso de agentes auxiliares que previnem a abrasão entre os filamentos e que reduzem o atrito estático entre os filamentos (lubrificantes e agentes antiestáticos respectivamente). A quantidade de encimagem aplicada às fibras de vidro é entre 0,5-1,0% em peso [36]. A formulação de uma determinada encimagem é o principal meio através do qual os fabricantes de fibra de vidro adequam seus produtos para uma determinada aplicação, e então diferenciam seus produtos dos concorrentes.

No que diz respeito às propriedades interfaciais do compósito polimérico, encimagem é a principal variável e isso explica o motivo pela qual os fabricantes de FV relutam em revelar sua composição química.

A formulação de um determinado tipo de encimagem é influenciada significativamente pelo tipo de matriz polimérica a ser usada no compósito. Assim, a encimagem pode ser formulada ou de uma forma específica para uma determinada matriz, ou de uma forma geral para compatibilidade com várias matrizes poliméricas. No caso da matriz selecionada ser o PP, por exemplo, FV contendo uma encimagem que geralmente é constituída de uma poliolefina oxidada (PP maleado de baixo peso molecular, *Eastman Epolene E-43*), um *film-former* polimérico, um agente de acoplagem aminosilano (A1100, A1120 e A1130 da OSI) e um ácido orgânico (ácido tereftálico) são geralmente utilizadas. Nesta situação é possível obter aumentos expressivos nas propriedades mecânicas quando se compara ao uso de FV com outra encimagem (até com o mesmo tipo de agente aminosilânico, mas com diferentes ligantes e aditivos) desenvolvida para outra matriz polimérica, neste mesmo sistema [9].

Uma outra encimagem, comumente aplicada em fibras de vidro utilizadas como reforço em matrizes polares, como poliamidas, geralmente consiste em um agente de acoplagem aminosilano (com maior reatividade dada por maior presença de grupos amina para reagir com os grupos terminais carboxílicos nas cadeias de poliamidas) em combinação com ligantes que podem ser constituídos de uma mistura de poliuretano-acrílico [9]. Algumas matrizes poliméricas possuem semelhanças suficientes para que os fabricantes de FV possam oferecer um tipo de encimagem que tornam as fibras de vidro compatíveis com várias matrizes, por exemplo, uma FV compatível com a classe de matrizes polares ou apolares etc. Na verdade, os fabricantes de FV oferecem produtos "tri-compatíveis" que podem ser usados com resinas de poliéster, vinil, éster e resinas epóxi, por exemplo. Ressalta-se, no entanto que a escolha de um sizing "multi-compatível" pode ocasionar perdas de

desempenho mecânico no produto final que variam de 5 a 10%, dependendo do produto final, da resina e processo de fabricação.

2.4 Reforçamento Mecânico de Compósitos Poliméricos

A definição de compósito polimérico diz que é um material multifásico heterogêneo na escala macroscópica e microscópica que resulta da combinação racional de pelo menos dois elementos, com ganho em propriedades. Para o caso de termoplásticos reforçados com reforços fibrosos, o papel da matriz polimérica é o de transferir o esforço aplicado no material para o reforço que, devido às suas propriedades, é o principal responsável pela resistência do compósito. Os diferentes materiais não devem se dissolver ao entrar em contato e deve existir uma interface bem definida entre eles.

A interface entre a matriz polimérica e o reforço fibroso é definida pela forte interação física e/ou química entre os constituintes e deve formar um arranjo morfológico aleatório ou ordenado. A máxima eficiência de reforço mecânico (reforçamento) é dada pela combinação de características apropriadas dos três elementos em questão, matriz, reforço e da interface entre eles e as propriedades finais do material dependerão de:

- Propriedades e características individuais dos componentes
- Concentração relativa dos seus componentes
- Eficiência do processo de composição/compostagem e de conformação
- Natureza da interface fibra-polímero e da região interfacial

A predição de propriedades mecânicas de compósitos reforçados com fibras longas alinhadas como a rigidez, por exemplo, é de elevada complexidade matemática, principalmente quando a carga não é aplicada ao longo do eixo da fibra. Para os compósitos reforçados com fibras curtas, o problema se torna ainda mais complexo e mais suposições precisam ser feitas.

Um compósito real apresenta uma distribuição de orientação das fibras, que pode até variar de um ponto do moldado para outro e, portanto, qualquer trabalho de predição de propriedades fiel deve incluir o efeito de comprimento médio das fibras, distribuição de comprimentos de fibras e distribuição de orientação das fibras com respeito à carga aplicada.

A rigidez (módulo elástico associado) é a propriedade que mais obteve atenção com relação à predição de sua magnitude para os termoplásticos reforçados com fibras curtas e, portanto, pode ser obtida com maior precisão e confiança que as propriedades de resistência mecânica. Por outro lado, a resistência à tração e a tenacidade são propriedades de difícil previsão, mesmo em um compósito com fibras longas, enquanto que esse problema voltado para fibras curtas ainda não recebeu muita atenção. Outros fatores complicadores podem nascer da presença de uma camada interfacial de espessura e influência significativa entre a fibra e a matriz junto com a orientação molecular da matriz.

O objetivo de reforçar termoplásticos com fibras de vidro (TPRFVc) é sempre o de alcançar altos níveis de resistência e rigidez, inerentes aos reforços fibrosos desses compósitos. Quando da solicitação mecânica de um TPRFVc, o reforço deve ser o principal responsável por suportar a carga aplicada ao sistema e a fase contínua da matriz polimérica deve transmitir essa carga para o elemento de reforço.

A regra das misturas prevê as propriedades finais de um compósito baseando-se em suas concentrações e nas propriedades individuais dos componentes. Esta aproximação vem sendo estendida para aplicação no caso de fibras descontínuas de comprimento finito. No caso de fibras curtas (descontínuas) a tensão é transferida da matriz para a fibra através do efeito de cisalhamento na interface fibra-polímero e, conseqüentemente, o comprimento médio real efetivo das fibras juntamente com o grau de adesão interfacial são os parâmetros mais importantes.

A previsão de comportamento das propriedades de um material compósito é de extrema dificuldade devido à elevada complexidade dos sistemas e, mesmo que os princípios gerais sejam bem entendidos, as teorias e aproximações existentes trabalham apenas com suposições e sistemas mais simplificados.

Um caso particular da regra das misturas é a previsão do módulo de elasticidade (E) dos compósitos. Essa propriedade é relativamente insensível à microestrutura do material, diferente da resistência à tração (RT) que é uma propriedade altamente sensível à microestrutura e à interação interfacial fibra-polímero. A relação prevê o módulo de elasticidade como uma soma dos produtos destes com as frações volumétricas dos dois componentes (matriz polimérica e reforço fibroso) de um compósito de fibras contínuas uniaxialmente orientadas, testado na direção da orientação [2, 3]:

$$E_c = E_f \phi_f + E_m (1 - \phi_f) \quad (2.7)$$

onde E_f e E_m representam os módulos de elasticidade; ϕ_f é a fração volumétrica do reforço fibroso e ϕ_m , fração volumétrica da matriz, e igual à $(1-\phi_f)$.

Como pode ser observado na equação acima, o conceito ideal de reforço mecânico prediz que um sistema com duas fases possui um módulo com valor entre os módulos de seus componentes individuais. Segundo a teoria, que se encontra detalhada no Apêndice H, em um compósito de PP reforçado com FV, o módulo da matriz polimérica é aumentado então basicamente em proporção à fração volumétrica da adição de FV, se existir boa adesão interfacial, e terá um valor sempre menor do que a do módulo do reforço sozinho.

Para propriedades na direção transversal, representa-se um compósito unidirecional onde se aplica uma força na direção transversal à direção de orientação das fibras e tem-se a condição em que as tensões são iguais, tanto nas fibras como na matriz, representando o chamado estado de isotensão ou Critério de Reuss [1], como mostrado nas equações 2.8 e 2.9.

$$\frac{1}{E_{ct}} = \frac{\phi_f}{E_f} + \frac{\phi_m}{E_m} \quad (2.8)$$

ou

$$E_{ct} = \frac{E_m E_f}{E_m \phi_f + E_f (1 - \phi_f)} \quad (2.9)$$

A Figura 2.8 mostra a relação entre o módulo do compósito e a fração volumétrica de fibras para os dois modelos, sendo o modelo de Voigt (isodeformação) representado pela curva E_{cl} e o modelo de Reuss (isotensão) representado pela curva E_{ct} . Esses valores são, respectivamente, o valor máximo e mínimo de rigidez do compósito a uma dada concentração de fibras [1]. Deve-se lembrar que estas relações são obtidas a partir de aproximações simplificadas, desconsiderando, por exemplo, a existência de vazios no compósito.

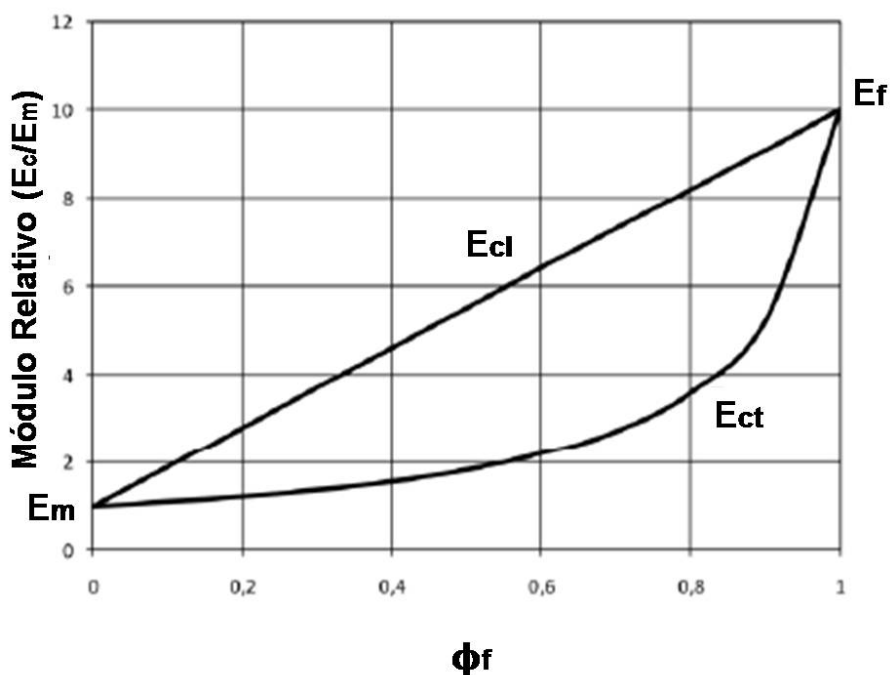


Figura 2.8: Dependência do módulo elástico transversal (E_{ct}) e longitudinal (E_{cl}) relativos em relação à fração volumétrica das fibras (ϕ_f).

Em termoplásticos reforçados com FV curtas, o escoamento proporcionado pelo fluxo desses materiais no estado fundido durante o processamento altera significativamente a orientação das fibras na matriz

polimérica. Esta característica de comportamento pode proporcionar orientação preferencial das fibras no compósito moldado. Por exemplo, materiais moldados por injeção, como os corpos-de-prova (CP) preparados neste trabalho, possuem um perfil de orientação das fibras na cavidade do moldado e isto gera camadas com fibras orientadas com maior ou menor intensidade. Como consequência disso as propriedades mecânicas apresentam uma dependência muito grande do estado de orientação.

Levando-se em conta o efeito de orientação nos TPRFc, introduz-se um fator de correção, chamado de fator de alinhamento k na equação 2.7, como mostrado abaixo:

$$E_c = E_f \phi_f k + E_m (1 - \phi_f) \quad (2.10)$$

Quando $k = 1$ as fibras estão totalmente alinhadas e testadas na direção do alinhamento e a equação 2.10 se torna a equação 2.7 e, quando $k < 1$ o módulo do compósito terá seu valor reduzido pois o reforço promovido pelas fibras se torna menos eficiente.

2.4.1 Predição da resistência de compósitos reforçados com fibras curtas

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

numa matriz polimérica é o de aumentar o módulo (rigidez) e a resistência do polímero. O tratamento teórico mais simplificado é baseado na "regra das misturas" e também pode ser utilizado para prever a propriedade de resistência através da equação 2.11 abaixo:

$$\sigma_c = \sigma_f V_f + \sigma'_m (1 - V_f) \quad (2.11)$$

onde σ_c , σ_f são as resistências à tração do compósito e fibra, σ'_m é a tensão da matriz na deformação máxima da fibra e, finalmente, V_f é a fração volumétrica da fibra. Lembrando que a equação 2.11 é válida para fibras longas (ou contínuas), alinhadas numa única direção e ensaiadas na direção de orientação das fibras. Como se sabe, na prática nem todas as fibras estão totalmente alinhadas e por isso, se introduz aqui também o fator de alinhamento, k , e a equação fica:

$$\sigma_c = \sigma_f V_f k + \sigma'_m (1 - V_f) \quad (2.12)$$

Para um compósito com fibras curtas e com uma distribuição de comprimentos, um comprimento de fibra crítico, l_{crit} , independente da tensão aplicada, pode ser definido como o comprimento mínimo de fibra no qual a tensão máxima permitida na fibra (ou a resistência da fibra), σ_{fu} , pode ser atingida [20].

$$\left(\frac{l_f}{d_f}\right)_{crit} = \frac{\sigma_{fu}}{2\tau_i} \quad (2.13)$$

A Equação (2.13), conhecida como equação de Kelly-Tyson, mostra que quanto maior o valor da resistência ao cisalhamento interfacial fibra-matriz (τ_i), obtido pelo aprimoramento da adesão interfacial, menor será o valor da razão de aspecto crítica $(l_f/d_f)_{crit}$ da fibra, ou seja, menores comprimentos médios de fibra serão necessários para um reforço eficiente no compósito, e o comprimento de transferência de tensão, l_t , para um dado diâmetro de fibra, deve ser igual ou maior que l_{crit} , para que a fibra seja carregada até a tensão máxima na falha do compósito (σ_{fu}). Se $l_t < l_{crit}$, a matriz se deformará

plasticamente ao redor da fibra e a carregará na sua porção central até um valor de tensão inferior ao máximo da fibra. Maior detalhamento teórico pode ser encontrado no Apêndice H.

Para $l_f < l_{crit}$, a tensão máxima na fibra pode não atingir a resistência à tração da fibra (Figura 2.9 (a)). Neste caso, a ligação interfacial fibra/matriz ou a matriz pode falhar antes da fibra atingir sua resistência potencial. Já para $l_f > l_{crit}$, a tensão máxima na fibra pode atingir a resistência à tração da fibra (Figura 2.9 (c)). Porém, abaixo de uma distância de $l_{crit}/2$ de cada extremidade, a fibra permanece não efetiva. Para um reforçamento efetivo, isto é, para a fibra ser usada em sua resistência potencial, deve-se selecionar $l_f \gg l_{crit}$.

Para um dado diâmetro e uma dada resistência de fibra, l_{crit} pode ser controlado aumentando-se ou decrescendo-se τ_i . Um agente de acoplamento compatível com a matriz pode aumentar, diminuindo o valor de l_{crit} . Se l_{crit} pode ser reduzido, o reforçamento efetivo pode ser atingido sem se mudar o comprimento original da fibra.

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

As FV descontínuas longas ($l_f > 5-10$ mm) proporcionam resistência superior ao compósito quando comparadas as fibras curtas ($l_f = 0,2 - 1,0$ mm), pelo fato das primeiras se aproximarem do comportamento de fibras contínuas.

A distribuição de tensão (tensão na fibra e tensão de cisalhamento interfacial) em fibras com diferentes comprimentos está mostrada na Figura 2.9 para uma dada tensão no compósito. A Figura 2.9 (c) mostra a variação da tensão na fibra para uma tensão no compósito crescente, para um comprimento de fibra maior que o comprimento crítico. Pode-se observar que com comprimentos pequenos, a extremidade da fibra é tracionada com uma tensão menor que a máxima tensão na fibra. Isto afeta a resistência e o módulo elástico do compósito. Quando a fibra possui um comprimento muito maior que

o comprimento de transferência de tensão o comportamento do compósito se aproxima do comportamento de compósitos reforçados com fibras contínuas.

Examinando-se a Figura 2.9 observa-se que a tensão de cisalhamento é máxima nas extremidades da fibra, assim a falha interfacial é mais provável de ocorrer nestas extremidades.

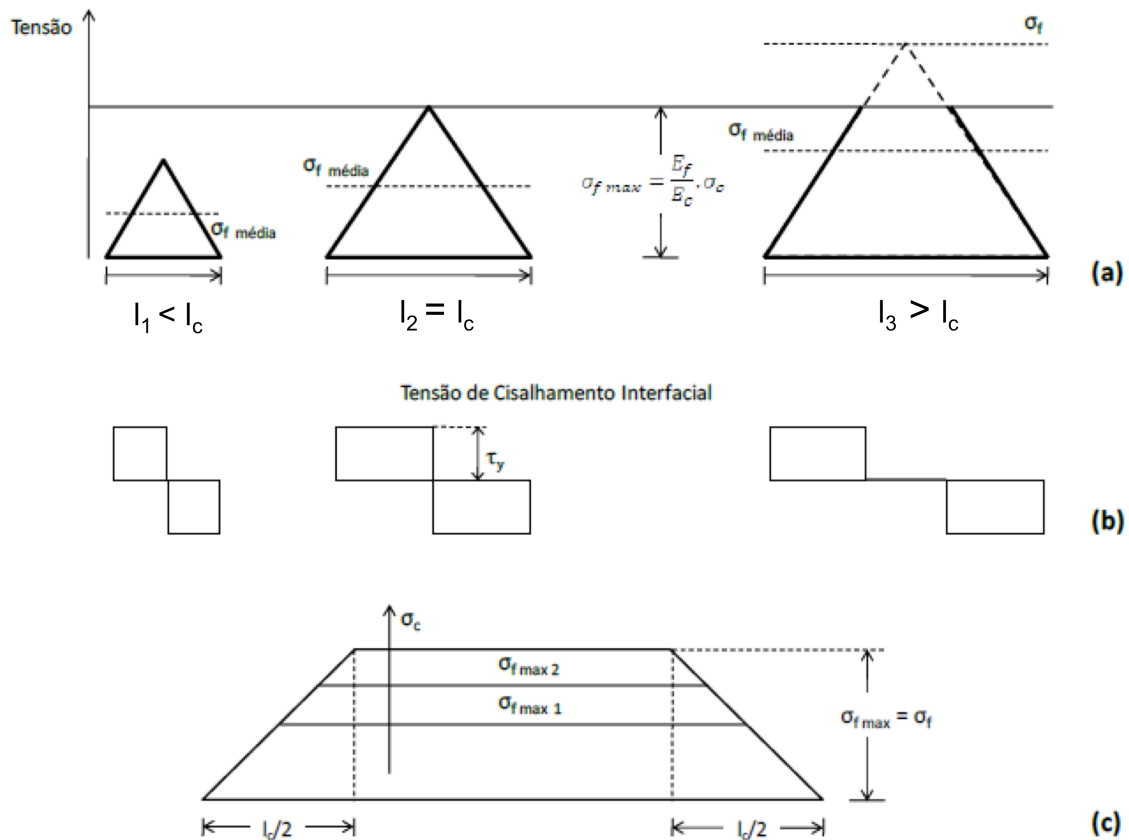


Figura 2.9: (a) e (b) variação de tensão e tensão de cisalhamento interfacial em fibra com diferentes comprimentos (compósito submetido à mesma tensão) e (c) influência de mudança na tensão no compósito em uma fibra mais longa que o comprimento crítico, l_c [20].

A Figura 2.10 mostra de forma resumida os principais parâmetros materiais que influenciam em maior ou menor grau na eficiência de reforçamento de termoplásticos com fibras curtas.

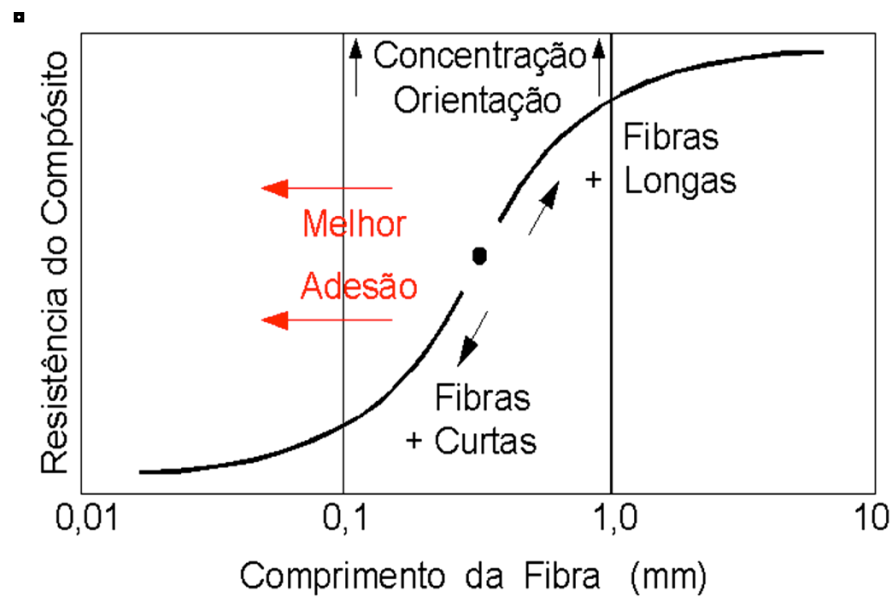


Figura 2.10: Principais fatores que afetam a resistência de TPRFVc [1].

Pode-se verificar neste gráfico que a resistência do compósito desloca-se ao longo da curva sigmoidal, através do ponto de referência na curva em “S” para valores maiores ou menores em função do comprimento da fibra. Um aumento na concentração e no grau de orientação das fibras desloca a curva verticalmente para cima. Esta curva também é deslocada horizontalmente à esquerda para comprimentos menores da fibra com aumento da adesão interfacial fibra-polímero. Quando a adesão interfacial é incrementada pelo uso de um agente de acoplamento interfacial no tratamento superficial das fibras de vidro numa matriz polimérica com grupo funcional reativo (ex.: nylons ou poliésteres) ou no caso de uma matriz apolar como de PP em combinação com um compatibilizante interfacial polimérico normalmente, a própria matriz de PP funcionalizada com anidrido maleico ou ácido acrílico, a curva inteira é deslocada para a esquerda, ou seja, para valores menores de comprimento de fibra, melhorando o desempenho do compósito conforme estipulado na Equação (2.13) de Kelly-Tyson. Portanto, é importante ressaltar a influência marcante do processo de compatibilização interfacial fibra-polímero para aumentar a eficiência de reforçamento de termoplásticos reforçados.

Sabe-se também que o valor limite da resistência ao cisalhamento interfacial (τ_i) alcançado com aprimoramento da adesão interfacial é limitado pela resistência ao cisalhamento da própria matriz do compósito, e esta quando previamente alcançada leva o compósito à falha [23].

Uma metodologia apresentada por Bowyer-Bader pode ser usada para prever a resposta tensão-deformação dos TPRFVc. Seguindo a análise de Kelly-Tyson, a tensão no compósito (σ_c) numa dada deformação ε_c pode ser computada ajustando-se a resposta a uma fórmula com dois parâmetros: o fator de orientação das fibras, k , e a resistência ao cisalhamento interfacial τ .

$$\sigma_c = k \left[\sum_0^{R_c} \Phi_x R_x \tau + \sum_{R_c}^{\infty} \varepsilon_c E_f \Phi_y \left(1 - \frac{\varepsilon_c E_f}{4R_y \tau} \right) \right] + \varepsilon_c E_m (1 - \Phi_f) \quad (2.14)$$

onde $R_c = l_{crit}/d_f$ é a razão de aspecto crítica das fibras ($R_y > R_c > R_x$), R_x é a razão de aspecto das fibras subcríticas, R_y é a razão de aspecto das fibras supercríticas, e l_c é o comprimento crítico da fibra.

Desde que a distribuição de tamanhos de fibras não seja estreita e R_c função de ε_c , o termo $\sum_0^{R_c} \Phi_x R_x \tau$ será a contribuição das fibras subcríticas e o termo $\sum_{R_c}^{\infty} \varepsilon_c E_f \Phi_y \left(1 - \frac{\varepsilon_c E_f}{4R_y \tau} \right)$ será a contribuição das fibras supercríticas. A contribuição da matriz será $\varepsilon_c E_m (1 - \Phi_f)$. Valores de k e τ_i são obtidos por uma rotina de ajuste iterativa. Um valor de k pode ser obtido de estudos microscópicos [3, 13].

2.5 Efeito de Fluxo na Orientação de Fibras

A anisotropia mecânica apresentada por compósitos poliméricos reforçados com fibras depende da fração volumétrica das fibras e também da orientação destas dentro do material. Em moldados por injeção de compósitos termoplásticos com fibras, a orientação das fibras em uma peça solidificada é resultado do movimento e alinhamento das fibras durante o escoamento do

material na etapa de preenchimento da cavidade do molde de injeção.

Em moldes em forma de disco e retangulares, para altas velocidades de injeção, tem-se observado uma distribuição de orientação ao longo da espessura do molde, tal como apresentado na Figura 2.11. Essa distribuição de orientação se divide em três camadas, basicamente, são elas: pele (“*skin layer*”) que se localiza junto à parede do molde e a região central (“*core region*”) que se localiza na camada logo abaixo da pele onde as fibras se alinham na direção do fluxo de preenchimento do molde e estão transversalmente posicionadas em relação a essa direção [70 - 72].

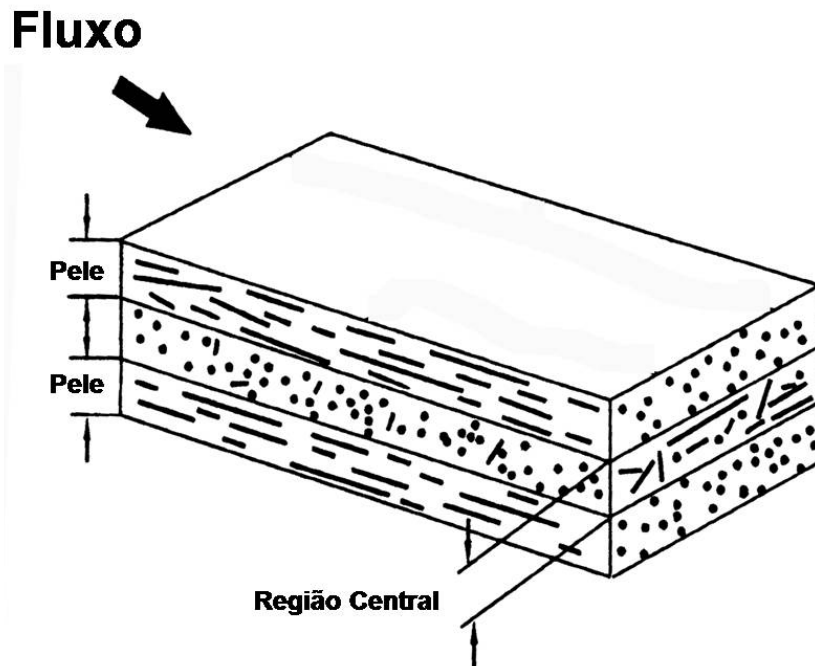


Figura 2.11: Orientação das fibras ao longo da espessura de uma peça moldada por injeção mostrando as regiões de pele e central [70].

Ao se manter constantes algumas variáveis de processamento como a velocidade de injeção, a temperatura do molde e a temperatura do fundido, a distribuição de orientação das fibras em moldados por injeção é determinada pelo campo de fluxo e pela interação fibra-fibra [73]. Dentro de uma cavidade retangular, é possível definir basicamente três regiões para o campo de fluxo de um fluido ao longo do comprimento da mesma: região de entrada, região de

fluxo cisalhante totalmente desenvolvido e região do fluxo frontal, onde ocorre o “Efeito de Fonte” (*Fountain Flow*) [71, 72, 74, 75]. Essas regiões estão representadas na figura 2.12 abaixo.

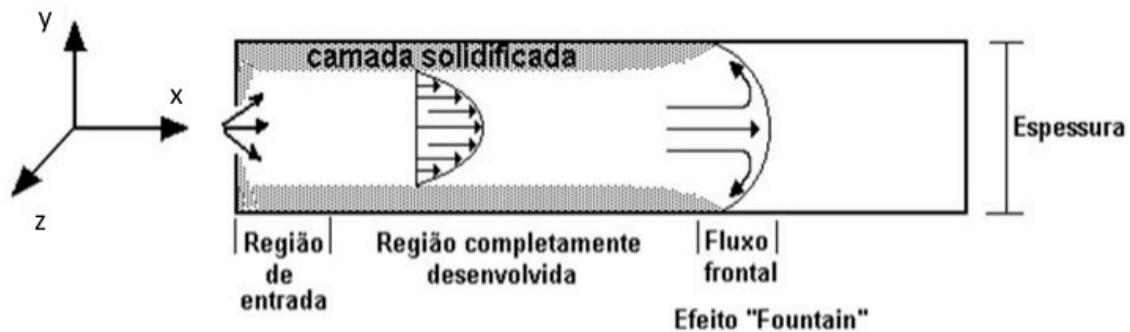


Figura 2.12: Fluxo dentro do molde durante o processo de moldagem por injeção [71].

O fluido é inicialmente sujeito a um fluxo compressional, ao entrar na cavidade do molde, as linhas de fluxo tornam-se divergentes e os elementos de fluido ou as fibras assumem uma orientação preferencialmente ortogonal ao eixo do molde (eixo x). Simultaneamente, o polímero fundido ao entrar em contato com a parede fria do molde se solidifica, formando uma camada solidificada.

O fluxo do fluido entre as camadas solidificadas perde o caráter de compressão e assume um perfil de velocidades de um fluido não-newtoniano. O perfil de velocidades depende, entre outros fatores, das características reológicas do fluido. Para polímeros com fibras esse perfil é bastante achatado e, conseqüentemente, pela ausência de cisalhamento na região central da peça moldada, a orientação final das fibras nessa região tende a ser praticamente a mesma daquela orientação transversal ao eixo x desenvolvida na região de entrada [72]. Alguma alteração nessa orientação transversal das fibras na região central da peça moldada pode advir do maior tempo de resfriamento e, portanto, do maior tempo de relaxação disponível para o material do centro.

À medida que o fluido avança, o perfil de velocidades muda consideravelmente e o fluido e as fibras passam a sofrer o “Efeito de Fonte” na região do fluxo frontal. A Figura 2.13 abaixo, mostra mais detalhadamente, esse efeito.

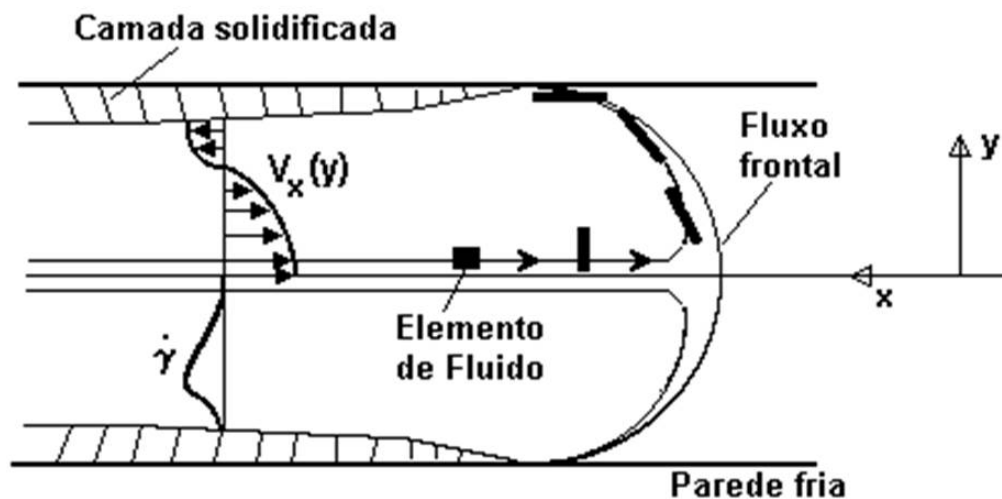


Figura 2.13: Fluxo frontal e “Efeito de Fonte” [75].

Quando o fluido e as fibras se aproximam do fluxo frontal, estes sofrem uma desaceleração na direção (x) e passam a exibir um componente de velocidade na direção (y) em virtude da ação de um fluxo elongacional. O movimento resultante das fibras/fluido é a translação em direção a parede do molde e a rotação das mesmas, o que proporciona, próximo à parede do molde, um alinhamento desses componentes na direção (x).

Além do fluxo elongacional, existe a contribuição do fluxo cisalhante na orientação das fibras e como pode ser observado, a taxa de cisalhamento tem seu valor máximo entre o centro e a parede do molde, porém em uma região mais próxima da parede. Isso explica a maior orientação molecular ou de fibras numa região próxima à parede, mas não junto à mesma. O fluxo cisalhante e o fluxo elongacional são dois efeitos que influenciam a orientação das fibras e atuam concomitantemente. Se o fluxo de cisalhamento for dominante na orientação das fibras, mais acentuada será a diferença na orientação apresentada junto à parede do molde e em uma região próxima a esta.

Baseado no exposto sobre o escoamento de um fluido dentro da cavidade retangular de um molde de injeção, o perfil de orientação das moléculas do polímero ou das fibras ao longo da espessura da cavidade do molde pode ser representado conforme ilustrado na figura 2.14.

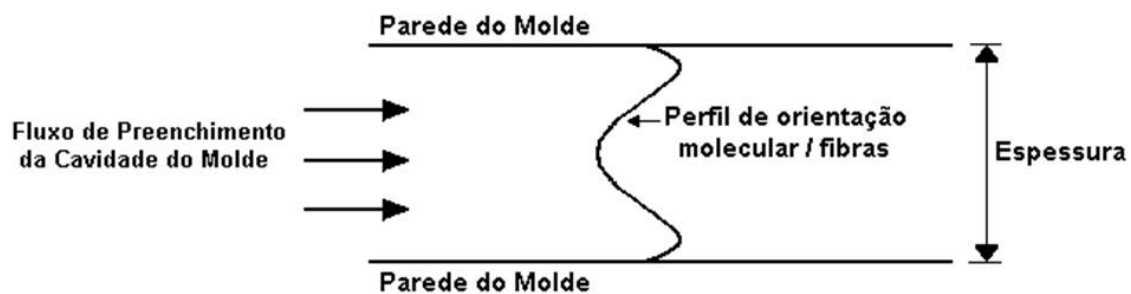


Figura 2.14: Representação do perfil de orientação molecular / fibras ao longo da espessura da cavidade de um molde de injeção.

De uma forma geral, além da geometria da cavidade do molde e da geometria e posicionamento da entrada da cavidade, as condições de processamento na moldagem por injeção determinam a distribuição de orientação das fibras ao longo da espessura do compósito, pois modificam o campo de fluxo do fluido durante seu escoamento. Dentre as condições de processamento as que têm influência direta é a velocidade de injeção, as temperaturas do molde e do fundido polimérico e a pressão de compactação [71, 72]. Por outro lado, mantidas as mesmas condições de processamento na moldagem por injeção e a mesma entrada/cavidade do molde, são as características reológicas do compósito [76], a concentração das fibras e a razão de aspecto das mesmas [73, 77, 78] que devem determinar o perfil de orientação das fibras no compósito.

2.6 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

As propriedades dinâmico-mecânicas em compósitos são determinadas pelas propriedades dos seus componentes, pela morfologia do sistema e principalmente pela natureza da interface reforço-matriz polimérica, sendo o

grau de adesão entre as fases uma propriedade da interface de alta importância para o bom desempenho dinâmico-mecânico de compósitos poliméricos [37].

Quando uma tensão é aplicada a um sólido perfeitamente elástico, a deformação ocorre exatamente em fase com a tensão aplicada. No caso de um material completamente viscoso, a resposta à tensão aplicada será a deformação em atraso de 90° com a tensão aplicada.

Os materiais poliméricos são materiais que apresentam simultaneamente comportamento elástico e viscoso sob condições deformacionais, recebendo assim a denominação de materiais viscoelásticos. Assim, quando um polímero é solicitado com uma tensão cíclica senoidal, a resposta na forma de deformação será também senoidal, mas estará atrasada em relação à tensão (ou seja, fora de fase), ou vice-versa, como apresentado na Figura 2.15. Isto é resultado do tempo necessário para que ocorram rearranjos moleculares (acomodação) ligados ao tempo de relaxação da cadeia polimérica, segmentos dela ou também de grupos laterais ou partes deles [38].

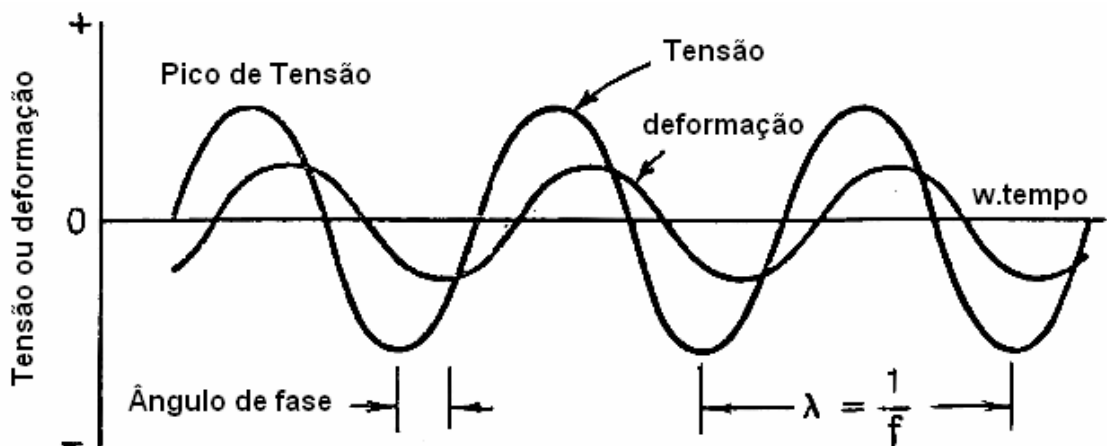


Figura 2.15: Relação entre tensão, deformação, frequência e ângulo de fase em DMTA de material viscoelástico (tensão média igual a zero) [38].

Quando um material polimérico é deformado, parte da energia é armazenada como energia potencial e parte é dissipada como calor, manifestada como amortecimento mecânico ou atrito interno. Para a determinação das propriedades deste comportamento viscoelástico, há a

necessidade de se trabalhar com um equipamento que proporciona análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) do material. Os resultados desta análise são informações da relação entre as propriedades dinâmicas do material e seus parâmetros estruturais (cristalinidade, orientação molecular, etc.) com variáveis ambientais ou externas aplicadas (temperatura, tensão, frequência, tempo, etc.).

A análise DMTA possibilita então a medição da dependência do material polimérico viscoelástico com a temperatura através do módulo dinâmico de armazenamento (E' no caso de ensaios em tração ou flexão ou G' no caso de ensaios em cisalhamento), relacionado à energia elástica armazenada como energia potencial; do módulo de perda (E'' no caso de ensaios em tração ou flexão ou G'' no caso de ensaios em cisalhamento), associado à dissipação de energia na forma de calor quando os materiais são deformados e, conseqüentemente, do amortecimento mecânico (ou tangente de perda) do material ($\tan \delta = E''/E'$ ou $\tan \delta = G''/G'$, razão adimensional), sendo a resposta (deformação de um material) avaliada em relação às forças periódicas (tensão) aplicadas, ou vice-versa. O módulo de armazenamento dinâmico indica a rigidez de um material sob condições de solicitação dinâmica. Pode ser o módulo de cisalhamento (G'), de flexão ou de tração (E'), dependendo da técnica de investigação.

Parâmetros experimentais como frequência, amplitude, taxa de aquecimento, entre outros, além do tipo de ensaio (tração, flexão ou cisalhamento), influenciam fortemente nos resultados.

A análise por DMTA testa o material em uma região em que a resposta viscoelástica é linear, onde a tensão é diretamente proporcional à deformação, fornecendo um valor de módulo elástico ($E = \sigma / \epsilon$) constante. Deve-se, portanto, manter o nível de deformação aplicada em valores baixos, principalmente em temperaturas baixas, onde os materiais são rígidos, com um alto módulo de armazenamento elástico e baixa habilidade de amortecimento mecânico. Assim, a razão entre tensão e deformação fornecerá um valor constante de módulo, em tração (E) ou em cisalhamento (G), com o módulo

independente da deformação comandada. Se isto não ocorrer, o material começará a sofrer deformação plástica, o que indicará que uma deformação crítica foi atingida. Após esta deformação crítica, o material sofrerá mudanças em suas propriedades e as equações usadas para avaliar sua resposta não serão mais válidas [38].

Para um comportamento viscoelástico linear, a tensão (σ) e a deformação (ϵ) podem ser expressas por:

$$\epsilon = \epsilon_0 \text{sen} \omega t \quad (\text{solicitação}) \quad (2.15)$$

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (2.16)$$

ou

$$\sigma = \sigma_0 \cos(\delta) \text{sen} \omega t + \sigma_0 \text{sen}(\delta) \cos \omega t \quad (2.17)$$

Onde ω é a frequência angular e δ é o ângulo de fase.

Em materiais viscoelásticos, a tensão resultante estará defasada da deformação por um ângulo de fase (δ) menor que 90° e é função das magnitudes dos picos e dos valores encontrados. Neste caso, a deformação aplicada e a tensão resultante variam em forma senoidal com o tempo, a uma taxa especificada pela frequência em ciclos por segundo.

A tensão consiste duas amplitudes de resposta:

- 1) $\sigma_0 \cdot \cos \delta \rightarrow$ componente em fase com a deformação;
- 2) $\sigma_0 \cdot \text{sen} \delta \rightarrow$ componente defasado com a deformação.

Quando a tensão é dividida pela deformação, o módulo pode ser obtido pela componente da tensão em fase (módulo "real" $\rightarrow E'$) e pela componente da tensão defasada (módulo "imaginário" $\rightarrow E''$).

$$\sigma = \epsilon_0 E' \text{sen} \omega t = \epsilon_0 E'' \cos \omega t \quad (2.18)$$

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos\delta \quad \text{e} \quad E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin\delta \quad (2.19)$$

Similarmente, as relações entre os picos de tensão e de deformação para outros tipos de deformação obedecem à relação: $|E^*| = E' + iE''$, ou $|G^*| = G' + iG''$, sendo E^* (ou G^*) o módulo complexo.

Módulo E' (ou G') são chamados de módulos de armazenamento porque são relacionados à energia armazenada como energia potencial, e sua liberação na deformação periódica. Módulo E'' (ou G'') são chamados de módulos de perda e são associados com a dissipação de energia como calor, quando os materiais são deformados.

Tangente de perda ($\tan \delta$) é chamado de amortecimento mecânico e é a razão da energia dissipada por ciclo pela máxima energia potencial armazenada durante o ciclo.

Assim $\tan \delta$ será definida como:

$$\tan\delta = \frac{E''}{E'} \quad (2.20)$$

A faixa de frequência utilizada na análise por DMTA de materiais poliméricos é de 0,01 a 104 Hz, sendo a mais usual na maioria dos materiais poliméricos de 1 Hz [38].

Na análise por DMTA são medidos os módulos da fase elástica (E') e viscosa (E'') do material polimérico, como uma função da geometria da amostra e das condições de ensaio, como faixa de temperatura, taxa de aquecimento e frequência da vibração. A relação entre os dois módulos ($\tan \delta$) é uma característica do material relacionado à sua movimentação e relaxação molecular, indicando quão longe está do estado elástico ideal, o comportamento do material polimérico [13].

2.7 Resistência ao Impacto e Mecânica de Fratura de TPRFc

Quando um sólido é sujeito a qualquer tipo de carregamento mecânico este pode absorver energia através de dois mecanismos, basicamente: o de criação de novas superfícies e o de deformação plástica do material. A capacidade total de absorção de energia ou tenacidade de um material pode ser melhorada através do aumento tanto do caminho que uma trinca percorre durante a separação das novas superfícies quanto da capacidade de deformação plástica apresentada pelo material.

Para um sistema matriz-material de reforço fixo, o desenvolvimento de compósitos com alta tenacidade requer um melhor entendimento do processo de fratura e dos mecanismos de absorção de energia associados. Pode-se assumir que a falha em um compósito com fibras de reforço advém de pequenos defeitos inerentes ao material. Estes defeitos podem ser fibras quebradas, falhas na matriz e interfaces desacopladas, conforme apresentado na Figura 2.16.

Neste sistema, quando da presença de uma trinca, as fibras logo atrás da ponta da trinca são arrancadas da matriz. Em alguns compósitos a tensão ao redor da ponta da trinca pode levar as fibras a desacoplarem da matriz antes de romperem. Quando fibras frágeis estão bem acopladas a uma matriz dúctil, estas tendem a desacoplarem antes da ponta da trinca, o que gera pontes de material da matriz que empescoçam e fraturam de maneira completamente dúctil.

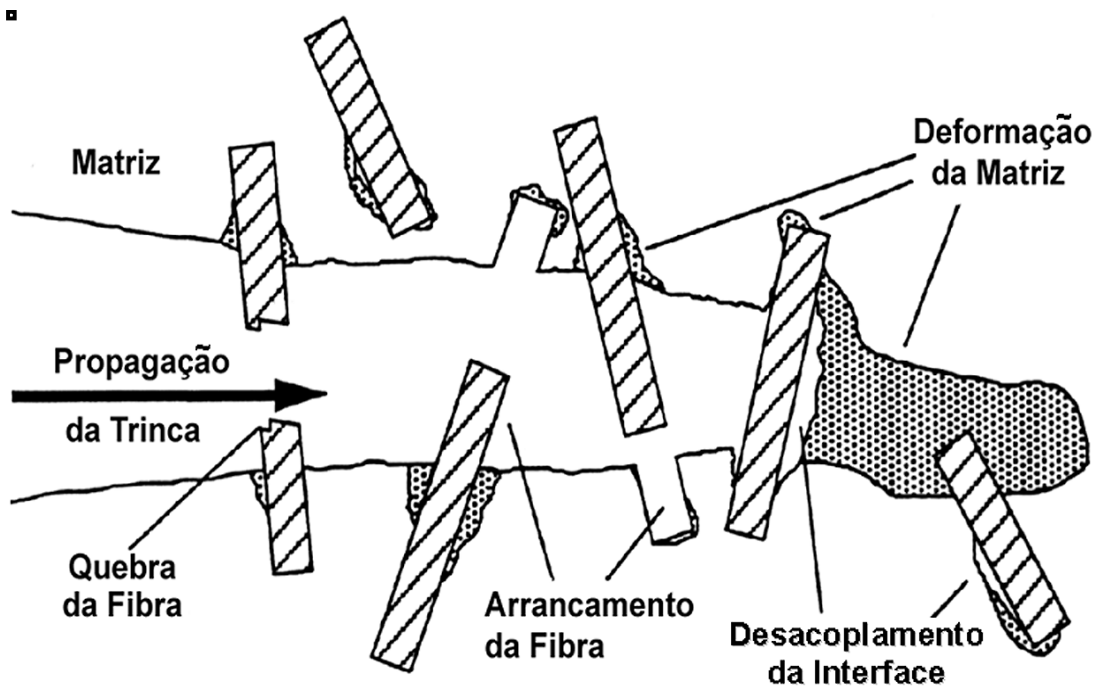


Figura 2.16: Os diversos mecanismos de dissipação de energia durante a propagação de uma trinca em um TPRFc.

Os vários mecanismos envolvidos durante a propagação de uma trinca quando somados resultam na energia total absorvida no processo de fratura e os fatores que causam aumento na energia de impacto também resultam no aumento da tenacidade à fratura dos compósitos. Embora ambos o rompimento e a deformação do material da matriz absorvam energia, a energia necessária para a deformação plástica é consideravelmente maior do que a contribuição energética de criação de novas superfícies. Quando uma trinca se propaga em apenas uma direção, a nova área produzida é pequena, o que produz reduzida energia de fratura.

O processo de desacoplamento (*debonding*) influencia as trincas que percorrem as fibras de reforço paralelamente. Neste processo, as interações químicas ou secundárias entre a fibra e a matriz são quebradas. Esse tipo de falha ocorre quando as fibras são rígidas e a interface é fraca. Se o desacoplamento é extenso, um aumento significativo na energia de fratura pode ser obtido. Essa energia de desacoplamento das fibras é da ordem da

resistência ao cisalhamento interfacial vezes a deformação na ruptura da matriz. O arrancamento (*pull-out*) ocorre quando fibras frágeis e descontínuas são embebidas em uma matriz tenaz. A concentração de tensão na matriz, produzida pela sucessiva quebra de fibras é aliviada por sua deformação e, portanto, impede uma trinca na matriz de encontrar fibras rompidas em diferentes pontos.

O desacoplamento acontece quando uma trinca na matriz é impossibilitada de propagar através de uma fibra. O arrancamento é o resultado da inabilidade de uma trinca iniciada na ruptura de uma fibra em propagar em uma matriz tenaz. O arrancamento é normalmente acompanhado de extensa deformação da matriz, que é praticamente ausente no desacoplamento. Portanto, arrancamento e desacoplamento de fibras podem parecer fenômenos semelhantes, pois ocorrem na interface fibra-matriz, mas são causados por condições mutuamente exclusivas. Por outro lado, ambos os fenômenos aumentam a energia de fratura total do compósito [20].

A tenacidade de um compósito pode ser definida então como a energia absorvida ou dissipada durante a propagação de uma trinca. Energia pode ser absorvida ou dissipada através dos mecanismos de desacoplamento interfacial fibra-matriz, do arrancamento das fibras, deformação da interface, deformação da matriz e de ruptura das próprias fibras, como mostra a Figura 2.16. O trabalho de fratura por arrancamento é atribuído ao trabalho friccional em arrancar as fibras quebradas da matriz.

As equações de trabalho de fratura predizem que este parâmetro será maximizado quando o comprimento médio das fibras for igual ao comprimento crítico. O trabalho de fratura é maximizado em um valor de resistência ao cisalhamento interfacial otimizado. Quando a interface é muito forte, se comparada à tensão coesiva da matriz, a propagação de trinca ocorre através da matriz e das fibras, sem desacoplamento na interface e o compósito exibirá um valor baixo de tenacidade à fratura. Quando a força de adesão interfacial é muito fraca, nenhum ganho é alcançado [64].

A mecânica de fratura elástica-linear (“Linear Elastic Fracture Mechanics” - LEFM), criada por Griffith, foi o primeiro método usado para caracterizar o processo de fratura em polímeros. A tenacidade à fratura, quando em regime de LEFM pode ser representada por fatores como fator de intensidade de tensão (K – “stress intensity factor”) ou G (“strain-energy release rate”). Quando K atinge um valor crítico, K_C , a falha ocorre e quando G atinge seu valor crítico G_C , a fratura ocorre. Os parâmetros K_C e G_C são muito usados para determinar e caracterizar a fratura frágil de polímeros.

Para o caso de polímeros com comportamento dúctil, ou seja, aqueles que apresentam a formação de uma larga zona de deformação plástica antes da iniciação de uma trinca, a caracterização da tenacidade à fratura usando conceitos da LEFM torna-se inadequada. Isso é devido à validade dessa teoria que a limita a pequenos escoamentos.

Sendo assim foi criado o método de J-integral que aborda novos conceitos que integram a mecânica de fratura não-linear (“non-linear fracture mechanics” - NLFM). Inicialmente foi aplicado à materiais metálicos, e depois estendeu-se aos plásticos dúcteis. Mas, apesar desse método ter obtido algum sucesso em determinar a tenacidade à fratura de alguns sistemas poliméricos com comportamento dúctil, alguns aspectos ainda são controversos.

A natureza do método padronizado para construção da curva J-R restringe a aplicação do método de J-integral apenas para testes com carga estática. Além disso, avaliar a tenacidade à fratura sob impacto usando esse método é difícil e caro. As determinações quanto ao tamanho do corpo de prova que garantem a obtenção da J-integral sob condições de deformação plana, tornam a aplicação do método na caracterização de filmes poliméricos finos impossível. Também é bastante reconhecido que a determinação do valor crítico da J-integral (J_{IC} , no modo I) medido na intersecção da curva J-R com a “blunting line” ($J = 2\sigma_y\Delta a$) não é adequado para alguns polímeros dúcteis, pois pode superestimar a resistência à trinca dos materiais testados.

2.7.1 Teoria de Griffith – Mecânica de Fratura Elástico-Linear (LEFM)

Quando uma força é aplicada num material, uma deformação decorrente de um deslocamento entre átomos é observada e isso gera trabalho sobre o corpo. Esse trabalho pode ser convertido em energia elástica (recuperável) armazenada pelo material e/ou em energia superficial consumida na criação de novas superfícies, por exemplo, durante o crescimento de trincas.

A hipótese de Griffith, comumente usada como um critério de fratura propõe que para que uma trinca aumente em tamanho, a taxa de queda da energia elástica armazenada deve ser maior ou igual à taxa na qual a energia superficial é criada durante o crescimento da trinca.

O material poderá sofrer o processo de fratura se a diferença de energia entre o trabalho realizado (W) e a energia elástica absorvida (U) superar a energia absorvida na criação de novas superfícies (γA) neste material, como está representado pela expressão (2.21), abaixo:

$$(W - U) = \gamma A \quad (2.21)$$

onde

γ = energia superficial do material por unidade de área

A = Área da nova superfície criada

Considerando que o processo de fratura do material origina-se durante o crescimento de uma trinca de comprimento a , o balanço de energia também variará com o tamanho da trinca e, a expressão considerando essa variação e a existência de um valor limite de taxa de energia necessária para a propagação da trinca é representada a seguir:

$$\frac{\partial(W-U)}{\partial a} \geq \gamma \frac{\partial A}{\partial a} \quad (2.22)$$

Como mostra a Figura 2.17, se considerarmos uma placa de material frágil de espessura B com uma trinca interna em crescimento de comprimento a , a área superficial pode ser escrita como:

$$A = 2Ba \quad (2.23)$$

E assim, a variação da área superficial A com o crescimento da trinca de comprimento a pode ser representada por:

$$\frac{\partial A}{\partial a} = 2B \quad (2.24)$$

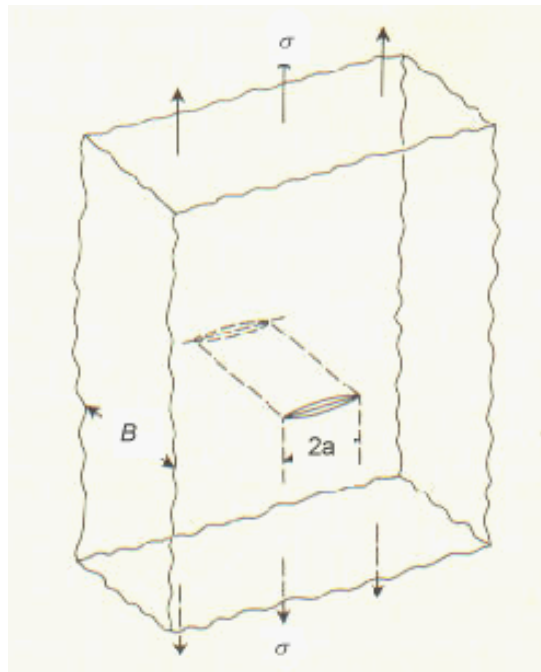


Figura 2.17: Trinca planar central em uma placa infinita sujeita a uma tensão trativa.

Substituindo a equação (2.24) na equação (2.22) e rearranjando a expressão, obtém-se uma correlação que estabelece a ocorrência ou não do crescimento da trinca em relação a um parâmetro material, γ .

$$\left(\frac{1}{B}\right) \frac{\partial(W-U)}{\partial a} \geq 2\gamma \quad (2.25)$$

Para a mecânica de fratura clássica desenvolvida por Griffith, o termo 2γ é geralmente substituído por G_c , que é uma propriedade material conhecida como “taxa crítica de liberação de energia elástica” ou, simplesmente “tenacidade à fratura”, e representa a energia necessária para aumentar o comprimento da trinca por uma unidade de comprimento e sua unidade é J/m^2 . E a equação (2.25) fica:

$$\left(\frac{1}{B}\right) \frac{\partial(W-U)}{\partial a} \geq G_c \quad (2.26)$$

Existem outras maneiras para caracterização da tenacidade de um material através de G_c e uma delas, em um estado de tensões biaxial, é através da expressão:

$$G_c = \frac{\sigma^2 \pi a}{E} \quad (2.27)$$

Através da análise da equação (2.27) percebe-se que o parâmetro G_c está relacionado com uma propriedade essencial do material que é sua rigidez, aqui no caso representado pelo módulo elástico E .

Se a espessura do material for suficientemente grande de forma a transformar o estado de tensão em triaxial, a expressão deve considerar mais uma propriedade material, como o coeficiente de poisson ν , e se transforma em:

$$G_c = \frac{\sigma^2 \pi a}{E} (1 - \nu^2) \quad (2.28)$$

O estado de tensões na região de extremidade da trinca é responsável pela possibilidade de que a tensão principal atinja um certo valor a partir do qual se inicie o processo de crescimento da trinca. Sendo assim, o “fator de intensidade de tensão” K , que é um parâmetro que caracteriza essa distribuição de tensões elásticas nas proximidades da extremidade da trinca, foi criado e pode ser obtido através da equação abaixo:

$$K = \sigma(\pi a)^{1/2} \quad (2.29)$$

Sendo assim, se a tensão exceder um certo valor crítico σ_c , para um comprimento de trinca de valor $2a$, o material sofrerá falha catastrófica. Portanto, existe um valor para o fator K que é crítico, chamado de K_c e conhecido como “tenacidade à fratura” ou “fator crítico de intensidade de tensão”.

Com as expressões para K_c e G_c , podemos encontrar uma expressão geral que os relaciona tanto para o caso biaxial quanto para o estado triaxial de tensões, dadas abaixo:

Estado biaxial de tensões:

$$K_c = (EG_c)^{1/2} \quad (2.30)$$

Estado triaxial de tensões:

$$K_c = \left[\frac{(EG_c)}{(1 - \nu^2)} \right]^{1/2} \quad (2.31)$$

Outro parâmetro importante para caracterizar a tenacidade de um material, principalmente polimérico, é a medida da sensibilidade à extremidade da trinca. Nos ensaios de medição dos parâmetros G_c e K_c , um entalhe (pré-trinca) de comprimento pré-estabelecido é feito por usinagem de corpos de prova, e a agudez desse entalhe dependerá dos aspectos geométricos da ferramenta de corte utilizada.

Cada material possui uma sensibilidade diferente em relação à agudez da ponta da trinca, pois possuem diferentes sensibilidades à concentração de tensão em torno da ponta da trinca. Materiais dúcteis possuem uma zona de deformação plástica delimitada por um raio r_p , e nessa região o material sofre escoamento. O valor de r_p pode ser calculado através da expressão:

$$r_p = \left(\frac{1}{2\pi} \right) \left(\frac{K}{\sigma_y} \right)^2 \quad (2.32)$$

onde σ_y é a tensão de escoamento do material e K o fator intensidade de tensão.

Somente se K atingir seu valor crítico K_c , o material sofrerá fratura, portanto o parâmetro $(K_c/\sigma_y)^2$, chamado de “fator de ductilidade”, pode ser utilizado para representar a tenacidade de polímeros dúcteis.

Do ponto de vista prático, um compósito deve ser tolerante à solicitações mecânicas de impacto (à altas taxas de deformação), ou seja, deve ser capaz de se deformar sem sofrer falha completa ou catastrófica, e para que isso aconteça, devem existir mecanismos capazes de absorver energia dentro do material compósito.

Alguns dos seguintes métodos podem ser considerados para o aprimoramento da tenacidade de materiais compósitos poliméricos [39].

- I. Uso de matrizes intrinsecamente tenazes como, por exemplo, matrizes modificadas com elastômeros.
- II. Aplicação de um recobrimento macio sobre as fibras de reforço que agirá como uma camada entre a fibra e a matriz no compósito final. Essa medida tem mostrado ser eficiente em reduzir o efeito de concentração de tensão das fibras.
- III. Uso da energia necessária para ocorrer desacoplamento interfacial polímero-fibra (“*debonding*”) e posteriormente o arrancamento das fibras da matriz (“*pull-out*”).
- IV. Uso de uma interface fraca entre a matriz e a fibra. Neste caso, o sistema de tensões triaxiais na ponta de uma trinca em crescimento causa o desacoplamento interfacial e, a partir daí um mecanismo clássico de embotamento da ponta da trinca toma lugar, como previsto por Cook e Gordon (1964).

É claro que as condições descritas acima em geral são contrastantes com àquelas requeridas quando se deseja boas propriedades mecânicas,

tais como rigidez e resistência à tração do compósito. Especialmente para o caso (IV), a presença da interface fraca resulta em uma má transferência de tensão da matriz para as fibras, o que por sua vez, gera uma baixa resistência e rigidez no compósito.

Cooper (1970) calculou a variação do trabalho de fratura com o comprimento de fibra usando um modelo baseado nos processos desacoplamento e arrancamento das fibras e concluiu que quando uma trinca percorre o material que está sendo solicitado, as fibras com $l < l_c$ são arrancadas da matriz ao invés de se quebrarem. A energia de fratura é, portanto uma combinação do trabalho necessário para desacoplar as fibras da matriz e do trabalho feito contra a fricção no arrancamento das fibras da matriz.

Segundo Cottrell (1964), a energia de fratura que provêm do processo de arrancamento das fibras, pode ser dada pela seguinte expressão:

$$W_1 = \frac{\phi_f l^2 \tau}{12d} \quad \text{para} \quad l < l_c \quad (2.33)$$

onde, d é o diâmetro da fibra, τ a tensão friccional interfacial, ϕ_f é a fração volumétrica da fibra e l é o comprimento da fibra. Quando $l > l_c$, apenas uma porção das fibras sofrerá arrancamento e, neste caso a energia é dada por:

$$W_2 = \frac{\phi_f \tau l_c^3}{12dl} \quad \text{para} \quad l > l_c \quad (2.34)$$

Sendo assim, W_1 é proporcional à l^2 para $l < l_c$ e, W_2 é proporcional a $1/l$ para $l > l_c$ e a forma da variação do trabalho de fratura com comprimento de fibra se dá como mostrado na Figura 2.18.

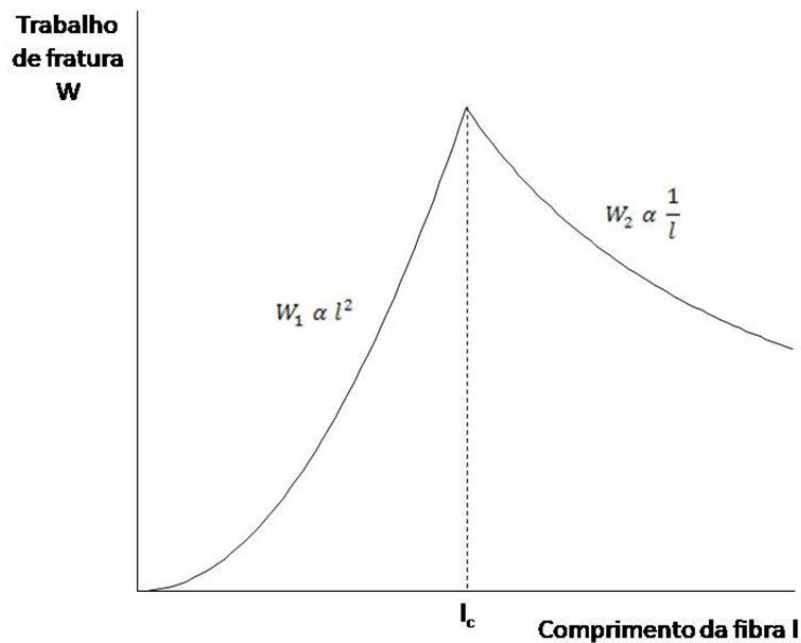


Figura 2.18: Dependência do trabalho de fratura do compósito com o comprimento da fibra.

Através da análise da Figura 2.18, é possível analisar que quando $l = l_c$, a energia atinge um valor máximo dado por:

$$W_{max} = \frac{\tau \phi_f l_c^2}{12d} \quad (2.35)$$

Mais especificamente, a essa energia deve ser adicionado o trabalho de fratura devido às fibras e à matriz, mais a energia para desacoplar as fibras, mas no entanto em algumas aplicações de interesse prático, a energia para arrancamento das fibras excede essas contribuições.

A área abaixo da curva de tensão-deformação até o ponto de fratura é uma medida do trabalho de fratura que se relaciona com parâmetros de mecânica de fratura como K_{Ic} e G_{Ic} , por exemplo. Para a maioria dos sistemas compósitos com fibras curtas, as condições que geram alta rigidez e módulo elástico resultam em diminuição da deformação até a ruptura e, portanto apresentam um trabalho de fratura muito inferior àquele da matriz pura.

O trabalho de fratura é dependente da presença de processos dissipativos de energia e, um mecanismo em um material compósito que pode apresentar forte contribuição é a energia necessária para arrancamento das

fibras da matriz durante a fratura de um compósito. Como já dito anteriormente, a tenacidade é maximizada quando as fibras possuem comprimentos $l = l_c$, mas essa não é a condição ótima para maximização de propriedades mecânicas como resistência (a tração e flexão), rigidez e módulo elástico.

A adição de fibras frágeis a uma matriz dúctil reduzirá a elongação na ruptura do compósito e a contribuição do arrancamento das fibras ao trabalho de fratura será mínima não conseguindo compensar essa influência. Em elevadas frações volumétricas de fibras adicionadas no compósito, quando a ductilidade da matriz é reduzida, as fibras que possuem $l < l_c$ contribuirão substancialmente ao trabalho de fratura do compósito devido ao efeito de restrição de movimento promovido pelas fibras mais próximas (em altas concentrações). Esse efeito possui influência direta na resistência ao impacto do compósito como um todo.

A modificação da adesão interfacial fibra-matriz também tem forte influência no comportamento de impacto dos compósitos, tanto por modificação química da superfície da fibra quanto da matriz. O uso de uma intercamada especial e bem desenhada entre a fibra e a matriz tem se mostrado eficaz para maximizar propriedades de tenacidade à fratura de compósitos com fibras curtas [6].

2.7.2 Mecânica de Fratura não-linear (NLFM)

2.7.2.1 O Método de J-integral

Materiais dúcteis como os polímeros, compósitos poliméricos, blendas poliméricas, plásticos tenacificados etc apresentam um comportamento não-linear e por isso para avaliar o comportamento de fratura desses materiais, o desenvolvimento de novas teorias integrando a mecânica de fratura não-linear se tornou necessário. A partir dessa necessidade foi desenvolvido o método de J-integral que é uma integral de contorno independente do caminho, que descreve as tensões, deformações e deslocamentos, de qualquer caminho de

uma trinca isolada com deformação elástica linear ou não-linear, precedendo o crescimento da trinca. Para uma trinca bidimensional, a J-integral é dada por:

$$J = \oint_C \left(W dy - T \frac{\partial u}{\partial x} ds \right) \quad (2.36)$$

onde (x,y) são as coordenadas retangulares normais a frente da trinca, y é perpendicular à superfície de fratura, ds é o incremento do comprimento do arco ao longo de um contorno C e W é a densidade de energia deformacional. A Figura 2.19 abaixo mostra o descrito na equação (2.36):

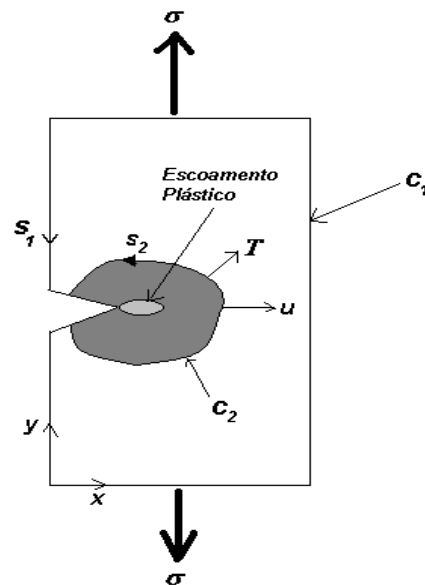


Figura 2.19: Transferência de energia deformacional na região em torno da extremidade da trinca.

A J-integral é considerada uma taxa de liberação de energia elástica não-linear e pode ser vista como equivalente à G no caso elástico-linear. Sendo assim, J é relacionada à taxa de liberação de energia potencial associada com o movimento ou deslocamento da trinca em um material elástico linear e/ou não-linear.

Para o caso da fratura elástica linear, $J_c = G_c$ e para a fratura elasto-plástica, Sumpter e Turner propuseram que J pode ser separado em uma contribuição elástica, J_e e em uma parte plástica, J_p , como mostra a equação (2.37) abaixo:

$$J = J_e + J_p = \frac{\eta_e U_e}{(W-a)B} + \frac{\eta_p U_p}{(W-a)B} \quad (2.37)$$

onde U_e e U_p são as componentes de energia elástica e plástica da energia total, η_p e η_e são os correspondentes fatores de correção de geometria respectivamente.

2.7.2.2 Teoria do Trabalho Essencial de Fratura (EWF)

O conceito de trabalho essencial de fratura (do Inglês “*Essential Work of Fracture*” - EWF) foi originalmente sugerido por Broberg e posteriormente desenvolvido por Cotterell e Mai [55]. Esta teoria propõe que, durante o carregamento de um sólido dúctil com uma pré-trinca, o processo de fratura e a deformação plástica acontecem em diferentes regiões. A zona de processo de fratura interna (do inglês “*fracture process zone*” - FPZ) e a zona de deformação plástica mais exterior (do inglês “*plastic deformation zone*” - PDZ) são mostradas na Figura 2.20 abaixo.

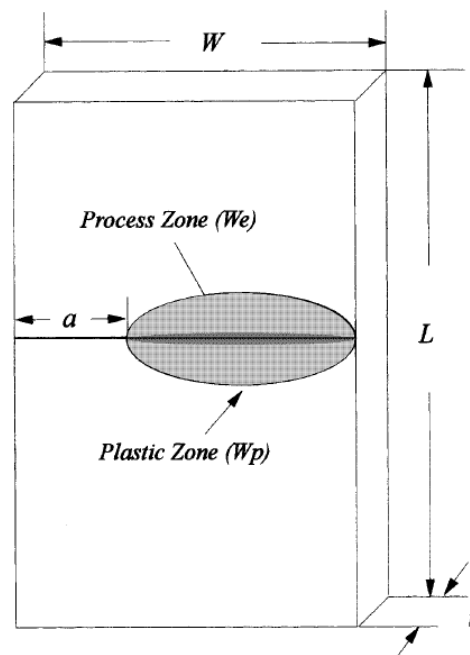


Figura 2.20: A zona de deformação plástica (“*Plastic Deformation Zone*” - PDZ) e a zona de processo de fratura (“*Fracture Process Zone*” - FPZ).

Durante a propagação de uma trinca, uma grande parte do trabalho de fratura dissipado na zona plástica não é diretamente associada com o processo de fratura em si. Apenas aquele trabalho usado na zona de processo de fratura é uma constante do material testado. Sendo assim, o trabalho total de fratura, W_f , pode ser separado em duas partes:

$$W_f = W_e + W_p \quad (2.38)$$

onde: W_e é o trabalho essencial de fratura (Energia dissipada na FPZ) e W_p é o trabalho não-essencial de fratura (Energia dissipada na PDZ).

Fisicamente, W_e é o trabalho necessário para a criação de duas novas superfícies de fratura e é consumido no processo de fratura envolvido. Em fratura frágil de polímero vítreos, W_e é usado para esticar/deformar e posteriormente quebrar as fibrilas formadas na zona das microfibrilações (“*crazes*”) na ponta da trinca (Figura 2.21 (a)). No caso de polímeros dúcteis, W_e é consumido para formar e subseqüentemente quebrar a zona empescoçada a frente da ponta da trinca (Figura 2.21 (b)).

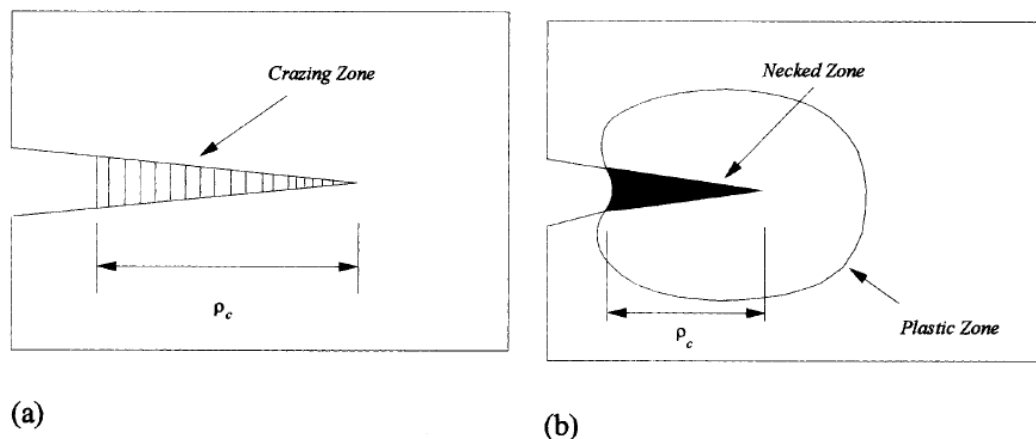


Figura 2.21: Zona do processo de deformação plástica na ponta da trinca em um polímero vítreo (a) e em um polímero dúctil (b).

Essencialmente, W_p é uma energia superficial e é proporcional ao comprimento do ligamento ($l = W-a$) para uma dada espessura, e W_p é uma

energia de volume proporcional à l^2 , portanto W_f pode ser escrito da seguinte forma:

$$W_f = w_e t l + \beta w_p t l^2 \quad (2.39)$$

$$w_f = \left(\frac{W_f}{t l} \right) = w_e + \beta w_p l \quad (2.40)$$

onde: w_f = trabalho de fratura total específico, w_e = trabalho essencial de fratura específico, w_p = trabalho não-essencial de fratura específico (ou trabalho plástico específico), β = fator de forma da zona plástica, t = espessura, W = largura, l = comprimento de ligamento e a = comprimento de trinca inicial.

Em muitos trabalhos é assumido que w_e é uma constante material e que w_p e β são independentes de l . Quando w_f é plotado contra l , deve então existir uma relação linear entre os dois. Ao extrapolar essa linha para $l = 0$, w_e pode ser determinado através da intersecção com o eixo-y, e o coeficiente angular da reta fornecerá o valor de $\beta \cdot w_p$, como mostrado na Figura 2.22.

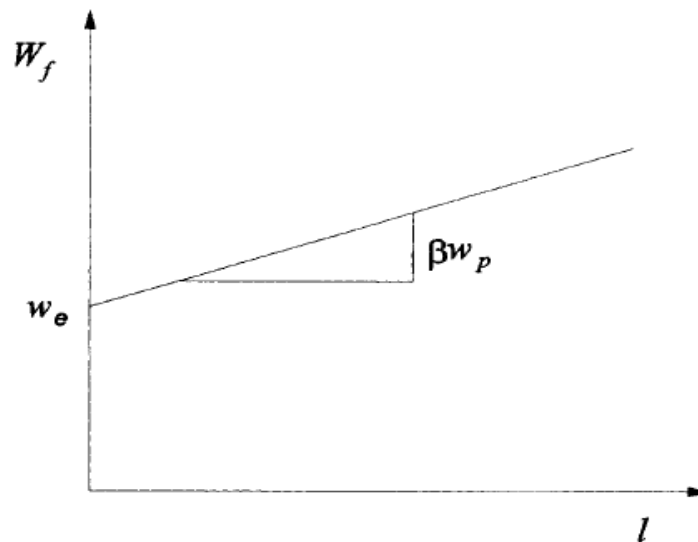


Figura 2.22: Curva que mostra a relação linear entre w_f e l .

A obtenção dessa relação linear apenas ocorre se a similaridade geométrica for mantida para todos os comprimentos de ligamento, pois β muda com a geometria do corpo de prova e tamanho inicial de trinca.

Ao reduzir o comprimento de ligamento, a deformação plástica na trinca aumenta e a condição de deformação-plana é aproximada. Sendo assim, segundo o estado de tensão da região do ligamento, existem dois tipos de trabalhos essenciais de fratura disponíveis, são eles: o trabalho essencial de fratura específico em tensão-plana, w_e , e o trabalho essencial de fratura específico em deformação-plana, w_{Ie} .

Se a razão l/t for grande o suficiente para assegurar a condição de tensão-plana na área do ligamento, w_e pode ser obtido na curva de w_e versus l através da extrapolação da reta até comprimento de ligamento igual à zero, e é uma constante material para uma dada espessura. Com a redução da razão l/t , a deformação plástica aumenta e a transição de tensão-plana para deformação-plana pode ocorrer em um determinado valor de l/t , deslocando a curva para baixo, conforme apresentado na Figura 2.23. Se, a espessura do corpo de prova satisfizer o mesmo critério de tamanho de uma medida válida de J_{Ic} de acordo com a equação (2.41), a condição de deformação-plana será alcançada com a posterior diminuição do comprimento de ligamento e, w_{Ie} pode ser obtido do intercepto com o eixo-y.

Alguns autores publicaram evidências de que essa transição ocorre na faixa da razão de l/t entre 3 e 5, e além disso é sabido que uma relação linear na região de transição é difícil de ser obtida.

$$B \geq 25 \left(\frac{w_{Ie}}{\sigma_y} \right) \quad (2.41)$$

onde B = espessura, σ_y = tensão de escoamento, w_{Ie} = trabalho essencial de fratura específico em deformação-plana.

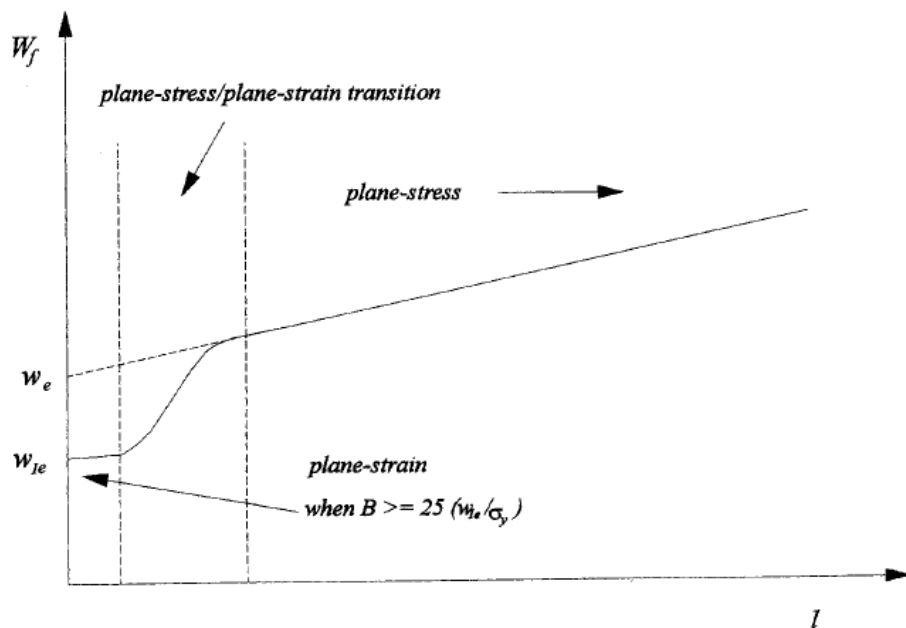


Figura 2.23: Desenho esquemático de W_f contra comprimento de ligamento l , mostrando as regiões de tensão-plana e deformação-plana.

A análise teórica mostra que o trabalho essencial de fratura é equivalente ao método de J-integral para todos os modos de fratura.

Teoricamente, o trabalho essencial de fratura em modo I, pode ser definido como:

$$w_e = d \int_0^{\bar{\varepsilon}_n} \bar{\sigma} d\bar{\varepsilon} + \int_{\varepsilon_n d}^{\delta_{IC}} \sigma(\Delta_1) d\Delta_1 \quad (2.42)$$

onde: d = espessura da zona de processo de fratura (FPZ), e é da ordem da espessura da placa, $(\bar{\sigma}, \bar{\varepsilon})$ = tensão e deformação verdadeiras, respectivamente, $(\bar{\varepsilon}_n, \varepsilon_n)$ = deformação de empescoçamento real e de engenharia, respectivamente, Δ_1 = deslocamento da abertura da ponta da trinca na zona de processo de fratura (FPZ), δ_{IC} = valor crítico de Δ_1 em modo I e σ = tensão de engenharia.

Somente pela observação da equação (2.42), pode-se concluir que o primeiro componente equivale ao trabalho plástico através do empescoçamento, e o segundo componente se refere ao trabalho de fratura do

pescoço. A Figura 2.24 abaixo mostra esquematicamente o contorno usado para definir teoricamente o valor de w_e .

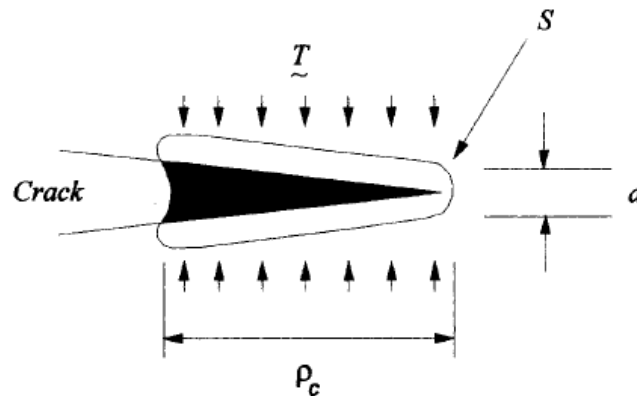


Figura 2.24: Contorno esquemático usado para definir w_e na equação (2.42).

No livro “Fracture Mechanics Testing Methods for Polymers, Adhesives and Composites”, o autor E. Clutton no capítulo de título “Essential Work of Fracture” [45], além de discernir sobre o embasamento teórico de EWF, explica a técnica e expõe uma série de trabalhos feitos em diversos laboratórios em diversas localidades com o objetivo de analisar as condições e parâmetros de ensaio que tornariam essa técnica aplicável e reproduzível em qualquer lugar.

Os principais pontos apontados por ele compreendem parâmetros geométricos de corpos-de-prova, velocidades de travessa durante o ensaio, relação espessura-comprimentos de ligamento, a constatação um pouco subjetiva de que, para que o ensaio de EWF seja confiável, toda a extensão do comprimento de ligamento deve escoar antes de a trinca percorrer esse caminho e o material entrar em processo de falha, um tratamento estatístico e um critério de tensões corretos, quantidade de pontos suficientes para construção da curva w_f versus l , entre outros.

3. ESTADO DA ARTE

Os principais assuntos abordados neste capítulo incluem: compatibilização interfacial, propriedades mecânicas de curta duração, mecânica de fratura e trabalho essencial de fratura em compósitos termoplásticos de PP/FV. Sendo assim, alguns artigos foram selecionados e tomados como base para a realização de uma revisão bibliográfica atualizada sobre esses temas. A escolha dos tópicos a serem abordados baseou-se no fato de que o desempenho mecânico em compósitos termoplásticos depende diretamente do comportamento de fratura em curto e longo prazo e isto está intimamente associado ao tipo e natureza da interface formada. É importante ressaltar que para o caso de compósitos de PP/FV esta interface/interfase pode ter suas características alteradas em função do tipo de sistema de compatibilização utilizado.

Os bancos de dados utilizados na pesquisa bibliográfica sobre o “estado da arte” foram principalmente os seguintes: Science Direct (www.sciencedirect.com), Periódicos CAPES (www.periodicos.capes.gov.br) e ISI Web of Knowledge (web of science www.isiknowledge.com).

Ainda hoje, o tema de compatibilização interfacial em compósitos de PP/FV é objeto de muita pesquisa científica e tecnológica. Sabe-se que um melhor desempenho mecânico neste compósito pode ser alcançado através da utilização conjunta de um adequado agente de acoplamento (aminossilano), empregado no pré-tratamento da FV e um compatibilizante interfacial de PP maleado, melhorando assim a adesão interfacial fibra-polímero neste compósito de matriz polimérica apolar e quimicamente inerte.

H. G. Karian [6] em seu trabalho sobre acoplamento interfacial em compósitos de PP/FV considerou que o modelo de “escova polimérica” apresentado na Figura 2.5 mostrada no capítulo anterior de fundamentos teóricos e revisão bibliográfica, mostra bem a interfase constituída de copolímero de PP-co-siloxano formada entre a matriz de PP e a superfície da FV pré-tratada com um aminosilano. Observa-se pela figura que o grupo

funcional de anidrido maleico (MAH) do compatibilizante reage quimicamente com o grupo organofuncional amina do siloxano depositado na superfície da FV gerando fortes ligações covalentes e interagindo fisicamente através do emaranhamento molecular com a matriz de PP, sendo de fundamental importância que a extensão da cadeia deste PP copolímero deve cocristalizar com a fase cristalina da matriz de PP para que ocorra uma forte interação interfacial. Além disso, características do compatibilizante interfacial de PP-g-MAH, tais como a quantidade de grupos funcionais MAH, peso molecular e arquitetura de enxertia das moléculas de PP funcionalizada (onde o grupo anidrido está inserido na cadeia principal) também são relacionados à eficiência do processo de compatibilização [6-9]. Essa compatibilização interfacial inicialmente induzida com a introdução do compatibilizante na forma de um ligante polimérico (“film former”) adicionado na composição da encimagem utilizada no tratamento superficial da FV [5-7].

R. Constable [9] constatou que o uso de uma FV curta compatível com poliamidas e contendo um agente de acoplamento aminosilânico para reforçar PP promove propriedades mecânicas muito abaixo daquelas apresentadas pela própria resina base, mas a adição de PP-g-MAH pode gerar um aumento de até 300% na resistência à tração. Essa constatação indica que este tipo de FV, compatível com matrizes polares de poliamidas, contém um alto grau de funcionalidade amina, maior do que o presente em FV curta empregada para PP. Conseqüentemente, o uso de teores maiores do PP-g-MAH poderia contribuir para aprimoramento de propriedades mecânicas, através de um grau maior de adesão interfacial, em compósitos de PP/FV com esse tipo de FV.

Claudine Roux e colaboradores [40] estudaram a influência da adição combinada de diferentes tipos de PP modificado e diferentes tratamentos superficiais (encimagens) em FV nas propriedades mecânicas de compósitos de PP/FVc. Três tipos diferentes de PP modificado foram utilizados: dois tipos de PP maleado; um com baixo nível de graftização (PP-g-0,15%MAH) e MFI = 5g/10min e outro com alto nível de graftização (PP-g-0,8%MAH) e MFI = 50g/10min e um PP modificado com ácido acrílico (AA) com elevado nível de

graftização (PP-g-6%AA) e MFI = 40g/10min. Também foram utilizados três tipos distintos de fibra de vidro: FV com tratamento superficial recomendado para utilização em compósitos de PP, FV com remoção do tratamento superficial após processo de pirólise e FV com novo tratamento superficial composto por γ -aminopropilsilano (γ -APS) após pirólise.

Os resultados mostraram que a interface fibra-matriz é um dos principais parâmetros que controlam as propriedades mecânicas desses compósitos. Assim, para melhorar o desempenho mecânico dos compósitos se faz necessário a adição de promotores de adesão, onde o nível de graftização e a habilidade destes em migrar para a região interfacial são de fundamental importância. Além disso, a utilização de um tratamento superficial apropriado sobre as FV pode promover a adesão através de interações físicas e reações químicas na interface.

Observou-se também que na maior parte das combinações entre PP modificado e FV, o aumento no teor de PP modificado faz com que as propriedades de RT e RI aumentem inicialmente e após uma concentração mínima do compatibilizante tendem a nivelar estas propriedades. A eficiência dos PP modificados seguiu a seguinte ordem: PP-g-6%AA < PP-g-0,15%MAH < PP-g-0,8%MAH. A maior reatividade do MAH comparado ao AA foi explicado como sendo a provável razão para o melhor desempenho observado em compósitos de PP-g-MAH comparado ao compósito de PP-g-6%AA. A combinação entre maior nível de graftização e menor viscosidade explica o melhor desempenho encontrado em compósitos de PP-g-0,8%MAH comparado com compósitos de PP-g-0,15%MAH. PP modificado com menor viscosidade e o maior nível de graftização resultam em facilitada difusão do material para a região interfacial e conseqüentemente maior número de reações de compatibilização na interface.

D. Bikiaris e colaboradores [41] estudaram a influência de adições individuais e combinadas de diferentes agentes de acoplamento silanos organofuncionais e PP funcionalizado com anidrido maleico (PP-g-MAH), na adesão interfacial de compósitos de PP/FV.

Três tipos diferentes de FV foram utilizados: em um primeiro tipo de FV, denominado de (F1), as fibras receberam um tratamento térmico para remoção da encimagem original então presente, um segundo tipo (F2) eram a mesma fibra de vidro (F1) mas com um tratamento superficial composto de 97% (em volume) de 3-aminopropiltrimetoxissilano [$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, APTMS] e o terceiro tipo de fibras (F3) eram as mesmas fibras (F1) com um tratamento superficial composto por 99% (em volume) de 3-aminopropiltriethoxissilano [$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, APTES]. O PP-g-MAH utilizado neste trabalho continha 0,8% em peso de MAH.

Os resultados mostraram que compósitos de PP/FV podem ter a interface efetivamente melhorada com a utilização de agentes de acoplamento silano organofuncionais. Neste caso a adesão é promovida através do emaranhamento entre as cadeias poliméricas do agente de acoplamento e da matriz. Aumentos na adesão interfacial resultam em compósitos com melhores propriedades mecânicas. Compósitos acoplados com APTMS mostraram melhores propriedades mecânicas quando comparados aos materiais acoplados com APTES. A possível razão para isso é a presença do grupo metóxi no APTMS que apresenta um menor volume comparado ao grupo etóxi do APTES, o que torna as reações com os grupos hidroxilas na interface mais susceptíveis a acontecerem.

Observou-se também que PP-g-MAH pode ser satisfatoriamente empregado como promotor de adesão em compósitos de PP/FV. Os compósitos acoplados com PP-g-MAH apresentaram melhores propriedades mecânicas quando comparados aos compósitos acoplados apenas com silanos organofuncionais. A excelente compatibilidade do PP maleado com a cadeia polimérica do PP e a habilidade do grupo MAH em reagir com grupos hidroxilas da superfície da FV são fatores que podem explicar o melhor desempenho mecânico encontrado. Entretanto, a adição do PP-g-MAH em conjunto com as FV tratadas (F2 e F3) possibilita um aumento significativo nas propriedades mecânicas em ambos os casos. Esta melhora no desempenho mecânico pode ser atribuída à maior capacidade dos grupos NH_2 de ambos agentes de

acoplagem de reagir com os grupos anidrido maleico do PP-g-MAH. Adicionalmente a isso, os autores ainda acreditam que ocorreu uma reação entre os grupos anidridos com a hidroxila (OH) da superfície da FV que não reagiram com os agentes de acoplagem silano.

P. E. Lopes & J. A. Sousa [8, 13, 42] investigaram a influência do peso molecular e da concentração de MAH em diversos tipos de compatibilizante de PP maleado (PP-g-MAH) nas propriedades mecânicas de compósitos de PP reforçado com variadas concentrações de FV curtas pré-tratadas com aminosilano. A eficiência de compatibilização foi determinada pelas propriedades de resistência à tração (RT) e resistência ao impacto Izod (RII).

Os resultados mostraram que, para uma determinada concentração de FV e um determinado tipo de compatibilizante, o aumento na concentração deste gerou um aumento substancial em ambas as propriedades de RT e RII até que uma concentração mínima crítica do compatibilizante foi alcançada, e acima desta, as propriedades nivelaram. Esta concentração ótima corresponde ao ponto de saturação da superfície da fibra com o copolímero de PP-co-siloxano formado na interfase. Um aumento no teor de FV no compósito implica em uma diminuição na concentração ótima de MAH o que, segundo os autores, pode ser atribuído a uma maior migração de PP-g-MAH para a superfície das fibras, aumentando-se a probabilidade estatística para a saturação da interfase com a formação do copolímero PP-co-siloxano.

Utilizando-se ainda deste critério de concentração ótima, o tipo de PP-g-MAH com menor peso molecular (PM) e maior concentração de MAH (nome comercial: Polybond 3200 da Chemtura com teor nominal de 1% de MAH) apresentou a maior eficiência de compatibilização. Quando os dados experimentais da propriedade mecânica de RT ou RII foram apresentados em função da concentração de MAH por unidade de área superficial da fibra (mg/m^2), obteve-se uma curva mestre independentemente do tipo do compatibilizante usado, indicando que o aumento nas propriedades mecânicas é essencialmente uma função da concentração de MAH eficientemente reagido com os grupos funcionais do aminosiloxano depositado na superfície da fibra

independentemente da massa molar dos compatibilizantes de PP-g-MAH utilizados.

Entretanto, verificou-se que a redução no peso molecular do PP-g-MAH levou a uma pequena melhora nas propriedades de RT e RII, provavelmente atribuída à maior difusão das cadeias de PP-g-MAH de menor PM através da matriz polimérica e à sua fácil penetração na rede de polissiloxano formada na superfície da fibra durante a compostagem dos compósitos, quando grupos amino-funcionais possuem suficiente energia para a formação de ligações imida.

Hong-Quan Xie e colaboradores [28] estudaram maneiras de melhorar as propriedades mecânicas de compósitos de PP/FV por aprimoramento da adesão interfacial fibra-matriz através de adições, de forma individual e combinada, de diferentes agentes de acoplamento silano, PP maleado (PP-g-MAH) e diferentes agentes nucleantes.

Três tipos de FV foram utilizados onde o tratamento superficial foi o diferencial entre elas. Um primeiro tipo de FV (WD-10) recebeu um tratamento superficial composto por (alquil-trimetóxi-silano); um segundo tipo de FV empregado (WD-52) recebeu um tratamento superficial composto por N-(β -aminoetil)- γ -aminopropil-trimetóxi-silano e por fim, um terceiro tipo de FV (WD-70) recebeu um tratamento superficial composto por γ -metacriloxipropil-trimetóxisilano. Também foram feitas combinações adicionais entre todas as FV com o composto 4,4-diaminodifenilmetano bismaleimida (BMI). Dois tipos de agentes nucleantes foram utilizados: ácido adípico (α -agente nucleante) e ftalato de disódio (β -agente nucleante).

Os resultados mostraram que, de forma geral, quando da utilização individual, todos os agentes de acoplamento empregados melhoraram o desempenho mecânico dos compósitos em questão. O desempenho do agente de acoplamento decresceu na seguinte ordem: WD-10 > WD-70 > WD-52. Entretanto, quando da utilização combinada do agente de acoplamento com o PP maleado, a ordem de desempenho do agente de acoplamento mudou: WD-70 >

WD-10 > WD-52. Já o composto BMI somente aumentou as propriedades mecânicas quando em conjunto com FV tratadas com WD-52. A adição de ácido adípico pode melhorar ainda mais as propriedades mecânicas do compósito, enquanto que a adição de ftalato de disódio melhora somente a propriedade de resistência ao impacto.

O melhor desempenho da FV tratada com WD-10, em relação às demais FVs quando da ausência do PP maleado, se deve à presença em sua estrutura de grupos alquil mais compatíveis com grupos metil do PP. Em contrapartida, a ausência de grupos de maior compatibilidade (como grupos alquil, por exemplo) na FV tratada com WD-70 é compensada pela presença de grupos mais compatíveis com o PP-g-MAH, além dos já existentes grupos de menor compatibilidade com PP. Isso torna a FV com tratamento WD-70, a de melhor desempenho quando da presença de PP-g-MAH.

Situação de compatibilidade semelhante foi verificada com a utilização de BMI. Grupos com maior compatibilidade entre BMI e WD-52 e entre PP-g-MA e BMI são os responsáveis pelo melhor desempenho mecânico. O BMI atua como uma “ponte” entre as estruturas do PP-g-MAH e WD-52, formando fortes interações químicas.

A adição de agente nucleante causa diminuição no tamanho dos esferulitos, resultando em melhoramento das propriedades mecânicas. Entretanto, excesso de agente nucleante pode gerar esferulitos menores e com muitos defeitos, resultando na redução da resistência do PP. As diferenças no desempenho dos dois tipos de agentes nucleantes empregados decorrem do fato deles produzirem diferentes tipos de cristais. Ácido adípico é um agente nucleante para cristalização do tipo α enquanto que ftalato de disódio produz cristais do tipo β , sendo estes últimos segundo os autores, mais benéficos para a propriedade de resistência ao impacto.

Por fim, destaca-se também que para os compósitos estudados existe uma concentração ótima de PP-g-MAH que variou entre 5 e 10%, sendo que quando em excesso, o PP-g-MAH mostrou diminuir as propriedades mecânicas

do compósito. Essa queda de desempenho mecânico foi atribuída à destruição da cristalinidade da matriz polimérica decorrente do excesso de PP-g-MAH.

P. S. Chua [43] em seu trabalho caracterizou a adesão interfacial em compósitos de poliéster insaturado reforçado com fibras de vidro através da técnica de DMTA. Este tipo de análise mostrou ser uma ferramenta importante em correlações de efeitos viscoelásticos com estrutura molecular, morfologia e é útil também na determinação da adesão interfacial através de medidas de perda de energia mecânica ($\tan \delta$) usando uma das relações a seguir:

$$\tan \delta_{adh} = \tan \delta_{calc} - \tan \delta_{exp} \quad (3.1)$$

$$\tan \delta_{cal} = \frac{\tan \delta_f E_f \phi_f + \tan \delta_m E_m \phi_m}{E_f \phi_f + E_m \phi_m} \quad (3.2)$$

Onde $\tan \delta_{adh}$ é a medida relativa de energia dissipada devido a uma fraca adesão interfacial, $\tan \delta_{exp}$ é a medida de perda de energia experimentalmente determinada para o compósito, e $\tan \delta_{calc}$ é a perda de energia calculada para o compósito, a partir da Equação (3.2). E é o módulo de elasticidade, ϕ representa a fração volumétrica e os subscritos f e m se referem à fibra e à matriz, respectivamente.

Segundo J. Kubát [44], as interações na interface podem levar a uma região de interfase próxima à superfície das partículas de carga, com propriedades diferentes daquelas da matriz polimérica. Como uma primeira observação em seu trabalho sobre compósitos de HDPE reforçado com esferas de vidro com e sem tratamento de agentes de acoplagem (azido silano), pôde-se assumir que o fator de perda mecânica do compósito $\tan \delta_c$ pode ser escrito como:

$$\tan \delta_c = \phi_f \tan \delta_f + \phi_i \tan \delta_i + \phi_m \tan \delta_m \quad (3.3)$$

onde os índices f , i e m representam o reforço, a interfase e a matriz polimérica respectivamente e ϕ as frações volumétricas. Esta equação não fornece uma predição detalhada da perda mecânica do compósito, visto que o $\tan \delta_c$

envolve uma combinação dos comportamentos viscoelásticos em “série” e em “paralelo”. Contudo, a equação acima é útil para comparar a influência de diferentes tratamentos superficiais no grau de adesão interfacial entre as fases envolvidas. As características das interações interfaciais que ocorreram entre o reforço e a matriz foram representadas através do fator de adesão A . Assumindo que $\tan \delta_f = 0$ e que a fração volumétrica na interfase é pequena, a equação (3.3) pode ser reformulada para fornecer:

$$\frac{\tan \delta_c}{\tan \delta_m} \cong (1 - \phi_f)(1 + A^*) \quad (3.4)$$

com

$$A^* = \frac{\phi_i \tan \delta_i}{1 - \phi_f \tan \delta_m} \quad (3.5)$$

A equação (3.4) também pode ser escrita como:

$$A^* = \frac{1}{1 - \phi_f \tan \delta_m} \tan \delta_c - 1 \quad (3.6)$$

Se há a ocorrência de fortes interações entre as partículas e a matriz na interface, a mobilidade macromolecular nas vizinhanças da superfície do reforço é reduzida, diminuindo-se o valor de $\tan \delta_i$ e, conseqüentemente, o valor de A . Assim, baixos valores de A indicam um alto grau de interação ou adesão entre as fases na interface fibra-matriz.

Concluiu-se, então que o tratamento superficial das partículas influencia no fator de perda mecânica e que o uso de agentes de acoplagem silanos para melhorar a adesão reduziu significativamente o fator de perda dos compósitos (neste caso de HDPE reforçado com esferas de vidro) em temperaturas maiores, provavelmente devido à redução da fricção polímero/partícula na interface.

A técnica que envolve o trabalho essencial de fratura (EWF) é um tema razoavelmente bem trabalhado na literatura, mesmo sendo uma técnica

relativamente nova que ainda não possui normatização do tipo ASTM, DIN ou NBR. O que é freqüentemente encontrado são trabalhos que desenvolvem e aplicam essa técnica, analisando-se sua validade e que procuram torná-la aplicável na análise de mecânica de fratura de materiais poliméricos, principalmente daqueles com comportamento mais dúctil.

Karger-Kocsis e colaboradores [46] avaliaram a influência da espessura de corpos-de-prova do tipo DDENT-T nos parâmetros do trabalho essencial de fratura de um copoliéster amorfo. Três diferentes espessuras para os CPs foram utilizadas: 0.5, 3 e 6 mm. A largura do CP utilizada foi de 35 mm e o comprimento de 100 mm. A velocidade de travessa constante foi de 1 mm/min. Eles concluíram que o teste é aplicável para esse material pois todas as curvas de força-deslocamento evidenciaram uma queda logo após a máxima ter sido alcançada, o que implica em total escoamento do comprimento de ligamento antes do crescimento da trinca. Eles concluíram que o parâmetro clássico para escolha dos limites de espessura a serem utilizados são conservadores para esse material. A equação clássica é mostrada abaixo:

$$(3 - 5)t \leq l \leq \min\left(\frac{B}{3} \text{ ou } 2r_p\right) \quad (3.7)$$

onde B é a largura do CP, t é a espessura, l é o comprimento de ligamento e r_p é o tamanho da zona plástica, dada pela equação (3.8) abaixo:

$$2r_p = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{Ew_e}{\sigma_y^2} \quad (3.8)$$

onde E é o módulo elástico em tração, w_e é o trabalho essencial de fratura específico e σ_y é a tensão de escoamento medida no ensaio de tração.

Eles não observaram uma transição de comportamento em tensão-plana para deformação-plana, como a teoria clássica coloca, e encontraram uma similaridade nos dados para todas as espessuras utilizadas, mostrando que o parâmetro w_e encontrado é uma constante material, independente da espessura.

Mai e colaboradores [47] investigaram o efeito do grupo funcional de anidrido maleico (MAH) no desempenho mecânico de compósitos híbridos de PP/FVc. Neste estudo, o MAH foi grafitizado ou ao PP, formando PP-g-MAH ou ao copolímero SEBS (estireno-etileno-butileno-estireno), formando SEBS-g-MAH. A blenda de PP modificado (PP_m) foi preparada através da mistura de 95% em peso de PP homopolímero e 5% em peso de PP-g-MAH e a matriz dos compósitos híbridos consistiu ou em PP_m /SEBS ou PP_m /SEBS-g-MAH.

A primeira conclusão importante apontada por esses pesquisadores é que o ensaio de trabalho essencial de fratura não é adequado para determinar a tenacidade à fratura de PP puro, assim como também apontado por outros trabalhos encontrados na literatura [48, 49]. Os CPs DDENT de PP puro utilizados falham de forma frágil nas condições utilizadas. Esse comportamento do PP é conhecido quando da presença de entalhes, especialmente em CPs injetados.

Eles mostraram que a blenda de PP_m /SEBS apresenta superior resistência ao impacto, caracterizada através do ensaio de resistência ao impacto Izod com entalhe, por apresentar diversos mecanismos de dissipação de energia presente em materiais termoplásticos que possuem elastômeros em sua composição (tais como: mecanismos de cavitação das partículas de borracha e os de deformação plástica da matriz induzida a partir da cavitação das partículas de elastômero, tais como os mecanismos de microfibrilamento múltiplo e de escoamento por cisalhamento). Os autores mostraram através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise térmica dinâmico-mecânica que o grupo de MAH aumentou a adesão interfacial entre FV e PP e entre FV e SEBS e, através da análise do trabalho essencial de fratura (EWF), concluíram que uma adesão interfacial forte entre FV e PP pode prejudicar a tenacidade à fratura dos compósitos híbridos de PP_m /SEBS/FV e PP_m /SEBS-g-MAH/FV. Os autores atribuíram a maior tenacidade à fratura do compósito sem MAH, PP /SEBS/FV, aos mecanismos de dissipação de energia por arrancamento e desacoplamento das fibras.

Em outro trabalho de Mai e colaboradores [50], compósitos híbridos de PP/SEBS-g-MAH ou PP/SEBS (20/80) reforçados com 30% em peso de FV foram preparados através de moldagem por injeção e suas propriedades de tenacidade à fratura medidas pela análise de EWF e resistência ao impacto por queda de dardo. Os autores mostraram que o compósito com SEBS-g-MAH apresenta menor resistência ao impacto em baixas taxas de sollicitação. Eles atribuíram esse resultado aos mecanismos de dissipação de energia por desacoplamento e arrancamento das FV muito mais presentes nos compósitos de PP/SEBS/FV. Por outro lado, em altas taxas de deformação, a propriedade de resistência ao impacto do compósito híbrido PP/SEBS-g-MAH/FV foi ligeiramente maior que a do PP/SEBS/FV e este comportamento foi atribuído à dissipação de energia promovida por uma deformação plástica localizada ocorrendo na região interfacial fibra-polímero.

Os resultados de tenacidade à fratura obtidos por EWF estão de acordo com os resultados do ensaio de resistência ao impacto por queda de dardo em baixas taxas de sollicitação, onde a propriedade de trabalho essencial de fratura seguiu a seguinte ordem, independente do comprimento de ligamento: PP/SEBS/FV > PP/SEBS-g-MAH/FV > PP/FV.

Tjong, S.C. e colaboradores [51] estudaram a tenacidade à fratura através do método de EWF em compósitos híbridos de 80%PA6,6/20%SEBS-g-MAH/FV e variados teores de FV (5, 10, 15, 20 e 30% em peso). Os autores ressaltaram que o trabalho de fratura não-essencial específico (w_p) para esses materiais é muito baixo e sua influência inexistente, pois as FV atuam como impedidores do disparo do mecanismo de escoamento por cisalhamento da matriz, quando de uma sollicitação mecânica. Sendo assim, a maior parte da energia dissipada durante o processo de falha desses materiais é dissipada na região de processo de fratura (*Fracture Process Zone* – FPZ) onde os mecanismos de arrancamento (*fiber pull-out*) e desacoplamento (*debonding*) são os principais mecanismos que regem o comportamento de fratura desses compósitos em altas concentrações de FV. Sendo assim, o trabalho de fratura essencial específico (w_e) aumentou com o aumento gradativo de FV no

compósito híbrido até um limite de 15% de FV em peso. Após esse valor, posterior incremento de FV influenciou negativamente esse parâmetro, pois outros mecanismos já citados, entram em vigor.

Durante o processamento do compósito, sabe-se que o grupo funcional de anidrido maleico graftizado no SEBS reage preferencialmente com grupos terminais amina da PA, formando ligações imida. Conseqüentemente, poucos grupos de anidrido estarão disponíveis para reagir e formar ligações covalentes com as hidroxilas na superfície das FV, o que gera uma resistência ao cisalhamento interfacial baixa. Os autores ainda calcularam o tamanho de fibra crítico (l_c) através da equação de Kelly-Tyson e encontraram um valor experimental de comprimento médio da FV abaixo desse valor crítico. Os principais fatores responsáveis por essa quebra das fibras foram atribuídos as condições de mistura (cisalhamento) na fabricação/compostagem por extrusão e posterior processamento em moldagem por injeção de CPs para a realização dos ensaios mecânicos. Sendo assim, ocorrerá preferencialmente o mecanismo de dissipação de energia por arrancamento de fibras (*pull-out*).

Bang-Hu Xie e colaboradores [51] estudaram o comportamento de deformação plástica e propriedades de fratura de compósitos de PP copolímero/PP-g-MAH/CaCO₃, através do ensaio de EWF, em condições de tensão-plana em CPs moldados por injeção com geometria do tipo DDENT de 4 mm de espessura. Eles observaram uma diminuição da zona plástica (PDZ) com o aumento de compatibilizante (PP-g-MAH) nos compósitos ternários e isso foi responsável pela diminuição da energia desprendida na deformação plástica. O módulo elástico desses compósitos, se comparado com compósitos de PP/CaCO₃ sem compatibilizante, permaneceu constante, enquanto que os valores de trabalho não-essencial de fratura específico (w_p) aumentaram com a crescente incorporação do compatibilizante o que resultou em uma diminuição no valor de β , mostrando que a absorção de energia específica na zona plástica por unidade de volume pode ser melhorada ao custo de um desenvolvimento de deformação plástica restrito com o aumento da adesão interfacial.

O trabalho essencial de fratura específico (w_e) dos compósitos sem compatibilizante foi menor do que o PP copolímero puro. Por outro lado, a crescente incorporação de compatibilizante nos compósitos de co-PP/PP-g-MAH/CaCO₃ fez com que os valores de w_e aumentassem até uma certa concentração de PP-g-MAH (3% em peso) e depois, com posterior adição, decrescessem.

S.P. Bao & S.C. Tjong [49] investigaram o trabalho essencial de fratura em impacto de nanocompósitos de PP/SEBS-g-MAH/Montmorilonita. Para o PP puro, eles também se depararam com o mesmo comportamento de fratura frágil, assim como encontrado em trabalhos anteriormente citados [47, 50, 51].

As blendas de PP/SEBS-g-MAH demonstraram um aumento tanto no trabalho essencial de fratura específico (w_e) quanto no não-essencial específico (w_p) com o crescente aumento do compatibilizante. Com a adição inicial de argila em 2% em peso, o valor de w_e apresentou uma leve queda em relação às blendas binárias, mas quando o teor de montmorilonita foi aumentado em 4% em peso, o trabalho essencial específico sofreu uma queda muito mais significativa.

Os autores concluíram então que as concentrações ideais de argila e compatibilizante devem ser escolhidas de acordo com necessidades específicas de rigidez e tenacidade para determinadas aplicações específicas do compósito.

J. Karger-Kocsis e colaboradores [52] publicaram um artigo muito recente (2010) que revisa a técnica de EWF e sua aplicação em materiais poliméricos, suas blendas e compósitos. A literatura exemplificada por eles contempla os principais e mais importantes aspectos do teste e relaciona métodos estatísticos para o tratamento de dados, listando resultados em diferentes sistemas poliméricos.

É importante ressaltar que a grande maioria dos trabalhos apontados por este artigo de revisão e pela maioria da literatura encontrada sobre o tema aborda a medição de tenacidade à fratura por EWF para materiais com elevada

ductilidade do tipo blendas poliméricas com elastômeros, compósitos de matrizes de termoplásticos tenacificados e materiais polímeros amorfos com elevada deformação plástica e escoamento. Para o tema aplicado em compósitos de PP/FV curtas alguns trabalhos de S.C. Tjong e Y.W. Mai [47, 49, 50], já comentados aqui foram apontados. Nesses trabalhos é unânime a conclusão de que a forte interação interfacial fibra-polímero, quando do uso de um compatibilizante interfacial do tipo SEBS-g-MAH ou do tipo PP-g-MAH, existe um efeito prejudicial tanto para o trabalho essencial de fratura específico (w_e) quanto para o fator $\beta \times w_p$ (não-essencial específico), se comparado com valores obtidos sem compatibilização interfacial. O valor de w_e varia em uma faixa de 8 – 32 kJ/m², enquanto que o fator $\beta \times w_p$ fica na faixa entre 12 – 48 MJ/m³, mas para compósitos com o PP-g-MAH como compatibilizante o trabalho não-essencial perde sua influência, devido a mais alta compatibilização interfacial fibra-polímero e baixa deformação plástica e de escoamento da matriz polimérica de PP.

Os autores concluem que a técnica de EWF parece ser muito bem desenvolvida e conhecida e, mesmo com algumas adversidades e peculiaridades, um padrão de ensaio do tipo ISO será estabelecido em breve. Os usuários dessa técnica devem, no entanto, se manter atentos e entender que esses conceitos não podem ser aplicados universalmente para qualquer sistema em qualquer material utilizando condições de aplicação aleatórias. O uso da técnica em condições de deformação-plana e a correlação dos parâmetros de ensaio com propriedades moleculares e microestruturais, especialmente em materiais semicristalinos, ainda é ambígua e carece de aprofundamento.

Considerando o que foi exposto acima em trabalhos já existentes sobre compatibilização interfacial em compósitos de PP/FV curtas e trabalho essencial de fratura (EWF) em compósitos termoplásticos, é possível estabelecer que o objetivo deste trabalho consiste em investigar através da técnica de EWF a resposta do comportamento mecânico de fratura associado com características distintas da interface/interfase, obtidas variando-se o teor do compatibilizante de PP-g-MAH nos compósitos e utilizando tipos distintos de

“sizing” na FV; um compatível com matriz polimérica de PP e outro com matrizes de poliamidas (PA), ambos com mesmo tipo de agente de acoplamento aminosilano, mas com funcionalidade amina e ligantes diferentes e correlacionar com propriedades mecânicas de curta duração obtidas dos ensaios de resistência à tração e resistência ao impacto Izod.

Para esta investigação as seguintes principais observações da revisão bibliográfica acima apresentada foram levadas em consideração:

- I. Em compósitos de PP/FV curta, a adesão interfacial é melhorada através da utilização de adequados sistemas de acoplamento interfacial, geralmente constituído por um pré-tratamento superficial da FV com apropriados agentes de acoplamento aminosilanos e combinado com a modificação da matriz de PP com PP maleado. Na maior parte dos casos, o pré-tratamento superficial da FV confere melhor desempenho em compósitos quanto mais fortes e em maior quantidade forem as interações interfaciais do agente de acoplamento aminosilano com as FV e com o compatibilizante interfacial de PP maleado. Já para o compatibilizante interfacial de PP maleado, melhores desempenhos são conferidos ao compósito quando grupamentos polares reativos, na maior parte dos casos de MAH, estão presentes em quantidades significativas, sendo que a reatividade destes grupos com os grupos correativos aminas do siloxano depositado na superfície da FV também tem papel fundamental no grau de adesão interfacial.
- II. Compatibilizantes de baixo peso molecular difundem mais facilmente para a região interfacial, enquanto compatibilizantes de alto peso molecular apresentam maior emaranhamento de sua cadeia polimérica com as cadeias poliméricas da matriz de PP e também permitem que a extensão da cadeia de PP do copolímero de PP-co-siloxano formado na interface matriz-fibra possa co-cristalizar com a fase cristalina da matriz de PP, assegurando assim superior interação interfacial no compósito. Por esse motivo, escolheu-se o Polybond 3200 da Chemtura que possui 1% em peso de adição de MAH.

- III. Na maior parte dos casos, existem concentrações ótimas para os sistemas de acoplagem, a partir das quais o adicional incremento destes sistemas de acoplagem influencia de forma nula ou mesmo negativa no desempenho mecânico dos compósitos devido aos altos teores de um material com baixo peso molecular.
- IV. O ensaio de trabalho essencial de fratura não é adequado para determinar a tenacidade à fratura de PP homopolímero isotático em CPs moldados por injeção devido ao seu comportamento de fratura frágil quando da presença de entalhes.
- V. A técnica de EWF é adequada para caracterizar a tenacidade à fratura de compósitos de PP/FV_{curtas} compatibilizados ou não.
- VI. Aumento no teor de compatibilizante (PP-g-MAH) em compósitos ternários de PP/CaCO₃/PP-g-MAH gera uma diminuição do tamanho da zona de deformação plástica (PDZ). Portanto, o módulo elástico desses compósitos com PP-g-MAH, se comparado com compósitos de PP/CaCO₃ sem compatibilizante, permaneceu constante. Por outro lado, os valores de trabalho não-essencial de fratura específico (w_p) aumentam com a crescente incorporação do compatibilizante o que resulta em uma diminuição no valor de β e mostra que a absorção de energia específica na zona plástica por unidade de volume pode ser melhorada ao custo de um desenvolvimento de deformação plástica restrito com o aumento da adesão interfacial.
- VII. Apesar da técnica de EWF estar bem desenvolvida, sua aplicação requer cuidado e a escolha coerente de parâmetros como geometria de CPs, velocidade de sollicitação, gama de entalhes, entre outros é de fundamental importância.

3.2 Motivação e objetivos do trabalho

O principal objetivo desse trabalho é o de correlacionar morfologia e as propriedades da camada interfacial fibra-polímero ou interfase formada com

propriedades de curta e curtíssima duração (impacto) do compósito de PP/PP-g-MAH/FV.

Também como já mostrado anteriormente por Lopes e Sousa [8, 13, 42], existe um valor de concentração ótimo para o teor do compatibilizante e nele a maior adição deste não promove mais nenhum ganho significativo para as propriedades mecânicas de curta duração do compósito. Para a propriedade de resistência à tração esse ponto ótimo mostrou ter aproximadamente metade do valor ótimo para a propriedade de resistência ao impacto Izod.

Trabalhos de Kubát [44], Mäder [17] e Lopes e Sousa [8, 13, 42] mostraram claramente a importância da espessura da camada da interfase do copolímero de PP-co-siloxano na otimização de propriedades mecânicas, principalmente na resistência ao impacto.

Essas constatações aliadas a trabalhos atuais que procuram entender os mecanismos de dissipação de energia envolvidos durante a propagação de uma trinca em um compósito desse tipo ajudaram a motivar e desenvolver a problemática desse presente trabalho.

A técnica de trabalho essencial de fratura (EWF) tem se mostrado muito eficaz em separar energias referentes às etapas do processo de propagação de trincas e falhas em materiais dúcteis como os compósitos poliméricos e, portanto chamou a atenção de nosso grupo de pesquisa [50, 53 - 55]. A tenacidade à fratura, analisada por EWF, de compósitos com diferentes fibras de vidro (com diferentes encimagens) e diferentes teores de compatibilizante interfacial, ainda não foi investigada e, portanto, sua correlação com propriedades de resistência à tração e principalmente resistência ao impacto se mostra como principal objetivo do presente trabalho.

4. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

4.1 Materiais

4.1.1 Polipropileno (PP)

A matriz polimérica de PP utilizada neste trabalho foi uma mistura de dois tipos diferentes de resinas de PP (HP 648S e HS 501K), ambas fabricadas pela Quattor Poliolefinas e constituídas de PP homopolímero isotático no formato de pellets, que quando misturadas na proporção 3 HP 648S : 1 HS 501K geram uma mistura com alto índice de fluidez ideal ($\cong 31$ g/10 min) e distribuição bimodal de massa molar. A resina HP 648S é um homopolímero de alta fluidez (40g/10min), estreita distribuição de massa molar e contendo agente nucleante que resulta em elevada rigidez. O HS 501K é um homopolímero de baixa fluidez (3,5g/10min), com elevada rigidez e boa resistência ao impacto, se comparado com outros tipos de PP [56]. Estes polímeros estão sujeitos à degradação oxidativa em temperaturas elevadas de processamento, mas a adição de pequenas quantidades de antioxidantes pode estabilizá-lo. As propriedades de cada tipo de PP, HP 648S e HS 501K estão descritas no Apêndice A.

A alta fluidez da matriz polimérica aqui empregada é ideal para composição do PP com fibras de vidro, aumentando a molhabilidade da FV pela matriz e reduzindo a quebra da FV durante o processo de fabricação do compósito por extrusão e também contribui para redução significativa na viscosidade do compósito e, conseqüentemente, serve para minimizar os efeitos adversos da alta orientação das fibras de reforço e decorrente alta anisotropia de propriedades mecânicas em peças moldadas por injeção. Do outro lado, a fração de alta massa molar da matriz polimérica é adequada para assegurar características mecânicas superiores a matriz polimérica, fazendo com que o compósito apresente elevadas propriedades mecânicas, principalmente as de longo prazo como a resistência à fluência e à fadiga mecânica, desejadas em compósitos termoplásticos reforçados com fibra de vidro (TPRFVc) empregados em aplicações técnicas de engenharia [6, 19, 69].

4.1.2 Fibras de Vidro (FV)

Para o presente trabalho foram utilizadas duas FV diferentes, ambas do tipo E (composição de FV mais utilizada, de baixa proporção de íons alcalinos e de excelente resistência elétrica), fabricadas pela extinta divisão Vetrotex da Saint-Gobain do Brasil. Acredita-se que os dois tipos de FV possuem tratamento superficial aminosilânico, porém com diferentes graus de funcionalidade amina e com ligantes poliméricos (“*film-formers*”) distintos na formulação da encimagem, além de diâmetros diferentes. Nesse trabalho as FVs chamadas de FV968 e FV983 correspondem à EC 13 4,5 968 e EC 10 4,5 983, respectivamente, onde E é o tipo da composição do vidro, C significa processo contínuo, 13 e 10 são as dimensões nominais do diâmetro em microns, 4,5 é o comprimento nominal dos fios em milímetros (fios *roving* cortados) e 968 e 983 é a nomenclatura adotada pela Vetrotex para diferenciar os diferentes tipos de encimagem para o tratamento superficial de cada FV [57].

A real composição da encimagem aplicada às fibras de vidro é um segredo industrial muito bem guardado pelas empresas fabricantes e, foge do escopo do presente trabalho. Apesar disso, algumas informações são conhecidas como por exemplo que as FV968 são fibras que recebem um tratamento químico especialmente desenvolvido para obter ótimos resultados em compósitos com matrizes de homopolímeros de PP [14, 57]. Esse bom desempenho se deve muito provavelmente à presença do compatibilizante de PP atático funcionalizado com anidrido maleico (MAH) já incorporado em forma de emulsão durante o tratamento químico da FV. Por outro lado as FV983 são fibras que recebem um tratamento químico especialmente desenvolvido para obter ótimos resultados no reforço de poliamidas (PA), sendo que para este tipo de FV o tratamento pode ser composto por agentes de acoplamento aminosilano com alta funcionalidade amina em combinação com poliuretano ou uma mistura de poliuretano/acrílico como — “*film former*” [57] que possuem a função de “*binder*” para aglutinação dos filamentos durante a produção das fibras na vertical e evitam a quebra dos filamentos neste processo.

4.1.3 Polipropileno Funcionalizado com Anidrido Maleico (PP-g-MAH)

O compatibilizante interfacial mais comum empregado em compósitos de PP/FV é um polipropileno funcionalizado com anidrido maleico. Para este trabalho, empregou-se um PP-g-MAH de nome comercial Polybond PB 3200, fornecido pela Chemtura (antiga Crompton Comporation) na forma de pellets e indicado para aplicações em PP reforçado e em blendas poliméricas.

A escolha deste compatibilizante de PP-g-MAH foi baseada nos resultados obtidos em trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa [8, 13, 42], onde o compatibilizante de nome comercial Polybond PB3200 foi o que propiciou melhores propriedades aos compósitos estudados quando comparado aos compósitos com os demais tipos compatibilizantes de PP-g-MAH utilizados. A Tabela 4.1 apresenta as principais propriedades do compatibilizante de PP-g-MAH empregado.

Tabela 4.1: Propriedades do PP-g-MAH (Polybond 3200) [58].

Característica	Valor	Unidade	Método
Índice de Fluidez (190°C /2,16 Kg)	115	g/10 mim	ASTM D1238
Densidade (23°C)	0,91	g/cm ³	ASTM D792
Temperatura de Fusão	157	°C	DSC
Teor Nominal de Anidrido Maleico	1,0	% em peso	-

4.1.4 Estabilizantes e Antioxidantes

Uma mistura de estabilizantes térmicos e antioxidantes foi adicionada à mistura com o objetivo de evitar uma maior degradação do PP durante o processamento em extrusão e moldagem por injeção e também para melhorar a resistência térmica do compósito de PP em serviço. Estes são produtos que previnem a cisão de cadeias e evitam a degradação do PP durante o processamento [13], também devido à presença de resíduos de catalisador, oxidações no carbono terciário do PP nas altas tensões de cisalhamento e à

alta temperatura de processamento. A proporção utilizada entre os estabilizantes Irganox 1010 (à base de fenóis que atuam como antioxidantes primários, interrompendo a reação de propagação em cadeia) e Irgafos 168 (à base de fosfitos, que agem como estabilizantes secundários, reagindo com hidroperóxidos por mecanismo iônico, formando produtos não radicais) foi de 1:2, respectivamente (relação especificada pelo fornecedor como sendo a ideal) [59]. As principais propriedades do estabilizante e do oxidante estão descritas no Apêndice A.

4.2 Métodos Experimentais

4.2.1 Preparação dos compósitos e PP referência

Os compósitos, PP referência e o concentrado de PP/estabilizantes foram todos preparados em uma extrusora de dupla-rosca corrotacional, modelo ZSK-30 da Werner & Pfleiderer, de barril com diâmetro de 30 mm, rosca com L/D de 35 e com um perfil de cisalhamento adequado para mistura de compósitos com fibras de vidro facilmente quebráveis, tal como utilizado em diversas outras pesquisas do nosso grupo de trabalho [13, 60] (mostrado no Apêndice B), transformando o material em forma de grânulos (pellets) para posterior moldagem por injeção de corpos-de-prova para caracterização mecânicas dos compósitos.

Antes da extrusão, as resinas de PP e os dois tipos de FV foram secos em estufa a 90 °C durante 2 horas e o PP-g-MAH a uma temperatura de 105 °C por 3 horas [60]. Um concentrado *masterbatch* de resinas de PP (já na proporção correta, utilizada em todas formulações deste trabalho, 3 HP648S: 1 HP550K) com estabilizantes térmicos e antioxidantes (em pó, na proporção 2 Irgafos: 1 Irganox 1010) foi preparado na proporção 3 Resinas: 1 estabilizantes. Este concentrado foi posteriormente utilizado na estabilização de todas as composições, sendo utilizado 0,5% de estabilizantes em peso sobre os compósitos (ou 2% em peso de concentrado) misturado manualmente antes de

serem introduzidos no sistema de alimentação da extrusora. Para todas as extrusões houve um controle rigoroso das concentrações em peso dos componentes das misturas. A taxa de produção (vazão total da extrusora) e a rotação da extrusora utilizadas foram baseadas em um trabalho anterior [13] (10 kg/h e 200 rpm, respectivamente), parâmetros determinados para que um tempo de residência mínimo necessário para uma boa mistura/malaxagem das fibras com o polímero fundido fosse alcançado, além de garantir que o extrudado estivesse uniforme, sem degradação excessiva da matriz de PP e para que o polímero interagisse com as fibras sem que houvesse uma quebra excessiva destas, proporcionando maior molhabilidade (bom encapsulamento das fibras pela matriz), melhor dispersão e promovendo as reações de compatibilização interfacial polímero-reforço. A tabela 4.2 abaixo mostra as formulações utilizadas nesse trabalho com as devidas proporções em peso de cada componente.

Tabela 4.2: Composição das formulações de compósitos de PP/FV utilizadas neste trabalho.

Formulações (% em peso total na matriz referência e no compósito)			
Descrição	PP	PP-g-MAH	FV
PP/FV968/PP-g-MAH	70	0	30
	69,65	0,35	30
	69,3	0,7	30
	68,6	1,4	30
	66,5	3,5	30
	63	7	30
PP/FV983/PP-g-MAH	70	0	30
	69,65	0,35	30
	69,3	0,7	30
	68,6	1,4	30
	66,5	3,5	30
	63	7	30
	59,5	10,5	30
PP referência	100	0	0

O perfil de temperatura empregado, bem como os valores reais, medidos na extrusora durante o processamento dos materiais, para todas as formulações são mostrados na Tabela 4.3 abaixo. A porcentagem de fibra (30% em peso no compósito) não foi alterada durante a preparação das composições e o grau de adesão alcançado foi variado em função do teor de anidrido maleico em peso no compósito. A escolha dos teores em peso de PP-g-MAH em peso que foram adicionados aos compósitos misturados manualmente com o PP para alimentação gravimétrica foi realizada de acordo com resultados obtidos em trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa [13, 61].

Tabela 4.3: Perfil de temperaturas durante extrusão das misturas utilizadas para confecção dos CPs.

	Temperatura (°C)	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Cabeçote	Massa
	<i>Set-point</i>	250	230	225	220	220	215	-
PP/30FV968	0 PP-g-MAH	204	228	220	220	216	215	217
	0,35 PP-g-MAH	206	225	220	220	215	215	213
	0,7 PP-g-MAH	209	227	220	223	218	215	217
	1,4 PP-g-MAH	205	227	220	223	216	215	214
	3,5 PP-g-MAH	201	226	220	220	215	215	218
	7 PP-g-MAH	200	227	220	220	215	215	209
PP/30FV983	0 PP-g-MAH	209	226	220	220	215	215	212
	0,35 PP-g-MAH	206	222	220	220	215	215	210
	0,7 PP-g-MAH	209	226	220	220	216	215	214
	1,4 PP-g-MAH	209	225	220	221	217	215	211
	3,5 PP-g-MAH	210	225	220	220	215	215	211
	7 PP-g-MAH	208	225	220	220	215	215	214
	10,5 PP-g-MAH	206	225	220	220	215	215	212
	PP referência	188	227	220	222	216	216	218

Após a preparação de todas as misturas, corpos-de-prova foram moldados pelo processo de injeção com dimensões segundo as normas ASTM

D638 para ensaios de tração, ASTM D-790 para ensaios de flexão, ASTM D256 para impacto com entalhe izod, ASTM D5418 para o DMTA e CPs do tipo DDENT para o ensaio de EWF. A injetora utilizada foi uma Arburg Allrounder modelo 270 V/300-120 automática, do tipo rosca recíproca com diâmetro de rosca de 25 mm. Antes de serem alimentados na injetora todos os materiais foram previamente secos em uma estufa a 90 °C durante 2 ou 3 horas. As condições de injeção também foram baseadas em condições otimizadas em trabalhos anteriores [13], e são mostradas na Tabela 4.4, abaixo.

É importante ressaltar que as condições de injeção para a preparação dos CPs para todos os ensaios mecânicos foram mantidas constantes. A única modificação que ocorreu foi para a injeção dos CPs de EWF, onde o volume de dosagem foi aumentado de 28cm³ para 32cm³.

Tabela 4.4: Condições de processamento para injeção dos CPs.

Temperatura do Barril (°C)					Temperatura do Molde (°C)	Pressão de Injeção (bar)*	Dosagem (cm ³)	Pressão de Recalque (bar)*	Velocidade de Injeção (cm ³ /s)	Contra-Pressão (bar)
Zonas					70	1800	28	320	10	10
1	2	3	4	5						
210	220	230	240	245						

4.2.2 Determinação da Concentração Real de FV nos Compósitos (Teor de cinzas)

A eficiência do processo de mistura foi determinada pela análise do teor de cinzas a fim de se quantificar a concentração real de FV nos compósitos. Pequenas amostras de um grama em média retiradas de corpos de prova foram queimadas em um forno tipo mufla. A pesagem das amostras foi realizada em uma balança com precisão de 1/1000 gramas. Durante a exposição do compósito à temperatura do ensaio, a parte orgânica composta de matriz termoplástica, compatibilizante interfacial e encimagem das FV se

decompõe, restando apenas a parte inorgânica, referente às fibras de vidro. Para se obter a concentração real de FV no compósito, utilizou-se o seguinte procedimento:

- 1) Secagem dos cadinhos em estufa à temperatura de 120°C por 2 horas, para total desumidificação;
- 2) Cadinhos deixados em descanso por 30 minutos em um dessecador;
- 3) Pesagem dos cadinhos e das amostras antes da queima;
- 4) Queima a 620°C por 60 minutos;
- 5) Cadinhos com o material resultante da queima (FV) deixados em descanso por 30 minutos no dessecador;
- 6) Pesagem do cadinho mais a amostra após queima.

O cálculo da concentração real de fibra de vidro foi realizado conforme a Equação (4.1) dada a seguir [62]:

$$\%FV_{compósito} = \frac{m_{(cadinho+amostra)final} - m_{cadinho\ seco}}{m_{(amostra)inicial}} \quad (4.1)$$

É importante ressaltar que o cálculo de determinação do teor real de FV por perda de cinzas foi realizado através de uma média de três queimas para cada formulação utilizada neste trabalho, e os resultados mostraram que a mistura foi realizada com sucesso, apresentando teor real muito próximo a 30%FV, com pequenas diferenças de no máximo 1%.

4.2.3 Distribuição de Comprimento das FV nos Compósitos

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

um computador e mediu-se o comprimento e o diâmetro das fibras utilizando um outro software analisador de imagens, o *Image-Pro Plus*.

Para a análise, depois de queimadas, as fibras foram espalhadas na superfície de uma lâmina de vidro com o auxílio de uma solução 50/50% em peso de álcool etílico puro/água destilada. Em seguida as lâminas foram deixadas em descanso em uma estufa a 100°C por 30 minutos, até que a solução evaporasse. Contou-se o comprimento de 1000 fibras e o diâmetro de 100 fibras para cada formulação analisada. Juntamente com as curvas de distribuição determinou-se o comprimento médio numérico e ponderal, dispersão e razão de aspecto para cada amostra através das Equações (4.2), (4.3), (4.4) e (4.5), dadas a seguir:

$$l_n = \frac{\sum(l_i \cdot n_i)}{\sum l_i} \quad (4.2)$$

$$l_w = \frac{\sum(l_i^2 \cdot n_i)}{\sum(l_i \cdot n_i)} \quad (4.3)$$

$$disp = \frac{l_w - l_n}{l_n} \quad (4.4)$$

$$R_{aspecto} = \frac{l_w}{d} \quad (4.5)$$

onde l_n = comprimento médio numérico, l_w = comprimento médio ponderal, l_i = comprimento da FV (são consideradas fibras dentro de um intervalo especificado de comprimentos próximos a l_i), n_i = número de fibras com comprimento l_i e d = diâmetro médio numérico das fibras.

Com o intuito de relacionar os resultados de comprimentos de FV obtidos experimentalmente com o previsto teoricamente, utilizou-se a Equação (4.6) a seguir que fornece a tensão de dobra, τ_{dobra} de FV durante sua incorporação no processamento [63, 64]. Esse parâmetro diz com qual facilidade a FV é quebrada durante o processamento.

$$\tau_{dobra} = \frac{E_f(\ln(\frac{l}{d}) - 1,75)}{2(\frac{l}{d})^4} \quad (4.6)$$

onde E_f = módulo da FV e (l/d) = razão de aspecto.

Inicialmente ambas as FV utilizadas nesse trabalho possuem o mesmo comprimento, porém apresentam diferentes diâmetros (FV983 é mais fina do que FV968). Sendo assim, a razão de aspecto da FV983 é maior do que a da FV968 e, segundo a teoria, aquela que tivesse menor tensão de dobra teoricamente apresentaria menor comprimento médio numérico e ponderal no compósito, pois menos tensão é necessária para quebrar essas FV, o que é observado experimentalmente.

4.2.4 Ensaios Mecânicos de Tração, Flexão e Impacto

As propriedades mecânicas dos materiais processados (compósitos e matriz de PP referência) foram verificadas através de ensaios mecânicos de curta duração de Resistência à Tração (RT), Resistência à Flexão (RF) e Resistência ao Impacto Izod (RII) com entalhe. Os ensaios de RT e RF foram realizados em uma máquina de ensaios universal da marca *Instron*, modelo 5569, segundo procedimentos de acordo com a norma ASTM D638 (Tipo I) e de ASTM D 790, respectivamente e para ambos os ensaios foi utilizado uma célula de carga de 50 kN e velocidade da travessa de 5 mm/min. Além disso, com o objetivo de obter uma maior precisão no valor de módulo elástico, um extensômetro foi acoplado à região útil do CP durante o ensaio de RT até que uma deformação de 0,8% fosse atingida. Para a obtenção dos resultados desejados neste trabalho, um total de 6 CPs tanto de tração como de flexão foram ensaiados para cada formulação.

O teste de resistência ao impacto Izod com entalhe mede a energia necessária para a propagação de uma pré-trinca (entalhe) sob condições de carregamento rápido. Este teste é uma das diversas formas de se avaliar a tenacidade do material, isto é, sua capacidade de absorver energia até fraturar. A RII é quantificada em termos da energia absorvida por unidade de área ou de espessura na secção do plano à frente do entalhe para os corpos de prova

entalhados. O ensaio de RII foi realizado em uma máquina CEAST, modelo 6545, segundo a norma ASTM D256 (método A) utilizando-se um martelo de 2,0 Joules. As amostras foram precisamente entalhadas (com desvio aceitável de $\pm 0,05$ mm) numa entalhadeira rotativa, sendo verificados por micrômetro. Para o cálculo da propriedade, os valores de RII de 10 CPs foram utilizados e uma média calculada.

4.2.5 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

Neste trabalho, a análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) foi utilizada como uma técnica complementar aos resultados obtidos de propriedades mecânicas, fundamental para verificar as características da interface fibra-matriz formada nos diferentes sistemas estudados. Através dos resultados obtidos no ensaio de DMTA, tentou-se verificar a forma com que os valores de $\tan\delta$ (parâmetro que reflete o grau de adesão fibra-polímero) variam com o teor do compatibilizante e com as diferentes FV empregadas nos compósitos estudados.

As medidas dinâmico-mecânicas foram realizadas em um equipamento DMTA da Polymer Lab. modelo MK-II com um suporte (*frame*) grande devido à grande espessura da amostra (3,2 mm) e aos altos valores previstos de módulo elástico, que ocorrem em compósitos de PP/FV. Além disso, também foi selecionada uma geometria do tipo *dual cantilever* ou biengastada, onde o CP em forma de barra é preso em suas extremidades e um dispositivo móvel preso ao centro do CP movimenta-se de forma cíclica, mantendo-se a deformação constante (64 microns). As amostras foram solicitadas no ensaio de flexão em três pontos e o intervalo de temperatura da análise foi de 30 °C a 120 °C, com taxa de aquecimento de 3 °C/min, frequência de oscilação de 1 Hz e o torque utilizado para prender as amostras na garra foi de 5lb/pol. Também foi realizado um trabalho preliminar em compósitos com um teor mais elevado de FV (37% em peso) foi realizado de forma a analisar a influência desse parâmetro nas propriedades térmicas dinâmico-mecânicas do sistema.

4.2.6 Ensaio do Trabalho Essencial de Fratura (EWF)

Para a obtenção das curvas de EWF, foram preparados 21 CPs do tipo DDENT (*Deeply Double Edge Notched Tensile*), mostrados na figura 4.1, abaixo, para cada formulação, compreendendo sete diferentes comprimentos de ligamento (l) nominais e três CPs para cada l .

Os CPs de EWF foram injetados utilizando-se as mesmas condições para os CPs de tração, flexão, impacto e DMTA, mostradas na tabela 4.4, apenas aumentando a dosagem de 28 para 32 cm³. O molde utilizado para injeção dos CPs de EWF deste trabalho compreende dois diferentes CPs com as mesmas dimensões de comprimento (80 mm) e largura (25 mm) mas com espessuras distintas, 1,6 e 3,2 mm. Os ensaios de EWF foram realizados com CPs de ambas espessuras, visando a melhor compreensão do efeito de diferentes estados de tensão e da relação largura-espessura-entalhe. Os comprimentos de ligamento nominais escolhidos, com entalhes duplos laterais, foram os seguintes: 9, 11, 13, 15, 17, 19 e 21 mm. Os CPs foram fotografados e cada comprimento de ligamento foi medido através do software *Image Pro Plus* para uma maior precisão desse valor nos cálculos do ensaio de EWF.

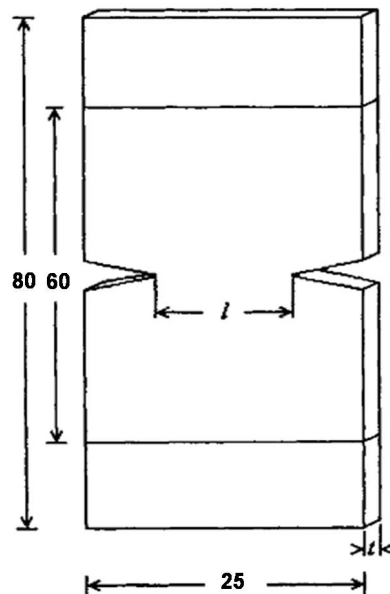


Figura 4.1: CP do tipo DDENT usado para o ensaio de EWF. Medidas em milímetros.

Uma entalhadeira, especialmente fabricada pela Precisa Indústria e Comércio de Peças Automotivas foi utilizada para a realização do entalhe em todos CPs. O equipamento é mostrado na figura 4.2 abaixo:



Figura 4.2: Entalhadeira para usinagem de CPs de EWF do tipo DDENT.

A faca utilizada para obtenção dos entalhes foi especialmente desenvolvida para apresentar um entalhe mais fino na ponta, garantindo que a trinca se iniciaria nessa região altamente concentradora de tensões, e é mostrada na figura 4.3, abaixo:

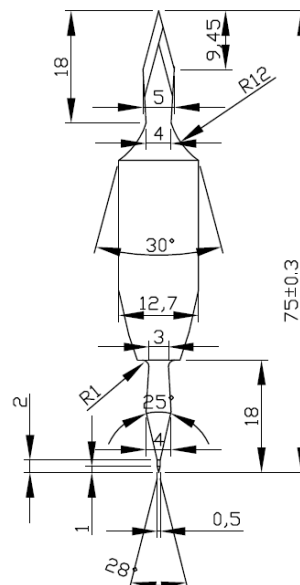


Figura 4.3: Detalhe da faca utilizada para confecção dos entalhes em CPs de EWF do tipo DDENT. Dimensões em milímetros.

É importante ressaltar que para a usinagem dos CPs de EWF do tipo DDENT, tomou-se muito cuidado com a simetria dos entalhes laterais, pois esse parâmetro tem enorme influência sobre o resultado dos testes. A velocidade de travessa utilizada para todos os ensaios de EWF foi de 1 mm/min, de modo a obter uma maior garantia de que taxas de deformação equivalentes estariam sendo usadas. O protocolo ESIS TC4 afirma que, apesar deste parâmetro ser arbitrário, pois é muito dependente do tipo de material a ser ensaiado, recomenda-se uma velocidade de travessa máxima de 0,2 vezes o comprimento útil do CP (distância entre garras) por minuto (para nosso caso, $h=50$, portanto, $vel.travessa = 10$ mm/min). Escolheu-se uma velocidade de travessa um pouco mais conservadora, dez vezes menor do que a sugerida pelo protocolo, pois se esperava um comportamento mais frágil dos compósitos de PP/FV e por desconhecimento prévio de como esse material se comportaria nesse tipo de ensaio.

Todos outros parâmetros e procedimentos escolhidos para a realização dos ensaios de EWF tomaram como base conceitos determinados pelo comitê ESIS TC4, discutidos na literatura especializada [45].

Um tratamento estatístico, conforme recomendado no protocolo da ESIS TC4, foi utilizado. Os valores de tensão máxima obtidos no ensaio de EWF, considerando-se a espessura e entalhe, ou seja, a área pela qual a trinca percorreu para cada CP, foram utilizados para calcular uma tensão média, denominada σ_m . Todos os valores de tensão máxima que estivessem ou acima de $1,1 \sigma_m$ ou abaixo de $0,9 \sigma_m$, foram previamente eliminados. Para os dados restantes, valores de trabalho total específico ($w_f = W_f / l_t$) foram plotados contra os valores de comprimento de ligamento (l) calculados para todas as formulações testadas. Uma regressão linear de mínimos quadrados foi realizada e, curvas com um intervalo de confiança de 95% foram colocadas no mesmo gráfico. Valores que estivessem fora dos limites desse intervalo de confiança foram eliminados e os pontos restantes foram então utilizadas para a construção de uma nova regressão linear o que nos forneceu o trabalho essencial específico (w_e) e o trabalho não-essencial específico (w_p) dos

materiais testados. Esse tratamento estatístico e as curvas obtidas são mostradas no apêndice C.

Segundo a literatura [45], determinar o trabalho essencial específico (w_e) em um estado de tensão-plana é mais recomendado, embora alguns autores [47] tenham mostrado com sucesso que é possível determinar esse parâmetro a partir de um estado de deformação-plana. A medida correta de um valor em tensão-plana demanda que o estado de tensão presente no comprimento de ligamento para cada amostra testada também esteja em tensão-plana. Por fim, isso implica no tipo de CP, na gama de comprimentos de ligamento e na relação do comprimento de ligamento com a largura do CP a ser utilizado, como já explicado na seção de fundamentos teóricos. O protocolo ESIS TC4 reforça que algumas geometrias e relações largura/comprimento de ligamento são mais recomendáveis de forma a assegurar a aplicação da técnica em um estado de tensão-plana.

A geometria DDENT, utilizada neste trabalho, e um comprimento de ligamento mínimo de 3 vezes a espessura do CP são os parâmetros recomendados. Dessa maneira, neste trabalho foram então escolhidos os comprimentos de ligamento entre 9 e 21 mm, como já mencionado, sendo que a largura do CP é de 25 mm e com duas diferentes espessuras, 1,64 mm e 3,2 mm, de forma a assegurar que o estado de tensão-plana esteja em vigor, mesmo com diferentes morfologias formadas devido às diferenças nas espessuras o que influencia principalmente o fluxo de preenchimento da cavidade do molde durante a moldagem por injeção dos CPs.

4.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Análises microscópicas de superfícies crio-fraturadas dos compósitos foram feitas por meio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da Philips modelo XL 30 – TMP, de forma a analisar as características morfológicas encontradas, principalmente na região da interface fibra-polímero,

e associá-las aos resultados obtidos nos ensaios mecânicos de tração, impacto, flexão, DMTA e EWF dos diferentes tipos de compósitos sob análise neste trabalho. As superfícies crio-fraturadas das amostras moldadas por injeção são originárias da parte central de corpos-de-prova (CPs) de ensaio de tração. As amostras em análise foram pré-deformadas por tração (pré-tensionamento) a 70% da tensão de ruptura de cada compósito analisado, seguindo um procedimento realizado em trabalhos anteriores do grupo [8, 11]. A preparação das amostras foi feita da seguinte forma: após o pré-tensionamento, a parte central dos CPs foi cuidadosamente cortada com a preparação de um entalhe próximo ao seu centro e imersa em nitrogênio líquido à aproximadamente -165°C durante 2 horas. Após esse tempo, a amostra foi rapidamente removida e fraturada no entalhe através de um pêndulo de impacto (mesmo equipamento utilizado para a análise de RII), preservando ambas as faces da fratura para análise. O nitrogênio líquido é usado para se obter superfícies crio-fraturadas preferencialmente do que à fratura em temperatura ambiente, prevenindo qualquer escoamento local da matriz polimérica. As superfícies das amostras estavam em um plano normal à direção principal de preenchimento da cavidade de moldagem por injeção do CP. A amostra crio-fraturada deve ser cuidadosamente manuseada e adequadamente protegida em um dessecador para evitar contaminação da superfície. O CP foi montado em um suporte metálico, seguro por uma fita de carbono, proporcionando adesão e condutividade elétrica apropriadas, condições necessárias para a análise microscópica por MEV. Devido à natureza não-condutora dos materiais poliméricos, suas superfícies desenvolvem uma carga no espaço, devido ao acúmulo de elétrons do feixe eletrônico primário o que afeta a emissão de elétrons secundários e produz imagens distorcidas no MEV. De forma a prevenir este efeito, as superfícies das amostras são revestidas com uma fina camada contínua de um material condutor. Foi feita uma deposição de um elemento pesado por vácuo à alta temperatura, tomando-se o devido cuidado para produção da camada condutora. O revestimento das superfícies das amostras atua reduzindo os efeitos térmicos do feixe eletrônico, pois a baixa condutividade térmica dos

plásticos leva a aumentos de temperatura da ordem de 500°C, especialmente a altas resoluções de imagem no MEV ou altas energias de feixe. O método de revestimento das superfícies das amostras fraturadas utilizado neste trabalho foi o depósito de uma primeira camada de carbono, seguida por uma camada de ouro, sendo que a primeira camada permite promover melhor condutividade elétrica e adesão do ouro [13].

O suporte metálico contendo a amostra foi colocado em um metalizador à vácuo (10-5 a 10-6 Torr), para o revestimento da superfície da amostra. O tempo de deposição foi de 55 segundos, tomando-se o cuidado de proteger o CP de um sobreaquecimento durante a vaporização do metal. Com a superfície da amostra devidamente revestida, foi possível então capturar imagens no microscópio. As condições de operação utilizadas foram as seguintes: aceleração da voltagem do feixe de 5 kV e corrente de 100 a 200 microamperes, aproximadamente. O MEV permitiu analisar a molhabilidade das superfícies das fibras pelo polímero e a influência de diferentes FV adicionadas, bem como a presença de diferentes teores de compatibilizante de PP-g-MAH. Foi possível então associar as imagens com propriedades mecânicas e de tenacidade obtidas nos ensaios mecânicos e de EWF. A pré-deformação das amostras teve como objetivo verificar os aspectos das fibras expostas e principalmente, o tipo de interface fibra-polímero e o seu grau qualitativo de adesão interfacial existente

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais obtidos em ensaios descritos no capítulo 4 de metodologia experimental e uma discussão foi realizada procurando sempre correlacioná-los com conceitos apresentados nos capítulos 2 de fundamentos teóricos e revisão bibliográfica e 3 de estado da arte.

Este trabalho colocou como principal objetivo a avaliação da influência de diferentes encimagens em FV usadas em compósitos de PP/30%FV e de diferentes concentrações de compatibilizante interfacial PP-g-MAH nas propriedades mecânicas de curta duração como resistência ao impacto, tração e flexão, nas propriedades térmicas dinâmico-mecânicas e, principalmente na mecânica de fratura avaliada pelo ensaio de trabalho essencial de fratura (EWF). Sendo assim, os resultados e discussões colocados neste capítulo buscam estabelecer relações entre compatibilização interfacial e influência da interface/interfase formada no desempenho do compósito através de ensaios mecânicos de curta duração e mecânica de fratura analisada através de EWF. Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) e microestrutural de superfícies criofaturadas (MEV) dos compósitos também serão apresentadas e correlacionadas com as alterações na estrutura dos compósitos, com o objetivo de relacionar os resultados observados com a performance dos compósitos em análise.

5.1 Titulometria Ácido-Base

A técnica de titulometria ácido-base foi utilizada neste trabalho para quantificar o teor de anidrido maleico efetivamente reagido na cadeia do PP do compatibilizante de PP-g-MAH. Apesar desta técnica já ter sido demonstrada eficiente para essa caracterização em outros trabalhos [13, 61], vale ressaltar que existem algumas dificuldades inerentes a realização desta técnica, como por exemplo, a dificuldade de solubilização do PP-g-MAH em xileno na sua temperatura de ebulição sob refluxo e a dificuldade na visualização do ponto de

viragem na titulometria. Os cálculos realizados na determinação do teor de MAH incorporado ao compatibilizante de PP-g-MAH empregado estão mostrados no apêndice E.

Os resultados mostraram que o teor de anidrido maleico efetivamente incorporado ao PP-g-MAH é de 0,84 %. Este valor encontra-se dentro dos limites máximo e mínimo aceitáveis para o tipo de PP-g-MAH empregado neste trabalho (PB 3200, fornecido pela Chemtura). De acordo com a literatura [4] este valor deveria se encontrar entre 0,8 e 1,2%; o que realmente foi observado.

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

Conforme procedimento descrito no tópico 4.2.2 foi realizado a queima de amostras de corpos de prova de algumas formulações envolvidas no trabalho para avaliar o teor real de fibra de vidro presente nos compósitos. Essas formulações foram escolhidas devido à sua relevância principalmente para os resultados de EWF e RII. Os pesos dos cadinhos e das amostras obtidos antes e após a queima estão detalhados no apêndice F, enquanto que os resultados finais estão apresentados na Tabela 5.1 a seguir.

Tabela 5.1: Teor médio de FV em CPs de compósitos após injeção.

Formulação	% FV
PP/30FV968/0PP-g-MAH	30,21
PP/30FV968/1,4PP-g-MAH	30,42
PP/30FV968/3,5PP-g-MAH	30,13
PP/30FV968/7PP-g-MAH	29,99
PP/30FV983/0PP-g-MAH	29,76
PP/30FV983/3,5PP-g-MAH	30,16
PP/30FV983/7PP-g-MAH	30,44
PP/30FV983/10,5PP-g-MAH	30,20

É possível perceber que todos os valores médios apresentados na Tabela 5.1 encontram-se próximos aos valores nominais ajustados nos alimentadores (30% em peso no compósito) durante o processo de compostagem por extrusão dos compósitos de PP/30FV/PP-g-MAH. O pequeno desvio ocorre devido principalmente a certa instabilidade do alimentador gravimétrico da extrusora e de pequena não-homogeneidade na distribuição das FV nos CPs.

5.3 Distribuição de Comprimento das Fibras de Vidro nos Compósitos

A fim de verificar a influência da presença do PP-g-MAH e da compatibilidade da FV com a matriz na manutenção do comprimento das FV nos compósitos de PP/FV968 e PP/FV983 após moldagem por injeção, dados de comprimento médio numérico (l_n), comprimento médio ponderal (l_w), dispersão, (d) e razão de aspecto (l_w/d) das fibras de vidro de 4 composições (PP/30FV968; PP/30FV968/1,4PP-g-MAH; PP/30FV983 e PP/30FV983/3,5PP-g-MAH) foram analisados de acordo com o procedimento descrito no tópico 4.2.3. As curvas de distribuição do comprimento das fibras no compósito, bem como os resultados obtidos são mostradas no apêndice D e na Tabela 5.2, respectivamente.

Tabela 5.2: Comprimento numérico médio (l_n), ponderal (l_w), dispersão, diâmetro (d) e razão de aspecto (l_w/d) das FV nos compósitos de PP/30FV.

Formulação	$l_n(\mu\text{m})$	$l_w(\mu\text{m})$	dispersão	$d(\mu\text{m})$	l_w/d
PP/30FV968/0PP-g-MAH	440,77	526,22	0,19	13,54	38,86
PP/30FV968/1,4PP-g-MAH	493,07	578,63	0,17	13,54	42,73
PP/30FV983/0PP-g-MAH	432,97	517,01	0,19	10,26	50,39
PP/30FV983/3,5PP-g-MAH	388,74	480,45	0,24	10,26	46,83

Primeiramente, é importante destacar que os resultados obtidos estão de acordo com o previsto pela Equação (4.6), sendo que a maior razão de aspecto inicial para as FV983 (devido ao seu menor diâmetro) conferem à

mesma uma maior quebra durante o processamento. Assim, os resultados mostram que após a moldagem por injeção, os compósitos com FV968 apresentam maiores comprimentos de fibra que os compósitos com FV983 em ambas as situações estudadas, ou seja, sem compatibilizante interfacial e com 1,4 e 3,5% do compatibilizante interfacial no compósito de PP/FV968 e PP/FV983, respectivamente.

Outra razão para a diferença de comprimento das FV968 e FV983 nos respectivos compósitos pode ser atribuída à melhor preservação do comprimento da FV968 em função do maior grau de molhabilidade e mais eficiente encapsulamento desta FV pela matriz polimérica de PP, principalmente devido à compatibilidade química existente entre o ligante (“*film-former*”) com as moléculas da matriz polimérica.

Também foi observado que mesmo com a introdução de um teor de compatibilizante de PP-g-MAH três vezes maior no compósito PP/30FV983/3,5PP-g-MAH o comprimento das FV ainda é menor do que no compósito PP/30FV968/1,4PP-g-MAH.

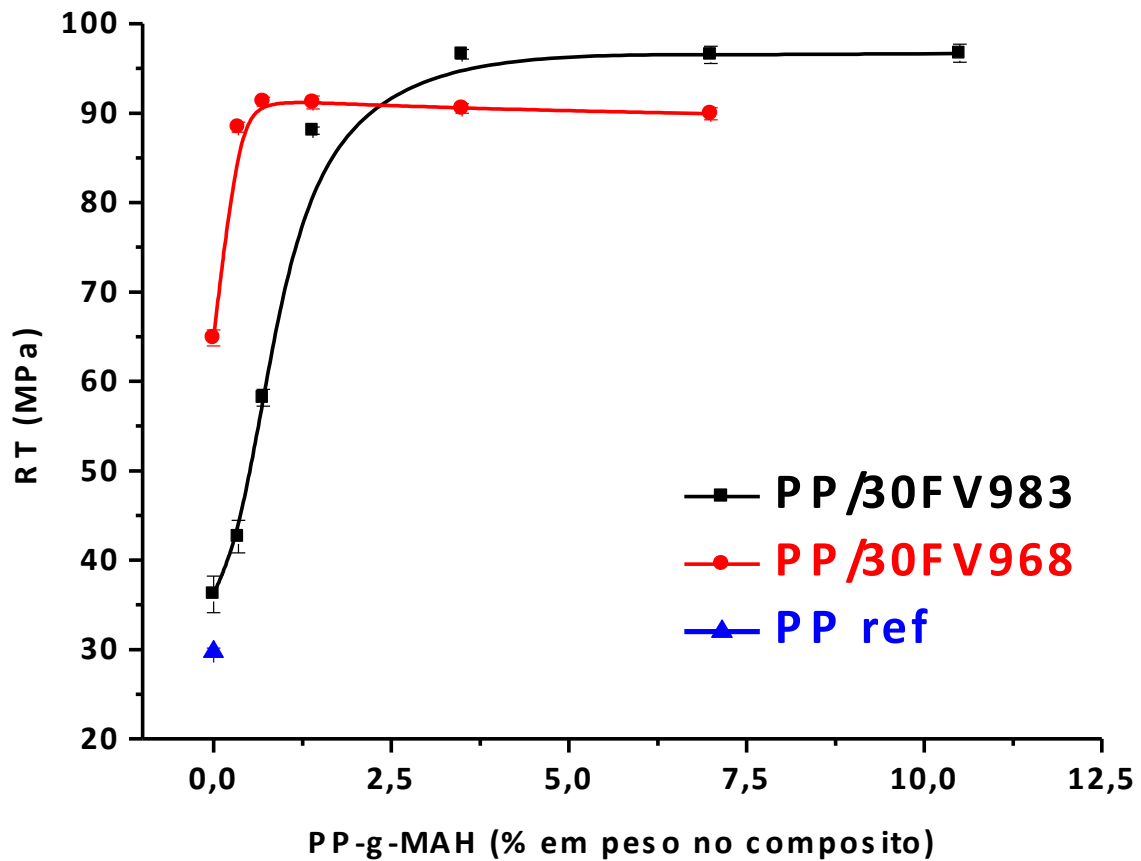
Essas constatações são indicações da baixa interação da FV983 com o compatibilizante de PP-g-MAH, mesmo em altos teores. A diferença entre a razão de aspecto das duas FV estudadas é de fundamental importância para o entendimento do desempenho mecânico dos compósitos, e será abordado nos tópicos seguintes.

5.4 Propriedades Mecânicas

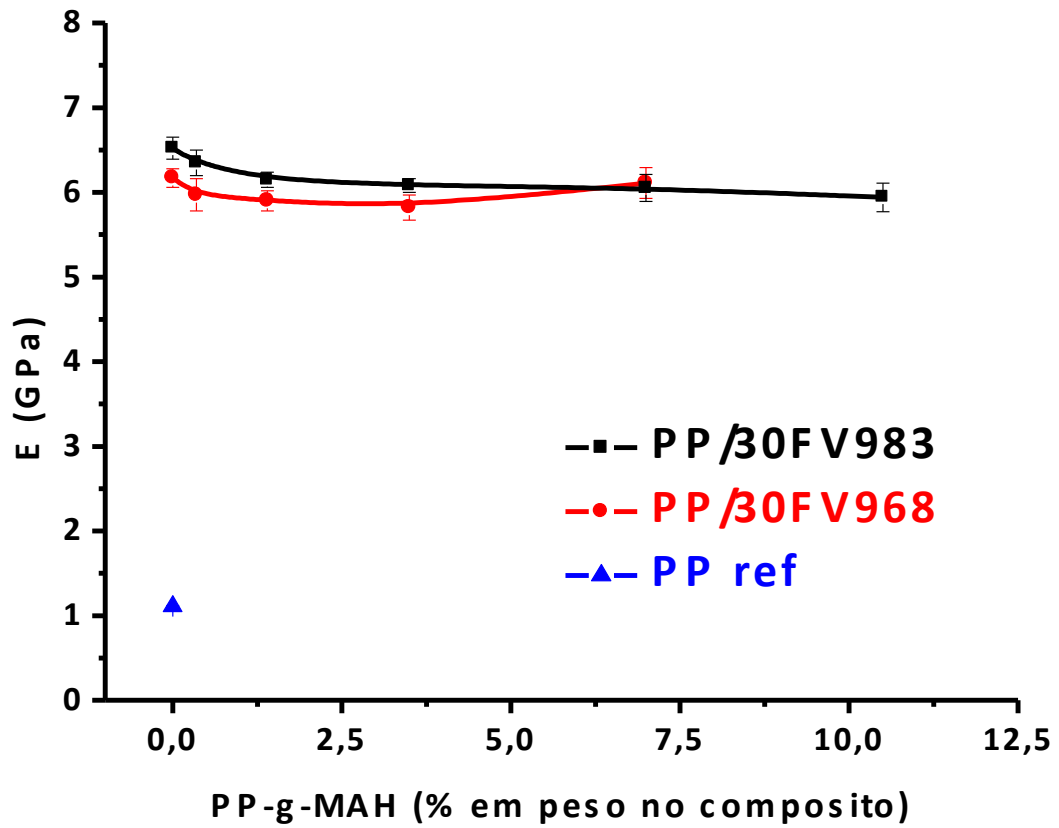
A seguir são apresentados e discutidos os resultados dos ensaios mecânicos de tração, flexão e impacto conduzidos de acordo com os procedimentos experimentais descritos na seção 4. Os valores para cada propriedade medida estão mostrados no apêndice G. Os resultados obtidos no item 5.3 serão considerados quando necessário no decorrer da discussão deste item.

5.4.1 Ensaio de Tração e Flexão

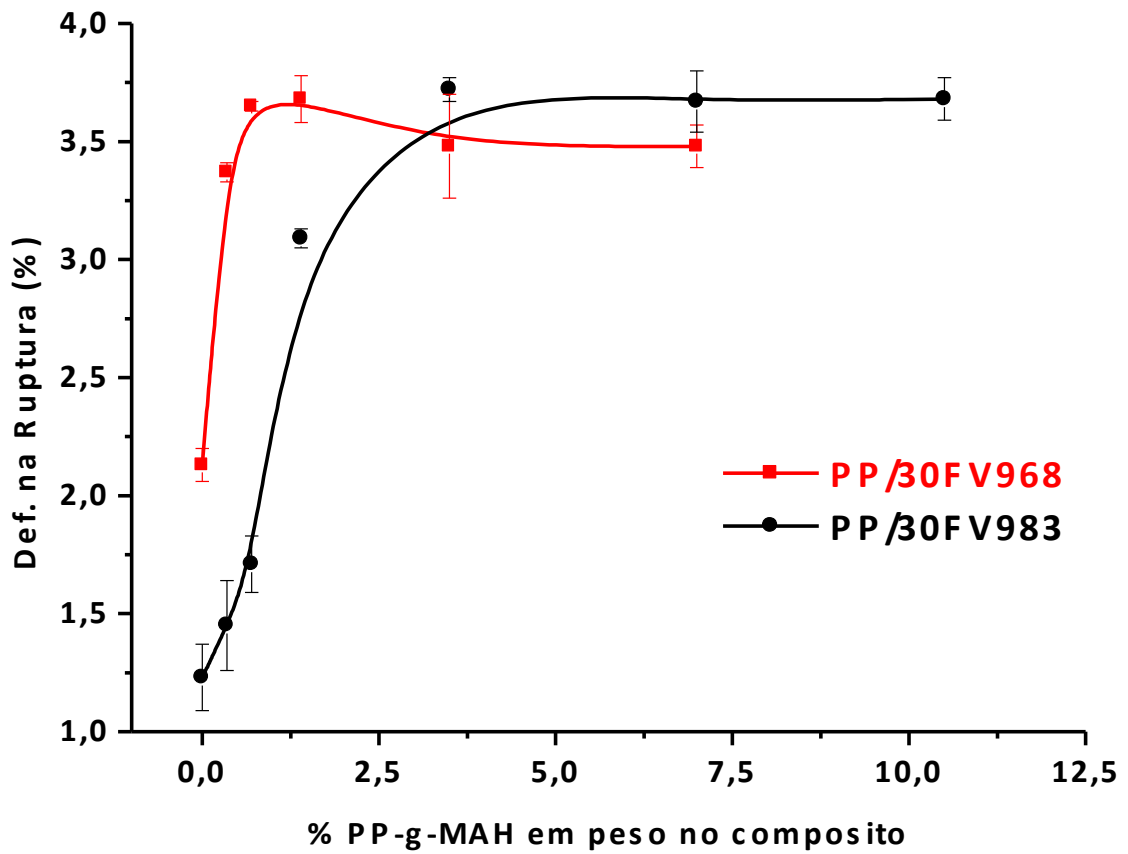
Para analisar a resposta de comportamento mecânico dos compósitos de PP/30FV968/PP-g-MAH e PP/30FV983/PP-g-MAH, propriedades mecânicas medidas no ensaio de tração e flexão foram apresentadas como uma função do teor real de PP-g-MAH incorporado (corrigido através do teor real de FV incorporado em cada composição), como mostra a Figura 5.1 a seguir.



(a)



(b)



(c)

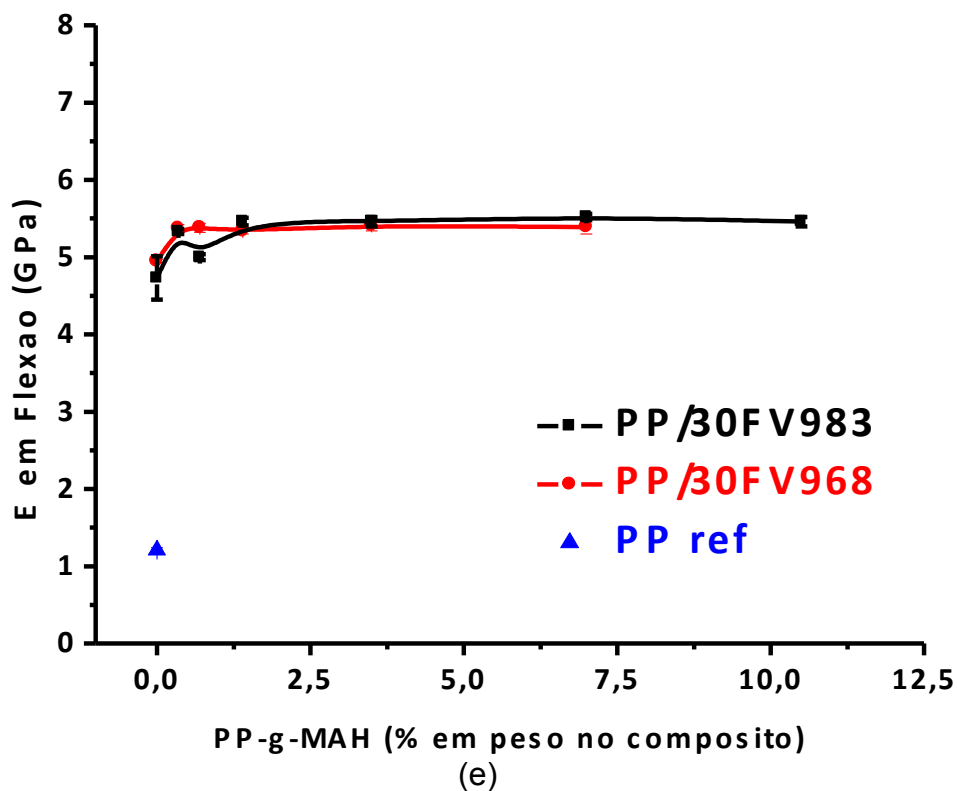
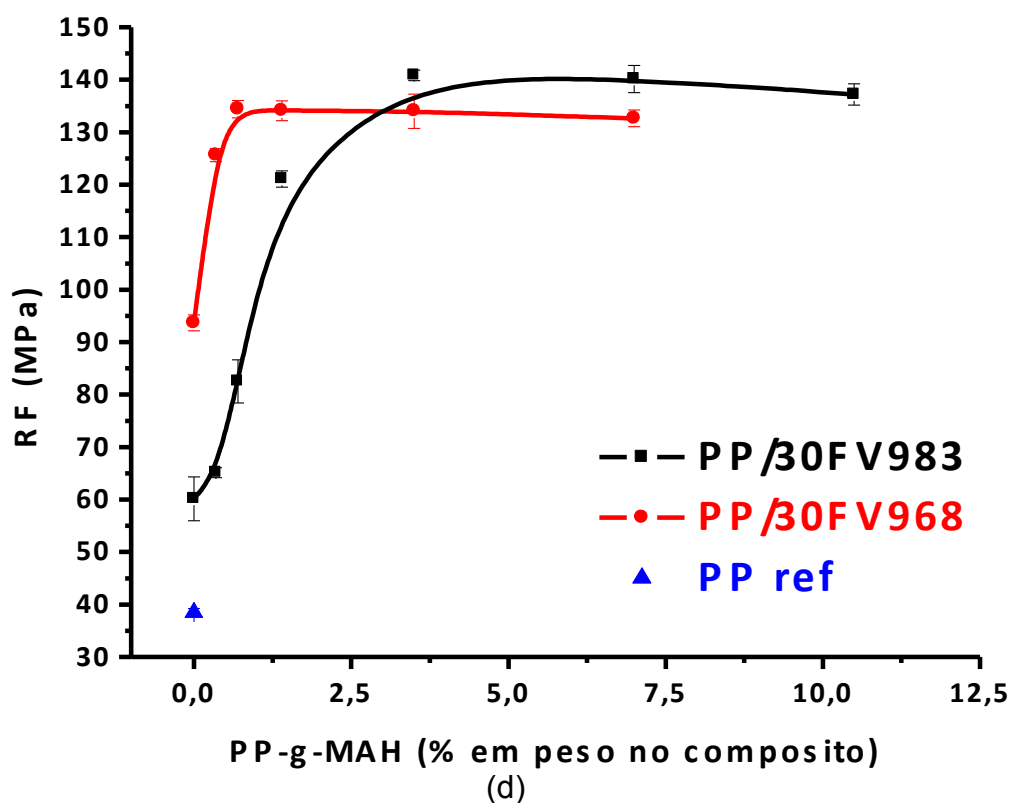


Figura 5.1: Resistência à tração (a), Módulo de Elasticidade em Tração (b), Deformação na ruptura (c), Resistência à Flexão (d) e Módulo de Elasticidade em Flexão (e) de PP/30FV968/PP-g-MAH, PP/30FV983/PP-g-MAH e PP ref em função do teor de PP-g-MAH.

A análise preliminar dos dados da Figura 5.1 indica claramente que em ambos os compósitos, o aumento da concentração de PP-g-MAH propiciou ganhos substanciais nas propriedades de resistência à tração (RT, figura 5.1 (a)), deformação na ruptura (figura 5.1 (c)) e resistência à flexão (RF, figura 5.1 (d)), até que uma máxima nestas propriedades foi atingida para um determinado teor de PP-g-MAH, que foi denominado de teor ótimo. Este teor ótimo corresponde ao teor mínimo desse compatibilizante necessário para que ocorra a saturação da superfície da FV no compósito, onde teoricamente todos os grupos amino funcionais, possíveis de reagirem com o compatibilizante de PP-g-MAH empregado, presentes na superfície da FV estariam então reagidos, formando na interface um copolímero de PP-co-siloxano. Os compósitos com 30% em peso da FV968 apresentam saturação da interface quando da adição de aproximadamente 0,7% de PP-g-MAH no compósito, enquanto que para os compósitos com 30% em peso da FV983 esta saturação é observada após adição de aproximadamente 3,5% de PP-g-MAH no compósito. Esta diferença pode ser atribuída a dois diferentes fatores. Um deles é a possível presença de PP-g-MAH já incorporado ao tratamento superficial (encimagem) empregado na FV968, que é uma FV indicada para o uso em compósitos de PP [4], necessitando de pouco PP-g-MAH adicional para se rapidamente alcançar a máxima propriedade no compósito. Outro fator provável para a existência dessa concentração ótima de PP-g-MAH diferente para cada FV é a grande quantidade de grupos aminofuncionais presentes na superfície da FV983, necessitando de um teor de PP-g-MAH mais alto para que exista completa saturação da superfície desta FV983 [4] e/ou mais elevadas temperaturas de processamento (mais adequadas para compósitos com matrizes de poliamidas). Também é importante observar que os máximos valores alcançados nos teores ótimos de compatibilizante tanto para a RT quanto para a RF do compósito com a FV983 são levemente menores do que aqueles que possuem a FV968 em sua composição.

Os valores de resistência à tração e resistência à flexão observados para ambos os compósitos, PP/30FV968 e PP/30FV983, sem PP-g-MAH (em tração 64,9 MPa e 36,2 MPa e em flexão 93,7 MPa e 60,1 MPa,

respectivamente) refletem o fato de que a FV983 contém uma encimagem essencialmente polar, e por isso apresenta dificuldades para que um molhamento satisfatório pela matriz apolar de PP ocorra. Esta baixa adesão interfacial quando da ausência total do compatibilizante de PP-g-MAH no compósito PP/30FV983/0PP-g-MAH gera um baixo valor de RT do compósito com a FV 983, em relação ao da FV 968. Além disso, esses resultados também reforçam a hipótese mencionada anteriormente de que já existe uma pequena adição do compatibilizante de PP-g-MAH no tratamento superficial (encimagem) da FV968.

Utilizando-se os resultados obtidos no item 5.3 em conjunto com a teoria de reforçamento mecânico relatada no tópico fundamentos teóricos, os dados apresentados na tabela 5.2 permitem inferir uma importante constatação sobre os valores de RT e RF no teor ótimo de PP-g-MAH no compósito. Assim, através da Equação abaixo (que é uma derivação da equação 2.12 e encontra-se no apêndice H) pode-se observar que o valor da RT de compósitos reforçados com FV curtas leva em consideração, além de outros fatores, o comprimento médio das FV.

$$\sigma_{clu} = \eta\sigma_{fu} \left(1 - \frac{l_c}{2l_f}\right) \sigma_f + \sigma_{mu}(1 - \phi_f) \quad (5.1)$$

Considerando que em ambos os compósitos estudados, ou seja, PP/30FV968/0,7PP-g-MAH e PP/30FV983/3,5PP-g-MAH os valores de K, σ_{fu} , ϕ_f e σ_{mu} são praticamente iguais, e conforme observado no item 5.3, o comprimento médio ponderal das fibras (l_w) para o compósito com a FV983 $\approx 0,8 \times l_f$ da FV968, então somente uma condição de razão de aspecto crítica $(l/d)_c$ entre FV968 e FV983 poderia satisfazer a condição real de praticamente igualdade observada entre os valores de RT e RF de ambos os compósitos em seus respectivos teores ótimos de PP-g-MAH no compósito. Essa condição é:

$$\left(\frac{l}{d}\right)_c FV968 > \left(\frac{l}{d}\right)_c FV983$$

No entanto, quando estes dados obtidos acima são introduzidos na Equação (2.13) de Kelly-Tyson, outra importante constatação é observada: A resistência ao cisalhamento interfacial (τ_i) para compósitos com FV968 é menor que para compósitos com FV983.

$$\left(\frac{l}{d}\right)_c = \frac{\sigma_{fu}}{2\tau_i} \quad (2.13)$$

Para que esta condição de menor τ_i em compósitos com FV968 com relação a compósitos com FV983 satisfaça a condição de igualdade observada na RT e RF em teores ótimos de PP-g-MAH, é necessário supor de que a proporção pelo qual τ_i é aumentado é aproximadamente o valor que torna a RT e RF de ambos os compósitos iguais nos seus respectivos teores ótimos de PP-g-MAH no compósito. Como é pouco provável que esta hipótese seja verdadeira, assim a mais provável razão para que a falha de ambos os compósitos ocorra em valores de RT e RF praticamente iguais é que a τ_i atingiu o valor da tensão de escoamento da matriz de PP, uma vez que em ambos os casos a matriz polimérica de PP é a mesma [65].

A propriedade de deformação na ruptura (DR) apresenta o mesmo comportamento verificado nas propriedades de RT e RF, à medida que tem seu valor aumentado com o incremento no teor de compatibilizante para ambos compósitos até ser alcançado um teor ótimo onde posterior incremento não aumenta a propriedade. A hipótese de que existe um certo teor de compatibilizante de PP-g-MAH adicionado à FV968 durante sua encimagem também é evidenciada por essa propriedade e os mesmos teores ótimos de compatibilizante para os dois tipos de FV foi encontrado também para a DR; 0,7% em peso de PP-g-MAH para o compósito com a FV968 e 3,5% em peso de PP-g-MAH para o compósito com a FV983. Este aumento simultâneo da DR e da RT, com aumento no teor de PP-g-MAH, indica que energia deformacional é dissipada provavelmente no trabalho de deformação plástica da camada interfacial (interfase) do copolímero de PP-co-siloxano bem aderida às duas fases do compósito.

Para a propriedade de módulo de elasticidade em tração (figura 5.1 (b)) e em flexão (figura 5.1 (e)), a influência da adição de compatibilizante e das diferentes fibras é pouco expressiva se comparado com o observado nas propriedades de RT e RF. Isso pode ser explicado pelo fato de que o módulo de elasticidade dos compósitos é medido a baixas deformações e de que as tensões térmicas interfaciais, advindas do grande diferencial de coeficientes de contração térmica da matriz em relação ao da FV, são suficientes para assegurar boa transferência de tensão da matriz para a FV curta. Portanto, a eficiência de transferência de tensão na interface fibra-matriz dúctil é pouco alterada e assim, como consequência, o módulo tanto em tração como em flexão destes compósitos com o mesmo teor de FV (30% em peso) pouco se alteram com aumento no teor do compatibilizante de PP-g-MAH.

O maior valor observado do módulo de elasticidade em tração comparado ao módulo de elasticidade em flexão é provavelmente devido ao fato de que o grau de orientação das FV no CP de tração é maior em função do fluxo convergente do fundido durante o preenchimento da cavidade do CP na etapa de moldagem por injeção. Para a moldagem por injeção de CP de flexão, o fluxo do fundido durante o preenchimento do CP é do tipo secção transversal constante.

Já para as diferenças observadas entre os valores das propriedades de RT e RF, a mesma constatação em função do grau de orientação encontrada para a diferença no módulo em tração e em flexão deveria ser alcançada. Entretanto, um comportamento distinto ao esperado (se somente o grau de orientação fosse considerado como fator mais relevante) foi observado.

Uma possível explicação é de que dois diferentes esforços mecânicos atuam no material durante o ensaio de RF em diferentes pontos do CP, ao contrário do ensaio de RT (ideal), onde toda a secção transversal do CP será solicitada em tração. Durante o ensaio de RF, o material da metade superior do CP se encontra sob compressão (superfície superior, em contato com a travessa móvel) e a metade inferior sob tração (superfície inferior entre apoios),

sendo que a tensão aumenta linearmente de zero no eixo neutro do CP até o valor máximo na fibra externa de ambas as metades do CP.

Como já citado anteriormente no item 2.5 do capítulo de fundamentos teóricos, na moldagem por injeção de um termoplástico reforçado com fibras curtas é gerada uma estrutura diferenciada de orientação das fibras através da espessura do CP denominada de “casca-miolo”, com um grau acentuado de orientação das fibras na região da casca, paralela à direção principal de preenchimento da cavidade do molde (direção longitudinal do CP), enquanto que o material do miolo tende a apresentar um baixo grau de orientação das fibras na mesma direção longitudinal do CP. Sendo assim, a resposta desta parcela de fibras altamente orientadas da região da casca (logo abaixo da pele do CP) deveria contribuir mais significativamente para aumento tanto da RF como do seu módulo de elasticidade. Entretanto, como os valores verificados do módulo de elasticidade sob flexão foram sempre menores que os seus equivalentes valores em tração nos dois tipos de compósitos de PP com o mesmo teor de FV (FV968 vs FV983) e na concentração ótima de compatibilizante de PP-g-MAH, acredita-se que a verificada divergência só pode ser atribuída à microestrutura de orientação da fibra da pele dos dois tipos de CPs (tanto de tração como de flexão) ser mais rica em resina (pouca FV) e, portanto, influenciando negativamente no valor do módulo de flexão. A RF nestes compósitos é determinada em condições deformacionais onde a contribuição do alto grau de orientação da FV nas camadas logo abaixo da pele compensa o efeito negativo da pele rica em resina e, conseqüentemente, o valor da RF tende a ser maior que o da RT dos compósitos nas composições equivalentes.

5.4.2 Ensaio de Resistência ao Impacto Izod

A figura 5.2 abaixo mostra o resultado de resistência ao impacto Izod (RII) com entalhe padrão dos compósitos de PP/30FV968/PP-g-MAH e PP/30FV983/PP-g-MAH bem como do material referência (PP ref) que serviu

como matriz polimérica para todos os compósitos testados. Os dados de RII com entalhe foram plotados contra o crescente teor mássico do compatibilizante de PP-g-MAH para os dois tipos de compósitos.

O primeiro ponto a ser discutido é de que a matriz, PP ref, apesar de não possuir em sua constituição um material inorgânico cerâmico e frágil como os compósitos aqui estudados que possuem 30% em peso de FV, obteve o menor valor de resistência ao impacto. Esta constatação pode ser atribuída ao fato de que o polipropileno homopolímero é muito sensível à presença de entalhes e, portanto se comporta de forma frágil em solicitações de impacto, em altas taxas de solicitação, principalmente quando CPs foram fabricados através do processo de moldagem por injeção, o que forma uma estrutura do tipo “casca-miolo” que concentra tensões térmicas.

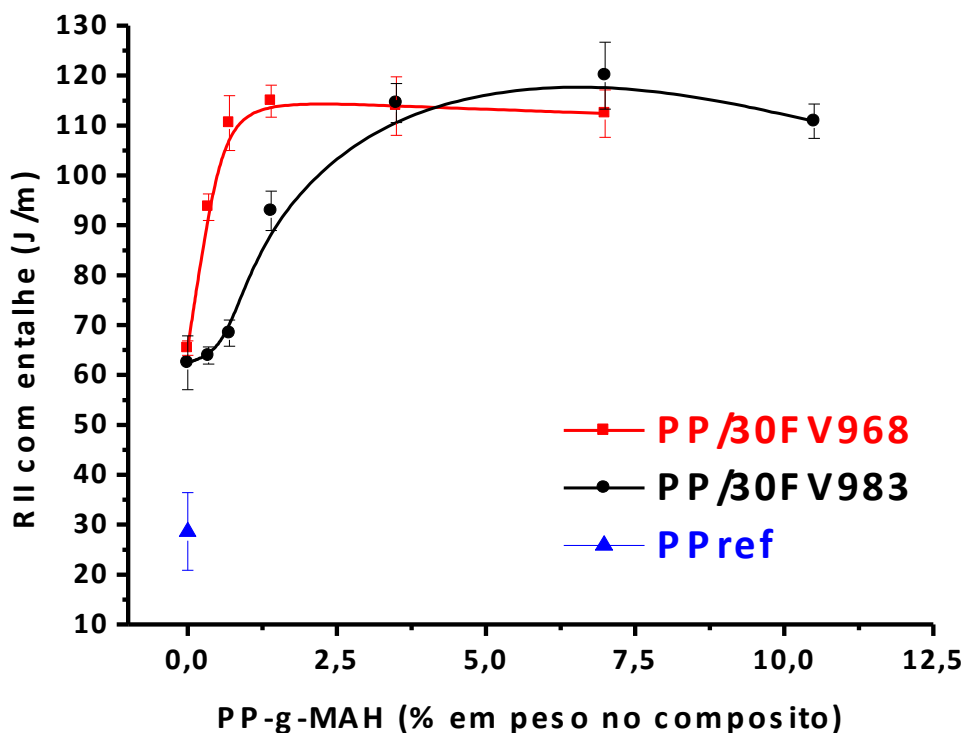


Figura 5.2: Resistência ao Impacto Izod dos compósitos estudados e PP ref contra o teor do compatibilizante de PP-g-MAH.

Essa característica frágil da matriz de PP homopolímero é revertida quando da adição de FV e os valores de RII são aumentados, mesmo para os compósitos sem adição extra do compatibilizante de PP-g-MAH. Isso acontece porque as FV atuam como pontos de dissipação de energia dentro da matriz e

atuam através de dois mecanismos, basicamente: desacoplamento (debonding) e arrancamento (pull-out) das FV, como já explicado na seção 2.3.

É importante notar que, ao contrário do que é observado nas propriedades de RT e RF, os dois tipos de compósitos, quando sem compatibilizante extra, apresentaram praticamente o mesmo valor de RII, não evidenciando a existência prévia de compatibilizante de PP-g-MAH adicionado na encimagem da FV968. Uma das hipóteses mais prováveis advém da análise conjunta da equação (2.32) de Kelly e Tyson e dos valores dos comprimentos médios ponderais, l_w , dos compósitos estudados. O compósito com a FV983 possui uma razão de aspecto crítica da fibra maior do que o do compósito com a FV968, devido à sua menor tensão de cisalhamento interfacial advinda de uma menor adesão fibra-polímero com encimagem polar compatível e, além disso, os valores de l_w encontrado neste compósito é menor do que o para os compósitos com a FV968. Portanto, é mais provável que os valores de comprimento médio e ponderal estejam mais próximos do comprimento crítico, l_c , do compósito com a FV983 do que o valor de l_w do compósito com a FV968 para seu l_c , resultando então em mesma RII quando da ausência de PP-g-MAH extra.

Mas por outro lado essa hipótese não pode ser descartada porque o compatibilizante quando adicionado em baixas concentrações (até aproximadamente 0,7% em peso) também não apresentou influência significativa sobre a propriedade de RII para o compósito com a FV983, que teoricamente não possui nenhum PP-g-MAH previamente inserido em sua encimagem. Essas constatações apontam que uma interface fibra-polímero fina (formada quando da adição de baixos teores do compatibilizante) não entra em ação para contribuir na dissipação de energia em taxas de sollicitação elevadas como as que o material sofre durante o ensaio de RII.

Ao analisar o comportamento da curva de RII com entalhe em função do teor de PP-g-MAH, o mesmo comportamento de RT e RF foi observado, pois essa propriedade aumenta com o aumento do teor de PP-g-MAH até que um máximo foi alcançado, no teor ótimo (1,4% PP-g-MAH para o compósito com

FV968 e 7% PP-g-MAH para o compósito com FV983). Mas nesse caso, posterior aumento no teor de PP-g-MAH levou o compósito a apresentar uma leve queda na RII, que pode ser atribuída ao efeito debilitante da segregação do excesso de moléculas não-reagidas de PP-g-MAH na interface com a matriz que, por sua vez, reduz a resistência ao cisalhamento nessa região. Essa constatação também é suportada por resultados encontrados nas análises de MEV e EWF, como serão mostrados a seguir.

É importante observar que os teores de compatibilizante de PP-g-MAH necessários para o alcance da máxima RII foram praticamente o dobro do que os teores necessários para o alcance da máxima em RT e RF (1,4% em RII contra 0,7% em peso de PP-g-MAH para RT e RF para o compósito com FV968 e 7% em RII contra 3,5% em peso de PP-g-MAH para RT e RF para o compósito com FV983). Esse comportamento pode ser atribuído a uma possível influência da espessura e propriedades físicas únicas da interface/interfase formada, sendo que os máximos nas propriedades de RT e RF são alcançados em menores teores de PP-g-MAH por ser uma interface/interfase fina e de maior rigidez e, conseqüentemente, mais adequada para uma transferência mais eficiente de tensão na interface polímero-fibra de reforço. Enquanto que, em maiores teores do compatibilizante, a interfase se torna mais espessa e mais deformável/tenaz, contribuindo para maior dissipação de energia deformacional da interfase e, conseqüentemente, maximizando a propriedade de RII [6, 8, 13 e 42]. Acima deste teor ótimo de PP-g-MAH, o citado efeito debilitante da segregação do excesso de moléculas não-reagidas de PP-g-MAH na interface com a matriz leva ao desacoplamento da FV.

5.5 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados da análise térmicadinâmico-mecânica (DMTA), feita de acordo com o procedimento experimental descrito no item 4.2.5. Sendo assim, a DMTA foi utilizada neste

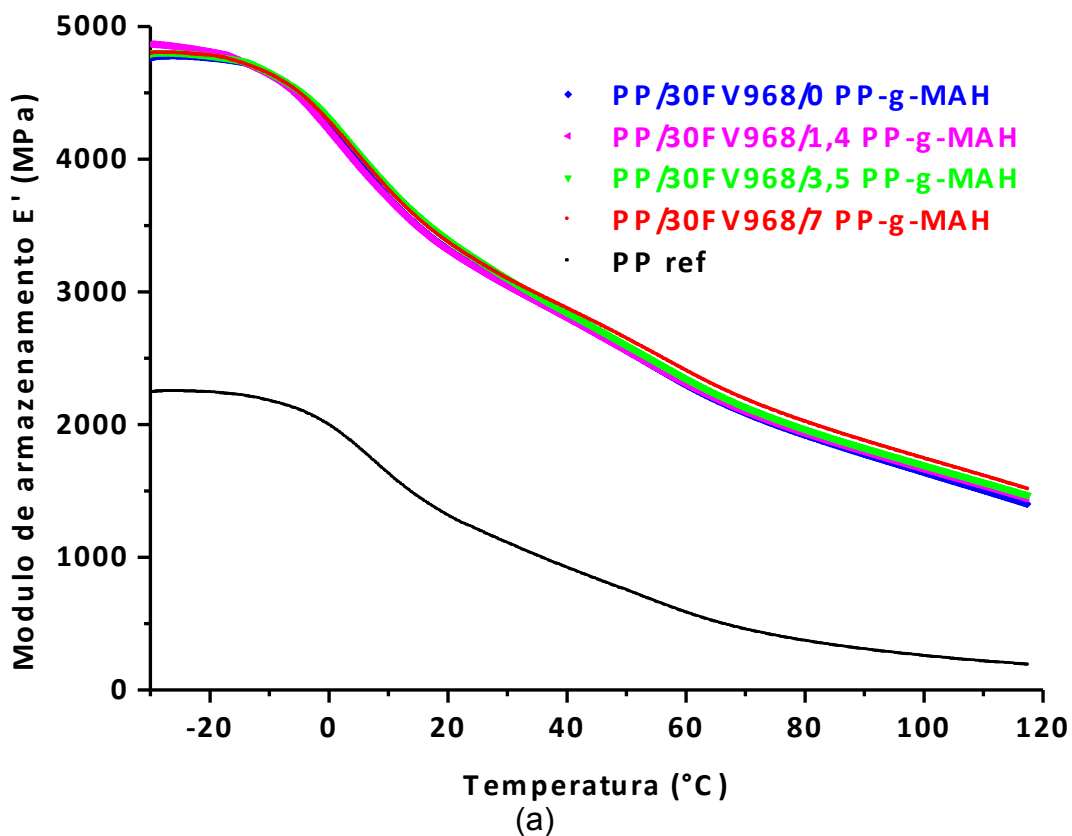
trabalho como uma técnica complementar aos resultados obtidos de propriedades mecânicas de RT, RF, RII e EWF, fundamental para verificar as características da interface fibra-matriz formada nos diferentes sistemas estudados.

Neste sentido, a análise por DMTA permitiria observar o desempenho mecânico dos compósitos, verificando a resposta de suas propriedades características (E' , E'' e $\tan \delta$) de acordo com a influência do compatibilizante interfacial de PP-g-MAH no grau de adesão interfacial polímero-fibra de reforço. Através dos resultados de DMTA tentou-se verificar a forma com que os valores de $\tan \delta$ (parâmetro que reflete no grau de adesão fibra-polímero) variam com o teor do compatibilizante e com as duas diferentes FV utilizadas nos compósitos estudados.

Sabe-se que no resfriamento dos materiais, durante a preparação dos CPs por moldagem por injeção existe contração térmica diferencial inerente entre a matriz e as fibras, o que gera um ancoramento mecânico das fibras pela matriz devido a tensões térmicas interfaciais, mesmo quando não existem outras interações físico-químicas ou apenas químicas na interface fibra-polímero [32]. A partir desta constatação deve-se enfatizar que para os resultados apresentados, só é válido se analisar de maneira coerente a influência do compatibilizante interfacial em temperaturas nas quais tensões térmicas interfaciais se tornam nulas, o que no caso destes compósitos, ocorre em temperaturas acima da faixa de 60 a 80 °C [44].

Na Figura 5.3 abaixo são apresentadas as curvas que correspondem às curvas médias do módulo de armazenamento (E') de dois a três CPs para cada composição da matriz de PP referência e dos compósitos de PP/30FV968/PP-g-MAH e PP/30FV983/PP-g MAH, ambos com variados teores de PP-g-MAH, em função da varredura de temperatura na faixa de -30 a 120 °C, obtidos por DMTA em CPs na configuração de flexão em viga dupla engastada (“*double-cantilever flexural bending*”) com taxa de aquecimento de 3 °C/min, amplitude de deformação de 60 μm e frequência de 1Hz constantes.

Ambos conjuntos das curvas apresentadas na Figura 5.3 (a & b) indicam uma queda no módulo de armazenamento com aumento da temperatura, sendo que o início da queda mais acentuada ocorre em torno de 10 °C, próximo à temperatura de transição vítrea (T_g) da fase amorfa da matriz polimérica de PP homopolímero. Através da análise da Figura 5.3 também é possível observar o marcante efeito da adição da fibra no módulo de armazenamento dos materiais, contribuindo para aumentos médios de aproximadamente 150% em relação ao da resina de PP para a maioria dos compósitos.



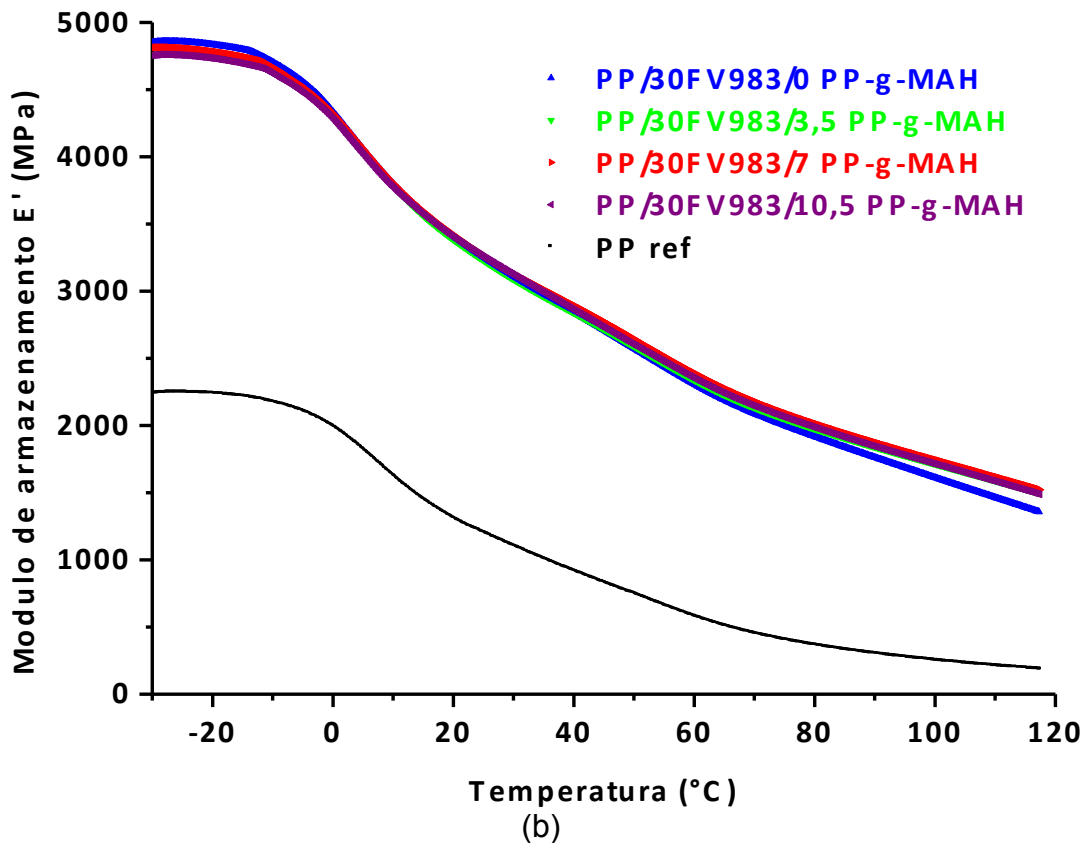


Figura 5.3: Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura, do PP ref e dos diversos compósitos de PP/30FV968/PP-g-MAH (a) e PP/30FV983/PP-g-MAH (b).

Por outro lado, a adição do compatibilizante de PP-g-MAH aos compósitos mostrou ser significativa, pois aumentou a compatibilidade fibra-polímero para os dois tipos de compósitos com diferentes FV, evidenciada pela maior rigidez (maior módulo de armazenamento) em temperaturas superiores a temperatura onde ocorre a relaxação de tensões térmicas interfaciais como evidenciado na figura 5.4 abaixo, que nada mais é do que a Figura 5.3 com enfoque na faixa de temperatura em questão.

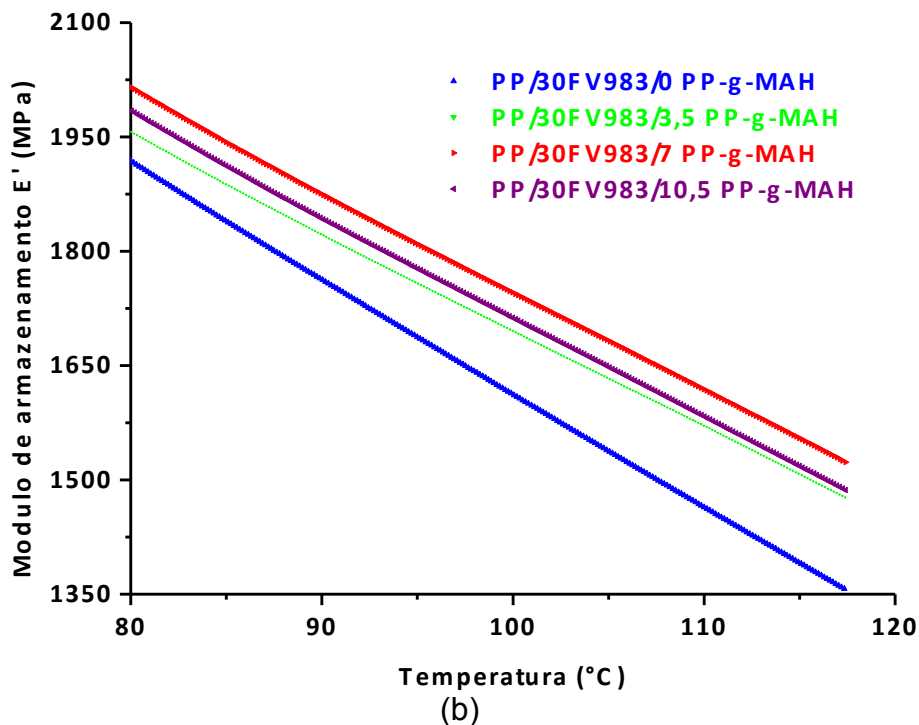
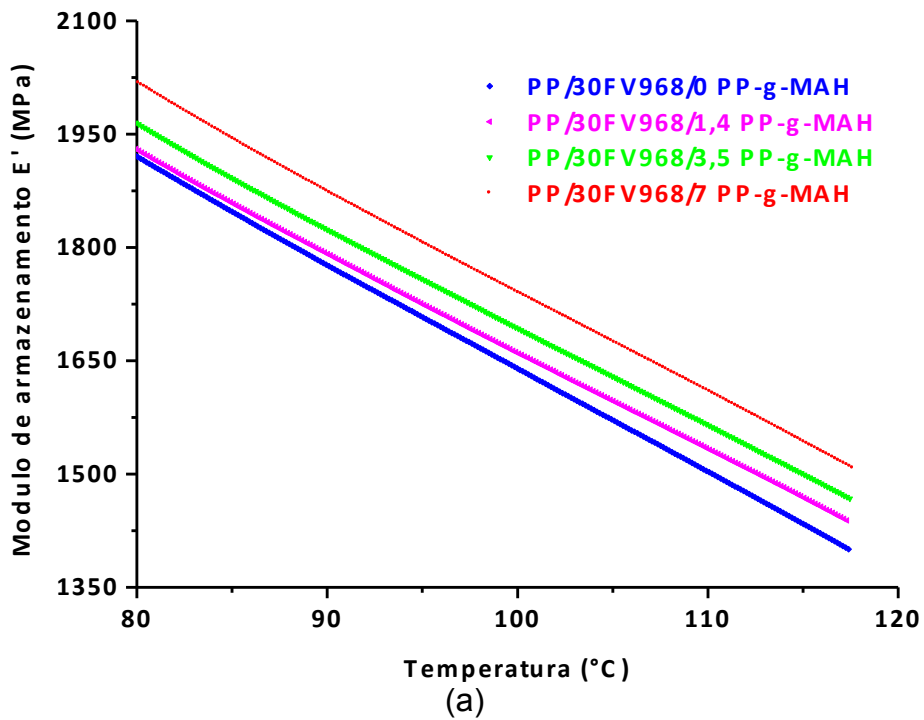


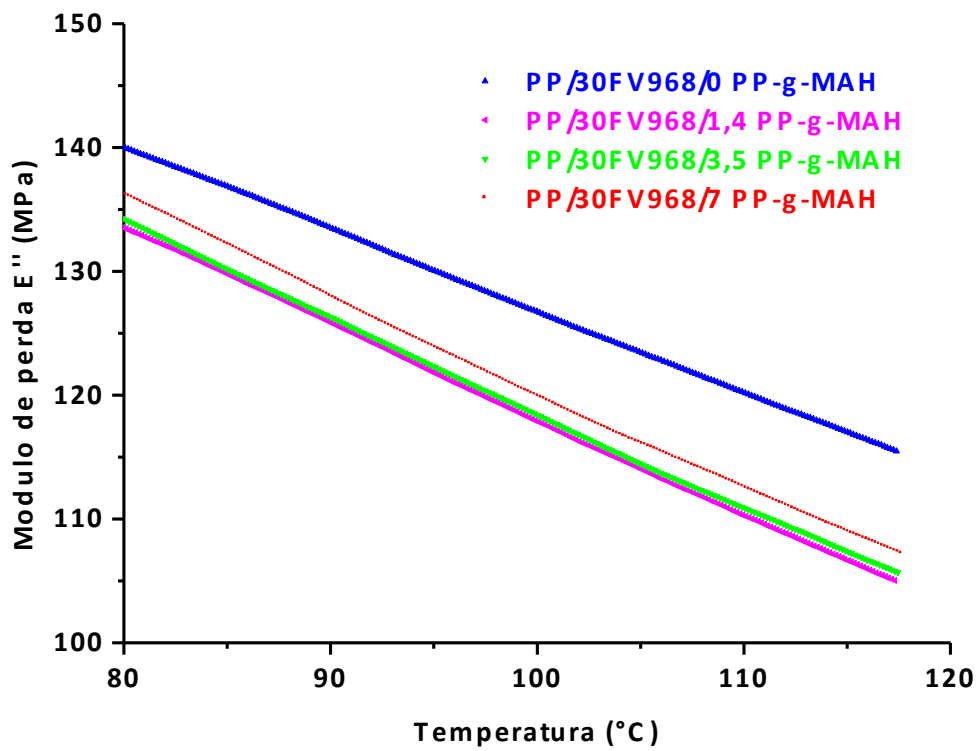
Figura 5.4: Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura, para o PP ref e para os diversos compósitos de PP/30FV968/PP-g-MAH (a) e PP/30FV983/PP-g-MAH (b) na faixa de temperaturas entre 80 e 120 °C.

A figura 5.4 mostra que, ao se comparar os dois tipos de compósitos sem compatibilizante, é possível notar que aquele com a FV983 apresenta uma queda do E' muito mais acentuada do que o compósito com a FV968, o que

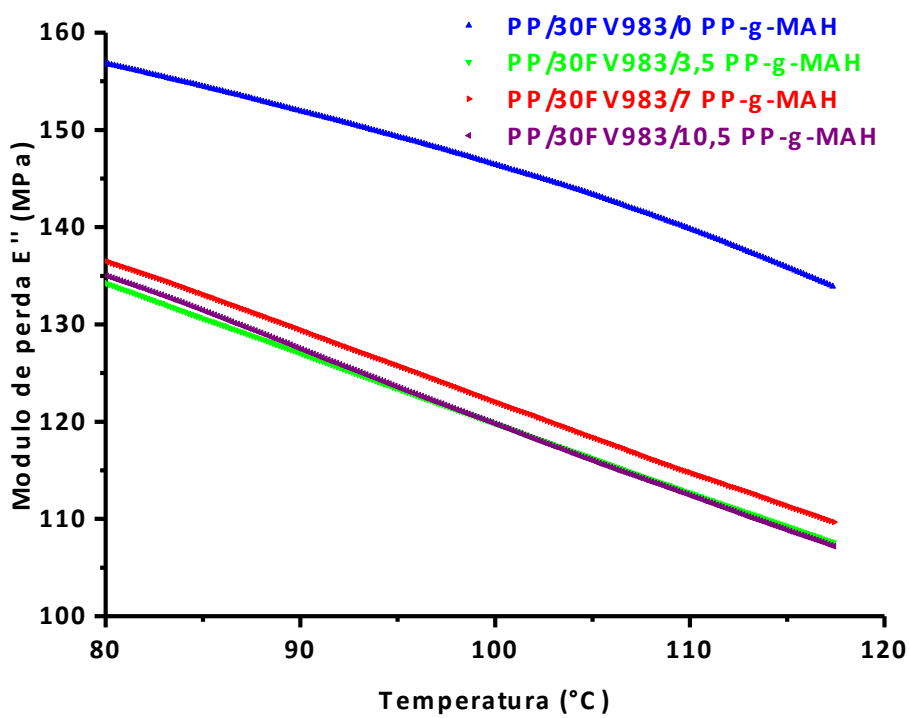
evidencia a falta de compatibilidade fibra-polímero deste compósito, principalmente em temperaturas mais elevadas. Também é possível notar que à medida que mais PP-g-MAH é incorporado ao compósito, a curva de módulo de armazenamento atinge patamares mais elevados, para os dois tipos de compósitos com as duas FV em questão. A única exceção ocorreu para o compósito PP/30FV983/10,5PP-g-MAH, mostrado na figura 5.4 (b) que teve seus valores de módulo de armazenamento reduzidos, comportamento este provavelmente devido à presença de compatibilizante extra não-reagido com baixas propriedades (baixo PM) que segrega para a região de interface entre a interfase formada de PP-co-siloxano e a matriz de PP fragilizando-a. Esta conclusão também foi feita analisando-se resultados de MEV e EWF, que serão apresentados posteriormente.

As interações interfaciais ocorridas nos compósitos também podem ser estudadas pelo módulo de perda mecânica (E''), ou seja, a energia dissipada da componente viscosa no ciclo (fora de fase) à solicitação por deformação em flexão do compósito. Estes valores estão apresentados na Figura 5.5, através dos espectros de relaxação (inelásticos) obtidos pela movimentação molecular durante a deformação dos compósitos com aumento da temperatura.

É importante ressaltar a grande diferença entre o módulo de perda dos compósitos controle. É claramente visível que a dissipação de energia acima de 80 °C é maior para o compósito PP/30FV983/0PP-g-MAH se comparado ao compósito PP/30FV968/0PP-g-MAH. Esse resultado pode ser relacionado à menor restrição da movimentação molecular das cadeias da matriz e da interfase a maiores temperaturas em compósitos de PP/30FV983/0PP-g-MAH, já que sem a presença do compatibilizante de PP-g-MAH não há qualquer interação química entre FV e matriz neste compósito.



(a)



(b)

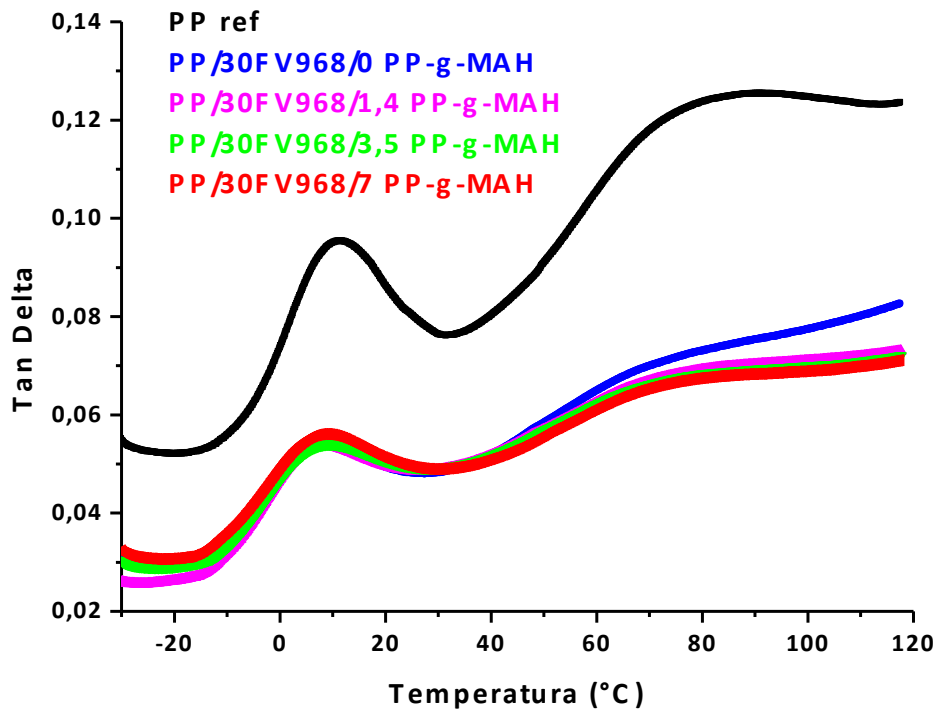
Figura 5.5: Módulo de perda (E'') de acordo com o teor de PP-g-MAH para o compósito com PP/30FV968 (a) e PP/30FV983 (b).

Quando a adesão interfacial não é muito forte, os valores do módulo de perda mecânica (E'') que são associados à movimentação molecular do polímero na interface fibra-polímero e que aumentam com a elevação da temperatura são elevados. Portanto, os dois tipos de compósito mostrados na figura 5.5 (a) e 5.5 (b) sem adição extra de compatibilizante, apresentaram os maiores valores desse parâmetro. O teor considerado ótimo de adição de compatibilizante que maximizou as propriedades de RT e RF, mostrado na seção 5.4, minimizou o módulo de perda, E'' . Posterior incremento na adição do PP-g-MAH fez com que a propriedade em questão voltasse a aumentar, reforçando a existência de um teor ótimo, que maximiza a adesão interfacial e, conseqüentemente, aumentando a eficiência de transferência de tensão da matriz para a fibra no compósito, resposta esta também encontrada nos dados de RII e EWF, como será mostrado no final desta seção.

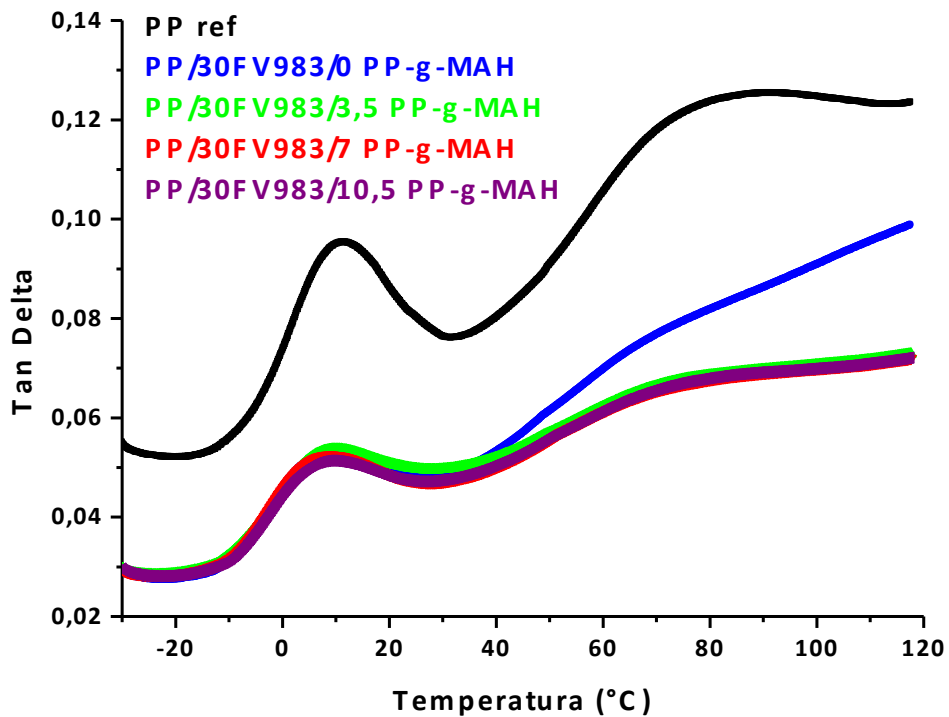
Na Figura 5.6 abaixo estão apresentadas as curvas de tangente de perda mecânica, ou amortecimento mecânico ($\tan \delta$) dos compósitos, obtidos da relação dos módulos de perda (E'') e armazenamento (E') destes materiais, mostrando a relação entre os dois componentes anteriormente discutidos em um só gráfico e eliminando desta maneira a influência de quaisquer fatores externos nestas propriedades individuais.

Através desta propriedade pode-se observar o efeito da substituição de parte da matriz polimérica (com propriedades viscoelásticas) por um material considerado por J. Kubát [37] como perfeitamente elástico (com $\tan \delta = 0$), como é o caso da FV, utilizada como reforço nos compósitos. Este fato está explicitamente apresentado pela diferença nos valores de $\tan \delta$ entre a amostra de PP referência e os compósitos controles de PP/30FV/0PP-g-MAH sem compatibilizante. Ocorreu uma diminuição notável no valor de $\tan \delta$ do compósito, em relação ao $\tan \delta$ da matriz pura, com a introdução de 30% de FV em ambos os compósitos. No PP referência temos presença de 100% de material viscoelástico, que possui comportamento viscoso e elástico simultaneamente, e no compósito, 30% em peso deste material viscoelástico foi substituído por um material elástico, que não apresenta perda de energia

viscosa durante a solitação (a tensão, ou deformação, aplicada não será defasada uma em relação à outra).



(a)



(b)

Figura 5.6: Amortecimento mecânico ($\tan \delta$) para o PP referência e compósitos de PP/30FV968/PP-g-MAH (a) e PP/30FV983/PP-g-MAH (b), em função da temperatura.

Analisando o comportamento das curvas de $\tan \delta$ dos dois tipos diferentes de compósitos (com FV968 vs. FV983), em função do grau de compatibilização interfacial com aumento no teor de PP-g-MAH, tanto na Figura 5.6 (a) como na Figura 5.6 (b) pode-se verificar que as curvas de $\tan \delta$ dos compósitos de PP/30FV sem compatibilizante apresentam um crescimento contínuo com o aumento da temperatura, se afastando dos demais compósitos compatibilizados com PP-g-MAH, sendo este distanciamento muito mais pronunciado no compósito PP/30FV983 que no compósito PP/30FV968. Este aumento progressivo no $\tan \delta$ advém da alta dissipação de energia viscosa devido ao atrito interfacial causado pela movimentação das cadeias moleculares na ausência de boa compatibilização interfacial nestes compósitos sem compatibilizante. Através destes aumentos, fica evidente que em compósitos de PP/30FV983/0PP-g-MAH o atrito interfacial em temperaturas acima de 40 °C é bem superior ao obtido em compósitos de PP/30FV968/0PP-g-MAH, o que está de acordo com o que já foi verificado anteriormente sobre maior compatibilidade da FV968 com a matriz de PP devido à existência de compatibilizante pré-adicionado na encimagem dessa FV.

Sendo assim, a falta de adesão interfacial fibra-polímero, que influi diretamente na mobilidade molecular polimérica na região da interfase, levaria também, por consequência, a um maior amortecimento mecânico ($\tan \delta$) para os compósitos que não apresentam uma boa compatibilização interfacial, conseguida em função do teor do compatibilizante interfacial de PP-g-MAH presente nos compósitos de PP/30FV [32]. Portanto, na análise da Figura 5.6 é possível notar uma tendência direta entre o aumento da compatibilização interfacial gerada pelo aumento do teor de PP-g-MAH no compósito e a redução no valor de $\tan \delta$, mesmo acima de 60 °C, como também ocorreu para a propriedade de módulo de perda (E'').

Também é importante notar que posterior adição de compatibilizante de PP-g-MAH acima do teor ótimo respectivo para cada tipo de compósito que maximiza as propriedades mecânicas já comentadas não muda o valor do $\tan \delta$ significativamente, mostrando que a interface já está saturada e otimizada,

como já foi observado e comentado na análise da propriedade de módulo de perda (E''). O trabalho preliminar nestes compósitos com teores mais elevados de FV (37% em peso) mostrou que a crescente e gradativa adição de PP-g-MAH no compósito PP/37FV983 (mostrado na Figura 5.7 abaixo), indica claramente a influência do ganho na adesão interfacial que diminui o atrito interfacial fibra-polímero. Também é importante notar que a partir de 2% em peso de adição de PP-g-MAH pouca diferença é vista nos valores de $\tan \delta$.

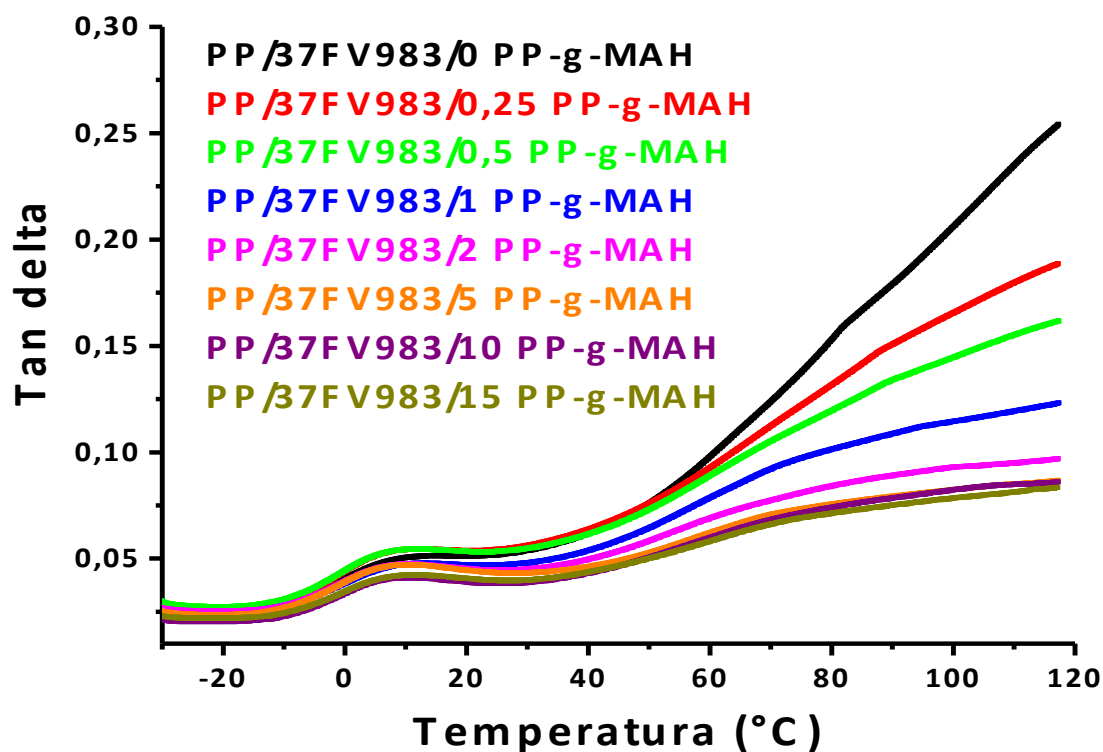


Figura 5.7: Tan delta versus temperatura para diferentes compósitos de PP/37FV983 de acordo com crescente teor de PP-g-MAH.

Os valores de $\tan \delta$ para os compósitos PP/30FV968 e PP/30FV983 também foram plotados na figura 5.8 abaixo para três temperaturas definidas (60, 80 e 100 °C) de acordo com o teor de adição de PP-g-MAH de forma a se analisar a influência das diferentes FV nessa propriedade.

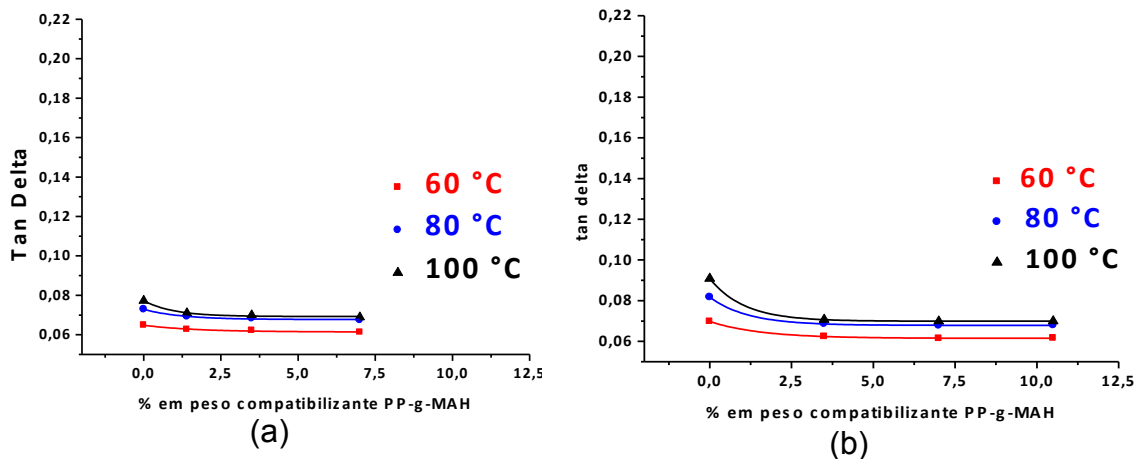


Figura 5.8: Tan delta de acordo com o teor de PP-g-MAH em três diferentes temperaturas para os compósitos de PP/30FV968 (a) e PP/30FV983 (b).

Nessas curvas com as temperaturas constantes, para os compósitos com a FV968, observa-se pouca diferença nos valores de $\tan \delta$ de acordo com o teor tanto de FV quanto de PP-g-MAH adicionados, reforçando a idéia de que essa FV já possui compatibilizante pré-adicionado à sua encimagem. Por outro lado, o amortecimento mecânico do compósito com a FV983 mostrou-se mais elevado do que o do compósito com a FV968, o que é um indicativo de que mais baixa adesão interfacial (FV983 vs. FV968) tem influência sobre esta propriedade.

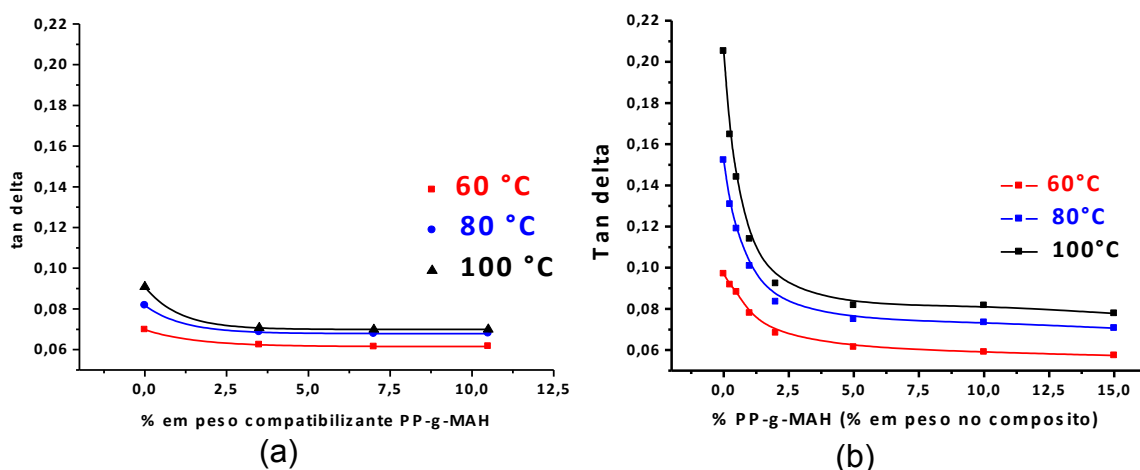


Figura 5.9: Tan delta de acordo com o teor de PP-g-MAH em três diferentes temperaturas para os compósitos de PP/30FV983 (a) e PP/37FV983 (b).

Por outro lado, a Figura 5.9 mostra que, para os compósitos com a FV983, inicialmente a queda na propriedade de $\tan \delta$ de acordo com o aumento no teor de PP-g-MAH é praticamente exponencial e, a partir do teor

ótimo que maximiza as propriedades mecânicas, a curva tende a um valor assintótico. Este esse efeito é muito mais expressivo para os compósitos com 37% em peso de FV (Figura 5.9 (b)) pois existe mais área superficial de FV que não está compatibilizada e bem aderida á matriz de PP, e é uma evidência de que a falta de compatibilidade fibra-matriz aumenta o atrito interfacial.

Em vista da discussão e dos resultados obtidos em torno da técnica de DMTA, conclui-se que seu uso não serve apenas para caracterizar qualitativamente o grau de adesão interfacial fibra-polímero através da análise dos resultados de $\tan \delta$, mas também para quantificar o teor ótimo de compatibilizante que maximiza o desempenho mecânico (E') e a perda mecânica (E''). Estas constatações também serão úteis de forma a complementar a análise dos resultados do trabalho essencial de fratura, EWF.

5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

De forma a auxiliar nas discussões dos resultados obtidos nos ensaios mecânicos dos diferentes tipos de compósitos serão apresentadas análises morfológicas de superfície criofraturadas. Para esta análise será dado ênfase à morfologia da interface gerada em cada tipo de compósito com e sem PP-g-MAH.

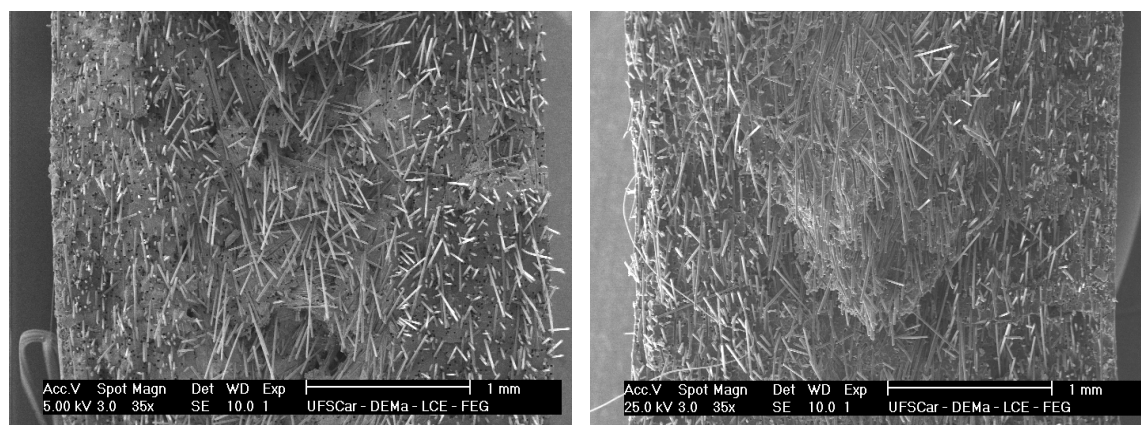


Figura 5.10: Fotomicrografias de MEV de superfícies de fratura de CPs de EWF de 3,2 mm de espessura dos compósitos PP/30FV968/0PP-g-MAH (a) e PP/30FV983/0PP-g-MAH (b).

A Figura 5.10 mostra a superfície de fratura de CPs de EWF de 3,2 mm de espessura para os dois compósitos com as diferentes FV, sem compatibilizante interfacial. A característica mais notável nas duas micrografias é a morfologia do tipo casca-miolo onde as FV estão muito orientadas na “casca” do CP, que é a região que mais sofre cisalhamento durante a etapa de preenchimento da cavidade do molde no processo de moldagem por injeção e no “miolo” estão mais aleatoriamente orientadas.

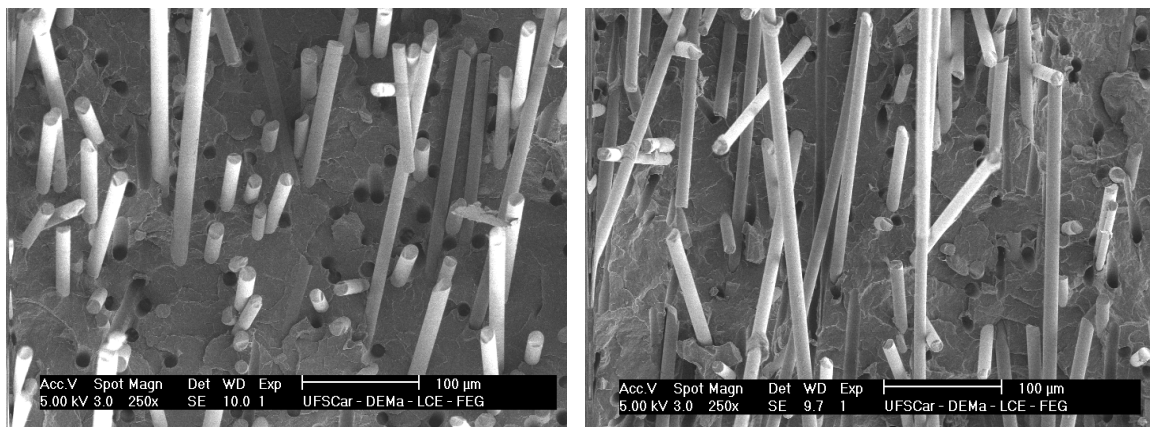


Figura 5.11: Fotomicrografia de MEV de CPs de tração mostrando FV expostas dos compósitos PP/30FV968/0PP-g-MAH (a) e PP/30FV983/0PP-g-MAH (b).

A Figura 5.11 traz as micrografias de CPs de tração criofraturados e mostra as FV expostas arrancadas da matriz e quebradas. É possível notar que no compósito de PP/30FV968/0PP-g-MAH (Figura 5.11 (a)) menores comprimentos de FV expostas podem ser observados quando comparado ao compósito de PP/30FV983/0PP-g-MAH (Figura 5.11 (b)), no qual apresenta grandes comprimentos de FV expostas. Essas micrografias fornecem claras evidências qualitativas da maior compatibilidade da FV968 com a matriz de PP, se comparada a FV983.

No caso de compósitos de PP/30FV983/0PP-g-MAH, observa-se que as FV983 desacoplam mais facilmente da matriz de PP. Essas observações estão de acordo com os resultados obtidos para as propriedades mecânicas de curta duração destes compósitos, sendo a que fraca adesão interfacial nos compósitos de PP/30FV983 com nenhuma ou pequena adição de

compatibilizante foi responsável pelos valores de RT e RF próximos aos da matriz de PP referência equivalente.

Na Figura 5.12 abaixo são mostradas as morfologias das superfícies próximas ao entalhe realizado para criofratura na região central de CPs de EWF. Esta região é a que recebe maior energia deformacional na fratura.

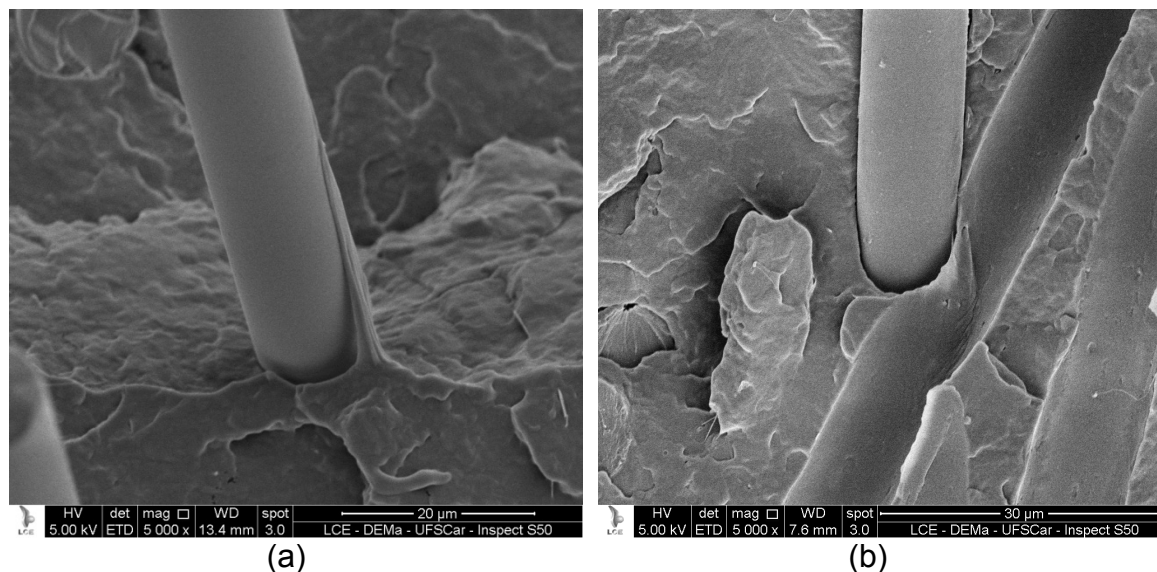


Figura 5.12: Fotomicrografias de MEV de PP/30FV968/0PP-g-MAH (a), PP/30FV983/0PP-g-MAH (b) (Ampliação de 5000X).

A Figura 5.12 (a) mostra claramente que, apesar de nesse compósito, nenhum teor adicional de PP-g-MAH ter sido adicionado, existe uma certa adesão matriz-FV evidenciada pela deformação sofrida pela matriz, mesmo a FV apresentando uma superfície lisa, sem material aparente aderido. Por outro lado, isto não é observado no compósito PP/30FV983/0PP-g-MAH como mostrado na Figura 5.12 (b), onde a FV se mostra também lisa, porém sem nenhuma adesão com a matriz polimérica. Estes resultados reafirmam a hipótese da existência de pequeno teor de compatibilizante já incorporado à encimagem da FV968 e estão de acordo com os resultados obtidos nas propriedades de RT e RF, onde maior adesão influencia positivamente o ganho em propriedades.

Quando o PP-g-MAH é adicionado aos compósitos da Figura 5.13 (a) e (b), diferentes morfologias podem ser observadas. Em ambos os casos é

possível observar que o PP-g-MAH fica aderido na superfície das FV, molhando-as completamente. Portanto, pode-se inferir que nestes compósitos a transferência de tensão aplicada da matriz para as FV acontecerá de forma mais eficiente em relação aos compósitos equivalentes sem PP-g-MAH (Figuras 5.12 (a) e (b)).

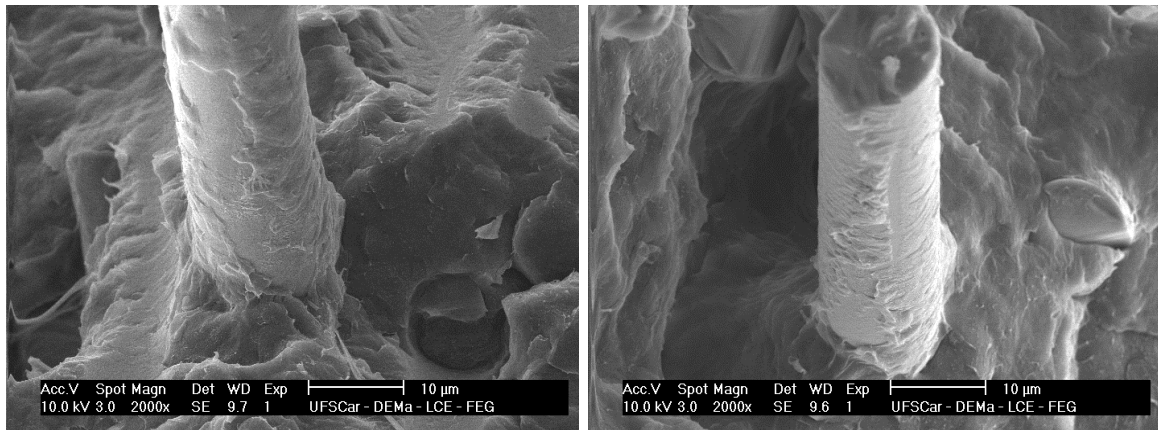


Figura 5.13: Fotomicrografias de MEV de PP/30FV968/3,5PP-g-MAH (a), PP/30FV983/3,5PP-g-MAH (b) (Ampliação de 2000X).

Nas micrografias da Figura 5.13 (a) e (b) também é possível notar o envolvimento das FV pela matriz de PP através das interfaces formadas que são mais deformáveis nos compósitos. Apesar disso, nenhuma diferença clara é possível de ser feita entre as Figuras 5.13 (a) e (b), o que também mostra estar de acordo com as observações feitas durante os ensaios mecânicos de curta duração, de que a falha em ambos os compósitos estudados se dá preferencialmente pela falha da matriz quando a adesão é alta.

As fotomicrografias apresentadas na Figura 5.14 abaixo, representam a região de interface/interfase de CPs de tração que sofreram uma pré-deformação correspondente à 70% da tensão de escoamento média para cada formulação correspondente obtida através do ensaio de resistência à tração. Posteriormente os CPs foram criofraturados e sua superfície analisada por MEV. Essa pré-deformação aplicada é responsável basicamente pela deformação da interface/interfase e esse efeito pode ser visto na Figura 5.14.

A Figura 5.14 (a), que mostra o compósito PP/30FV968/0PP-g-MAH, evidencia a pequena adesão fibra-matriz através de pequenas fibrilas deformadas presentes na superfície da fibra. Essas fibrilas não são encontradas no compósito de PP/30FV983/0PP-g-MAH mostrado na Figura 5.14 (b) o que reconfirma as conclusões previamente discutidas sobre a encimagem FV968 vs. encimagem FV983. Já as Figuras 5.14 (c) e (d) apresentam fotomicrografias dos compósitos PP/30FV968/3,5PP-g-MAH e PP/30FV983/3,5PP-g-MAH, respectivamente e evidenciam a deformação sofrida pela interface/interfase nesses compósitos com elevada adição do compatibilizante de PP-g-MAH, o que tem enorme influência nas propriedades mecânicas de curta duração como já discutido e na mecânica de fratura destes compósitos.

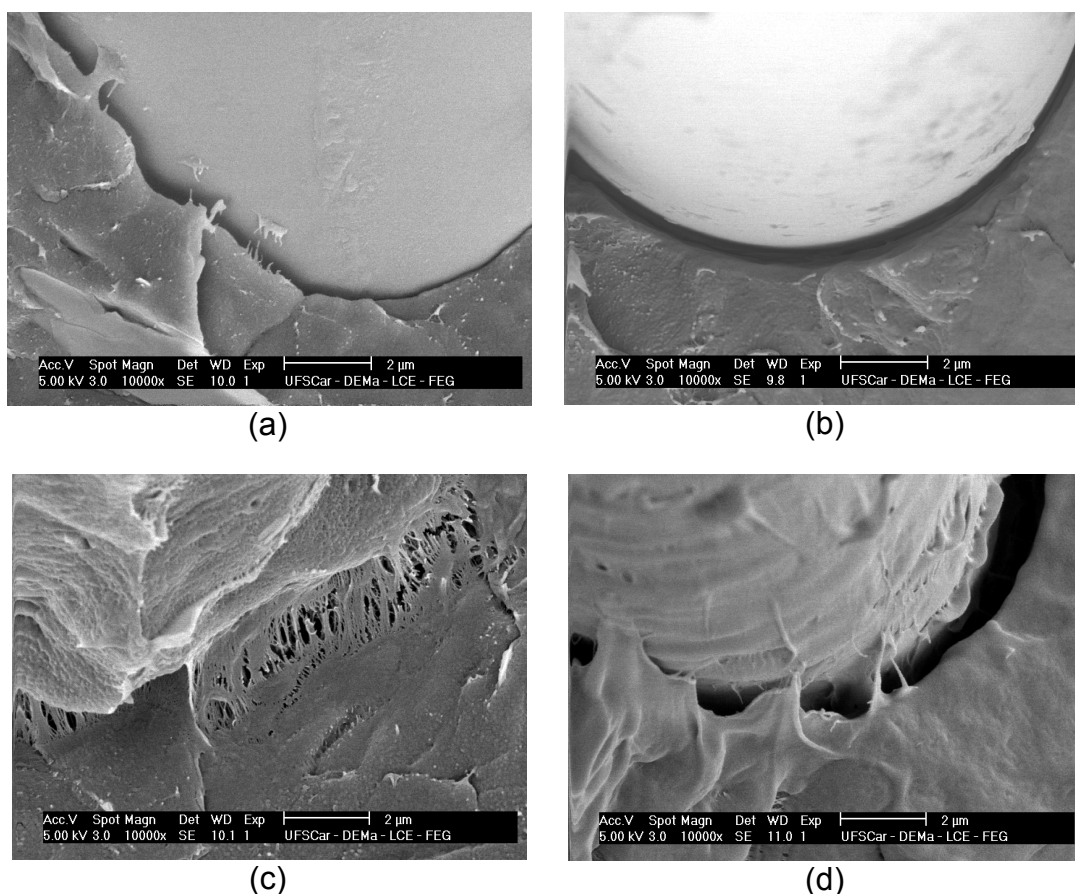


Figura 5.14: Fotomicrografias de MEV de PP/30FV968/0PP-g-MAH (a), PP/30FV983/0PP-g-MAH (b), PP/30FV968/3,5PP-g-MAH (c), PP/30FV983/3,5PP-g-MAH (d) (Ampliação de 10.000X).

Em teores mais elevados do compatibilizante de PP-g-MAH, as propriedades mecânicas de RII e trabalho específico essencial de fratura (w_e , como será mostrado a seguir) caem levemente e, através de evidências observadas por MEV nas fotomicrografias mostradas na Figura 5.15, conclui-se que isso se deve ao fato de que o compatibilizante adicional não-reagido, que é um material de baixo peso molecular e de baixas propriedades, migra para a interface entre interfase de copolímero PP-co-siloxano e matriz.

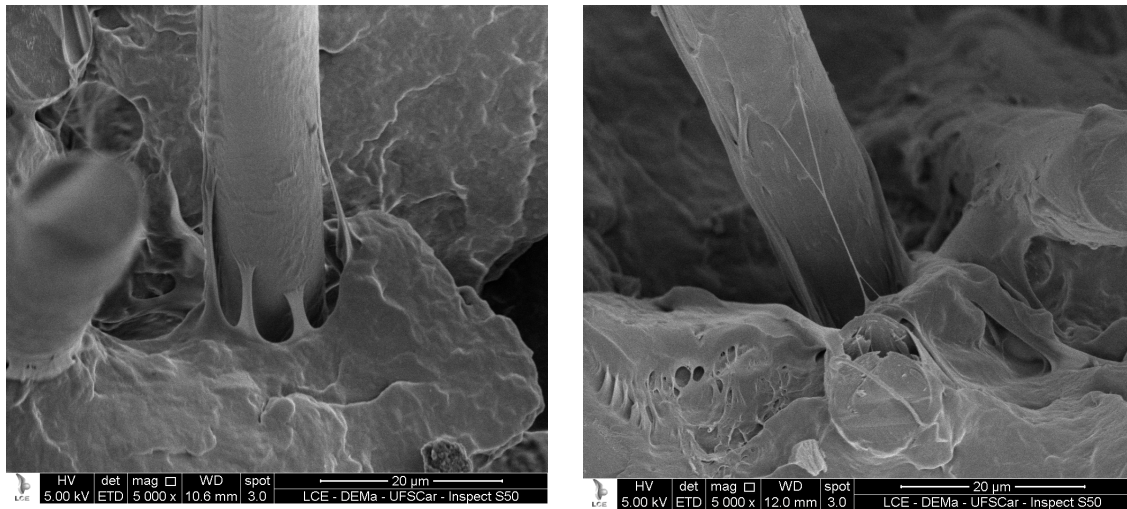


Figura 5.15: Fotomicrografias de MEV de PP/30FV968/7PP-g-MAH (a) e PP/30FV983/7PP-g-MAH (b). (Ampliação de 5.000X).

5.7 Trabalho Essencial de Fratura (EWF)

Existe muita discussão na literatura [45] sobre quais parâmetros devem ou não validar o uso da técnica de EWF que envolvem variáveis do tipo: condições de ensaio (geometria e velocidade de ensaio), forma da zona de deformação plástica, similaridade das curvas “tensão-deformação” obtidas para diferentes comprimentos de ligamento (l), quantidade e distribuição de dados, intervalo (e sua relação com a largura) dos comprimentos de ligamento a serem escolhidos, tratamento estatístico dos dados, qualidade e forma dos entalhes, níveis de tensão a serem utilizados, critérios de escolha de tensões, influência da preparação dos CPs, não-linearidade (quando houver) dos dados de trabalho essencial específico com o comprimento de ligamento e por fim, a reprodutibilidade dos dados obtidos nos ensaios. E. Clutton discorre sobre

essas variáveis e cita os diversos testes comparativos discutidos pelo comitê ESIS na elaboração do protocolo TC4, cujo principal objetivo foi de determinar um método de ensaio mais apropriado que apresentaria a maior reprodutibilidade entre diferentes laboratórios [45].

No presente trabalho de mestrado, alguns parâmetros foram verificados e outros adaptados a fim de aplicar a técnica de EWF em compósitos de PP/FV e analisar a influência da adição de crescente teor de compatibilizante interfacial de PP-g-MAH (e portanto, a influência da formação de uma interfase fibra-polímero) nas propriedades de trabalho essencial específico e trabalho não-essencial específico de fratura. A seguir serão apresentados a verificação da validade da técnica, a análise estatística escolhida e os resultados finais com suas discussões.

5.7.1 Validade e Aplicabilidade do Método de EWF

O princípio da técnica de EWF consiste em medir a resposta de uma amostra em um ensaio que forneça uma curva do tipo “tensão-deformação” e, que assim possibilite o cálculo da energia necessária para que ocorra a fratura (área embaixo da curva) em uma série de CPs com entalhes de diferentes tamanhos (comprimentos de ligamento, l), assegurando que todo o comprimento de ligamento (região de fratura) deformará antes da fratura total da amostra. Sendo assim, tanto a similaridade como a evidência de algum escoamento (depois do ponto de tensão máxima) das curvas tensão-deformação de todas as amostras para cada comprimento de ligamento escolhido previamente de todos os compósitos foi analisada de forma a assegurar que o método de EWF seria então aplicável aos materiais em questão. As curvas tensão-deformação obtidas do ensaio de EWF para os dois tipos de CPs DDENT utilizados nesse trabalho, apenas com diferentes espessuras (3,2 mm e de 1,64 mm), um para cada comprimento de ligamento pré-definido, para todas as diferentes composições utilizadas nesse trabalho são mostradas no Apêndice C.

Através da análise dessas curvas foi possível observar que, com exceção de algumas composições dos compósitos de PP, a maioria dos materiais apresentaram curvas com similaridade de tensão-deformação dos CPs nos diferentes comprimentos de ligamento e podem então ser sobrepostas; sendo que a área total da curva aumenta com aumento do comprimento de ligamento. Também foi possível observar que todos os compósitos com a FV968 e a FV983 apresentaram leve deformação antes da falha, o que valida a aplicação da técnica de EWF que diz que o ligamento entre pontas dos entalhes deve escoar antes que a trinca percorra seu caminho.

A figura 5.16 abaixo mostra a curva tensão-deformação de CPs de EWF, das duas espessuras utilizadas nesse trabalho, para o PP ref utilizado como matriz na preparação de todos os compósitos. Essa figura evidencia a alta sensibilidade à presença de trincas do PP homopolímero, como já discutido anteriormente na seção 5.4.2.

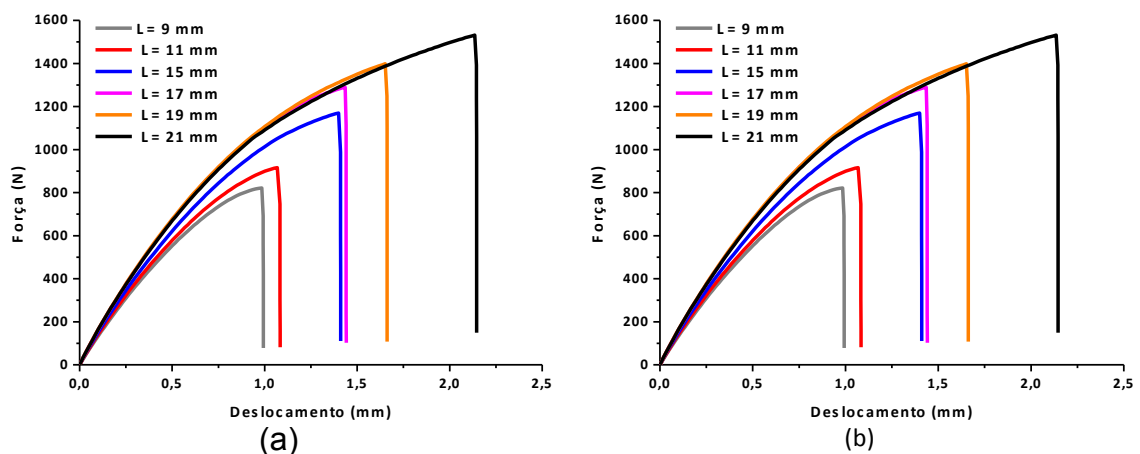


Figura 5.16: Curvas F - x do CP com (a) 1,6 mm e (b) 3,2 mm de espessura do material PP ref usado como matriz para a confecção de todos os compósitos.

Apesar das curvas apresentarem boa similaridade para diferentes comprimentos de ligamento, não se evidencia a presença de deformação plástica antes da propagação da trinca, e os CPs falharam de forma completamente frágil, impedindo a aplicação da técnica de EWF para esse material, segundo as premissas básicas da técnica. Os resultados finais do PP

ref. foram calculados, mas é importante enfatizar de que estes não estão de acordo com as premissas básicas que validam a utilização da técnica de EWF.

O compósito PP/30FV983/0PP-g-MAH apresentou curvas tensão-deformação um pouco diferentes para diferentes comprimentos de ligamento para ambas espessuras de CP utilizadas neste trabalho, fugindo desta regra acima citada, como pode ser observado na Figura 5.17.

É importante notar que mesmo as curvas tendo formatos um pouco diferentes e portanto não se sobrepõem perfeitamente, o resultado das propriedades de trabalho de fratura essencial específico e trabalho de fratura não-essencial específico foi satisfatório e coerente e o valor de R^2 para ambas espessuras apresentou valores acima de 90%, como mostra a Figura 5.18.

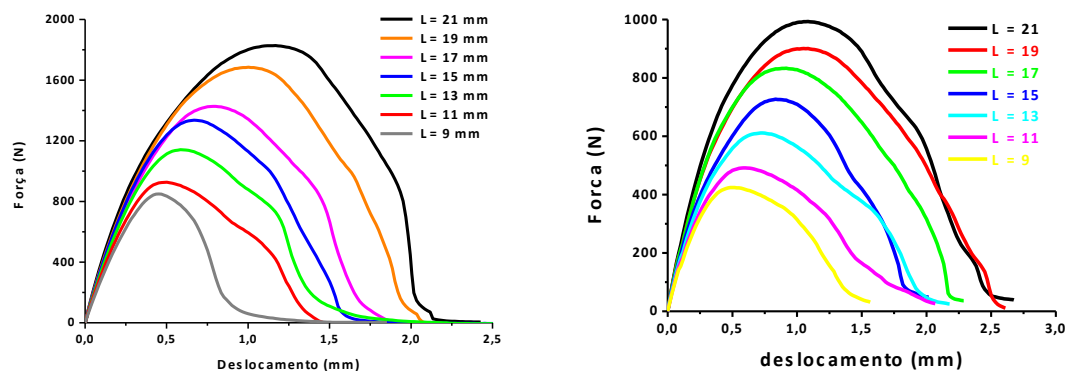


Figura 5.17: Curvas Tensão-Deformação do Compósito de PP/30FV983/0PP-g-MAH para CPs com 3,2 mm de espessura (a) e 1,64 mm de espessura (b).

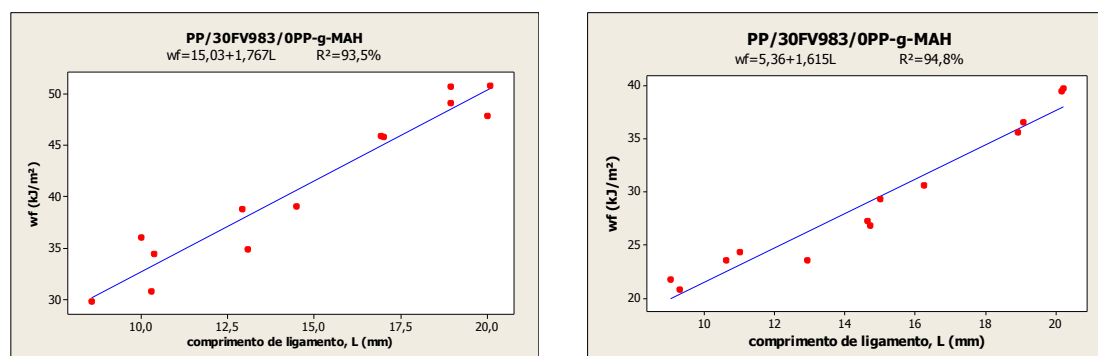


Figura 5.18: Curvas de trabalho de fratura total específico para o compósito PP/30FV983/0PP-g-MAH com a equação de reta e valores de R^2 para CPs com a espessura de 3,2 mm (a) e 1,64 mm (b).

5.7.2 Análise Estatística EWF

Para a geometria de CP do tipo DDENT, Hill [45] realizou uma análise de tensão-plana completa e determinou um método que calcula a tensão máxima na amostra para assegurar este estado de tensão, segundo mostrado na equação 5.1, abaixo:

$$\sigma_{max} = 1,15\sigma_y \quad (5.1)$$

Onde σ_y é a tensão de escoamento do material.

A maioria dos laboratórios que trabalharam na validação do protocolo ESIS TC4 encontraram tensões máximas em seus dados da ordem daquelas dadas pela equação 5.1, mas nenhum consenso foi encontrado quanto à sua posição relativa. Em geral, foi descoberto que as tensões máximas diminuíam gradualmente à medida que o comprimento de ligamento aumentava e que, para comprimentos de ligamento muito pequenos, essa diminuição é muito mais acentuada.

Em vista das dificuldades encontradas na definição do mínimo comprimento de ligamento no qual ocorre transição do estado de tensão-plana para um estado de tensões misto, foi proposto um critério de máximos e mínimos valores de tensão que devem ser considerados. A recomendação do protocolo da ESIS TC4, e a que foi aplicada no presente trabalho, é de que todas as amostras que apresentem tensões máximas acima de $1,1.\sigma_m$ e abaixo de $0,9.\sigma_m$ devem ser excluídas da análise de EWF, onde σ_m é a tensão média.

Depois de feita essa eliminação prévia de alguns dados, fora dos limites comentados acima, o trabalho de fratura total específico (w_f) foi calculado e plotado contra o comprimento de ligamento, l . Uma regressão linear de mínimos quadrados dos dados foi feita e um intervalo de confiança de 95% também foi plotado no mesmo gráfico, como mostrado na Figura 5.19 (a) para o compósito PP/30FV968/0PP-g-MAH obtida do CP de 3,2 mm de espessura.

Os pontos fora (acima ou abaixo) desses limites foram então eliminados e uma nova regressão linear foi feita utilizando-se os pontos restantes, obtendo-se assim a curvas w_f vs. L . Através das retas obtidas e extrapolando-se para o comprimento de ligamento igual à zero, se obtém o valor de trabalho essencial específico (w_e) e o coeficiente angular da reta é igual à $\beta \cdot w_p$, conforme idealizado na teoria de trabalho essencial de fratura. A Figura 5.19 (b) mostra essa curva resultante para o compósito de PP/30FV968/0PP-g-MAH obtida do CP de 3,2 mm de espessura. Todos estes dados e as curvas de todos os compósitos utilizados na análise de EWF deste trabalho são mostrados no Apêndice C. As equações das retas também são colocadas como uma forma de ilustrar a obtenção dos parâmetros de trabalho essencial e não-essencial específicos de fratura.

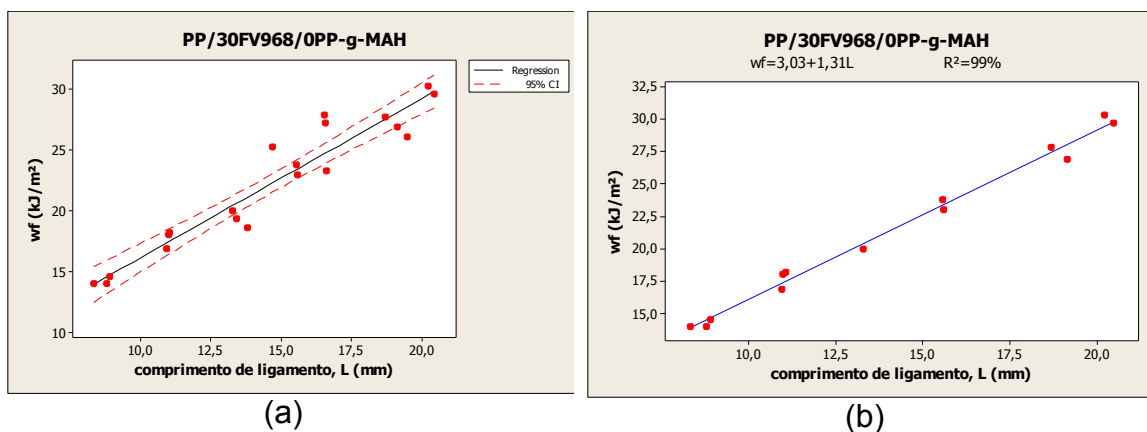


Figura 5.19: w_f versus comprimento de ligamento mostrando primeira regressão linear com pontos dentro e fora do intervalo de confiança de 95% (a) e w_f versus comprimento de ligamento mostrando segunda regressão linear, equação de w_f resultante e valor de R^2 (b) para o compósito de PP/30FV968/0PP-g-MAH.

É importante observar que o coeficiente de determinação, R^2 , para a maioria das formulações apresentou valor acima de 90%. Apenas as formulações PP ref ($R^2=84,3\%$) para o CP com 3,2 mm de espessura e PP ref ($R^2=88,9\%$), PP/30FV968/0PP-g-MAH ($R^2=89,4\%$) e PP/30FV983/10,5PP-g-MAH ($R^2=87,3\%$) para o CP com 1,64 mm de espessura apresentaram valores de R^2 abaixo de 90%. Em vista disto, do não escoamento total do comprimento de ligamento visto nas curvas tensão-deformação da formulação PP ref e do alto teor de PP-g-MAH na formulação PP/30FV983/10,5PP-g-MAH não possuir

aplicação industrial, as formulações PP ref e PP/30FV983/10,5PP-g-MAH foram excluídas da análise conjunta das propriedades finais obtidas dos ensaios de EWF em relação às diferentes fibras com encimagens diferentes e diferentes teores de compatibilizante de PP-g-MAH, como será mostrado a seguir, mas encontram-se no apêndice C. É importante notar que na literatura, essa conclusão é feita com frequência e diversos trabalhos mostram que o ensaio de EWF não pode ser aplicado em PP homopolímero puro [66, 67 e 68].

5.7.3 Resultados Finais de EWF

Os dados de trabalho essencial específico de fratura (w_e) e do produto do trabalho não-essencial específico de fratura (w_p) com o fator de forma da zona plástica (β) foram estão mostrados na tabela 5.3 e também foram plotados contra o crescente teor do compatibilizante de PP-g-MAH para os compósitos estudados neste trabalho para CPs com as duas espessuras utilizadas 3,2 mm e 1,64 mm.

Tabela 5.3: Dados w_e , $\beta.w_p$ e R^2 para os compósitos estudados para as duas espessuras de CPs.

FORMULAÇÃO	CP 3,2 mm espessura			CP 1,6 mm espessura		
	w_e (kJ/m ²)	$\beta.w_p$ (MJ/m ³)	R ² (%)	w_e (kJ/m ²)	$\beta.w_p$ (MJ/m ³)	R ² (%)
PP/30FV968/0PP-g-MAH	3,03	1,31	99	10,35	0,95	89,4
PP/30FV968/1,4PP-g-MAH	12,41	2,03	99,3	7,03	1,88	98
PP/30FV968/3,5PP-g-MAH	17,04	1,71	98,4	2,38	1,51	98,7
PP/30FV968/7PP-g-MAH	13,66	1,81	95,4	2,74	1,45	98,7
PP/30FV983/0PP-g-MAH	5,36	1,61	94,8	15,03	1,77	93,5
PP/30FV983/1,4PP-g-MAH	6,82	2,09	97,6	1,88	1,09	98,2
PP/30FV983/3,5PP-g-MAH	15,5	1,64	96,1	3,9	1,36	99,3
PP/30FV983/7PP-g-MAH	7,51	2,36	98,1	6,93	1,48	98,6

A figura 5.21 apresenta os dados de trabalho essencial específico (w_e) contra o crescente teor de compatibilizante para os dois tipos de compósitos utilizados nesse trabalho para o CP DDENT de 3,2 mm de espessura.

A primeira impressão ao observar a Figura 5.21 é de que o parâmetro w_e apresenta o mesmo comportamento dos compósitos de PP/FV utilizados neste trabalho correspondente ao das propriedades de curta duração, RT, RF e, principalmente, as de RII. É importante lembrar que todos os CPs utilizados nestes ensaios também são de 3,2 mm de espessura e, portanto apresentam a mesma morfologia do tipo “casca-miolo” obtida através do processo de moldagem por injeção. Esta microestrutura que possui a maior parte das fibras orientadas paralelamente ao plano de fratura do CP, faz com que o principal mecanismo de dissipação de energia deformacional resulte da deformação da camada interfacial de PP-co-siloxano, quando da sua boa adesão na interface com a matriz polimérica, o que acontece nos teores ótimos de compatibilizante para os dois tipos de compósitos. A representação esquemática mostrada na Figura 5.20 exemplifica uma trinca percorrendo o compósito e encontrando as FV à frente de seu caminho. Portanto, os valores de w_e apresentam uma máxima nos teores ótimos (aprox. 16 kJ/m² no mesmo teor de PP-g-MAH de 3,5% em peso, para os dois tipos de compósitos). Essa constatação corrobora com resultados encontrados em MEV e DMTA, como já mostrado anteriormente nesta seção.

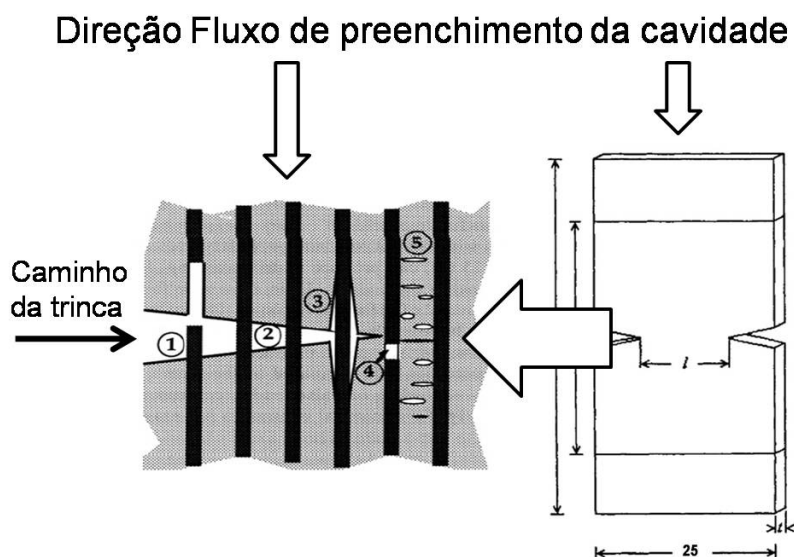


Figura 5.20: Desenho esquemático mostrando ampliação da região do entalhe e mecanismos de propagação de trinca de um polímero reforçado com fibras; (1) arrancamento de fibras, (2) ponte de fibras, (3) descolamento de fibra/matriz, (4) ruptura das fibras e (5) trincamento da matriz.

Sem a presença do compatibilizante de PP-g-MAH os compósitos com ambas as diferentes FV apresentaram valores de w_e baixos e praticamente equivalentes, o que é uma indicação de que a falta de compatibilidade entre fibra e polímero prejudica o disparo dos mecanismos de dissipação de energia de arrancamento, predominantes nesta morfologia.

Também foi observado que posterior incremento no teor de compatibilizante, além do teor ótimo, foi responsável pela redução na propriedade de trabalho essencial de fratura específico pois as cadeias do PP-g-MAH que possuem peso molecular baixo segregam até a segunda interface (entre interfase e matriz, mostrada na Figura 2.1 (b)) e isso diminui as propriedades da interfase como um todo [17, 27 e 29].

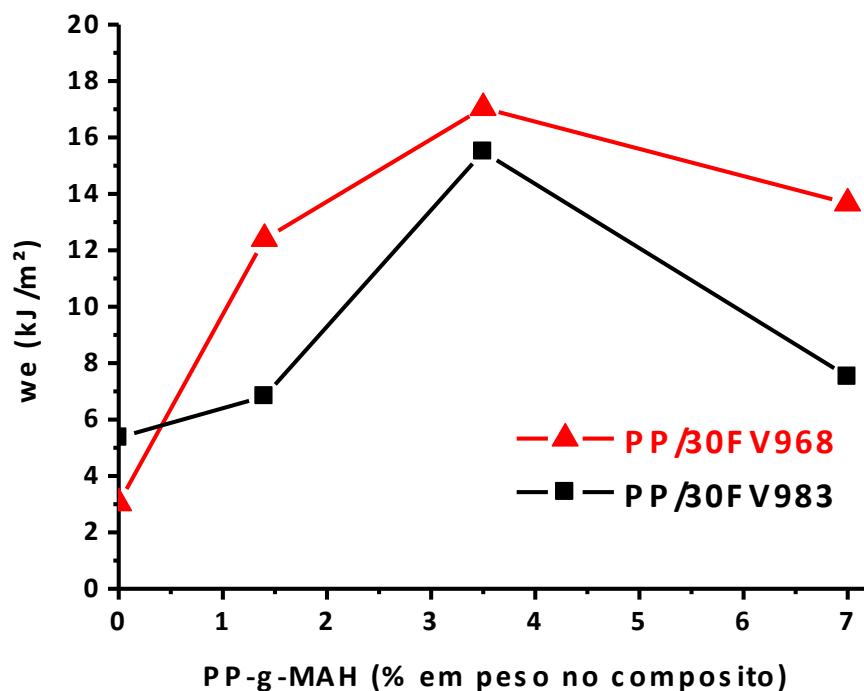


Figura 5.21: Trabalho essencial específico de fratura (w_e) dos compósitos de 3,2 mm de espessura em função do teor de PP-g-MAH.

A Figura 5.22 mostra os dados do fator geométrico β vezes o trabalho de fratura não-essencial específico, w_p contra o teor de compatibilizante de PP-g-MAH. De modo geral, esse parâmetro pouco varia de acordo com o teor de PP-g-MAH, pois o efeito concentrador de tensão que existe nas extremidades das

FV, quando em concentrações da ordem de 30% como usado neste trabalho, a pequena distância entre as FV imobiliza a matriz polimérica, o que por sua vez impede a atuação dos tradicionais mecanismos de microdeformação da matriz que são associados ao trabalho não-essencial de fratura específico (w_p). Esses resultados são uma clara indicação de que o processo de falha realmente ocorre na interface fibra-polímero e não em um volume maior de material, o que influenciaria muito mais o trabalho não-essencial específico.

Para o caso do CP de 1,64 mm de espessura, as FV estão muito mais orientadas na direção do fluxo do material quando da etapa de preenchimento da cavidade do molde, que ocorre na sua maior dimensão, o comprimento. Os entalhes duplos são feitos lateralmente e a trinca percorrerá um caminho entre as pontas dos entalhes, encontrando, em sua maioria, FV dispostas transversalmente à direção da trinca, como mostrado na Figura 5.20. Essa disposição fará com que o mecanismo predominante seja o desacoplamento e posteriormente o arrancamento e que o material falhe de forma mais frágil com pouca deformação.

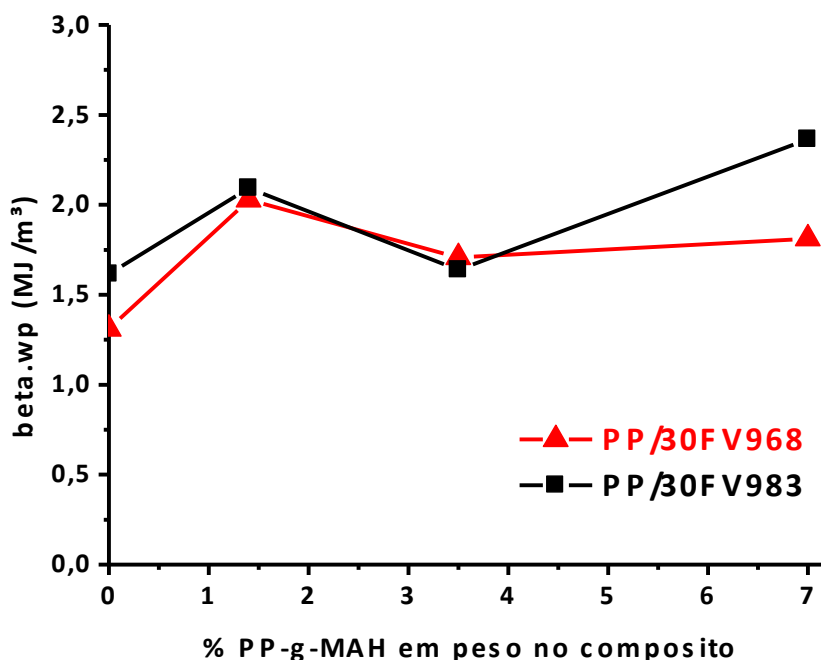


Figura 5.22: Fator geométrico, β , vezes o trabalho não-essencial específico de fratura (w_p) dos compósitos de 3,2 mm de espessura em função do teor de PP-g-MAH.

Isso explica porque o material PP/30FV983/0PP-g-MAH apresentou o maior valor de w_e para esse CP, pois sua total falta de compatibilização fibra-polímero dispara o mecanismo de desacoplamento e este é responsável por aumentar a energia de fratura essencial específica do compósito.

Ao analisar o comportamento do trabalho de fratura essencial específico (w_e) do compósito PP/30FV968, como mostrado na Figura 5.23, percebe-se que, à medida que o teor de PP-g-MAH aumenta, w_e caiu até que a partir de 3,5% de PP-g-MAH se estabiliza e posterior aumento no teor não tem mais influência nesse parâmetro (w_e inicial de aprox. 10,5 kJ/m² com 0% de PP-g-MAH para aprox. 3kJ/m² a partir de adições acima de 3,5% de PP-g-MAH). O compósito de PP/30FV983 apresentou este mesmo comportamento até baixos teores de adição de compatibilizante de PP-g-MAH (aprox. 15 KJ/m² com 0% de PP-g-MAH para aprox. 2kJ/m² com 1,4% de PP-g-MAH) e, a partir de então, posterior incremento no teor de PP-g-MAH resultou em aumento da propriedade, chegando a ultrapassar o valor de w_e da PP/30FV968 a partir da mesma adição de 3,5% em peso de PP-g-MAH. O fato de que a propriedade de w_e do compósito de PP/30FV983 caiu mais do que essa propriedade para o compósito de PP/30FV968 não pôde ser satisfatoriamente explicado por nosso grupo de pesquisa, indicando a necessidade de um maior estudo e maiores evidências experimentais de forma a completamente entender a influência dessa morfologia única formada no CP mais fino no trabalho essencial de fratura desses compósitos.

A hipótese anteriormente comentada da adição prévia de um baixo teor de compatibilizante de PP-g-MAH já na encimagem da FV968 (recomendada para uso em matrizes de PP) também é confirmada pela análise de w_e mostrados na Figura 5.23, pois este parâmetro possui menor valor para o compósito com FV968 do que o com FV983, quando da não adição de PP-g-MAH (aprox. 10,5 KJ/m² para o PP/30FV968 contra aprox. 15 KJ/m² para o PP/30FV983). Ou seja, ocorre mais dissipação de energia por desacoplamento das fibras no PP/30FV983/0PP-g-MAH do que no PP/30FV968/0PP-g-MAH.

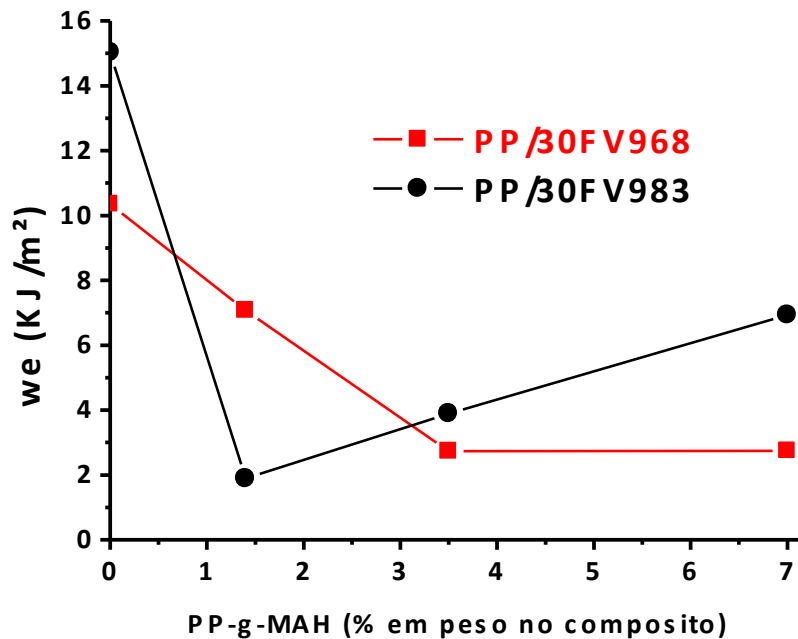


Figura 5.23: Trabalho essencial específico de fratura (w_e) dos dois tipos de compósitos de 1,64 mm de espessura em função do teor de PP-g-MAH.

A figura 5.24 abaixo mostra o trabalho não-essencial específico de fratura vezes o fator geométrico da zona plástica, β , em função do teor de compatibilizante de PP-g-MAH com CPs de 1,64 mm de espessura para os dois tipos de compósitos utilizados neste trabalho.

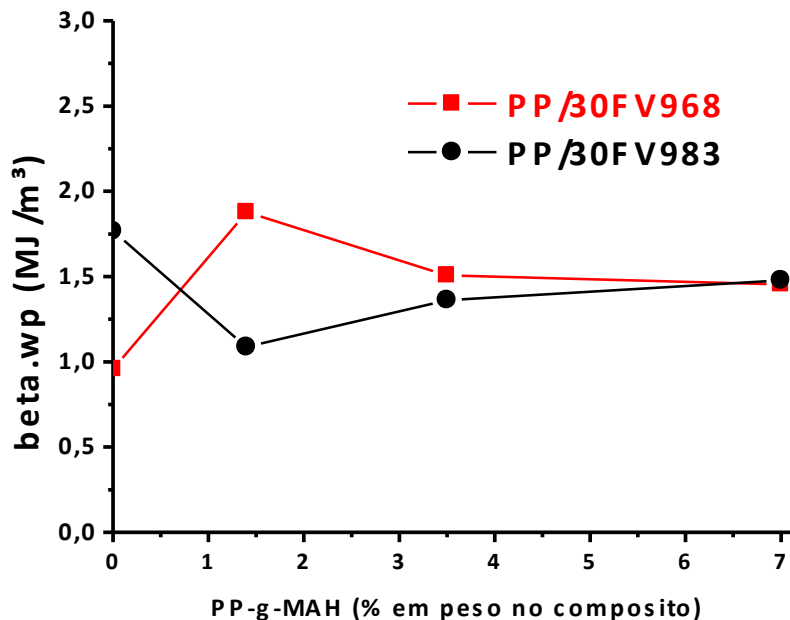


Figura 5.24: Fator geométrico, β , vezes o trabalho não-essencial específico de fratura (w_p) dos compósitos de 1,64 mm de espessura em função do teor de PP-g-MAH.

A figura 5.24 mostra que o trabalho de fratura não-essencial específico multiplicado pelo fator de forma, β , dado pelo volume da zona plástica ao redor da trinca, sofre pequenas variações quando do aumento do teor de compatibilizante de PP-g-MAH para os dois tipos de compósitos, como já comentado anteriormente para o compósito de 3,2 mm de espessura.

6. CONCLUSÕES

O principal objetivo deste trabalho foi o de avaliar a influência do teor do compatibilizante de PP maleado (PP-g-MAH) no mecanismo de fratura mecânica, através da análise de trabalho essencial de fratura (EWF), em compósitos de PP reforçado com teores equivalentes (30% em peso) de dois tipos de FV curta pré-tratada com encimagens distintas; uma compatível com matrizes de PP (FV968) e outra compatível com matrizes de poliamidas (FV983). Assim, as principais conclusões alcançadas são as seguintes:

(1) Na análise preliminar das propriedades mecânicas de curta duração (tração e flexão), a incorporação de teores crescentes de PP-g-MAH em ambos compósitos estudados aumenta a resistência à tração (RT) e flexão (RF) até se alcançar um valor máximo nestas propriedades, acima do qual as mesmas tendem a nivelar. O teor mínimo do compatibilizante em que se alcança simultaneamente a máxima nestas duas propriedades, ocorre em concentrações diferentes de PP-g-MAH nos dois tipos de compósitos (0,7 e 3,5% em peso para os compósitos com as fibras FV968 e FV983, respectivamente). Nesta concentração ótima, toda a interface polímero-fibra esta saturada com uma camada de copolímero de PP-co-siloxano, formando assim uma interfase especialmente estruturada de alta adesão interfacial. Essa equivalência verificada nos valores máximos de RT, RF e na deformação de ruptura sob tração (DR) nos dois tipos de compósitos (FV968 vs FV983), em teores ótimos de PP-g-MAH, permite concluir que a falha destes compósitos se deve preferencialmente a falha da matriz por atingir-se a sua máxima resistência ao cisalhamento na interface matriz-interfase de copolímero de PP-co-siloxano. Análise por MEV das interfaces fibra-polímero em amostras pré-deformadas também corrobora com estas afirmações.

(2) O teor de PP-g-MAH necessário para alcançar a máxima na resistência ao impacto Izod (RII) com entalhe foi praticamente o dobro do equivalente teor necessário para as máximas em RT e RF, indicando a importância da espessura e das propriedades únicas da interfase de copolímero de PP-co-

siloxano formada e da sua adesão na interface com a matriz polimérica para o trabalho de dissipação de energia deformacional e de impacto.

(3) A análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA), através de monitoramento das propriedades de módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e amortecimento mecânico ($\tan \delta$), permitiu avaliar o grau de adesão interfacial dos diversos compósitos de PP/30FV com teor crescente de PP-g-MAH. A queda no valor de $\tan \delta$, associada à redução no atrito interfacial fibra-polímero, promovida pelas reações de compatibilização interfacial, com o teor crescente de PP-g-MAH até o seu nivelamento, corroborou com o comportamento de maximização das propriedades de RT, RF e RII acima verificadas, em função do teor do compatibilizante empregado.

(4) Evidências de adição prévia do compatibilizante no tratamento superficial (encimagem) da FV968 foram reafirmadas pela análise comparativa das propriedades mecânicas medidas de RT, DR, RF, DMTA e também por MEV de superfícies crio-fraturadas deste compósito com as do compósito com a fibra polar FV983, ambos sem uso do compatibilizante de PP-g-MAH.

(5) A aplicação da técnica de EWF em compósitos de PP/FV curtas com e sem compatibilizante é válida, pois foi possível observar que todas as curvas tensão-deformação dos CPs em diferentes comprimentos de ligamento da maioria das formulações dos compósitos estudados nesse trabalho apresentam similaridade e podem ser sobrepostas e que o ligamento entre entalhes escoou antes que a trinca percorresse seu caminho. Entretanto, o PP homopolímero isotático utilizado como matriz nesse trabalho se comporta de maneira frágil nos ensaios de RII e EWF, principalmente devido à sua alta sensibilidade à presença de entalhes e, portanto, não se adequa às premissas básicas de aplicação da técnica de EWF.

(6) A análise dos resultados da técnica de trabalho essencial de fratura (EWF) indica que a principal contribuição ao processo de dissipação de energia

deformacional nos compósitos de PP/30FV é atribuída ao trabalho essencial de fratura específico (w_e), associado aos mecanismos de desacoplamento e arrancamento das fibras e de deformação da interface/interfase fibra-polímero. O efeito concentrador de tensão das extremidades das fibras de vidro de alto módulo, em altas concentrações do reforço onde a pequena distância entre as fibras imobiliza a matriz polimérica, impede a atuação dos tradicionais mecanismos de microdeformação da matriz associados ao trabalho não-essencial de fratura específico (w_p). Os valores experimentais desta propriedade apresentaram contribuição insignificante, independentemente do teor de PP-g-MAH extra adicionado nos compósitos em análise.

(7) A microestrutura de “casca-miolo” de orientação das fibras de reforço nos compósitos tem grande influência sobre as propriedades medidas pela técnica de EWF. Esta microestrutura desenvolvida no corpo-de-prova (CP) mais espesso (3,2 mm de espessura), com a maior parte das fibras orientadas paralelamente ao plano de fratura do CP, faz com que o principal mecanismo de dissipação de energia deformacional resulte da deformação da camada interfacial de PP-co-siloxano quando da sua boa adesão na interface com a matriz polimérica. Isto acontece nos teores ótimos de compatibilizante para os dois tipos de compósitos. Portanto, os valores de w_e apresentam uma máxima nos teores ótimos e posterior adição de compatibilizante contribui para a queda de w_e , devido à redução na adesão da interfase de PP-co-siloxano com a matriz, causada pela alta segregação de moléculas de PP-g-MAH não interagidas com o agente de acoplamento da FV.

(8) Para os CPs mais finos (espessura de 1,64 mm), a maior parte das fibras da região da casca está orientada perpendicularmente ao plano de propagação da trinca e contribuem para a dissipação de energia deformacional através dos mecanismos de arrancamento e desacoplamento de fibras. Para esses CPs mais finos, o comportamento da propriedade de w_e não pôde ser completamente entendido apenas com as técnicas utilizadas neste trabalho.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

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

- i. Realizar estudos da influência do compatibilizante interfacial de PP-g-MAH e de diferentes teores de adição do reforço de FV na mecânica de fratura de compósitos de PP/FV curtas através da análise de EWF também sob solicitações de impacto, de forma a incorporar neste estudo diferentes taxas de solicitação.
- ii. Verificar a influência das propriedades mecânicas e químicas da interfase fibra-polímero formada, além do caráter químico da encimagem da FV e correlacioná-las com dados obtidos em ensaios mecânicos de curta duração e de mecânica de fratura.
- iii. Analisar a influência da morfologia formada em CPs mais finos moldados por injeção nas propriedades medidas através da técnica de EWF destes compósitos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CHAWLA, K.K., *Composite Material – Science and Engineering*, ed. Springer-Verlag. 1998, N.Y.
2. BUCKNALL, C.B., McCRUM, N. G, BUCKLEY, C. P., *Principles of Polymer Engineering*, ed. O.U. Press. 1988, N.Y.
3. JONES, F.R., *Handbook of Polymer – Fiber Composites*, ed. J.W. Sons. 1994, N. Y.
4. KARIAN, H.G., *Chapter: Mega-Coupled Polypropylene Composites of Glass Fibers in Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*, H.G. ed. I. Karian H.G.. Marcel Dekker. 1999, N. Y.
5. WULIN QIU, K.M., HANMIN ZENG. , *Effect of Macromolecular Coupling Agent on the Property of PP/GF Composites*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999. 71: p. 1537–1542.
6. KARIAN, H.G., *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*, ed. I. Marcel Dekker. 1999, N. Y.
7. CHU, P. F., *Chapter: Glass Fiber-Reinforced Polypropylene Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*, ed. I. Karian H. G. Marcel Dekker. 1999, N.Y.
8. LOPES P.E. & SOUSA J. A., *Influence of PP-g-MAH compatibilizer Characteristics on Interphase and Mechanical Properties of Glass Fiber Reinforced Polypropylene Composites*, in *Polymer Processing Society Annual Meeting, 18th*. 2002, CD#496: Guimarães - Portugal, p.9.
9. CONSTABLE, R.C., *Chapter: Chemical Coupling Agents for Filled and Glass-Reinforced Polypropylene Composites in Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*, ed. I. Karian H.G.. Marcel Dekker. 1999, N.Y.
10. S.C. TJONG, S.A. XU, Y.W. MAI, *Impact fracture toughness of short glass fiber-reinforced polyamide 6,6 hybrid composites containing elastomer particles*

using essential work of fracture concept. Materials Science and Engineering, 2003. **A347**: p. 338-345.

11. K.B. BROBERG, *Critical Review of some theories in fracture mechanics*. Int J Fracture, 1968. **4**: p. 11-8.

12. W.J. KISSEL, J.H. HAN, *Chapter: Polypropylene: Structure, Properties, Manufacturing Processes and Applications* in Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, ed. I. Karian H.G.. Marcel Dekker. 1999, N.Y.

13. LOPES P.E., *Influência das Características do Compatibilizante de Polipropileno Maleificado nas Propriedades Mecânicas de Polipropileno Reforçado com Fibras de Vidro Curtas*, Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais - Departamento de Engenharia de Materiais. 2003, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar): São Carlos.

14. R.C. CONSTABLE, *Chapter: Chemical Coupling Agents for Filled and Glass-Reinforced Polypropylene Composites* in Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, ed. I. Karian H.G.. Marcel Dekker. 1999, N.Y..

15. CANEVAROLO, J.S.V., *Ciência dos Polímeros - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*, ed. Artliber. 2004, São Paulo.

16. VITTORIA, V., *Performance of Plastic and Elastomers - Properties of Isotactic Polypropylene* in Handbook of Polymer Science and Technology, ed.. Marcel Dekker, 1989, N. Y..

17. E. MÄDER, H.J. JACOBASCH, K. GRUNDKE, T. GIETZELT, *Influence of an Optimized Interphase on the Properties of Polypropylene/Glass Fibre Composites*, Composites, 1996. Vol. 27, no. 9, p. 907-912.

18. MANSON, J. S. & SPERLING, L.H., *Polymer Blends and Composites*, ed.

P. Press. 1973, N.Y..

19. SOUSA J.A., CINTRA J.S.F., *Propriedades de Engenharia de Termoplásticos* in Apostila do Curso de Aperfeiçoamento em Tecnologia de Plásticos, 2005, Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).
20. AGARWAL B. D. & BROUTMAN L. J., *Analysis and Performance of Fiber Composites*, ed. J.W. Sons. 1990, N.Y..
21. NIELSEN, L. E., *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, ed. Marcel Dekker. Vol. 1 e 2, 1974, N.Y..
22. MALLICK, P. K., *Fiber-Reinforced Composites*. Materials, Manufacturing and Design, ed. I. Marcel Dekker, 1988, N.Y..
23. BOLLINI, G. S. & SOUSA J. A., *Propriedades Mecânicas de Compósitos de Polipropileno/PP maleado/Fibra de Vidro: Influência do tipo de encimagem e concentração do compatibilizante interfacial* em anais do 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, 2010, Campos do Jordão – SP – Brasil.
24. J.L. THOMASON, M.A. VLUG, *Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene: 4. Impact Properties*, Composites. 1997, p. 477-484.
25. H.D. WAGNER, J.A. NAIRN, M. DETASSIS, *Toughness of Interfaces from Initial Fiber-Matrix Debonding in a Single Fiber Composite Fragmentation Test*, Applied Composite Materials. 1995, vol.2, no.2, p. 107-117.
26. F.R. JONES, *Interphase Formation and Control in Fibre Composite Materials*, Key Engineering Materials. 1996, **116**: p. 41-59.
27. E. MÄDER, K.H. FREITAG, *Interface properties and their influence on short fibre composites*, Composites. 1990, 21: p. 397–402.

28. HONG-QUAN XIE; SHU ZHANG; DONG XIE, *An Efficient Way to Improve the Mechanical Properties of Polypropylene/Short Glass Fiber Composites*, Journal of Applied Polymer Science. 2005, **96**: p. 1414–1420.
29. E. MÄDER, J. MOOS, J. KARGER-KOCSIS, *Role of Film Formers in Glass Fibre Reinforced Polypropylene - New Insights and Relation to Mechanical Properties*, Composites. 2001, vol. 32, no. 5, p. 631-639.
30. JANCAR, J, *Engineered Interphases in Polypropylene Composites* in Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, ed. I. Karian H.G.. Marcel Dekker. 1999, N.Y..
31. D.M. LAURA, H. KESKKULA, J.W. BARLOW, D.R. PAUL, *Effect of Glass Fiber Surface Chemistry on the Mechanical Properties of Glass Fiber Reinforced Rubber-toughened Nylon 6*, Polymer. 2002, **43**: p. 4673-4687.
32. WU, S, *Polymer Interface and Adhesion*. ed. Marcel Dekker. 1982, N.Y..
33. PLUEDEEMANN, E.P., *Silane Coupling Agent*, ed. P. Press. 1991, N.Y..
34. BILLMEYER Jr., F.W., *Textbook of Polymer Science*, ed. J.W. Sons. 1984, N.Y..
35. A. BERGERET, L. FERRY, P. IENNY, *Influence of the fibre/matrix interface on ageing mechanisms of glass fibre reinforced thermoplastic composites (PA-6,6, PET, PBT) in a hygrothermal environment*, Polymer Degradation and Stability. 2009, **94**: p. 1315-1324.
36. H. FRENZEL, U. BUNZEL, R. HÄBLER, G. POMPE, *Influence of different glass fiber sizings on selected mechanical properties of PET/glass composites*, J. Adhesion Sci. Technol., 2000, **10**: p. 651-660.
37. J. KUBÁT, M. RIGDHAL, M. WELANDER, *Characterization of Interfacial Interactions in High Density Polyethylene Filled with Glass Spheres Using Dynamic – Mechanical Analysis*, Journal of Applied Polymer Science. 1990. **39**: p. 1527-1539.

38. MURAYAMA, T., *Dynamic Mechanical Analysis of Polymer Material*, ed. E.S. Publishing. 1978, Amsterdam.
39. FOLKES, M.J., *Short Fibre Reinforced Thermoplastics*. ed.: Research Studies Press. 1982, Uxbridge – UK.
40. J.D. CLAUDINE ROUX, CHAMPAGNE, M.F., *Parameters Regulating Interfacial and Mechanical Properties of Short Glass Fiber Reinforced Polypropylene*, *Journal of Applied Polymer Science*. 2000, **78**: p. 2047–2060.
41. D. BIKIARIS, P.M., A. LARENA, V. FLARIS, C. PANAYIOTOU, *Use of Silane Agents and Poly(propylene-g-maleic anhydride) Copolymer as Adhesion Promoters in Glass Fiber/Polypropylene Composites*, *Journal of Applied Polymer Science*. 2001, **81**: p. 701–709.
42. LOPES P.E. & SOUSA J.A., *Modificação nas Características da Interface/Interfase em Compósitos de Polipropileno/Fibras de Vidro com Compatibilizante PP-g-MAH e sua Influência nas Propriedades Mecânicas*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 1999.
43. CHUA, P.S., *Dynamic Mechanical Analysis Studies of the Interphase*, *Polymer Composites*. 1987, **8**: p. 308-313.
44. KUBÁT, J., RIGDHAL, M., WELANDER, M., *Characterization of Interfacial Interactions in High Density Polyethylene Filled with Glass Spheres Using Dynamic – Mechanical Analysis*, *Journal of Applied Polymer Science*. 1990, **39**: p. 1527-1539.
45. CLUTTON, E., *Essential Work of Fracture in Fracture Mechanics Testing Methods for Polymers, Adhesives and Composites*, MOORE, D.R., PAVAN, A., WILLIAMS J.G., 2001, Elsevier,ESIS publication 28.
46. J. KARGER-KOCSIS, T. CZIGÁNY, E.J. MOSKALA, *Thickness dependence of work of fracture parameters of an amorphous copolyester*, *Polymer*. 1997, vol. 38, No. 18, p. 4587.

47. Y.W. MAI, R.K-Y LI, S-A XU, S.C. TJONG, *Mechanical Behaviour and Fracture Toughness Evaluation of Maleic Anhydride Compatibilized Short Glass Fiber/SEBS/Polypropylene Hybrid Composites*, *Composites Science and Technology*. 2002, **62**: p. 831-840.
48. TJONG, S.C., XU S-A., LI, R.K.Y., MAI, Y-W, *Fracture characteristics of short glass fiber/maleated SEBS/PP hybrid composite* in *Polymers in Third Millenium Conference*. 2001, Montpellier, France.
49. S.P. Bao, S.C. TJONG, *Impact Essential Work of Fracture of Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites Toughened with SEBS-g-MA Elastomer*, *Composites part A*. 2007, **38**: p. 378-387.
50. S.C. TJONG, S.A. XU, R.K.Y. LI, Y.W. MAI, *Fracture Characteristics of Short Glass Fibre/Maleated Styrene-Ethylene-Butylene-Styrene/Polypropylene Hybrid Composite*. *Polymer International*. 2002, **51**: p. 1248-1255.
51. M-B YANG, W.-Q. ZHANG, Z.-M. LI, W. YANG, B.-H. XIE, G. Gong, *Essential Work of Fracture (EWF) Analysis for Polypropylene Grafted with Maleic Anhydride Modified Polypropylene/Calcium Carbonate Composites*, *Polymer Testing*. 2005, **24**: p. 410-417.
52. J. KARGER-KOCSIS, T. CZIGÁNY, T. BÁRÁNY, *Application of the Essential Work of Fracture (EWF) Concept for Polymers, Related Blends and Composites: A Review*, *Progress in Polymer Science*. 2010, **35**: p. 1257-1287.
53. G. GONG, B.-H. XIE, W. YANG, Z.-M. LI, S.-M. LAI, M.-B. YANG, *Plastic Deformation Behavior of Polypropylene/Calcium Carbonate Composites With and Without Maleic Anhydride Grafted Polypropylene Incorporated Using the Essential Work of Fracture Method*, *Polymer Testing*. 2006, **25**: p. 98-106.
54. A.B. MARTINEZ, J. GAMEZ-PEREZ, M. SANCHEZ-SOTO, J.I. VELASCO, O.O. SANTANA, M. LI MASPOCH, *The Essential Work of Fracture (EWF) Method - Analyzing the Post-Yielding Fracture Mechanics of Polymers*, *Engineering Failure Analysis*. 2009, vol.16, no. 8, p. 2604–2617.

55. J. WU, Y.-W. MAI, *The Essential Fracture Work Concept for Toughness Measurement of Ductile Polymers*, Polymer Engineering and Science. 1996, vol.36, no.18, p. 2275–2288.
56. QUATTOR – www.quattor.com.br
57. SAINT-GOBAIN – VETROTEX – www.sgva.com
58. CHEMTURA CORPORATION – www.chemtura.com
59. CIBA SPECIALTY CHEMICALS – www.ciba.com
60. CRUZ M.C.A., *Correlações entre Propriedades Dinâmico-Mecânicas e Durabilidade sob Fadiga Mecânica em Compósitos de Polipropileno/Polipropileno Maleificado/Fibra de Vidro*, Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais - Departamento de Engenharia de Materiais, 2006, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar): São Carlos.
61. CRUZ M.C.A., LOPES P.E., SOUSA J.A., *Influence of Maletead Polypropylene on Hygrothermal ageing of Polypropylene/PP-g-MAH/Glass Fiber Composites* in Polymer Processing Society Annual Meeting, 24th. 2008, Salerno – Itália.
62. SHORTALL, J.B., PENNINGTON, D., *The Characterization of Fiber Length Distribution in Injection Moulded Plastics*, Plastics and Rubber Processing and Applications. 1982, **2**: p. 33-40.
63. FORGACS O., MASON S., J. Colloide Sci, 1951. **14**: p. 457.
64. TADMOR Z., MANAS-ZLOCZOWER I, *Mixing and Compounding of Polymers – Theory and Practice*, ed. H. Publishers. 1994, N. Y..
65. R. C. CONSTABLE, *Evaluation of Chemically Modified Polypropylene with Various Glass Fiber Types for Performance Enhancement in Glass Filled Polypropylene*, SPE – ANTEC Tech. Papers. 1994, p. 127-130.
66. J.Z. LIANG, R.K.Y. LI, S.C. TJONG, Polymer Composites. 1999, **20**: 413.

67. W.Y. TAM, T.Y. CHEUNG, R.K.Y. LI, *Journal of Mat Sci.* 2000, **35**: 1525.
68. D.E. MOUZAKIS, F. STRICKER, R. MULHAUPT, J. KARGER-KOCSIS, *Journal of Materials Science.* 1998, **33**: 2551.
69. ADVANI S.G., *Flow and Rheology in Polymer Composites Manufacturing*, ed. Elsevier. 1994, Amsterdam.
70. MALLICK, P.K. & NEWMAN, S. *Composites Materials Technology – Processes and Properties.* H. Publishers, 1990, N. Y..
71. OSSWALD, T.A.; MENGES, G. *Materials Science of Polymers for Engineers.* H. Publishers, 1996, N.Y..
72. KABANEMI, K.K., HÉTU, J.F. e GARCIA, A. Numerical Simulation of the Flow and Fiber Orientation in Reinforced Thermoplastic Injection Molded Products. *Intern. Polymer Processing XII*, 1997.
73. TADMOR, Z. Molecular Orientation in Injection Molding. *J. App. Pol. Sci.* 1974, vol. 18, p. 1754-1772.
74. TADMOR, Z. & GOGOS, C.G. *Principles of Polymer Processing.* J. Wiley and Sons, 1979, N.Y..
75. UEKI, M.M.; CHAUDHRY, B.I.; MARINELLI, A.L.; CINTRA, J.J. Previsão do Estado de Orientação de Fibras em Compósitos com Polímeros de Diferentes Índices de Potência. *Anais do 14° CBECiMat*, 2000.
76. CROWSON, R.J. FOLKES, M.J. Rheology of Short Glass-Fiber Reinforced Thermoplastics and its Application to Injection Molding. II: The Effect of Materials Parameters. *Pol. Eng. and Sci.*, 1980, vol. 20, p. 934-940.
77. BARBOSA, S.E. KENNY, J.M. Rheology of Thermoplastic Matrix Short Glass Fiber Composites. *ANTEC*, 1995, p. 3116-3122.

APÊNDICE A

Tabela 9.6: Propriedades do HP648S [56].

Característica	Valor	Unidade	Método
Índice de fluidez (230 °C / 2,16kg)	40	g / 10 min	ASTM D-1238
Densidade (23 °C)	0,905	g / cm ³	ASTM D-792
Temperatura de Amolecimento Vicat (10N / Taxa A)	155	°C	ASTM D-1525
Módulo de Flexão (1,3 mm/min)	1450	MPa	ASTM D-790
Alongamento no Escoamento (50 mm/min)	9	%	ASTM D-638
Resistência à tração no escoamento (50 mm/min)	34	MPa	ASTM D-638
Resistência ao Impacto Izod (23 °C)	25	J/m	ASTM D-256
Dureza Shore D (1 s)	73	-	ASTM D-2240
HDT (0,45 MPa)	102	°C	ASTM D-648

Tabela 9.7: Propriedades do HS501K [56].

Característica	Valor	Unidade	Método
Índice de fluidez (230 °C / 2,16kg)	3,5	g / 10 min	ASTM D-1238
Densidade (23 °C)	0,905	g / cm ³	ASTM D-792
Temperatura de Amolecimento Vicat (10N / Taxa A)	155	°C	ASTM D-1525
Módulo de Flexão (1,3 mm/min)	1550	MPa	ASTM D-790
Alongamento no Escoamento (50 mm/min)	9	%	ASTM D-638
Resistência à tração no escoamento (50 mm/min)	36	MPa	ASTM D-638
Resistência ao Impacto Izod (23 °C)	45	J/m	ASTM D-256
Dureza Shore D (1 s)	73	-	ASTM D-2240
HDT (0,45 MPa)	91	°C	ASTM D-648

Tabela 9.8: Propriedades do Polybond 3200 [58].

Característica	Valor	Unidade	Método
Índice de fluidez (230 °C / 2,16kg)	115	g / 10 min	ASTM D-1238
Densidade (23 °C)	0,91	g / cm ³	ASTM D-792
Temperatura de Fusão	160-170	°C	DSC
Teor de Anidrido Maleico	1	% em peso	

Tabela 9.9: Propriedades do Irganox 1010 [58].

Característica	Valor	Unidade
Peso Molecular	1178	g/mol
Temperatura de Fusão	110-125	°C
Densidade (20°C)	1,15	g/cm ³

Tabela 9.10: Propriedades do Irgafos 168 [59].

Característica	Valor	Unidade
Peso Molecular	646,9	g/mol
Temperatura de Fusão	183-186	°C
Densidade (20°C)	1,03	g/cm ³

APÊNDICE B

Características de processamento

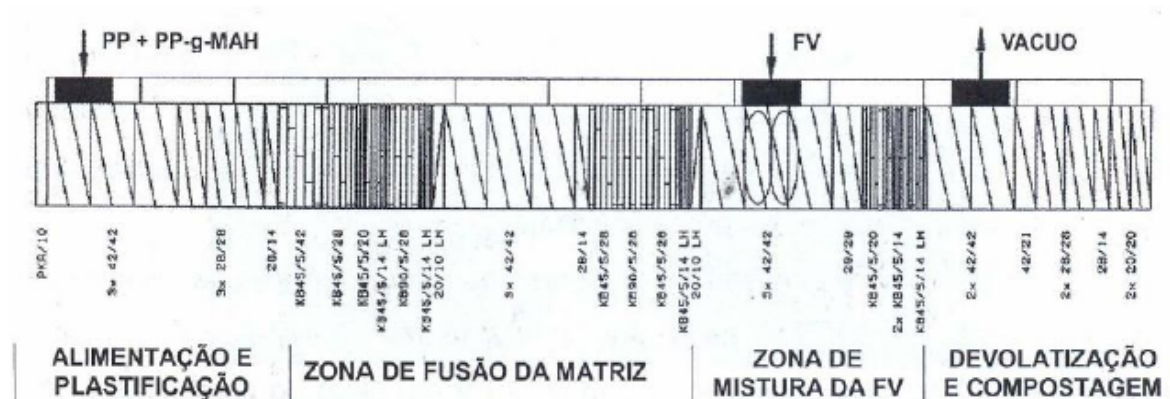


Figura 9.1: Perfil de rosca utilizada no trabalho [13].

Tabela 9.11: Perfil de temperatura ajustado durante o processamento em extrusão de todas as formulações [13].

Zonas	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Cabeçote
Temperatura (°C)	250	230	225	220	220	215

Tabela 9.12: Perfil de temperatura real da extrusora durante o processamento dos compósitos com 30% em peso da FV968 e PP referência.

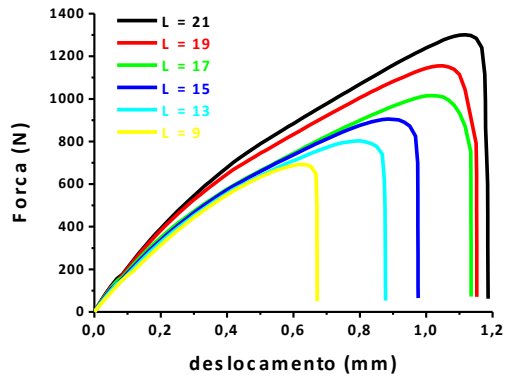
Material	Temperatura das Zonas da Extrusora (°C)						Temperatura da massa (°C)	Torque (%)
	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Cabeçote		
PP referência	188	227	220	222	216	216	218	60-65
PP/30FV968/ 0PP-g-MAH	204	228	220	220	216	215	217	55-60
PP/30FV968/ 0,35PP-g- MAH	206	225	220	210	215	215	213	55-60
PP/30FV968/ 0,7PP-g- MAH	209	227	220	223	218	215	217	50-55
PP/30FV968/ 1,4PP-g- MAH	205	227	220	223	216	215	214	55-60
PP/30FV968/ 3,5PP-g- MAH	201	226	220	220	215	215	218	55-60
PP/30FV968/ 7PP-g-MAH	200	227	220	220	215	215	209	50-55

Tabela 9.8: Perfil de temperatura real da extrusora durante o processamento dos compósitos com 30% em peso da FV983.

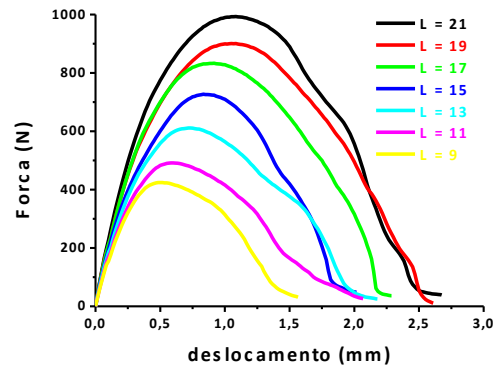
Material	Temperatura das Zonas da Extrusora (C°)						Temperatura da massa (°C)	Torque (%)
	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Cabeçote		
PP/30FV983/0PP-g-MAH	209	226	220	220	215	215	212	55-60
PP/30FV983/0,35PP-g-MAH	206	222	220	220	215	215	210	55-60
PP/30FV983/0,7PP-g-MAH	209	226	220	220	216	215	214	55-60
PP/30FV983/1,4PP-g-MAH	209	225	220	221	217	215	211	55-60
PP/30FV983/3,5PP-g-MAH	210	225	220	220	215	215	211	50-55
PP/30FV983/7PP-g-MAH	208	225	220	220	215	215	214	55-60
PP/30FV983/10,5PP-g-MAH	206	225	220	220	215	215	212	50-55

APÊNDICE C

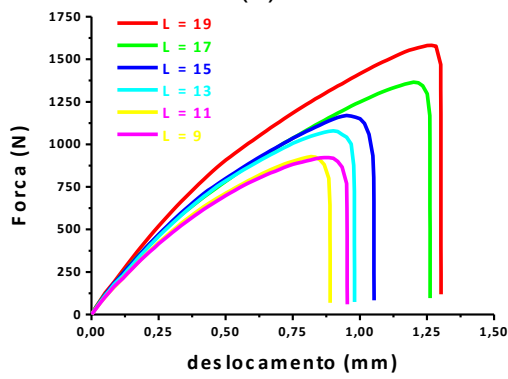
Corpos-de-Prova de 1,64 mm de espessura



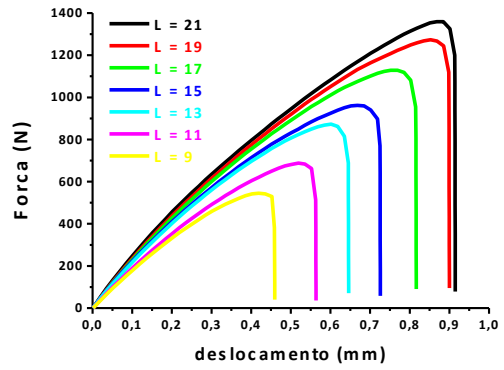
(a)



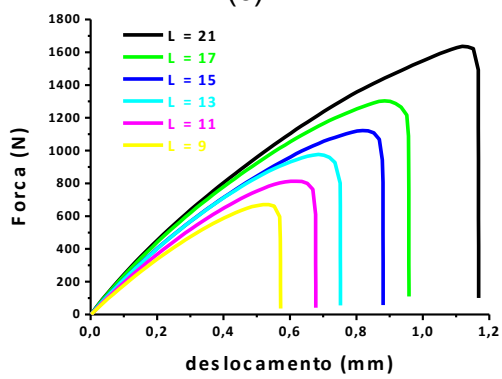
(b)



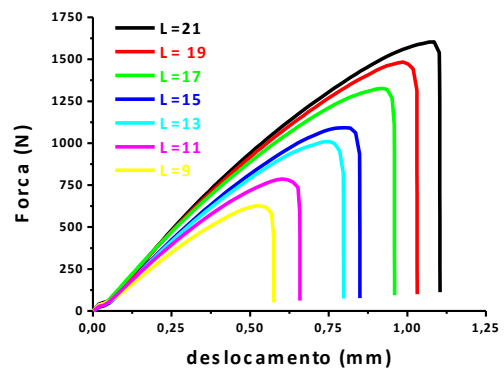
(c)



(d)



(e)



(f)

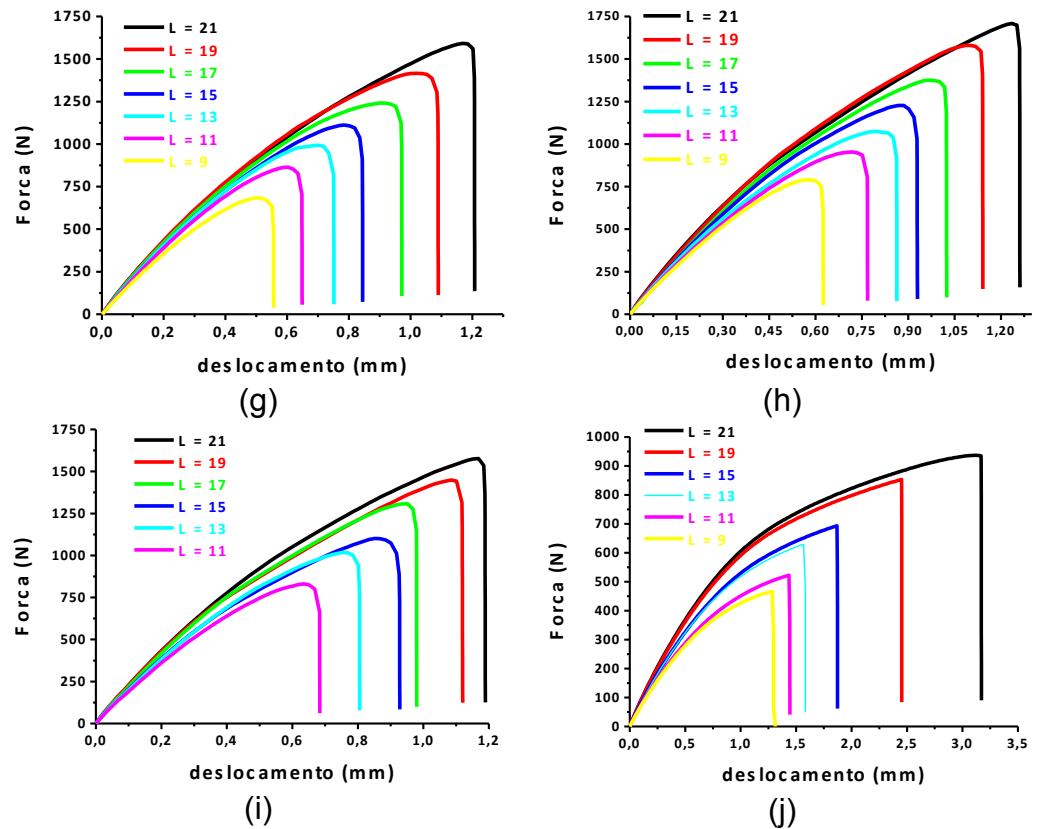
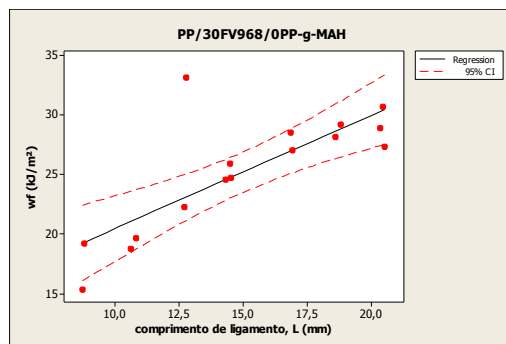
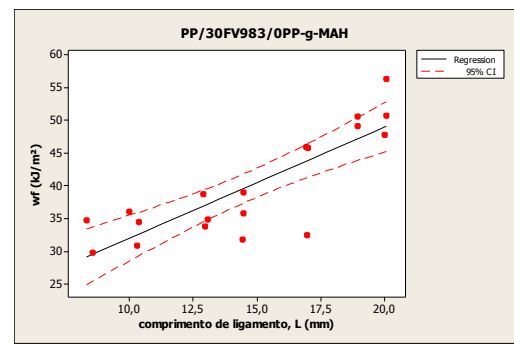


Figura 9.2: Curvas Força-deslocamento dos CPs de EWF com 1,64 mm de espessura para os comprimentos de ligamento pré-determinados dos compostos PP/30FV968/OPP-g-MAH (a), PP/30FV983/OPP-g-MAH (b), PP/30FV968/1,4PP-g-MAH (c), PP/30FV983/1,4PP-g-MAH (d), PP/30FV968/3,5PP-g-MAH (e), PP/30FV983/3,5PP-g-MAH (f), PP/30FV968/7PP-g-MAH (g), PP/30FV983/7PP-g-MAH (h), PP/30FV983/10,5PP-g-MAH (i) e PP ref (h).



(a)



(b)

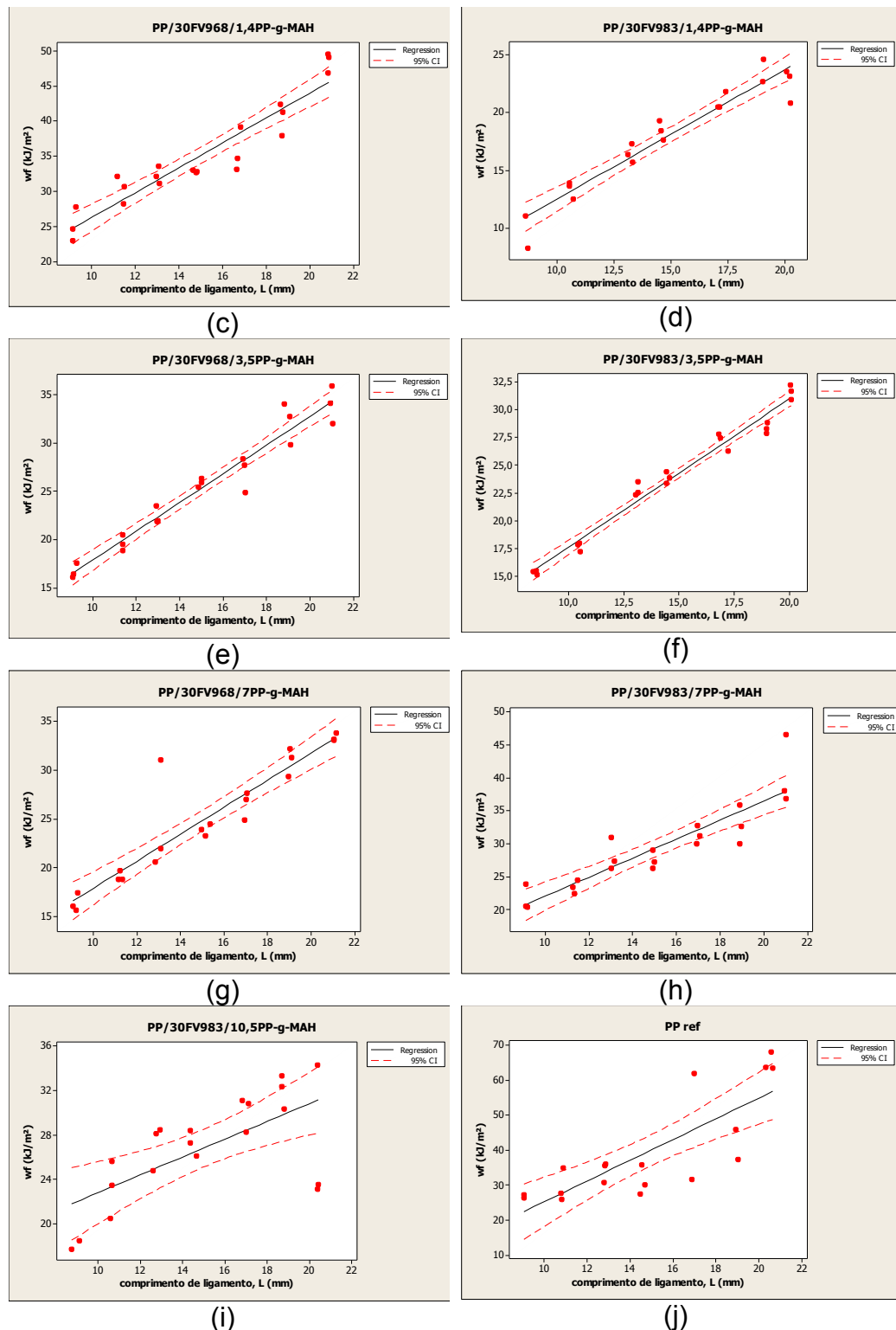
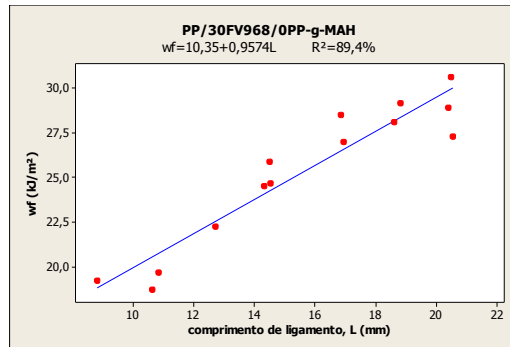
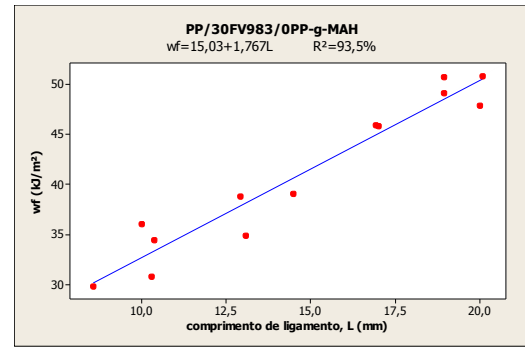


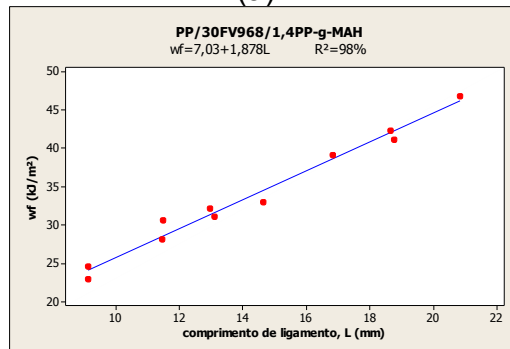
Figura 9.3: Curvas w_f versus comprimento de ligamento, l dos CPs de EWF com 1,64 mm de espessura para os compósitos PP/30FV968/0PP-g-MAH (a), PP/30FV983/0PP-g-MAH (b), PP/30FV968/1,4PP-g-MAH (c), PP/30FV983/1,4PP-g-MAH (d), PP/30FV968/3,5PP-g-MAH (e), PP/30FV983/3,5PP-g-MAH (f), PP/30FV968/7PP-g-MAH (g), PP/30FV983/7PP-g-MAH (h), PP/30FV983/10,5PP-g-MAH (i) e PP ref (h), demonstrando a regressão linear feita com todos os pontos e os limites do intervalo de confiança de 95%.



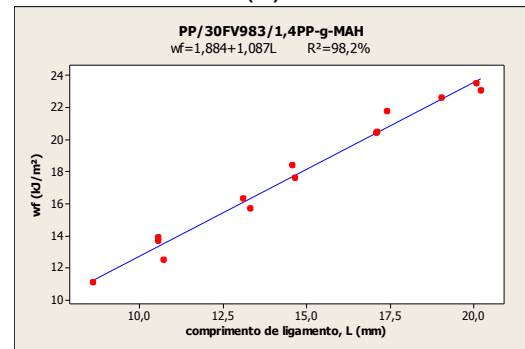
(a)



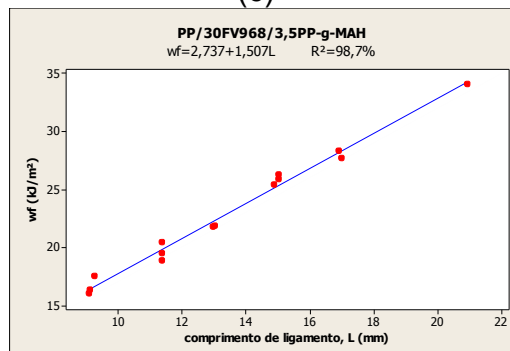
(b)



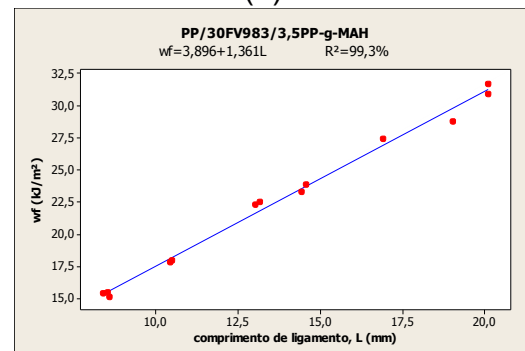
(c)



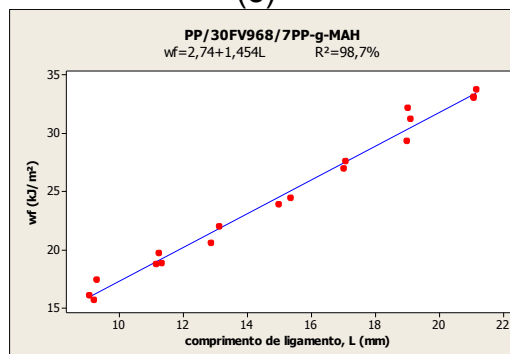
(d)



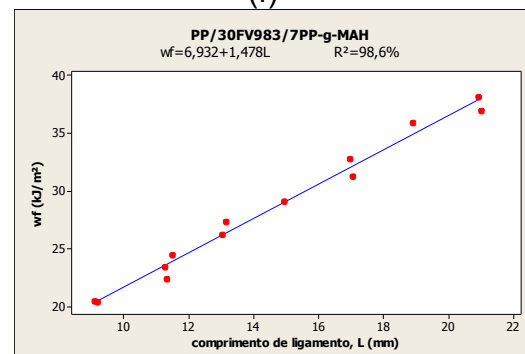
(e)



(f)



(g)



(h)

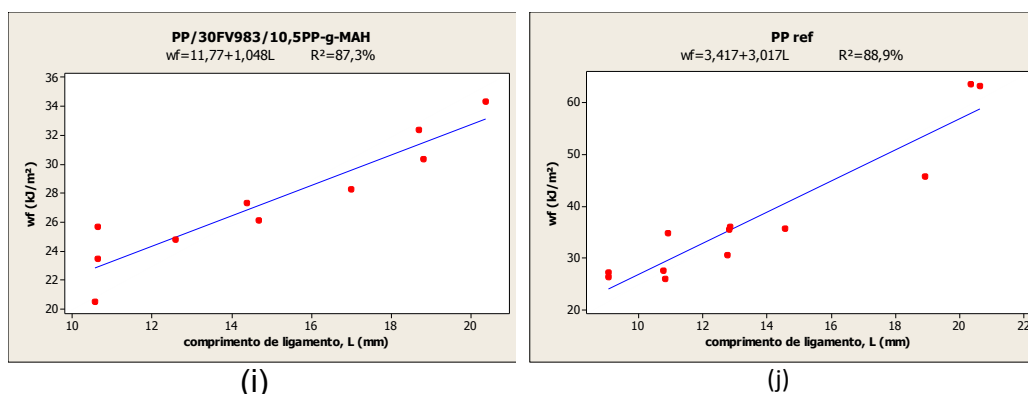


Figura 9.4: Curvas w_f versus comprimento de ligamento, L dos CPs de EWF com 1,64 mm de espessura para os compósitos PP/30FV968/0PP-g-MAH (a), PP/30FV983/0PP-g-MAH (b), PP/30FV968/1,4PP-g-MAH (c), PP/30FV983/1,4PP-g-MAH (d), PP/30FV968/3,5PP-g-MAH (e), PP/30FV983/3,5PP-g-MAH (f), PP/30FV968/7PP-g-MAH (g), PP/30FV983/7PP-g-MAH (h), PP/30FV983/10,5PP-g-MAH (i) e PP ref (h), demonstrando a regressão linear final sem os pontos fora do intervalo de confiança e a equação final que fornece os parâmetros w_e e $\beta \cdot w_p$.

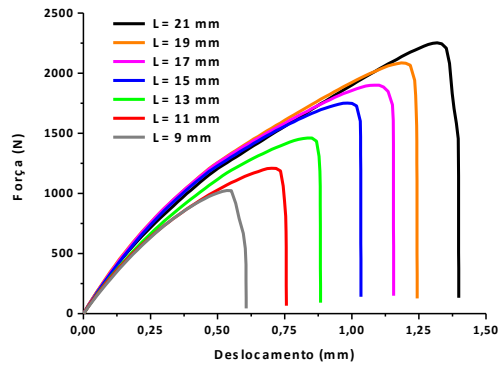
Tabela 9.9: Trabalho específico essencial de fratura (w_e), o produto do trabalho específico não-essencial de fratura (w_p) com o fator de forma β , e o coeficiente de determinação, (R^2), medidos em CPs de 1,64 mm de espessura, para os compósitos com 30% em peso da FV968.

Formulação/Propriedade	w_e (kJ/m ²)	beta. w_p (MJ/m ³)	R^2
PP referência	3,417	3,017	88,9
PP/30FV968/0PP-g-MAH	10,35	0,9574	89,4
PP/30FV968/1,4PP-g-MAH	7,03	1,878	98
PP/30FV968/3,5PP-g-MAH	2,737	1,507	98,7
PP/30FV968/7PP-g-MAH	2,74	1,454	98,7

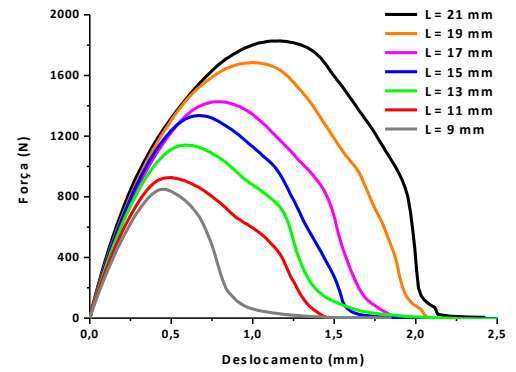
Tabela 9.10: Trabalho específico essencial de fratura (w_e), o produto do trabalho específico não-essencial de fratura (w_p) com o fator de forma β , e o coeficiente de determinação, (R^2), medidos em CPs de 1,64 mm de espessura, para os compósitos com 30% em peso da FV983.

Formulação/Propriedade	w_e (kJ/m ²)	beta. w_p (MJ/m ³)	R^2
PP referência	3,417	3,017	88,9
PP/30FV983/0PP-g-MAH	15,03	1,767	93,5
PP/30FV983/1,4PP-g-MAH	1,884	1,087	98,2
PP/30FV983/3,5PP-g-MAH	3,896	1,361	99,3
PP/30FV983/7PP-g-MAH	6,932	1,478	98,6
PP/30FV983/10,5PP-g-MAH	11,77	1,048	87,3

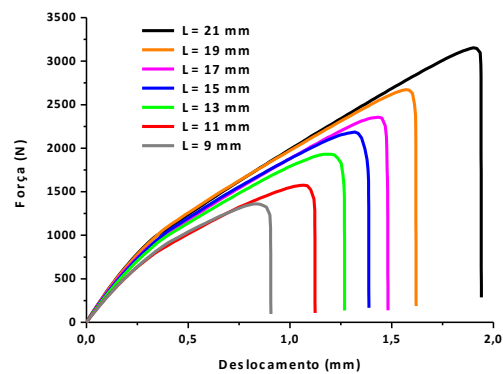
Corpos-de-Prova de 3,2 mm de espessura



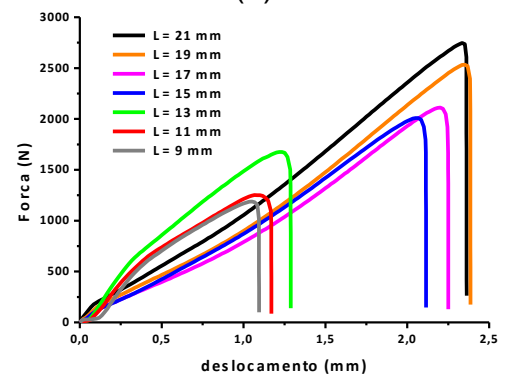
(a)



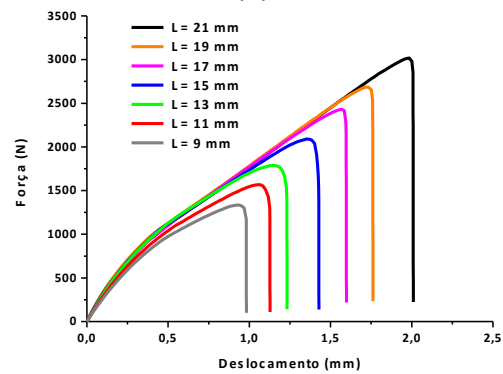
(b)



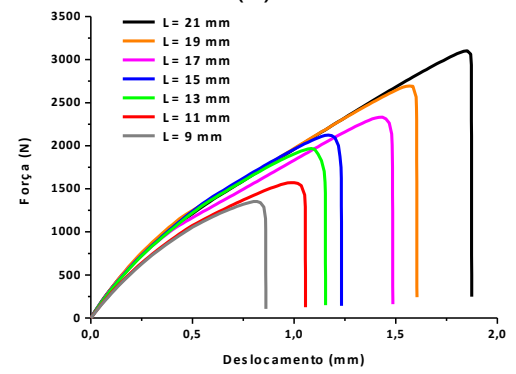
(c)



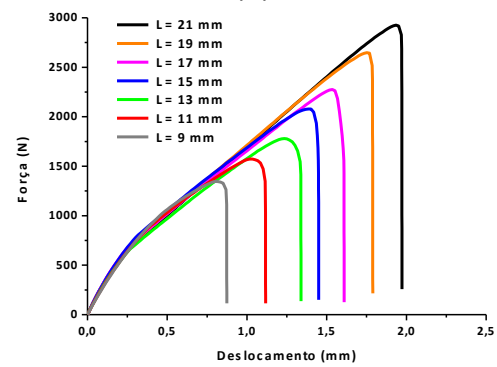
(d)



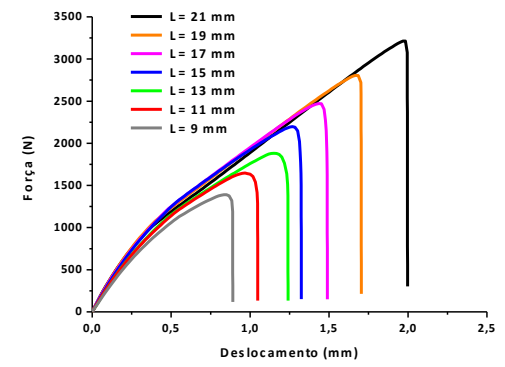
(e)



(f)



(g)



(h)

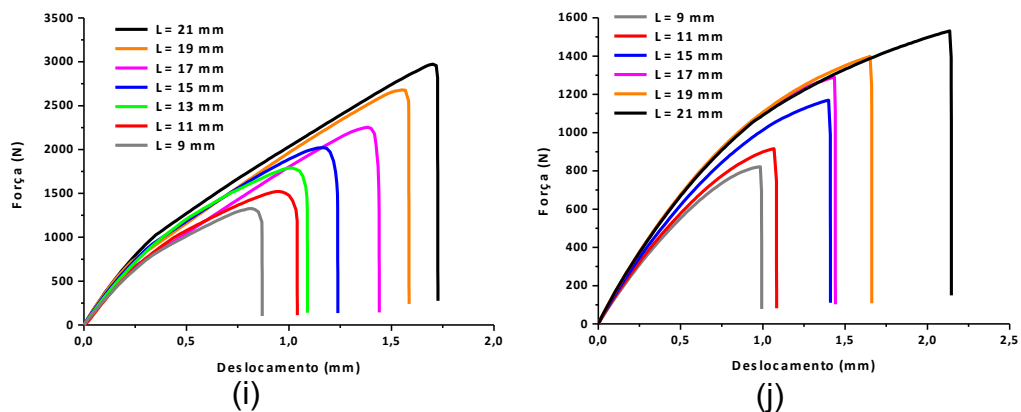
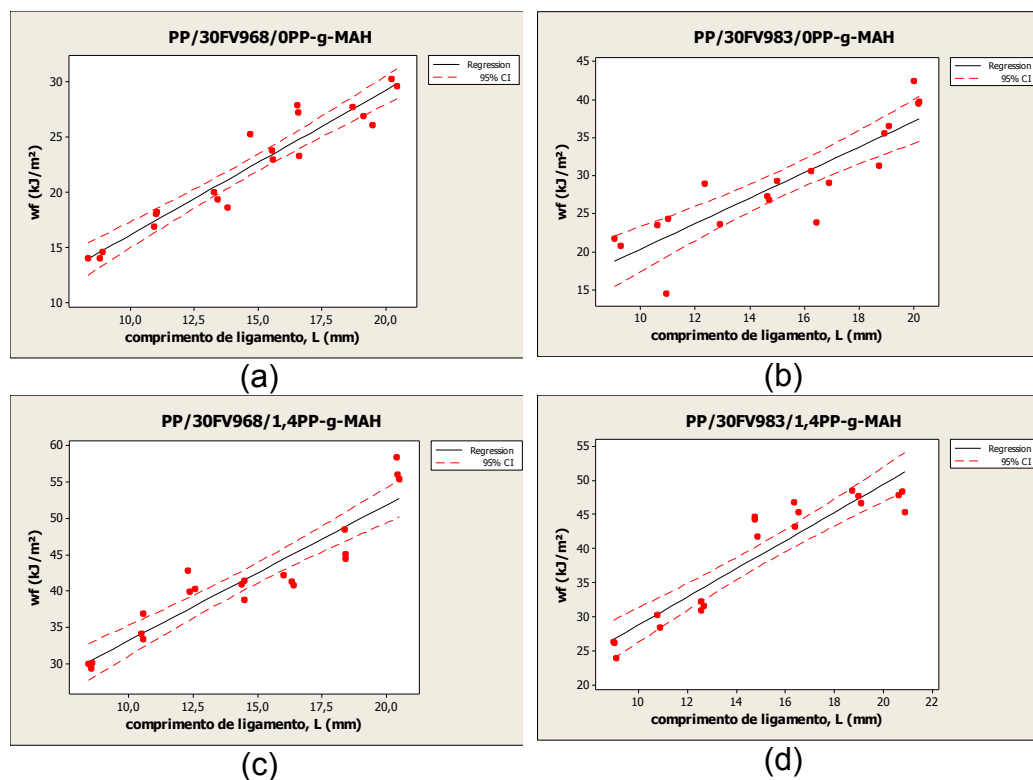


Figura 9.5: Curvas Força-deslocamento dos CPs de EWF com 3,2 mm de espessura para os comprimentos de ligamento pré-determinados dos compósitos PP/30FV968/0PP-g-MAH (a), PP/30FV983/0PP-g-MAH (b), PP/30FV968/1,4PP-g-MAH (c), PP/30FV983/1,4PP-g-MAH (d), PP/30FV968/3,5PP-g-MAH (e), PP/30FV983/3,5PP-g-MAH (f), PP/30FV968/7PP-g-MAH (g), PP/30FV983/7PP-g-MAH (h), PP/30FV983/10,5PP-g-MAH (i) e PP ref (h).



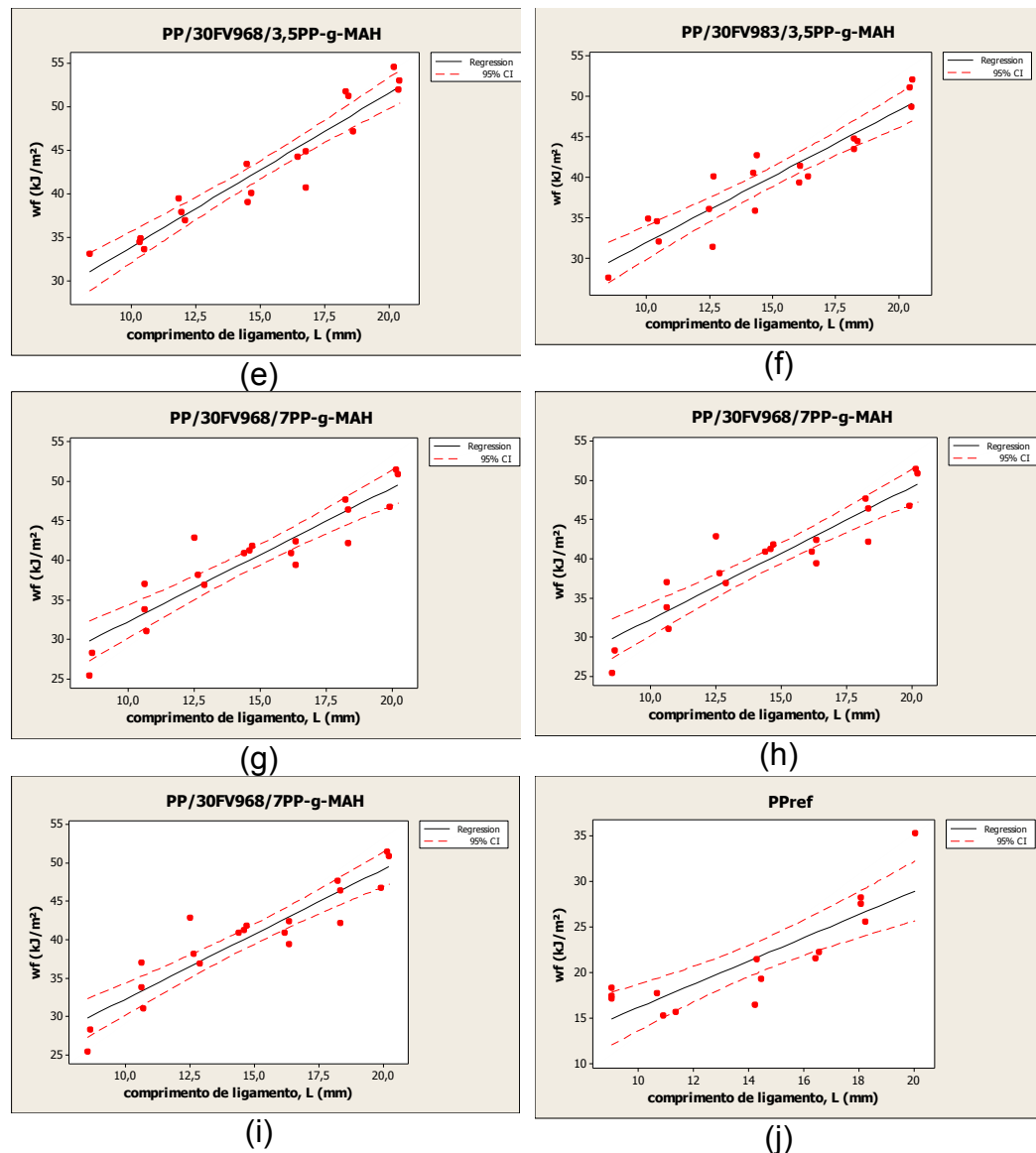
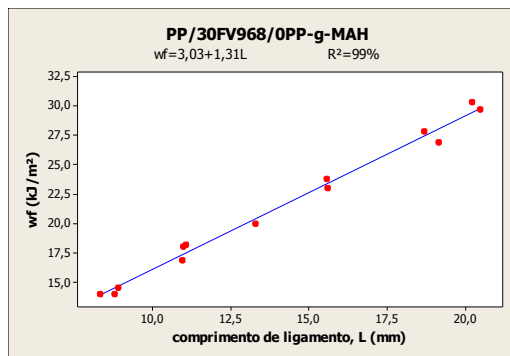
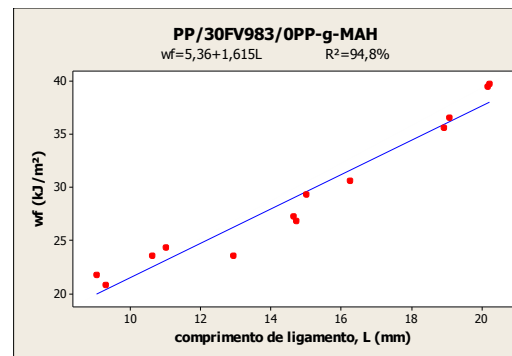


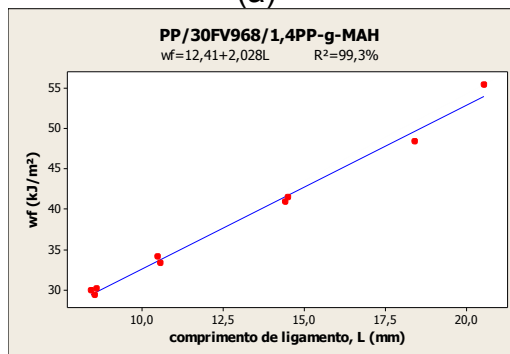
Figura 9.6: Curvas w_f versus comprimento de ligamento, L dos CPs de EWF com 3,2 mm de espessura para os compósitos PP/30FV968/0PP-g-MAH (a), PP/30FV983/0PP-g-MAH (b), PP/30FV968/1,4PP-g-MAH (c), PP/30FV983/1,4PP-g-MAH (d), PP/30FV968/3,5PP-g-MAH (e), PP/30FV983/3,5PP-g-MAH (f), PP/30FV968/7PP-g-MAH (g), PP/30FV983/7PP-g-MAH (h), PP/30FV983/10,5PP-g-MAH (i) e PP ref (h), demonstrando a regressão linear feita com todos os pontos e os limites do intervalo de confiança de 95%.



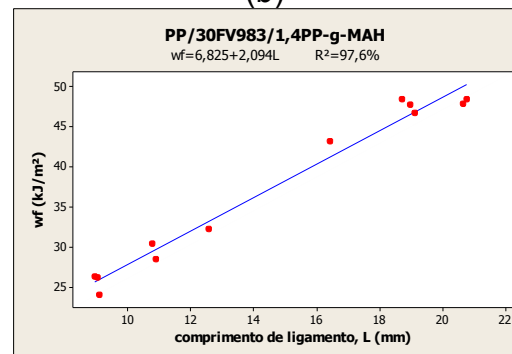
(a)



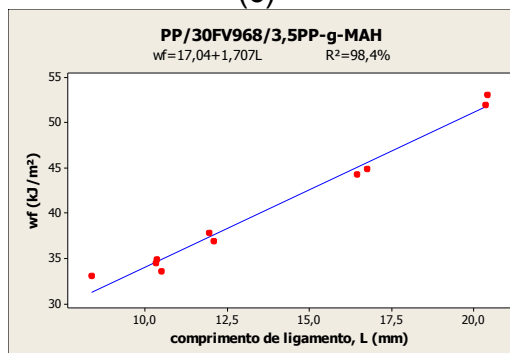
(b)



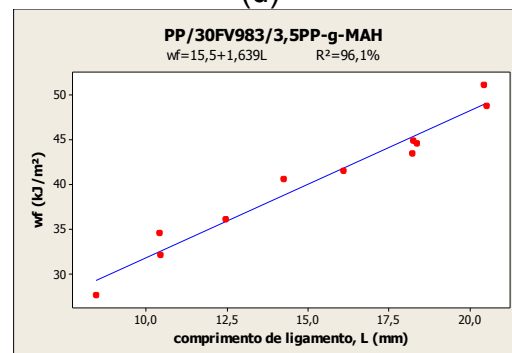
(c)



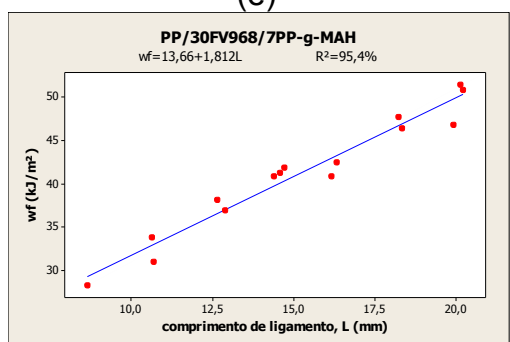
(d)



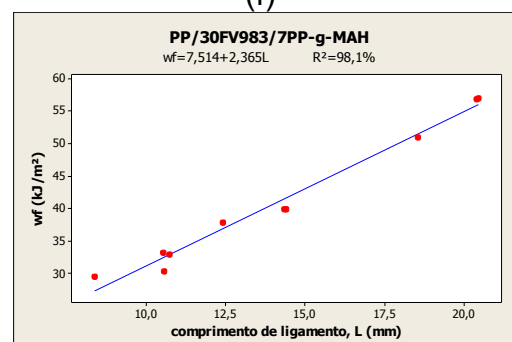
(e)



(f)



(g)



(h)

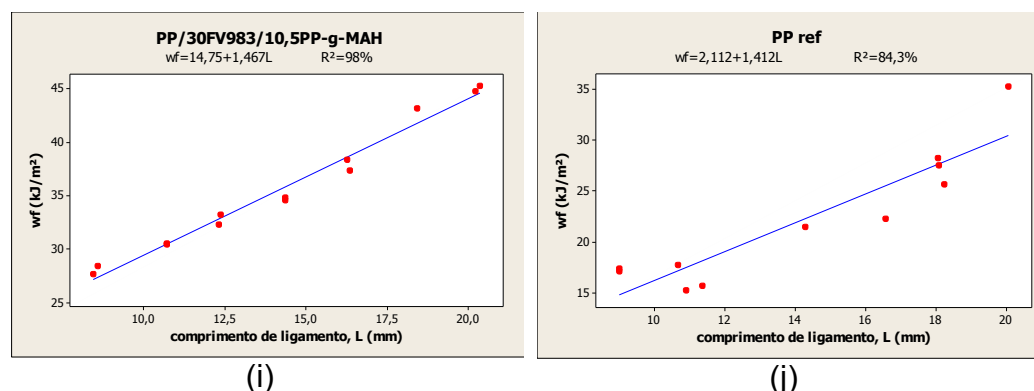


Figura 9.7: Curvas w_f versus comprimento de ligamento, L dos CPs de EWF com 3,2 mm de espessura para os compósitos PP/30FV968/0PP-g-MAH (a), PP/30FV983/0PP-g-MAH (b), PP/30FV968/1,4PP-g-MAH (c), PP/30FV983/1,4PP-g-MAH (d), PP/30FV968/3,5PP-g-MAH (e), PP/30FV983/3,5PP-g-MAH (f), PP/30FV968/7PP-g-MAH (g), PP/30FV983/7PP-g-MAH (h), PP/30FV983/10,5PP-g-MAH (i) e PP ref (h), demonstrando a regressão linear final sem os pontos fora do intervalo de confiança e a equação final que fornece os parâmetros w_e e $\beta \cdot w_p$.

Tabela 9.11: Trabalho específico essencial de fratura (w_e), o produto do trabalho específico não-essencial de fratura (w_p) com o fator de forma β , e o coeficiente de determinação, (R^2), medidos em CPs de 3,2 mm de espessura, para os compósitos com 30% em peso da FV968.

Formulação/Propriedade	w_e (kJ/m ²)	beta. w_p (MJ/m ³)	R^2 (%)
PP referência	2,112	1,412	84,3
PP/30FV968/0PP-g-MAH	3,03	1,31	99
PP/30FV968/1,4PP-g-MAH	12,41	2,028	99,3
PP/30FV968/3,5PP-g-MAH	17,04	1,707	98,4
PP/30FV968/7PP-g-MAH	13,66	1,812	95,4

Tabela 9.12: Trabalho específico essencial de fratura (w_e), o produto do trabalho específico não-essencial de fratura (w_p) com o fator de forma β , e o coeficiente de determinação, (R^2), medidos em CPs de 3,2 mm de espessura, para os compósitos com 30% em peso da FV983.

Formulação/Propriedade	w_e (kJ/m ²)	beta. w_p (MJ/m ³)	R^2 (%)
PP referência	2,112	1,412	84,3
PP/30FV983/0PP-g-MAH	5,36	1,615	94,8
PP/30FV983/1,4PP-g-MAH	6,825	2,094	97,6
PP/30FV983/3,5PP-g-MAH	15,5	1,639	96,1
PP/30FV983/7PP-g-MAH	7,514	2,365	98,1
PP/30FV983/10,5PP-g-MAH	14,75	1,467	98

APÊNDICE D

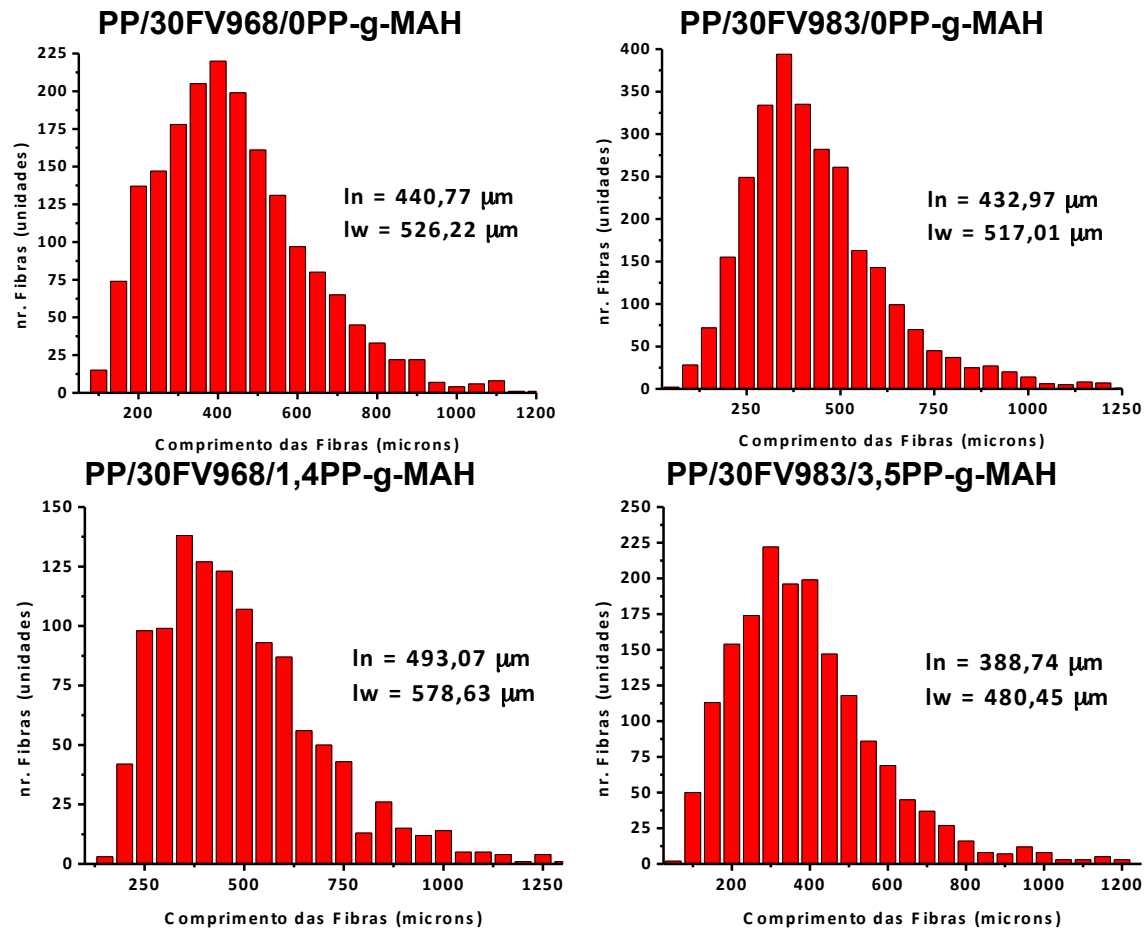


Figura 9.8: Curvas de distribuição de comprimento das fibras de vidro nos compósitos.

APÊNDICE E

Para a obtenção da concentração da solução de PP-g-MAH em xileno, utilizou-se a equação que relaciona concentração e volume de duas soluções $V_A \cdot N_A = V_B \cdot N_B$, sendo V_B e N_B o volume e a normalidade da solução padronizada de KOH, respectivamente, e V_A e N_A o volume e a normalidade da solução de PP-g-MAH em xileno. Como a estequiometria de reação entre grupos básicos e grupos anidridos neste caso obedece à proporção de 2:1, ou seja, cada anidrido em presença de água gera dois grupos H^+ e cada base gera um grupo OH^- , a concentração da solução de xileno deverá ser dividida por dois para se manter a estequiometria da reação entre ácido e base, ou seja, $N_{KOH} \cdot V_{KOH} = \frac{N_{xileno/MAH}}{2} V_{xileno/MAH}$.

A Tabela 9.13 apresenta os valores de concentração e volume obtidos por uma média de 3 titulações, já respeitando o fato da estequiometria da reação obedecer à proporção de 2:1.

Tabela 9.13: Obtenção da normalidade da solução de PP-g-MAH em xileno.

V_{KOH} (mL)	N_{KOH}	$V_{xileno/MAH}$ (mL)	$N_{xileno/MAH}$
2,0	0,005	0,002	5,0

Pelas Equações (9.1) e (9.2) a seguir, tem-se que:

$$m = E_1 \cdot N \cdot V \quad (9.1)$$

$$E_1 = \frac{M}{n} \quad (9.2)$$

Onde m é a massa em gramas, E_1 o equivalente em gramas (g/mol), N a normalidade, V o volume em litros, M a massa molar do material e n o número de hidroxilas ou hidrogênios ionizáveis.

Assim, para um volume adicionado de 150 mL de xileno teremos que a massa de MAH no xileno será de 0,01554g (para $E_1 = 49,03$). Assim, lembrando que a massa inicial de PP-g-MAH que foi realmente dissolvida em 150 mL de xileno foi de 1,85 g, tem-se que em 1,85 g de PP-g-MAH tem 0,01554 g de MAH. Portanto, em 20 g de PP-g-MAH (massa inicial colocada para extração em acetona) teremos 0,168 g de MAH.

Assim, a porcentagem de MAH incorporado ao PP será:

$$\%MAH_{incorporado} = \frac{0,168}{20} \cdot 100 = 0,84\%$$

APÊNDICE F

A Tabela 9.14 abaixo mostra os valores de porcentagem de Fibra de Vidro presente nos compósitos-chave utilizados nesse trabalho. Valores de teor de PP-g-MAH são nominais e as medidas de massa em gramas utilizadas para o cálculo foram retiradas de uma média de três diferentes amostras.

Tabela 9.14: Concentração de FV presente nos compósitos.

Formulação	Massa CP	Massa cadinho (seco)	Massa após queima (CP + cadinho)	% FV
PP/30FV968/0PP-g-MAH	1,94	1,02	1,60	30,21
PP/30FV968/1,4PP-g-MAH	2,08	0,97	1,60	30,42
PP/30FV968/3,5PP-g-MAH	1,93	1,02	1,60	30,13
PP/30FV968/7PP-g-MAH	2,07	0,99	1,62	29,99
PP/30FV983/0PP-g-MAH	1,90	0,99	1,55	29,76
PP/30FV983/3,5PP-g-MAH	2,39	0,98	1,70	30,16
PP/30FV983/7PP-g-MAH	2,26	0,98	1,67	30,44
PP/30FV983/10,5PP-g-MAH	2,11	0,99	1,63	30,20

APÊNDICE G

Tabela 9.15: Propriedades medidas no ensaio de resistência à tração (RT) de compósitos de PP/30FV e PP ref.

	Teor de PP-g-MAH no compósito	RT (MPa)	Módulo Elástico (GPa)	Def. Na Ruptura (%)
PP ref	0	29,77 ± 0,39	1,11 ± 0,01	--
PP/30FV968	0	64,87 ± 0,9	6,17 ± 0,11	2,13 ± 0,07
	0,35	88,42 ± 0,56	5,97 ± 0,19	3,37 ± 0,04
	0,7	91,28 ± 0,49	--	3,65 ± 0,02
	1,4	91,2 ± 0,72	5,9 ± 0,12	3,68 ± 0,1
	3,5	90,51 ± 0,53	5,82 ± 0,15	3,48 ± 0,22
	7	89,94 ± 0,66	6,11 ± 0,18	3,48 ± 0,09
PP/30FV983	0	36,16 ± 2,05	6,52 ± 0,13	1,23 ± 0,14
	0,35	42,62 ± 1,81	6,35 ± 0,15	1,45 ± 0,19
	0,7	58,14 ± 0,94	--	1,71 ± 0,12
	1,4	88,05 ± 0,4	6,15 ± 0,09	3,09 ± 0,04
	3,5	96,59 ± 0,55	6,08 ± 0,08	3,72 ± 0,05
	7	96,5 ± 0,97	6,05 ± 0,16	3,67 ± 0,13
	10,5	96,69 ± 1,01	5,94 ± 0,17	3,68 ± 0,09

Tabela 9.16: Resistência ao impacto izod com entalhe (RII) de compósitos de PP/30FV e PP ref.

	Teor de PP-g-MAH no compósito	RII (J/m)
PP ref	0	28,63 ± 7,78
PP/30FV968	0	65,38 ± 1,45
	0,35	93,63 ± 2,66
	0,7	110,5 ± 5,5
	1,4	114,88 ± 3,2
	3,5	113,88 ± 5,88
	7	112,38 ± 4,73
PP/30FV983	0	62,43 ± 5,38
	0,35	63,88 ± 1,71
	0,7	68,38 ± 2,64
	1,4	92,88 ± 3,96
	3,5	114,5 ± 3,92
	7	120 ± 6,69
	10,5	110,88 ± 3,44

Tabela 9.17: Propriedades medidas no ensaio de resistência à flexão (RF) de compósitos de PP/30FV e PP ref.

	Teor de PP-g-MAH no compósito	RF (MPa)	Módulo Elástico (GPa)
PP ref	0	38,57 ± 0,73	1,21 ± 0,03
PP/30FV968	0	93,66 ± 1,52	4,95 ± 0,02
	0,35	125,6 ± 1,25	5,37 ± 0,05
	0,7	134,41 ± 1,66	5,38 ± 0,06
	1,4	134,11 ± 1,89	5,34 ± 0,04
	3,5	133,99 ± 3,34	5,41 ± 0,07
	7	132,63 ± 1,6	5,39 ± 0,09
PP/30FV983	0	60,12 ± 4,18	4,73 ± 0,28
	0,35	65,13 ± 0,96	5,33 ± 0,03
	0,7	82,51 ± 4,09	5 ± 0,04
	1,4	121,1 ± 1,55	5,46 ± 0,05
	3,5	140,83 ± 1,01	5,46 ± 0,06
	7	140,14 ± 2,59	5,52 ± 0,04
	10,5	137,2 ± 2,04	5,42 ± 0,06

APÊNDICE H

Predição do Módulo Elástico de Compósitos Unidirecionais

O módulo elástico em tração de um sistema constituído de duas fases é geralmente um módulo com valor entre os módulos dos seus componentes individuais, como já comentado anteriormente com a regra das misturas. Sendo assim, quando uma fase rígida de alto módulo, como a FV, é incorporado em uma matriz de menor módulo, como o PP, o módulo do compósito é aumentado basicamente em proporção à fração volumétrica do reforço adicionado [18].

Considerando os dois modelos de arranjos geométricos em um compósito com fibras contínuas unidirecionais, conforme ilustrado na Figura 9.9, assumindo que as seções planas do compósito permanecem planas após a deformação, os dois componentes estão aderidos perfeitamente e que eles possuem a mesma razão de Poisson (razão entre deformação transversal e longitudinal), é possível assumir que quando da aplicação de uma força P no compósito (na direção de orientação das fibras) conforme ilustrado pela Figura 9.9 (a), cada componente sofrerá o mesmo deslocamento longitudinal Δl . Assim, a deformação em cada componente (fibra, matriz e compósito respectivamente) será igual [1].

$$\varepsilon_f = \varepsilon_m = \varepsilon_{cl} = \frac{\Delta l}{l} \quad (9.3)$$

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

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

$$\sigma_f = E_f \varepsilon_{cl} \quad \text{Para a fibra.} \quad (9.4)$$

$$\sigma_m = E_m \varepsilon_{cl} \quad \text{Para a matriz.} \quad (9.5)$$

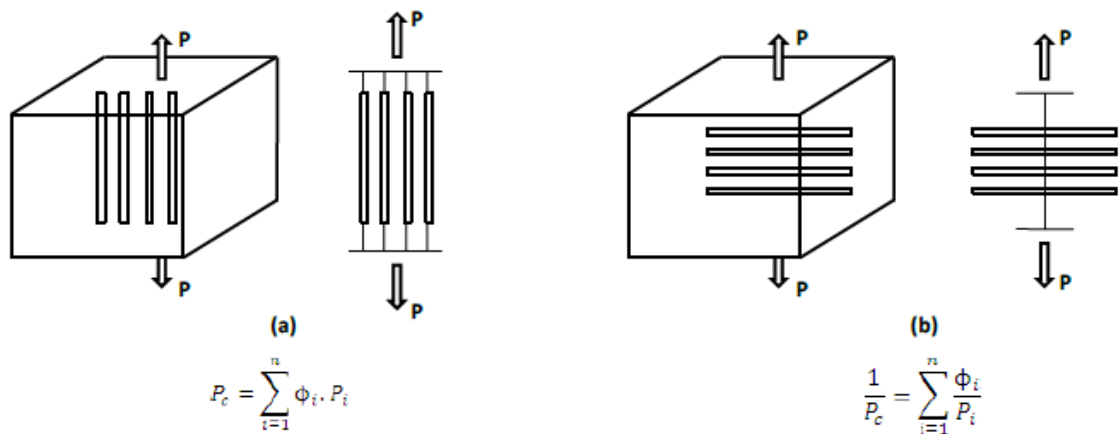


Figura 9.9: Modelo de isodeformação ou modelo de Voigt (a) e modelo de isotensão ou modelo de Reuss (b) [1].

Considerando A_c a área da seção transversal do compósito, A_m a área correspondente a matriz e A_f a área de todas as fibras temos, a partir do equilíbrio de forças na direção longitudinal das fibras no compósito:

$$P_c = P_f + P_m \quad (9.6)$$

E, portanto, podemos escrever:

$$\sigma_{cl} A_c = \sigma_f A_f + \sigma_m A_m \quad (9.7)$$

Das equações (2.12) e (2.13) acima tem-se:

$$\sigma_{cl} A_c = (E_f A_f + E_m A_m) \varepsilon_{cl} \quad (9.8)$$

Ou também, dividindo-se por A_c :

$$E_{cl} = \frac{\sigma_{cl}}{\varepsilon_{cl}} = E_f \left(\frac{A_f}{A_c} \right) + E_m \left(\frac{A_m}{A_c} \right) \quad (9.9)$$

Sendo para um dado comprimento de compósito:

$$\left(\frac{A_f}{A_c} \right) = \phi_f \quad (9.10)$$

$$\left(\frac{A_m}{A_c} \right) = \phi_m \quad (9.11)$$

A Equação (9.9) pode então ser simplificada para obter-se o valor limite superior do módulo elástico do compósito na direção paralela a orientação das fibras, E_{cl} , que nada mais é do que a equação da regra das misturas:

$$E_{cl} = E_f \phi_f + E_m (1 - \phi_f) \quad (9.12)$$

onde os subscritos m e f referem-se, respectivamente, a matriz e a fibra, ϕ_f é a fração volumétrica de fibra no compósito e E_{cl} refere-se ao módulo do compósito na direção longitudinal.

Quando $E_f \gg E_m$ e ϕ_f é alto, a contribuição da matriz para o módulo longitudinal pode ser insignificante. A fração volumétrica da matriz será igual a $\phi_m = 1 - \phi_f$, quando o nível de porosidade apresentado pelo compósito for praticamente nulo.

Dividindo-se a equação (9.8) pela área A_c , uma expressão similar a do módulo elástico também pode ser obtida para a resistência à tração longitudinal do compósito de mesmo comprimento (em isodeformação), na região elástica:

$$\sigma_{cl} = \sigma_f \phi_f + \sigma'_m \phi_m \quad (9.13)$$

onde σ'_m é a tensão na matriz na deformação correspondente à resistência à tração máxima suportada pelas fibras no compósito (para $\epsilon_m = \epsilon_{f \text{ Max}}$). A Figura 9.10 a seguir ilustra as relações tensão-deformação para fibra, matriz e compósito.

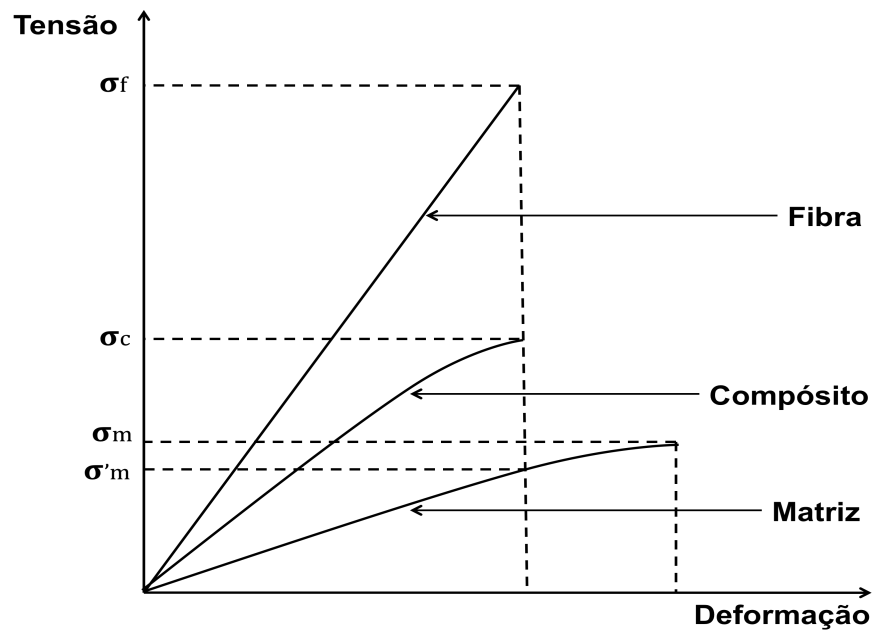


Figura 9.10: Curvas tensão-deformação de fibras, matriz e compósito [19].

Em geral, a deformação na fratura da fibra é menor que a deformação na fratura da matriz. Assumindo que todas as fibras possuem a mesma resistência, a tensão de ruptura das fibras antecipará a tensão de ruptura no compósito. Assim através da Equação (9.13), a resistência à tração longitudinal de um compósito com fibras contínuas unidirecionais (σ_{clu}) pode ser estimada pela Equação (9.14) a seguir:

$$\sigma_{clu} = \sigma_{fu} \phi_f + \sigma'_m (1 - \phi_f) \quad (9.14)$$

Onde σ_{fu} é a tensão máxima em tração suportada pela fibra no compósito.

Para as propriedades na direção transversal, pode-se representar um compósito unidirecional como o da Figura 9.9 (b). Aplicando ao compósito uma força na direção transversal à direção de orientação das fibras tem-se a condição em que as tensões são iguais, tanto nas fibras como na matriz, representando o chamado estado de isotensão ou Critério de Reuss [1].

Assim, pelo modelo de isotensão:

$$\sigma_{ct} = \sigma_f = \sigma_m \quad (9.15)$$

$$\varepsilon_{ct} = \varepsilon_f + \varepsilon_m \quad (9.16)$$

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

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

$$\varepsilon_{ct} = \left(\frac{\Delta t_c}{t_c} \right) = \left(\frac{\Delta t_m}{t_c} \right) + \left(\frac{\Delta t_f}{t_c} \right) \quad (9.17)$$

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

$$\varepsilon_{ct} = \varepsilon_m \left(\frac{t_m}{t_c} \right) + \varepsilon_f \left(\frac{t_f}{t_c} \right) \quad (9.18)$$

Para uma dada seção transversal do compósito, as frações volumétricas da matriz e da fibra são: $\phi_m = (t_m/t_c)$ e $\phi_f = (t_f/t_c)$. Tem-se, então que:

$$\varepsilon_{ct} = \varepsilon_m \phi_m + \varepsilon_f \phi_f \quad (9.19)$$

Considerando-se que os componentes (polímero e reforço fibroso), no comportamento linear tensão-deformação, são elásticos e que $\sigma_{ct} = \sigma_f = \sigma_m$, obtém-se o módulo do compósito na direção transversal (E_{ct}):

$$\frac{1}{E_{ct}} = \frac{\phi_f}{E_f} + \frac{\phi_m}{E_m} \quad (9.20)$$

ou

$$E_{ct} = \frac{E_m E_f}{E_m \phi_f + E_f (1 - \phi_f)} \quad (9.21)$$

Predição do Módulo Elástico de Compósitos com Fibras Curtas

Para o cálculo do módulo elástico em tração de compósitos com fibras curtas orientadas na direção de carregamento, diversas equações empíricas foram desenvolvidas e propostas, dentro das quais, um conjunto de equações das mais conhecidas e utilizadas é o que corresponde às de Halpin-Tsai, usadas para prever os módulos longitudinais e transversais de compósitos com fibras contínuas curtas orientadas na direção do carregamento [3, 20]. A Equação (9.22) a seguir é uma expressão geral onde E_c e E_m representam os módulos do compósito e da matriz respectivamente.

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + \xi \eta \phi_f}{1 - \eta \phi_f} \quad (9.22)$$

A função η , representada pela Equação (9.23), satisfaz as condições extremas, ou seja, os casos em que a fração volumétrica de fibras (ϕ_f) é igual a zero ($E_c = E_m$) e igual à unidade ($E_c = E_f$).

$$\eta = \frac{\left(\frac{E_f}{E_m}\right)^{-1}}{\left(\frac{E_f}{E_m}\right)^{+\xi}} \quad (9.23)$$

O termo ξ é uma medida do reforçamento que depende das condições de contorno (geometria da fibra, distribuição das fibras, e condições de carregamento). Este é um fator empírico que é usado para fazer a equação (9.23) se ajustar aos dados experimentais. Assim, ξ assume valores diferentes, conforme a geometria e a distribuição das fibras e as condições de solicitação do compósito variam. É possível observar que se $\xi = 0$, valem os resultados do inverso da regra de misturas, isto é, a propriedade do compósito é dada por uma expressão do tipo da Equação (9.20), e se $\xi = \infty$, a propriedade é calculada com uma expressão equivalente à equação da regra das misturas. Assim, valores de ξ entre 0 e ∞ fornecerão expressões para E entre estes extremos. Já se $\phi_f = 0$, $E_c = E_m$ e se $\phi_f = 1$, $E_c = E_f$. Halpin e Tsai sugeriram que esta equação geral pode ser modificada substituindo-se $\xi = 2.l_f/d_f$ (l_f/d_f – a razão de aspecto da fibra) para se obter o módulo longitudinal do compósito.

Outro caso seria a substituição de ξ por 2 (dependendo do arranjo das fibras), obtendo-se assim o módulo transversal do compósito. Assim, eles previram que o módulo transversal de um compósito reforçado com fibras curtas alinhadas não é influenciado pela razão de aspecto da fibra (l_f / d_f) sendo seu valor igual ao do módulo transversal de compósitos reforçados com fibras contínuas [20].

O uso de outra equação empírica, conhecida como Equação de Lewis-Nielsen Equação (9.24), é também conveniente para o cálculo dos módulos de compósitos reforçados com fibras curtas. Esta equação é a Equação de Halpin-Tsai Equação (9.23) modificada por Lewis e Nielsen, e que leva em consideração o efeito da fração de empacotamento máximo das fibras ($\phi_{f \max}$) no módulo elástico do compósito através do fator empírico ψ [21]:

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + \xi \eta \phi_f}{1 - \eta \psi \phi_f} \quad (9.24)$$

$$\psi \cong 1 + \frac{1 - \phi_{f \max}}{(\phi_{f \max})^2} \phi_f \quad (9.25)$$

Onde $\phi_{f \max}$ é o fator de empacotamento máximo das fibras. Este permite considerar a fração máxima de empacotamento. Para um arranjo cúbico das fibras contínuas, $\phi_{f \max} = 0,785$, enquanto que para um arranjo hexagonal, $\phi_{f \max} = 0,907$. Em geral, $\phi_{f \max}$ está entre estes limites e próximo ao caso de “empacotamento paralelo aleatório”, onde $\phi_{f \max} = 0,82$ [1, 13, 21].

Predição da Resistência de Compósitos Unidirecionais

Através da equação da “Regra de Misturas” é possível calcular a resistência à tração máxima do compósito com fibras contínuas unidirecionais, atingida na deformação na qual haverá fratura das fibras, assumindo que as fibras possuem a mesma resistência à tração máxima [1].

No caso em que o compósito tem baixa fração volumétrica de fibras (abaixo de $\phi_{f \min}$), a matriz controla a resistência do compósito, suportando toda a carga aplicada. Assim, o compósito romperá quando a tensão aplicada atingir o limite de resistência da matriz, conforme mostra a Equação (9.26) a seguir:

$$\sigma_c = \sigma_m(1 - \phi_f) \quad (9.26)$$

Onde $\sigma_m(1 - \phi_f)$ representa a contribuição máxima da matriz na resistência à tração do compósito. Esta resistência pode ser observada na Figura 9.11 abaixo em função da fração volumétrica de fibra no compósito.

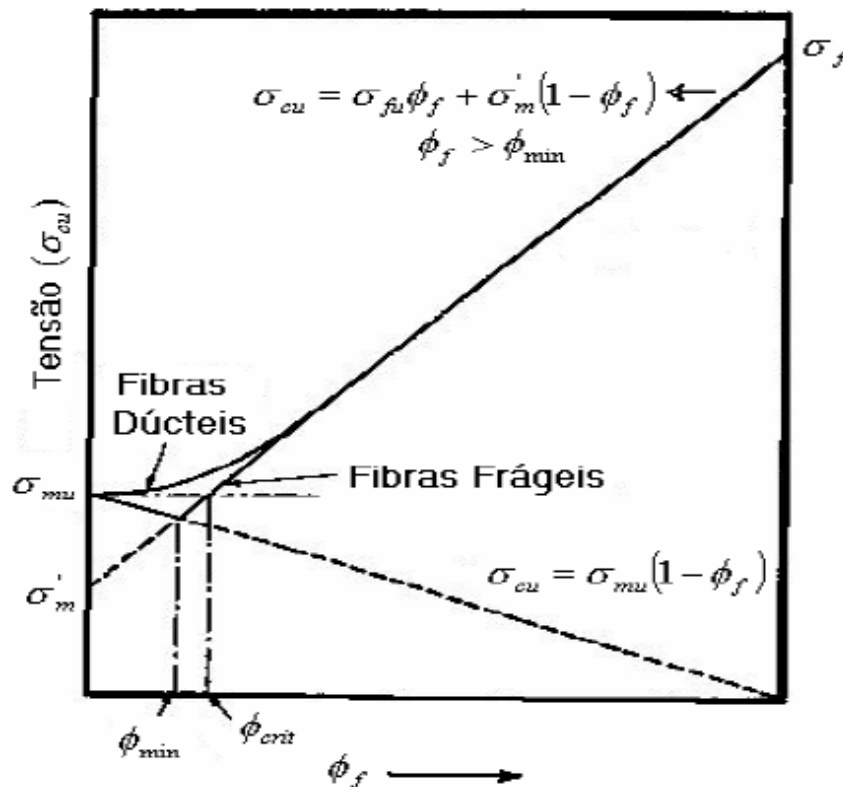


Figura 9.11: Fração volumétrica mínima ($\phi_{f \min}$) e fração volumétrica crítica ($\phi_{f \text{crit}}$) para reforçamento em compósitos poliméricos [1].

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

$$\sigma_{cu} = \sigma_{fu}\phi_f + \sigma'_m(1 - \phi_f) \geq \sigma_{mu}(1 - \phi_f) \quad (9.27)$$

A igualdade desta expressão fornece o valor da fração volumétrica mínima de fibra ($\phi_{f \min}$), conforme a Equação (9.28) a seguir:

$$\phi_{f \min} = \frac{\sigma_{mu} - \sigma'_m}{\sigma_{fu} + \sigma_{mu} - \sigma'_m} \quad (9.28)$$

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

No entanto, é desejado que a resistência do compósito seja maior que a resistência à tração máxima da matriz isolada (σ_{mu}), o que por sua vez define então uma fração volumétrica crítica ($\phi_{f \text{ crit}}$) conforme mostra a Equação (9.29) a seguir:

$$\sigma_{cu} = \sigma_{fu}\phi_f + \sigma'_m(1 - \phi_f) \geq \sigma_{mu} \quad (9.29)$$

A igualdade na equação (9.29) fornece o valor de $\phi_{f \text{ crit}}$ que aumenta com o aumento do reforçamento da matriz ($\sigma_{mu} - \sigma'_m$).

$$\phi_{f \text{ crit}} = \frac{\sigma_{mu} - \sigma'_m}{\sigma_{fu} - \sigma'_m} \quad (9.30)$$

A Figura 9.11 mostra graficamente a determinação de $\phi_{f \min}$ e $\phi_{f \text{ crit}}$. Nota-se que $\phi_{f \text{ crit}}$ é sempre maior do que $\phi_{f \min}$. Quando ϕ_f for menor do que $\phi_{f \min}$, a resistência do compósito será controlada pela deformação da matriz e terá valor menor do que a resistência da matriz isolada. Quando ϕ_f for maior que $\phi_{f \min}$ e menor que $\phi_{f \text{ crit}}$, a resistência do compósito será controlada pela deformação da fibra; ainda assim, a resistência do compósito será menor que a da matriz isolada. Quando ϕ_f for maior que $\phi_{f \text{ crit}}$, a resistência do compósito também será controlada pela deformação da fibra, mas neste caso, maior do que a resistência da matriz isolada.

Predição da Resistência de Compósitos Reforçados com Fibras Curtas

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

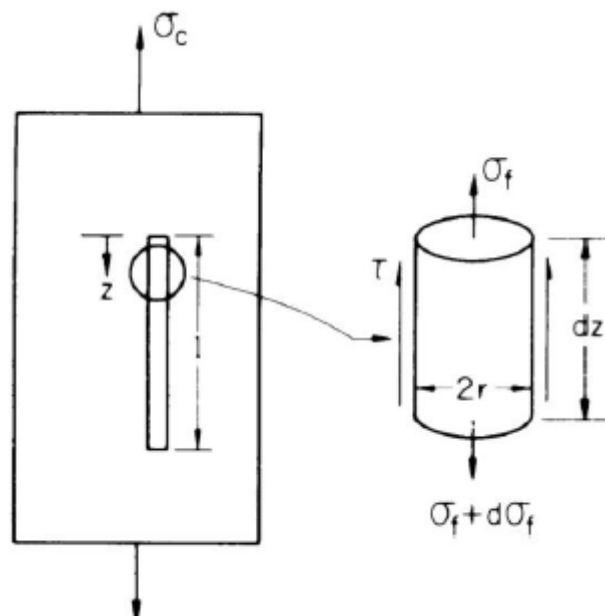


Figura 9.12: Equilíbrio de forças de um comprimento infinitesimal de uma fibra descontínua alinhada paralelamente à carga aplicada [1].

A distribuição de tensão ao longo do comprimento da fibra pode ser entendida considerando-se o equilíbrio de um elemento de fibra. O equilíbrio de forças de um comprimento infinitesimal dz requer que:

$$(\pi r^2)\sigma_f + (2\pi r_f dz)\tau = (\pi r_f^2)(\sigma_f + d\sigma_f) \quad (9.31)$$

ou

$$\frac{d\sigma_f}{dz} = \frac{2\tau}{r_f} \quad (9.32)$$

Onde σ_f é a tensão na fibra na direção axial, τ é a tensão de cisalhamento na interface cilíndrica fibra-matriz e r_f é o raio da fibra. A Equação (9.32) indica que para fibras de raios uniformes, a taxa de crescimento da tensão na fibra é proporcional à tensão de cisalhamento na interface e pode ser integrada para a obtenção da tensão na fibra na seção transversal a uma distância x da extremidade da fibra.

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

$$\sigma_f = \frac{2\tau_y x}{r_f} \quad (9.33)$$

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

$$(\sigma_f)_{max} = \frac{\tau_y l_f}{r_f} \quad (9.34)$$

Onde l_f é o comprimento da fibra. Porém, se a tensão na fibra tiver um valor limitante, a Equação (9.34) não pode prevê-la. O valor limitante da tensão na fibra é a tensão que poderia ser aceita por uma fibra contínua ou com comprimento infinito, para uma dada tensão aplicada no compósito.

Assumindo-se que $\epsilon_c = \epsilon_f = \epsilon_m$ para fibras contínuas carregadas ao longo de seus eixos, pode-se mostrar que a tensão máxima na fibra é dada por:

$$\frac{(\sigma_f)_{max}}{E_f} = \frac{\sigma_c}{E_c} \quad (9.35)$$

onde σ_c é a tensão aplicada no compósito, sendo que o módulo do compósito, E_c , pode ser calculado pela regra de misturas. O comprimento mínimo de fibra, no qual a máxima tensão na fibra, $\sigma_{f \text{ Max}}$, pode ser atingido pode ser definido como um comprimento de transferência de tensão, l_t . Acima deste comprimento a carga é transferida da matriz para a fibra e este comprimento é dado por:

$$\frac{l_t}{d_f} = \frac{\sigma_{f \text{ max}}}{2\tau_i} = \frac{(E_f/E_c)\sigma_c}{2\tau_i} \quad (9.36)$$

onde d_f é o diâmetro da fibra e $\sigma_{f \text{ max}}$ é dado pela Equação (9.35) e τ_i é a resistência ao cisalhamento interfacial fibra-matriz ou tensão de escoamento da matriz. Como $\sigma_{f \text{ max}}$ é uma função da tensão aplicada, o comprimento de transferência de tensão é também função da tensão aplicada [20].

Um comprimento de fibra crítico, l_{crit} , independente da tensão aplicada, pode ser definido como o comprimento mínimo de fibra no qual a tensão máxima permitida na fibra (ou a resistência da fibra), σ_{fu} , pode ser atingida [20]. Assim, com $\sigma_{f \text{ max}} = \sigma_{fu}$:

$$\left(\frac{l_f}{d_f}\right)_{crit} = \frac{\sigma_{fu}}{2\tau_i} \quad (9.37)$$

A Equação (9.37), conhecida como equação de Kelly-Tyson, mostra que quanto maior o valor da resistência ao cisalhamento interfacial fibra-matriz (τ_i), obtido pelo aprimoramento da adesão interfacial, menor será o valor da razão de aspecto crítica $(l_f/d_f)_{crit}$ da fibra, ou seja, menores comprimentos médios de fibra serão necessários para um reforçamento eficiente no compósito, e o comprimento de transferência de tensão, l_t , para um dado diâmetro de fibra, deve ser igual ou maior que l_{crit} , para que a fibra seja carregada até a tensão

máxima na falha do compósito σ_{fu} . Se $l_t < l_{crit}$, a matriz se deformará plasticamente ao redor da fibra e a carregará na sua porção central até um valor de tensão inferior ao máximo da fibra, ou seja:

$$\sigma_f = 2\tau \frac{l_f}{d_f} < \sigma_{fu} \quad (9.38)$$

Nota-se que mesmo para $(l_f / d_f) > (l_f / d_f)_{crit}$, a tensão média na fibra, σ_{fmedia} será menor que a tensão máxima para a qual a fibra é carregada em sua região central, σ_{fu} :

$$\sigma_{media} = \frac{1}{l_f} [\sigma_f l_f - l_c (\sigma_f - \beta \sigma_f)] \quad (9.39)$$

ou

$$\sigma_{f media} = \sigma_f \left(1 - \frac{1-\beta}{l_f/l_c} \right) \quad (9.40)$$

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

Assim, para a resistência de um compósito com fibras curtas, pela Regra das Misturas, pode-se escrever:

$$\sigma_c = \sigma_{f media} \phi_f + \sigma'_m \phi_m \quad (9.41)$$

$$\sigma_c = \sigma_f \left(1 - \frac{1-\beta}{l_f/l_c} \right) \phi_f + \sigma_m (1 - \phi_f) \quad (9.42)$$

Se β (fator de transferência de tensão) for igual a 0,5 (matriz plástica ideal):

$$\sigma_c = \sigma_f \phi_f \left(1 - \frac{l_c}{2l_f} \right) + \sigma'_m (1 - \phi_f) \quad (9.43)$$

onde σ'_m é a tensão da matriz máxima “in situ” na deformação considerada [1].

A hipótese de que todas as fibras se encontram orientadas na mesma direção não é a situação mais comum em compósitos com fibras descontínuas, pois a orientação varia de uma fibra para outra. Normalmente tem-se uma distribuição de orientação de fibras no compósito. A estimativa, nesse caso, é muito mais complicada. Numa análise mais simplificada, pode-se chegar a uma Equação, como a (9.44), para calcular a resistência longitudinal de um compósito reforçado com fibras curtas, em função de um parâmetro de orientação das fibras η . Para uma orientação das fibras aleatória no plano longitudinal, tem-se, por exemplo, $\eta = 0,33$; para uma orientação aleatória tri-dimensional, o valor de η é de 0,18 [1].

$$\sigma_{clu} = \eta \sigma_{fu} \left(1 - \frac{l_c}{2l_f} \right) \sigma_f + \sigma_{mu} (1 - \phi_f) \quad (9.44)$$

As Equações (9.43) e (9.44) fornecem estimativas para a resistência à tração longitudinal do compósito com fibras descontínuas, controlada pela ruptura das fibras, desde que a fração volumétrica de fibras seja maior do que um valor crítico, definido de modo análogo àquele usado no caso de fibras contínuas. Assim sendo, no caso de fibras curtas a fração volumétrica mínima e a crítica assumirão os valores dados pelas Equações (9.45) e (9.46).

$$\phi_{f \min} = \frac{\sigma_{mu} - \sigma'_m}{\sigma_{fu} \left(1 - \frac{l_c}{2l_f} \right) + \sigma_{mu} - \sigma'_m} \quad (9.45)$$

$$\phi_{f \text{ crit}} = \frac{\sigma_{mu} - \sigma'_m}{\sigma_{fu} \left(1 - \frac{l_c}{2l_f} \right) - \sigma'_m} \quad (9.46)$$

Nessas equações, σ_{fu} e σ_{mu} , representam, respectivamente, as resistências à tração das fibras e da matriz e σ'_m é a tensão na matriz na deformação de ruptura das fibras. Fica evidente que os valores das frações volumétricas mínima e crítica, para um mesmo sistema fibra-polímero, são ligeiramente maiores para um compósito de fibras curtas em comparação com

o de fibras contínuas; à medida que o comprimento da fibra (l_f) aumenta, ou seja, à medida que a relação (l_{crit}/l_f) tende para zero, esses valores se aproximam. No caso de compósitos com comprimento de fibras menor do que o valor crítico, evidentemente, a falha do compósito não será mais controlada pela ruptura das fibras, pois a tensão máxima na fibra vai ser sempre menor do que a sua tensão de ruptura. Nesse caso, há duas possibilidades de falha no compósito:

- a) falha na ligação interfacial entre fibra e matriz, com o correspondente arrancamento (“*pull-out*”) da fibra embutida na matriz;
- b) falha da matriz em tração.

Na primeira alternativa, a resistência à tração longitudinal do compósito será dada pela Equação (9.47); na segunda, pela Equação (9.48).

$$\sigma_{clu} = \left(\frac{\tau_i l_f}{d_f} \right) \phi_f + \sigma_m'' (1 - \phi_f) \quad (9.47)$$

$$\sigma_{clu} = \left(\frac{\tau_y l}{d_f} \right) \phi_f + \sigma_{mu} (1 - \phi_f) \quad (9.48)$$

onde τ_i é a resistência ou tensão de cisalhamento na interface fibra/matriz, σ_m'' é a tensão na matriz no desacoplamento da fibra, τ_y é a tensão de escoamento sob cisalhamento da matriz e σ_{mu} é a resistência à tração da matriz.