

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia (PIPE)

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Análise de compósitos de polipropileno e
fibras de vidro utilizados pela indústria
automotiva nacional

Autor: Waldyr Naoki Ota

Orientador: Prof. Dr. Sandro Campo Amico

Co-orientador: Prof. Dr. Kestur Gundappa Satyanarayana

Dissertação apresentada ao Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia, como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Julho – 2004

Dissertação aprovada em 29 de Março de 2004 pela banca examinadora constituída pelos professores:

Prof. Sandro Campos Amico, Ph.D. (Orientador)

Prof. Ruth Marlene Campomanes Santana, D.Sc. (Membro externo)

Prof. Thais Helena Demetrio Sydenstricker, D.Sc. (DEMEC/UFPR)

AGRADECIMENTOS

- Agradeço à minha esposa Danielle e meu filho Gian Kenji pela compreensão e apoio para tornar possível este estudo de mestrado e todos os meus familiares que sempre estiveram juntos me ajudando.
- Agradeço ao Prof. Sandro Campos Amico e Prof. Kestur Gundappa Satyanarayana pela orientação deste trabalho de mestrado.
- Agradeço à DENSO DO BRASIL LTDA pela ajuda e pelos recursos fornecidos.
- Agradeço ao Sr. Leomar da ELETROCLUX S A, pela execução do teste de índice de fluidez.
- Agradeço ao Prof. Irineu Mazaro e à Profa Maria Aparecida pela realização do teste de raio-X.
- Agradeço ao LACTEC pelo ensaio de análise termogravimétrica e pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Esta versão corresponde à redação final da dissertação de Mestrado defendida pelo engenheiro Waldyr Naoki Ota, e aprovada pela Comissão Julgadora em 29 de Março de 2004.

Prof. Dr. Sandro Campos Amico

ÍNDICE

NOMENCLATURA.....	I
ÍNDICE DE FIGURAS E TABELAS.....	II
RESUMO.....	III
ABSTRACT.....	IV
TRABALHOS SUBMETIDOS.....	V
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 - Fibras.....	5
2.1.1 - Fibras sintéticas.....	6
2.1.1.1 - Fibras de vidro (FV).....	7
2.2 - Matrizes.....	9
2.2.1 - Termofixos.....	10
2.2.2 - Termoplásticos.....	11
2.2.2.1 - Polipropileno (PP).....	11
2.2.2.1.1 – Morfologia do polipropileno.....	12
2.3 - Interface, interfase e adesão e mecanismo de reforço.....	13
2.4 - Compósitos de matrizes termoplásticas.....	16
2.4.1 - Fabricação.....	17
2.4.1.1 - Injeção.....	17
2.4.2 - Compósitos na indústria automotiva.....	20
2.5 - Caracterização do PP e de compósito de PP/FV.....	23
2.5.1 - Métodos mecânicos.....	23
2.5.1.1 – Tração.....	24
2.5.1.2 – Impacto.....	26
CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
3.1 - Materiais utilizados.....	29
3.1.1 - Polipropileno.....	29

3.1.2.-	Compósitos de polipropileno reforçados com de fibras de vidro.....	30
3.2 -	Métodos.....	31
3.2.1 -	Injeção de corpos de prova.....	31
3.2.2 -	Caracterização física e química.....	32
	3.2.2.1 – Densidade relativa.....	32
	3.2.2.2 – Índice de Fluidiez (MFI).....	33
	3.2.2.3 – Difração de raio-X.....	34
	3.2.2.4 – Análises óticas – caracterização das fibras de vidro.....	35
3.2.3 -	Caracterização térmica.....	36
	3.2.3.1 – Análise termogravimétrico (TGA).....	36
3.2.4 -	Caracterização mecânica.....	37
	3.2.4.1 – Ensaio de tração.....	37
	3.2.4.2 – Ensaio de impacto.....	38
	3.2.4.3 – Análise das surperfícies de fratura por microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	40
3.2.5 -	Análise estatística.....	42
CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....		43
4.1 -	Propriedades físicas, químicas e térmicas.....	43
4.1.1 -	Densidade relativa.....	43
4.1.2 -	Índice de fluidez	44
4.1.3 -	Comprimento das fibras nos compósitos.....	45
4.1.4 -	Cristalinidade.....	49
4.1.5 -	Perda de massa por termogravimetria.....	53
4.2 -	Propriedades mecânicas.....	55
4.2.1 -	Comportamento dos compósitos em ensaios de tração.....	56
	4.2.1.1 – Resistência à tração.....	57
	4.2.1.2 – Módulo elástico.....	60
	4.2.1.3 – Alongamento na ruptura.....	62
	4.2.1.4 – Análise da superfície de fratura.....	64
4.2.2 -	Comportamento dos compósitos em ensaios de impacto.....	68
	4.2.2.1 – Análise da superfície de fratura.....	71
CAPÍTULO V – CONCLUSÕES.....		77
CAPÍTULO VI – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....		80

CAPÍTULO VII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81
--	----

NOMENCLATURA E ABREVIações

ASTM	American Society for Testing and Materials
D	Diâmetro (m)
d	Distância entre os planos (m)
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
DTA	Análise termodinâmica
E	Módulo de Young (MPa)
EPDM	Borracha etileno propileno dieno
EPR	Borracha etileno propileno
FV	Fibras de vidro
HDT	Temperatura de deflexão térmica (°C)
iPP	Polipropileno isotático
ISO	International Standardization Organization
KBr	Brometo de potássio
L	Comprimento da fibra (μm)
L _c	Comprimento crítico da fibra (μm)
L _n	Comprimento médio das fibras (μm)
l	Comprimento sob deformação (mm)
l _o	Comprimento inicial (mm)
Δl	Deslocamento máximo (mm)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFI	Índice de fluidez (g/10min)
n	Número de onda
PBT	Politereftalato de 1,2 butileno
PC	Policarbonato
PEEK	Poli(éter-éter-cetona)
POM	Poliacetal
PP	Polipropileno
PP/FV	Compósito de polipropileno com fibras de vidro

PP0%FV	Polipropileno puro
PP20%FV	Compósito de polipropileno com 20% em massa de fibras de vidro
PP30%FV	Compósito de polipropileno com 30% em massa de fibras de vidro
PPS	Poli(sulfeto de fenileno)
sPP	Polipropileno sindiotático
TGA	Análise termogravimétrica
X_c	Índice de cristalinidade (%)
$\% V_f$	Fração volumétrica da fibra (%)
$\% V_{pp}$	Fração volumétrica do polipropileno (%)
$\% W_f$	Fração mássica da fibra (%)
$\% W_{pp}$	Fração mássica do polipropileno (%)
τ	Resistência interfacial (MPa)
σ	Tensão (MPa)
σ_f	Resistência à tração da fibra (MPa)
$d\sigma$	Variação de tensão até escoamento (MPa)
ε	Deformação específica (%)
$d\varepsilon$	Variação de alongamento até escoamento (%)
θ	Ângulo de difração (°)
ρ_c	Densidade do compósito (g/cm^3)
ρ_f	Densidade da fibra (g/cm^3)
ρ_{pp}	Densidade do polipropileno (g/cm^3)
ρ_{vidro}	Densidade do vidro (g/cm^3)

ÍNDICE DE FIGURAS E TABELAS

FIGURAS

Figura 2.1	- Exemplo de (a) unidade de injeção e (b) unidade de fechamento (sistema de alavanca duplo de quatro pontos).....	20
Figura 2.2	- Exemplo de aplicações de outros tipos de materiais como polipropileno com talco.....	22
Figura 2.4	- Exemplo de aplicações de outros materiais como o poliacetal (POM) e polibutadieno tereftalato (PBT).....	23
Figura 3.1	- Foto da injetora utilizada para injeção de corpos de prova de tração e Impacto.....	31
Figura 3.2	- Fotos do equipamento de medição de índice de fluidez.....	33
Figura 3.3	- Foto do microscópio ótico.....	36
Figura 3.4	- Foto do corpo de prova utilizado para ensaio de impacto e tração.....	38
Figura 3.5	- Máquina universal de ensaios.....	39
Figura 3.6	- Detalhe do extensômetro utilizado no ensaio de tração.....	39
Figura 3.7	- Foto do equipamento de teste de impacto.....	40
Figura 3.8	- Foto do equipamento de microscopia eletrônica de varredura.....	41
Figura 3.9	- Equipamento para preparação das amostras para análise de microscopia eletrônica de varredura.....	41
Figura 4.1	- Comparação entre as densidades medidas experimentalmente e as informadas pelo fabricante para o PP0%FV, o PP20%FV e o PP30%FV e regressão linear de acordo com a regra das misturas.....	44
Figura 4.2	- Histograma de distribuição de comprimentos de fibras nos compósitos (PP20%FV) antes e após a moldagem por injeção.....	46
Figura 4.3	- Histograma de distribuição de comprimentos de fibras nos compósitos (PP30%FV) antes e após a moldagem por injeção.....	47
Figura 4.4	- Distribuição cumulativa do comprimento das fibras para os compósitos estudados, antes e após a moldagem por injeção.....	47
Figura 4.5	- Histograma de distribuição de comprimentos de fibras nos compósitos (PP20%FV) injetados em 170°C e 250°C.....	48
Figura 4.6	- Histograma de distribuição de comprimentos de fibras nos	

	compósitos (PP30%FV) injetados em 170°C e 250°C.....	49
Figura 4.7	- Difratoogramas de raio-X de (a) PP0%FV, (b) PP20%FV e (c) PP30%FV.....	50
Figura 4.8	- Difratoogramas de raio-X para PP0%FV com temperatura de injeção diferenciada (a) 190°C , (b) 210°C , (c) 230°C e (d) 250°C.....	50
Figura 4.9	- Taxa de cristalinidade para PP0%FV com temperatura de injeção diferenciada de 170°C, 190°C, 210°C, 230°C e 250°C.....	52
Figura 4.10	- Taxa de cristalinidade para PP0%FV, PP20%FV e PP30%FV injetados à 170°C.....	52
Figura 4.11	- Resultado da análise termogravimétrica para o PP0%FV, injetado a 170°C, 210 e 250°C.....	54
Figura 4.12	- Resultado da análise termogravimétrica para os diferentes compósitos e para o PP0%FV, injetados a 170°C.....	54
Figura 4.13	- Curvas tensão-deformação típicas para os diferentes materiais Analisados obtidas em ensaios de tração a temperatura ambiente (temperatura de injeção = 190°C).....	56
Figura 4.14	- Curva tensão-deformação típica completa.....	57
Figura 4.15	- Corpos de prova após o teste de tração.....	58
Figura 4.16	- Variação da resistência à tração dos diferentes materiais analisados....	59
Figura 4.17	- Variação do módulo elástico dos diferentes materiais analisados.....	61
Figura 4.18	- Variação do módulo elástico com o teor de fibras.....	61
Figura 4.19	- Variação do alongamento dos diferentes materiais analisados.....	63
Figura 4.20	- Micrografias das superfícies de fratura das amostras de (a) PP20%FV – 170°C (80x), (b) PP30%FV – 170°C (80x), (c) PP20%FV – 170°C (200x), (d) PP30%FV – 170°C (200x), obtidas por microscopia eletrônica de varredura (teste de tração).....	64
Figura 4.21	- Micrografias das superfícies das amostras de (a) PP20%FV– 190°C (80x), (b) PP30%FV – 190°C (80x), (c) PP20%FV – 190°C (200x) e (d) PP30%FV - 190°C (200x), o btidas por microscopia eletrônica de varredura (teste de tração).....	65
Figura 4.22	- Micrografias das superfícies das amostras de (a) PP20%FV – 230°C (200x), (b) PP20%FV – 230°C (400x), (c) PP20%FV – 230°C (1000x), (d) PP30%FV - 230°C (200x), (e) PP30%FV - 250°C (400x) e (f)	

	PP30%FV - 250°C (1000x), obtidas por microscopia eletrônica de varredura (teste de tração).....	67
Figura 4.23	- Variação da resistência ao impacto com a temperatura de injeção na moldagem.....	70
Figura 4.24	- Resistência ao impacto média e Desvio padrão para cada temperatura de injeção.....	70
Figura 4.25	- Micrografias das superfícies das amostras (a) PP0%FV – 170°C (100x), (b) PP20%FV – 170°C (100x), (c) PP30%FV – 170°C (100x), (d) PP0%FV – 170°C (500x), (e) PP20%FV – 170°C (500x), (f) PP30%FV – 170°C (500x), obtidas por microscopia eletrônica de varredura (teste de impacto).....	72
Figura 4.26	- Micrografias das superfícies das amostras (a) PP20%FV – 210°C (100x), (b) PP30%FV – 210°C (100x), (c) PP20%FV – 230°C (100x), (d) PP30%FV – 230°C (100x), (e) PP20%FV – 250°C (100x), (f) PP30%FV – 250°C (100x), obtidas por microscopia eletrônica de varredura (teste de impacto).....	73
Figura 4.27	- Micrografias das superfícies das amostras na região próxima ao entalhe de (a) PP0%FV – 190°C (100x), (b) PP20%FV – 190°C (100x), (c) PP30%FV – 190°C (100x), obtidas por microscopia eletrônica de varredura (teste de impacto).....	74
Figura 4.28	- Micrografias das superfícies das amostras na região próxima ao Entalhe de (a) PP20%FV – 210°C (100x), (b) PP30%FV – 210°C (100x), (c) PP20%FV – 230°C (100x), (d) PP30%FV – 230°C (100x), obtidas por microscopia eletrônica de varredura (teste de impacto).....	75

TABELAS

Tabela 3.1	- Propriedades do polipropileno.....	29
Tabela 3.2	- Propriedades do compósito PP20%FV e PP30%FV.....	30
Tabela 4.1	- Comparação de valores de densidade medidos experimentalmente com os informados pelo fabricante.....	43
Tabela 4.2	- Influência da composição e do processamento no índice de fluidez do material.....	45
Tabela 4.3	- Picos característicos de difração de raio-X para o polipropileno.....	51
Tabela 4.4	- Média dos resultados obtidos durante o ensaio e tração para os diferentes materiais.....	59
Tabela 4.5	- Influência da composição e do processamento na resistência ao Impacto.....	69

RESUMO

O polipropileno apresenta baixo custo e, quando for reforçado com fibras de vidro, é freqüentemente utilizado como compósitos. Em peças injetadas, uma maior resistência à tração e ao impacto dos compósitos são características cruciais para diferentes aplicações dos mesmos.

O objetivo deste trabalho é a caracterização de propriedades mecânicas, térmicas e físicas em compósitos de polipropileno (PP) com fibras de vidro (FV) processados em diferentes temperaturas de injeção e utilizados pela indústria automotiva na fabricação de ventoinhas para sistema de arrefecimento.

Compósitos de PP com 20% e 30% (em massa) de FV foram moldados em diferentes temperaturas de injeção (170°C, 190°C, 210°C, 230°C e 250°C) para obter corpos de prova para testes de tração (ASTM-D638) e impacto (ASTM-D256) e também amostras para análises térmicas e físicas, como comprimento das fibras, densidade do compósito, índice de fluidez e termogravimetria.

Os resultados obtidos a partir dos testes de tração demonstraram que, como esperado, os compósitos com maior teor de reforço apresentaram um aumento na resistência à tração, módulo elástico e diminuição no alongamento na ruptura. Para compósitos reforçados pela mesma fração volumétrica de fibras, foram detectadas variações estatisticamente significativas no módulo elástico com a temperatura, o que não se verificou, no entanto, para a resistência à tração. Testes de impacto mostraram que à medida que aumenta a temperatura de injeção, há uma queda acentuada da energia necessária para a fratura do polipropileno. O compósito, no entanto, mostrou-se relativamente menos afetado pela temperatura de injeção.

A partir de imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de teste de tração e de impacto, foi observado também uma diminuição da quantidade de vazios ou bolhas com o aumento do teor de fibras e diminuição do arrancamento (*pull-out*) de fibras na matriz polimérica com o aumento da temperatura de injeção de 170°C para 250°C.

Correlações foram feitas entre as condições de injeção e as propriedades medidas, evidenciando a necessidade de controle do processo de injeção na fabricação de peças comerciais.

ABSTRACT

Polypropylene has low cost and, when reinforced with glass fibres, is usually utilized as composites. The tensile and impact strength properties of such composites are very important characteristics of the moulded parts for different applications and therefore they need to be adequately monitored.

Hence, the goal of this work is to characterize composites of polypropylene (PP) reinforced with glass fibres moulded under different injection temperatures (170°C, 190°C, 210°C, 230°C and 250°C). The choice for this specific composite is mainly due to its use in the production of cooling fans by the Brazilian automotive industry.

The PP composites with 20 or 30% (weight basis) of glass fibre content were injection moulded to obtain test pieces for tensile (ASTM D –638) and impact (ASTM D – 256) tests and to obtain samples for physical and thermal analysis.

The tensile test results showed an increase of tensile strength and elastic modulus with a decrease of elongation to failure for the composites with increasing reinforcement content. For composites with the same fibre weight fraction, though significant statistical variations in elastic modulus were observed, no such variations occurred for tensile strength. The impact strength decreased when the injection temperature was increased for pure polypropylene, but this was not noticed for the composites.

Scanning electron microscopic analyses of both tensile and impact tested samples showed a decrease of void volume fraction with fibre content and also a decrease of fibre pull out with increasing injection temperature from 170°C to 250°C.

The correlations between injection conditions and test results obtained in this study imply the necessity of having strict injection condition control in order to maximize requisite properties when producing commercial parts.

TRABALHOS SUBMETIDOS

- **“COMPORTAMENTO MECÂNICO EM TRAÇÃO E IMPACTO DE COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO COM FIBRA DE VIDRO”**

15º Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ) – Curitiba - PR

- **“INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE INJEÇÃO EM COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO/FIBRA DE VIDRO”**

15º Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ) – Curitiba - PR

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Neste capítulo, serão descritas a introdução e os objetivos que levaram a iniciar e desenvolver este estudo de mestrado.

1.1 – INTRODUÇÃO

Embora não haja definição universalmente aceita, um material compósito pode ser visto como um sistema composto de dois ou mais macroconstituintes que diferem em forma ou composição material e/ou que são essencialmente insolúveis um no outro. A princípio, qualquer combinação de dois ou mais materiais (metálicos, poliméricos ou cerâmicos) pode ser construída, porém a forma dos constituintes mais empregada é fibra, partícula, lâmina, camada, floco ou carga e matriz. A matriz constitui o corpo ou fase contínua, servindo para dar forma ao compósito; os outros constituintes são denominados estruturais, pois determinam a estrutura interna do compósito.

Dentre os materiais compósitos, o reforço tipo fibra tem despertado grande interesse em engenheiros da indústria de diversos setores como automotiva, da construção, mecânica, metalúrgica, farmacêutica, naval, aeronáutica, aeroespacial, entre outras. Uma vez que a forma fibrosa de um material possui elevada resistência à tração e alto módulo de elasticidade, este tipo de material é usado atualmente como material de engenharia em combinação com uma matriz que, além de envolver e proteger a fibra, deforma sob a ação de uma força e lhe distribui a tensão, impedindo a propagação de falhas (Schwartz, 1984). Os compósitos de fibras de vidro (FV) alcançaram o domínio de mercado aliando custo de produção relativamente baixo e boas propriedades físicas.

Como a tendência da utilização dos materiais tradicionais é reduzir cada vez mais o peso de materiais metálicos, os materiais mais leves e de menor custo que possuem uma relação custo/benefício, tornaram-se cada vez mais importantes e procurados, como os materiais poliméricos e seus compósitos. Devido a estes fatos, a plena caracterização desses

novos materiais se torna crucial, assim como a importância de se obter o domínio das condições de processamento dos mesmos.

Um dos materiais mais utilizados nos diversos ramos de indústria como a da mecânica, metalúrgica, farmacêutica, naval, aeronáutica, aeroespacial, automotiva e entre outras, sem dúvida é o termoplástico chamado polipropileno.

O polipropileno é um termoplástico poliolefínico maleável a temperatura ambiente e significativamente resistente. A alta cristalinidade do PP, entre 60 e 70%, lhe confere elevada resistência mecânica, rigidez e dureza (Blass, 1988), que se mantém a temperaturas relativamente elevadas. A sua estrutura é semicristalina de massa molar entre 80.000 e 500.000, com densidade aproximadamente de 0,90-0,91 g/cm³ (Calister, 1996).

Este material pode ser facilmente moldado por injeção, por extrusão, termoformagem, rotomoldagem entre outros, demonstrando que o seu processamento é extremamente simples e fácil em vários tipos de moldagem. Este fato é com certeza um dos fatores que leva este termoplástico a ser muito freqüentemente procurado por indústrias de processamento. O seu baixo custo também favorece a comercialização e produção em larga escala em comparação com outros materiais como os materiais metálicos. As suas propriedades mecânicas são inferiores em comparação com os materiais tradicionais como os metálicos, porém dependendo da sua aplicação, o uso deste material se torna mais interessante.

O polipropileno possui a sua temperatura de transição vítrea abaixo da temperatura ambiente, aproximadamente de -18°C (Calister, 1994), fato que faz com que este material seja flexível em temperatura ambiente. Como é flexível, o polipropileno se torna dúctil podendo assim ser utilizado também em aplicações que envolvem impacto. A sua temperatura de fusão é de aproximadamente 165°C, que é também um outro ponto positivo, podendo ser utilizado em temperatura acima da temperatura ambiente.

Com estas diversas vantagens, o polipropileno vem sendo usado na indústria doméstica na fabricação de copos plásticos, pratos, brinquedos entre outros. Na indústria automotiva, este material vem ganhando campo em substituição aos materiais metálicos que são mais caros, mais pesados e que possuem a dificuldade de serem processados sob formatos complexos. Em contra-partida, o polipropileno pode ser moldado no formato final por injeção de modo rápido e eficiente. O polipropileno está presente nos pára-choques dos

veículos, processados na maioria dos casos por moldagem a vácuo em painéis de veículos que podem ser moldados por injeção, carcaças, defletores do sistema de ar-condicionado que são moldados também por injeção e outras diversas aplicações. Outras vantagens que favorecem a utilização de polipropileno ao invés de materiais metálicos incluem:

- 1- redução na corrosão;
- 2- leveza do veículo;
- 3- alta resistência para pequenos choques;
- 4- boa proteção para passageiros, e
- 5- melhor vedação de ruído no veículo.

O polipropileno também é muito utilizado como base polimérica onde as peças plásticas são geralmente pintadas. Os engenheiros na indústria automotiva têm tentado melhorar a propriedade de aderência da tinta para serem usadas por longo tempo (Brun, 2000). Apesar da tecnologia de polímeros ter crescido, entretanto, estes materiais estão sujeitos aos fenômenos de envelhecimento, em particular a degradação por oxidação, o que requer estudos mais avançados (Rjeb, 2000).

Pelos motivos apresentados, acredita-se que o polipropileno é, e continuará sendo, um material bastante apreciado pela indústria brasileira e mundial e mais aplicações continuarão a ser identificadas para este valioso material polimérico.

A aplicação específica para o polipropileno na indústria automotiva que este trabalho focou foi a ventoinha do radiador, que é fabricado em compósito de polipropileno reforçado com 20 e 30% em peso de fibras de vidro.

A intenção é nacionalizar a matéria-prima (compósito polipropileno/fibra de vidro) e por isto foi necessário um estudo cuidadoso das propriedades de interesse para a nova matéria-prima que se pretende utilizar para esta aplicação, gerando a motivação para desenvolvimento deste trabalho de mestrado.

Para tanto, foram solicitadas amostras de matéria-prima nacional de polipropileno com 20 e 30% em massa de fibras de vidro, para se analisar, entre outros, o comportamento mecânico em relação às condições de processamento, como a temperatura de injeção, que é uma das variáveis mais importantes do processo de moldagem da ventoinha.

1.2 – OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo, estudar os compósitos de polipropileno carregados com 20% e 30% em massa de fibras de vidro através das seguintes objetivos específicos:

- Fabricar corpos de provas destes materiais em temperaturas variadas como 170°C, 190°C, 210°C, 230°C e 250°C, por moldagem por injeção.
- Analisar o comportamento das propriedades mecânicas, térmicas e físicas dos compósitos injetados em diferentes temperaturas de injeção, mantendo outros parâmetros de injeção constantes.
- Checar a possibilidade de se utilizar as matérias-primas alternativas, fornecidas por uma empresa nacional, para a ventoinha do radiador, a partir dos resultados encontrados.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – FIBRAS

Há algumas décadas, existem interesses em pesquisa e engenharia em materiais de polímeros reforçados com fibras denominadas compósitos. Estes compósitos, como plásticos reforçados com fibras de vidro, carbono e aramida, são usados, por exemplo, nas indústrias aeroespacial, automotiva, de construção e de esportes (Wambua et al, 2003).

A utilização de cargas e reforços pela indústria de plásticos não apenas tem alcançado volumes expressivos como também vem mudando o perfil da indústria pela ampliação do espectro de aplicação de diversos polímeros.

Compósitos de polímeros reforçados com fibras curtas são muito atrativos devido à sua facilidade de fabricação, economia e propriedades mecânicas superiores. Processos de injeção e extrusão são freqüentemente usados para fabricação destes compósitos (Fu et al, 2000). Desta forma, houve uma necessidade de aumentar o entendimento sobre as influências dos parâmetros que controlam as relações entre propriedades e estrutura destes compósitos carregados com fibras (Thomason , 2002).

As principais razões para modificações de plásticos com cargas são:

- 1- Aumento da resistência ao calor;
- 2- Redução de custo;
- 3- Aumento da rigidez;
- 4- Redução da contração;
- 5- Alteração das propriedades elétricas;
- 6- Redução da flamabilidade;
- 7- Modificação do peso específico;
- 8- Aumento da resistência à compressão;
- 9- Maior capacidade de lubrificação;
- 10- Redução da permeabilidade;
- 11- Aumento da resistência ao impacto e

12- Maior estabilidade dimensional.

As principais variáveis materiais da fibra que irão afetar significativamente as propriedades mecânicas de plásticos reforçados são:

- 1- Tipo de fibra;
- 2- Comprimento médio das fibras;
- 3- Orientação da fibra e anisotropia;
- 4- Interface fibra-polímero e
- 5- Dispersão das fibras.

2.1.1 – FIBRAS SINTÉTICAS

Várias fibras sintéticas foram desenvolvidas especificamente para substituir as fibras naturais, pois as primeiras têm comportamento mais previsível e são geralmente mais uniformes no tamanho, além de custarem menos que as equivalentes. As mais comuns são o nylon 6, o nylon 66, os poliésteres saturados, o polipropileno, as elastoméricas e as acrílicas.

Algumas fibras sintéticas ocupam um papel como fibras de reforço e as suas principais utilizadas são:

- 1- Fibras de vidro: as mais importantes substâncias que podem obter o estado vítreo são sílica (SiO_2) e os silicatos, óxido bórico (B_2O_3) e os boratos, pentóxido de fósforo (P_2O_5) e os fosfatos (Chrétien, 1986);
- 2- Fibras de aramida: são fibras de poliamidas aromáticas com, no mínimo, 85% das funções amidas atadas diretamente a dois anéis aromáticos, como o kevlar e FA arenka;
- 3- Fibras de boro: sua fabricação é feita pela deposição em fase vapor do boro sobre um filamento de tungstênio a uma temperatura de 1500K e seus compósitos custam mais que os de fibra de carbono, porém apresentam propriedades mecânicas superiores (Daviaud e Filliatre, 1983);
- 4- Fibras carbônicas: são fibras de elevada resistência à tração, porém é um material quebradiço com baixa deformação e

- 5- Grafíticas: são fibras de alto módulo obtido a partir da grafitação da fibra de carbono em uma temperatura superior a 1800°C, onde se obtém uma estrutura cíclica quase perfeita que se aproxima da célula grafítica (teor de carbono superior a 99%, dependendo da temperatura de tratamento).

2.1.1.1 – FIBRAS DE VIDRO

Existem muitos grupos de vidros, por exemplo, a sílica, o oxinitrito e o fosfato, porém a sílica é a mais importante para uso em compósitos (Matthews e Rawlings, 1994). As fibras de vidro curtas do tipo E (E-glass), obtidas a partir de uma mistura de óxidos de Si, Al, B, Ca e Mg (borosilicato de alumina e cálcio), são normalmente usadas como reforços para termoplásticos devido ao seu baixo custo, comparados com a aramida e o carbono (Wambua et al, 2003) e resultam na melhoria das propriedades dos materiais como a resistência ao impacto e rigidez (Larena et al, 1992).

A fibra do tipo S (S-glass - strength) ou tipo R na Europa, é baseada no sistema $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$, esta fibra tem uma alta resistência em relação a fibras do tipo E (Matthews et Rawlings, 1994). As fibras do tipo S também possuem boas propriedades a altas temperaturas. Outras fibras têm sido desenvolvidas como as do tipo C ou C-glass (chemical glass), do tipo E-CR ou E-CR-glass (chemical resistance) e do tipo AR ou AR-glass (alkali resistance glass – resistência alcalina).

A fibra de vidro é bastante difundida devido às suas boas propriedades mecânicas, porém uma de suas desvantagens é a irritação que causa na pele, quando as fibras contidas na matriz podem ter contato com a pele humana. Devido a isto, fibras minerais têm sido utilizadas como alternativas para estas como basalto de baixo custo, que possuem excelentes propriedades mecânicas, no lugar das fibras de vidro (Szabó e Czigány, 2003).

As fibras de vidro são facilmente produzidas por aquecimento do vidro e por moldagem por forças gravitacionais a partir de um mandril de platina. O mandril contém aproximadamente 200 canais e então 200 fibras de diâmetro de 10 microns são feitas simultaneamente (Matthews e Rawlings, 1994).

Uma emulsão é geralmente aplicada nas fibras de vidro para melhorar a processabilidade e para reduzir danos durante o manuseio. Coberturas superficiais podem

também ser aplicadas para melhorar a adesão entre a matriz e a fibra (De e White, 1996). Estas emulsões contêm de agentes de acoplamento que são os complexos organosilanos (Matthews et Rawlings, 1994).

O vidro é um ótimo agente de reforço porque tem uma alta resistência à tração (acima de $3,6 \text{ GN/m}^2$) e um alto módulo de Young (94 GN/m^2). As fibras de vidro têm uma boa estabilidade dimensional, não sofrem fluência e estas características são repassadas para o compósito reforçado com estas fibras. Como o vidro é relativamente um material inerte, as fibras também são imunes aos ataques biológicos e têm uma boa resistência aos ataques de solventes e produtos químicos. As fibras de vidro não são inflamáveis e têm boas propriedades elétricas (De e White, 1996).

Fibras de vidro possuem geralmente de 5-20 microns de diâmetro e suas superfícies não são livres de falhas. Quando compostos são processados, as fibras se tornam mais curtas especialmente no caso de moldagem por injeção na qual uma grande tensão é aplicada para fundir (De e White, 1996).

Com a finalidade de atingir um nível de tensão máxima na fibra, o comprimento de da fibra deve ser maior ou igual ao um valor crítico conhecido como comprimento crítico da fibra (L_c).

Para o compósito, o comprimento crítico da fibra pode ser calculada por $L_c = \sigma_f D / 2\tau$, onde σ_f é a resistência da fibra, D é o diâmetro da fibra e τ a resistência interfacial (Thomason e Vlug, 1997). Estima-se que o comprimento crítico da fibra utilizada para este trabalho é no mínimo de 1 mm.

Quando o comprimento da fibra for menor, igual ou maior que o comprimento crítico podem ocorrer as seguintes situações:

(1) Se $L < L_c$:

A tensão nunca atinge um valor suficiente para quebrar a fibra e outros mecanismos como a ruptura da matriz e o arrancamento da fibra (pull-out) irão ocorrer.

(2) Se $L = L_c$:

Neste caso o pico de tensão pode atingir a tensão de fratura da fibra no centro desta.

(3) Se $L > L_c$:

O pico de tensão é aplicado na parte central da fibra, podendo ocorrer fratura da mesma.

Tancrez et al (1994) estudaram o comportamento da resistência ao impacto CHARPY em compósitos de polipropileno carregados com fibras de vidro em função do comprimento de fibras e comentaram que a energia de ruptura máxima ocorre próximo ao comprimento crítico da fibra de vidro. Este comprimento crítico depende da qualidade da interface do compósito de polipropileno com fibras de vidro (Tancrez et al, 1994).

Thomason e Vlug (1997) também estudaram o comportamento da resistência ao impacto CHARPY para compósitos de polipropileno com fibras de vidro e encontrou um valor de resistência máxima ao impacto no comprimento crítico da fibra em 2,6 mm.

2.2 – MATRIZES

Os materiais poliméricos vêm sendo requisitados cada vez mais pela nossa sociedade tecnológica em centenas de aplicações. Algumas destas aplicações incluem embalagens, tubulações, pneus, revestimentos de fios e cabos, engrenagens e outros componentes mecânicos de máquinas, painéis, carcaças, coberturas estruturais, pára-choques de carro, substratos e placas de circuito impressos eletrônicos.

Em todas estas aplicações, os polímeros, seja como homopolímeros ou então formulados com aditivos especiais ou na forma de “blendas” (misturas) e compósitos poliméricos, vêm sendo crescentemente empregados em substituição aos materiais tradicionais metálicos e cerâmicos, ou são escolhidos exclusivamente pelas suas propriedades singulares. Em algumas destas aplicações, as propriedades mecânicas do polímero, são de suma importância e estão aliadas às vantagens como sua leveza, baixo custo de transformação e facilidade de conformação em formas complexas. Em outros casos, a escolha do polímero se deve essencialmente às características especiais tais como o excelente isolamento térmico e elétrico ou resistência à corrosão.

A matriz mais utilizada para materiais compósitos é a polimérica. As razões para isto são duas:

- (1) Em geral, as propriedades mecânicas dos polímeros são inadequadas para várias aplicações. As suas resistências são muito inferiores se comparadas com as de metais e cerâmicos. Isto significa que existe um grande benefício potencial usando o processo de reforço em materiais poliméricos e;

(2) O processamento de compósitos poliméricos não necessita de altas pressões e de altas temperaturas.

Uma classificação simples para as matrizes poliméricas as divide em termofixos, termoplásticos e elastômeros sendo todas importantes para compósitos (Matthews et Rawlings, 1994).

As matrizes de termofixos e termoplásticos serão comentadas a seguir.

2.2.1 – TERMOFIXOS

Resinas termofixas (termorrígidos) são aquelas que sofrem transformação irreversível quando submetidas às influências de calor devido à formação de ligações covalentes, diferentemente dos termoplásticos que amolecem e fluem quando calor e pressão são aplicados em mudanças reversíveis (Billmeyer, 1971). A reação de polimerização, responsável pela transformação, é geralmente chamada de cura e o produto forma uma estrutura de rede tridimensional que não consegue ser fundida. Os termofixos não podem ser moldados após a cura e são normalmente curados em moldes já em sua configuração final (De e White, 1997).

Os tipos mais comuns de termofixos são o poliéster, resinas fenólicas e epoxi.

Os termofixos reforçados geralmente têm uma melhor resistência à fluência (creep) do que os termoplásticos reforçados e permitem mais altas temperaturas de trabalho. As suas desvantagens são a dificuldade de armazenagem e a dificuldade de fabricação em relação aos termoplásticos reforçados (De e White, 1996).

O processo de cura de resinas é muito exotérmico, sendo crítico quando seções espessas são moldadas (De e White, 1996). Addabbo et al (1979) estudaram a cura dos termofixos num molde aquecido e mostraram a existência de espessura crítica. Williams et al (1985) encontraram que o plano mais quente nem sempre coincide com a linha central e que o tempo do ciclo de cura não é proporcional à espessura da peça.

O reforço de fibra de vidro mais comumente utilizado é do tipo E-glass. A incorporação de um agente de acoplamento melhora a adesão entre a resina e a fibra de vidro e melhora as propriedades mecânicas e elétricas do material reforçado. Com o uso de

fibras de vidro, a resistência e a tenacidade do material polimérico são bastante melhoradas (De et White, 1996).

2.2.2 – TERMOPLÁSTICOS

A combinação de baixa densidade, resistência química, custo baixo e um balanço entre rigidez e tenacidade permite que termoplásticos ocupem espaço de outros materiais em muitas aplicações importantes (Elmajdoubi e Vu-Khanh, 2003).

Termoplásticos consistem em longas moléculas com comprimento da ordem de 20 à 30 nm (Davis et al, 1982) e fluem facilmente sob tensão sem elevadas temperaturas, permitindo assim ser fabricado na forma solicitada e mantendo a forma quando resfriado à temperatura ambiente. Estes polímeros podem ser repetidamente aquecidos, fabricados e resfriados e conseqüentemente serem reciclados. Os termoplásticos bem conhecidos são acrílico, nylon (poliamida), polietileno, poli(éter-éter cetona) e poliestireno (Matthews e Rawlings, 1994) e polipropileno.

2.2.2.1 – POLIPROPILENO

Atualmente, o consumo de compósitos termoplásticos está aumentando em relação aos compósitos termofixos devido à questão ecológica. Esta tendência é devido ao desenvolvimento de polímeros de alta performance, tais como poli(éter-éter-cetona) (PEEK), poli(sulfeto de fenileno) (PPS) ou policarbonato (PC) chamados de plásticos de engenharia, que oferecem excelentes propriedades mecânicas. Entretanto o polipropileno que foi primeiramente polimerizado em 1955 por Natta, tem também sido reconhecido como um bom material polimérico. A razão disto é a sua versatilidade de projeto a nível molecular (Hamada et al, 2000).

O polipropileno é um termoplástico que é originado pelo monômero chamado propileno (C_3H_6) e é polimerizado por um processo de reação de poliadição a massa molar geralmente está entre 80.000 e 500.000. É um polímero semicristalino que possui uma densidade aproximadamente de 0.90-0.91 g/cm^3 e índice de refração de 1.45. A sua temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão estão em torno de $-18^\circ C$ e $165^\circ C$,

respectivamente (Calister, 1994). Como é um polímero com alta cristalinidade, em torno de 60 a 70%, a sua resistência mecânica e a sua dureza são relativamente boas. O módulo de elasticidade, a resistência a tração, resistência ao escoamento e o alongamento estão em torno de 1.14-1.55 GPa, 31-41.4 MPa, 31.0-37.2 MPa e 100-600%, respectivamente (Calister, 1994).

Tancrez et al (1994) comentaram que o polipropileno é um material muito utilizado na indústria devido às inúmeras qualidades como:

- (1) Facilidade de produção;
- (2) Boas características mecânicas, devido, em grande parte, à sua natureza semicristalina e
- (3) Inércia química, sendo possível sua aplicação mesmo em meios corrosivos.

O polipropileno é extensivamente usado em embalagem, sacaria, piso tipo carpete, seringa de injeções descartáveis, peças automotivas, carcaças de eletrodomésticos e brinquedos. Entretanto, sua aplicação como termoplástico de engenharia é limitada devido a sua fraca resistência ao impacto. Modificadores de impacto como copolímeros de etileno-propileno (EPR) e etileno-propileno dieno (EPDM) são geralmente adicionados no polipropileno para melhorar sua tenacidade (Tam et al, 1996).

2.2.2.1.1 – MORFOLOGIA DO POLIPROPILENO

Em 1932 foi descoberto o primeiro polioleofinas monosubstituídas que possuía uma série de carbonos assimétricos ao longo da cadeia (Billmeyer, 1970). Quando os radicais de um polímero estão posicionados de um único lado da cadeia principal, o polímero é chamado de isotático e quando estes radicais estão dispostos de forma alternada, o polímero é chamado de sindiotático. Porém, quando estes radicais não seguem nenhuma configuração periódica, ou seja, quando é de forma randômica, o polímero é chamado de atático.

Polipropileno sindiotático (sPP) foi sintetizado por Ewen et al (1988) em 1988 com catalisador metalloceno homogêneo. De ponto de vista de aplicação industrial, sPP é menos interessante do que o polipropileno isotático (iPP), por causa da sua baixa rigidez, embora possua uma boa tenacidade. Em contraste, iPP é usado em várias aplicações devido a uma

combinação de baixo custo, temperatura de distorção térmica (HDT) acima de 100°C e alta rigidez (Stricker et al, 1997).

A estrutura morfológica, incluindo comprimentos de cadeias nas estruturas cristalinas e esferulíticas podem ser estudadas por raio-X e microscopia eletrônica (Nielsen, 1974).

As propriedades do polipropileno dependem muito da sua morfologia cristalina desenvolvida durante a sua moldagem. Assim como a morfologia, o peso molecular, distribuição da massa molar e regularidade da cadeia (estereorregularidade) são definidas na síntese da resina, porém algumas propriedades podem ser influenciadas por cristalização do material. Processo de recristalização a temperatura acima de 80°C influenciam a temperatura de deflexão térmica (HDT), a resistência ao impacto, a densidade e o módulo de elasticidade.

2.3 – INTERFACE, INTERFASE, ADESÃO E MECANISMO DE REFORÇO

Em compósitos, a interface, interfase, adesão e mecanismo de reforço influenciam as propriedades mecânicas, como resistência à tração e resistência ao impacto, e são considerados fatores importantes.

A interface é referida como a ligação considerada de espessura zero entre a superfície da fibra e a matriz. A região de interfase é a área imediatamente adjacente à interface, estendida a uma distância finita na matriz polimérica. Do ponto de vista mecânico, é considerada contínua em termos de transferir tensões entre a fibra e a matriz.

Uma vez que a matriz recebe o material de reforço, ocorre um contacto íntimo entre eles e pode haver adesão. Um número de diferentes tipos de adesão pode ser formado, ou seja, para uma certa combinação de materiais, um mecanismo de adesão pode ocorrer, como adesões mecânica, eletrostática, química e por interdifusão. Os tipos de adesão dependem de alguns fatores como a presença de impurezas ou adição de agentes de acoplamento (Matthews e Rawlings, 1994).

O comportamento tensão-deformação de muitos polímeros reforçados pode ser alterado por promotores de adesão e agentes de acoplamento como o silano que altera a adesão e a natureza da interface reforço-matriz. Alguns silanos reagem com polímero e com

os grupos hidroxilas das superfícies das cargas que fazem aumentar a adesão. Reforços tratados geralmente fazem com que a resistência à tração de compósitos aumente (Nielsen, 1974).

A seguir, os tipos de adesão serão explicados em detalhes.

- 1- Adesão mecânica: Consiste numa adesão de intertravamento ou chaveamento mecânico das duas superfícies. Este tipo de adesão é o tipo mais eficaz, quando a força é aplicada paralelamente a interface, aumentando consideravelmente a tensão ao cisalhamento. Em muitos casos, a adesão mecânica não ocorre sem a ajuda de algum outro mecanismo de adesão.
- 2- Adesão eletrostática: Adesão ocorre entre a matriz e o material de reforço quando as superfícies são carregadas negativa e positivamente. Isto promove uma atração eletrostática entre os componentes do compósito que dependerá da diferença de carga de suas superfícies. Esta interação eletrostática é baixa e é eficaz apenas quando as distâncias são pequenas na ordem de distâncias interatômicas.
- 3- Adesão química: A adesão química é formada por adesão entre grupos químicos sobre as superfícies do compósito. Este tipo de adesão depende do número de adesão por área e do tipo da adesão. Como exemplos temos os agentes de acoplamento, como os silanos que promovem acoplamento de óxidos (silanol) da superfície do vidro com as moléculas da matriz polimérica.
- 4- Adesão por interdifusão: Os átomos ou moléculas de dois componentes do compósito podem interdifundir na interface para promover a adesão conhecida como interdifusão.

Para um determinado grau de adesão interfacial alcançado no compósito, comprimento médio da fibra (L_n) no compósito deve ser maior que o seu comprimento crítico (L_c), necessário para uma eficiente transferência de tensão da matriz para as fibras de reforço. Quando se obtém uma boa adesão interfacial em compósito de polipropileno/fibra de vidro, somente valores L_n da fibra acima de cinco a dez vezes do seu comprimento crítico (L_c) permitirão máxima eficiência de reforço equivalente à resistência de termoplásticos reforçados com fibras de vidro (Lopes e Souza, 1999). Como as condições de processamento influenciam de forma oposta adesão interfacial da fibra de

vidro e na preservação do L_n da fibra de vidro, torna-se importante obter um balanço entre estes dois fatores durante a fabricação do compósito. Neste sentido, busca-se aumentar a eficiência de reforço do compósito através da otimização das variáveis materiais e de processamento na compostagem por extrusão e no subsequente processo de injeção em produtos acabados, como também pela otimização da adesão interfacial polímero-reforço com tratamento superficial das fibras utilizando agentes de molhamento e de acoplamento interfacial (silanos, titanatos, etc.) e por adição de compatibilizantes interfaciais (anidrido maleico) (Lopes e Souza, 1999). A condição de fabricação, como a taxa de resfriamento também afeta o comportamento interfacial matriz e fibra e está relacionada com as fibras (Davies e Cantwell, 1993).

Com os compósitos de termoplásticos, a interação interfacial é, em muitos casos, muito fraca. Em particular, com polímeros poliolefinicos como o polipropileno, existe uma baixa ou nenhuma reação química entre a fibra e a matriz. Além disso, a morfologia do polímero na interfase não é somente afetada por tratamento das fibras, mas pode ser diretamente afetada por interação com a fibra, deixando ocorrer a transcristalização, que complica a transferência de tensão para a fibra. O interesse do polipropileno nas aplicações como matriz em compósitos vem crescendo e a adesão deste polímero apolar para a superfície da fibra de vidro também apolar é um importante desafio (Thomason e Schoolenberg, 1994).

Fibras de vidro contínuas são produzidas a partir de matéria-prima de vidro fundido e estes filamentos são recobertos com solução de agentes de acoplamento silano. A seleção de agente de acoplamento é também crucial na formação de uma boa interface (Hamada et al, 2000).

Para assegurar a eficiência na transferência de tensão entre a fibra e matriz, as fibras são tratadas superficialmente ou no caso de matriz apolar, são modificadas. A função de agentes de ligação e suas reações e interações com as fibras em polímeros, têm sido revistas por alguns pesquisadores. No caso de fibras de vidro, o silanol no final das moléculas de agentes de ligação é atraído pela superfície da fibra onde se forma a ligação, provavelmente por ligações de hidrogênio através de grupos OH que estão normalmente presentes na superfície de vidro baseados em sílica ou é possível formar ligações de Si-O-Si. A outra

extremidade da molécula reage quimicamente com um dos reagentes da resina termoplástica (Mäder e Freitag, 1990).

2.4 – COMPÓSITOS DE MATRIZES TERMOPLÁSTICAS

Avanços recentes em resinas termoplásticas tem melhorado suas propriedades mecânicas e térmicas. Isto os tem tornado mais competitivos especialmente para indústria de transporte onde eles são usados como painéis, rolamentos, engrenagens, etc. Resinas termoplásticas com alta massa molar e alta cristalinidade podem ter maior temperatura de fusão e melhores propriedades mecânicas. Compósitos termoplásticos são carregados com fibras baseadas em vidros, aramidas, carbonos, e misturas híbridas. Estes compósitos podem ser produzidos por processos de moldagem e oferecem um número de vantagens.

As características da superfície da fibra de vidro são extremamente importantes porque a superfície deteriorada pode afetar a propriedade de tração. Superfície exposta numa atmosfera normal apresentou deteriorização da superfície interferindo na adesão com a matriz polimérica (Calister, 1997).

A temperatura de uso de muitos materiais com fibras de vidro é limitada para 200°C e acima desta temperatura, os mesmos começam a deteriorar. Entretanto, a temperatura de uso pode ser estendida para 300°C, usando-se um material de sílica de alta pureza (Calister, 1997).

As mais atrativas características oferecidas pelos compósitos termoplásticos são o potencial de produção de baixo de custo, alta tenacidade à fratura, boa resistência ao impacto, boa resistência à propagação de microtrincas, fácil controle de qualidade e a possibilidade de reciclagem da matéria-prima (Ferreira et al, 1999).

A orientação das fibras também afeta muito as propriedades dos compósitos. No caso de injeção de compósitos com fibras de vidro curtas, a mudança de orientação é inevitável. Quando as secções em que o fundido é injetado são várias, é impossível de se prever a orientação das fibras. A orientação das fibras muda em função de vários fatores como as propriedades geométrica das fibras, comportamento viscoelástico do polímero e projeto do molde (Matthews e Rawlings, 1994).

Os pellets de compósitos podem ser fabricados quando as fibras de vidro contínuas são impregnadas em resinas através de um banho de resina. Com um sistema de controle eletrônico, as fibras impregnadas podem ser orientadas em diferentes ângulos, com precisão, para se obter a resistência mecânica desejada. Após este estágio de impregnação, a resina impregnada é curada através de um forno e cortada posteriormente.

2.4.1 – FABRICAÇÃO

Métodos de fabricação são geralmente determinados a partir das propriedades reológicas do polímero e a primeira consideração é se o material é termoplástico ou se é termofixo. Outras considerações importantes incluem a temperatura de amolecimento, a estabilidade, o tamanho e a forma do produto final (Billmeyer, 1970).

Os métodos mais utilizados para a fabricação de compósitos termoplásticos são os métodos de moldagem à vácuo, termo-formação, moldagem por extrusão e moldagem por injeção. Este último será comentado a seguir, pois foi o método utilizado na confecção de corpos de prova deste trabalho.

2.4.1.1 – INJEÇÃO

O processo de injeção é usado para produzir peças idênticas a partir de um molde. Devido à sua alta viscosidade, o fundido não pode ser despejado no molde, isto é, forças gravitacionais são inadequadas para este caso. Assim, o fundido deve ser injetado dentro no molde por aplicação de uma grande força. Uma vez que o fundido é injetado no molde, inicia-se o processo de resfriamento, uma quantidade adicional de fundido deve ser injetado no molde para compensar a contração durante a solidificação e para atingir uma reprodução mais precisa (Tadmor e Gogos, 1979).

A função da unidade de injeção é de fundir o polímero e injetá-lo dentro do molde enquanto que a função da unidade de fixação é de sustentar o molde, abrir, fechar automaticamente e retirar o produto final. A unidade de injeção praticamente é formada por roscas que se movimentam em rotação e na direção axial. Quando se movimenta em rotação, a função é de fundir e bombear o polímero. Quando se movimenta na direção axial,

a função é injetar dentro do molde. A rosca é geralmente rotacionada por um motor hidráulico e o seu movimento axial é executado e controlado também por um sistema hidráulico (Tadmor e Gogos, 1979).

Muitos compósitos são moldados por processo de moldagem por injeção. O polímero é pré-aquecido numa câmara tipo cilindro para uma temperatura na qual irá fluir e então é forçado para cavidade de um molde frio e fechado através de uma alta pressão hidráulica. As temperaturas de injeção são mais altas em relação às usadas para processo de compressão, acima de 250°C para muitos materiais poliméricos. As pressões aplicadas são entre 10.000 e 30.000 psi e tempos de ciclo de 10 a 30 segundos são mais comuns. O método tem sido usado no passado para pequenas peças simples, porém grandes peças como caixa de televisores são moldados com sucesso (Billmeyer, 1970).

Na moldagem por injeção, existem três fases distintas durante o preenchimento do molde:

- (1) – Fase de preenchimento;
- (2) – Fase de pressurização, e
- (3) – Fase de compensação.

Quando a pressão de injeção é aumentada, o volume específico do fundido aumenta e o mesmo acontece quando a temperatura é aumentada devido à diminuição da viscosidade.

Durante o preenchimento do molde, o fundido sai do bico de injeção, percorre os canais de injeção, os canais de alimentação, a distribuição e, por último, a cavidade do molde. O fluxo da parte frontal se assemelha com um perfil parabólico e existe a formação de uma película congelada e esta parte frontal sofre pequenas taxas de cisalhamento e a película não possui orientações altas.

A fase de pressurização se assemelha com a fase de preenchimento diferindo apenas na taxa de cisalhamento. Durante a fase de compensação ou recalque, o material é mantido sob uma pressão hidrostática com a finalidade de apenas suprir o encolhimento.

As principais variáveis do processo que afetam as propriedades do moldado, especialmente as propriedades mecânicas são:

- (1) Temperatura do molde;
- (2) Temperatura do fundido;

- (3) Tempo de enchimento do molde (velocidade de injeção), e
- (4) Geometria do molde.

Como na indústria automotiva, a qualidade do produto é um fator decisivo, estas variáveis são consideradas importantes para evitar quaisquer ocorrências de falhas e, para evitá-las, é necessário o controle dos seguintes itens:

- (1) temperatura do polímero;
- (2) pressões e velocidades;
- (3) ciclo de moldagem;
- (4) plastificação;
- (5) temperatura do óleo no circuito hidráulico;
- (6) temperatura de refrigeração (máquina e molde);
- (7) taxa de circulação de refrigeração (molde), e
- (8) temperaturas dos grânulos quando entram no funil de alimentação.

O ciclo de moldagem por injeção pode ser dividido em várias fases, que se sobrepõem parcialmente como:

- (1) fechamento do molde;
- (2) avanço da unidade de injeção;
- (3) injeção;
- (4) pressão de recalque;
- (5) recuo da unidade de injeção;
- (6) plastificação;
- (7) tempo real de refrigeração, e
- (8) abertura e ejeção.

O equipamento de moldagem por injeção consiste em duas partes:

- (1) – Unidade de injeção, e
- (2) – Unidade de fechamento

Durante o processamento, a moldagem por injeção tem afetado drasticamente o comprimento das fibras. Por exemplo, após a injeção de compósito de polipropileno com 28 % em peso de fibras de vidro, através de uma ferramenta circular de 3 mm de diâmetro, o comprimento médio reduziu para 0.5 mm, embora tenham sido encontradas fibras com 2 mm de comprimento (Matthews e Rawlings, 1994).

Exemplos de unidades de injeção e de fechamento estão apresentados na Figura 2.1.

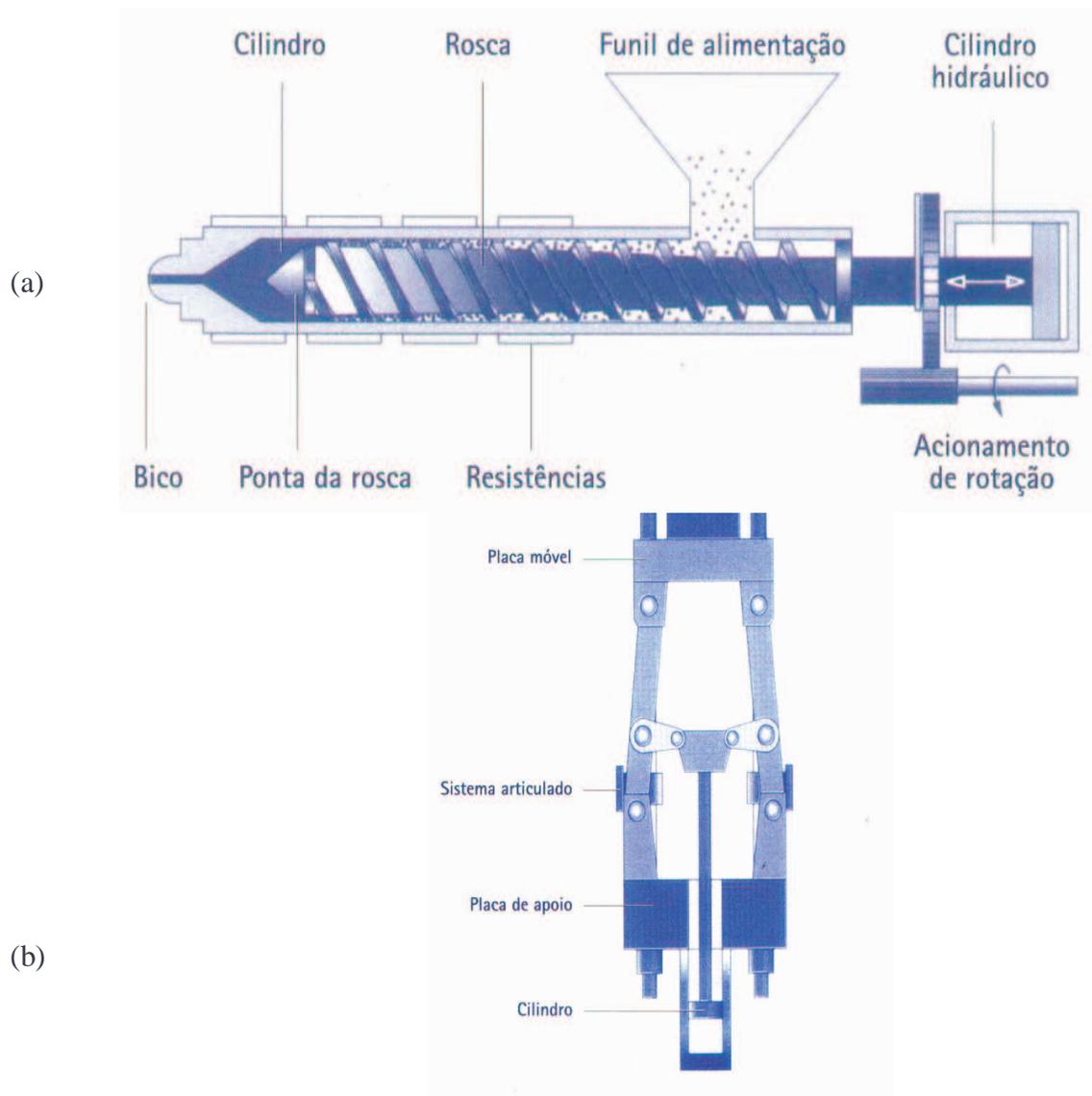


Figura 2.1 – Exemplo de (a) unidade de injeção e (b) unidade de fechamento (sistema de alavanca duplo de quatro pontos)

2.4.2 – COMPÓSITOS NA INDÚSTRIA AUTOMOTIVA

O uso de polipropileno com fibra de vidro é ainda objeto de muita investigação científica e tecnológica, em função do grande atrativo deste compósito de baixo custo para aplicações de engenharia cada vez mais exigentes, como requerida na indústria

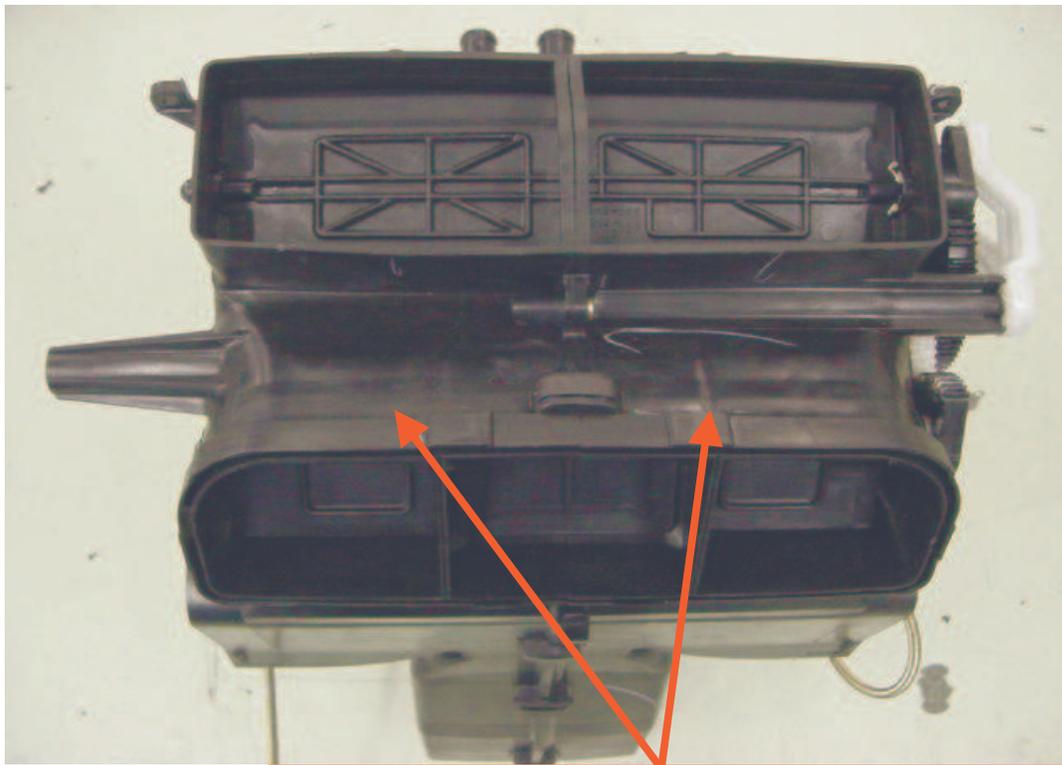
automobilística, na qual os requisitos da relação custo/desempenho mecânico devem ser otimizados em função do entendimento das correlações processamento-estrutura-propriedades mecânicas de termoplásticos reforçados com fibras de vidro. Portanto, a grande maioria dos desenvolvimentos está concentrada na melhoria das características materiais dos compósitos, isto é, a matriz polimérica, o reforço fibroso e a interface polímero-reforço, e no aprimoramento das técnicas de processamento na composição e transformação de termoplásticos reforçados com fibras de vidro (Lopes e Souza, 1999).

Este compósito de polipropileno carregado com fibra de vidro é muito usado para peças nas quais a resistência mecânica como a resistência à tração e a resistência ao impacto são muito importantes.

Alguns exemplos destes tipos de aplicação são os casos das ventoinhas dos radiadores do sistema de arrefecimento de veículos. As ventoinhas são usadas neste tipo de sistema para auxiliar o radiador, que é um trocador calor, no resfriamento do líquido usado, para evitar o fenômeno de superaquecimento do motor. Este tipo de problema se torna muito crítico por este motivo e é considerado como sendo uma das preocupações mais importantes, pois o veículo perderá suas funções primárias, ou seja, de se locomover. Alguns ventiladores possuem a concentração de fibras variadas dependendo do grau de solicitação de tensão, por exemplos compósitos de polipropileno com 20 e 30% de fibras de vidro.

Outras aplicações são os defletores que também fazem parte do sistema de arrefecimento e são fabricados de compósitos de polipropileno com 30% de fibras de vidro. Assim como estes compósitos, outros materiais diversos como o poliacetal (POM), poli(tereftalato de 1,2 butileno) (PBT), polipropileno com 20 e 40% em massa de talco, polipropileno com mica, poliamidas (nylon 6, nylon 6,6, nylon 6,10 entre outros) com fibras de vidro, polietileno de baixa densidade, polietileno de alta densidade, também podem ser encontrados em aplicações no setor automotivo.

A seguir estão apresentados alguns exemplos de aplicações de compósitos de polipropileno carregados utilizados na indústria automotiva brasileira.



Carcaça da caixa de ar condicionado (Polipropileno carregado com talco 20%)



Defletor da caixa de ar condicionado (Polipropileno carregado com talco 20%)

Figura 2.2 – Exemplo de aplicações de outros tipos de materiais como polipropileno com talco.

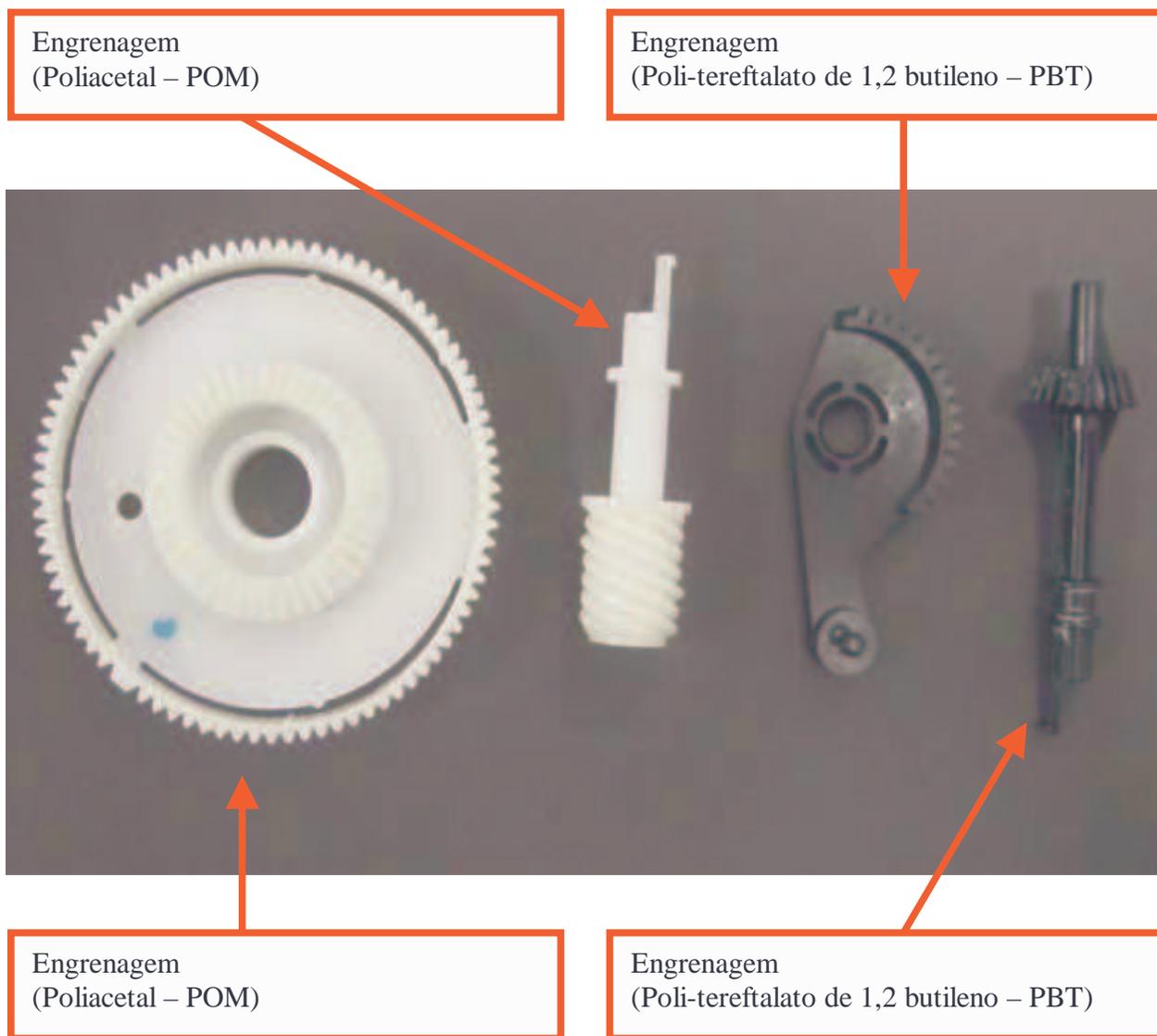


Figura 2.3 – Exemplo de aplicações de outros materiais como o poliacetal (POM) e polibutadieno tereftalato (PBT).

2.5 – CARACTERIZAÇÃO DO PP E DE COMPÓSITO DE PP/FV

2.5.1 – MÉTODOS MECÂNICOS

Muitos plásticos são usados porque eles têm boas propriedades mecânicas a um custo baixo. Por esta razão, as propriedades mecânicas são normalmente consideradas mais

importantes do que as propriedades físicas e químicas de polímeros para muitas aplicações. Existem muitos fatores estruturais que determinam a natureza do comportamento mecânico dos materiais que são:

- 1) massa molar;
- 2) ligações cruzadas e ramificações;
- 3) cristalinidade e morfologia cristalina;
- 4) copolimerização (randômica, graftização e em blocos);
- 5) plastificação;
- 6) orientação molecular, e
- 7) cargas.

Em adição aos fatores estruturais e moleculares, as seguintes variáveis externas e ambientais são importantes na determinação do comportamento mecânico:

- 1) temperatura;
- 2) tempo, frequência, ou taxa de cisalhamento;
- 3) pressão;
- 4) amplitude de tensão e deformação;
- 5) tipos de deformação (cisalhamento, tração, biaxial, etc.);
- 6) tratamento térmico ou histórico térmico, e
- 7) atmosfera externa.

As propriedades dos polímeros possuem uma forte dependência com a temperatura e tempo se comparados com os metais, que é resultado da natureza viscoelástica dos polímeros (Billmeyer, 1970).

2.5.1.1 – TRAÇÃO

No ensaio de tração, a força (ou tensão) é medida enquanto a amostra está sendo deformada a uma taxa constante. Testes de tração têm, tradicionalmente, sido o mais popular e universal teste usado dentro dos testes mecânicos.

A parte reta da curva de tração-deformação é o módulo elástico do material, que é chamado de módulo de Young (E),

$$E = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} \quad (2.1)$$

em que:

$d\sigma$ = variação de tensão até o escoamento.

$d\varepsilon$ = variação de alongamento até o escoamento.

.

A tensão (σ) e a deformação (ε) específica também podem ser calculadas da seguinte forma

$$\sigma = \frac{\text{força}}{\text{área}} \quad (2.2)$$

$$\varepsilon = \frac{(l - l_o)}{l_o} \quad (2.3)$$

em que:

l = comprimento sob deformação.

l_o = comprimento inicial.

O grau de cristalinidade e a morfologia dos materiais cristalinos tem fortes efeitos sobre o comportamento mecânico dos polímeros. O grau de cristalinidade, como visto anteriormente, pode ser geralmente medidos com técnicas de difração de raio-X ou por medição de densidade, mas alguns testes mecânicos são os melhores indicadores de cristalinidade (Nielsen, 1974).

Quando a temperatura aumenta a partir de uma temperatura abaixo para acima da temperatura de transição vítrea ou do ponto de fusão, o alongamento na ruptura é baixo à baixas temperaturas, e não existe ponto de escoamento. A altas temperaturas, existe um ponto de escoamento e ε aumenta. Para altas massas molares, os polímeros possuem alta resistência e baixa deformação na ruptura (Nielsen, 1974).

A resistência e a ductilidade dos polímeros podem ser modificadas pela orientação molecular das cadeias poliméricas. A orientação pode ser produzida pelo rápido resfriamento do fundido. A resistência à tração diminui na direção perpendicular a orientação. A tensão de escoamento e o módulo de Young mostram a mesma tendência da

resistência à tração, mas o aumento na direção paralela e a diminuição na direção perpendicular à orientação não são grandes como no caso da resistência à tração (Nielsen, 1974).

A resistência à tração e o módulo aumentam com o aumento do volume de fibras em compósitos de polipropileno (Wambua et al, 2003). Os estudos feitos por Fu et al (2000) mostraram que a resistência à tração do compósito de polipropileno reforçados com fibras de vidro é mais influenciada pelo comprimento da fibra do que da concentração da mesma, enquanto que o módulo do compósito é mais influenciado pela concentração de fibras.

Thomason (2002) estudou o comportamento mecânico de compósitos de polipropileno reforçados com fibras de vidro e demonstrou que a resistência à tração e a resistência ao impacto aumentam com a concentração de fibras de vidro, porém não são fortemente influenciados com a variação do diâmetro da fibra.

Tancrez et al (1994), ao estudar o compósito de polipropileno reforçado com fibras de vidro, mostraram que, após a injeção, o comprimento das fibras diminuiu e, conseqüentemente, houve uma diminuição nas características mecânicas dos compósitos que não possuíam agentes de acoplamento.

2.5.1.2 – IMPACTO

Os testes de impacto são testes de fraturas a alta velocidade que mede a energia para romper a amostra. Nos testes de impacto Izod e Charpy, um pêndulo com um peso é jogado contra a amostra (com entalhe ou não) e a energia necessária para romper a amostra é determinada através da perda de energia cinética do pêndulo (Nielsen, 1974).

No teste de impacto com queda de pêndulo, a quantidade de energia necessária para quebrar um material é determinada pelo peso do pêndulo e altura inicial de queda (Nielsen, 1974).

A geometria da peça é importante porque a resistência ao impacto depende do tamanho da peça. Uma amostra mais fina tende a resistir ao impacto mais do que uma amostra mais espessa. Desacordo entre diferentes métodos de teste indica que os testes de impacto são controlados por pelo menos duas propriedades físicas.

- 1) A energia necessária para iniciar a ruptura e

2) A energia requerida para propagar a trinca.

A resistência ao impacto de amostra com entalhe é menor do que a de sem entalhe. A principal razão para isto é que o entalhe é concentrador de tensão. A concentração de tensão é maior para formato de entalhes com menor raio de curvatura. Numa amostra com entalhe, a maioria da deformação é localizada nas regiões próximas à região de menor abertura do entalhe, onde ocorre com uma taxa de deformação maior se comparado com amostras sem entalhe. A altas deformações um material pode mudar de comportamento dúctil para frágil com baixa resistência ao impacto. Assim, a diferença entre uma amostra com entalhe e sem entalhe pode ser maior ainda para material dúctil do que para material frágil. Um outro fator que afeta a sensibilidade do material com entalhe é o processo de fratura que envolve a iniciação da trinca e a sua propagação (Nielsen, 1974).

A resistência ao impacto aumenta com o aumento da temperatura. Para polímeros amorfos, a resistência ao impacto aumenta dramaticamente quando a temperatura é aumentada próxima da temperatura de transição vítrea ou acima. Muitos polímeros cristalinos também possuem maior resistência ao impacto acima do que abaixo da temperatura de transição vítrea. Em temperaturas próximas à temperatura de transição vítrea ou acima, movimentos moleculares são grandes suficientes para aliviar a concentração de tensão e muita energia pode ser dissipada por calor, tornando possível o escoamento e altas deformações (Nielsen, 1974).

Os efeitos da orientação molecular sobre a resistência ao impacto possuem os mesmos comportamentos encontrados em tensão-deformação. Na situação prática, quando a direção da força é uma direção qualquer ou biaxial, a amostra sempre vai romper na direção mais fraca. A alta temperatura no cilindro da máquina de moldagem por injeção permite que a orientação diminua mais do que em temperaturas mais baixas, devido à relaxação de tensão (Nielsen, 1974).

A resistência ao impacto tende a aumentar com aumento da massa molar até um valor onde a resistência se torna independente da massa molar. O efeito da massa molar parece ser mais significativo para polímeros cristalinos, como o polipropileno acima da temperatura de transição vítrea (Nielsen, 1974).

A cristalinidade geralmente diminui a resistência ao impacto de polímeros que têm temperatura de transição vítrea bem acima da temperatura de teste. Como a estrutura

esferulítica destes materiais aumenta com o resfriamento lento do fundido, a resistência ao impacto diminui. A altos graus de cristalinidade, a resistência ao impacto diminui (Nielsen, 1974).

No teste de impacto, as fibras podem aumentar a resistência ao impacto por dois mecanismos de dissipação de energia:

- (1) As fibras podem ser arrancadas (pull-out) da matriz e dissipar energia durante a fricção mecânica. Ao mesmo tempo, o arrancamento das fibras previnem a concentração de tensão nas áreas ao longo da fibra, e
- (2) As fibras dissipam energia durante o processo de descolagem (dewetting) tendendo a cessar a propagação da trinca.

As fibras também tendem a reduzir a resistência ao impacto por dois mecanismos:

- (1) As fibras reduzem drasticamente o alongamento até ruptura, assim podem reduzir a área sobre a curva tensão-deformação, e
- (2) A concentração de tensão ocorre nas regiões de finais das fibras, áreas de adesão fraca e regiões onde as fibras se tocam.

Assim, dependendo da natureza do compósito e do tipo do teste de impacto, as fibras podem diminuir ou aumentar a resistência ao impacto (Nielsen, 1974).

Se a carga de impacto é aplicada na direção paralela à orientação das fibras, uma alta resistência ao impacto é obtida se a adesão é relativamente fraca e se as fibras são curtas. Então a máxima energia pode ser dissipada por fricção mecânica durante o processo de arrancamento (pull-out) e por descolamento (debonding) das fibras (Nielsen, 1974).

Estudos feitos por Thomason e Vlug (1996) mostraram que a resistência ao impacto aumentou com o aumento da concentração de fibras, para compósitos de polipropileno reforçados com fibras de vidro. A resistência ao impacto CHARPY é levemente afetada pela temperatura de teste entre -50 e $+40^{\circ}\text{C}$, encontrou um pequeno aumento com a diminuição da temperatura.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais utilizados e a metodologia para a realização de ensaios físicos, térmicos e mecânicos, nos injetados produzidos.

3.1- MATERIAIS UTILIZADOS

3.1.1 – POLIPROPILENO

De acordo com fabricante, o polipropileno utilizado é um homopolímero desenvolvido para componentes automotivos e o material é não-tóxico, quimicamente inerte e é insolúvel em solventes comuns. Este material possui uma sua cor preta que foi resultado do tingimento por master batch. As propriedades informadas pelo fabricante POLIBRASIL estão na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Propriedades do polipropileno (código N 168)

PROPRIEDADES	NORMA	UNIDADE	VALOR
Índice de Fluidez (230°C/ 2,16 kg)	ISO 1133	g/10 min	7,5
Densidade	ISO 1183	g/cm ³	0,91
Ponto de fusão	ISO 3146	°C	160-165
Módulo de flexão	ISO 178	MPa	1300
Resistência à tração no escoamento	ISO 527-2	MPa	34
Impacto IZOD sem entalhe a 23°C	ISO 180-4/A	J/m	25
Temperatura de deflexão térmica - HDT (1,82 MPa)	ISO 75-2/A	°C	57
Temperatura de deflexão térmica - HDT (0,45 MPa)	ISO 75-2/B	°C	105
Vicat (1kg)	ISO 306	°C	152

3.1.2 – COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO REFORÇADOS COM FIBRAS DE VIDRO

Foram utilizados pellets já formulados de PP e FV com uma fração mássica de fibras de 20 e 30%, que serão simbolizados de PP20%FV e PP30%FV; respectivamente. De acordo com o fabricante, estes materiais são polipropileno homopolímero reforçado com fibra de vidro, de diâmetro de aproximadamente 14 µm, desenvolvido para aplicações que exigem de alta a excelente rigidez, boa resistência ao impacto, bom acabamento superficial. O material é não-tóxico e quimicamente inerte e é insolúvel em solventes comuns. Estes materiais possuem uma sua cor preta que foi resultado do tingimento por master batch. As propriedades informadas pelo fabricante POLIBRASIL estão na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Propriedades do compósito PP20%FV (código F076) e PP30%FV (código F151)

PROPRIEDADES	NORMA	UNIDADE	PP20%FV	PP30%FV
Índice de Fluidez (230°C/ 2,16 kg)	ISO 1133	g/10 min	5,0	2,9
Teor de carga	ISO 3451-1	%	20,0	30,0
Densidade	ISO 1183	g/cm ³	1,05	1,13
Módulo de flexão	ISO 178	MPa	3900	5800
Resistência à tração no escoamento	ISO 527-2	MPa	70	80
Impacto CHARPY sem entalhe a 23°C	ISO 179/1eU	kJ/m ²	26	27
Temperatura de deflexão térmica - HDT (1,82 MPa)	ISO 75-2/A	°C	130	145
Temperatura de deflexão térmica - HDT (0,45 MPa)	ISO 75-2/B	°C	145	155
Vicat (5kg)	ISO 306- VS/B/50	°C	152	130
Resistência Termo-Oxidação a 150°C	ISO 4577	horas	1000	1000

3.2 – MÉTODOS

3.2.1 – INJEÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Um molde foi projetado e fabricado (a partir de um molde disponível para a fabricação de presilhas) de modo a produzir corpos de prova de acordo com as normas da ASTM-D638, tipo IV, para ensaios de tração, e ASTM-D256-93 para ensaios de resistência ao impacto. Este molde foi acoplado a uma injetora modelo horizontal Sinitron (Figura 3.1).

Estes materiais foram moldados por injeção em temperaturas de injeção variadas (170°C, 190°C, 210°C, 230°C e 250°C) para analisar o comportamento das propriedades em função da temperatura de injeção. Os perfis de temperatura utilizados nas 4 zonas de aquecimento da injetora foram (1) 165°C, 168°C, 170°C e 170°C (chamado a partir de agora de $T_{inj}=170^{\circ}\text{C}$); (2) 185°C, 188°C, 190°C e 190°C (chamado a partir de agora de $T_{inj}=190^{\circ}\text{C}$); (3) 205°C, 208°C, 210°C e 210°C (chamado a partir de agora de $T_{inj}=210^{\circ}\text{C}$); (4) 225°C, 228°C, 230°C e 230°C (chamado a partir de agora de $T_{inj}=230^{\circ}\text{C}$) e (5) 245°C, 248°C, 250°C e 250°C (chamado a partir de agora de $T_{inj}=250^{\circ}\text{C}$).

As pressões de injeção e de recalque utilizadas foram de aproximadamente de 60 bar e 50 bar, respectivamente, e os tempos de injeção, recalque, resfriamento e ciclo total foram de 10, 2, 40 e 52 segundos, respectivamente.

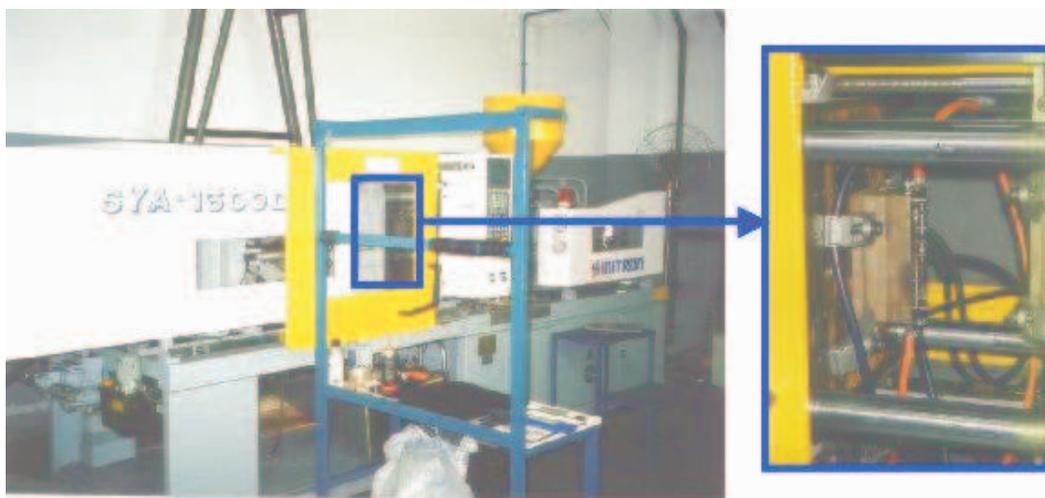


Figura 3.1 - Foto da injetora utilizada para injeção de corpos de prova de tração e impacto

A temperatura é uma variável importante para todas as fases na injeção, incluindo o aquecimento e o resfriamento do material e deve ser controlada, pois, por exemplo, se a temperatura for baixa, o material apresentará alta viscosidade e será submetido a tensões de cisalhamento mais intensas, o que levará às fraturas na massa fundida e a um produto de má aparência e baixa homogeneização. Por outro lado, o PP em altas temperaturas de processamento e na presença de O₂ poderá sofrer oxidação e cisão das cadeias causando a degradação do material que se torna mais frágil (Billiani et al, 1990).

3.2.2 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA

3.2.2.1 – DENSIDADE RELATIVA TEÓRICA

Na determinação da densidade relativa aparente dos materiais, foi utilizada a norma ASTM D 792 – 91. Foi utilizada uma balança com precisão de 4 casas decimais de grama.

Um método teórico para determinar a densidade do compósito a partir das densidades dos materiais separados baseia-se na lei das misturas:

$$\rho_c (X100\%) = (\rho_{PP} \times \%V_{PP}) + (\rho_f \times \%V_f) \quad (3.1)$$

ou

$$\frac{100\%}{\rho_c} = \frac{\%W_{PP}}{\rho_{PP}} + \frac{\%W_f}{\rho_f} \quad (3.2)$$

onde:

- ρ_c = densidade do compósito (g/cm³)
- ρ_{PP} = densidade do polipropileno (g/cm³)
- ρ_f = densidade da fibra (g/cm³)
- $\%V_{PP}$ = fração volumétrica do polipropileno (%)
- $\%V_f$ = fração volumétrica de fibra (%)
- $\%W_{PP}$ = fração mássica do polipropileno (%)

$\% W_f$ = fração mássica de fibra (%)

3.2.2.2 – ÍNDICE DE FLUIDEZ (MFI)

A viscosidade dos materiais poliméricos também é um fator importantíssimo que afeta as suas propriedades. Esta viscosidade está diretamente relacionada com a massa molar do material e suas configurações moleculares e pode ser mensurada por várias técnicas como o de índice de fluidez. O teste de índice de fluidez é uma técnica mais simples, mas é amplamente utilizado nas indústrias, principalmente na área automotiva. Este ensaio serviu para analisar a cisão das cadeias poliméricas durante o processamento com a variação da temperatura de injeção.

O ensaio de índice de fluidez foi realizado com o equipamento Plastômetro de modelo MI3 DSM e com uma balança modelo METTLER PM 200 com uma precisão de 0,001g, da Empresa ELECTROLUX S A de Curitiba-PR.

A Norma utilizada foi a Norma ASTM D1238 – 01 com uma carga de 2,160 kg e com uma temperatura de 230°C. As fotos dos equipamentos estão apresentadas a seguir, na Figura 3.2. As amostras submetidas ao teste foram coletadas a partir do material em pellets e em corpos de provas injetados.



(a)

(b)

Figura 3.2 - Fotos do equipamento de medição de índice de fluidez – (a) Plastômetro e (b) balança

3.2.2.3 – DIFRAÇÃO DE RAIO-X

O grau de cristalinidade, definido como a fração volumétrica da fase cristalina, é de importância fundamental para definição de propriedades químicas e físicas de polímeros semicristalinos. Muitos métodos são usados para avaliar o grau de cristalinidade como métodos calorimétricos (DSC – calorimetria diferencial de varredura, DTA – análise diferencial térmica), espectroscopia (FT-IR – análise por absorção de infravermelho com transformada de Fourier) e técnicas de Raio-X. Cada um destes métodos é baseado na diferença de características físicas e usa diferentes definições de ordem cristalina (Ryan et al, 1996).

O grau de cristalinidade, o tamanho dos esferulitos e a orientação molecular tem sido considerados como os mais importantes fatores que influenciam o comportamento mecânico do material.

O ensaio de difração de raio-X é frequentemente utilizado para determinação de quantidades relativas de fase cristalina e amorfa nos compostos poliméricos, de tamanho e perfeição dos cristais, orientação, ordem e empacotamento, e para investigar arranjos atômicos ou moleculares através de interação de radiação eletromagnética, comparando o comprimento de onda da radiação. Para este trabalho o objetivo deste ensaio foi a investigação da variação do grau de cristalinidade em função da temperatura de injeção.

Quando raios-X incidem num cristal são espalhados pelos átomos destes. Os raios-X espalhados têm o comprimento de onda dos incidentes, porque resultam da aceleração e desaceleração de elétrons, postos em movimento pelos raios-X incidentes. Este fato, somado à regularidade da distribuição dos átomos no cristal, permite tratar um cristal como uma rede de difração tridimensional. A difração, ou interferência construtiva ocorre somente quando a diferença percorrida por duas ondas difratadas idênticas for um número inteiro de comprimento de onda, de modo que as duas ondas estão em fase. A diferença total de caminho entre os dois raios é de $2d \sin \theta$, então a equação a seguir descreve as condições sob as quais ocorre difração (Moffatt et al, 1972). A equação 3.3 é conhecida como a lei de Bragg para difração de raios-X; nela, n pode ser qualquer número inteiro, o ângulo de difração é θ , o comprimento de onda é λ e d é a distância entre os planos (Van Vlack, 1988).

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \quad (3.3)$$

A análise de difração de Raio-X foi realizado com uma varredura de 10 à 30 graus (2θ) e com uma velocidade de 2° /minuto em um difratômetro Rigaku acoplado ao gerador de Raios-X Phillips, de fonte de radiação $\text{Cu}_{K\alpha}$, no laboratório de Ótica e Instrumentação de Raios-X do Departamento de Física da UFPR. As amostras utilizadas neste teste foram retiradas a partir dos próprios corpos-de-prova injetados.

Os cálculos de índice de cristalinidade foram baseados na equação 3.4.

$$\% IC = \frac{Ac}{Ac + Aa} \quad (3.4)$$

onde, Aa é a área abaixo da linha da região amorfa e Ac é a área remanescente abaixo dos picos cristalinos.

Para obtenção dos resultados foram feitas deconvoluções dos espectros obtidos em um software (ORIGIN 5.0), sendo os dados colocados na equação referida acima e os valores reportados com porcentagens estimadas de taxa de cristalinidade.

3.2.2.4 – ANÁLISES ÓTICAS – CARACTERIZAÇÃO DAS FIBRAS DE VIDRO

Este método é utilizado quando o tamanho do objeto é de 0,01 a 1 mm. Os principais métodos de microscopia ótica foi o método utilizado para este estudo foi o de luz refletida que consiste na iluminação da amostra e detecção da luz refletida. O contraste é um resultado das variações na refletividade da superfície.

As análises óticas foram realizadas a partir um microscópio ótico com um aumento máximo de 100x, da Empresa DENSO do Brasil de Curitiba-PR. Uma foto do equipamento está ilustrada na Figura 3.3.

Para a determinação de comprimento e do diâmetro médio das fibras, os compósitos de PP20%FV e PP30%FV foram queimados em uma mufla com temperatura de aproximadamente 600°C por 1 hora. Fotos das fibras foram tiradas e com aproximadamente 50 medições feitas aleatoriamente, foi avaliado o comprimento médio das fibras.

3.2.3 – CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

3.2.3.1 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Talvez nenhum campo de caracterização de polímeros tenha expandido tão rapidamente como as análises térmicas. Desde a introdução de modernos instrumentos em 1962, a popularidade da grande variedade das técnicas de análise térmica tem crescido tremendamente.



Figura 3.3 - Foto do microscópio ótico

As vantagens da análise térmica, em relação aos outros métodos, podem ser resumidas como os seguintes:

- (1) a amostra pode ser estudada com grande faixa de temperatura usando vários programas de temperatura;
- (2) qualquer forma física de amostra (sólida, líquida ou gel) pode ser acomodada usando uma variedade de porta-amostras;
- (3) é necessária somente uma pequena quantidade de amostra;

(4) a atmosfera próxima da amostra pode ser padronizada e

(5) o tempo do experimento pode ser de minutos até várias horas.

Dentro das técnicas de análise térmicas existem as análises por DSC (calorimetria diferencial de varredura), DTA (análise diferencial térmica), TGA (análise termogravimétrica), TMA (análise termo-mecânica) e DMA (análise dinâmica-mecânica) (Hatakeyama et Quinn, 1994).

Na análise termogravimétrica (TGA), uma balança é usada para medir a perda de massa em função da temperatura. Aplicações típicas incluem a avaliação da estabilidade térmica e da temperatura de decomposição sob várias condições da cura de polímeros, de composições, além de algumas informações sobre distribuição de seqüência de copolímeros, da composição de polímeros carregados entre outros (Billmeyer, 1970; Hatakeyama e Quinn, 1994).

Em TGA existe um grande número de fatores que afetam a natureza e a precisão dos resultados experimentais, sendo de natureza instrumental (taxa de aquecimento do forno, atmosfera do forno, geometria da porta-amostras e do forno, etc) ou dependentes das características da amostra (quantidade, solubilidade dos gases envolvidos na amostra, tamanho da partícula, calor de reação, empacotamento da amostra, condutividade térmica, etc). A análise termogravimétrica é usada para se caracterizar a decomposição e a estabilidade térmica dos materiais sob várias condições, e para analisar a cinética dos processos físico-químicos que ocorrem nas amostras (Hatakeyama e Quinn, 1994). Para este trabalho, o TGA foi usado para analisar a estabilidade térmica em relação à variação da temperatura de injeção para o PP puro e os compósitos PP20%FV e PP30%FV.

O equipamento utilizado foi o analisador Termogravimétrico de modelo TGA 209 de marca NETZSCH, do Laboratório de Materiais do LACTEC–Curitiba-PR. O teste prosseguiu com uma taxa de elevação de temperatura de 20°C/minuto até 900°C; desenvolvida com uma atmosfera de nitrogênio até uma temperatura de 560°C e uma atmosfera de oxigênio até 900°C.

3.2.4 – CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

3.2.4.1 – ENSAIOS DE TRAÇÃO

Os ensaios de tração foram executados em corpos de prova (Figura 3.4b) conforme a Norma ASTM D638-97, na Máquina Universal de Ensaios EMIC DL10000 como mostrado na Figura 3.5 do Departamento de Engenharia Mecânica – DEMEC da UFPR, com o objetivo de analisar o comportamento de módulo elástico, resistência à tração e alongamento na ruptura em função da variação da temperatura de injeção. A velocidade para estes ensaios utilizada foi de 5 mm/minuto, com temperatura de aproximadamente 23°C e utilizou-se um extensômetro EMIC, com comprimento de base (l_0) igual a 25 mm e deslocamento máximo (Δl) de 12,5 mm. Para os corpos de prova que ultrapassaram o limite de deslocamento do extensômetro, foi utilizado o transdutor embutido na máquina de ensaio. A Figura 3.6 mostra em detalhe o extensômetro montado no corpo de prova, conforme utilizado nos ensaios de tração.



Figura 3.4 – Foto do corpo de prova utilizado para ensaio de impacto (a) e tração (b)

3.2.4.2 – ENSAIOS DE IMPACTO

Também para avaliar a influência das condições de injeção no moldado, o ensaio de impacto CHARPY foi realizado de acordo com a Norma ASTM D256-93 (corpo-de-prova mostrado na Figura 3.4a), no equipamento de teste de impacto de marca PANTEC, modelo PW-4, do Departamento de Engenharia Mecânica – DEMEC da UFPR. Uma foto do

equipamento está ilustrada na Figura 3.7, sendo que neste ensaio, utilizou-se um pêndulo de 1 joule.

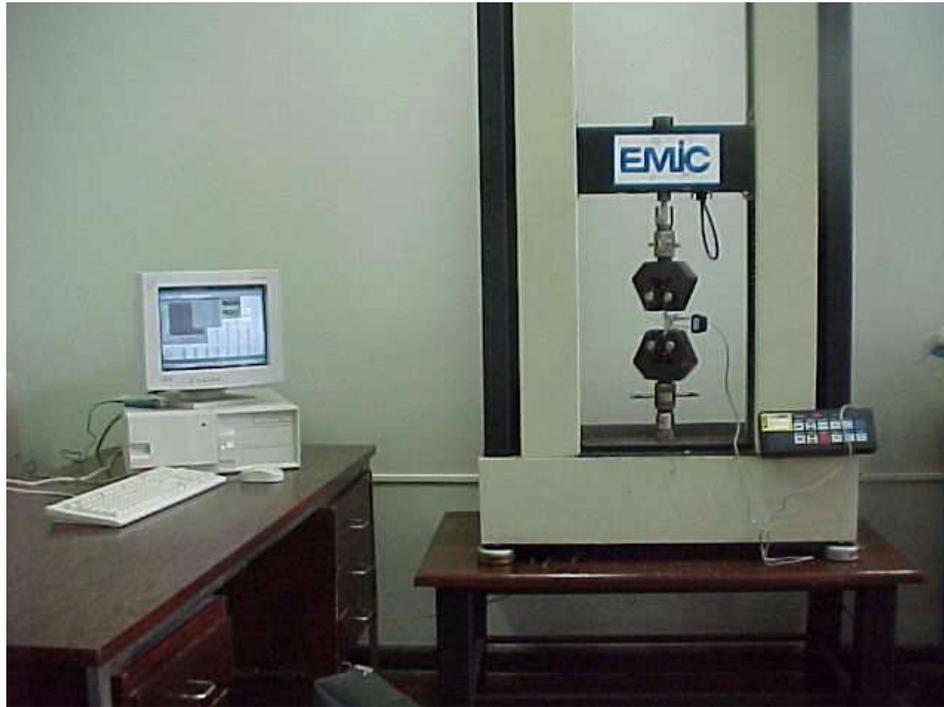


Figura 3.5 - Máquina Universal de Ensaio



Figura 3.6 - Detalhe do extensômetro utilizado no ensaio de tração

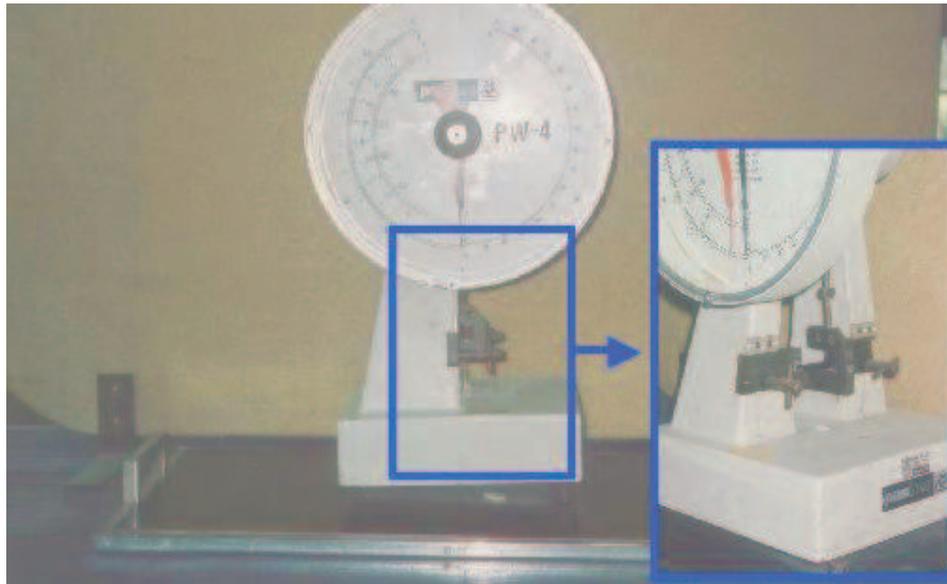


Figura 3.7 - Foto do equipamento de teste de impacto

3.2.4.3 – ANÁLISE DAS SUPERFÍCIES DE FRATURA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Em 1965, o equipamento de microscopia eletrônica de varredura tornou-se comercialmente disponível. Neste, os elétrons são direcionados numa superfície de amostra opaca coberta por um filme condutivo (Billmeyer, 1970).

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi usada para a análise de superfície das amostras submetidas aos ensaios de tração e de impacto injetadas sob diferentes temperaturas de injeção. Para esta técnica, um feixe de elétrons varre a superfície das amostras e as suas imagens se apresentam com uma aparência natural em três dimensões.

Esta análise foi realizada com o equipamento de microscopia de modelo EDAX do Laboratório de Materiais do LACTEC, com uma voltagem de 10 kV, como na foto apresentada a seguir na Figura 3.8.



Figura 3.8- Foto do equipamento de microscopia eletrônica de varredura

A preparação das amostras foi feita a partir de um processo de metalização com ouro pela técnica de “sputtering”, no equipamento SCD 005 sputter coater da BAL-TEC do Laboratório de Materiais do LACTEC. Fotos deste equipamento estão mostradas a seguir na Figura 3.9.

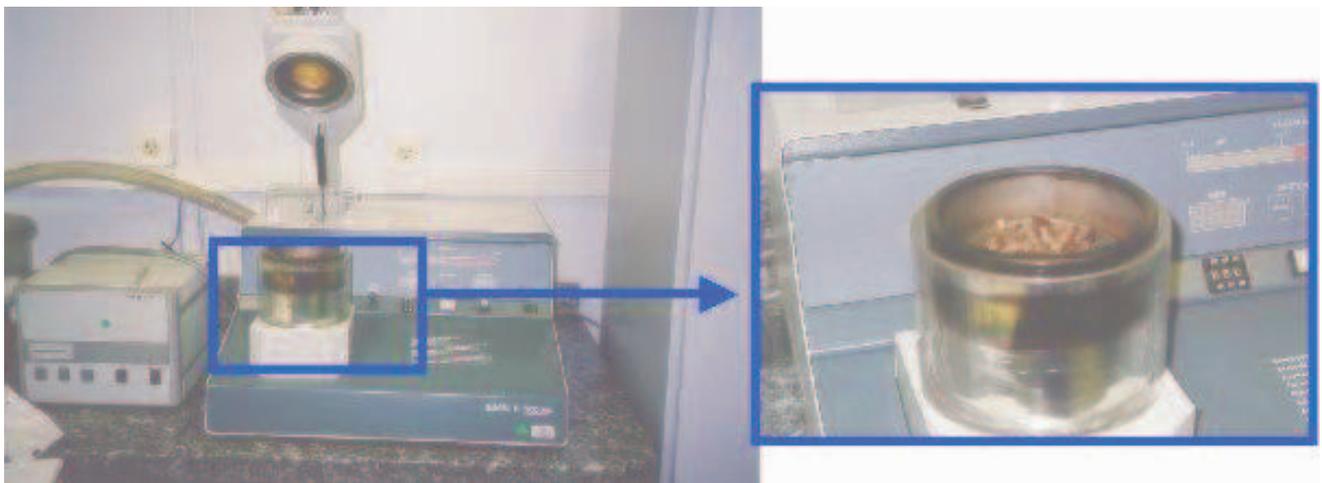


Figura 3.9 - Equipamento para metalização das amostras para análise de microscopia eletrônica de varredura

3.2.5 – ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para analisar a variação e a dispersão dos resultados obtidos dos testes de tração e de impacto para PP puro e compósitos de PP20%FV e PP30%FV, houve a necessidade da aplicação de técnicas estatísticas.

Normalmente se avaliam os dados obtidos experimentalmente através da média aritmética e, às vezes, o desvio padrão. Esta é uma análise simplificada que não consegue verificar se ocorrem diferenças significativas entre diferentes populações de amostras. Para dar maior confiabilidade nos valores obtidos é muito importante e interessante que se faça uma análise estatística comparativas de médias. Para tal, foi verificado diferenças significativas estatisticamente nos resultados das médias dos ensaios das amostras, utilizando-se um software comercial (ESTATÍSTICA) e o teste comparativo de médias Tukey.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – PROPRIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS E TÉRMICAS

4.1.1 – DENSIDADE RELATIVA

As densidades do PP puro, PP + 20% FV e PP + 30% FV, que a partir de agora serão referenciados como PP0%FV, PP20%FV e PP30%FV, respectivamente, foram medidas experimentalmente de acordo com a seção 3.2.2.1 (3 a 10 testes para cada ponto) e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.1, na qual se observa uma grande precisão nas medidas (baixo desvio padrão) e um excelente acordo com os valores teóricos provenientes da regra das misturas. Nesta tabela também são mostrados os valores fornecidos pelo fabricante, os quais se encontram afastados em menos de 4% dos valores medidos.

Tabela 4.1 – Comparação de valores de densidade medidos experimentalmente com os informados pelo fabricante

Material	Densidade medida (g/cm ³)		Densidade calculada - Regra das misturas (g/cm ³)	Diferença relativa (%)	Densidade informada (g/cm ³)
	Média	Desvio Padrão			
PP0%FV	0,89	0,014	-----	-----	0,91
PP20%FV	1,01	0,011	1,02	1,26	1,05
PP30%FV	1,10	0,020	1,11	0,90	1,13

Os resultados de densidade foram também plotados na forma de gráfico (Figura 4.1) e neste pode-se confirmar que os dois conjuntos de pontos apresentam uma excelente correlação linear (para valores fixos de densidade para o PP0%FV), de acordo com a lei das misturas ($\rho_{\text{vidro}} = 2,54 \text{ g/cm}^3$). Esta técnica não foi sensível o suficiente para detectar variações

entre os corpos-de-prova injetados em diferentes temperaturas para uma determinada composição.

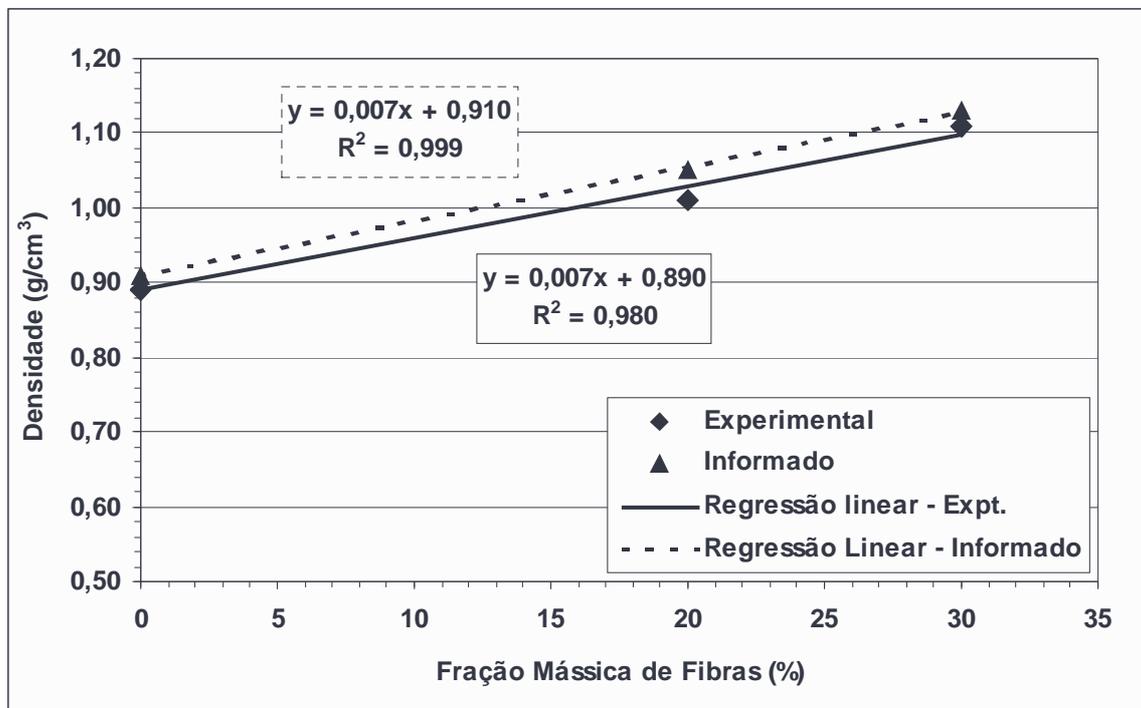


Figura 4.1 – Comparação entre as densidades medidas experimentalmente e as informadas pelo fabricante para o PP0%FV, o PP20%FV e o PP30%FV e regressão linear de acordo com a regra das misturas

4.1.2 – ÍNDICE DE FLUIDEZ

Os resultados de índice de fluidez para o PP0%FV, PP20%FV e PP30%FV estão apresentados na Tabela 4.2.

Muitos polipropilenos podem apresentar valores bastante distintos de MFI, como no estudo de Lee e Jang (1999), por exemplo, reportou 6g/10min, enquanto Kazayawoko et al (1999) utilizou um PP com MFI = 10 g/10min. Polipropileno para a fabricação de fibras pode até mesmo chegar a 800 g/10min, como mostra Wong et al (1995).

Um estudo de Hinsken et al (1991) demonstrou um aumento considerável deste índice para o PP após um ciclo de extrusão adicional a 260°C, o qual passou de 3,1 para 13,8 g/10min devido à quebra de cadeias moleculares que ocasionou diminuição de massa molar. Neste trabalho, um comportamento similar para o MFI foi encontrado, ou seja, processamento em temperaturas maiores tende a aumentar este índice, como é esperado.

Tabela 4.2 – Influência da composição e do processamento no índice de fluidez do material

	Temperatura	PP0%FV		PP20%FV		PP30%FV	
		MFI	Desvio padrão	MFI	Desvio padrão	MFI	Desvio padrão
Anterior à injeção (g/10min) (Valor informado pelo fabricante) - pellets	-----	7,5	0,18	5,0	1,00	2,9	1,55
Após a injeção (g/10min)	170 °C	7,0	0,66	12,4	0,43	7,5	0,93
	190 °C	7,8	0,53	-----	-----	-----	-----
	210 °C	7,7	0,46	13,9	0,90	10,5	0,69
	230 °C	7,8	0,14	-----	-----	-----	-----
	250 °C	9,4	0,31	21,8	0,50	15,6	0,62

A presença de fibras no fundido e seu parcial desalinhamento (Joseph et al 2002) afetam significativamente a dinâmica viscoelástica do fundido (Yamane et al, 1997), dificultando a mobilidade das cadeias moleculares e, portanto, o fluxo. Assim, polímeros reforçados tendem a um menor índice de fluidez em relação à matriz (ver Tabela 4.2). Quando a temperatura de injeção foi aumentada para os compósitos de PP20%FV e PP30%FV, que não possuem a mesma matriz polimérica de polipropileno do PP0%FV, os índices de fluidez dos mesmos aumentaram e isto evidencia que a influencia da cisão ou quebras das cadeias poliméricas foi maior do que o fator de diminuição de mobilidade das cadeias moleculares.

4.1.3 – COMPRIMENTO DAS FIBRAS NOS COMPÓSITOS

A distribuição de comprimentos das fibras (37 a 56 medidas para cada condição) foi significativamente afetada pela moldagem por injeção. Após a injeção à 170°C, o comprimento médio das fibras no compósito PP20%FV e no seu compósito injetado variou de 1137 µm para 637 µm, enquanto para o PP30%FV estas médias foram de 777 µm e 422 µm, respectivamente.

A partir destes números pode-se já inferir que o comprimento médio, para um mesmo conjunto de condições, diminui com o aumento do carregamento do compósito, devido a um maior contato fibra-fibra e ao fato de que as fibras de vidro são frágeis. Estas observações estão de acordo com os trabalhos de Avalos et al (1990) e Fu et al (2000). De fato, o processo de extrusão que originou os pellets carregados influencia o comprimento final médio devido

aos parâmetros de processo (e.g. zonas de temperatura – 170°C, 190°C, 210°C, 230°C e 250°C) e à presença das fibras em si, responsáveis por um maior dano a elas próprias, que neste caso resultaram em uma redução de 62% no comprimento para os pellets com 20% de FV e de 74% para os de 30%.

O processo de injeção para a fabricação dos moldados também influencia o comprimento final, resultando em uma diminuição de comprimento médio da ordem de 45% para os dois carregamentos. Falhas de vários tipos, que reduzem a resistência, podem aparecer durante o processo através do contato fibra-fibra ou do contato fibra com o equipamento usado no processo. A redução no comprimento da fibra durante o processo ocorre através de quebras das fibras nos seus pontos mais fracos ou com falhas (Thomason, 2002). Neste caso, no entanto, a redução proporcional foi praticamente a mesma (44 e 46%) já que as fibras estão se aproximando de um comprimento mínimo na qual o fluxo de resina e o contato fibra-fibra já não são tão eficientes em causar dano à fibra.

Para melhor caracterizar a população de fibras, é necessário descrever a distribuição de comprimentos em histogramas (Tancrez et al, 1994). Assim, as Figuras 4.2. e 4.3 apresentam estes histogramas para os dois carregamentos estudados, sendo que também se pode notar que o processo de injeção reduz o comprimento das fibras (deslocamento das colunas para a esquerda). Esta redução também é evidente na Figura 4.4, que mostra a distribuição cumulativa do comprimento das fibras.

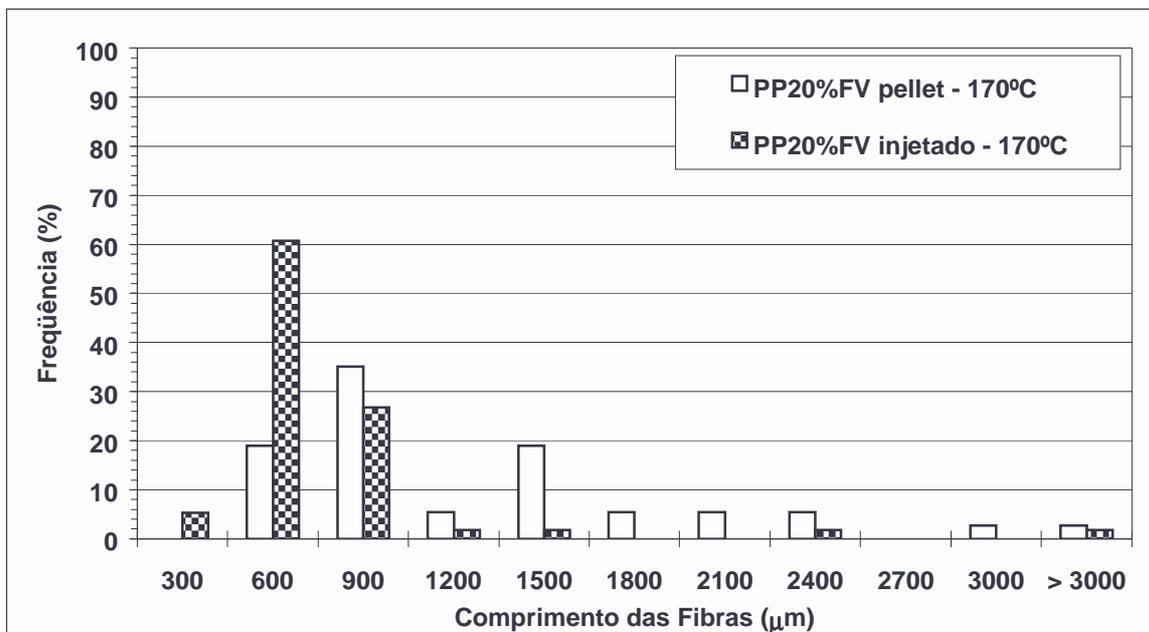


Figura 4.2 – Histograma de distribuição de comprimentos de fibras nos compósitos (PP20%FV) antes e após a moldagem por injeção à 170°C

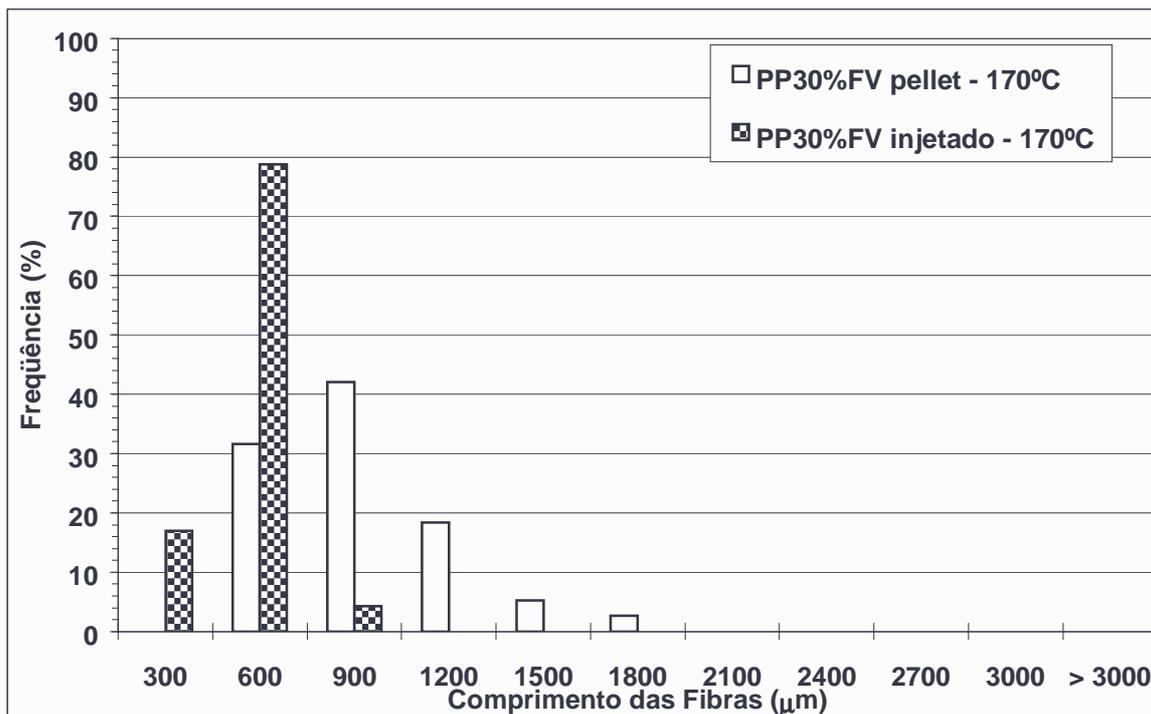


Figura 4.3 – Histograma de distribuição de comprimentos de fibras nos compósitos (PP30%FV) antes e após a moldagem por injeção à 170°C

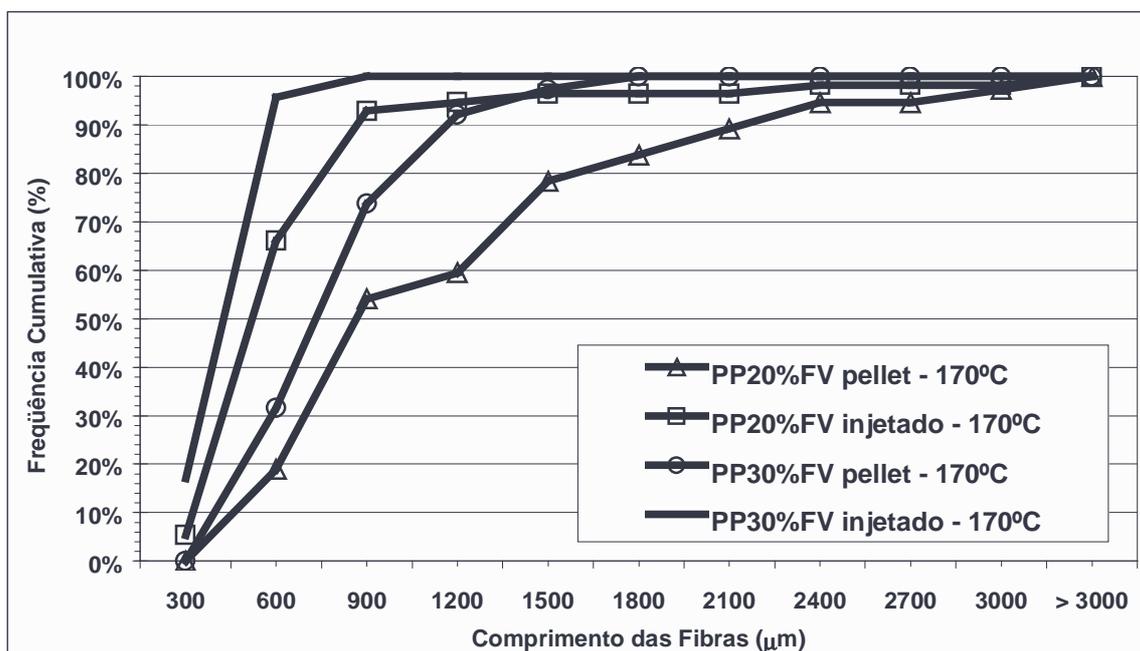


Figura 4.4 – Distribuição cumulativa do comprimento das fibras para os compósitos estudados, antes e após a moldagem por injeção à 170°C

Esta mesma análise de comprimento da fibra de vidro foi também feita para avaliar o comportamento do comprimento da fibra quando a temperatura de injeção é alterada. Os valores apresentados nas figuras anteriores à respeito do comprimento das figuras

correspondem para amostras coletadas em corpos de provas injetados a 170°C. Para efeitos comparativos, foram coletadas amostras de corpos de prova injetados a 250°C para os compósitos PP20%FV e PP30%FV. Os resultados estão apresentados nas Figuras 4.5 e 4.6, e indicam que, para uma menor temperatura de injeção, a ocorrência de quebras das fibras é mais freqüente do que para em temperatura de injeção maior, que por consequência possui uma maior fração de fibras mais longas (Figuras 4.5 e 4.6).

Como visto na seção 4.1.2 (índice de fluidez), com o aumento da temperatura de injeção, houve um aumento no índice de fluidez, diminuindo assim a sua viscosidade. O fato de estar diminuindo a viscosidade, as fibras possuem mais mobilidade, amenizando a ocorrência de quebras, durante a injeção. Fato este também comentado por Thomason (2002), como descrito a seguir. Um possível mecanismo é que um aumento na interação fibra-fundido pode aumentar a viscosidade aparente ocasionando um maior nível de cisalhamento e quebra da fibra. Outro mecanismo é o aumento da interação fibra-fundido que pode provocar uma rápida dispersão das fibras no equipamento que acarretaria num aumento de viscosidade e um número maior de fibras individuais expostas para um cisalhamento precoce que poderiam diminuir o comprimento das fibras (Thomason, 2002).

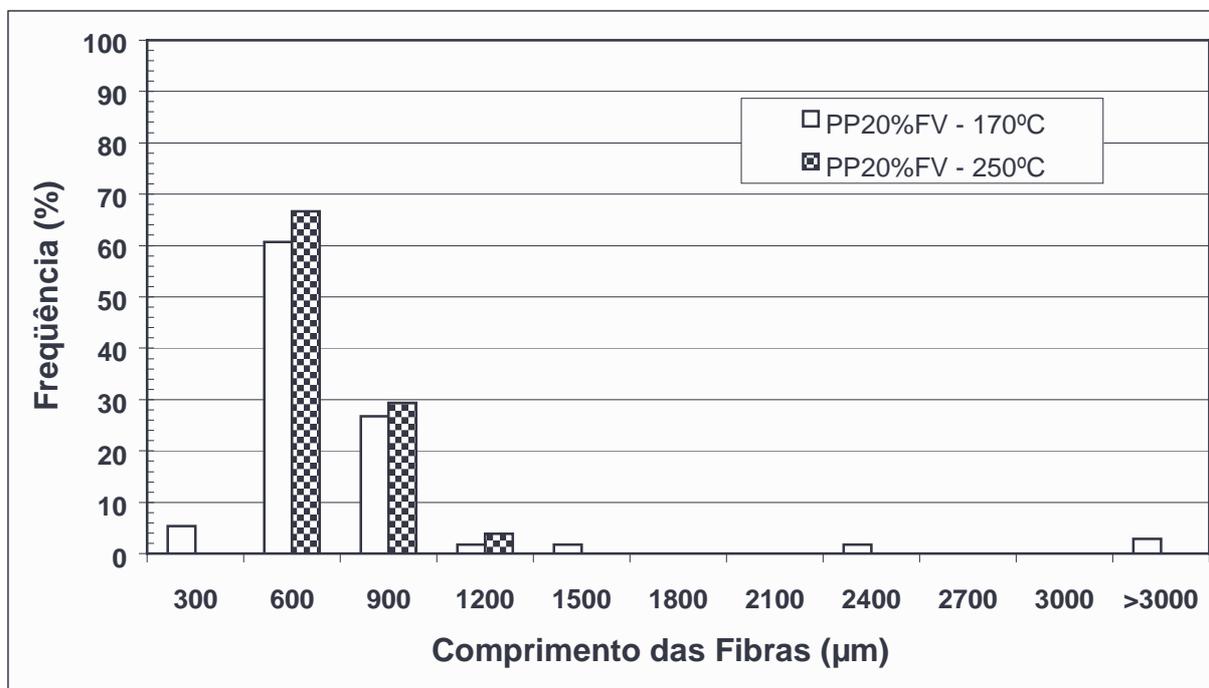


Figura 4.5 – Histograma de distribuição de comprimentos de fibras nos compósitos (PP20%FV) injetados em 170°C e 250°C

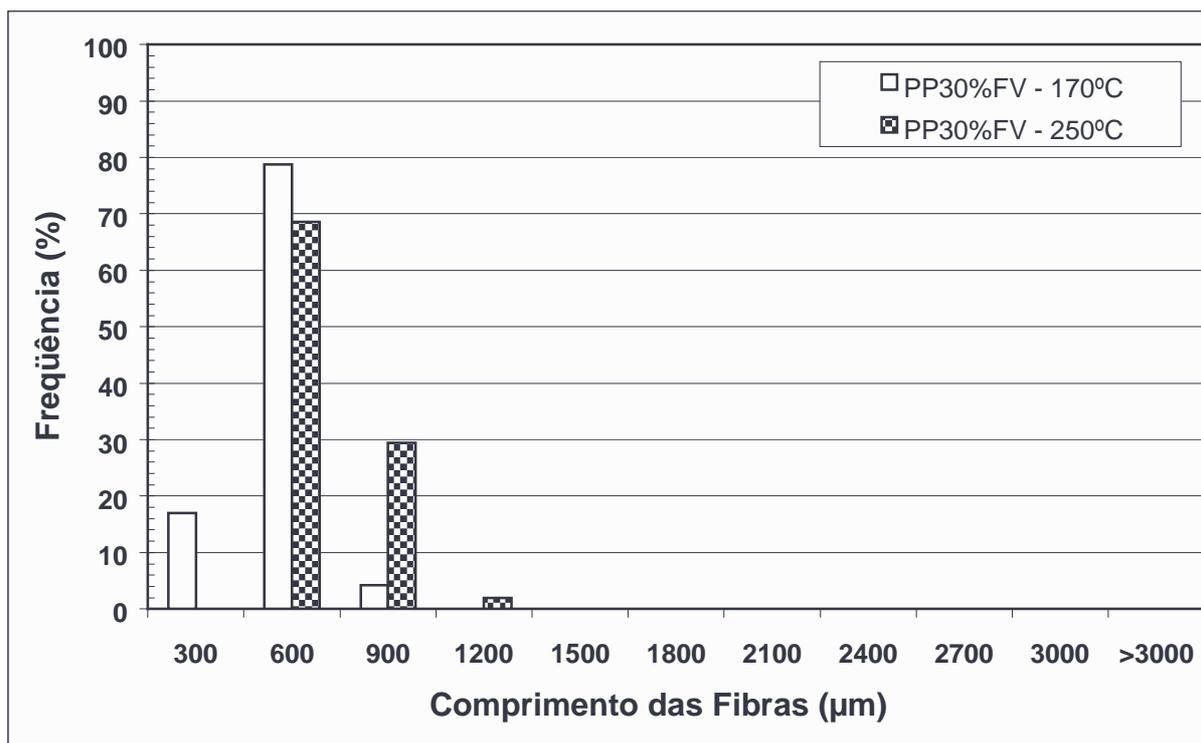


Figura 4.6 – Histograma de distribuição de comprimentos de fibras nos compósitos (PP30%FV) injetados em 170°C e 250°C

4.1.4 – CRISTALINIDADE

Os três principais métodos para se determinar a cristalinidade são os métodos baseados em volume específico, difração de raio-X e espectroscopia de infravermelho (Billmeyer, 1970). O método de difração permite o cálculo da fração relativa de material amorfo e cristalino em uma amostra e o grau de cristalinidade é normalmente baseado na comparação das áreas abaixo dos picos, porém, em outros métodos, utilizam a altura dos picos.

Neste trabalho foi utilizada a técnica de raio-X para determinação de grau de cristalinidade com uma faixa de leitura de ângulo (2θ) entre 10° e 30° e com uma varredura de 2° /minuto. Foram obtidos os difratogramas para as amostras de PP0%FV, PP20%FV e PP30%FV, todas injetadas com temperatura de 170°C, como mostrado na Figura 4.7 e amostras de PP0%FV com temperatura de injeção variada de 190°C, 210°C, 230°C e 250°C como apresentado na Figura 4.8.

Os gráficos destas figuras anteriores mostram a existência de alguns picos de difração bem definidos, que por comparação com outras referências como o de Schmidtke et al (1997), Ryan et al (1996), Iijima e Strobl (2000), Cho et al (2002) e Somani et al (2001), puderam ser identificados como descritos na Tabela 4.3.

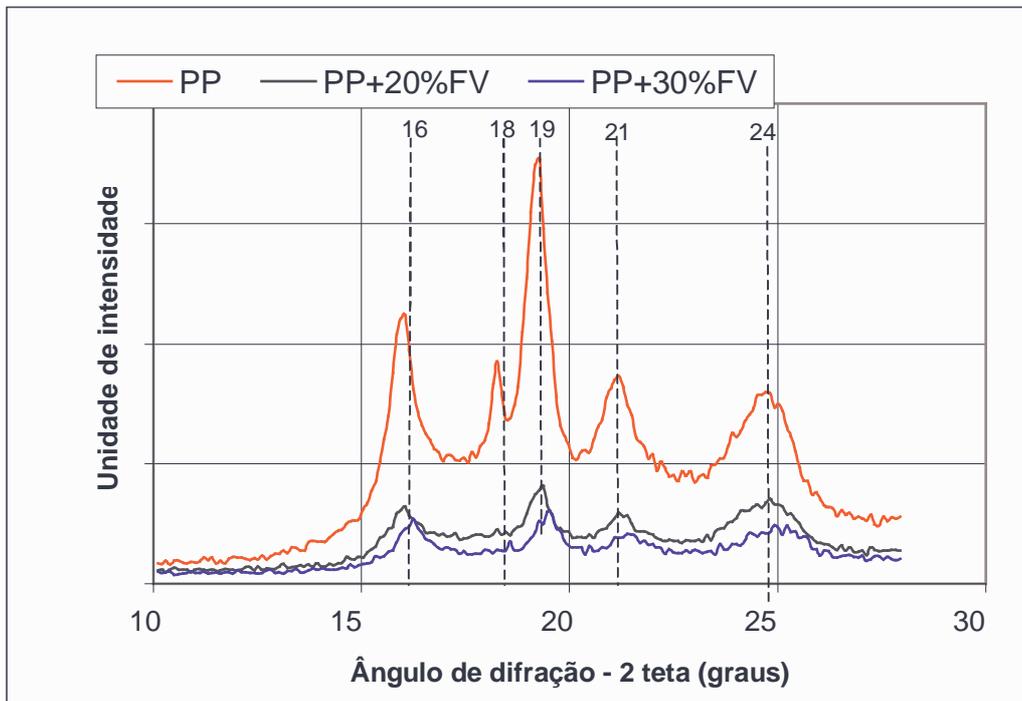


Figura 4.7- Difratomogramas de raio-X de (a) PP0%FV, (b) PP20%FV e (c) PP30%FV, injetados à 170°C

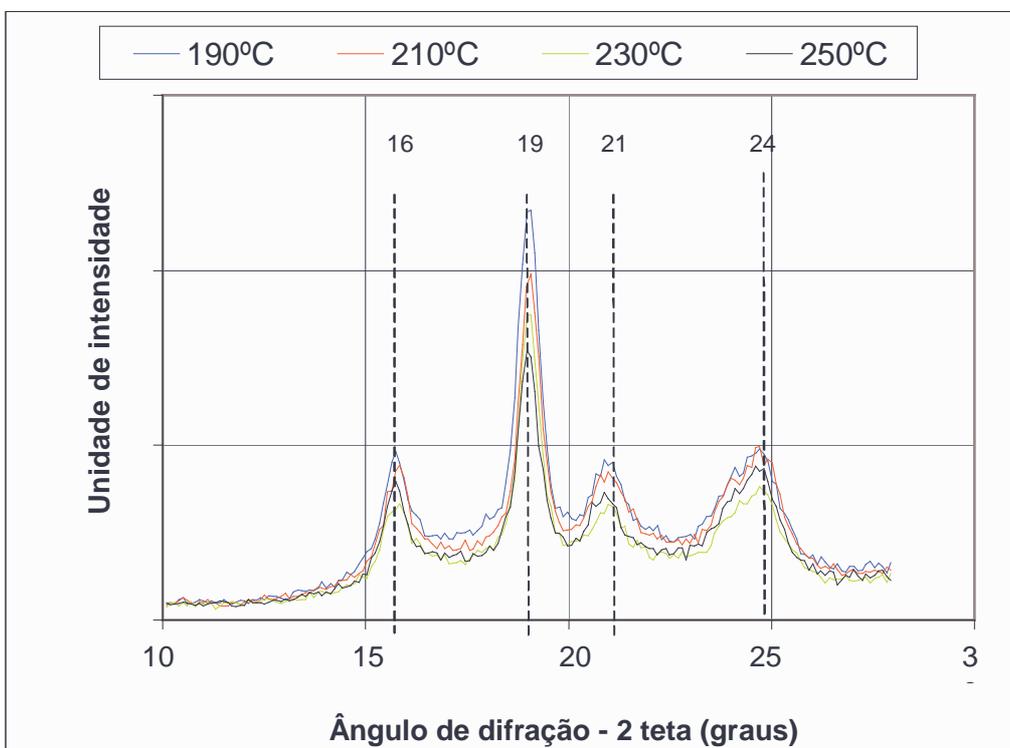


Figura 4.8 – Difratomogramas de raio-X para PP0%FV com temperatura de injeção diferenciada (a) 190°C , (b) 210°C , (c) 230°C e (d) 250°C.

Pelos gráficos da Figura 4.7 nota-se que a curva de raio-X referente à amostra de PP0%FV possui picos bem mais definidos e com maior proporção em relação às curvas das amostras de compósitos de PP20%FV e de PP30%FV e isto mostra que a taxa de cristalinidade do PP0%FV é maior que as de PP20%FV e PP30%FV. Em relação aos compósitos, nota-se que os picos de PP20%FV são maiores que os de PP30%FV, indicando que o PP20%FV é um pouco mais cristalino que o PP30%FV, evidenciando que o fenômeno de empacotamento é ruim para o caso do compósito PP30%FV.

Tabela 4.3 - Picos característicos de difração de raio-X para o polipropileno isotático.

Picos	Picos – referência (2 θ em graus (plano))				
	Schmidtke	Ryan	Iijima	Cho	Somani
---	13,4° (200)				
---		(110)	14,2° (110)	14,2° (110)	14,1° (110)
16,2°	15,8° (020)			16,2° (300)	16,1° (300)
---		(040)	17° (040)	17° (040)	16,9° (040)
18,5°	18,7 ° (211)	(130)	18,5° (130)	18,8° (130)	18,5° (130)
19,4°	20,6° (121,220)				
21,3°		(111)	21,3° (111)		21,4° (111,311)
---		(131, 041)	22° (131, 041)		21,8° (131)
24,9°					

As taxas de cristalinidade dos materiais estudados (PP0%FV, PP20%FV e PP30%FV) foram calculados através da equação 3.4 e estão representados nas Figuras 4.9 e 4.10.

Observa-se que na Figura 4.9, a taxa de cristalinidade diminui com o aumento da temperatura de injeção de 170°C à 250°C, demonstrando que ocorreu o fenômeno de cisão das cadeias poliméricas. Estes resultados de taxa cristalinidade confirmam os resultados de índice de fluidez (MFI), onde o aumento no índice de fluidez com o aumento da temperatura de injeção foi evidenciado.

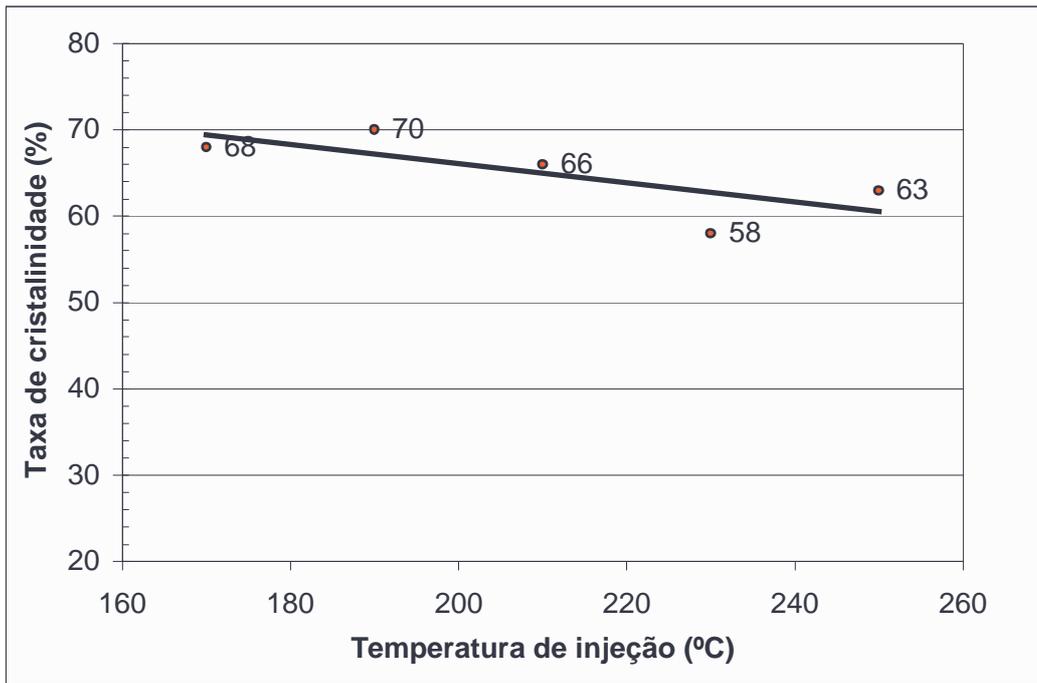


Figura 4.9 - Taxa de cristalinidade para PP0%FV com temperatura de injeção diferenciada de 170°C, 190°C, 210°C, 230°C e 250°C.

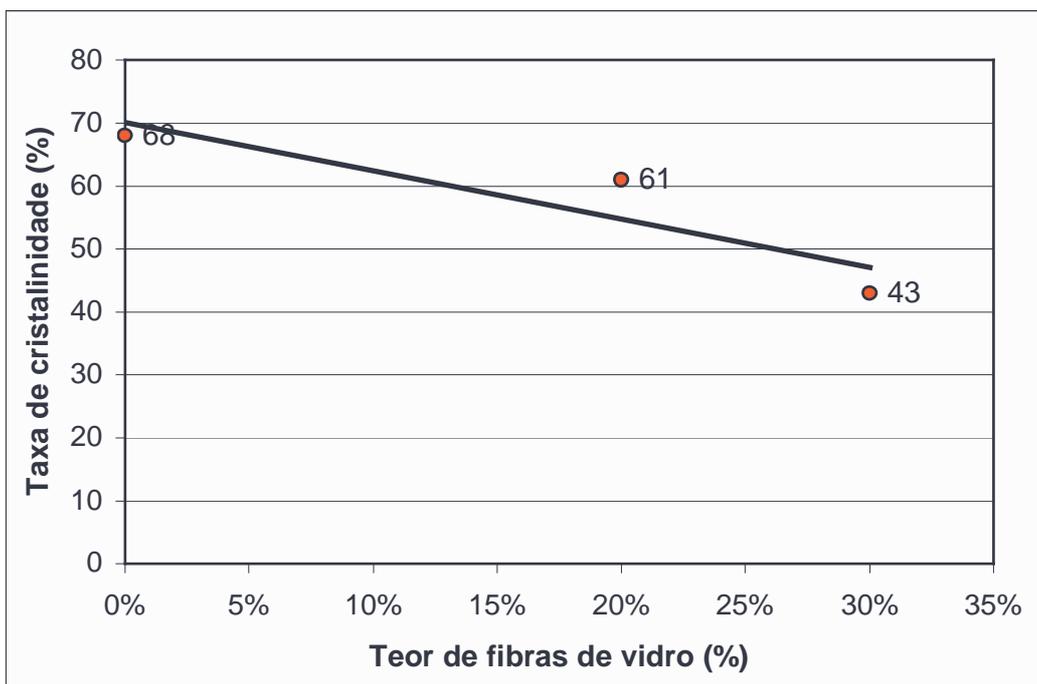


Figura 4.10 – Taxa de cristalinidade para PP0%FV, PP20%FV e PP30%FV injetados à 170°C.

Na Figura 4.10, observa-se que a taxa de cristalinidade também está diminuindo com o aumento de concentração de fibras de vidro de 0% a 30%. Quando esta concentração é

aumentada, existe uma obstrução mecânica das fibras de vidro que dificulta o empacotamento polimérico. Estes resultando, assim como os resultados da Figura 4.9, confirmam os resultados de índice de fluidez, onde o aumento no índice de fluidez com o aumento da concentração de fibras de vidro devido a obstrução mecânica das fibras também foi evidenciado.

4.1.5 – PERDA DE MASSA POR TERMOGRAVIMETRIA

Análises por TGA têm sido utilizadas para várias finalidades, até mesmo para o estudo da dispersão de reforços particulados de vidro em matrizes poliméricas, já que estes materiais apresentam estabilidades térmicas bastante distintas (Liang e Li, 2001). Neste trabalho, o principal objetivo do uso desta técnica foi de: (i) estimar a influência do processamento (temperatura de injeção) na estabilidade térmica do PP, e (ii) estimar a influência da fibra de vidro na estabilidade térmica do PP.

A Figura 4.11 mostra os resultados desta análise para o PP0%FV injetado em diferentes condições de temperatura. Nesta figura, pode-se notar que as curvas são praticamente coincidentes até a temperatura de 250°C. A partir desta temperatura, as curvas começam a apresentar uma leve diferença, sendo que o PP injetado na temperatura mais baixa mostra uma maior estabilidade. Esta leve diferença entre as curvas mostra que ocorreu a cisão das cadeias poliméricas para o material injetado à 250°C. A degradação do PP, com o aumento da temperatura, torna-se evidente; a 300°C, por exemplo, o PP já apresenta uma severa degradação, tendo perdido entre 16 e 25% em massa. Para o polipropileno injetado a 170°C, nota-se que existe um leve aumento na sua estabilidade térmica

A presença das fibras de vidro causa uma pequena alteração na estabilidade térmica do polipropileno, perceptível a partir de 250°C. A 300°C, por exemplo, enquanto o PP não reforçado apresenta, uma perda de massa de 16%, o PP20%FV e o PP30%FV, perderam 13 e 10%, respectivamente. A 350°C estas diferenças já estão bastante acentuadas, e o PP0%FV, o PP20%FV e o PP30%FV, conservam, respectivamente, 27%, 44% e 58% de suas massas iniciais. Choudhury et al (1991) também observaram por TGA que a degradação do PP0%FV é adiada com a adição de reforço, no caso, borracha natural. Wang et al (2003) foram além e sugeriram que a incorporação de fibras de vidro em matrizes de PP/EPDM (etileno-propileno-

dieno terpolímero) exerce um importante papel em aumentar a estabilidade térmica do compósito; no caso citado, este aumento na estabilidade foi de 100°C.

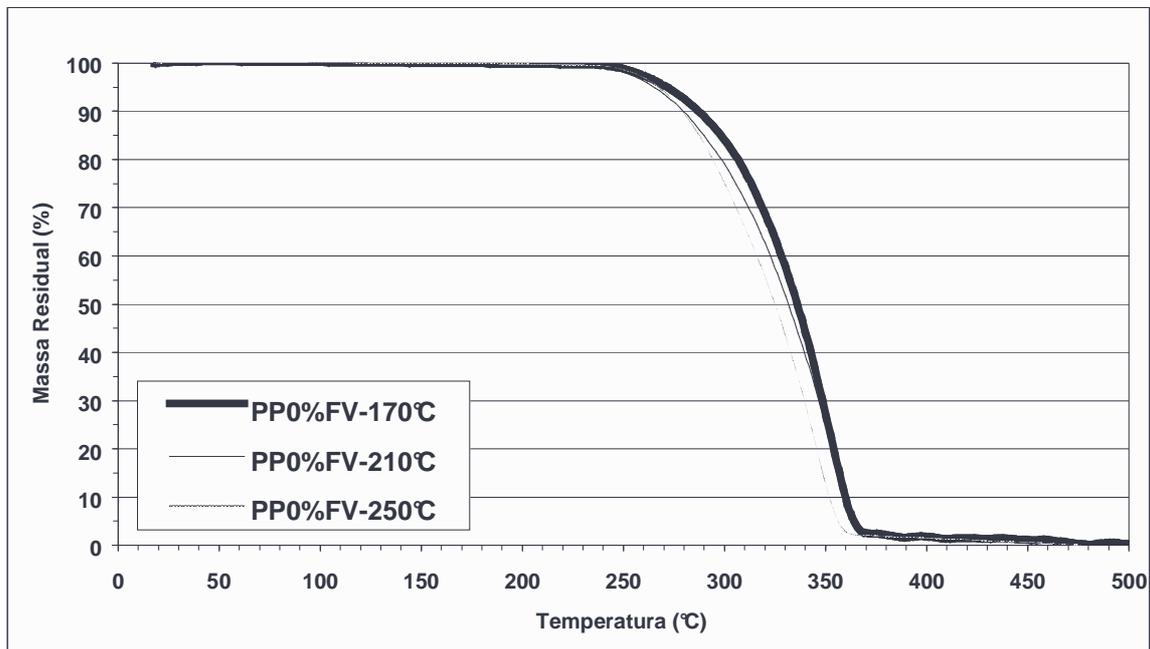


Figura 4.11 – Resultado da análise termogravimétrica para o PP0%FV, injetado a 170°C, 210°C e 250°C

Um outro resultado da Figura 4.12 é que as análises confirmaram o teor de reforço no compósito em 20% e 30% de fibras, que começam a sofrer alguma degradação a partir de 450°C.

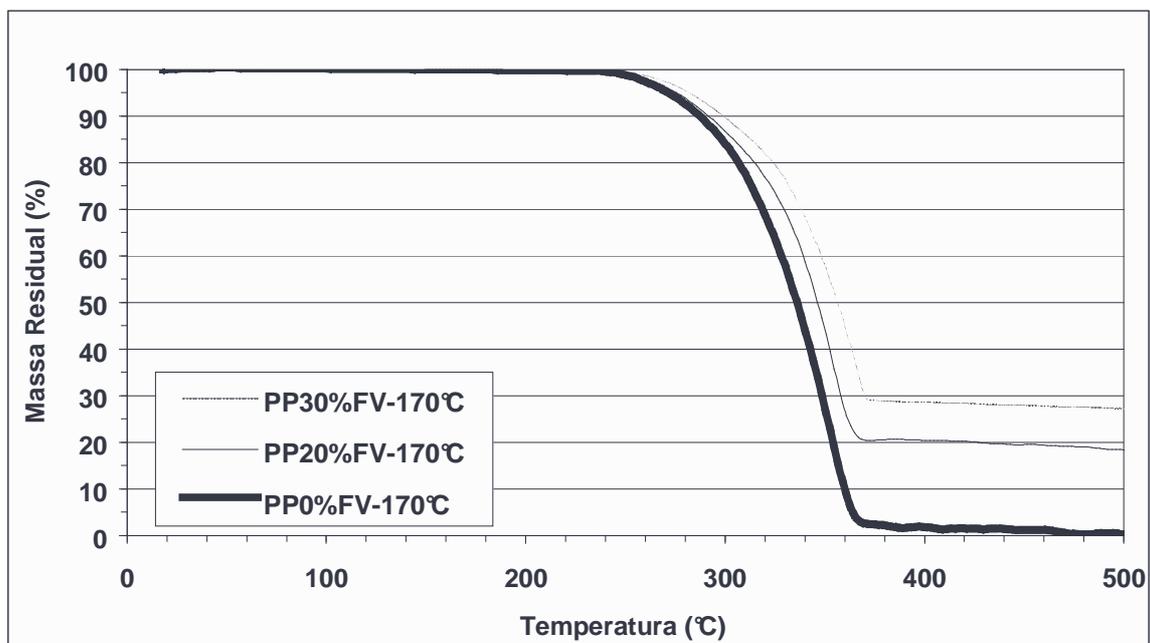


Figura 4.12 – Resultado da análise termogravimétrica para os diferentes compósitos e para o PP0%FV, injetados a 170°C

4.2 – PROPRIEDADES MECÂNICAS

As propriedades dos polímeros processados a partir de um fundido para um estado sólido são fortemente relacionadas com a estrutura e orientação molecular na peça formada. Polímeros semi-cristalinos, como o PP, apresentam uma morfologia estratificada devido ao contato superficial do fundido com a parede fria do molde, enquanto o interior cristaliza em uma estrutura esferulítica clássica e entre elas há uma camada intermediária com elevado grau de orientação e cristalinidade. Tal morfologia estratificada significa que haverá tensões residuais prejudiciais à estabilidade dimensional do moldado e que ocorrerá uma diminuição da resistência devido à possibilidade de delaminação das camadas (Seguela, 1999).

O controle da orientação das cadeias e da estrutura do material pode ser realizado pelo controle cuidadoso dos parâmetros do processo que, juntamente com a estrutura do polímero inicial, serão cruciais na determinação das propriedades físicas e mecânicas do moldado.

No caso de compósitos de matriz de PP reforçados por fibras curtas de vidro, efeitos adicionais como orientação das fibras perpendicular às linhas de fluxo (*fountain flow*) pode levar à perda de reforço na junção de linhas de fluxo no moldado. Transcristalinidade nas fibras acarreta, também, modificação em propriedades devido às mudanças da natureza da fase cristalina e orientação lamelar com relação ao eixo da fibra. Esta natureza e orientação dos cristais governarão o comportamento plástico da matriz, o qual será favorecido por estruturas que beneficiem o sistema de deslizamento de cristais (Seguela, 1999).

Em termos mais abrangentes, a performance de compósitos termoplásticos depende das propriedades intrínsecas e dos teores de seus componentes, da qualidade da interface fibra/matriz e das propriedades cristalinas da matriz. Uma boa adesão interfacial, influenciada pela presença de *sizings*, que são emulsões para proteção da fibra de vidro durante a sua fabricação, e agentes de acoplamento (Roux et al, 2000), é normalmente observada em compósitos reforçados por fibras de vidro e esta boa adesão na interface fibra/matriz será responsável por um aumento considerável nas propriedades do compósito (Lopez et al, 2002).

Algumas propriedades do compósito são dominadas pelas propriedades das fibras, tais como resistência à tração e módulo elástico, enquanto outras, como resistência compressiva e

ao cisalhamento, são governadas prioritariamente pela interface (Rijsdijk et al, 1993), portanto serão as propriedades mais afetadas por modificações na matriz que alterem o comportamento da interface, como por exemplo, mudança de cristalinidade decorrente de mudanças de processamento (e.g. pressão e temperatura).

A adição de fibras curtas à matriz de PP aumenta consideravelmente a rigidez e a resistência à tração, mas acarreta em uma elevada redução na sua habilidade de deformar e por isso há um aumento do caráter quebradiço do material resultante (Tancrez et al, 1994a). Esta seção irá abordar os pontos mencionados acima a partir da avaliação dos compósitos produzidos por ensaios de tração e de impacto.

4.2.1 – COMPORTAMENTO DOS COMPÓSITOS EM ENSAIOS DE TRAÇÃO

O ensaio de tração para o PP0%FV, PP20%FV e PP30% produziu curvas tensão deformação (Figura 4.13, expandida em 4.14) bastante distintas entre si, como era de se esperar. O PP não reforçado apresentou um comportamento dúctil característico de termoplásticos com perfil típico de estiramento a frio, ou seja, elevada deformação na ruptura, com resistência à tração e módulos baixos.

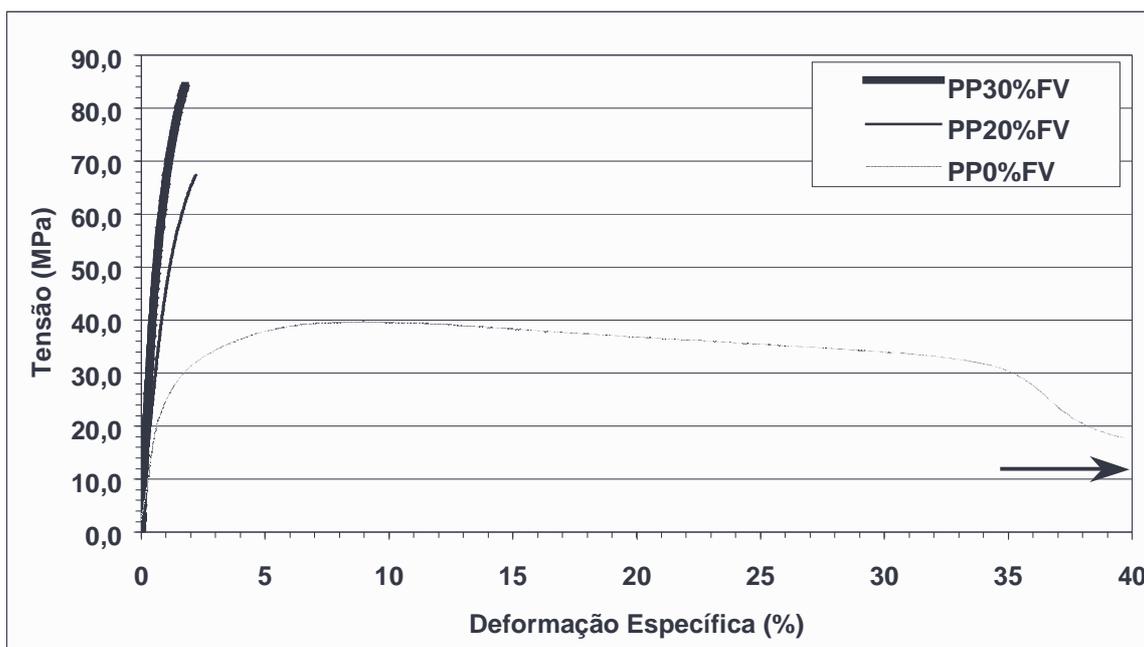


Figura 4.13 – Curvas tensão-deformação típicas para os diferentes materiais analisados obtidas em ensaios de tração a temperatura ambiente (temperatura de injeção = 190°)

Para o compósito, no entanto, há um comportamento frágil, com deformação linear em baixas tensões e deformação não linear para tensões maiores. Quando as fibras curtas são adicionadas há uma redução significativa no estiramento possível e um elevado aumento no módulo e na resistência. Com o aumento do teor de reforço, essas características foram ainda mais acentuadas, especialmente no que se refere à tensão e ao módulo.

A média dos resultados obtidos para as diferentes temperaturas foi compilada na Tabela 4.6, que será detalhadamente discutida nas seções seguintes.

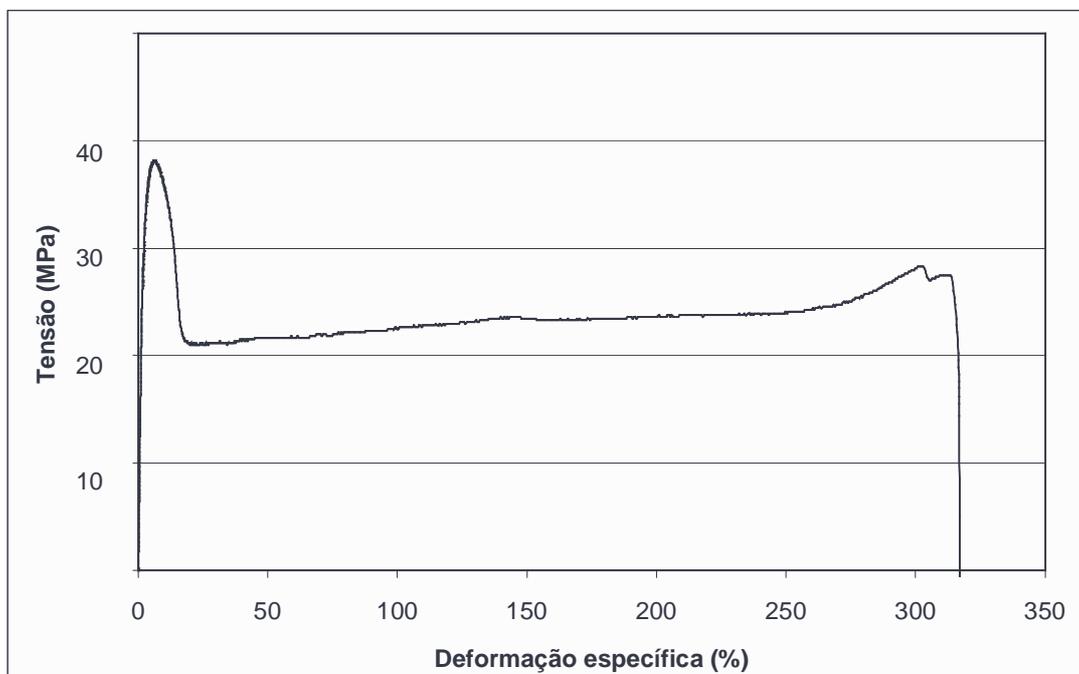


Figura 4.14 – Curvas tensão-deformação típicas completas para os diferentes materiais analisados (temperatura de injeção = 190°)

4.2.1.1 – RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

A resistência mecânica do material aumentou com o teor de fibras (Figura 4.13). Para a temperatura de 170°C, por exemplo, houve um aumento de 40,3 MPa (PP0%FV), para 71,9

(PP20%FV) e 81,9 MPa (PP030%FV), ou seja, um aumento considerável de 78% e 103%, respectivamente, conforme mostrado na Tabela 4.4. Os corpos de prova após o teste de tração estão apresentadas conforme as Figura 4.15.

A maioria dos artigos cita um aumento apreciável de resistência com o aumento da quantidade de reforço (e.g. Thomason, 1996). Fu et al (2000), no entanto, encontraram apenas um aumento marginal de resistência à tração com o aumento da quantidade de reforço, para o mesmo sistema compósito, que foi justificado pela redução do comprimento médio das fibras nos compósitos com diferentes teores de fibras. Ou seja, o efeito do aumento do teor de fibras foi praticamente anulado pela redução no comprimento das fibras.

No trabalho desenvolvido aqui, embora também tenha havido redução no comprimento das fibras com o teor de reforço, este fator não foi prejudicial a ponto de evitar o aumento de resistência do compósito. Este tipo de análise é importante, pois sob tensão de tração, as fissuras começam nas extremidades das fibras e se propagam ao longo da interface fibra/matriz ou através da matriz, até que ocorra a falha. De fato, sabe-se que as extremidades das fibras concentram substancialmente a tensão na matriz adjacente, produzindo amplificação de tensões da ordem de dez ou mais, que somente podem ser aliviadas por fluxo de matriz, descolagem da interface ou fratura da matriz (Fu et al, 2000).

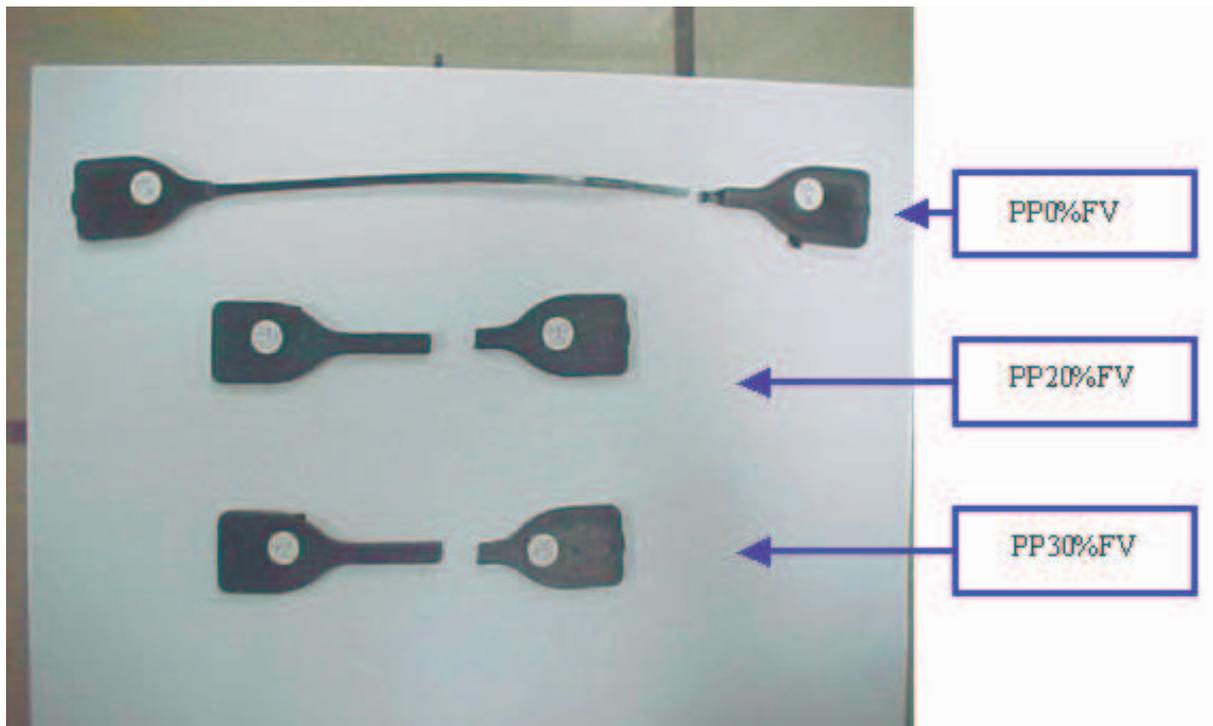


Figura 4.15 – Corpos de prova após o teste de tração

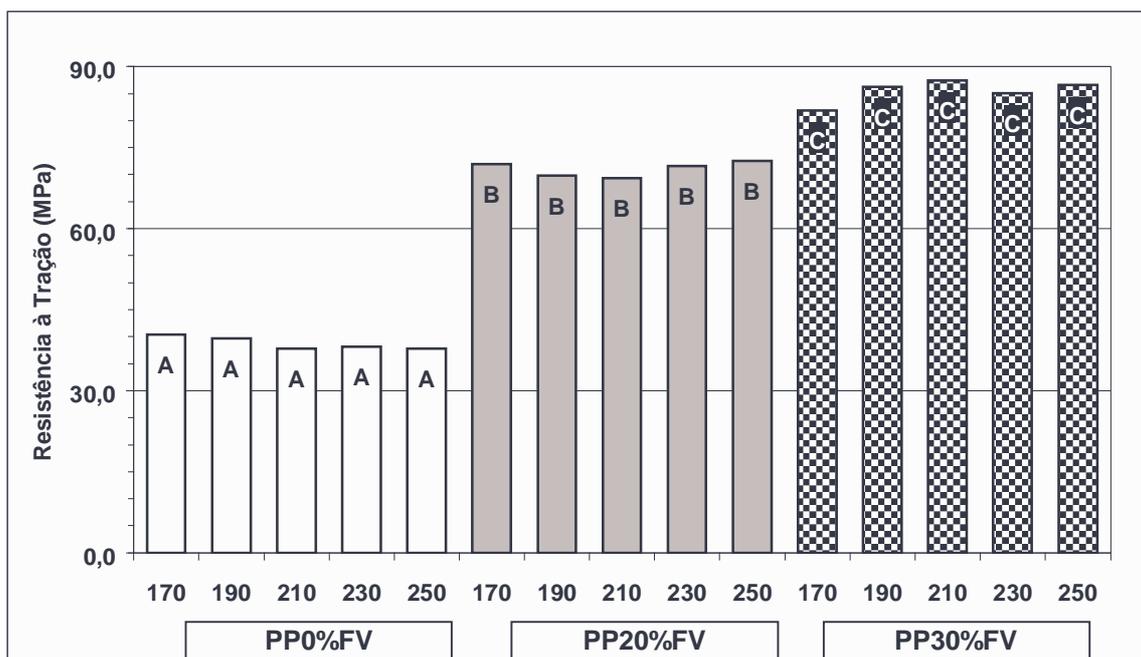


Figura 4.16 – Variação da resistência à tração dos diferentes materiais analisados – letras diferentes indicam diferença significativa entre conjunto de dados ($p < 0,05$)

Tabela 4.4 – Média dos resultados obtidos durante o ensaio de tração para os diferentes materiais

Material	Temperatura de	Resistência à	Módulo elástico	Alongamento
----------	----------------	---------------	-----------------	-------------

	injeção (°C)	tração (MPa)	(MPa)	(%)
PP0%FV	170	40,3	2500	200-500
	190	39,6	2605	
	210	37,8	2366	
	230	38,2	2463	
	250	37,8	2398	
PP20%FV	170	71,9	6905	2,4
	190	69,8	5832	2,5
	210	69,3	6528	2,6
	230	71,6	5953	2,5
	250	72,5	5561	2,5
PP30%FV	170	81,9	10183	1,7
	190	86,3	9397	1,9
	210	87,5	9279	1,9
	230	85,1	9025	2,0
	250	86,6	8262	2,2

Análise estatística dos resultados de resistência à tração não pode identificar o efeito da temperatura nesta propriedade. Assim, as colunas na Figura 4.16 para um determinado material não apresentam diferenças significativas. Os valores de resistência à tração de PP0%FV mostram que existe uma redução no valor do corpo de prova injetado a 170°C para 250°C. Estes valores confirmam os resultados obtidos do ensaio de TGA. Com o aumento da quantidade de fibras, como em PP20%FV e PP30%FV, os valores de resistência à tração aumentam para corpos de prova injetados a 170°C para 250°C, mostrando que as fibras estão protegendo a matriz da degradação.

Portanto, do ponto de vista da resistência à tração somente, pode-se optar por uma temperatura de processamento mais baixa, suficiente para a fusão e fluxo satisfatório do polipropileno. De fato, a baixa estabilidade térmica relativa deste polímero (Verdu, 1999) tende a restringir o uso de temperaturas mais altas para facilitar o fluxo e, ainda, o preenchimento de cavidades de difícil acesso na injeção de peças de geometria complexa.

4.2.1.2 – MÓDULO ELÁSTICO

O módulo elástico dos moldados aumentou significativamente com o teor de fibras (Figura 4.15). Para a temperatura de 170°C, por exemplo, houve um aumento de 2500 MPa (PP0%FV), para 6905 MPa (PP20%FV) e 10183 MPa (PP30%FV), ou seja, um aumento considerável de 176% e 307%, respectivamente.

Vários autores encontraram resultados similares em extrusões/injeções de PP/Fibra de vidro, ou seja, aumento do módulo para compósitos com maior teor de reforço, inclusive é citado um aumento linear (Thomason, 2002; Chiu et al, 1991; Lee e Jang, 1999).

O módulo do PP0%FV, do PP20%FV e do PP30%FV aumentou linearmente para todas as temperaturas avaliadas. Na Figura 4.16, pode-se verificar que o coeficiente de correlação linear variou entre 0,95 e 0,99, indicando a adequação do modelo linear na modelagem desta variação, com isso, apesar dos poucos pontos na reta, pode esperar a adequação da lei das misturas na previsão desta propriedade.

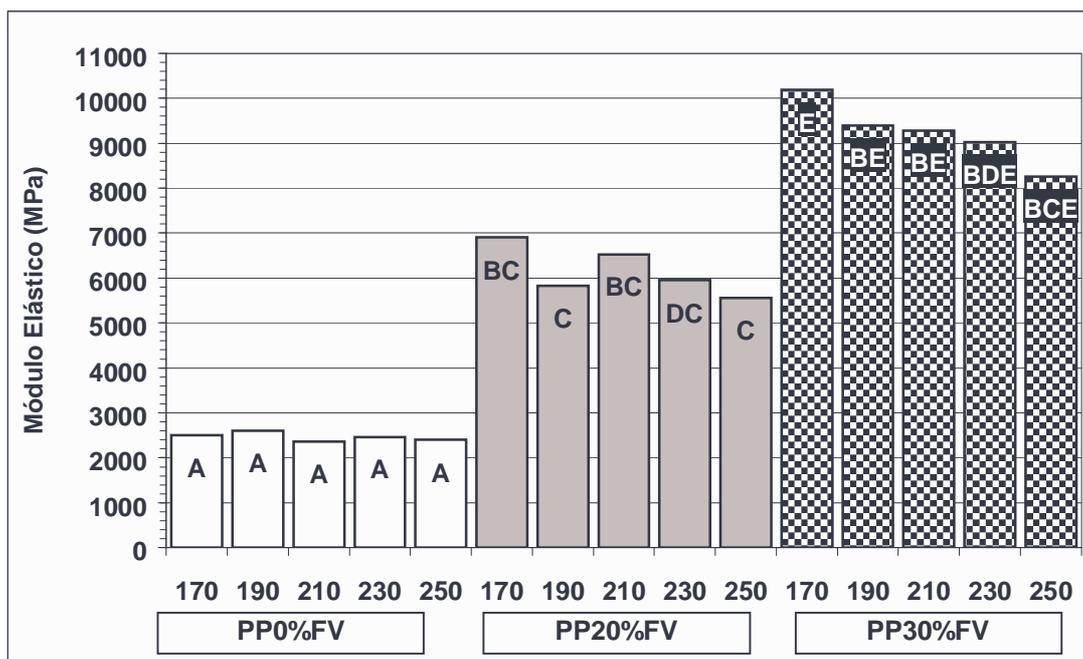


Figura 4.17 – Variação do módulo elástico dos diferentes materiais analisados

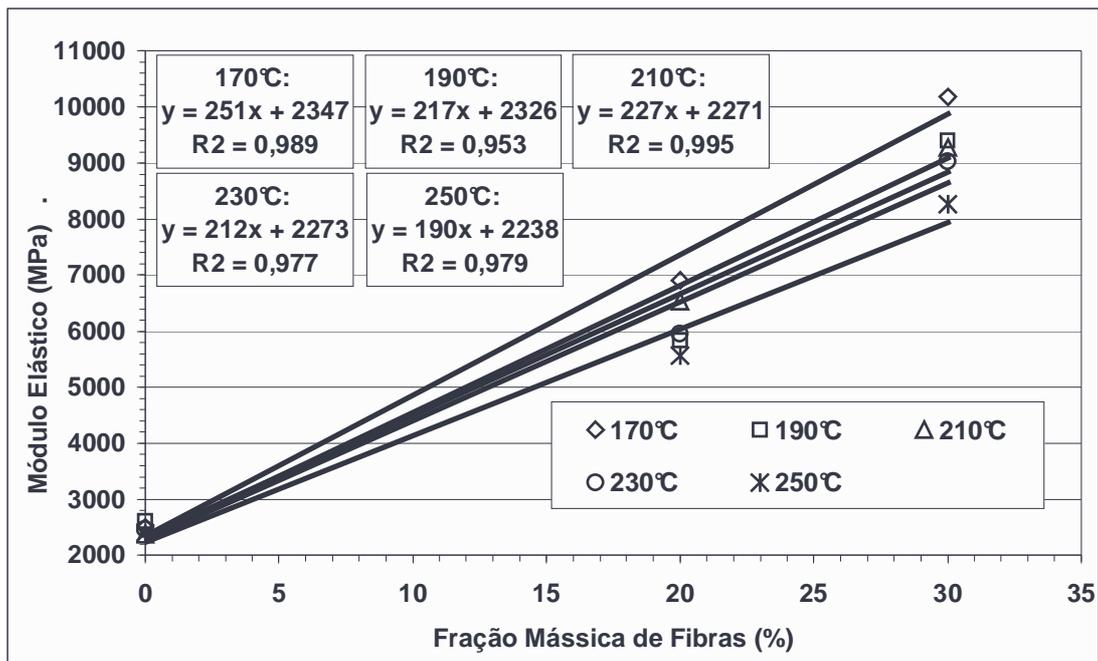


Figura 4.18 – Variação do módulo elástico de compósito de PP/FV, com o teor de fibras.

O efeito da temperatura de injeção no módulo elástico do PP puro (PP0%FV) mostrou uma leve tendência à sua queda com a temperatura. Com relação aos compósitos, no entanto, uma tendência mais acentuada de diminuição do módulo com a temperatura começa a ser identificável. Estes resultados de queda no valor do módulo elástico confirmam os resultados do teste de raio-X onde foi evidenciado a diminuição na taxa de cristalinidade devido a dificuldade de empacotamento. Assim, dependendo das condições de injeção pode-se prejudicar o módulo do PP30%FV a ponto de um PP20%FV poder substituí-lo satisfatoriamente. Na verdade, somente o PP30%FV injetado a 170°C se diferenciou significativamente de todos os PP20%FV.

Sabe-se que o módulo, diferentemente da resistência à tração (Fu et al, 2000), é mais dependente do módulo dos constituintes e do teor e orientação das fibras e menos do comprimento das mesmas, por isso, os resultados tendem a ser menos dependentes das condições de injeção no que se refere à degradação do comprimento das fibras. Talvez por isto, a tendência de diminuição do módulo com a temperatura tenha ficado mais evidente que a diminuição da resistência à tração.

4.2.1.3 – ALONGAMENTO NA RUPTURA

O alongamento do material analisado diminuiu significativamente com a incorporação das fibras. O PP não reforçado (PP0%FV) excedeu a capacidade do extensômetro ($\Delta l = 12,0$ mm e $l_0 = 25$ mm) utilizado e por isso os valores indicados não informam o valor final. Na realidade, estes valores podem ser medidos caso se utilize o transdutor de deslocamento existente na própria máquina de ensaio, atingindo uma deformação específica da ordem de 200-500%. A variação nas medidas de alongamento por este método, no entanto, não possibilitou a identificação de tendências de variação desta propriedade com a temperatura de injeção.

Para o PP reforçado, os valores absolutos de alongamento na ruptura estão na mesma faixa dos encontrados por Thomason (1996), em torno de 2% para um PP reforçado por 30% w/w de fibra de vidro ($l = 0,8$ mm). Thomason (2002) posteriormente encontrou alongamentos um pouco superiores, em torno de 2,8% para o PP (MFI = 35 g/10 min) a 20% e 2,4 para o PP a 30%FV ($l \approx 1,2$ a 1,7 mm).

Com o aumento do teor de fibras há uma tendência de diminuição do alongamento máximo na ruptura e esta tendência é causada pelo efeito do aumento do caráter quebradiço do compósito causado pelo seu enrijecimento com o aumento do teor de fibras. Um outro fator importante que pode ser considerado é a adesão da fibra na matriz, que quanto menor for o alongamento significa que melhor está sendo a adesão da fibra e matriz.

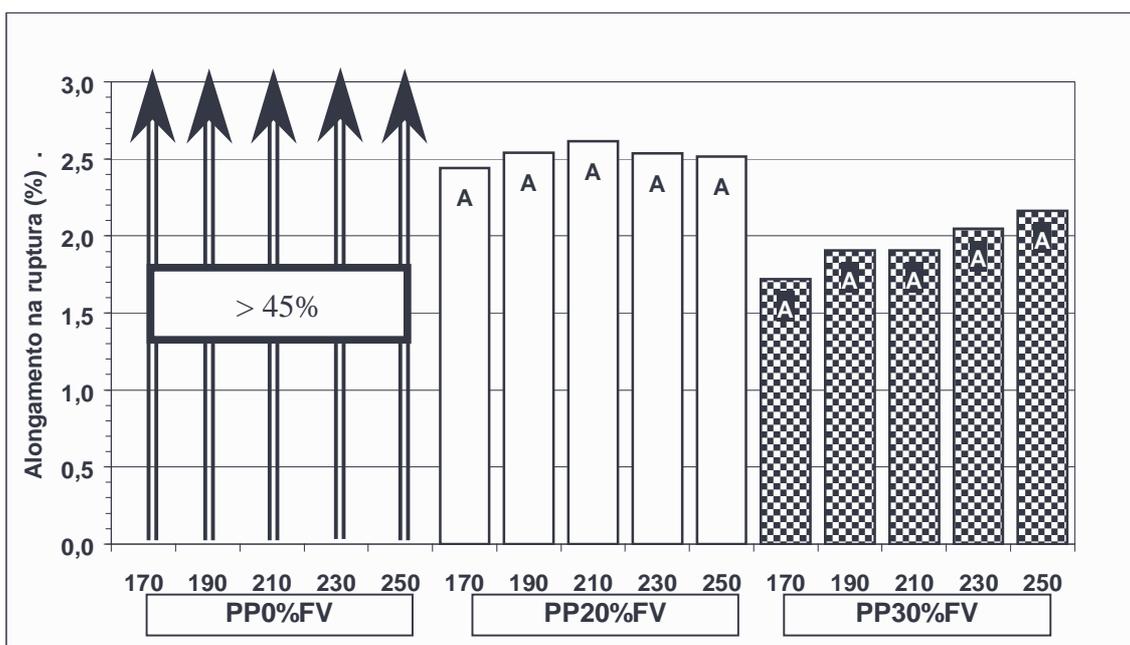


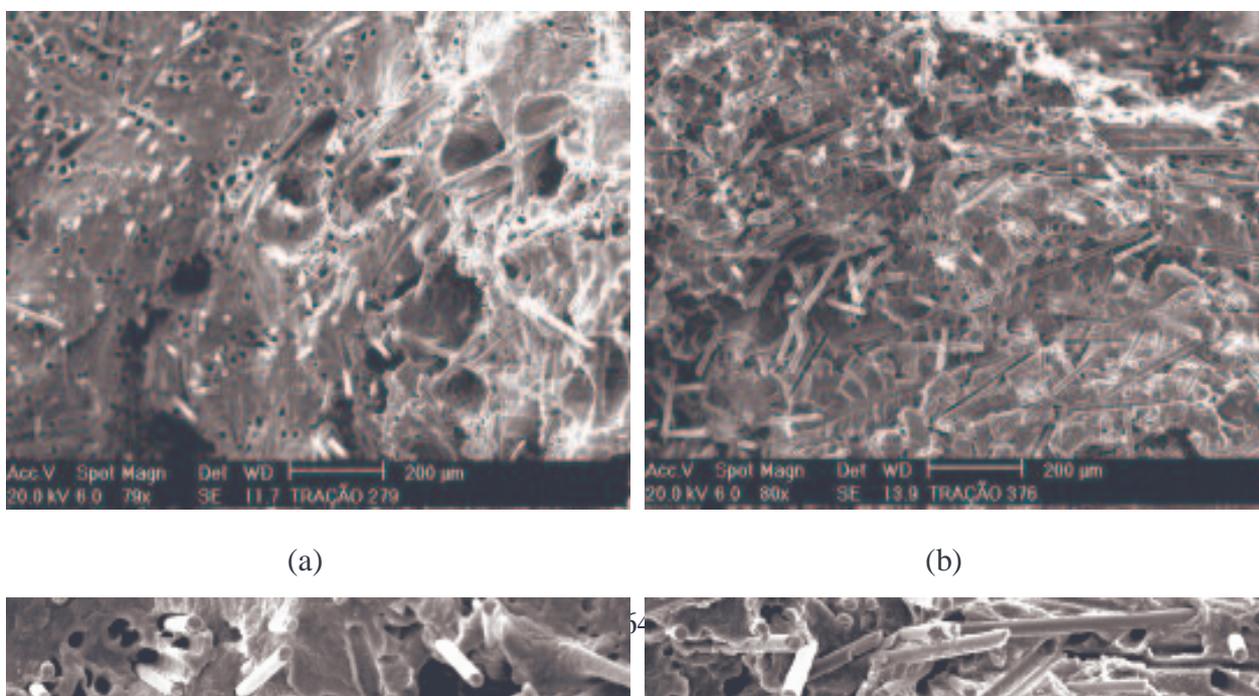
Figura 4.19 – Variação do alongamento na ruptura dos diferentes materiais analisados

De acordo com Fu et al (2000), a causa deste fenômeno é a formação de fissuras na matriz nas extremidades das fibras e subsequente formação progressiva de fissuras nas fibras mais curtas com o aumento da deformação. Inicialmente, este processo pode ser acomodado pela transferência de carga para as fibras adjacentes que conectam as regiões com fissuras, porém a falha final da peça ocorrerá quando a extensão das fissuras ao longo das regiões mais fracas alcança um nível crítico (fibras e matriz circundante não conseguem mais suportar uma determinada carga).

Um fator interessante que pode ser notado na comparação das Figuras 4.17 e 4.18 é que, para o PP30%FV parece evidente que, com o aumento do módulo (diminuição da temperatura de injeção) há uma diminuição do alongamento máximo suportável pelo compósito. Este efeito não está tão aparente para o PP20%FV, devido ao fato que, neste, a influência das fibras no material final é menos acentuada e, por isso, outros fatores também importantes na resposta do material final se tornam mais importantes, como a estrutura da matriz de PP e com isso mascarar o resultado de alongamento.

4.2.1.4 – ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DE FRATURA

As superfícies das amostras de PP20%FV e PP30%FV submetidas ao teste de tração foram analisadas por métodos de microscopia eletrônica de varredura (MEV), como mostrado a seguir. As amostras de PP0%FV não puderam ser analisadas, pois a área de fratura era pequena.



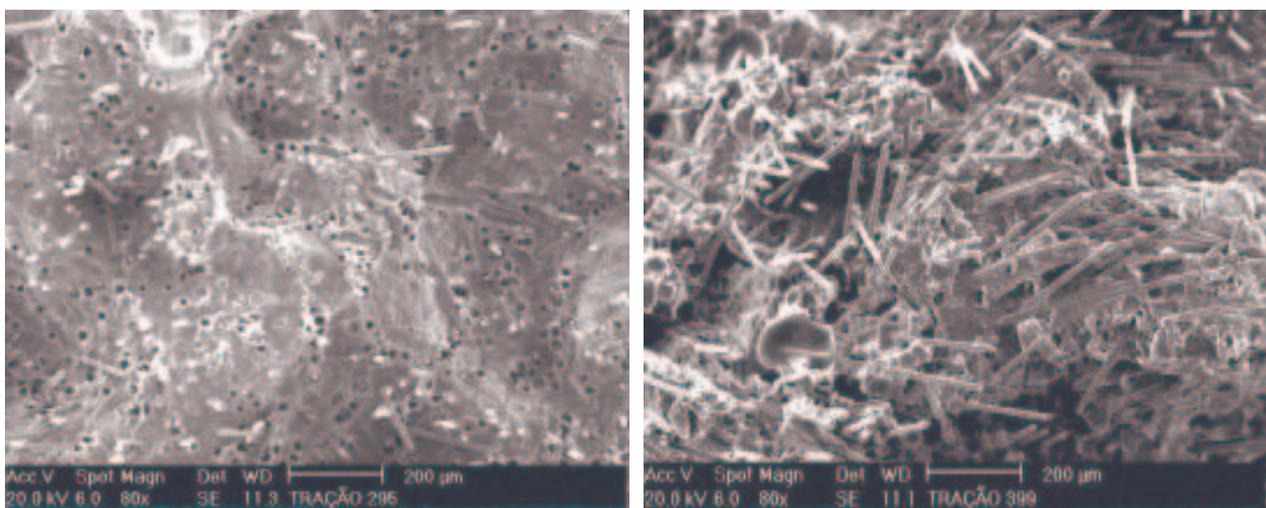
(a)

(b)

Figura 4.20 - Micrografias das superfícies de fratura das amostras de (a) PP20%FV – 170°C (80x), (b) PP30%FV – 170°C (80x), (c) PP20%FV – 170°C (200x), (d) PP30%FV – 170°C (200x), obtidas por microscopia eletrônica de varredura (teste de tração).

A Figura 4.20 mostra as imagens das superfícies fraturadas para os materiais PP20%FV e PP30%FV. Nas fotos da Figura 4.20, podem ser observadas a redução de vazios e a redução de fibras arrancadas (pull out) e o aumento de quebras das fibras, com o aumento da concentração de fibras de vidro. Estes fatos explicam os resultados obtidos dos ensaios de tração das Figuras 4.13 e 4.16 e Tabela 4.4.

Na secção transversal, as fibras de vidro foram deslocadas para fora da superfície da matriz fraturada. Esta observação indica que durante a propagação da trinca iniciada devido à aplicação de tensão, as fibras de vidro se romperam e foram arrancadas da matriz polimérica (Kawaguchi et al, 2003).



(a)

(b)

Figura 4.21- Micrografias das superfícies das amostras de (a) PP20%FV – 190°C (80x), (b) PP30%FV – 190°C (80x), (c) PP20%FV – 190°C (200x) e (d) PP30%FV - 190°C (200x), obtidas por microscopia eletrônica de varredura (teste de tração).

Na Figura 4.20a, que corresponde à imagem superficial da fratura de um corpo de prova de PP20%FV, nota-se que a concentração de arrancamento de fibras e o número de vazios são maiores em relação à Figura 4.20b, correspondente a um corpo de prova de PP30%FV. Como esperado, o aumento da concentração de fibras se torna evidente na Figura 4.20a para a Figura 4.20b. As Figuras 4.20c e 4.20d são as mesmas fotos anteriores, porém com um maior aumento de 200x. Os indícios de arrancamentos de fibras na Figura 4.20a também foram encontrados no trabalho feito por Taipalus et al (1999), que analisou compósitos de polipropileno reforçados com fibras de vidro curtas, sem agente de acoplamento.

Nos estudos realizados por Thomason et al (1994) e Lee e Jang (1999), é comentado o fato de que com o aumento da concentração da fibra de vidro nos compósitos de polipropileno, existe uma redução na porcentagem de vazios, como ocorreu neste trabalho. O molde utilizado foi um molde reaproveitado de um outro já existente e, portanto houve limitações com relação ao caminho do fluxo que pode ter sido responsável pelo teor de vazios.

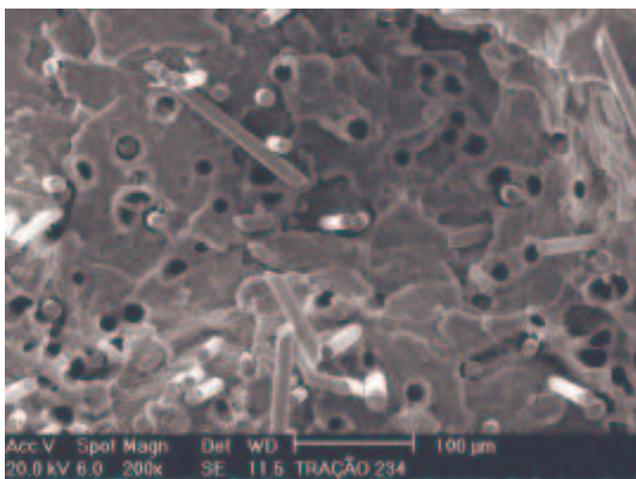
Na Figura 4.21, podem ser observadas mais evidências das tendências comentadas anteriormente. As Figuras 4.21a e 4.21c correspondem às amostras de PP 20%FV, e as figuras

4.21b e 4.21d correspondem às amostras de PP30%FV. Neste caso, nota-se que a concentração de fibras arrancadas é maior para PP20%FV.

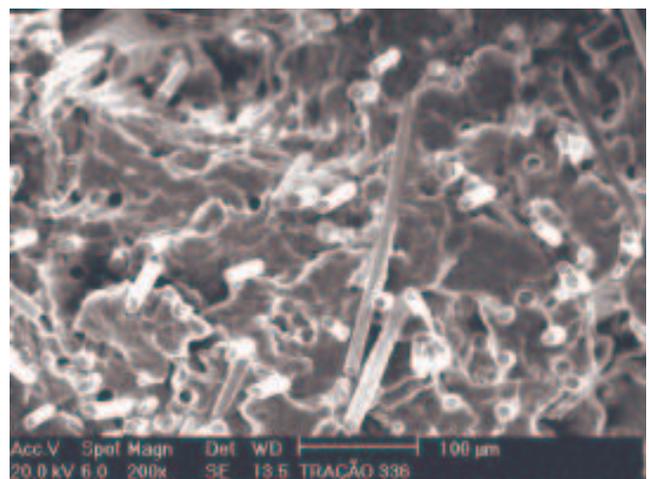
Com o aumento da temperatura de injeção, podem ser observadas na Figura 22, tendências similares vistas com o aumento de concentração de fibras de vidro. As Figuras 4.22a, 4.22b e 4.22c correspondem às amostras de PP20%FV, porém com temperaturas de injeção diferentes, ou seja, 230°C, 250°C e 250°C, respectivamente. Nota-se claramente que existe uma diminuição de arrancamentos de fibras quando a temperatura aumenta de 230°C para 250°C, devido ao fato de ter menos finais de fibras, onde é uma região de concentração de tensão. Nas fotos 4.22d, 4.22e e 4.22f, que correspondem às amostras de PP30%FV com temperaturas de injeção de 230°C, 250°C e 250°C, respectivamente. Nas fotos de maior aumento de 1000x, Figuras 4.22c e 4.22f, estes fatos podem ser melhor observadas.

A temperatura do molde também é um outro fator que pode influenciar o comportamento da fraturas destes compósitos. Uma diminuição na temperatura do molde induz um aumento da tensão de cisalhamento durante o preenchimento do molde e existe uma grande tendência das fibras se orientarem paralelamente para o fluxo de injeção (Fu et al, 2000). Porém este fator não foi explorado neste trabalho.

A diferença na orientação das fibras é também claramente notada através das figuras 4.20d e 4.21d. A geometria do molde, incluindo posicionamento da entrada e caminho do fluxo, tem uma influência marcante na orientação das fibras nos extremos e o centro da peça moldada (Tancrez et al, 1996).



(a)



(d)

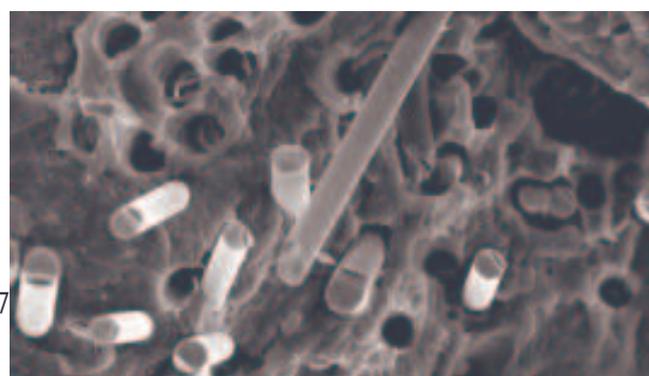
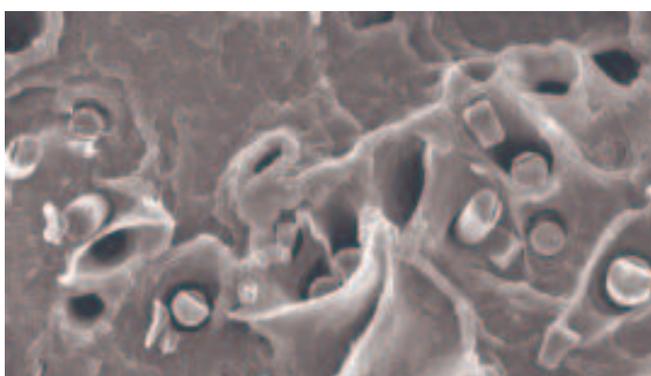


Figura 4.22 - Micrografias das superfícies das amostras de (a) PP20%FV – 230°C (200x), (b) PP20%FV – 230°C (400x), (c) PP20%FV – 230°C (1000x), (d) PP30%FV - 230°C (200x), (e) PP30%FV - 250°C (400x) e (f) PP30%FV - 250°C (1000x), obtidas por microscopia eletrônica de varredura (teste de tração).

4.2.2 – COMPORTAMENTO DOS COMPÓSITOS EM ENSAIOS DE IMPACTO

No caso de ensaios de impacto, é difícil prever se um plástico reforçado ou um não reforçado terá comportamento superior. Isto ocorre porque o aumento de rigidez com o reforço produzirá maior absorção de energia para uma determinada deformação da amostra quando ocorre flexão (antes da quebra), no entanto, fratura ocorrerá a uma deformação menor que o de uma amostra não reforçada devido ao maior caráter quebradiço (De e White, 1996).

A Tabela 4.5 mostra os resultados médios obtidos no ensaio de impacto para energia (J), resistência ao impacto pela norma ASTM D256 (J/m) e também em (kJ/m²). As duas foram incluídas para facilitar a comparação com valores das referências, visto que as duas normas são utilizadas por diferentes autores.

Os valores da tabela foram também incluídos em um gráfico de colunas, para facilitar a visualização, na Figura 4.23.

A resistência ao impacto do PP puro (PP0%FV – MFI \approx 8 g/10 min) esteve na faixa de 22,3 a 13,9 J/m, ou 5,6 a 3,5 kJ/m², abaixo do que foi mencionado por Thomason (2002), \approx 40 J/m (MFI = 35 g/10 min), mas acima do que este mesmo autor mencionou em uma publicação anterior, \approx 1,5 kJ/m² (MFI = 15 g/10 min em Thomason (1997). Tjonget al (2002) também menciona uma baixa resistência ao impacto para o PP puro (1.95 kJ/m²), definindo o PP como sensível à presença do entalhe em carregamento em impacto. Os resultados deste teste de impacto também confirmam os resultados de cristalinidade obtidas por método de raio-X. Com a diminuição de cristalinidade, ocorreu a diminuição da resistência ao impacto dos materiais em questão.

O desvio padrão das medidas de resistência ao impacto não foi considerado alto para o tipo de ensaio em questão, como discutido por Fejeskozma e Kargerkocsis (1994). Para cada conjunto de dados, foram realizados entre 8 e 10 medidas e o coeficiente de variação obtido variou entre 4,0 e 10,2%.

Analisando-se a influência da temperatura de injeção, pode-se notar que há uma diminuição no valor da resistência ao impacto em temperaturas maiores para o PP0%FV e para o PP30%FV. Para o PP20%FV, embora uma tendência ao decréscimo possa ser visualizada, a análise estatística não apontou diferenças significativas. De qualquer forma, estes resultados confirmaram os encontrados por Chiu et al (1991), que mostrou uma diminuição de resistência ao impacto com o aumento da temperatura de extrusão de compósitos PP/fibra de vidro. Estes resultados são também uma indicação de que o índice de cristalinidade do PP está aumentando com o aumento da temperatura de injeção. Ismail et Richardson (2001) cita que este aumento parece ser o resultado de uma maior propensão das fissuras de se propagarem ao longo das fronteiras dos esferulitos por um mecanismo facilitado pela contração diferencial entre as fases cristalinas e amorfas dentro do PP, enquanto considera contrações diferenciais entre a fibra e o PP um fator de menor importância (embora vazios criados por este mecanismo precisem ser considerados).

Tabela 4.5 – Influência da concentração da fibra de vidro e da temperatura de injeção na resistência ao impacto

Material	Temperatura de injeção (°C)	Energia (J)	Resistência ao impacto média (J/m) ASTM D256		Resistência ao impacto média (kJ/m ²)
			Valor	Diferença (%)	

PP0%FV	170	0,22	22,3	Referência	5,6
	190	0,21	20,9	6,28	5,2
	210	0,17	16,5	26,01	4,1
	230	0,15	14,9	33,18	3,7
	250	0,14	13,9	37,67	3,5
PP20%FV	170	0,31	30,6	Referência	7,7
	190	0,27	27,2	11,11	6,8
	210	0,28	28,4	7,19	7,1
	230	0,29	29,2	4,58	7,3
	250	0,28	27,8	9,15	7,0
PP30%FV	170	0,38	38,1	Referência	9,5
	190	0,37	36,9	3,15	9,2
	210	0,38	37,5	1,57	9,4
	230	0,34	34,0	10,76	8,5
	250	0,34	34,1	10,50	8,5

A variação da resistência ao impacto com o aumento da fração volumétrica de fibras também esteve em concordância com os relatos da literatura (Fejeskozma e Kargerksis, 1994; Gupta et al, 1991; Thomason, 1997), ou seja, quanto maior a fração volumétrica, maior a resistência ao impacto para todas as temperaturas analisadas.

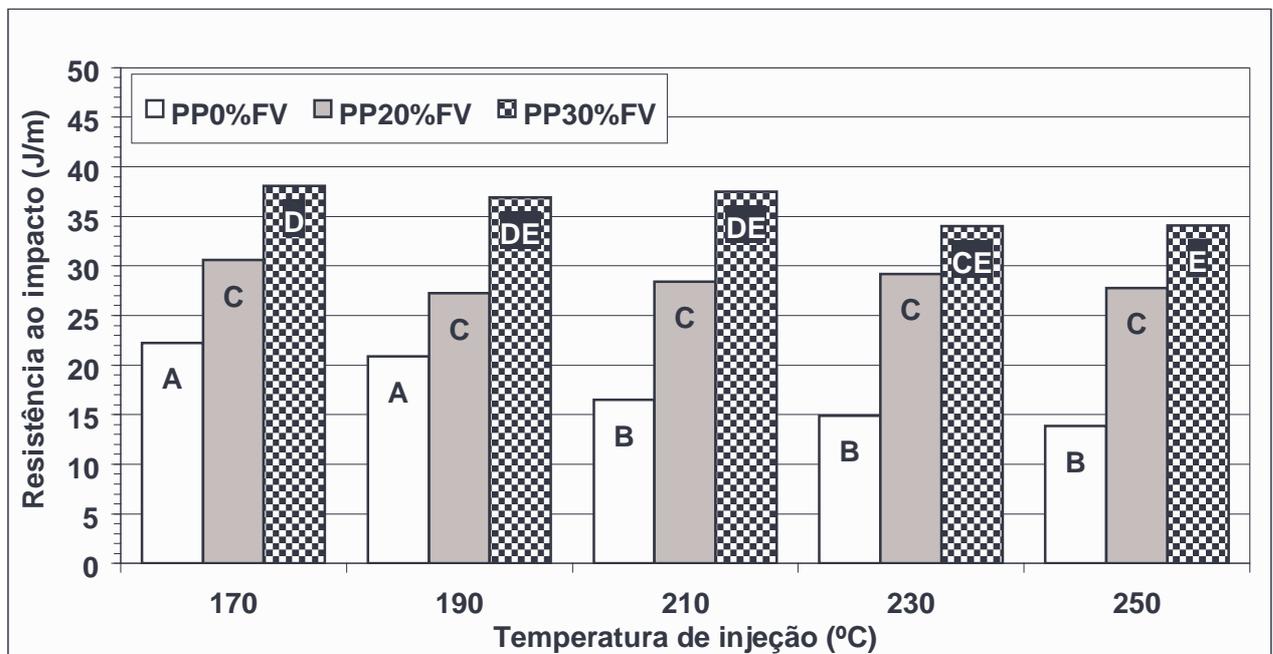


Figura 4.23 – Variação da resistência ao impacto com a temperatura de injeção na moldagem

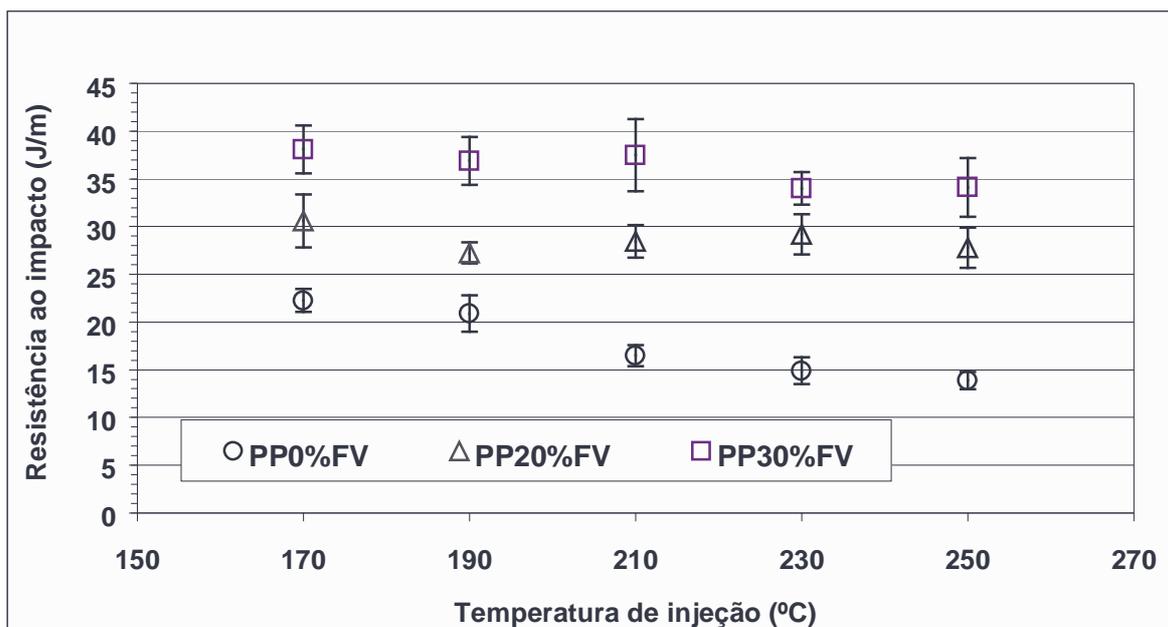


Figura 4.24 – Resistência ao impacto média e Desvio padrão para cada temperatura de injeção

Os resultados deste trabalho apontaram um aumento que variou de 30 a 146% para o valor de resistência ao impacto quando se compara o compósito com o PP puro nas diferentes temperaturas, o que está de acordo com os resultados de Chiu et al (1991), que mencionou um aumento significativo de resistência ao impacto com o teor de fibras em sistemas PP/Fibra de vidro. A presença da fibra no compósito tende a desviar a propagação da trinca no material, fazendo que ocorra um mecanismo de proteção da matriz polimérica.

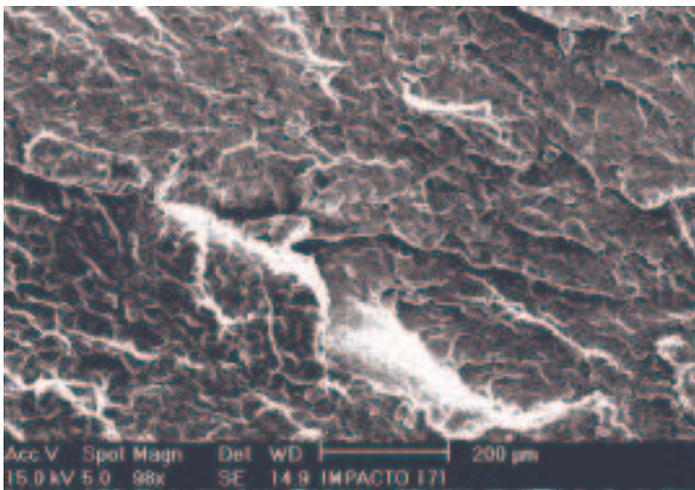
O aumento de resistência ao impacto para maiores carregamentos não foi ainda mais acentuado devido ao fato de que a distribuição de comprimentos das fibras para esta fração volumétrica estava já severamente alterada (Figura 4.23), tanto no pellet inicial como no injetado e, como é de conhecimento comum, comprimentos maiores de fibras favorecem a resistência ao impacto em compósitos PP/Fibra de vidro (Zhou et al, 2002; Peltonen et al, 1995; Fu et al, 1999). Então, esta propriedade também reflete as condições de processamento (injeção) do material compósito, pois estas influenciam a distribuição de comprimento de fibras.

4.2.2.1 – ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DE FRATURA

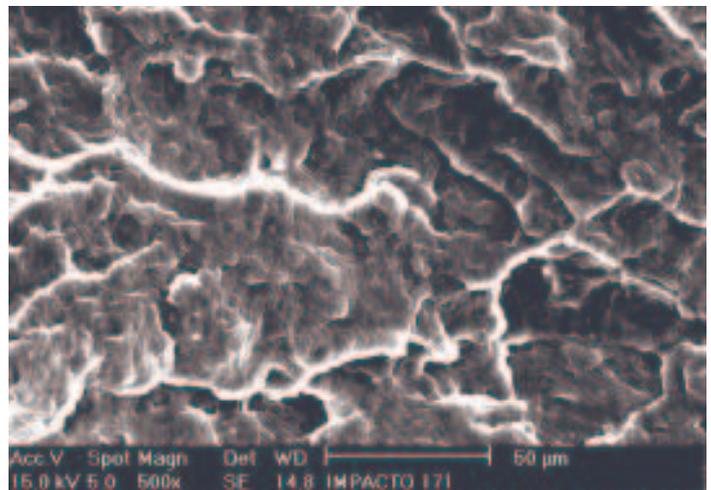
As superfícies da fratura das amostras de PP0%FV, PP20%FV e PP30%FV submetidas ao teste de impacto foram analisadas por métodos de microscopia eletrônica de varredura (MEV), como mostrado a seguir. A Figura 4.25 mostra microestrutura da matriz polimérica e dos compósitos PP20%FV e PP30%FV na região fora da região do entalhe. As Figuras 4.25a e 4.25b são fotos correspondentes à amostra de PP0%FV, diferindo apenas no aumento da imagem de 100x para 500x. As Figuras 4.25c e 4.25d são imagens tiradas de amostras de PP20%FV e as Figuras 4.25e e 4.25f são das de PP30%FV, também diferindo apenas no aumento da imagem como no caso anterior.

A partir destas imagens, um aumento na quebra das fibras pôde ser observado, com o aumento da concentração das fibras de vidro. Com um maior aumento, este fato pode mais evidente.

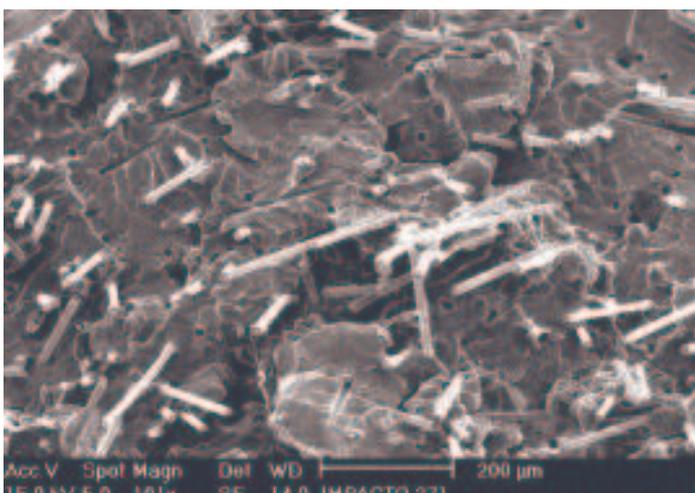
Com a diminuição da temperatura de injeção, tendências similares são observadas na Figura 4.26. As Figuras 4.26a, 4.26b e 4.26c são imagens das amostras de PP20%FV e diferem entre si na temperatura de injeção que são 210°C, 230°C e 250°C, respectivamente. As Figuras 4.26d e 4.26e e 4.26f são imagens das amostras de PP30%FV injetadas em temperaturas de injeção de 210°C, 230°C e 250°C.



(a)



(d)



72

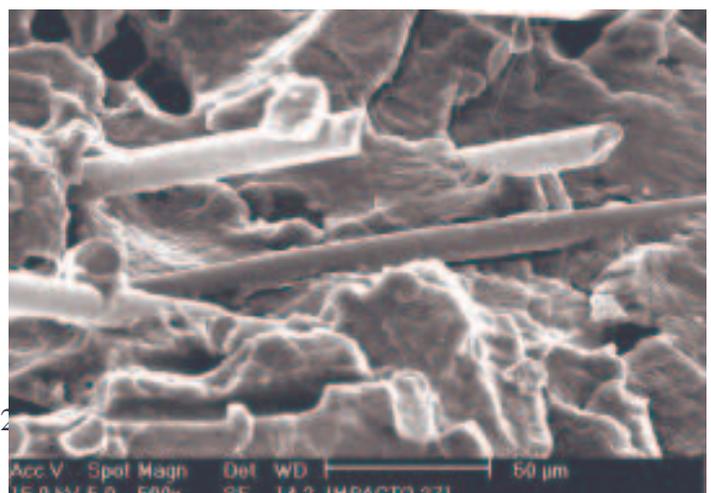
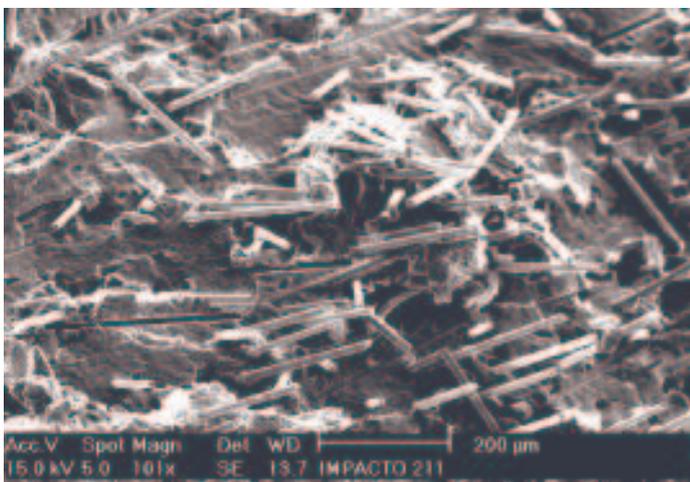
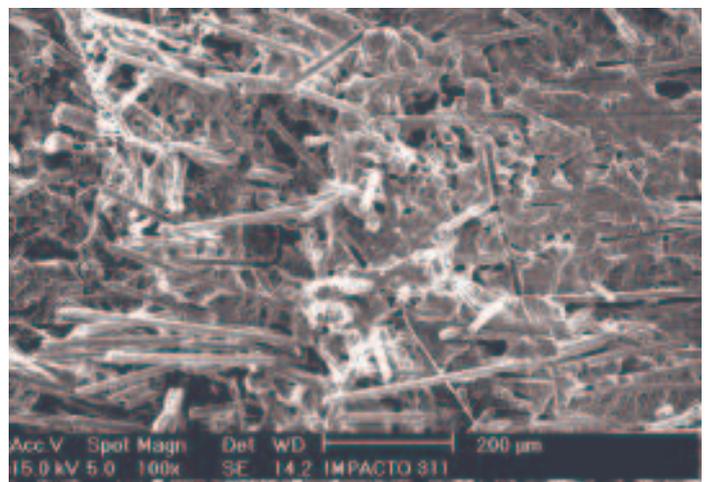


Figura 4.25- Micrografias das superfícies das amostras (a) PP0%FV – 170°C (100x), (b) PP20%FV – 170°C (100x), (c) PP30%FV – 170°C (100x), (d) PP0%FV – 170°C (500x), (e) PP20%FV – 170°C (500x), (f) PP30%FV – 170°C (500x), obtidas por microscopia eletrônica de varredura (teste de impacto).



(a)



(b)

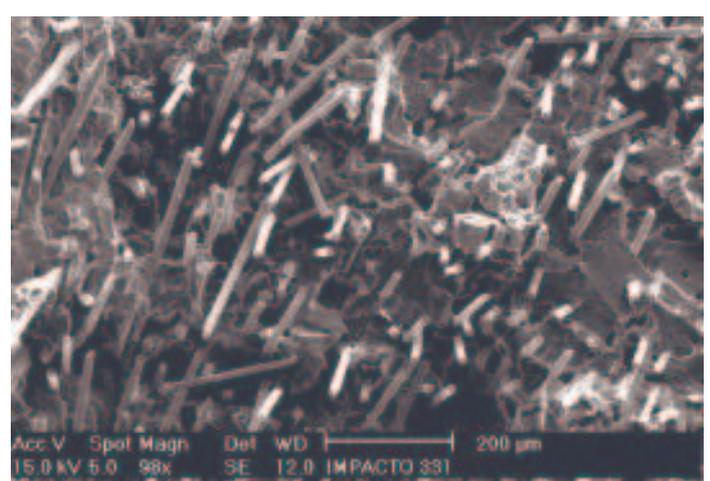
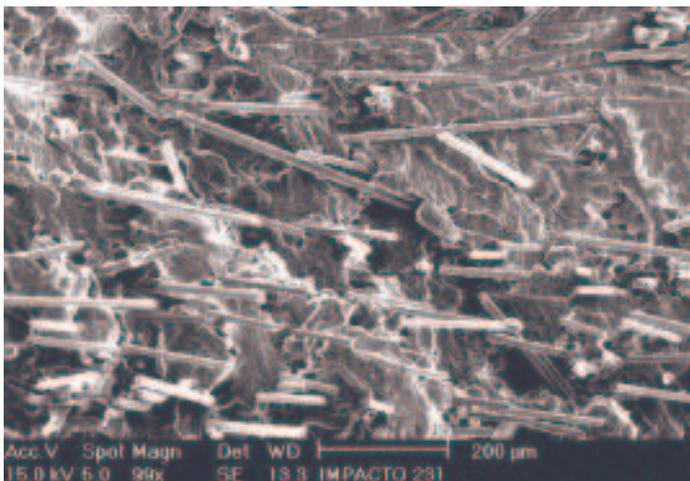
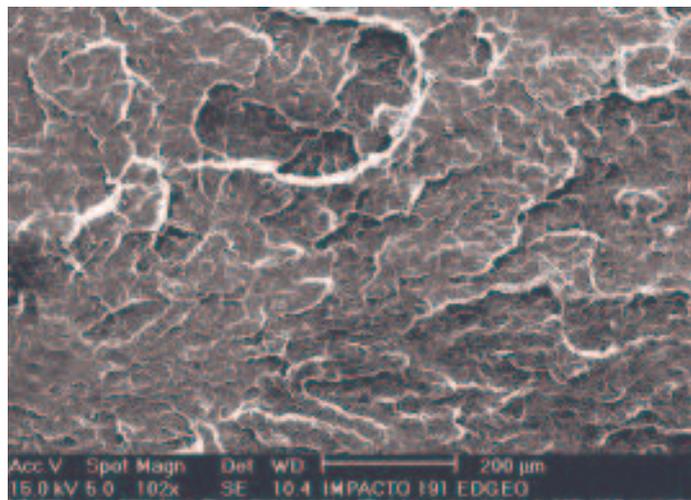


Figura 4.26- Micrografias das superfícies das amostras (a) PP20%FV – 210°C (100x), (b) PP30%FV – 210°C (100x), (c) PP20%FV – 230°C (100x), (d) PP30%FV – 230°C (100x), (e) PP20%FV – 250°C (100x), (f) PP30%FV – 250°C (100x), obtidas por microscopia eletrônica de varredura (teste de impacto).



(a)

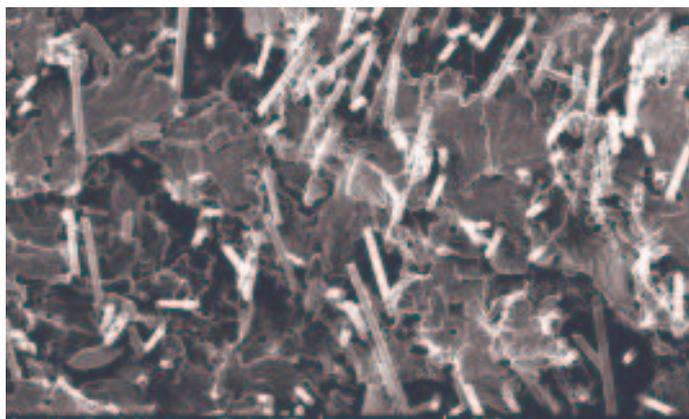
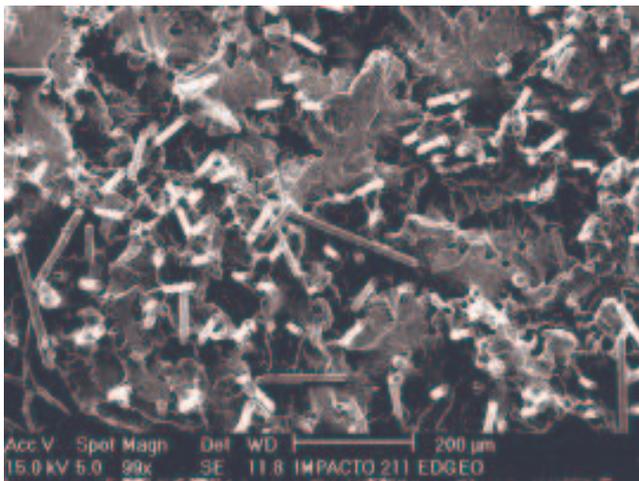
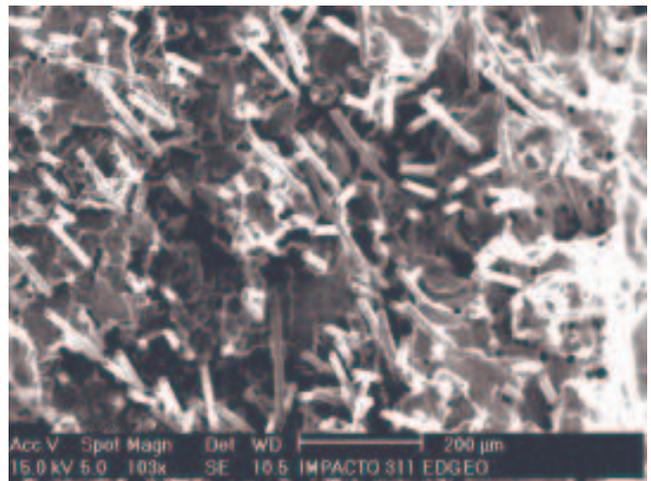


Figura 4.27- Micrografias das superfícies das amostras na região próxima ao entalhe de (a) PP0%FV – 190°C (100x), (b) PP20%FV – 190°C (100x), (c) PP30%FV – 190°C (100x), obtidas por microscopia eletrônica de varredura (teste de impacto).



(a)



(b)

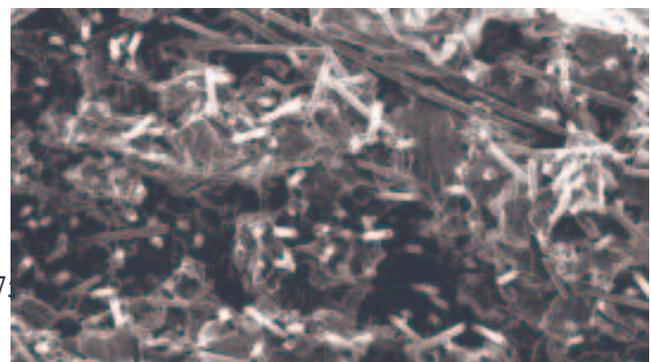
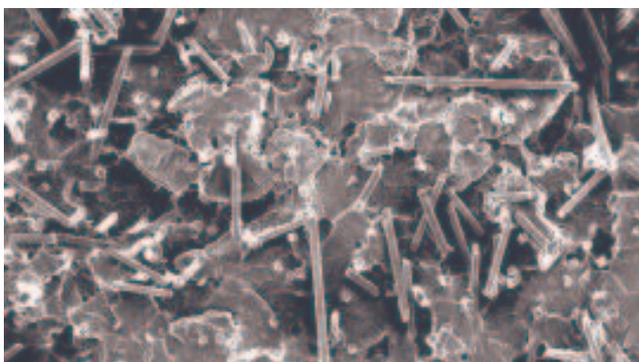


Figura 4.28- Micrografias das superfícies das amostras na região próxima ao entalhe de (a) PP20%FV – 210°C (100x), (b) PP30%FV – 210°C (100x), (c) PP20%FV – 230°C (100x), (d) PP30%FV – 230°C (100x), obtidas por microscopia eletrônica de varredura (teste de impacto).

O processo de descolamento da fibra cria novas superfícies no compósito e devido a este processo é necessária uma energia. Embora a energia da superfície por unidade de área seja pequena, a área total da nova superfície pode ser maior. O processo de arrancamento ocorre quando não ocorre o processo de descolamento da fibra/matriz e no caso de fibras contínuas, ocorrem também quebras das fibras. O processo de arrancamento de fibras também ocorre em compósito de fibras contínuas quando existe variação de resistência ao longo do comprimento da fibra.

Nas regiões próximas às regiões de entalhe, a quebra das fibras aumenta com o aumento da concentração da fibra de vidro como mostra a Figura 4.27a, 4.27b e 4.27c, correspondentes às amostras de PP0%FV, PP20%FV e PP30%FV, respectivamente, todas injetadas com 170°C. Entretanto, o mesmo não ocorre quando a temperatura de injeção é aumentada, como mostrado nas Figuras 4.28a e 4.28b das amostras injetadas à 210°C de PP20%FV e PP30%FV, respectivamente e nas figuras 4.28c e 4.28d das amostras injetadas à 230°C de PP20%FV e PP30%FV, respectivamente. Estes fatos comentados explicam os resultados obtidos para o teste de impacto ilustrados nas Figuras 4.23 e 4.24 e Tabela 4.5.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Com relação aos compósitos de polipropileno reforçados com fibras de vidro moldados por injeção em temperaturas variadas (170°C, 190°C, 210°C, 230°C e 250°C) para estudo de suas propriedades pode-se concluir que:

1. O índice de fluidez diminui (24 - 40%) com o aumento da concentração de fibras e os efeitos viscoelásticos e as obstruções mecânicas das moléculas foram responsáveis para este comportamento. Quando a temperatura de injeção é aumentada, o índice de fluidez tende a aumentar (34 - 108%) devido à cisão ou quebra das cadeias poliméricas.
2. As fibras de vidro são quebradas ou segmentadas no processo de injeção em um grau dependente do comprimento inicial das fibras e dos parâmetros de processo.
3. Na análise termogravimétrica, a concentração de fibras foi confirmada. Além disso, não foi observada variação significativa com a temperatura.
4. A concentração de fibras foi confirmada por análise termogravimétrica e, para a faixa de temperatura de interesse à aplicação desejada, não foi observada mudança de comportamento significativa com o aumento da temperatura de injeção.
5. A cristalinidade do compósito diminui (37%) com o aumento da concentração de fibras devido a obstrução mecânica das fibras durante o processo de empacotamento e foi observada uma diminuição na taxa de cristalinidade (7%) com o aumento da temperatura de injeção.
6. A resistência à tração e o módulo elástico aumentam (tração: 103 - 131% e módulo: 244 - 307%) e o alongamento diminuiu com o aumento da concentração de fibras de vidro. Através das imagens de microscopia, observou-se que não há uma boa adesão entre

fibra e matriz polimérica, devido à existência de muitos pontos de pull-out e à falta de indícios de matriz aderida nas fibras arrancadas.

7. A inclusão das fibras de vidro foi responsável também por um aumento significativo da resistência ao impacto (70 – 145%), que aumenta com o teor de fibras. Houve também uma tendência à diminuição da resistência ao impacto do PP0%FV (37%), do PP20%FV (9%) e do PP30%FV (10%) com o aumento da temperatura de injeção. Quando comparado ao ensaio de tração, o ensaio de impacto foi responsável pela ocorrência de um menor teor de pull-out e maior evidência de quebra de fibras devido ao tipo de esforço diferenciado.
8. A resistência à tração, o módulo elástico e o alongamento na ruptura do polipropileno puro estudado mostram uma tendência não significativa de diminuição com a temperatura de injeção. A resistência ao impacto, por outro lado, mostra uma diminuição considerável para a faixa de temperatura estudada.
9. A resistência à tração do compósito não se mostrou afetada pela temperatura de injeção. O módulo elástico, no entanto mostra uma tendência à diminuição com a temperatura de injeção, que é acompanhado pela tendência ao aumento no alongamento na ruptura. A resistência ao impacto, por outro lado, mostra para o PP reforçado com 30% de fibra de vidro uma diminuição significativa na faixa de temperatura estudada. Portanto considerando-se o comportamento global das propriedades analisadas, como índice de fluidez, difração de raio-X, análise termogravimétrica e tração, pode-se sugerir evitar temperaturas de injeção elevadas (acima de 210°C) para estes materiais.
10. As propriedades mecânicas do compósito PP20%FV foram em geral otimizadas para a temperatura de injeção de 170°C. É interessante notar também que, dependendo da temperatura que se processe o PP30%FV, pode-se degradar as suas propriedades a ponto de se equivalerem estatisticamente ao PP20%FV processado a 170°C. Portanto, é necessário o controle da temperatura de injeção quando da moldagem da peça pretendida.

Comparando-se a matéria-prima nacional estudada com a importada, pode-se concluir que:

1. Como os comprimentos médios das fibras (antes da injeção, PP20%FV = 998 μm e PP30%FV = 879 μm ; e após injeção PP20%FV = 589 μm) das matérias-primas importadas são parecidas em relação aos das matérias-primas nacionais (antes da injeção: PP20%FV = 1137 μm e PP30%FV = 777 μm ; e após injeção: PP20%FV = 637 μm e PP30%FV = 422 μm), espera-se que os comportamentos de propriedades mecânicas sejam parecidos entre as matérias-primas. Outro fator é o resultado de índice de fluidez (MFI) que mostrou que a matéria-prima importada (antes da injeção: PP20%FV = 3,3 g/10min e PP30%FV = 4,3 g/10min; e após injeção: PP20%FV = 4,6 g/10min) possui um valor parecido com a da nacional (antes da injeção: PP20%FV = 5,0 g/10min e PP30%FV = 2,9 g/10min; e após injeção: PP20%FV = 12-22 g/10min, PP30%FV = 8-16 g/10min), para o PP20%FV.
2. Como encontrado nas micrografias de microscopia eletrônica de varredura, a matéria-prima nacional não possui uma boa adesão entre fibra e matriz polimérica, que pode ser melhorado com o uso de agentes de acoplamento específicos. Porém, dependendo da relação custo/benefício, a matéria-prima nacional com uma melhor adesão, pode vir a se tornar mais interessante para esta aplicação.

CAPÍTULO VI

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Um estudo mais detalhado da matéria-prima importada pode ser conduzido para uma melhor comparação com os resultados encontrados para o material nacional. Estas análises podem:

- 1- Avaliar o comportamento mecânico com a variação da temperatura de injeção,
- 2- Analisar a estabilidade térmica através do teste de TGA,
- 3- Analisar a matéria-prima através de técnicas de cromatografia de permeação à gel e temperatura de deflexão térmica e
- 4- Analisar a interface da matriz polimérica com a fibra para verificar a adesão e identificar os agentes de acoplamento utilizados.

Há indícios de que as propriedades da matéria-prima nacional podem ser otimizadas, caso modificações sejam implementadas. Entre estas, pode-se sugerir:

1. Considerar a necessidade da adição de um maior teor de fibras;
2. Avaliar o ciclo de moldagem completo do compósito (e.g. a temperatura de injeção e de resfriamento do moldado) levando-se em conta o fator produtividade e qualidade da peça;
3. Manter um maior comprimento de fibra médio nos pellets originais através de ajuste no processo de preparo dos mesmos e
4. Avaliar a adequabilidade do compatibilizante utilizado pela empresa através do estudo das características de adesão fibra/matriz.

CAPÍTULO VII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Amash A, Zugenmaier P. Thermal and dynamic mechanical investigations on fiber-reinforced polypropylene composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 63 (9): 1143-1154, 1997.
2. Andreopoulos AG, Tarantili PA, Anastassakis P. Compatibilizers For Low Density Polyethylene/Polypropylene Blends. *Journal Of Macromolecular Science-Pure And Applied Chemistry*, 36 (9): 1113-1122, 1999.
3. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIAL. Standard test method for determining the pendulum impact resistance of notched specimens of plastics, ASTM D 256, 1993.
4. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIAL. Standard test method for tensile properties of plastics, ASTM D 638, 1997.
5. Arroyo N, Lopez manchado M A, Avalos F. Crystallization kinetics of polypropylene .2. Effect of the addition of short glass fibres. *Polymer*, 38 (22): 5587-5593, 1997.
6. Avalos F, Arroyo M, Vigo JP. Optimization of a glass-fiber filled composite based on polyolefin blends .1. Tensile and flexural behavior. *Journal of Polymer Engineering*, 9 (3): 157-170, 1990.
7. Bertin S, Robin JJ. Study and characterization of virgin and recycled LDPE/PP blends. *European Polymer Journal*, 38 (11): 2255-2264, 2002.
8. Billmeyer F W. *Textbook of Polymer Science*, 6^a ed John Wiley & Sons, Inc, 1970.
9. Blom H P, Teh J W, Rudin A. IPP/HDPE Blends - Interactions At Lower HDPE Contents. *Journal of Applied Polymer Science*, 58 (6): 995-1006, 1995.
10. Calister W D. *Materials Science And Engineering: An Introduction / William D Callister Jr*, 4 ed. John Wiley & Sons, USA, 1997.

11. Chiu WY, Lu HC, Chang CL. Relationship between extrusion condition and mechanical-properties of FRPP. *Journal of Applied Polymer Science*, 43 (7): 1335-1341, 1991.
12. Cho J H, Choi K S, Kim S Y. Morphology and Rheological Properties Of PE/PP Blend Fiber,. *International Journal of Polymeric Materials*, 21 (1-2): 19-29, 1993.
13. Cho K, Saheb D N, Choi J, Yang H. Real time in situ diffraction studies on the melting memory effect in the crystallization of β -isotactic polypropylene, Elsevier Science, Korea, 2002.
14. Choudhury N R, Chaki T K, Bhowmick A K. Thermal characterization of thermoplastic elastomeric natural-rubber polypropylene blends, *Thermochimica Acta*, 176: 149-161, 1991.
15. Chrétien G. *Matériaux Composites À Matrice Organique*. Paris. Technique et documentation (Lavoisier), 1986.
16. Coutinho F M B, Mello I L, Maria L C S. Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 13 (1): 1-13, 2003.
17. Daviaud R, Filliatre C. *Introduction Aux Matériaux Composites*. 1. Matrices organiques. 2 ed. Bombannes: École d'automne du CNRS – Institute du Pin – Université de Bordeaux, 1983.
18. Davies P, Cantwell W J. Fracture of glass/polypropylene laminates: influence of cooling rate after moulding, *Composites*, Switzerland, 1993.
19. Davis H E, Troxell G E, Hauck G F W. *The testing of engineering materials*. 4th edition. McGraw- Hill, 1982, USA, Page 371.
20. De S K, White J R. *Short Fibre-Polymer Composites*. Woodhead, Publishing Limited England, 1996 pg 2,3, 64, 65.
21. Dintcheva N T, La Mantia F P, Trotta F, Luda M P, Camino G, Paci M, Di Maio L, Acierno D. Effects of filler type and processing apparatus on the properties of the recycled "light fraction" from municipal post-consumer plastics, *Polymers for Advanced Technologies*, 12 (9): 552-560, 2001.

22. Dubouloz-Monnet F, Bas C, Alberola N D. Crystallization behavior of PP in a new generation of composite material, *Journal of Macromolecular Science-Physics*, B41 (4-6): 671-684, 2002.
23. Elmajdoubi M, Vu-Khanh T. Effect of cooling rate on fracture behaviour of polypropylene, Elsevier Science, Canada, 2003.
24. Ewwn J A, Jones R L, Razavi A, Ferrara J D, J. American Chemical Society, 1988, 110, 6255.
25. Fejeskozma Z, Kargerkocsis J. Fracture-mechanical characterization of a glass-fiber mat-reinforced polypropylene by instrumented impact bending, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 13 (9): 822-834, 1994.
26. Ferreira J A M, Costa J D M, Reis P N B, Richardson M O W. Analysis of fatigue and damage in glass-fibre-reinforced polypropylene composite materials, Elsevier Science. Portugal, 1999.
27. Ferreira J A, Costa J D, Reis P N B. Static and fatigue behaviour of glass-fibre-reinforced polypropylene composites, Elsevier Science, Portugal, 1999.
28. Fu SY, Lauke B, Mader E, Hu X, Yue CY. Fracture resistance of short-glass-fiber-reinforced and short-carbon-fiber-reinforced polypropylene under charpy impact load and its dependence on processing, *Journal of Materials Processing, Technology*, 90: 501-507 Sp. Iss. Si, 1999.
29. Fu SY, Lauke B, Mader E, Yue Cy, Hu X. Tensile properties of short-glass-fiber- and short-carbon-fiber-reinforced polypropylene composites, *Compos Part A-Appl S* 31 (10): 1117-1125, 2000.
30. Fujihara K, Harada A. The influence of sizing condition on bending properties of continuous glass fiber reinforced polypropylene composites, Elsevier Science, Japan, 2000.
31. Fujiyama M. Structures and properties of injection moldings of glass fiber-filled polypropylenes, *International Polymer Processing*, 8 (3): 245-254, 1993.

32. Guerrica-Echevarria G, Eguiazabal JI, Nazabal J. Influence of molding conditions and talc content on the properties of polypropylene composites, *European Polymer Journal*, 34 (8): 1213-1219, 1998.
33. Gupta AK, Srinivasan KR, Kumar PK. Glass-fiber reinforced polypropylene EPDM blends .2. Mechanical-properties and morphology, *Journal of Applied Polymer Science*, 43 (3): 451-462, 1991.
34. Hamada H, Fujihara K, Harada A. The influence of sizing conditions on bending properties of continuous glass fiber reinforced polypropylene composites, Elsevier Science, Japan, 2000.
35. Harmia T, Friedrich K. Mechanical and thermomechanical properties of discontinuous long glass-fiber-reinforced PA66/PP blends, *Plastics Rubber and Composites Processing and Applications*, 23 (2): 63-69, 1995.
36. Hatakeyama T, Quinn F X. *Thermal Analysis – Fundamentals And Applications To Polymer Science – John Wiley & Sons Ltd*, 1994.
37. Hinsken H, Moss S, Pauquet Jr, Zweifel H. Degradation of polyolefins during melt processing. *Polymer degradation and stability*, 34 (1-3): 279-293, 1991.
38. Hope PS, Bonner JG, Miles AF. A Study of compatibilisers for recovering the mechanical-properties of recycled polyethylenes. *Plastics Rubber and Composites Processing And Applications*, 22 (3): 147-158, 1994.
39. Iijima M, Strobl G. Isothermal crystallization and melting of isotactic polypropylene analyzed by time and temperature-dependence small-angle X-ray scattering experiments, American Chemical Society, Germany, 2000.
40. Ismail YS, Richardson Mow, Olley RH. Optimizing impact properties of PP composites by control of spherulitic morphology. *Journal of Applied Polymer Science*, 79 (9): 1704-1715, 2001.
41. Joseph PV, Oommen Z, Joseph K, Thomas S. Melt rheological behaviour of short sisal fibre reinforced polypropylene composites, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 15 (2): 89-114, 2002.
42. Kallel T, Massardier-Nageotte V, Jaziri M, Gerard Jf, Elleuch B. Compatibilization of PE/PS and PE/PP Blends. I. Effect of Processing Conditions and Formulation, *Journal of Applied Polymer Science*, 90 (9): 2475-2484, 2003.

43. Kargerkocsis J. Instrumented impact fracture and related failure behavior in short-glass-fiber-reinforced and long-glass-fiber-reinforced polypropylene, *Composites Science and Technology*, 48 (1-4): 273-283, 1993.
44. Kawaguchi T, Nishimura H, Ito K, Kuriyama T, Narisawa I. Resistance of glass fiber-reinforced thermoplastics to water hammer, Elsevier science, Japan, 2003.
45. Kazayawoko, J. Balatinecz, L. M. Matuana. Surface modification and adhesion mechanisms in woodfiber-polypropylene composites. *Journal of Materials Science*, 34: 6189 – 6199, 1999.
46. Kolarik J. Simultaneous prediction of the modulus and yield strength of binary polymer blends. *Polymer Engineering and Science*, 36 (20): 2518-2524, 1996.
47. Larena A, De la Ordem M U, Urreage J M. Effect of E-glass short fibre on the degradation of polypropylene, Elsevier Science, Spain, 1992.
48. Lee N J, Jang J S. The effect of fibre content on the mechanical properties of glass fibre mat polypropylene composites, *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing*, 30 (6): 815-822, 1999.
49. Liang JZ, Li RKY. Measurement of dispersion of glass beads in PP matrix, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 20 (8): 630-638, 2001.
50. Liang JZ, Tang CY, Man HC. Flow and mechanical properties of polypropylene low density polyethylene blends. *Journal of Materials Processing Technology*, 66 (1-3): 158-164, 1997.
51. Lopes P E, Sousa J A. Influência das condições de processamento nas propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno com fibras de vidro, 1999, Brasil.
52. Lopez-Manchado MA, Arroyo M. Thermal and dynamic mechanical properties of polypropylene and short organic fiber composites. *Polymer*, 41 (21): 7761-7767, 2000.
53. Lopez-Manchado MA, Biagiotti J, Kenny JM. Comparative study of the effects of different fibers on the processing and properties of polypropylene matrix composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 15 (4): 337-353, 2002.
54. Mäder E, Freitag K H. Interface properties and their influence on short fibre composites, *Composites*, GDR, 1990.

55. Matthews F L, Rawlings R D. Composite Materials: Engineering And Science. Chapman and Hall, UK, 1994.
56. Moffatt W G, Pearsall G W, Wulff J. Ciência Dos Materiais. Livros técnicos e científicos editora Ltda. Brasil. 1972. Pág 215, 216.
57. Nielsen, L. Mechanical Properties Of Polymers And Composites, Vol 2. Marel Dekker Inc, USA, 1974.
58. Peltonen P, Paakkonen Ej, Jarvela Pk, Tormala P. The influence of adhesion promoters on the properties of injection-molded long-glass-fiber polypropylene. *Plastics Rubber and Composites Processing And Applications*, 23 (2): 111-126, 1995.
59. Radonjic G, Gubelj N. The use of ethylene/propylene copolymers as compatibilizers for recycled polyolefin blends, *Macromolecular Materials and Engineering*, 287 (2): 122-132, 2002.
60. Ramos MA, Berna MS, Matheu JPV. effect of talc surface-treatment on the mechanical-properties of composites based on PP/LDPE blend matrices, *Polymer Engineering and Science*, 31 (4): 245-252, 1991.
61. Rijdsdijk HA, Contant M, Peijs AAJM. Continuous-glass-fiber-reinforced polypropylene composites .1. Influence of maleic-anhydride-modified polypropylene on mechanical-properties, *Composites Science and Technology*, 48 (1-4): 161-172, 1993.
62. Rjeb A, Letarte S, Tajounte L, El Idrissi M C, Adnot A, Roy D, Claire Y, Kaloustian J. Polypropylene natural aging studied by X-ray photoelectron spectroscopy, Elsevier Science Maroc, Canada, France 2000.
63. Roux C, Denault J, Champagne MF. Parameters regulating interfacial and mechanical properties of short glass fiber reinforced polypropylene, *Journal of Applied Polymer Science*, 78 (12): 2047-2060, 2000.
64. Schmidtke J, Strobl G, Thurn-Albrecht T. A four-state scheme for treating polymer crystallization and melting suggested by calorimetric and small angle X-ray scattering experiments on syndiotactic polypropylene, American Chemical Society, German, 1997.

65. Schwartz, M. M. Composite Materials Handbook., New York, McGrawhill, 1984.
66. Seguela R. Processing-structure-property relationships in polymeric materials, Revue De Metallurgie-Cahiers D Informations Techniques, 96 (12): 1477-1487, 1999.
67. Silverstein R M, Webster F X. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 6ª edição – Ed. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S A, 2000, pag. 67.
68. Somani R H, Hsiao B S, Nogales A. Structure development during shear flow induced crystallization of i-PP: in situ wide-angle X-ray diffraction study, American Chemical Society, USA, 2001.
69. Sombatsompop N, Tangsongcharoen A. Effects of glass-fiber content and coolant temperature on temperature and crystallinity profiles of pp melt during cooling, Journal of Applied Polymer Science, 82 (9): 2087-2097, 2001.
70. StrickerF, Bruch M, Mülhaupt R. Mechanical and thermal properties of syndiotactic polypropylene filled with glass beads and talcum, Elsevier Science, Germany, 1997.
71. Szabó J S, Czigány T. Static fracture and failure behaviour of aligned continuous mineral fiber reinforced polypropylene composites, Elsevier Science, Hungary, 2003.
72. Tadmor Z, Gogos C G. Principles Of Polymer Processing, John Willey & Sons, USA, 1979.
73. Tai CM, Li RKY, Ng CN. Impact behaviour of polypropylene/polyethylene blends, Polymer Testing, 19 (2): 143-154. 2000.
74. Tai HJ, Chiu WY, Chen LW, Chu LH. Study on the crystallization kinetics of PP GF composites. Journal of Applied Polymer Science, 42 (12): 3111-3122, 1991.
75. Taipalus R, Harmia T, Friedrich K. Short fibre reinforced PP/PANI-complex blends and their mechanical and electrical properties, Applied composites materials, Netherlands, 1999.

76. Tam W Y, Cheung T, Li R K Y. An investigation on the impact fracture characteristics of EPR toughened polypropylene, Elsevier Science, Hong Kong, 1996.
77. Tancrez J P, Rietsch F, Pabiot J. Caractérisation des longueurs de fibres dans différents types de composites polypropylene-fibras de verre courtes – 2. Étude des matériaux après injection. Elsevier Science. France. 1994
78. Tancrez J P, Rietsch F, Pabiot J. Influence de la composition et des conditions de sollicitation sur le comportement a la rupture de composites polypropylene-fibras de verre moules par injection, Elsevier Science, France, 1994.
79. Tancrez JP, Pabiot J, Rietsch F. Damage and fracture mechanisms in thermoplastic-matrix composites in relation to processing and structural parameters, Composites Science and Technology, 56 (7): 725-731, 1996.
80. Tancrez Jp, Rietsch F, Pabiot J. Characterization of fiber length in different types of short-glass-fiber-reinforced polypropylene composites. 1. Methodology, study on materials before injection, European Polymer Journal, 30 (7): 803-808, 1994a.
81. Tancrez JP, Rietsch F, Pabiot J. Influence of composition and sollicitation conditions on the rupture characteristics of an injection-molded glass-fiber-reinforced polypropylene composite, European Polymer Journal, 30 (7): 789-801, 1994b.
82. Thomason J L, Schoolenberg G E. An investigation of glass fibre/polypropylene interface strength and its effect on composite properties, Composites, Netherlands, 1994.
83. Thomason J L. Interfacial strength in thermoplastic composites - at last an industry friendly measurement method?, Elsevier Science, Belgium, 2002.
84. Thomason J L. The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene: 1. Tensile and flexural modulus, Elsevier Science, UK, 1996.
85. Thomason JL, Vlug MA. Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene .4. Impact properties, Composites, Part A-Applied Science And Manufacturing, 28 (3): 277-288, 1997.

86. Thomason JL. The influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre reinforced polypropylene: 5. Injection moulded long and short fibre PP, *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing*, 33 (12): 1641-1652, 2002.
87. Tjong SC, Xu SA, Li RKY, Mai YW. Mechanical behavior and fracture toughness evaluation of maleic anhydride compatibilized short glass fiber/SEBS/polypropylene hybrid composites, *Composites Science and Technology*, 62 (6): 831-840, 2002.
88. Tselios C, Bikiaris D, Maslis V, Panayiotou C. In situ compatibilization of polypropylene-polyethylene blends: a thermomechanical and spectroscopic study. *Polymer*, 39 (26): 6807-6817, 1998.
89. Verdu J. Polymeric materials: from molecule to processing. *Revue de Metallurgie-Cahiers D Informations Techniques*, 96 (12): 1467-1475, 1999.
90. Van Vlack, L H. *Princípios de ciências e tecnologia dos materiais*, Editora Campus Ltda, 1988, Brasil, Pág 116.
91. Wambua P, Ivens J, Verpoest I. Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics?, Elsevier Science, Belgium, 2003.
92. Wang WZ, Tang LX, Qu BJ. Mechanical properties and morphological structures of short glass fiber reinforced PP/EPDM composite, *European Polymer Journal*, 39 (11): 2129-2134, 2003.
93. Wang Y, Zou H, Fu Q, Zhang G, Shen KZ. Super Polyolefin Blends Achieved Via Dynamic Packing Injection Molding: Tensile Strength, *Journal of Applied Polymer Science*, 85 (2): 236-243, 2002.
94. Wang Z. Toughening and Reinforcing of Polypropylene, *Journal of Applied Polymer Science*, 60 (12): 2239-2243, 1996.
95. Williams R J J, Rojas A J, Marciano J H, Ruzzo M M, Hack H G, *Polymer plastics technology eng*, 1985.
96. Wong ACY, Lo HKA. Melt flow-rate and die swell ratio of blended polypropylene used in the fiber industry, *Journal of Materials Processing Technology*, 48 (1-4): 613-618, 1995.

97. Yamane H, Tanigawa M, Komoto S, Takahashi M. Dispersed state of glass fibers and dynamic viscoelasticity of glass fiber filled polypropylene melts, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, 25 (4): 189-190, 1997.
98. Yang MB, Wang K, Ye L, Mai YW, Wu JS. Low density polyethylene-polypropylene blends Part 2 - Strengthening and toughening with copolymer, *Plastics Rubber and Composites*, 32 (1): 27-31, 2003.
99. Zhang G, Fu Q, Shen KZ, Jian L, Wang Y. Studies on blends of high-density polyethylene and polypropylene produced by oscillating shear stress field, *Journal of Applied Polymer Science*, 86 (1): 58-63, 2002.
100. Zheng A, Wang Hg, Zhu Xs, Masuda S. Studies on the interface of glass fiber-reinforced polypropylene composite, *Composite Interfaces*, 9 (4): 319-333, 2002.
101. Zhou XD, Lin QF, Dai G. Studies on mechanical properties of discontinuous glass fiber/continuous glass mat/polypropylene composite, *Polymers & Polymer Composites*, 10 (4): 299-306, 2002.