

LUIZ FELIPE DORIA MACEDO

**ESTUDO DO EFEITO DA CRISTALINIDADE NAS PROPRIEDADES
TÉRMICAS E MECÂNICAS DE COMPÓSITOS DE PP/PE REFORÇADOS
COM FIBRAS DE VIDRO**

Guaratinguetá

2016

LUIZ FELIPE DORIA MACEDO

ESTUDO DO EFEITO DA CRISTALINIDADE NAS PROPRIEDADES
TÉRMICAS E MECÂNICAS DE COMPÓSITOS DE PP/PE REFORÇADOS
COM FIBRAS DE VIDRO

Trabalho de Graduação apresentado
ao Conselho de Curso de Graduação em
Engenharia de Materiais da Faculdade de
Engenharia do Campus de
Guaratinguetá, Universidade Estadual
Paulista, como parte dos requisitos para
obtenção do diploma de Graduação em
Engenharia de Materiais.

Orientadora: Dr^a. Natassia Lona Batista
Co-orientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho

Guaratinguetá
2016

M141e

Macedo, Luiz Felipe Doria

Estudo do efeito da cristalinidade nas propriedades térmicas e mecânicas de compósitos de PP/PE reforçados com fibras de vidro / Luiz Felipe Doria Macedo – Guaratinguetá, 2016.

128 f. : il.

Bibliografia: f. 123-128

Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2016.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Natassia Lona Batista

Co-orientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho

1. Materiais compostos. 2. Propriedades mecânicas. 3. Polímeros.

I.Título

CDU 620.1

LUIZ FELIPE DORIA MACEDO

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO
ADEQUADO COMO PARTE DO REQUISITO PARA A
OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE **GRADUADO EM ENGENHARIA
DE MATERIAIS**

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

Prof. Dr. Miguel Ramirez Gil

Coordenador

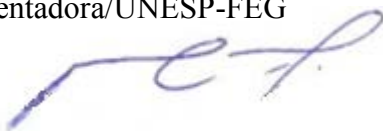


BANCA EXAMINADORA :



Dr^a. Natassia Lona Batista

Orientadora/UNESP-FEG



Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho
UNESP-FEG



Dr. Alberto Lima dos Santos

UNESP-FEG

DADOS CURRICULARES

LUIZ FELIPE DORIA MACEDO

NASCIMENTO 03.04.1994 – SÃO PAULO / SP

FILIAÇÃO Ana Amelia Moraes Navarro de Oliveira Doria
Cassius Petroni Macedo

2012/2016 Curso de Graduação em Engenharia de Materiais, na
Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá
da Universidade Estadual Paulista.

Dedico este trabalho a todos os meus amigos e à minha família que sempre me incentivaram e deram força nos momentos difíceis.

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, *Dr^a. Natassia Lona Batista e Prof. Dr. Edson C. Botelho* por me incentivarem e mostrarem que a vida é um desafio constante, não existe fórmula para se chegar ao sucesso, o que existe é o esforço, dedicação e autoconfiança para chegar aos lugares em que se pretende estar.

À minha família, por acreditar em meu potencial e por sempre ter dado força e subsídio para chegar aonde cheguei.

À minha segunda família, República Seis de Paus, por me apoiar, dar incentivo, confortar nos momentos difíceis e partilhar dos momentos de felicidade que com certeza farão parte dos momentos mais inesquecíveis da minha vida.

À Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá e aos seus funcionários, pelo suporte acadêmico e auxílio prestado.

À FAPESP pelo suporte financeiro.

Este trabalho contou com o apoio da seguinte entidade:

- FAPESP – por meio do projeto nº 2013/22529-3

“A vida é como andar de bicicleta. Para ter equilíbrio
você tem que se manter em movimento.”

Albert Einstein

RESUMO

O crescente uso de compósitos termoplásticos convencionais, visto a versatilidade com que estes podem ser processados e destinados a aplicações de engenharia cada vez mais exigentes, tem motivado o entendimento de como a morfologia dessas matrizes podem ser modificadas em prol da melhora das propriedades finais desses compósitos. Este projeto refere-se à obtenção de compósitos de PP/PE e PP reforçados com fibras de vidro, empregando a moldagem por compressão a quente, com diferentes graus de cristalinidade. Foi realizado um estudo da influência dessa cristalinidade em suas propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos. Após a obtenção dos laminados com diferentes cristalinidades a qualidade do processamento foi avaliada por termogravimetria, inspeção ultrassônica e microscopia óptica. Os corpos de prova extraídos dos laminados foram divididos em três grupos, amostras não condicionadas, amostras submetidas ao condicionamento higrotérmico e amostras imersas em um banho salino. As amostras dos três grupos, foram então avaliados por DSC e os graus de cristalinidade obtidos por este método foram relacionados às propriedades mecânicas por meio da análise dinâmico-mecânica (DMA) e análise do módulo elástico por vibração (excitação por impulso).

PALAVRAS-CHAVE: Compósitos. Cristalinidade. Polímeros Termoplásticos. Propriedades mecânicas. Propriedades Térmicas.

ABSTRACT

The increasing use of commodities thermoplastics composites, as their versatility with which they can be processed and for the increasingly demanding engineering applications, has motivated the understanding of how the morphology of these matrices can be modified in favor of the improvement of the final properties of these composites. The present work consist in obtaining composites PP / PE and PP reinforced with glass fibers, using hot compression molding process, with different degrees of crystallinity and its influence on the thermal and mechanical properties. After obtaining the laminates with different crystallinities, the samples were divided into three groups, unconditioned, samples submitted to hygrothermal conditioning and those immersed in a salt bath. The unconditioned samples were evaluated by thermogravimetry, ultrasonic inspection and optical microscopy. The crystallinity degree achieved by the composite of the three groups were then evaluated by DSC and related to mechanical properties by mans of dynamic mechanical analysis (DMA) test and the elastic modulus vibration (impulse excitation).

KEYWORDS: Composites. Cristallinity. Thermoplastic Polymers. Mechanical Properties. Thermal Properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Consumo de polímeros termoplásticos de 2007 a 2012.....	29
Figura 2 - Principais resinas termoplásticas consumidas no Brasil em (2012).	29
Figura 3 - Esquema da reação de polimerização do propileno.....	30
Figura 4 – Taticidade do polipropileno	31
Figura 5 - Curva de tensão/deformação de blendas de PP/PE.....	33
Figura 6 - Representação da trama e do urdume em um tecido de reforço.	35
Figura 7. Emprego dos materiais compósitos na aeronave EMB147.....	36
Figura 8 – a) Arranjo tridimensional ordenado de uma lamela; b) Zonas cristalinas formadas durante o processo de resfriamento de um polímero.	37
Figura 9 - Imagem de microscopia óptica de luz polarizada mostrando a cristalização do polímero PEEK.....	38
Figura 10 - Representação esquemática do empilhamento intercalado de polímero e reforço.	40
Figura 11- Esquema do aparato de compressão a quente.....	41
Figura 12 - Prensa de moldagem por compressão a quente disponível na UNESP – Guaratinguetá.....	42
Figura 13 - Diagrama de um equipamento para análises termogravimétricas	43
Figura 14 - Barra retangular excitada para a captação das frequências flexionais.....	45
Figura 15 - Módulo elástico E' em função da temperatura de um polímero semicristalino.	47
Figura 16 - Comportamento do módulo de elasticidade em função da temperatura de um filme de polietileno de baixa densidade na direção transversal.	49
Figura 17 - Curvas de DMA para o PP puro e compósitos de PP com montimorilonita	50
Figura 18 - Influência da fração em peso de PE no módulo de armazenamento de uma blenda de iPP/PE submetida a uma cristalização isotérmica (CHEN, 2007).....	50

Figura 19 - Influência da fração em peso de PE no $\tan \delta$ de uma blenda de iPP/PE submetida a uma cristalização isotérmica.....	51
Figura 20- Fotomicrografias ópticas das amostras de compósito de poliamida 6,6 com fibras de carbono, obtidas por moldagem por compressão a quente: a-) comercial com 40% de fibras em volume; b-) PACF com 60% de fibras em volume.....	52
Figura 21- Secção transversal do compósito termoplástico PEEK reforçado com fibra de carbono, mostrando a distribuição das fibras (trama e urdume) e regiões com bolsa de resina e vazios.....	53
Figura 22 - Curva do ganho de umidade pela raiz quadrada do tempo para sistemas fickianos (linha cheia) e não fickianos (linha pontilhada).	56
Figura 23 - Representação esquemática da interface de um compósito termoplástico [14].....	57
Figura 24 - Fração em massa de absorção de umidade por diversos compósitos de polipropileno, após 1 mês de imersão em água destilada. Os all-PP compósitos foram comparados em termos da pressão aplicada durante a sua moldagem por compressão a quente.	59
Figura 25 - Preenchimento com polímero em torno da tubulação metálica corroída e reforço com fibra na parte mais externa.....	61
Figura 26 - a) Combinação de tecido de fibra de vidro flexível e braçadeiras de aço para o reparo de tubulações de petróleo; b) PRF sendo curado em água salina.....	61
Figura 27 - Localização das diversas regiões características das linhas flexíveis usadas em um sistema de produção flutuante.	62
Figura 28 - a) Degradação das linhas flexíveis; b) perda total do revestimento polimérico externo e c) falha da estrutura metálica devido à corrosão.....	62
Figura 29 - Molde com etapas de preparo já realizadas, pronto para início de prensagem.....	67

Figura 30 - Desmoldante da marca Frekote, modelo 700-NC, utilizado no preparo do molde.	67
Figura 31 – Molde entre as placas da prensa.....	67
Figura 32 - Molde aberto após a prensagem, sendo observadas duas amostras do compósito de PP/PE reforçadas com fibra de vidro.....	68
Figura 33 - Equipamento de microscopia de inspeção acústica MI-scan.....	69
Figura 34 - Microscópio Óptico Motorizado Zeiss Imager.Z2m.	71
Figura 35 - Equipamento para a análise dinâmico-mecânica da marca Seiko modelo DMS 6100.....	72
Figura 36 - Equipamento Sonelastic da marca ATCP Engenharia Física.	73
Figura 37 - Técnica de vibração flexional para a obtenção do módulo de Young (E). Nota-se que o microfone se encontra no mesmo eixo vertical que o pulsador.....	73
Figura 38 - Técnica de vibração torcional para obtenção do módulo de cisalhamento (G). Nota-se que o microfone esta deslocado diagonalmente do eixo do pulsador.....	74
Figura 39 - Pesagem em balança analítica dos 12 corpos de prova.	74
Figura 40– a) Câmara de condicionamento higrotérmico da marca Marconi; b) e detalhes de seu interior.....	75
Figura 41 - (a) Preparo da solução salina e estabilização do pH com solução de NaOH 0,1M (b) banho termostaticado modelo TE-184 da Marca Tecnal (c) soluções imersas no banho salino.....	76
Figura 42 - Variação da entalpia em função da temperatura obtida na simulação do resfriamento rápido do PP.	77
Figura 43 - Variação da entalpia em função da temperatura obtida na simulação do resfriamento lento do PP.	78

Figura 44 - Variação da entalpia em função da temperatura obtida na simulação do resfriamento rápido do PP/PE.....	78
Figura 45 - Variação da entalpia em função da temperatura obtida na simulação do resfriamento lento do PP/PE.....	79
Figura 46 - Ciclo de processamento para resfriamento rápido para o compósito de PP/PE. ...	81
Figura 47 - Ciclo de processamento para resfriamento lento para o compósito de PP/PE.....	81
Figura 48 – a) Gate1 referente à superfície do laminado de PP/PE –FV; b) Gate2 referente ao meio do laminado de PP/PE –FV e c) Gate3 referente ao retorno do eco do laminado de PP/PE –FV.....	82
Figura 49 - Gráfico da porcentagem de massa em função do aumento da temperatura para a amostra de PP/PE - FV.....	83
Figura 50 - Microscopia óptica da amostra de PP-FV submetido a resfriamento rápido. Ampliação de: a-) 5x; b-) 10x; e c-) 20x.	85
Figura 51 - Microscopia óptica da amostra de PP-FV submetido a resfriamento lento. Ampliação de: a-) 5x; b-) 10x; e c-) 20x.	85
Figura 52 - Microscopia óptica da amostra de PP/PE-FV submetido a resfriamento rápido. Ampliação de: a) 5x; b-) 10x; e c-) 20x.....	86
Figura 53 - Microscopia óptica da amostra de PP/PE-FV submetido a resfriamento lento; a-) Aumento de 5x; b-) Aumento de 10x; e c-) Aumento de 20x.....	86
Figura 54 - Fluxo de calor (W/g) em função da temperatura (°C) referente ao primeiro aquecimento do compósito de PP-FV que foi submetido ao resfriamento rápido.	88
Figura 55 - Fluxo de calor (W/g) em função da temperatura (°C) referente ao primeiro aquecimento do compósito de PP-FV que foi submetido ao resfriamento lento.....	88
Figura 56 - Fluxo de calor (W/g) em função da temperatura (°C) referente ao primeiro aquecimento do compósito de PP/PE-FV que foi submetido ao resfriamento rápido.....	89

Figura 57 - Figura 28 - Fluxo de calor (W/g) em função da temperatura (°C) referente ao primeiro aquecimento do compósito de PP/PE-FV que foi submetido ao resfriamento lento.	89
Figura 58 - Curvas do módulo de armazenamento para o compósito PP-FV processado com diferentes taxas de resfriamento.	92
Figura 59 - Curvas do módulo de perda para o compósito PP-FV processado com diferentes taxas de resfriamento.	92
Figura 60 - Curvas de $\tan(\delta)$ para o compósito PP-FV processado com diferentes taxas de resfriamento.	93
Figura 61 - Curvas do módulo de armazenamento para o compósito PP/PE-FV processado com diferentes taxas de resfriamento.	93
Figura 62 - Curvas do módulo de perda para o compósito PP/PE-FV processado com diferentes taxas de resfriamento.	94
Figura 63 - Curvas de $\tan(\delta)$ para o compósito PP/PE-FV processado com diferentes taxas de resfriamento.	94
Figura 64 - Curvas do ganho de massa (%) do compósito de PP-FV e PP/PE-FV, sujeitas ao resfriamento rápido e lento, em função do tempo (raiz quadrada de horas), quando submetidas ao condicionamento higrotérmico.	98
Figura 65 - Curvas do módulo de armazenamento para o compósito PP-FV com e sem condicionamento higrotérmico, resfriados rapidamente no processamento.	101
Figura 66 - Curvas do módulo de perda para o compósito PP-FV com e sem condicionamento higrotérmico, resfriados rapidamente no processamento.	101
Figura 67 - Curvas de $\tan(\delta)$ para o compósito PP-FV com e sem condicionamento higrotérmico, resfriados rapidamente no processamento.	102
Figura 68 - Curvas do módulo de armazenamento para o compósito PP-FV com e sem condicionamento higrotérmico, resfriados lentamente no processamento.	102

Figura 69 - Curvas do módulo de perda para o compósito PP-FV com e sem condicionamento higrotérmico, resfriados lentamente no processamento.	103
Figura 70 - Curvas de $\tan(\delta)$ para o compósito PP-FV com e sem condicionamento higrotérmico, resfriados lentamente no processamento.	103
Figura 71 - Curvas do módulo de armazenamento para o compósito PP/PE-FV com e sem condicionamento higrotérmico, resfriados rapidamente no processamento.....	104
Figura 72 - Curvas do módulo de perda para o compósito PP/PE-FV com e sem condicionamento higrotérmico, resfriados rapidamente no processamento.....	104
Figura 73 - Curvas de $\tan(\delta)$ para o compósito PP/PE-FV com e sem condicionamento higrotérmico, resfriados rapidamente no processamento.	105
Figura 74 - Curvas do módulo de armazenamento para o compósito PP/PE-FV com e sem condicionamento higrotérmico, resfriados lentamente no processamento.....	105
Figura 75 - Curvas do módulo de perda para o compósito PP/PE-FV com e sem condicionamento higrotérmico, resfriados lentamente no processamento.....	106
Figura 76 - Curvas de $\tan(\delta)$ para o compósito PP/PE-FV com e sem condicionamento higrotérmico, resfriados lentamente no processamento.	106
Figura 77 - Curvas do ganho de massa (%) do compósito de PP-FV e PP/PE-FV, sujeitas ao resfriamento rápido e lento, em função do tempo (raiz quadrada de horas) quando imersas em banho salino.....	109
Figura 78 - Curvas do módulo de armazenamento para os compósitos de PP/PE-FV com e sem condicionamento salino, resfriados rapidamente no processamento.	110
Figura 79 - Curvas do módulo de perda para os compósitos de PP/PE-FV com e sem condicionamento salino, resfriados rapidamente no processamento.....	111
Figura 80 - Curvas do $\tan(\delta)$ para os compósitos de PP/PE-FV com e sem condicionamento salino, resfriados rapidamente no processamento.	111

Figura 81 - Curvas do módulo de armazenamento para os compósitos de PP/PE-FV com e sem condicionamento salino, resfriados lentamente no processamento.....	112
Figura 82 - Curvas do módulo de perda para os compósitos de PP/PE-FV com e sem condicionamento salino, resfriados lentamente no processamento.	112
Figura 83 - Curvas do $\tan(\delta)$ para os compósitos de PP/PE-FV com e sem condicionamento salino, resfriados lentamente no processamento.....	113
Figura 84 - Curvas do módulo de armazenamento para os compósitos de PP-FV com e sem condicionamento salino, resfriados rapidamente no processamento.....	113
Figura 85 - Curvas do módulo de perda para os compósitos de PP-FV com e sem condicionamento salino, resfriados rapidamente no processamento.....	114
Figura 86 - Curvas do $\tan(\delta)$ para os compósitos de PP-FV com e sem condicionamento salino, resfriados rapidamente no processamento.	114
Figura 87 - Curvas do módulo de armazenamento para os compósitos de PP-FV com e sem condicionamento salino, resfriados lentamente no processamento.....	115
Figura 88 - Curvas do módulo de perda para os compósitos de PP-FV com e sem condicionamento salino, resfriados lentamente no processamento.	115
Figura 89 - Curvas do $\tan(\delta)$ para os compósitos de PP-FV com e sem condicionamento salino, resfriados lentamente no processamento.....	116
Figura 90 - Fluxograma de atividades realizadas durante o trabalho de graduação.....	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Comparação entre o PEBD e o PEAD.....	32
Tabela 2 - Diferenciação entre fibras de vidro.	35
Tabela 3- Propriedades e tipos de PE com diferentes graus de cristalinidade.	38
Tabela 4 - Origem das relaxações mecânicas.	49
Tabela 5- Condições utilizadas na análise de DSC.	64
Tabela 6- Volume referente à célula do molde.....	65
Tabela 7 Dados necessários ao cálculo da quantidade de camadas de fibra/matriz necessária a proporção ideal.	66
Tabela 8 Valores de entalpia de fusão (ΔH_m) dos componetes da blenda no resfriamento rápido e lento.	79
Tabela 9- Valores de entalpia de fusão (ΔH_m) do polímero PP no resfriamento rápido e lento.	80
Tabela 10 - Grau de cristalinidade do PP e PE da blenda nos refriamentos rápido e lento.....	80
Tabela 11 - Grau de cristalinidade do PP nos refriamentos rápido e lento.	80
Tabela 12 - Densidade da fibra de vidro e da blenda de PP/PE.	84
Tabela 13 Resultados proveniente das análises de TGA dos compósitos termoplásticos processados.....	84
Tabela 14 Valores de entalpia de fusão (ΔH_m) para o PP no compósito de PP-FV submetido ao resfriamento rápido e lento.	90
Tabela 15- Valores de entalpia de fusão (ΔH_m) para o PP e o PE no compósito de PP/PE-FV submetido ao resfriamento rápido e lento.....	90
Tabela 16- Grau de cristalinidade do compósito de PP-FV nos refriamentos rápido e lento.	91

Tabela 17- Grau de cristalinidade do compósito de PP/PE-FV nos resfriamentos rápido e lento.....	91
Tabela 18 - Dados referentes aos módulos de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e $\tan(\delta)$ com suas respectivas temperaturas de transição vítrea para os polímeros de PP – L (resfriamento lento) e PP – R (resfriamento rápido).	95
Tabela 19 - Dados referentes aos módulos de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e de $\tan(\delta)$ com suas respectivas temperaturas de transição vítrea para os polímeros de PP/PE – L (resfriamento lento) e PP/PE – R (resfriamento rápido).	95
Tabela 20 - Valores do módulo de elasticidade (E) para os compósitos de PP e PP/PE reforçados com fibra de vidro processados a diferentes taxas de resfriamento.....	96
Tabela 21 - Valores de absorção de umidade média e desvio padrão de amostras de PP/PE-FV resfriadas de forma rápida e lenta, em função do tempo.	97
Tabela 22- Valores de absorção de umidade média e desvio padrão de amostras de PP/PE-FV resfriadas de forma rápida e lenta, em função do tempo.	98
Tabela 23- Valores do módulo de elasticidade (E) para os compósitos de PP-FV e PP/PE-FV com e sem condicionamento higrotérmico.	100
Tabela 24– Valores dos módulos de armazenamento (E'), e módulos de perda (E'') na transição vítrea com suas respectivas temperaturas de transição vítrea para os compósitos de PP-FV e PP/PE-FV, sem condicionamento higrotérmico, submetidos ao resfriamento rápido e lento.	107
Tabela 25- Valores dos módulos de armazenamento (E'), e módulos de perda (E'') na transição vítrea com suas respectivas temperaturas de transição vítrea para os compósitos de PP-FV e PP/PE-FV, com condicionamento higrotérmico, submetidos ao resfriamento rápido e lento.	107

Tabela 26– Absorção média de umidade com respectivo desvio padrão de amostras de PP/PE-FV resfriadas no modo rápido (R) e lento (L), quando imersas em banho salino por 20 dias.	108
Tabela 27 - Absorção média de umidade com respectivo desvio padrão de amostras de PP-FV resfriadas no modo rápido (R) e lento (L), quando imersas em banho salino por 20 dias.	108
Tabela 28 – Valores dos módulos de armazenamento (E'), e módulos de perda (E'') na transição vítrea com suas respectivas temperaturas de transição vítrea para os compósitos de PP-FV e PP/PE-FV, sem condicionamento higrotérmico, submetidos ao resfriamento rápido e lento.	116
Tabela 29 - Valores dos módulos de armazenamento (E'), e módulos de perda (E'') na transição vítrea com suas respectivas temperaturas de transição vítrea para os compósitos de PP-FV e PP/PE-FV, com condicionamento salino, submetidos ao resfriamento rápido e lento.	117

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	Considerações Iniciais	23
1.2	Objetivos.....	27
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	28
2.1	Polímeros Termoplásticos	28
2.2	Polipropileno (PP).....	30
2.3	Poliétileno (PE).....	31
2.4	Blenda de PP/PE	32
2.5	Fibra de Vidro	34
2.6	Compósitos reforçados com fibras contínuas	36
2.7	Cristalinidade e resistência mecânica	37
2.8	Moldagem por compressão a quente	40
2.9	Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	42
2.10	Análise termogravimétrica (TGA)	43
2.11	Microscopia por inspeção acústica (ultrassom).....	44
2.12	Ensaio do módulo elástico por excitação por impulso	44
2.13	Análise dinâmico-mecânica (DMA).....	46
2.14	Microscopia Óptica	52
2.15	Efeitos Ambientais	54
2.16	Efeito Higrotérmico.....	54
2.17	Efeitos ambientais em compósitos de PP e PE.....	58
2.18	Aplicações Marítimas	60
2.19	Efeito do Condicionamento Salino	60
3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	64

3.1	Matrizes poliméricas e fibras de vidro.....	64
3.2	Caracterização das matrizes poliméricas por DSC	64
3.3	Parâmetros de prensagem	65
3.4	Processo de prensagem por compressão a quente	66
3.5	Ultrassom.....	68
3.6	Termogravimetria	69
3.7	Caracterização do compósito por DSC.....	69
3.8	Avaliação do compósito por microscopia óptica.....	70
3.9	Análise dinâmico-mecânica (DMA) do laminado	71
3.10	Ensaio de excitação por impulso do compósito.....	72
3.11	Condicionamento higrotérmico	74
3.12	Condicionamento Salino.....	76
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	77
4.1	Caracterização das matrizes por DSC.....	77
4.1	Curvas da prensagem a quente.....	81
4.2	Análise de ultrassom	82
4.3	Análise termogravimétrica	83
4.4	Caracterização dos compósitos por microscopia óptica	84
4.5	Caracterização do compósito por DSC.....	87
4.6	Análise dinâmico-mecânica (DMA) do laminado	91
4.7	Ensaio de excitação por impulso do compósito.....	96
4.8	Condicionamento Higrotérmico	97
4.9	Ensaio de excitação por impulso	99
4.10	Análise dinâmico-mecânica (DMA) do compósito – Condicionamento Higrotérmico	100
4.11	Condicionamento Salino.....	108

4.12	Análise dinâmico-mecânica (DMA) do compósito – Banho Salino.....	110
5	CONCLUSÃO	118
6	DIFICULDADES ENCONTRADAS.....	120
	REFERÊNCIAS	121

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Iniciais

A alta resistência mecânica e elevada rigidez dos compósitos poliméricos reforçados com fibras contínuas têm tornado esses materiais bons candidatos para muitas aplicações estruturais. Contudo, o uso desses compósitos fica, muitas vezes, restrito às indústrias de alta tecnologia, como a indústria aeronáutica, espacial ou mesmo a indústria esportiva.

O mais crítico critério usado no mecanismo de seleção de materiais para as diversas aplicações industriais é o custo. No entanto, este deve ser analisado de três formas diferentes a fim de viabilizar a aplicação do material: o custo do material a ser processado; o custo associado ao processamento utilizado; e o custo do sistema, isto é, não só da peça mas do produto final.

Para muitas aplicações, o uso de materiais compósitos irá induzir um aumento direto no preço da peça, porém, o preço global do sistema irá ser reduzido em uma quantia significativa. O uso de compósitos poliméricos reforçados com fibras contínuas resulta em peças mais leves, promovendo menos suporte estrutural a essa peça, logo, um menor custo de sistema (MAHIEUX, 2001).

Não é por menos que o uso de compósitos processados a partir de fibras de vidro e polímeros convencionais, tais como o PET (poli(etileno tereftalato)), o PE (poli(etileno)), a PA (poli(amida)), e o PP (poli(propileno)), representam um potencial para o mercado automotivo (RIJSDIJK et al., 1992).

Em função de exigências de engenharia cada vez maiores, o uso de blendas termoplásticas reforçadas com fibras de vidro, vem sendo cada vez mais estudado visando a obtenção de uma melhor relação custo/desempenho mecânico (FUJIHARA et al. 2004; GAO e KIM, 2000). Dentre as diversas opções, a blenda de PP/PE vem sendo muito estudada em função de aplicações em que se exigem maiores ou menores valores de módulos de elasticidade. A adição de polipropileno ao polietileno torna o comportamento da blenda de mais dúctil a mais frágil assim como, a adição de polietileno a blenda, reduz significativamente o módulo elástico (STRAPASSON e PEREIRA, 2005).

A manipulação da cristalinidade em compósitos tem viabilizado o uso de termoplásticos convencionais em aplicações de alto desempenho tanto na indústria

automotiva quanto na aeronáutica. A cristalinidade, por sua vez, pode ser modificada por meio das condições de processamento nas quais o compósito será submetido.

A temperatura de processamento, a taxa de resfriamento e o tempo de residência sob o qual o compósito estará sujeito nas dadas temperaturas e pressões previamente estabelecidas, são exemplos de condições de processamento que induzirão diferentes cinéticas de cristalização, causando alterações morfológicas no polímero termoplástico (DASARI et al., 2003).

A grande demanda nos últimos anos por compósitos termoplásticos reforçados com fibras contínuas vem resultando no aumento de tecnologias de análises e investimentos científicos destinados a este tipo de compósitos, a fim de expandir suas aplicações nas indústrias automotivas, aeroespaciais e esportivas. Alternativamente aos compósitos termorrígidos, estes possuem inúmeras vantagens tais como: maior tempo de armazenagem da matéria prima, facilidade de reparo ou possibilidade de reciclagem (ABDI et al., 2014).

No entanto, compósitos termoplásticos são cada vez mais utilizados em aplicações nas quais estão expostos a severas condições ambientais, combinando efeitos como calor, radiação ultravioleta (UV) e absorção de água, que podem comprometer as propriedades físicas e químicas destes materiais. Por isso, torna-se importante o estudo da influência das condições ambientais nestes compósitos para a compreensão dos mecanismos de degradação (SWOLFS et al., 2014; FROLLINI et al., 2013).

Tais efeitos ambientais causados pela temperatura e umidade relativa do ar podem ser reversíveis, quando o período de exposição é de curta duração ou irreversíveis quando a exposição ocorre em ciclos prolongados (COSTA, BOTELHO e PARDINI, 2011).

Dentre os principais mecanismos envolvidos podem ser citados a indução por ação física na degradação mecânica, incluindo efeitos de plastificação da matriz, a expansão e liberação de tensões internas, a indução por ação química na qual ocorre a degradação irreversível como a hidrólise da matriz e a quebra da coesão interfacial (BERGERET, FERRY e IENNY, 2009).

Os efeitos da umidade presentes na atmosfera devem sempre ser considerados nos projetos de laminados estruturais, visto que a umidade penetra na matriz polimérica pelo processo de difusão até que a concentração de equilíbrio seja atingida, sendo esse mecanismo acentuado pelo aumento da temperatura e controlado pelas leis de Fick. A

umidade pode causar a expansão volumétrica da matriz polimérica, gerando pequenas variações dimensionais e tensões internas que podem comprometer as propriedades de resistência à tração, rigidez e a resistência ao cisalhamento interlaminar dos compósitos (FARIA, 2012).

Em particular, é estimado que a penetração da água por meio da interface é mais de 450 vezes mais rápida do que a penetração que ocorre pela matriz. Dessa forma, já existem estudos que revelam que a água é absorvida preferencialmente ao longo da interface fibra/matriz (ZHUANG et al, 2011). Apesar da natureza da matriz polimérica (principalmente a sua polaridade) ser um fator dominante no processo de absorção, o tipo de fibra, a orientação das fibras, a sequência de empilhamento das camadas e o tipo de acabamento da borda livre do laminado podem influenciar no processo de difusão da umidade no compósito (CUNHA, COSTA e REZENDE, 2006).

A difusão de moléculas de água na rede polimérica atua como um plastificante, quando estas se encontram em um estado livre de energia. O fenômeno de plastificação amolece a matriz termoplástica ocasionado deslocamento da temperatura de transição vítrea para temperaturas inferiores, e simultaneamente, reduzindo os módulos de resistência do compósito. Apesar disso, moderada plasticização também auxilia a propriedade de tenacidade à fratura do material, impedindo a propagação de trincas (HU et al., 2014).

A interface entre o reforço e a matriz desempenha um importante papel na determinação das propriedades mecânicas de compósitos. Em compósitos termoplásticos de PP/FV, a interface é formada pela interdifusão da matriz e o comprimento das fibras, resultando em redes de polisiloxano e PP nas quais os grupos silanos e das maleimidas são gerados na forma de polisiloxano/FV e polisiloxano/PP grafitizado com anidro maleico respectivamente. Consequentemente, as tensões podem ser transferidas da matriz ao reforço de forma eficiente. Apesar dessa perfeita ligação covalente, ainda existem grupos silanos restantes, grupos polares de lubrificantes ou surfactantes e outros grupos os quais são passíveis de sofrer interação com moléculas de água, levando a degradação das propriedades de interface que, por sua vez, comprometem a do laminado (ZHUANG et al, 2011).

A indústria do petróleo é um dos setores com maior número de sistemas produtivos empregando alta tecnologia. O Brasil tem destaque mundial no que tange a extração de petróleo sobretudo em águas profundas e ultra profundas. Muito dos esforços atuais são

despendidos na manutenção dos atuais sistemas e no desenvolvimento de tecnologias (NETO et al., 2003).

Dentro da cadeia produtiva, grande parte do petróleo e gás produzidos são escoados através de dutos flexíveis que integram os poços de extração às plataformas ou navios. Uma das grandes vantagens da utilização destas tubulações flexíveis na extração do petróleo em águas profundas é a facilidade de seu lançamento e acomodação no leito marinho (NETO et al., 2003).

No entanto, as linhas flexíveis, ao tocarem o fundo do mar experimentam um processo de degradação via desgaste. Consequentemente, os riscos de falha aumentam, podendo haver vazamentos, parada de produção e graves danos ambientais (NETO et al., 2003).

Dentro desse contexto, compósitos termoplásticos, com matriz de polietileno (PEBD e PEAD) reforçado, já vem sendo utilizados como componentes em tubulações de óleo e gás, embarcações e estruturas submarinas, e mesmo na indústria civil (KOOTSOOKOS e MOURITZ, 2003). Isso ocorre, devido à combinação de elevadas propriedades mecânicas, estabilidade química e baixa massa específica desses materiais (SILVA et al., 1999). Quando comparados a ligas de aço, tais materiais conferem aos tubos de prospecção maior rigidez flexional à seção, maior resistência a corrosão e consequentemente maior tempo de vida útil (DAMATO, BOTELHO e REZENDE, 2006).

O ambiente marítimo é constituído por ondas de superfície, pela correnteza oceânica e pelo vento. As ondas agem sobre o sistema ao longo do comprimento da tubulação ou pelo movimento da plataforma flutuante. A correnteza, além de agir sobre a unidade flutuante, movimenta a linha ao longo de seu comprimento, determinando a configuração de equilíbrio estático. E por último, a ação do vento se dá de forma indireta, por meio do movimento proporcionado sobre a unidade flutuante (SILVA et al., 1999).

O fato das linhas flexíveis estarem inseridas em um ambiente desse, faz com que alguns dos materiais poliméricos venham sofrer algum dano estrutural devido à presença da água como agente hidrolisante, sobretudo na condição de alta pressão hidrostática experimentada em altas profundidades (AQUINO et al., 2010).

Quando comparado ao condicionamento higrotérmico, a imersão em água do mar reduz o conteúdo de saturação do material após um período de exposição, devido a

concentração de sal externa ser mais elevada que a interna ao material (DAMATO, BOTELHO e REZENDE, 2006).

Além disso, estudos relativos à absorção de umidade em compósito epóxi/vidro conferiram diferenças entre a imersão em água destilada e água do mar. Tanto a absorção de umidade no equilíbrio quanto a taxa de difusão foram mais altas nas amostras imersas em água destilada do que as da água do mar artificial. Também foi observado que o tempo de saturação para as amostras imersas em água do mar foi mais alto do que das imersas em água destilada, confirmando que o processo de difusão é mais lento para amostras imersas em água do mar (NÓBREGA, 2007).

Finalmente, os danos estruturais de envelhecimento e degradação envolvendo a interface de materiais compósitos termoplásticos, quando expostos a ambientes salinos e úmidos, ainda precisam ser melhor compreendidos, visto as aplicações que estes vêm desempenhando, no setor de exploração de petróleo *offshore*, na indústria civil e marítima (NETO et al., 2003; SILVA, 1999; KOOTSOOKOS e MOURITZ, 2003).

1.2 Objetivos

Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo principal processar compósitos termoplásticos, a partir de moldagem por compressão a quente, com diferentes graus de cristalinidade utilizando PP e a blenda PP/PE como matrizes reforçadas com fibras de vidro contínuas (na forma de tecido) e avaliar a influência do condicionamento salino e higrotérmico nas propriedades mecânicas e nas propriedades viscoelásticas (ensaio dinâmico-mecânico) de compósitos de PP-FV e PP/PE-FV submetidos a diferentes taxas de resfriamento. Este trabalho abrangerá os resultados provenientes das análises por calorimetria exploratória de varredura (DSC), ultrassom, microscopia óptica, termogravimetria (TG), excitação por impulso, e análises dinâmico- mecânicas (DMA).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

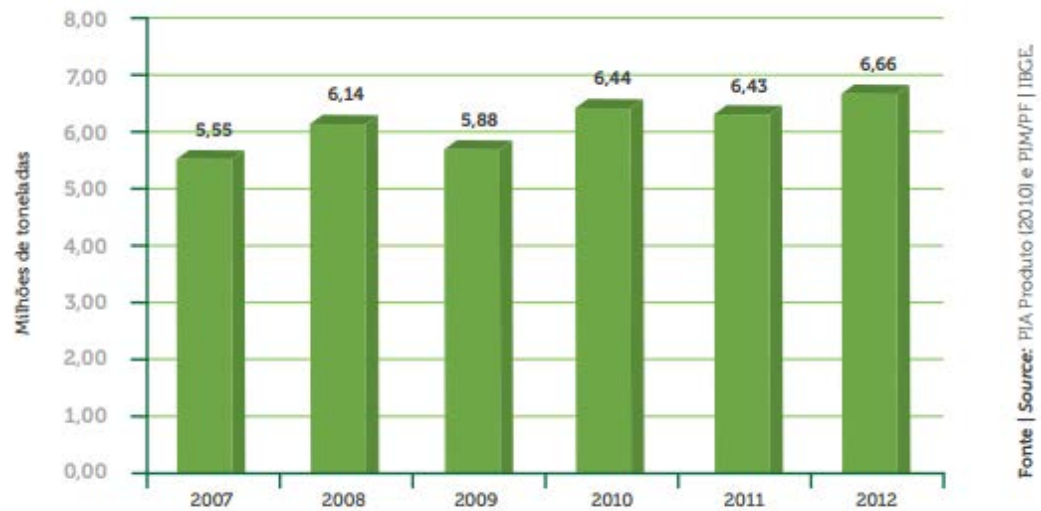
2.1 Polímeros Termoplásticos

Os polímeros termoplásticos são constituídos de macromoléculas individuais que não estão ligadas entre si por ligações primárias, mas ao invés disso por fracas forças intermoleculares tais como forças de van der Waals e ligações de hidrogênio. Com a aplicação de energia térmica, essas forças intermoleculares, também chamadas de ligações secundárias, são temporariamente quebradas possibilitando que as macromoléculas se movam uma em relação à outra, fluindo para diferentes configurações caso exista uma pressão sendo aplicada sobre estas. No resfriamento, as moléculas podem se rearranjar, e ter suas ligações secundárias restauradas, resultando em sólido com um novo formato. Portanto, os polímeros termoplásticos podem ser fundidos e solidificados quantas vezes forem necessárias, diferentemente de polímeros termorrígidos que são solidificados apenas uma vez (MALLICK, 2008).

As vantagens com relação ao desempenho mecânico desse material em relação aos termorrígidos estão relacionadas principalmente com as resistências ao impacto e à fratura, uma vez que em geral estes possuem maiores deformações antes da fratura. No quesito produtividade, os termoplásticos possuem baixo tempo de fabricação, tempo ilimitado de vida a temperatura ambiente, facilidade no manuseio, reparo por fusão e finalmente podem ser reciclados e reprocessados.

A Figura 1 apresenta o gráfico referente ao consumo de polímeros termoplásticos em milhões de toneladas no período de 2007 até 2012.

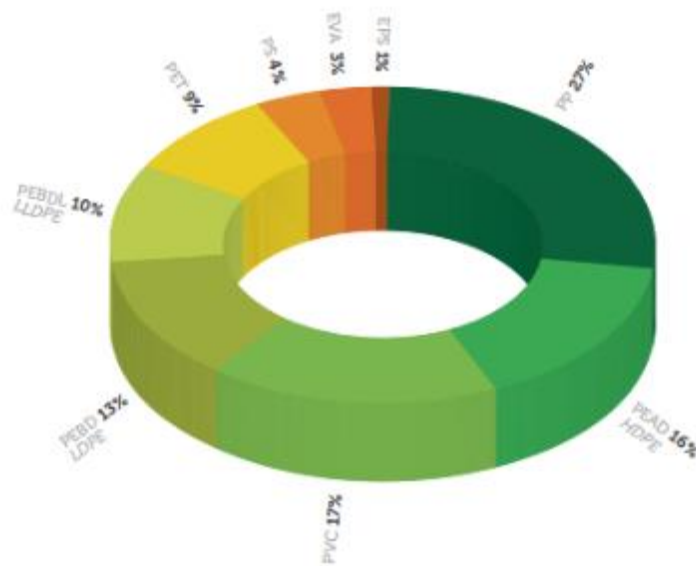
Figura 1 – Consumo de polímeros termoplásticos de 2007 a 2012.



Fonte: ABIPLAST (2014).

O consumo aparente de polímeros termoplásticos cresceu 4% no Brasil de 2011 e 2012. O polipropileno é o principal polímero consumido no país, representando mais de 25% do consumo nacional (ABIPLAST, 2014), como pode ser observado na Figura 2.

Figura 2 - Principais resinas termoplásticas consumidas no Brasil em (2012).



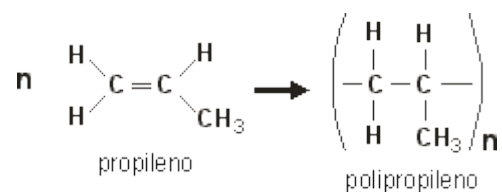
Fonte | Source: PIA Produto (2010) e PIM/PF – IBGE.

Fonte: ABIPLAST (2014).

2.1.1 Polipropileno (PP)

O polipropileno é um termoplástico originado do monômero olefínico denominado propileno (C_3H_6) e é polimerizado por um processo de reação denominado poliadição na presença de um catalisador. Para este polímero, a massa molar geralmente se encontra entre 80.000 e 500.000 g/mol. Este consiste em uma macromolécula semicristalina que possui densidade de aproximadamente de 0,90 g/cm³. Sua temperatura de transição vítrea está na faixa entre -18°C e 5°C e de fusão, em torno de 165°C, respectivamente (OTANI, 2004). O polipropileno foi produzido pela primeira vez em 1954 por Natta, e produzido industrialmente a partir de 1959 (NOGUEIRA, 2004). Uma representação da polimerização de monômeros de propileno é apresentada na Figura 3.

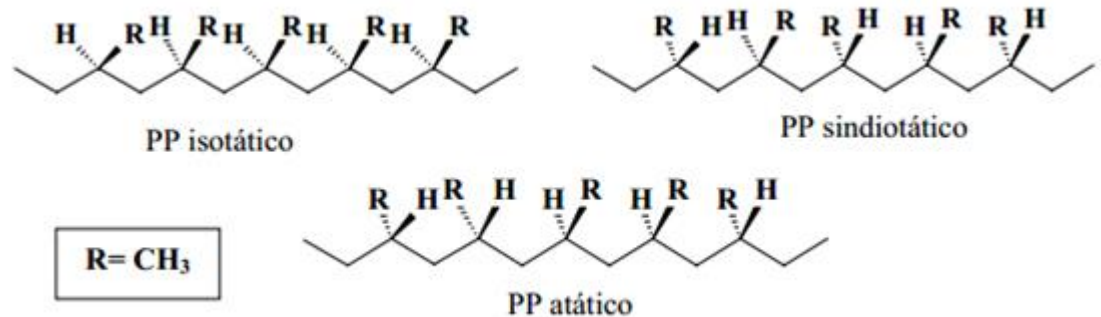
Figura 3 - Esquema da reação de polimerização do propileno.



Fonte: NOGUEIRA (2004).

Durante a reação de polimerização do PP, seus monômeros podem apresentar dois arranjos estereorregulares sendo um onde os centros (pseudo) quirais tem a mesma configuração (os grupos metila se situam no mesmo lado do plano da cadeia principal) – polipropileno isotático, e o outro com configuração oposta – polipropileno sindiotático, ou ainda não apresentar nenhuma estereorregularidade ao longo de suas cadeias – polipropileno atático (SANTOS, 2007). As três formas como este polímero se arranja, estão apresentadas na Figura 4.

Figura 4 – Taticidade do polipropileno



Fonte: SANTOS (2007).

Quanto maior for sua taticidade, isto é quanto maior for a aproximação da estrutura isotática, maior será o grau de cristalinidade adquirido pelo polímero e, conseqüentemente, acarretará em maior rigidez, resistência mecânica, e densidade porém, menor será sua resistência ao impacto, sua tenacidade e sua ductibilidade (SANTOS, 2007).

A versatilidade de projeto a nível molecular, o baixo custo, a alta cristalinidade (em torno de 60 a 70%), elevada resistência mecânica e dureza (garantidas pela natureza semicristalina do polímero), assim como a inércia química do PP, sendo possível sua aplicação mesmo em meios corrosivos, faz com que esse seja extensivamente usado na indústria de embalagens, de brinquedos, de eletrodomésticos, hospitalar e automotiva.

2.1.2 Polietileno (PE)

O polietileno foi descoberto na Grã-bretanha em 1933 e comercializado em 1939, sendo este um dos polímeros mais vendidos e reciclados no mundo. Possui uma das estruturas poliméricas mais simples existentes no mercado, geralmente obtido a partir da polimerização do monômero olefínico gasoso etileno (C_2H_4) em reator, sob determinadas condições de temperatura e pressão. O PEBD (polietileno de baixa densidade) caracterizado por um alto grau de ramificações longas e curtas ao longo de sua cadeia principal provém de processos que envolvem alta pressão. Já o PEAD (polietileno de alta densidade), com ramificações em menor número e comprimento, são

polimerizados em baixa pressão (CANDIAN, 2007). A Tabela 1 apresenta as principais diferenças entre o PEBD e PEAD.

Tabela 1 Comparação entre o PEBD e o PEAD.

Características	PEBD	PEAD
Temperatura de fusão	110°C	140°C
Densidade	0,915-0,935g/cm ³	0,94-0,97g/cm ³
Grau de cristalinidade	40-50%	60-80%

Fonte: CANDIAN (2007).

A fusão no PEAD ocorre em temperaturas mais elevadas, devido a este possuir maior cristalinidade em relação ao PEBD. Portanto, no PEAD a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias são mais eficientes e as forças intermoleculares (van der Waals) agem mais intensamente (CANDIAN, 2007). Por isso, as propriedades mecânicas do PEAD se diferem do PEBD por ser menos flexível e mais resistente a tração e compressão.

O polietileno é um dos mais versáteis e largamente utilizados termoplásticos no mundo devido à sua resistência à fratura, baixíssima absorção de umidade, excelente inércia química, baixo coeficiente de fricção e facilidade de processamento (ALMAADEED et al., 2012). Este polímero é vastamente utilizado em sacolas plásticas e embalagens de produtos, principalmente alimentícios por poder se combinar a substâncias químicas como o Chitosan (CS) que possui ação antibacteriana (VASILE, DARIE, e CHEABURU-YILMAZ, 2013).

2.1.3 Blenda de PP/PE

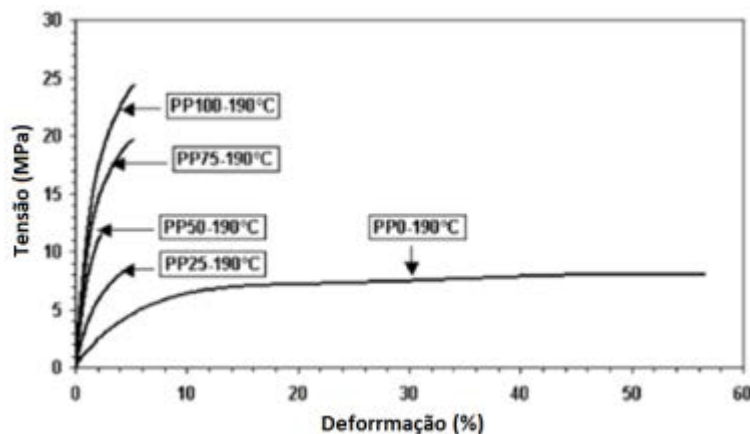
Blendas de diferentes termoplásticos têm sido utilizadas nas indústrias de manufatura por várias razões incluindo: (i) processos específicos em que se é exigido bom desempenho, sendo que um único componente pode não atendê-lo; (ii) reciclagem de resíduos pós-consumo para melhorar as propriedades dos mesmos; (iii) interesses científicos; e (iv) incentivos financeiros (MOURAD, 2009).

As propriedades físicas, ópticas e mecânicas das blendas de PE/PP são afetadas em diferentes graus pela morfologia de suas fases. As propriedades mecânicas, como

resistência à ruptura, alongamento sob tensão e resistência ao impacto também são influenciadas pela cristalinidade desta mistura (STRAPASSON e PEREIRA, 2005).

As blendas de polietileno e polipropileno apresentam alta resistência ao impacto e boa tenacidade à baixas temperaturas, já que o PEAD na mistura ajuda a levar a T_g (temperatura de transição vítrea) do material resultante para temperaturas mais baixas que a T_g do PP (5°C). A adição do polietileno em polipropileno aumenta a resistência ao impacto, enquanto que a adição inversa melhora a resistência do polietileno na tensão de ruptura (STRAPASSON e PEREIRA, 2005). Além disso, a substituição de PEBD por PP também pode alterar a curva tensão/deformação uma vez que o PP tende a aumentar os valores do módulo elástico como pode ser observado na Figura 5.

Figura 5 - Curva de tensão/deformação de blendas de PP/PE.



Fonte: HAMESTER (2010).

A substituição de 25% de PP por polietileno de baixa densidade (PEBD) causa uma redução na resistência máxima a fratura. A substituição de PEBD por PP também altera a curva de tensão deformação pelo aumento do módulo elástico e principalmente, pela diminuição da ductibilidade, como pode ser observado no gráfico acima (STRAPASSON e PEREIRA, 2005).

Quando o polipropileno é adicionado ao polietileno, há uma significativa redução na resistência ao impacto, com amostras parcialmente fraturadas para a porcentagem de 25% de PEBD. Portanto, a adição de polipropileno torna o comportamento da blenda de mais dúctil a mais frágil (STRAPASSON e PEREIRA, 2005).

Além disso, sabe-se que o iPP (polipropileno isostático) e o PE são imiscíveis, embora as estruturas químicas de ambos os polímeros sejam semelhantes. No entanto, a

blenda formada por estes polímeros mostra que a cristalização do iPP é influenciada pela presença do PE, o que é uma evidência da parcial miscibilidade entre os dois em ambos os estados, cristalino ou amorfo. Por outro lado, a adição de PE causa redução no número de núcleos de cristalização de iPP de tal forma que atrasa a nucleação e consequentemente cristalização deste último (CHEN, 2007).

A taxa de resfriamento é outro fator importante na solidificação de blends de PP/PE. Quando o resfriamento é lento, a solidificação da blenda a partir do estado líquido, envolve a cristalização do iPP e em seguida a do PE. Entretanto, quando o resfriamento é rápido, a cristalização de ambos é simultânea, o contorno e a morfologia de fase são diferentes daquela obtida no resfriamento lento. O efeito de uma segunda fase polimérica na morfologia da primeira deve ser semelhante ao efeito causado por aditivos de baixo peso molecular em estruturas cristalinas. Portanto, a adição de PE na matriz de iPP pode causar diminuição no tamanho dos esferulitos (CHEN, 2007).

2.2 Fibra de Vidro

O tipo de reforço contínuo mais utilizado em compósitos com matriz polimérica é a fibra de vidro devido, principalmente, ao seu baixo custo, alta resistência à tração, e boa inércia química. As desvantagens dessa fibra referem-se ao seu baixo módulo de elasticidade quando comparada a fibra de carbono, ter auto-abrasividade e a sua baixa resistência à fadiga quando agregada a compósitos (NETO, 2006).

Existem dois métodos de produção da fibra de vidro atualmente mais empregados, sendo que ambos utilizam o vidro fundido que atravessa uma fieira. No primeiro, o vidro é primeiramente pelletizado para posterior fusão e formação das fibras. No segundo e mais usual, as fibras são fiadas diretamente no forno de fusão. As fibras de vidro podem ser produzidas tanto na forma de filamentos contínuo quanto na forma de fibras picadas (NETO, 2006).

As fibras fornecem ao compósito a sua propriedade mecânica final e constituem um meio efetivo de reforço porque apresentam menor número de defeitos em sua forma mássica. A medida que se tornam mais finas, as fibras tendem a apresentar menor número de defeitos que possam induzir a falhas e, dessa forma, a resistência tende a se aproximar da resistência teórica do material, representada pela resistência coesiva das camadas adjacentes de átomos (NETO, 2006).

A configuração geométrica das mesmas, ou seja, pequeno diâmetro e grande comprimento, permite um alto valor na relação área superficial/volume e por consequência, área interfacial fibra matriz disponível para a transferência e distribuição de tensões aplicadas sobre o material (NETO, 2006).

Existem vários tipos de fibras de vidro comercializadas atualmente, sendo estas classificadas conforme a sua composição em teores de SiO_2 , AlO_3 , B_2O_3 , MgO , CaO e por último Na_2O , como pode ser observado na Tabela 2.

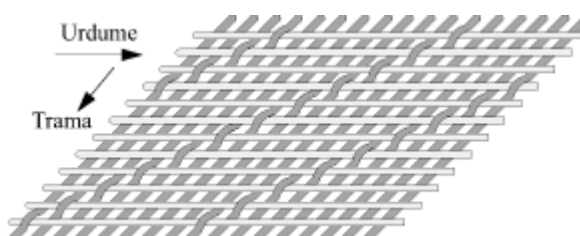
Tabela 2 - Diferenciação entre fibras de vidro.

Tipo de fibras cerâmicas	Vidro E	Vidro S	Vidro AR
Massa específica (g/cm^3)	2,54	2,55	2,7
Módulo de elasticidade (GPa)	70	86	75
Resistência à tração (GPa)	2,4	2,8	1,7
Módulo específico (Mm)	27	34	34
Preço (US\$/kg)	1,65 -2,20	13,0 -17,5	-
Preço (US\$/kg tecido)	10,0 - 20,0	20,0 - 40,0	-

Fonte: NETO (2006).

As fibras também podem ser classificadas conforme a orientação de seus tecidos, isto é, a disposição da trama e do urdume na formação do tecido. Esta disposição pode ser comumente dividida em: tecido do tipo plano, tipo cetim e tipo diagonal. A Figura 6 apresenta um esquema de como a trama e o urdume estão arranjados em um tecido de reforço.

Figura 6 - Representação da trama e do urdume em um tecido de reforço.



Fonte: NOGUEIRA, MARLET, e MIRABEL (1999).

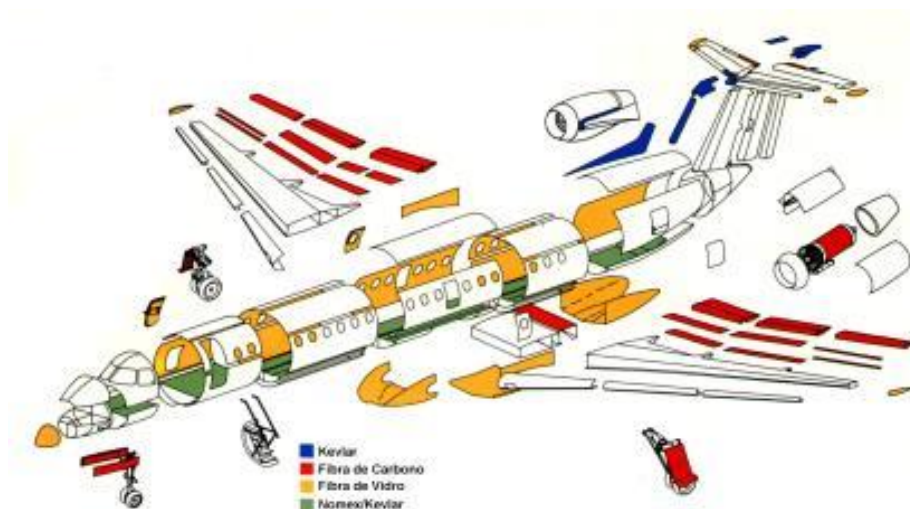
2.3 Compósitos reforçados com fibras contínuas

As fibras não possuem unidade estrutural se não forem aglutinadas por uma matriz para a formação do compósito que, assim como as blendas, pode ser definido como uma combinação de dois ou mais componentes distintos produzindo um novo material com propriedades resultantes mais atrativas em relação àquelas de seus constituintes individuais, formando uma interface entre seus constituintes (NOGUEIRA, 2004).

Tais compósitos são constituídos de fibras de reforço, com orientação definida ou não, dispersas em uma matriz metálica, cerâmica ou polimérica. O reforço é responsável pela resistência ao carregamento, influenciando as propriedades mecânicas. Devido à baixa massa específica dos compósitos poliméricos (0,9 a 1,5 g/cm³), às suas excelentes propriedades mecânicas e por conferir ao projetista a flexibilidade de produzir peças complexas com propriedades locais específicas, os compósitos têm conquistado cada vez mais espaço em aplicações como material de engenharia (BOTELHO e REZENDE, 2002).

As indústrias aeronáutica e espacial são grandes impulsionadoras do desenvolvimento destes materiais, pois necessitam de componentes com baixa densidade e que atendam aos requisitos de elevada resistência mecânica em serviço. Assim, esse setor da indústria nucleou o surgimento dos compósitos de plástico reforçados com fibras de alta resistência, também denominados compósitos estruturais (BOTELHO e REZENDE, 2002). A Figura 7 mostra a distribuição de materiais compósitos em uma aeronave da EMBRAER (aeronave EMB 147).

Figura 7. Emprego dos materiais compósitos na aeronave EMB147.

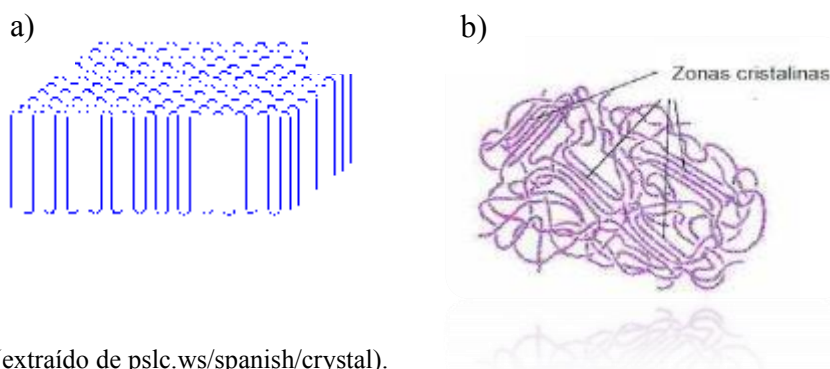


Fonte: Cortesia Embraer.

2.4 Cristalinidade e resistência mecânica

A cristalinidade em polímeros pode ser definida como um arranjo ordenado tridimensional das estruturas macromoleculares dos polímeros. Esta propriedade depende de vários fatores tais como: a existência de grupos laterais; o grau de taticidade e linearidade da cadeia polimérica; presença de copolímeros; etc. As matrizes termoplásticas podem apresentar estruturas com algum grau de cristalinidade, mas na prática 100% de cristalinidade em um polímeros não é atingida (BRAKEM, 2014). A Figura 8 mostra uma representação de um arranjo cristalino em um polímero.

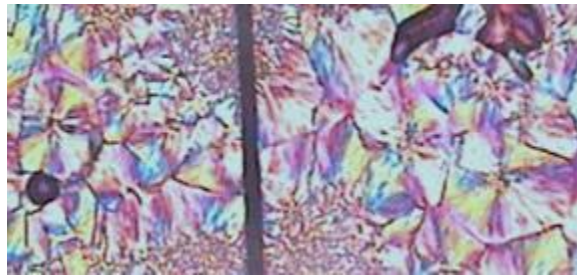
Figura 8 – a) Arranjo tridimensional ordenado de uma lamela; b) Zonas cristalinas formadas durante o processo de resfriamento de um polímero.



Fonte: (extraído de pslc.ws/spanish/crystal).

Este arranjo ordenado é proveniente de dobramentos na cadeia macromolecular formados durante a nucleação dos esferulitos (arranjos esféricos de cristais interligados com regiões amorfas e que apresentam a forma de uma cruz de Malta quando observados em microscópios ópticos de luz transmitida e polarizada) os quais facilitam o empacotamento e favorecem a formação de cristalitos, presentes nos polímeros semicristalinos (BRAKEM, 2014). A Figura 9 apresenta uma imagem referente aos esferulitos formados durante a nucleação do polímero semicristalino PEEK (poli(éter-éter-cetona)).

Figura 9 - Imagem de microscopia óptica de luz polarizada mostrando a cristalização do polímero PEEK.



Fonte: MAZUR (2010).

O grau de cristalinidade nada mais é do que a porcentagem volumétrica da fase cristalina que se tem no material final. Além dos fatores estruturais – os quais dizem respeito à estrutura química molecular, que podem alterar esse índice de cristalinidade, existem também os fatores relacionados às condições de processamento tais como: a temperatura de processamento; a taxa de resfriamento e o tempo de residência durante o processo de fusão polimérica. Esses parâmetros induzem diferentes cinéticas de cristalização ao polímero, tal que a morfologia da matriz e as propriedades de interface fibra/matriz sejam modificadas alterando, assim, o grau de cristalização (CANEVAROLO, 2002).

Além disso, à medida que o grau de cristalinidade de um polímero aumenta, o módulo elástico, a resistência ao escoamento e a dureza também aumentam. Este efeito pode ser observado quando comparado o comportamento tensão/deformação de polietilenos com várias densidades (CANEVAROLO, 2002), como apresentado na Tabela 3.

Tabela 3- Propriedades e tipos de PE com diferentes graus de cristalinidade.

Propriedade	Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3
Densidade (g/cm³)	0,910 - 0,925	0,926 - 0,940	0,941 - 0,965
Resistência à tração (MPa)	4,1 - 15,9	8,3 - 24,1	21,4 - 37,9
Módulo de Flexão (GPa)	0,05 - 0,41	0,41 - 0,73	0,69 - 1,8
Dureza, Rockwell D	41 - 48	50 - 60	60 - 70

Fonte: CANEVAROLO (2002).

O grau de cristalinidade pode ser calculado de diversas formas, dependendo da disponibilidade de equipamentos e da necessidade de precisão dos cálculos. Dentre essas formas, duas muito recorrentes podem ser citadas:

i-) Volume específico

O volume específico é uma das propriedades mais sensíveis à cristalinidade, pois as cadeias da fase cristalina são mais empacotadas e, portanto, formam uma fase mais densa. A medida da densidade fornece, de forma prática, simples e econômica, a determinação do grau de cristalinidade (CANEVAROLO, 2002), como demonstrado na Equação (1).

$$\%C = \frac{\rho_c(\rho_s - \rho_a)}{\rho_s(\rho_c - \rho_a)} \times 100 \quad (1)$$

onde:

ρ_c - densidade do polímero hipoteticamente 100% cristalino;

ρ_s - densidade do polímero real;

ρ_a - densidade do polímero amorfo.

ii-) Entalpia de fusão

A entalpia de fusão é o segundo método mais empregado na avaliação experimental do grau de cristalinidade de matrizes poliméricas (CANEVAROLO, 2002). Neste caso, a avaliação do grau de cristalinidade pode ser feito por meio dos picos endotérmicos relativos à temperatura de fusão cristalina e/ou dos picos exotérmicos relativos à temperatura de cristalinidade do polímero em estudo, como evidenciado a partir das Equações (2) e (3).

$$\text{Para polímeros de somente um componente, } \% \text{cristalinidade} = \frac{\Delta H_f(100)}{\Delta H_{f0}} \quad (2)$$

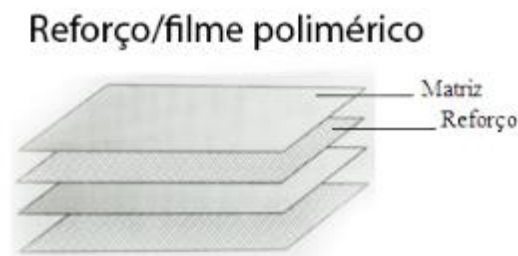
$$\text{Para blendas, } \% \text{cristalinidade} = \frac{\Delta H_f(100)}{\Delta H_{f0}} \times \frac{1}{w} \quad (3)$$

onde: ΔH_f é a entalpia de fusão da amostra; ΔH_{f0} é a entalpia de fusão do polímero hipoteticamente 100% cristalino; e w é a fração em massa de um dos componentes da blenda.

2.5 Moldagem por compressão a quente

A moldagem por compressão a quente é usada para a transformação de filmes poliméricos e malhas de reforço em produtos finais. Os compósitos termoplásticos moldados por compressão a quente podem ser obtidos a partir do empilhamento de camadas intercaladas de reforço e polímero na forma de filmes, ou pela utilização de híbridos reforço/polímero (NETO e PARDINI, 2006), conforme apresentado esquematicamente na Figura 10.

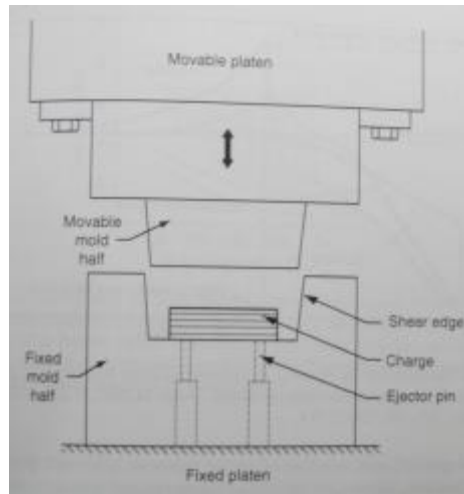
Figura 10 - Representação esquemática do empilhamento intercalado de polímero e reforço.



Fonte: Adaptada de NETO e PARDINI (2006).

O processo de moldagem por compressão a quente tem início pela disposição do polímero e do reforço, com orientação apropriada, no molde com desmoldante previamente aplicado. O fechamento do molde se processa pelo abaixamento do punção superior resultando na consolidação do material pela pressão aplicada. A espessura do material resultante é previamente calculada pelo número de camadas empilhadas. O conjunto então é submetido ao aquecimento, e então, à pressão após o amolecimento do polímero (NETO e PARDINI, 2006). A Figura 11 mostra uma representação do funcionamento de uma máquina de prensagem a quente.

Figura 11- Esquema do aparato de compressão a quente.



Fonte: NETO e PARDINI (2006).

A principal vantagem desse método refere-se a habilidade de se produzir peças de geometrias complexas em curtos períodos de tempo. A espessura não uniforme, a presença de flanges, buracos e furos podem ser incorporados ao processo. Portanto, tal processo permite a eliminação no número de etapas secundárias de acabamento, tais como: furação, conformação e soldagem. Todo o processo de moldagem, incluindo preparação do molde e inserção da matriz/reforço, pode ser automatizado. Por isso, o processamento por compressão a quente é adequado para altos volumes de produção de partes constituídas de materiais compósitos, sendo o principal método utilizado na manufatura de diversos componentes da indústria automobilística, incluindo rodas, para-choques e até mesmo molas automotivas (MALLICK, 2008). A Figura 12 apresenta o equipamento de moldagem por compressão a quente disponível na Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá.

Figura 12 - Prensa de moldagem por compressão a quente disponível na UNESP – Guaratinguetá.



Fonte: Fornecida pelo autor.

2.6 Avaliação de compósitos termoplásticos semicristalinos

2.6.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma técnica na qual se mede a diferença de energia fornecida a uma substância e a um material de referência (variações entálpicas), termicamente inerte, em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura (PEREIRA, 2013).

No DSC de compensação de potência, utilizado neste trabalho, um calorímetro mede diretamente a energia envolvida nos eventos térmicos da amostra e da referência quando elas sofrem resfriamento ou aquecimento em fornos idênticos, mas separados, em condições sempre isotérmicas. Quando a amostra sofre alteração de temperatura (evento endotérmico ou exotérmico) os termopares detectam esta diferença entre ela e a referência e o equipamento automaticamente modifica a potência de entrada de um dos fornos de modo a igualar a temperatura de ambos (PEREIRA, 2013).

Quando a amostra sofre algum tipo de mudança de estado físico ou químico, ocorre a liberação ou absorção de calor. O DSC mede as variações de energia térmica para manter em equilíbrio as temperaturas da amostra e do material de referência, durante o evento térmico (PEREIRA, 2013).

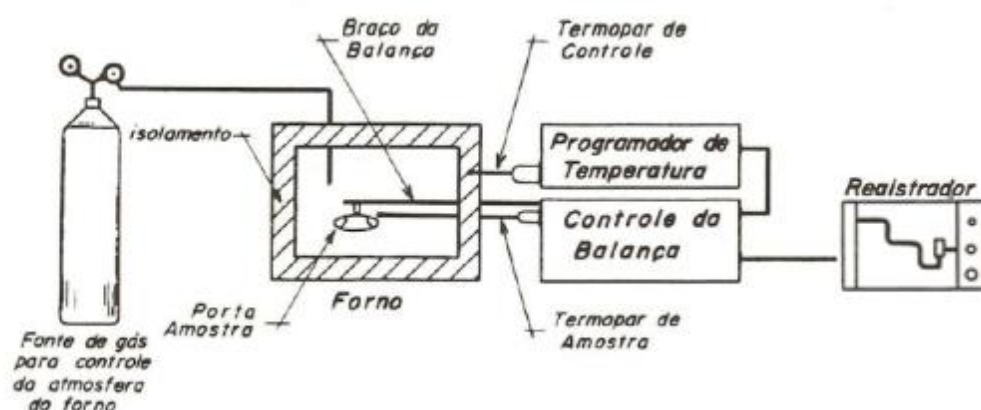
2.6.2 Análise termogravimétrica (TGA)

Esta é uma técnica termo analítica que acompanha a perda e/ou ganho de massa da amostra em função do tempo ou temperatura.

Pode-se dizer que o equipamento da análise termogravimétrica é composto basicamente por uma termobalança. O equipamento pode mudar de configuração de um fabricante para outro, mas os fundamentos de todos eles são os mesmos. A termobalança é um instrumento que permite a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, ou seja, à medida que ela é aquecida ou resfriada (DENARI, 2012)

Os principais componentes de uma termobalança são: balança registradora, forno, suporte de amostra e sensor de temperatura, programador de temperatura do forno, sistema registrador e controle da atmosfera do forno (DENARI, 2012). A Figura 13, representa um diagrama de um equipamento de termogravimetria.

Figura 13 - Diagrama de um equipamento para análises termogravimétricas



Fonte: DENARI (2012).

Geralmente a razão de aquecimento pode atingir de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ dependendo do fabricante. A temperatura final vai depender do forno, podendo chegar a, até, 2000°C . A sensibilidade é da ordem de $0,1\mu\text{g}$, geralmente com capacidade de até 1g (DENARI, 2012).

2.6.3 Microscopia por inspeção acústica (ultrassom)

No ensaio de ultrassom, um emissor induz ondas ultrassônicas que se propagam através do material a ser analisado. Pelo eco captado no receptor, determina-se a existência ou não de descontinuidades. Este ensaio é um dos principais métodos não destrutivos aplicados nas indústrias aeronáutica e automobilística, porque permite inspecionar todo o volume da peça (KOOPS, 2013).

Neste ensaio são utilizadas as ondas sônicas com frequência superior à faixa audível pelo ouvido humano (20Hz a 20kHz). As frequências normalmente utilizadas situam-se na faixa de 1MHz a 25 MHz. As ondas ultrassônicas são ondas mecânicas que se transmitem em qualquer meio sólido, líquido ou gasoso (KOOPS, 2013).

Dentre as técnicas utilizadas destaca-se o pulso-eco. Esta técnica consiste em utilizar apenas um cristal piezoelétrico emissor/receptor. Neste caso, a medida do sinal de retorno deve ser feita quando o transdutor não está emitindo, sendo assim as ondas ultrassônicas devem ser pulsantes. Para receber o sinal de retorno (eco) o cristal, precisa estar em repouso, sem pulsar ou emitir onda ultrassônica, para que então o transdutor possa vibrar com o sinal eco, que será registrado na tela do aparelho (KOOPS, 2013).

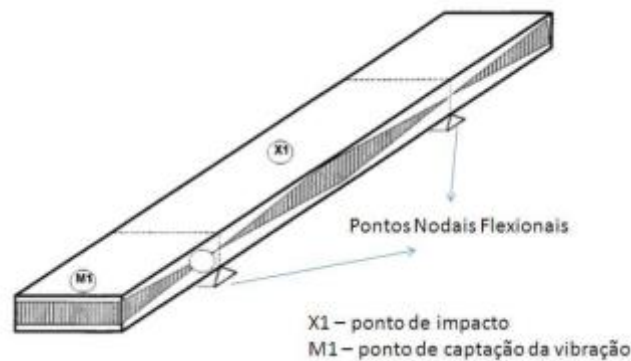
As descontinuidades geradas no próprio processo de fabricação de um componente mecânico ou oriundas de solicitações em serviços, como por exemplo, vazios em fundidos e a dupla laminação em laminados podem ser detectadas por meio deste ensaio. Ultimamente esta técnica tem se tornado bastante importante na avaliação da integridade estrutural de equipamentos, pois viabiliza o dimensionamento de suas descontinuidades. Portanto, o exame ultrassônico, assim como todo exame não-destrutivo, tem a finalidade de diminuir o grau de incerteza na utilização de materiais ou equipamentos de responsabilidade (CERQUEIRA, 2009).

2.6.4 Ensaio do módulo elástico por excitação por impulso

O princípio dos métodos dinâmicos ou adiabáticos consiste em calcular os módulos elásticos a partir das frequências naturais de vibração do corpo de prova e de seus parâmetros geométricos. Estas frequências, em conjunto com as dimensões e massa, possuem uma relação unívoca com os módulos elásticos. Os métodos dinâmicos possuem a vantagem de empregar pequenas amostras e serem rápidos e não-destrutivos, além da aplicação de baixas cargas.

Basicamente, são três os modos de vibração empregados. Em corpos prismáticos, por exemplo, são estes: longitudinal, flexional ou transversal e torcional. Os dois primeiros permitem o cálculo do Módulo de Young (ou de elasticidade) e o último possibilita a determinação do coeficiente de Poisson (COSSOLINO e PEREIRA, 2010). Na Figura 14 observa-se o modelo para a captação das frequências de vibração flexionais.

Figura 14 - Barra retangular excitada para a captação das frequências flexionais.



Fonte: COSSOLINO e PEREIRA (2010).

Dessa forma, a medida da frequência flexional é realizada por meio de um pulsador, o qual irá impactar a amostra para gerar vibrações mecânicas, sem danificá-la, e o transdutor, que irá captar a resposta acústica, transformando-a em sinal elétrico, de maneira a possibilitar a leitura das frequências de ressonância. Estas frequências de vibração são então relacionadas aos módulos elásticos e ao coeficiente de Poisson, por métodos matemáticos realizados pelo computador (COSSOLINO e PEREIRA, 2010).

Existem diferentes modelos matemáticos para se obter o módulo de Young em cada tipo de excitação aplicada ao corpo de prova. Alguns destes modelos estão descritos a seguir, segundo as normas ASTM E-1876 e E-1875 (COSSOLINO e PEREIRA, 2010).

Para o cálculo do módulo de Young no modo de vibração flexional de uma barra de secção retangular excitada em flexão tem-se a Equação 4:

$$E = 0,9465 \left(\frac{m f_f^2}{b} \right) \left(\frac{L^3}{t^3} \right) T_1 \quad (4)$$

Onde: m é a massa da barra, L o comprimento, b a largura e t a altura da barra; f_f é a frequência de ressonância fundamental flexional e T_1 é um fator de correção para o modo fundamental flexional dado pela Equação 5.

$$T_1 = 1 + 6,585 (1 + 0,0752\mu + 0,8109\mu^2) \left(\frac{t}{L}\right)^2 - 0,868 \left(\frac{t}{L}\right)^4 - \left[\frac{8,340 (1+0,2023\mu+2,173\mu^2)\left(\frac{t}{L}\right)^4}{1,000+6,338 (1+0,1408\mu+1,536\mu^2)\left(\frac{t}{L}\right)^2} \right] \quad (5)$$

Onde: μ é a razão de Poisson.

- a) Se $L/t \geq 20$, o fator de correção T_1 da Equação (3) pode ser simplificada para a Equação 6.

$$T_1 = [1,000 + 6,585 \left(\frac{t}{L}\right)^2] \quad (6)$$

- b) Se $L/t < 20$ e a razão de Poisson é conhecida, então T_1 pode ser calculado diretamente da Equação (5).

2.6.5 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

A análise de DMA se baseia na resposta viscoelástica de um material polimérico com geometria adequada quando submetido a uma tensão/deformação, permitindo avaliar a quantidade de energia que é armazenada pelo material ou dissipada como calor. Diversos parâmetros podem ser obtidos a partir desta análise, como o módulo de armazenamento (E'), que representa uma medida de elasticidade do material, e o módulo de perda (E''), que constitui uma componente viscosa do material. Outro parâmetro importante é a razão entre o módulo E'' e E' , denominada ângulo de atraso ($\tan \delta$), como apresentado na Equação 7 (FERNANDES, 2008).

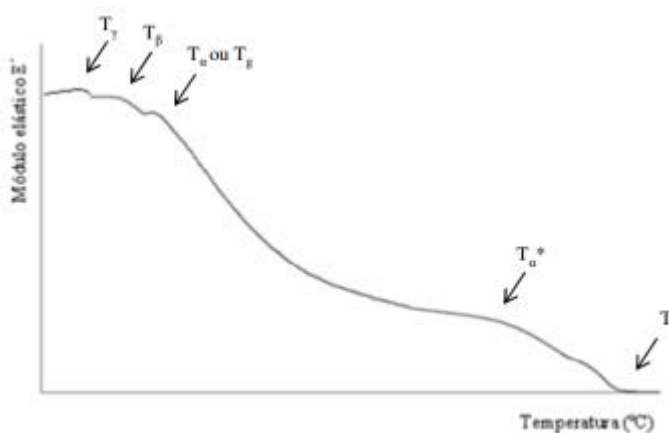
$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (7)$$

Este parâmetro constitui uma medida do amortecimento de um material, sendo um indicador do desvio ao comportamento ideal (totalmente elástico). Os materiais com elevado amortecimento dissipam muita energia na forma de calor durante sua deformação. Exemplo de total dissipação são os líquidos Newtonianos ($\tan \delta = \text{infinito}$), ao passo que um material perfeitamente elástico não apresenta amortecimento ($\tan \delta = 0$). Considerando a natureza viscoelástica dos materiais poliméricos, estes apresentam um comportamento intermediário, com $\tan \delta$ variando entre 0,001 e 3 (FERNANDES, 2008).

Analisando os parâmetros anteriormente apresentados (E' , E'' e $\tan \delta$) em função da temperatura é possível estudar a mobilidade molecular dos polímeros e, portanto, as transições térmicas dos materiais poliméricos (FERNANDES, 2008).

A Figura 16 apresenta um gráfico do módulo elástico E' em função da temperatura, típico de um polímero semicristalino não reticulado (FERNANDES, 2008).

Figura 15 - Módulo elástico E' em função da temperatura de um polímero semicristalino.



Fonte: CASSU e FELISBERTI (2005).

A dinâmica em polímeros semicristalinos pode envolver três processos de relaxação sendo estes os processos gama (γ), beta (β) e alfa (α) (FERNANDES, 2008).

O processo de relaxação β é atribuído a movimentos localizados que podem resultar de rotações limitadas de grupos laterais, ou partes destes, capazes de ocorrer de modo independente da cadeia principal, ou ainda, de movimentos locais limitados da cadeia principal. Esta relaxação é antecedida pela relaxação γ , de caráter ainda mais restrito

(FERNANDES, 2008; CASSU e FELISBERTI, 2005; SUN, VASSILOPOULOS e KELLER, 2014).

O processo α , que se situa a temperaturas superiores, é atribuído a movimentos dos segmentos das cadeias sendo um fenômeno cooperativo, o que significa que determinado segmento se move em conjunto com a vizinhança. Deste modo, a relaxação α envolve simultaneamente interações intra e intermoleculares. Estes movimentos cooperativos dão origem à transição vítrea, descrita como sendo uma fase onde as cadeias poliméricas em regiões amorfas iniciam movimentos em larga escala, passando de um estágio rígido para um estado plástico ou elastomérico, enquanto que as regiões cristalinas permanecem intactas até a temperatura de fusão ser atingida. A mobilidade da fase amorfa, em polímeros semicristalinos, pode encontrar-se constrangida, visto estar confinada entre às lamelas cristalinas e portanto, esperam-se variações apreciáveis na dinâmica da transição vítrea destes sistemas. A mobilidade mais local, como a que dá origem ao processo sub-vítreo γ é pouco influenciada pela cristalinidade (FERNANDES, 2008; CASSU e FELISBERTI, 2005; SUN, VASSILOPOULOS e KELLER, 2014).

A existência de estruturas cristalinas pode fomentar o aparecimento de novos processos de relaxação onde intervêm movimentos no interior das regiões cristalinas, ou processos de perda por mobilidade entre regiões cristalinas. Surge assim o processo de relaxação α^* , entre a transição vítrea e a temperatura de fusão. Esta relaxação está relacionada com a existência de uma fase amorfa à superfície das regiões cristalinas com mobilidade muito reduzida (defeitos), também conhecidas por zonas amorfas rígidas (FERNANDES, 2008; CASSU e FELISBERTI, 2005; SUN, VASSILOPOULOS e KELLER, 2014).

Entre a transição vítrea e a temperatura de fusão, como consequência da mobilidade das cadeias poliméricas nesta gama de temperaturas, os materiais sofrem deformação elástica e viscosa. Já acima da temperatura de fusão predomina o comportamento de um líquido viscoso (FERNANDES, 2008; CASSU e FELISBERTI, 2005; SUN, VASSILOPOULOS e KELLER, 2014).

Como exemplo para a teoria descrita anteriormente, STACHURSKI e WARD (1969) mostram as origens das relaxações no polietileno na forma da Tabela 4.

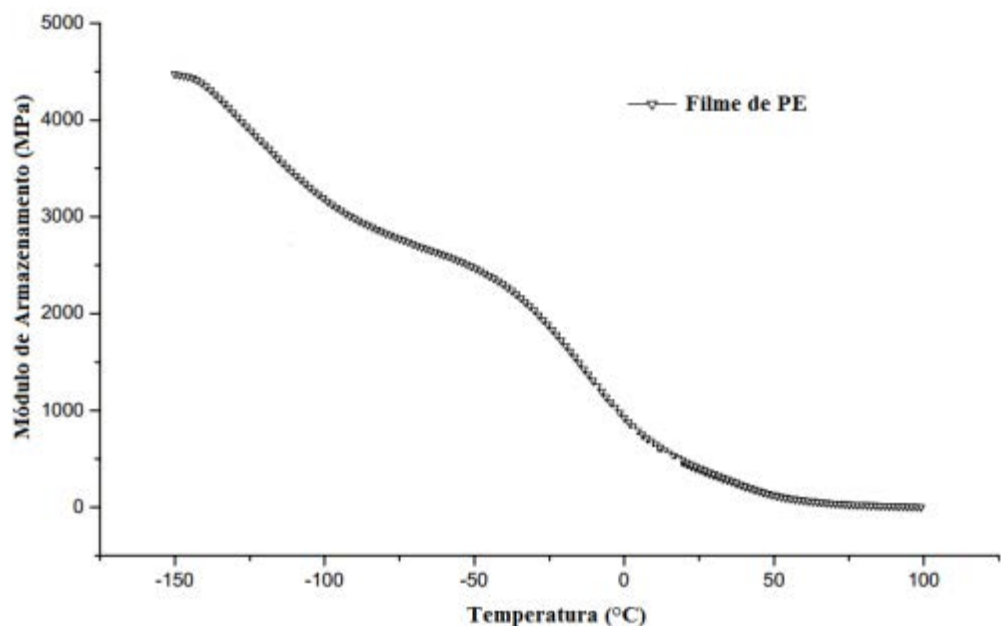
Tabela 4 - Origem das relaxações mecânicas.

Relaxações Mecânicas no PE	
γ	Movimento virabrequim (rotação)
β	Movimento das ramificações
α^*	Movimentos de cadeias amorfas entre lamelas (região interesferulítica)
α	Movimento de cadeias inteiras (região cristalina intraesferulítica)

Fonte: STACHURSKI, Z. H. e WARD (1969).

Para um filme de PE submetido a uma análise de DMA, tem-se na Figura 16 o gráfico referente a uma curva de módulo de armazenamento em função da temperatura. Nota-se neste gráfico que o valor de módulo de armazenamento a 25°C é de aproximadamente 400MPa (FURLAN, 2011).

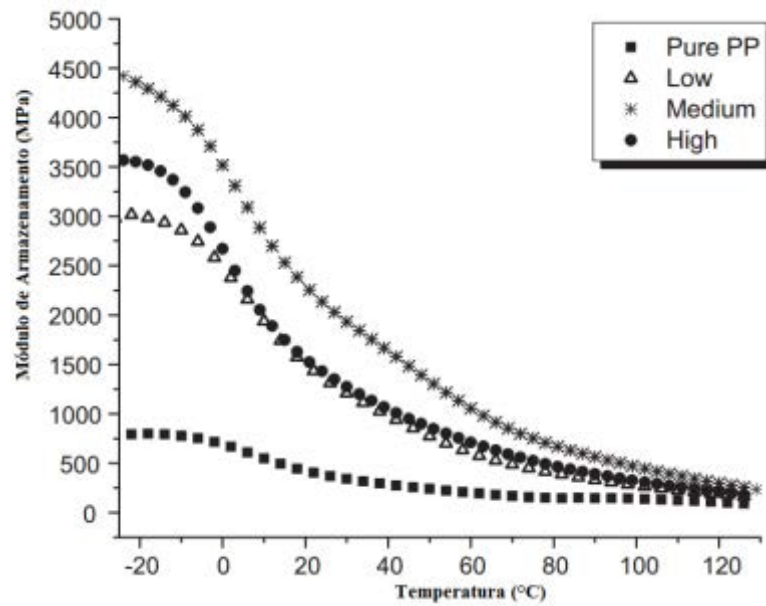
Figura 16 - Comportamento do módulo de elasticidade em função da temperatura de um filme de polietileno de baixa densidade na direção transversal.



Fonte: FURLAN (2011).

Em contrapartida, para a análise de DMA do PP, foi encontrado valor de 378MPa à 25°C, como pode ser visto na Figura 17, a qual são mostradas também outras curvas de DMA relacionadas aos nanocompósitos de PP-MMT. Na faixa de temperatura de -20°C à 120°C nota-se pouca variação do módulo de armazenamento em função do aumento de temperatura (FURLAN, 2011).

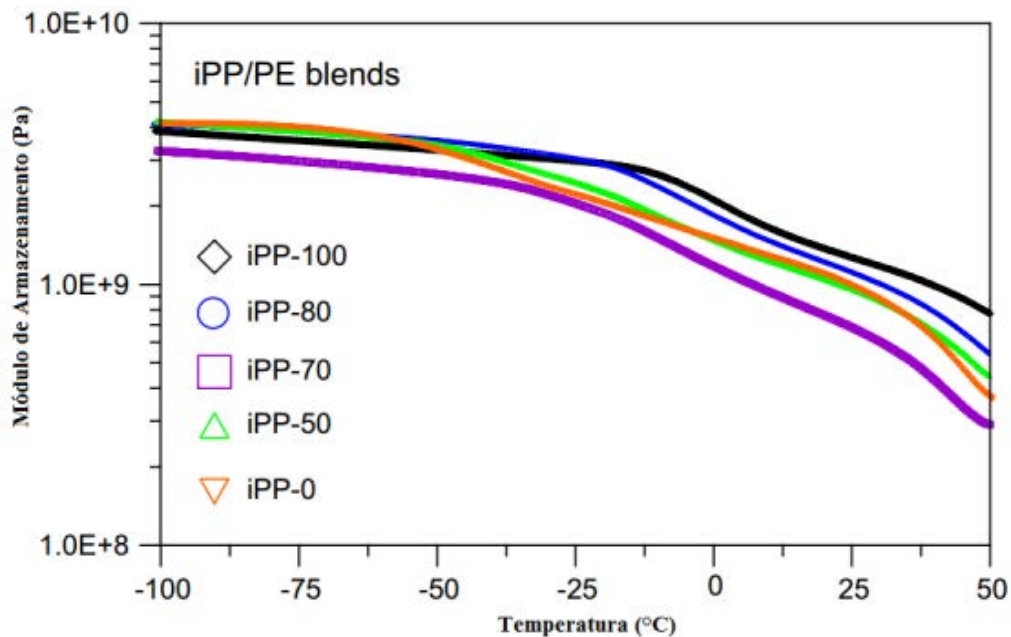
Figura 17 - Curvas de DMA para o PP puro e compostos de PP com montmorilonita



Fonte: FURLAN (2011).

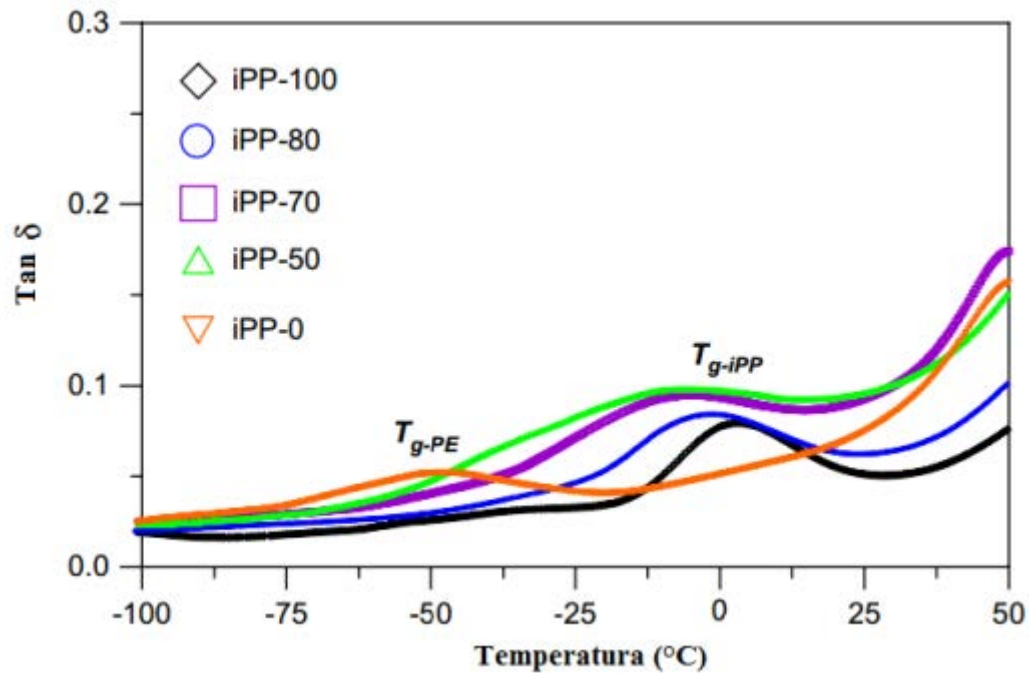
Nas Figuras 18 e 19 são apresentadas curvas de DMA para a blenda de iPP/PE submetida a uma cristalização isotérmica, com diferentes frações em peso de PE (CHEN, 2007).

Figura 18 - Influência da fração em peso de PE no módulo de armazenamento de uma blenda de iPP/PE submetida a uma cristalização isotérmica (CHEN, 2007).



Fonte: CHEN (2007).

Figura 19 - Influência da fração em peso de PE no $\tan \delta$ de uma blenda de iPP/PE submetida a uma cristalização isotérmica.



Fonte: CHEN (2007).

Nestas figuras pode-se notar três movimentos de relaxação na ordem de redução da temperatura: α , atribuída a relaxação dos cristais, β , relacionada a transição vítrea do PP e γ , relacionada a transição vítrea do PE (CHEN, 2007).

Na Figura 18, nota-se que o E' é o mesmo antes da temperatura de transição vítrea do PE, enquanto que em temperaturas maiores o E' do PE puro foi evidentemente menor do que para as blends, revelando a maior estabilidade térmica do iPP em relação ao PE (CHEN, 2007).

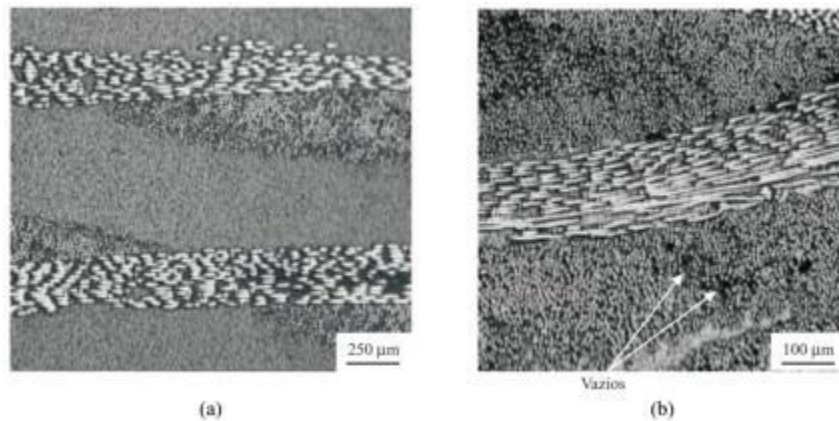
A Figura 19 mostra que o PE puro apresenta um pico definido em sua temperatura de transição vítrea sendo este de -50°C , assim como para iPP puro apresentando pico a aproximadamente 0°C . É importante notar que com o aumento do teor de PE na blenda, a temperatura de transição vítrea do PP é deslocada para esquerda, o que implica na miscibilidade entre esses componentes na região amorfa (CHEN, 2007).

2.6.6 Microscopia Óptica

A caracterização de compósitos reforçados com fibra por microscopia óptica envolve uma verificação qualitativa da adesão polímero/fibra, assim como a análise da distribuição do polímero entre e internamente às camadas de fibras. Além disso, a identificação de defeitos como vazios internos pode ser feita contribuindo para posteriores correções nos parâmetros de processamento.

A fim de ilustrar esta análise, a Figura 20 mostra fotomicrografias da secção transversal de amostras de poliamida 6,6 comercial e a obtida por polimerização interfacial do cloreto de adipóila e do hexametilenodiamina (PACF), reforçadas com fibra de carbono (BOTELHO e REZENDE, 2002).

Figura 20- Fotomicrografias ópticas das amostras de compósito de poliamida 6,6 com fibras de carbono, obtidas por moldagem por compressão a quente: a-) comercial com 40% de fibras em volume; b-) PACF com 60% de fibras em volume.

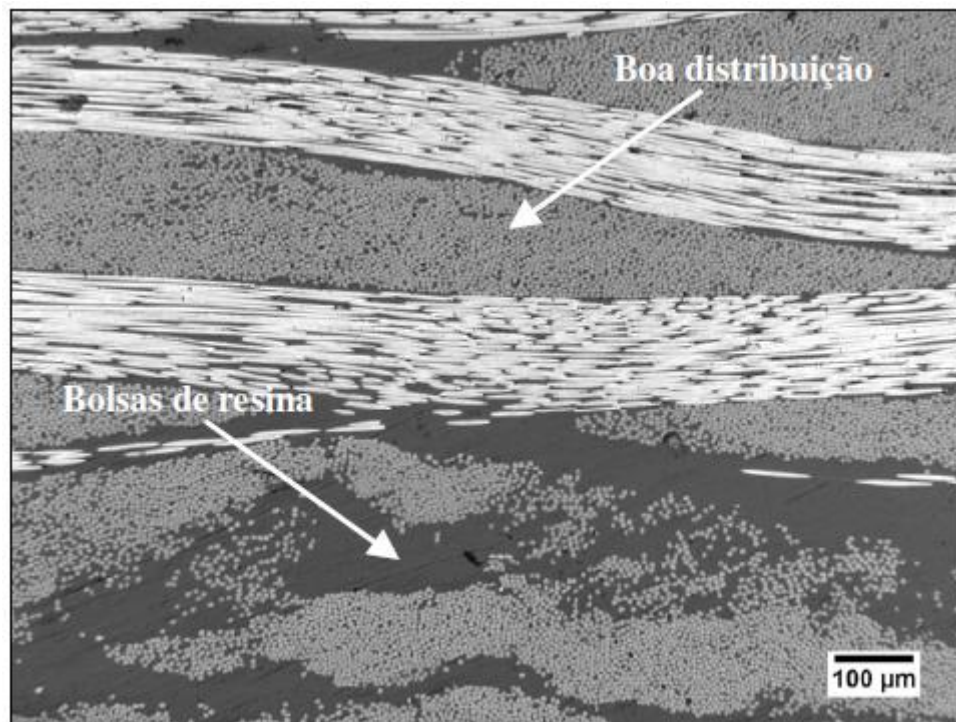


Fonte: BOTELHO e REZENDE (2002).

Em ambos os casos ocorreu uma boa percolação do polímero no reforço, entretanto, em compósitos com quantidade de poliamida superior a 50% foi observada a presença de regiões ricas em matriz entre camadas de tecido, devido a má homogeneização da matriz/reforço nestes materiais. Neste caso, com a utilização da técnica de microscopia óptica não foi possível observar a existência de poros nas amostras processadas a partir da poliamida 6,6 comercial, entretanto, nas amostras de compósitos obtidas a partir do PACF, a existência de porosidade tornou-se nítida (BOTELHO e REZENDE, 2002).

Na Figura 21 observa-se a secção transversal de uma amostra do compósito termoplástico de PEEK reforçado com fibra de carbono, também moldado por compressão a quente.

Figura 21- Secção transversal do compósito termoplástico PEEK reforçado com fibra de carbono, mostrando a distribuição das fibras (trama e urdume) e regiões com bolsa de resina e vazios.



Fonte: MAZUR (2010).

Como pode ser observado, as camadas do compósito apresentam-se bem compactadas tendo ocorrido uma boa percolação da matriz no reforço do compósito. Essa condição sugere que houve uma boa adesão na interface, entre a matriz e o reforço, condição necessária para se obter boas propriedades mecânicas e viscoelásticas em compósitos poliméricos avançados (MAZUR, 2010).

Entretanto, o compósito apresenta algumas regiões com um maior número de bolsas de resina. Estas regiões estão relacionadas, provavelmente, com os parâmetros utilizados no processo de moldagem por compressão a quente e/ou com as características reológicas do polímero. Durante a consolidação e a solidificação do material, alguma possível variação da planeza do ferramental de moldagem da prensa pode também ter ocorrido, dificultando o escoamento do polímero no reforço, causando

a variação de espessura do laminado, prejudicando, conseqüentemente, a distribuição da matriz no reforço (MAZUR, 2010).

2.7 Efeitos Ambientais

Compósitos termoplásticos, quando utilizados em serviço, podem ser solicitados por uma série de carregamentos mecânicos bem como ao mesmo tempo, estarem expostos a severas condições ambientais. Os agentes atmosféricos que se destacam como causadores dos ataques ambientais são a radiação solar e a umidade relativa do ar (DAMATO, 2011).

Estas variações ambientais, associadas aos diversos tipos de carregamentos que uma aeronave está sujeita durante o voo, podem ocasionar diversos tipos de tensões mecânicas. As tensões mecânicas atuantes podem facilitar o crescimento de trincas interlaminares ou delaminações. Normalmente, estas são atribuídas aos esforços de tração, compressão e de cisalhamento, sendo que estes esforços podem ocorrer de forma estática ou cíclica, relacionados a impactos ou fadiga (COSTA, 2011).

2.7.1 Efeito da exposição à água

Os efeitos ambientais devem ser considerados em projetos de estruturas em compósitos, pois sua presença limita o uso desses materiais em diversas aplicações. Quando a umidade e temperatura agem em curta duração, os efeitos podem ser reversíveis. No entanto, a umidade agindo por longos períodos, principalmente quando associada a elevadas temperaturas, pode ocasionar efeitos irreversíveis (COSTA, 2011).

Como a água possui afinidade com grupos funcionais de natureza polar, sua presença e atuação podem causar degradação das interações físico-químicas entre a matriz polimérica e a fibra, fragilizando a interface. Conseqüentemente, ocorre o descolamento de fibra e uma deterioração das propriedades mecânicas e termofísicas do compósito (COSTA, 2011).

A natureza da matriz, como a sua cristalinidade e polaridade, representa o fator dominante no processo de absorção de umidade. No entanto o tipo de fibra, a orientação das fibras, a sequência de empilhamento das camadas e o tipo de acabamento da borda livre do laminado podem influenciar no processo de difusão da umidade no compósito (CUNHA, COSTA e REZENDE, 2006).

A difusão das moléculas de água para o interior da matriz polimérica não ocorre somente por meio das interações polares, mas também como uma função das diferentes configurações espaciais da molécula do polímero. Em uma estrutura mais aberta a água pode se alojar nos interstícios da estrutura da molécula. Dessa maneira, as taxas de difusão são maiores através das regiões amorfas (menor grau de empacotamento) do que através das regiões cristalinas (maior grau de empacotamento) (MAZUR, 2010).

Outros dois mecanismos de absorção de umidade podem também estar presentes: o mecanismo da capilaridade e o de transporte de moléculas de água através de microtrincas e vazios. O mecanismo da capilaridade envolve o fluxo de moléculas de água ao longo da interface fibra/matriz e o mecanismo por microtrinca envolve tanto o fluxo quanto o armazenamento de água nas trincas, poros ou pequenos canais existentes na estrutura do compósito. A respeito desses mecanismos agirem conjuntamente, o efeito global sobre os compósitos poliméricos pode ser convenientemente modelado considerando somente o mecanismo da difusão (MAZUR, 2010).

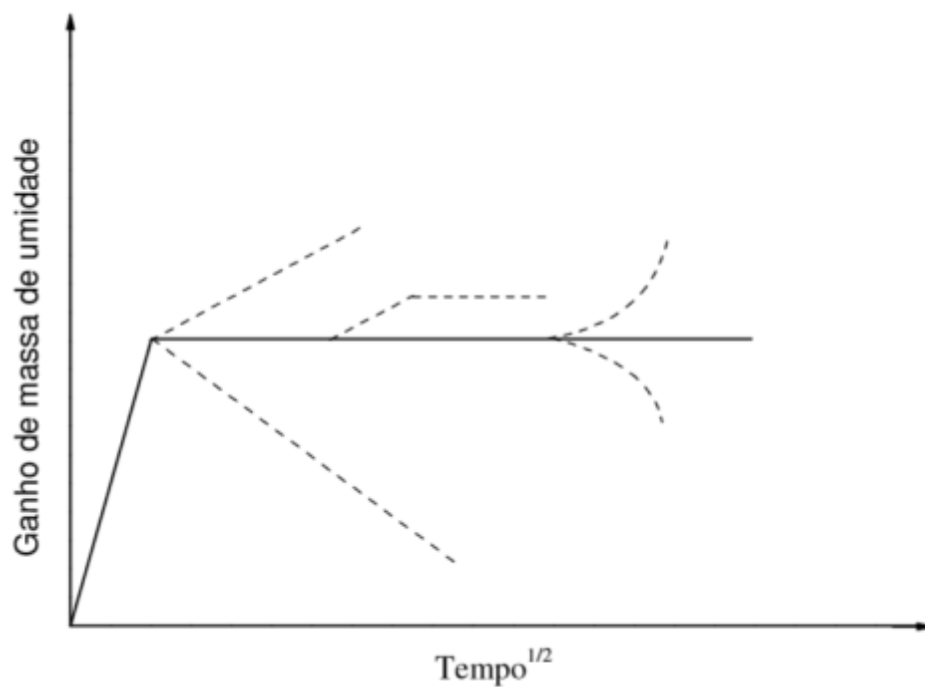
Dois fatores governam o comportamento da difusão: a taxa na qual a umidade é absorvida e o nível de saturação alcançado. A taxa na qual ocorre a absorção de umidade pelo material é tipicamente uma função da temperatura e, não do teor de umidade do ambiente. A saturação da absorção de umidade alcançada, após um longo período de exposição é geralmente governada pelo teor de umidade, no qual o material foi exposto. Desta maneira, o teor de umidade e a temperatura atuam juntos para estabelecer a taxa e a quantidade máxima de umidade absorvida pelo material (MAZUR, 2010).

O mecanismo da difusão de moléculas de água em matrizes poliméricas é o resultado da movimentação randômica das moléculas e, frequentemente, é representado utilizando-se a teoria clássica descrita pela 2ª lei de Fick, de forma a simplificar modelos não-fickianos complexos. Essa teoria é baseada na hipótese de que o fluxo de umidade é proporcional ao gradiente de concentração e pode, teoricamente, ser classificada em três categorias (MAZUR, 2010).

- Difusão Fickiana, conforme ilustra a Figura 22, onde a taxa de difusão é menor que a mobilidade dos segmentos de cadeia. Neste caso, o equilíbrio de sorção é rapidamente estabilizado, sendo dependente do tempo somente até certo limite;

- Em outro extremo tem-se que as taxas de difusão e mobilidade são maiores, quando comparadas aos processos de relaxação das cadeias. Neste caso, o processo de sorção é fortemente dependente da cinética de intumescimento da matriz polimérica;
- Difusão anômala, que ocorre quando a mobilidade de permeação da água e relaxação dos segmentos das cadeias são comparáveis. Neste caso, a difusão é analisada com os polímeros no estado vítreo ou em regiões próximas à temperatura de transição vítrea, onde os segmentos têm pouca mobilidade.

Figura 22 - Curva do ganho de umidade pela raiz quadrada do tempo para sistemas fickianos (linha cheia) e não fickianos (linha pontilhada).



Fonte: MAZUR (2010).

Para avaliar em qual caso se enquadra o material sob análise, pode-se considerar a curva de sorção versus tempo representada pela Equação 8.

$$\frac{Mt}{M_{\infty}} = kt^n \quad (8)$$

Sendo Mt relativo ao ganho de massa com relação ao tempo t , M_{∞} relativo ao ganho de massa no equilíbrio e k e n são constantes. Para sistemas fickianos, o valor de

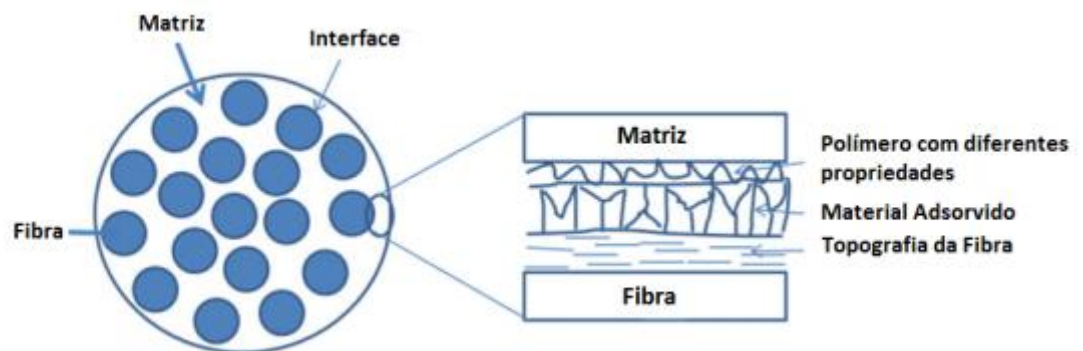
n deve ser próximo de $1/2$, para sistemas anômalos tem-se $1/2 < n < 1$ ou $n < 1/2$ e se o comportamento segue o segundo caso, $n \geq 1$ (MAZUR, 2010).

Apesar da utilização do modelo fickiano para o processo de difusão através da matriz de compósitos termoplásticos, tal processo tem sido observado e conduzido a comportamentos de absorção de umidade não-fickianos, explicados pela hidrólise das cadeias macromoleculares a qual conduz a formação e migração de cadeias de baixo peso molecular, plasticização e danos micromecânicos induzidos por efeitos sinérgicos de temperatura, tensão, e adsorção de umidade (SETHI e RAY, 2014).

A umidade pode atuar de duas formas de modo a reduzir o tempo de vida do compósito, por ação física, em que a matriz sofre plasticização e inchaço, de modo a liberar as tensões internas do material, e reduzir a temperatura de transição vítrea, afetando a força de adesão entre a fibra e a matriz e subsequentemente, as propriedades mecânicas, como o módulo de elasticidade por exemplo. Mas também por ação química, induzindo a degradações químicas como a hidrólise da matriz, interfase e a coesão interfacial (BERGERET, FERRY e IENNY, 2009; SILVA, 2011).

A adesão fibra/matriz eficiente, como ilustra a Figura 23, é necessária para a transferência de tensões de cisalhamento, com influência na tenacidade, na rigidez e no comportamento de falha do compósito principalmente em determinadas condições ambientais. Dessa forma a confiabilidade e durabilidade de um compósito encontra-se diretamente relacionada com a vida da interface durante serviço. Uma vez comprometida, acarreta em redução na eficiência da transferência de tensões da matriz para as fibras e consequentemente, a resistência e rigidez serão inferiores (SETHI e RAY, 2014).

Figura 23 - Representação esquemática da interface de um compósito termoplástico [14].



Fonte: SETHI e RAY (2014).

Um importante aspecto a mencionar é que em média, o ganho de massa considerando a saturação em compósitos termoplásticos é inferior a de compósitos termorrígidos. Enquanto que para a poliamida, o ganho em sua saturação na condição imersa é de aproximadamente 0,432% (em peso), para compósitos com PPS no ponto de saturação atinge ganhos na faixa de 0,059% a 0,130%. Quando comparado com sistemas epóxi a diferença se torna ainda maior. Ao mesmo tempo termorrígidos levam menor tempo para atingirem seus respectivos pontos de saturação. Portanto é razoável de se esperar que compósitos termoplásticos apresentem menor efeito a deterioração por umidade quando comparados a termorrígidos, principalmente devido à característica de semicristalinidade apresentada (FRANCO, GRAÇA, e SILVA, 2007).

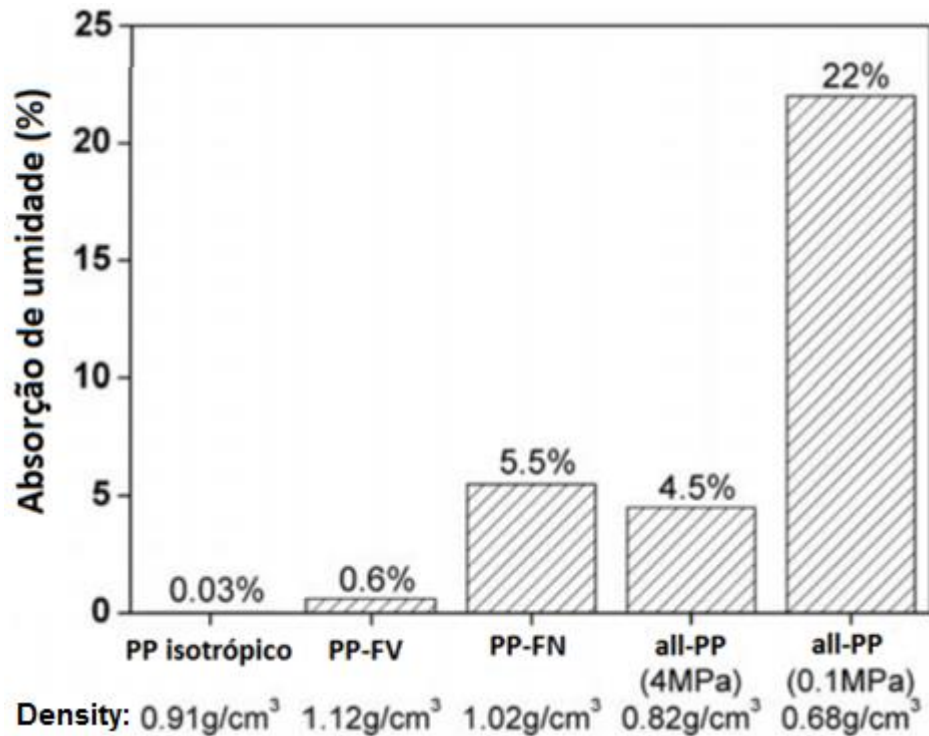
Existem estudos que confirmam que compósitos reforçados com fibras possuem taxa de difusão de umidade ao longo da direção das fibras muito superiores à taxa de difusão na direção transversal às camadas de fibra, o que atribui ao fato de que a interface fibra/matriz oferece um caminho preferencial ao avanço da umidade para o interior do laminado (MCNICOL, DOWNSON e DAVIES, 1994). Em particular, é estimado que a penetração da água por meio da interface é mais de 450 vezes mais rápida do que a penetração feita pela matriz (ZHUANG, 2011).

2.7.1.1 Efeito da exposição à água em compósitos de PP e PE

Em compósitos termoplásticos de PP-FV, a interface é formada pela interdifusão da matriz e o comprimento das fibras, resultando em redes de polisiloxano e PP nas quais os grupos silanos e das maleimidas são gerados na forma de polisiloxano/FV e polisiloxano/PP grafítizado com anidro maleico, respectivamente. Consequentemente, as tensões podem ser transferidas da matriz ao reforço de forma eficiente. Apesar dessa perfeita ligação covalente, ainda existem grupos silanos restantes, grupos polares de lubrificantes ou surfactantes e outros grupos os quais são passíveis de sofrer interação com moléculas de água, levando à degradação das propriedades de interface que por sua vez comprometem o desempenho final do laminado (ZHUANG, 2011).

Na Figura 24 abaixo pode-se analisar a absorção de umidade por diferentes compósitos de polipropileno, dentre eles o PP-FV, polipropileno reforçado com fibra de vidro, e o PP-FN, polipropileno reforçado com fibras naturais.

Figura 24 - Fração em massa de absorção de umidade por diversos compósitos de polipropileno, após 1 mês de imersão em água destilada. Os all-PP compósitos foram comparados em termos da pressão aplicada durante a sua moldagem por compressão a quente.



Fonte: Adaptada de DENG (2010).

O polipropileno é um polímero hidrofóbico o que reflete a negligenciável quantidade de água absorvida por uma amostra de PP copolímero isotrópico (0,03% em massa). A introdução de fibras de reforço eleva a sensibilidade da matriz de PP para com a água, resultando em um efeito mais pronunciado para as fibras naturais em relação às fibras de vidro (DENG, 2010).

A estrutura básica do polietileno é a cadeia $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$. A atração entre as cadeias de polietileno é causada por forças de London as quais induzem as cadeias a se alinharem uma ao longo das outras. A baixa cristalização causada pela fusão leva a formação de zonas esféricas cristalinas anisotrópicas, esferulitos, de aproximadamente 1-5 μm de dimensão. As impurezas encontradas nas zonas interfaciais entre os esferulitos, formam espaços vazios propícios ao ingresso de moléculas de água e impurezas (MCNICOL, DOWNSON e DAVIES, 1994).

A elevada massa molecular do polipropileno favorece a presença de emaranhados de cadeias macromoleculares que tornam a completa cristalização virtualmente

impossível. O grau de cristalinidade do PP encontra-se na faixa de 40-60%, de acordo com o grau de polimerização e as condições de resfriamento. Portanto, a larga fração de material é não cristalina, localizada nas regiões interlamelares e interesferulíticas (JOSEPH, 2002).

2.7.2 Efeito da exposição à água do mar

Outro agente causador de ataque ambiental é a água salina. Quando expostos ao ambiente marítimo por um período prolongado, o ponto de saturação de umidade dos compósitos diminui quando comparado com água destilada, fato explicado pela presença de sais minerais na água salina que bloqueiam o processo de difusão da água. A exposição de componentes de materiais compósitos ao ambiente salino diminui os valores de suas propriedades mecânicas (TAIARIOL, 2011).

Assim como a água destilada, as moléculas do sal também levam à hidrólise e contribuem para a migração de cadeias de baixa massa molecular, o que pode levar à fragilização pelo enrijecimento da matriz polimérica.

Além disso, as moléculas de sal reduzem a taxa de difusão da água através do material, visto que formam barreiras físicas nos caminhos por onde moléculas de água se difundiriam. Isso deve-se ao sal se depositar em algumas regiões pelo fato do produto de solubilidade (K_{ps}) do sal ter sido atingido localmente (BATISTA, 2015).

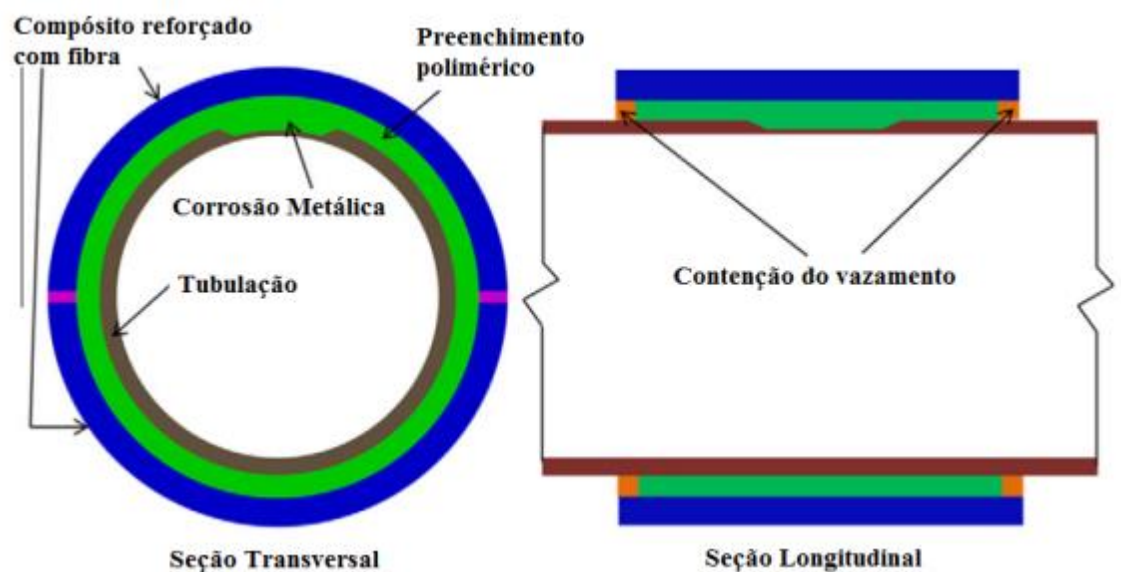
No mar, a concentração de NaCl é aproximadamente igual a 3,5% em massa. É possível simular os efeitos da água do mar em laboratório por meio de uma solução, contendo sais inorgânicos em proporções e concentrações representativas à água oceânica, preparada de acordo com a norma ASTM D 1141 – 98, com pH ajustado em 8,2. Este tipo de ensaio é um método que proporciona uma resposta rápida ao lento processo corrosivo que ocorre em ambientes marinhos. Aqui, o agente agressivo é o íon cloreto (Cl^-), que é um forte eletrólito capaz de provocar corrosão e degradação em estruturas expostas ao ambiente marinho (TAIARIOL, 2011).

2.7.2.1 Aplicações marítimas de compósitos

A utilização de materiais compósitos reforçados em diversas aplicações nas indústrias naval e de construção civil tem aumentado continuamente nos últimos anos em comparação com os materiais tradicionais. As principais aplicações consistem no

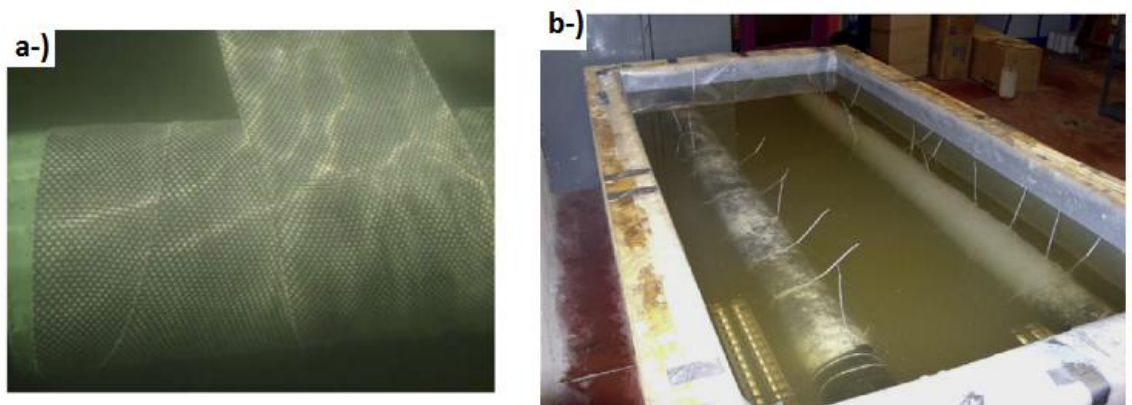
reparo e reforço estrutural com polímeros reforçados com fibra (PRF) por serem mais leves, de fácil e rápida aplicação, mais resistentes à agressividade do meio ambiente e por possuírem maior resistência à tração (VENTURA, 2009). As Figuras 25 e 26 ilustram técnicas que vêm sendo estudadas para o reparo de tubulações sujeitas a altas pressões.

Figura 25 - Preenchimento com polímero em torno da tubulação metálica corroída e reforço com fibra na parte mais externa.



Fonte: VENTURA (2009).

Figura 26 - a) Combinação de tecido de fibra de vidro flexível e braçadeiras de aço para o reparo de tubulações de petróleo; b) PRF sendo curado em água salina.

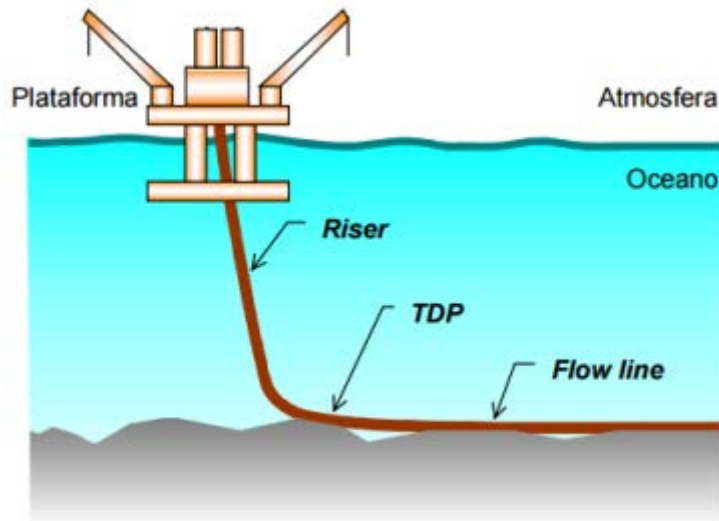


Fonte: SHAMSUDDOHA (2010).

Dentro da cadeia produtiva de extração de petróleo e gás, esses produtos são escoados através de dutos flexíveis que interligam os poços de extração às plataformas

ou navios. Uma das grandes vantagens da utilização destas tubulações flexíveis na extração de petróleo é a facilidade de seu lançamento e acomodação no leito marinho como esquematiza a Figura 27 (NETO, 2003).

Figura 27 - Localização das diversas regiões características das linhas flexíveis usadas em um sistema de produção flutuante.

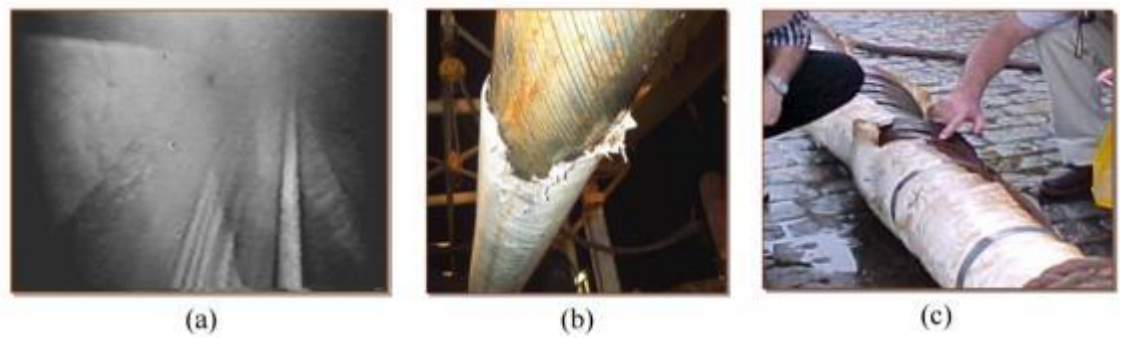


Fonte: NETO (2003).

Foi constatado que as linhas flexíveis, ao tocarem o fundo do mar, experimentam um processo de degradação via desgaste. Esse desgaste é mais acentuado na região TPD (*Touch Down Point*). Isso deve-se aos carregamentos dinâmicos externos sofridos pela linha, levando a uma movimentação relativa do duto e a superfície do fundo do mar. Dessa forma, a camada mais externa da linha passa a ter uma nova função que é a de resistir ao desgaste nestas condições, já bastante críticas (NETO, 2003).

Atualmente, para reduzir este problema, as linhas flexíveis vêm sendo revestidas externamente com materiais poliméricos sob a forma de luvas bipartidas aplicadas na região próxima do TPD, como é ilustrado pela Figura 28 (NETO,2003).

Figura 28 - a) Degradação das linhas flexíveis; b) perda total do revestimento polimérico externo e c) falha da estrutura metálica devido à corrosão.



Fonte: NETO (2003).

Polímeros reforçados com fibras de vidro (PRFV) são compósitos frequentemente utilizados em embarcações marítimas, tais como canoas, traineiras de pesca, barcos de patrulha e navios de caça, abóbadas de sonar e mastros de submarinos. Compósitos de fibra de vidro também são utilizados em plataformas de perfuração offshore para grelhas de convés, tubos de baixa pressão e tanques de armazenamento, além da aplicação em infra-estrutura civil para reparo, reforço e reabilitação de torres para pontes e (SHAMSUDDOHA, 2010; NETO, 2003; KOOTSOOKOS e MOURITZ, 2003).

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 Materiais

Os compósitos termoplásticos foram produzidos a partir das matrizes de PP e PP/PE e reforço de fibras de vidro utilizando o método de moldagem por compressão a quente. Os polímeros, tanto o PP quanto a blenda PP/PE, foram fornecidos na forma de filmes com 0,07mm de espessura pela indústria Polibrasil Resinas, com densidades de 0,95g/cm³ e 0,925g/cm³, respectivamente. O reforço na forma de tecido de fibra de vidro do tipo E, estilo *Plain Weave* (1x1) foi fornecido pela empresa *Redelease*, com densidade de 2,55g/cm³.

3.2 Caracterização das matrizes poliméricas por DSC

Análises de DSC utilizando um equipamento da Seiko SII Exstar 6000, série DSC 6220, foram realizadas com o objetivo de se conhecer o comportamento térmico inicial das matrizes a serem utilizadas para a produção dos laminados termoplásticos. As temperaturas e entalpias de fusão e cristalização foram obtidas para se definir os parâmetros de processamento e, por sua vez, a cristalinidade adquirida de ambas as matrizes PP e PP/PE. Com esta finalidade, duas análises foram realizadas para cada uma das matrizes de acordo com os parâmetros apresentados na Tabela 5.

Tabela 5- Condições utilizadas na análise de DSC.

Material	Análises	Massa da amostra (mg)	T _i (°C)	T _f (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Taxa de resfriamento (°C/min)	Fluxo de nitrogênio (mL/min)
PP	1ª	5,3	30	200	3,3	1	20
	2ª	5,4				8	
PP/PE	1ª	5,3	30	200	3,3	1	20
	2ª	5,3				8	

O grau cristalinidade resultante dos diferentes resfriamentos realizados, rápido (8°C/min) e lento (1°/min), foram calculados a partir da entalpia de fusão obtida por meio de um segundo aquecimento da amostra, de acordo com as Equações (9) e (10) :

$$\% \text{cristalinidade} = \frac{\Delta H_f(100)}{\Delta H_{f0}} \quad (9)$$

$$\% \text{cristalinidade} = \frac{\Delta H_f(100)}{\Delta H_{f0}} \times \frac{1}{w} \quad (10)$$

3.3 Parâmetros de prensagem

A carga, a temperatura, o tempo de consolidação e a quantidade de camadas dos filmes poliméricos de PP, PP/PE e do tecido de fibra de vidro, foram rigorosamente definidos para que o laminado final apresentasse as melhores propriedades térmicas e mecânicas, evitando problemas como deformações no reforço e alta porosidade.

A carga a ser aplicada foi definida a partir de informações sobre prensagens de compósitos de PP-FV encontrados na literatura (WAKEMAN, 1998) nos quais utilizou-se uma pressão de 1,5 MPa. Assim, a carga pôde ser calculada a partir da área da base do molde. Como o molde possui dimensões de 290mm X 270mm, e portanto área de 78.300mm², a carga em kgf foi calculada de acordo com a Equação 11.

$$P = \frac{\text{carga} \times g}{A} \quad (11)$$

$$\text{carga} = \frac{1,5 \times 78300}{9,8} \rightarrow \text{carga} = 11.984,7 \text{ kgf}$$

Considerando P = pressão em MPa;

A = área da base do molde;

g = aceleração da gravidade.

A quantidade de camadas foi definida de acordo com o volume da cavidade do molde, densidades das matrizes, massa média de cada filme nas dimensões da cavidade do molde, isto é, 70mm X 70mm, e com base na proporção mais adequada de matriz/fibra sendo esta de 50% em massa de cada um dos respectivos componentes.

Tabela 6 - Volume referente à célula do molde.

Volume de cada célula do molde (g/cm³)	Respectiva porcentagem do volume (%)
14,7	100%
7,35	50%

Tabela 7 - Dados necessários ao cálculo da quantidade de camadas de fibra/matriz necessária a proporção ideal.

Componente	Densidade (g/cm³)	Massa total necessária (g)	Massa por filme/tecido (g)	Quantidade de camadas
FV	2,55	18,74	0,81	23
PP	0,95	6,98	0,36	19
PP/PE	0,92	6,76	0,28	24

A temperatura máxima utilizada na prensagem foi de 200°C, determinada pela análise de DSC que será discutida na seção de resultados do presente trabalho.

O tempo de consolidação da matriz é aquele dado para que polímero apresente fusão completa e para que este percole nas fibras de forma satisfatória. Além disso, este tempo deve estar associado à temperatura e à pressão desejadas, tendo sido estas, para o presente trabalho de 200°C e 12 toneladas, respectivamente. Este tempo foi inicialmente determinado por valores encontrados na literatura (WAKEMAN, 1998) que foram posteriormente ajustados em 30 minutos, para a melhor consolidação do compósito.

3.4 Processo de prensagem por compressão a quente

Para a prensagem dos laminados foram fundamentais algumas etapas antecedentes, tais como limpeza, aplicação do desmoldante, e empilhamento alternado de matriz e de fibras de reforço no molde.

A limpeza do molde foi feita manualmente com o uso de acetona e esponja abrasiva, a fim de eliminar polímeros impregnados no molde ou outras impurezas formadas. Com a superfície limpa, realizou-se a aplicação de três camadas de desmoldante com algodão, em intervalos de quinze minutos para a secagem do mesmo. Em seguida foram empilhados intercaladamente a matriz polimérica previamente cortada e o reforço fibroso, tal como apresentado nas Figuras 29 e 30.

Figura 29 - Molde com etapas de preparo já realizadas, pronto para início de prensagem.



Fonte: Fornecida pelo autor.

Figura 30 - Desmoldante da marca Frekote, modelo 700-NC, utilizado no preparo do molde.



Fonte: Fornecida pelo autor.

A seguir, o fechamento do molde foi realizado e este foi posicionado no centro da máquina de prensagem, como apresentado na Figura 31.

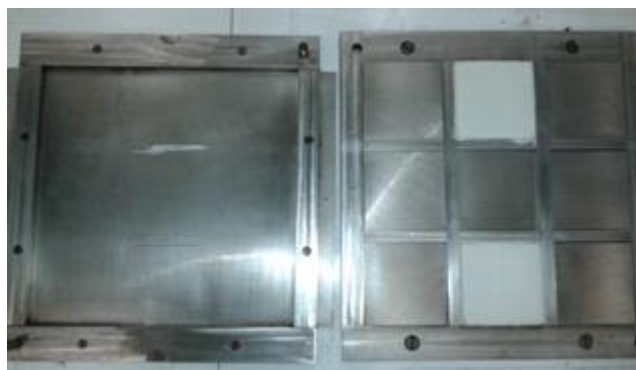
Figura 31 – Molde entre as placas da prensa.



Fonte: Fornecida pelo autor.

As placas de prensagem foram aproximadas até que 1 tonelada de carga fosse aplicada no intuito de manter o molde fechado e vedado durante o aquecimento. Ao atingir 200°C, foi elevada a pressão sobre o molde para 1,5MPa toneladas durante o tempo de consolidação definido como 30 minutos. Após este tempo, ligou-se o sistema de resfriamento de ar e água para amostras de resfriamento rápido e lento, porém neste último foi reduzida a vazão de água para o resfriamento do molde. Quando atingida a temperatura ambiente, o molde foi retirado da prensa e aberto. As amostras foram armazenadas em filmes plásticos para proteção contra umidade, e destinadas posteriormente aos demais ensaios. A Figura 32 mostra uma foto tirada após a prensagem de duas amostras de PP/PE no resfriamento rápido.

Figura 32 - Molde aberto após a prensagem, sendo observadas duas amostras do compósito de PP/PE reforçadas com fibra de vidro.

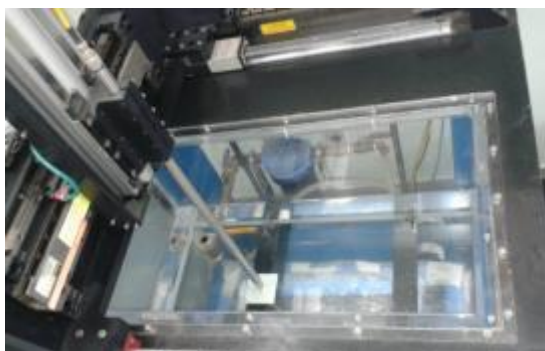


Fonte: Fornecida pelo autor.

3.5 Avaliação do compósito por ultrassom

O equipamento utilizado para a microscopia por inspeção acústica foi o MI-scan e o software MUIS32 (Matec Ultrasonics Inspection Software) para converter os sinais em imagens. Para a realização deste ensaio, foi utilizado o sensor côncavo, com uma frequência de 2,25 MHz, velocidade de 100 mm/min, passo de 5 mm e ganho de 1 dB. Foram feitas análises na superfície, no meio do laminado, e do retorno do eco, este último representando o laminado como um todo. Tal ensaio deu suporte a avaliação do laminado pós prensagem, evidenciando zonas com maior/menor perdas de energia por vazios internos, importante para a realização dos ensaios seguintes e como forma de avaliação da prensagem. O equipamento de ultrassom utilizado é apresentado na Figura 33.

Figura 33 - Equipamento de microscopia de inspeção acústica MI-scan.



Fonte: Fornecida pelo autor.

3.6 Termogravimetria do compósito

A análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada com o intuito de se obter a proporção fibra/matriz das amostras processadas. Para isso, de cada amostra foram cortados, com o auxílio de uma serra de fita, três fragmentos destinados ao ensaio. Os parâmetros utilizados na análise de TGA foram: aquecimento de 30°C até 800°C; atmosfera inerte de nitrogênio (N₂); taxa de aquecimento constante de 10°C/min; e alumina como material de referência.

A partir dos gráficos obtidos de porcentagem de massa em função da temperatura (°C), utilizou-se um software para a determinação da porcentagem referente à perda de massa das amostras, correspondente a matriz polimérica. Então, com a densidade da fibra de vidro, de ambos os polímeros e a proporção da blenda, foi possível obter a proporção fibra/matriz em volume, e a média referente a cada um dos três fragmentos como representativo do laminado.

O equipamento de marca Seiko utilizado encontra-se disponível no laboratório de análises térmicas do Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP – Campus de Guaratinguetá.

3.7 Caracterização do compósito por DSC

Com o objetivo de comparar o grau de cristalinidade calculado previamente, para o polímero, com o da matriz polimérica do compósito, utilizou-se o equipamento da Seiko SII Exstar 6000, série DSC 6220. Gráficos de fluxo de calor (W/g) em função da temperatura (°C) referentes ao primeiro aquecimento foram obtidos pela análise. Os

parâmetros utilizados no DSC foram: aquecimento de 30°C a 200°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, fluxo de nitrogênio de 20mL/min e massa das amostras de aproximadamente 5mg.

Deste modo, a partir dos gráficos foram obtidos os valores de entalpia de fusão relacionados às diferentes taxas de resfriamento e, por sua vez, o grau de cristalinidade foi calculado a partir da Equação 12.

$$\%cristalinidade = \frac{\Delta H_f * 100}{\Delta H_{f0}} * \frac{1}{w_1} * \frac{1}{w_2} \quad (12)$$

Onde: ΔH_f é a entalpia de fusão da amostra; ΔH_{f0} é a entalpia de fusão do polímero hipoteticamente 100% cristalino; e w_1 é a fração em massa de um dos componentes da blenda; w_2 é a fração em massa de fibra no compósito.

3.8 Avaliação do compósito por microscopia óptica

Para a avaliação da qualidade do compósito obtido por microscopia óptica, amostras dos laminados de PP e PP/PE, obtidas por resfriamentos rápido e lento, foram devidamente cortadas com auxílio de uma máquina de corte de precisão da marca Allied modelo Techcut 4, nas dimensões de 1cm x 0,5cm x 0,3cm. Posteriormente, estas foram inseridas em uma lixadeira automática com sílica e, em seguida, polidas em uma politriz automática (Minimet 1000 da marca Instrumental Brasil), utilizando uma manta de nylon e pasta de diamante diluída em água deionizada. O microscópio óptico motorizado empregado para esta análise foi o Imager.Z2m da marca Zeiss, como ilustrado na Figura 34. As imagens foram obtidas utilizando lentes de 5x, 10x e 20x, além da técnica de contraste por polarização. Por fim, foi realizado um estiramento de contraste nas imagens, com o software ImageJ. Para se obter uma maior reprodutibilidade do ensaio, estes foram realizados em triplicatas para cada amostra avaliada.

Figura 34 - Microscópio Óptico Motorizado Zeiss Imager.Z2m.



Fonte: Fornecida pelo autor.

3.9 Análise dinâmico-mecânica (DMA) do compósito

Para a realização das análises de DMA foi utilizado o equipamento da marca Seiko modelo DMS 6100, como pode ser visualizado na Figura 35. A faixa de temperatura empregada para este estudo foi de -90°C a 90°C , com frequência de vibração de 1Hz, taxa de aquecimento de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e um fluxo de nitrogênio de 100ml/min. Como o ensaio requer amostras de 10mm x 50mm, as placas de 70mm x 70mm foram cortadas em serra de fita e, para eliminação de rebarbas, utilizou-se uma lixadeira rotatória. O ensaio foi realizado com amostras em duplicata.

Figura 35 - Equipamento para a análise dinâmico-mecânica da marca Seiko modelo DMS 6100.

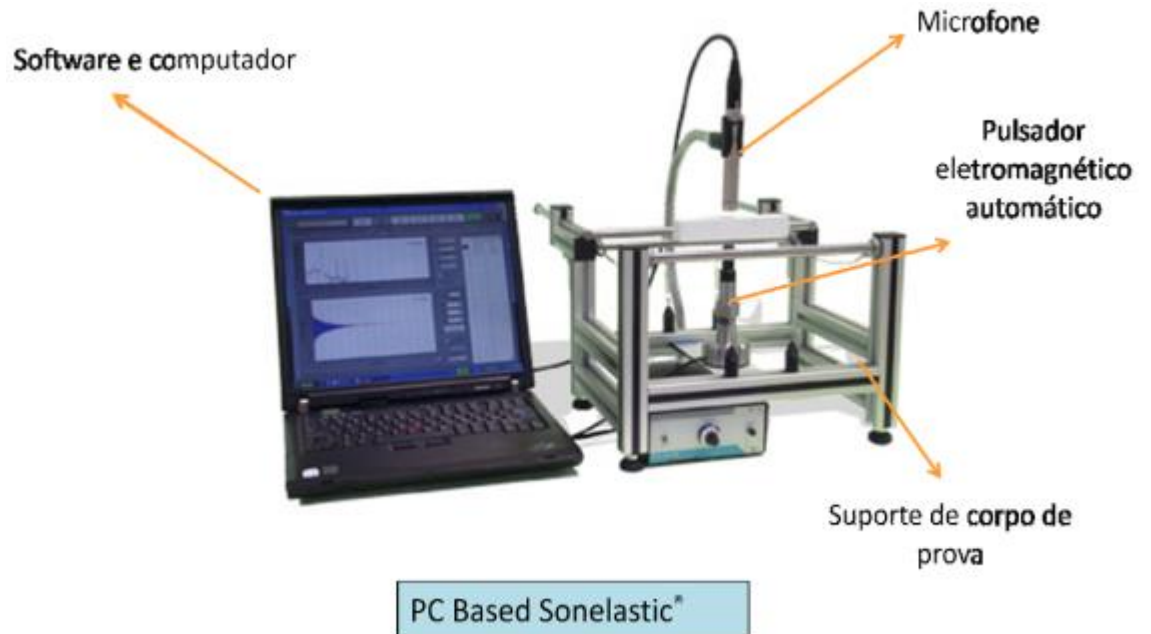


Fonte: Fornecida pelo autor.

3.10 Ensaio de excitação por impulso do compósito

Neste ensaio foi utilizado o equipamento Sonelastic da ATCP Engenharia Física para a técnica de excitação por impulso (Figura 36). A voltagem e a frequência utilizadas para este ensaio foram de 10V e 10Hz respectivamente, estes parâmetros foram definidos de acordo com a estabilidade dos resultados fornecidos, e o coeficiente de poisson utilizado foi de 0,43 adquirido da literatura (MIT, 2014). As dimensões das amostras utilizadas no equipamento foram de 10mm x 50mm. Essas também foram extraídas em serra de fita e suas rebarbas eliminadas em lixa rotatória. Dez testes foram realizados para cada amostra e, no final, retirada a média dos valores de módulo de elasticidade. O ensaio foi realizado em triplicata.

Figura 36 - Equipamento Sonelastic da marca ATCP Engenharia Física.

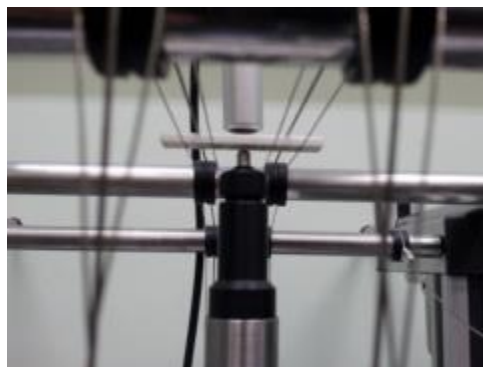


Fonte: Adaptado de MIT (2014).

A obtenção dos valores dos módulos de elasticidade e de cisalhamento foi realizada por meio das técnicas de vibração flexional e torcional, respectivamente. As Figuras 37 e 38 mostram respectivamente as tais técnicas.

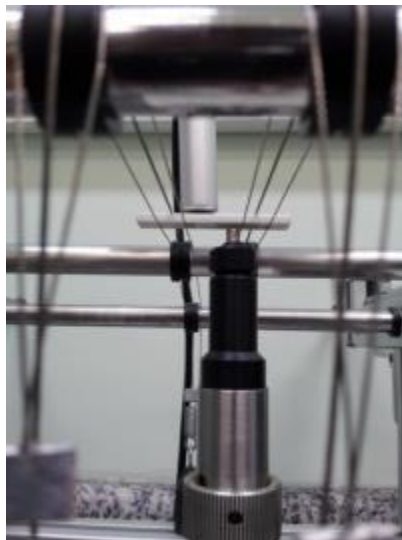
Figura 37 - Técnica de vibração flexional para a obtenção do módulo de Young (E).

Nota-se que o microfone se encontra no mesmo eixo vertical que o pulsador.



Fonte: Fornecida pelo autor.

Figura 38 - Técnica de vibração torcional para obtenção do módulo de cisalhamento (G).
Nota-se que o microfone esta deslocado diagonalmente do eixo do pulsador.



Fonte: Fornecida pelo autor.

3.11 Condicionamento higrotérmico

Anteriormente ao condicionamento, as amostras foram secas em uma estufa a 60°C por um período de 24 horas e pesadas em balança analítica conforme apresentado na Figura 39.

Figura 39 - Pesagem em balança analítica dos 12 corpos de prova.



Fonte: Fornecida pelo autor.

Após a pesagem das amostras, estas foram inseridas na câmara de climatização computadorizada da marca Marconi, disponível no Departamento de Materiais e Tecnologia da UNESP de Guaratinguetá, conforme ilustrado na Figura 40. Os ensaios higrotérmicos foram realizados de acordo com a norma ASTM D5229/D5229M-92. O controle da alteração da massa do material, provocada pelo ganho de umidade no compósito em função do tempo, foi realizado pela medida da mudança de massa em amostras de acompanhamento, até atingir o estado efetivo de equilíbrio de umidade na estrutura do compósito.

Os doze corpos de prova inseridos foram condicionados na câmara por um período de 4 semanas (1 mês), à temperatura de 80°C e umidade relativa de 90%. O cálculo do ganho de massa de cada laminado, após o período do condicionamento, foi realizado como mostra a Equação 13:

$$M = \left(\frac{Mu - Ms}{Ms} \right) * 100 \quad (13)$$

Onde:

M = Percentual em massa (%);

Mu = Massa de amostra úmida (g);

Ms = Massa de amostra seca (g).

Figura 40– a) Câmara de condicionamento higrotérmico da marca Marconi; b) e detalhes de seu interior.



Fonte: Fornecida pelo autor.

3.12 Condicionamento salino

Para realização do condicionamento salino, um banho salino, simulando água do mar, foi preparado de acordo com a norma ASTM D 1141 – 98, e as amostras imersas por 20 dias a $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$. Os corpos de prova foram periodicamente removidos do ambiente salino e pesados utilizando uma balança de precisão de $\pm 0,001\text{g}$. As amostras foram pesadas imediatamente após serem secas, minimizando perdas por evaporação. O ganho de massa foi reportado como porcentagem em peso do compósito analogamente ao cálculo feito no condicionamento higrotérmico.

A Figura 41 mostra o preparo da solução salina e banho termostaticado utilizado neste trabalho.

Figura 41 - (a) Preparo da solução salina e estabilização do pH com solução de NaOH 0,1M (b) banho termostaticado modelo TE-184 da Marca Tecnal (c) soluções imersas no banho salino.



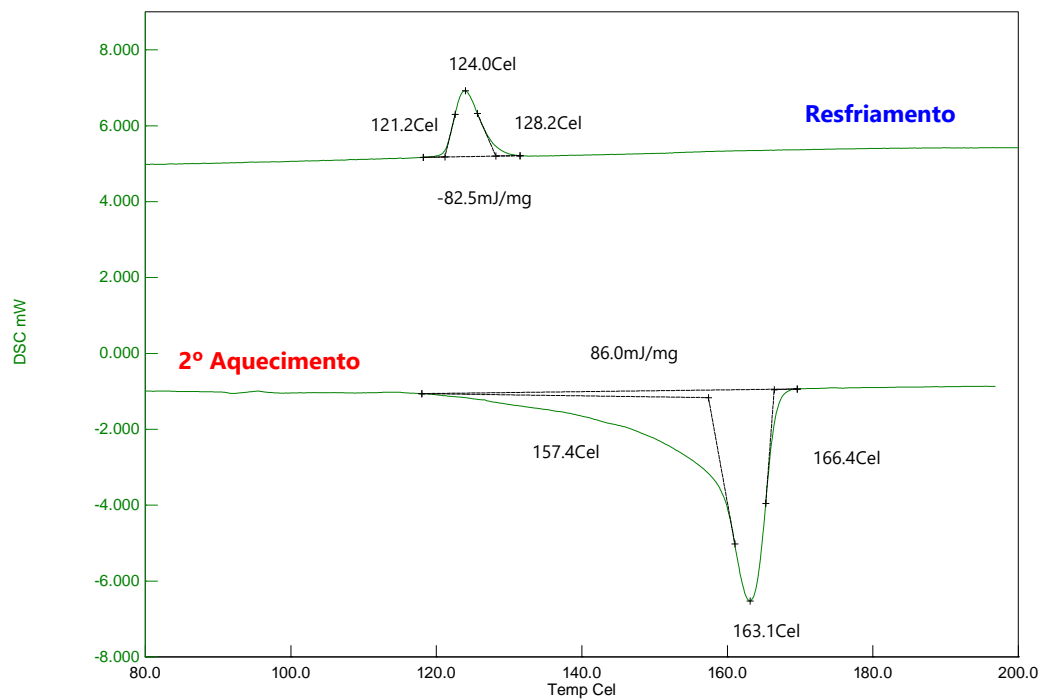
Fonte: Fornecida pelo autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização das matrizes por DSC

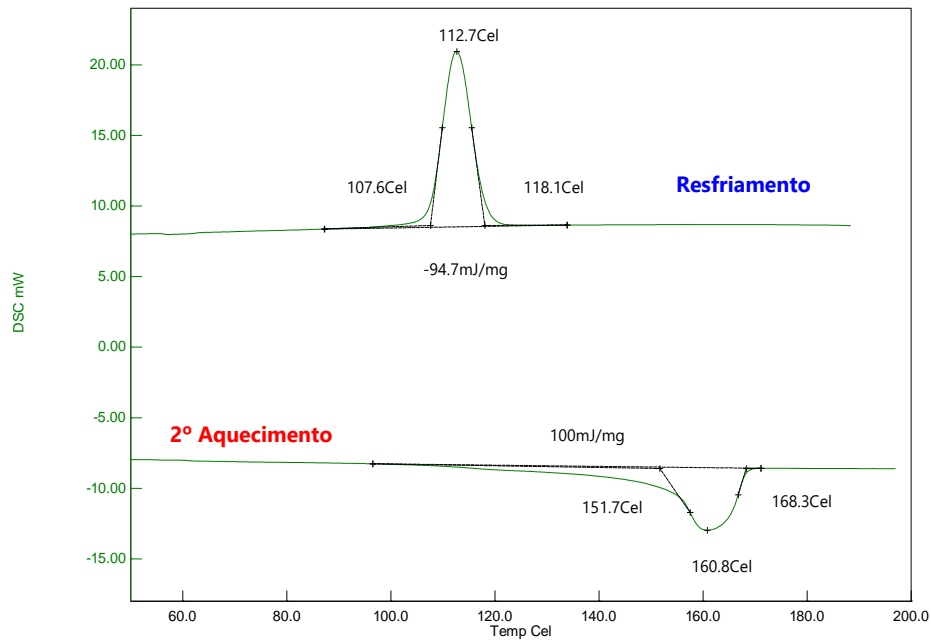
As Figuras 42, 43, 44 e 45 apresentam os resultados de DSC das matrizes poliméricas de PP e da blenda de PP/PE. A partir destes resultados, foi possível simular a cristalinidade das matrizes a serem obtidas a partir do processo de moldagem por compressão a quente, quando utilizados resfriamentos rápido e lento.

Figura 42 - Variação da entalpia em função da temperatura obtida na simulação do resfriamento rápido do PP (8°C/min).



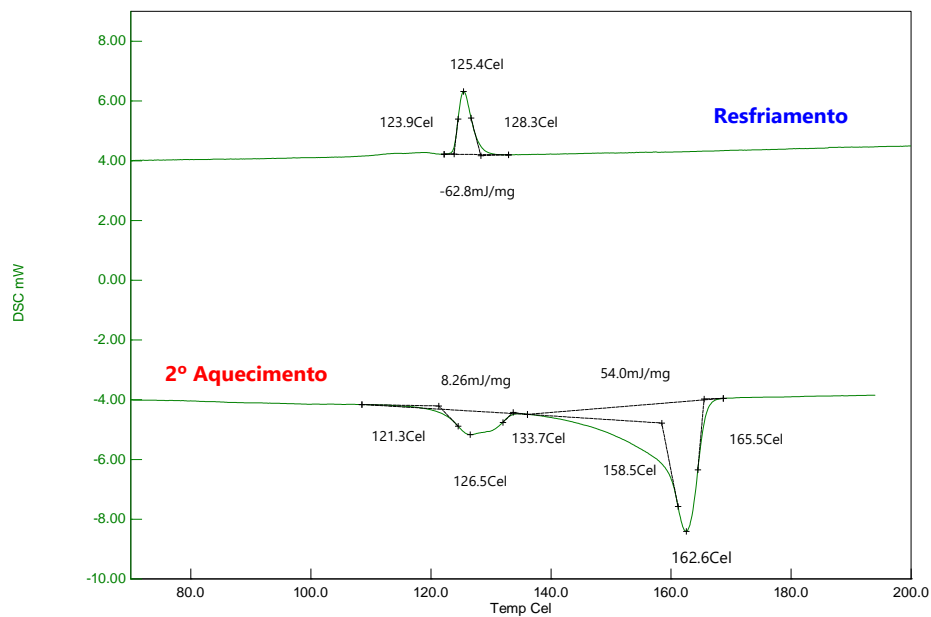
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 43 - Variação da entalpia em função da temperatura obtida na simulação do resfriamento lento do PP (1°C/min).



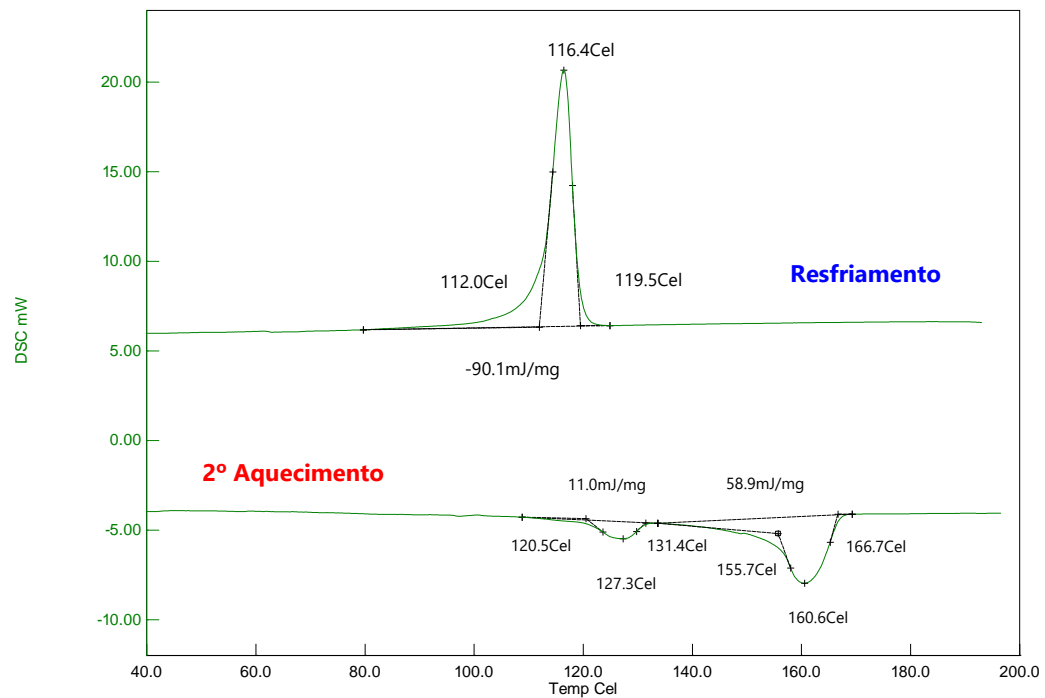
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 44 - Variação da entalpia em função da temperatura obtida na simulação do resfriamento rápido do PP/PE (8°C/min).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 45 - Variação da entalpia em função da temperatura obtida na simulação do resfriamento lento do PP/PE (1°C/min).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Da avaliação dos gráficos de DSC, pode ser observado a presença de dois picos endotérmicos nas Figuras 44 e 45, devido à presença dos dois polímeros da blenda de PP/PE, mostrando que são apenas parcialmente miscíveis, ou seja, as características químicas de cada polímero foram mantidas. Estes resultados estão de acordo com a literatura (WONG e LAN, 2001). Pelo fato da temperatura de fusão do PP ser maior que a do PE e estar em torno de 161°C com término em aproximadamente 168°C, se definiu como temperatura de prensagem o valor de 200°C.

Para o cálculo das cristalinidades de cada um dos componentes, os dados da análise foram reunidos nas Tabelas 8 e 9.

Tabela 8 - Valores de entalpia de fusão (ΔH_m) dos componentes da blenda no resfriamento rápido e lento.

Blenda de PP/PE		
Entalpia	Resfriamento rápido	Resfriamento lento
ΔH_{mPP} (J/g)	54,00	58,90
ΔH_{mPE} (J/g)	8,26	11,00

Tabela 9 - Valores de entalpia de fusão (ΔH_m) do polímero PP no resfriamento rápido e lento.

Polímero PP		
Entalpia	Resfriamento rápido	Resfriamento lento
ΔH_m PP (J/g)	86	100

Com os dados das Tabelas 8 e 9, foi o possível calcular os valores de cristalinidade para cada componente da blenda e para o PP a partir da fórmula já apresentada na seção 3.2. de procedimentos experimentais. As Tabelas 10 e 11 mostram os resultados do cálculo.

Tabela 10 - Grau de cristalinidade do PP e PE da blenda nos resfriamentos rápido e lento.

Grau de cristalinidade da blenda de PP/PE (%)		
Componente	Resfriamento rápido	Resfriamento lento
PP	27%	30%
PE	57%	76%

Tabela 11 - Grau de cristalinidade do PP nos resfriamentos rápido e lento.

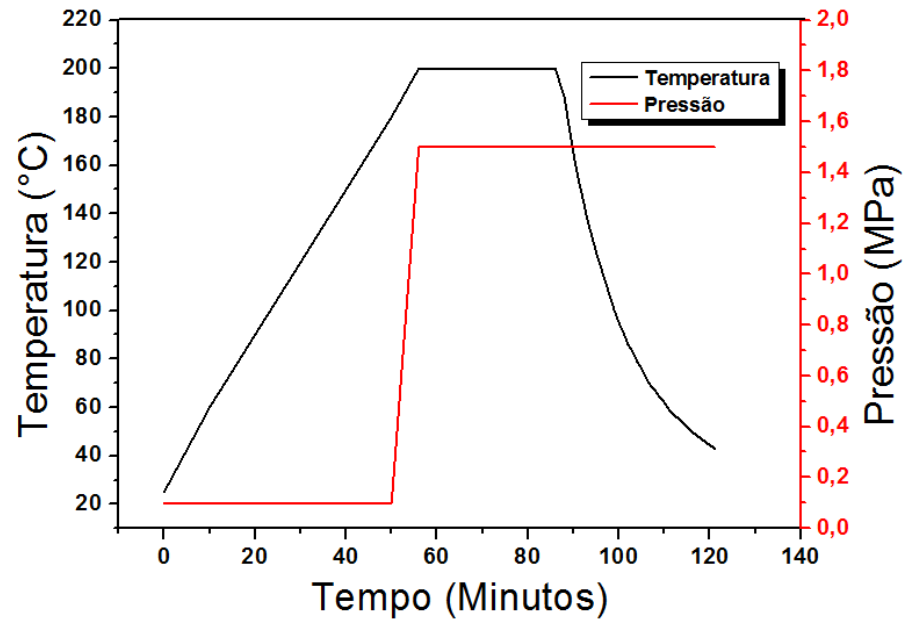
Grau de cristalinidade do polímero PP (%)		
Componente	Resfriamento rápido	Resfriamento lento
PP	41%	48%

Como pode ser visto, a taxa com que o polímero foi resfriado na análise simulando as condições na prensa foi o fator de influência fundamental no grau de cristalinidade destes compósitos termoplásticos. Os polímeros que sofreram resfriamento rápido apresentaram menor cristalinidade em relação aos que passaram por resfriamento lento, como esperado. Assim, quanto menor a taxa de resfriamento, maior será a energia liberada na cristalização dado ao maior ordenamento destas macromoléculas que estarão, portanto mais empacotadas, reduzindo a fração amorfa do polímero.

4.1 Curvas da prensagem a quente

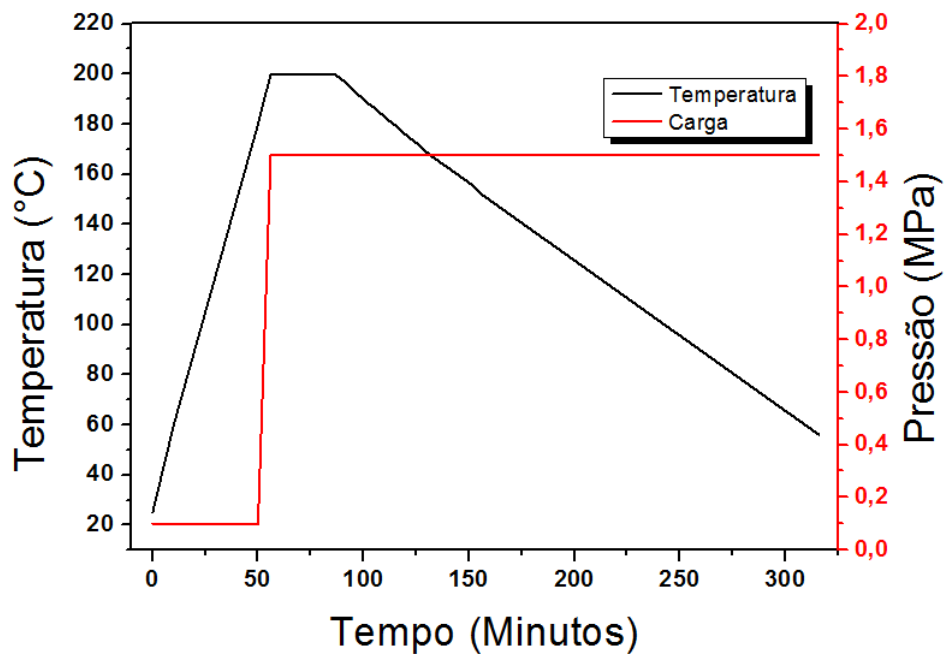
A partir dos resultados das análises térmicas foi possível construir o ciclo de processamento para os compósitos termoplásticos estudados neste trabalho, conforme apresentado nas Figuras 46 e 47.

Figura 46 - Ciclo de processamento para resfriamento rápido para o compósito de PP/PE.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 47 - Ciclo de processamento para resfriamento lento para o compósito de PP/PE.



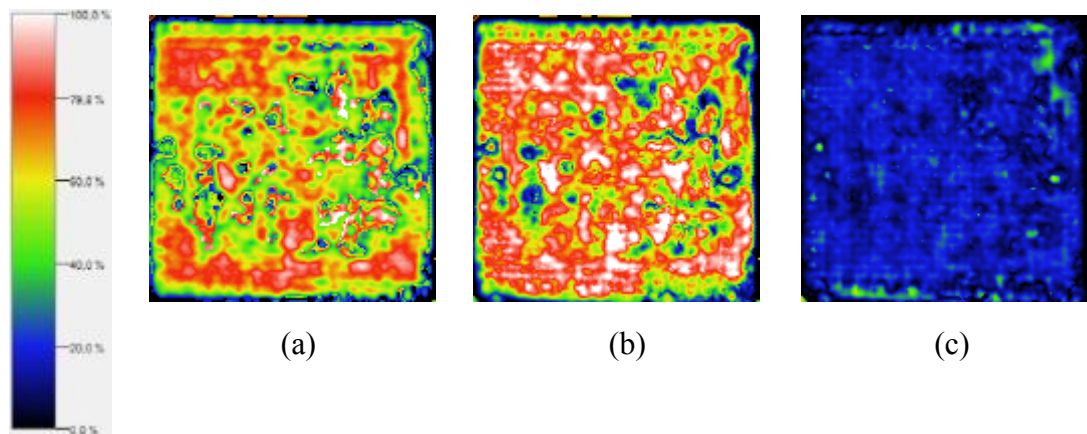
Fonte: Elaborada pelo autor.

Estas curvas de processamento são importantes pois caracterizam os graus de cristalinidade do PP e PE na blenda e do PP nos resfriamentos rápido e lento. As cristalinidades dos compósitos gerados foram avaliadas posteriormente, também por DSC, a fim de verificar a proximidade com as cristalinidades já apresentadas. Além disso, tais curvas são necessárias para a reprodução do processamento, caso seja necessário mais material para os ensaios seguintes.

4.2 Análise do compósito por ultrassom

Com o intuito de avaliar a melhor configuração para as amostras dos compósitos termoplásticos, estas foram processadas considerando 18 e 19 camadas de tecido de fibra de vidro. Dentre estas, a amostra que apresentou melhores resultados quando inspecionada por ultrassom foi a constituída de 18 camadas de fibra. Em todas as amostras foram realizadas análises na superfície, no centro, e do retorno do eco, este último representando o laminado como todo. Os mapas de ultrassom estão representados na Figura 48.

Figura 48 – a) Gate1 referente à superfície do laminado de PP/PE –FV; b) Gate2 referente ao meio do laminado de PP/PE –FV e c) Gate3 referente ao retorno do eco do laminado de PP/PE –FV.



Fonte: Fornecida pelo autor.

O mapa de ultrassom apresentado na Figura 48a se apresentou heterogêneo assim como o mapa da Figura 48b, porém este último apresentou menos regiões de perda de sinal, representadas pelas colorações azul e verde, principalmente nas bordas. Porém

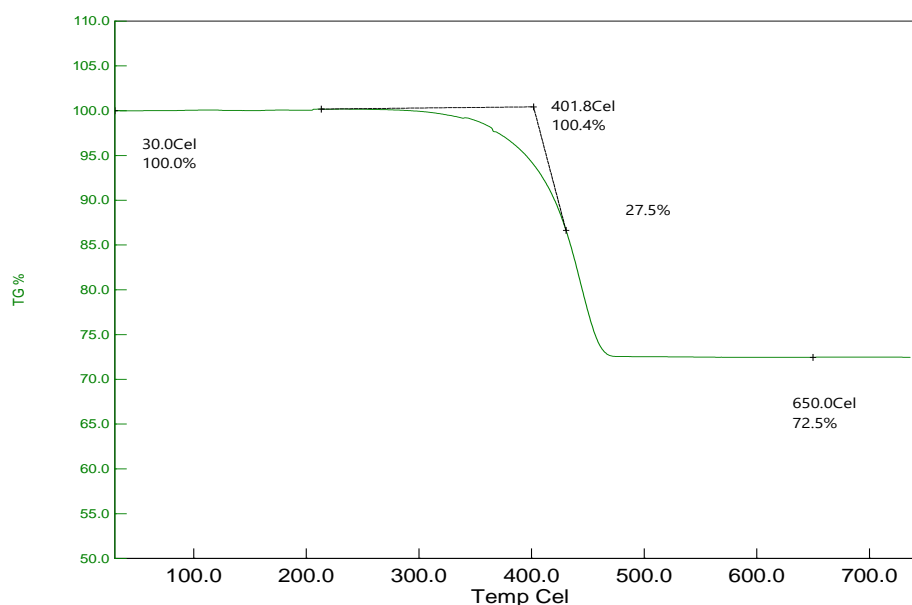
estas figuras representam apenas partes do laminado, superfície e meio, sendo necessário avaliar o mapa da Figura 48c para se concluir que apesar das perdas de sinal no compósito representadas pela coloração azul, este mapa é homogêneo de atenuação (coloração similar ao longo de praticamente toda amostra) com apenas alguns pontos de discontinuidades de coloração preta e verde. Portanto a matriz está bem distribuída pelas camadas de reforço e o compósito bem consolidado.

Com o objetivo de evitar a presença de efeitos de borda (excesso ou falta de matriz nas regiões de borda dos laminados), 10 mm da borda de todas as amostras foram cortadas, antes de serem realizados os cortes para a obtenção dos corpos de prova para os demais ensaios.

4.3 Análise termogravimétrica do compósito

Nesta primeira etapa deste trabalho de pesquisa, a análise termogravimétrica foi realizada na mesma amostra de PP/PE – FV a qual foram utilizadas 19/18 camadas de matriz e de reforço respectivamente. A partir dos 3 fragmentos cortados da amostra, foram realizadas análises em triplicata, a fim de se chegar a um valor mais representativo. A Figura 49 apresenta o gráfico obtido de porcentagem de massa em função da temperatura (°C).

Figura 49 - Gráfico da porcentagem de massa em função do aumento da temperatura para a amostra de PP/PE - FV.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A perda de massa corresponde à degradação da blenda polimérica. Desta forma, a proporção fibra/matriz em volume pode ser calculada facilmente por meio das densidades, da blenda e da fibra de vidro, e da massa inicial. As Tabelas 12 e 13 mostram as densidades dos componentes do compósito e a proporção de matriz e fibra para cada fragmento da amostra original.

Tabela 12 - Densidade da fibra de vidro e da blenda de PP/PE.

Componente	Densidade (g/cm³)
FV	2,55
PP/PE	0,92

Tabela 13 - Resultados proveniente das análises de TGA dos compósitos termoplásticos processados.

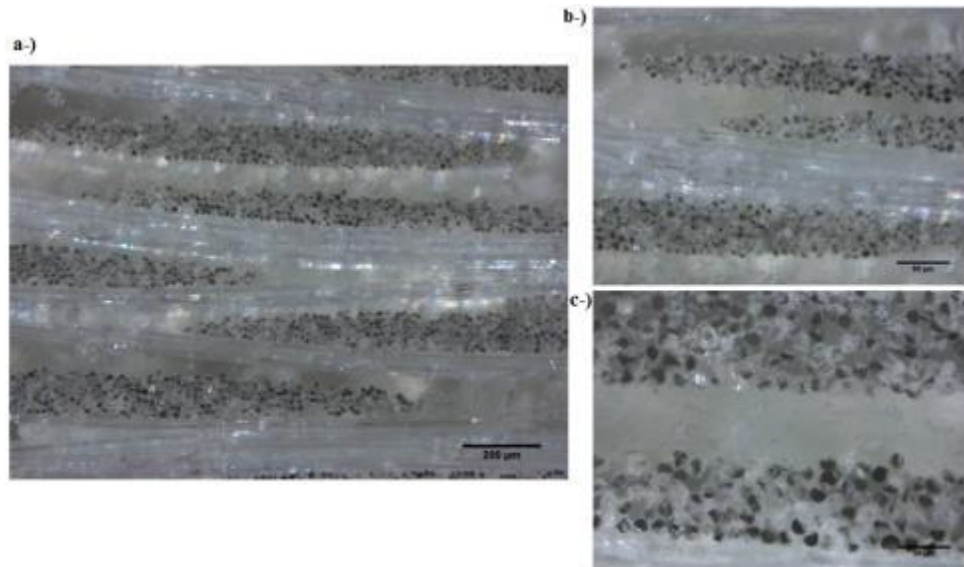
Análise	Massa inicial (mg)	%Massa perdida	Volume perdido (g)	Volume de fibra (g)	%Matriz	%Fibra
1	9,030	27,5	0,003026	0,00288	51,2	48,8
2	11,014	31,6	0,003783	0,00295	56,2	43,8
3	8,410	30,5	0,002788	0,002289	54,9	45,1

Assim, como apresentado na Tabela 12 e 13, por meio dos valores das densidades e da massa inicial foi possível calcular o volume perdido (de matriz) e o de fibra, chegando a proporção fibra/matriz para os compósitos analisados. Ao aplicar média aritmética desta proporção para as três análises, chega-se em 54,1% de matriz e 45,9% de fibra com desvio padrão de 2,6%. Essa proporção fibra/matriz foi considerada adequada considerando ser este um compósito de *commoditie* com aplicação em revestimentos aeronáuticos e automotivos.

4.4 Caracterização dos compósitos por microscopia óptica

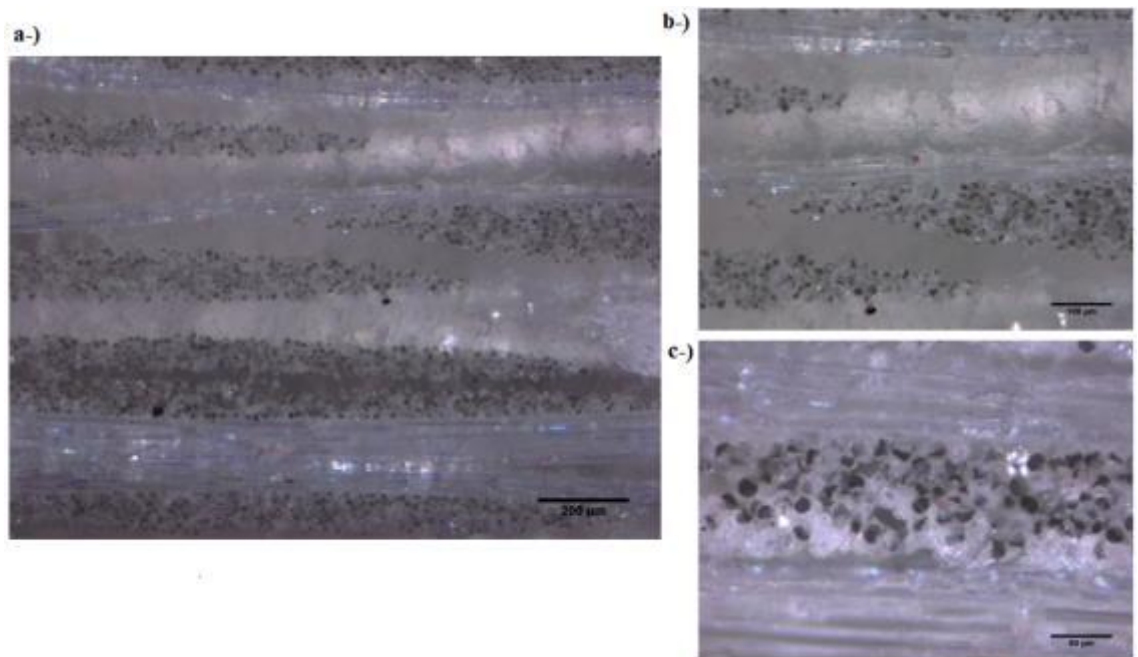
As imagens adquiridas no microscópio óptico têm um importante papel na análise qualitativa do laminado, servindo como parâmetro para avaliar a interface e a distribuição da matriz nas fibras, de forma a validar a análise de ultrassom. Desta forma, os resultados de microscopia óptica obtidos se encontram apresentados nas Figuras 50, 51, 52, e 53.

Figura 50 - Microscopia óptica da amostra de PP-FV submetido a resfriamento rápido. Ampliação de: a-) 5x; b-) 10x; e c-) 20x.



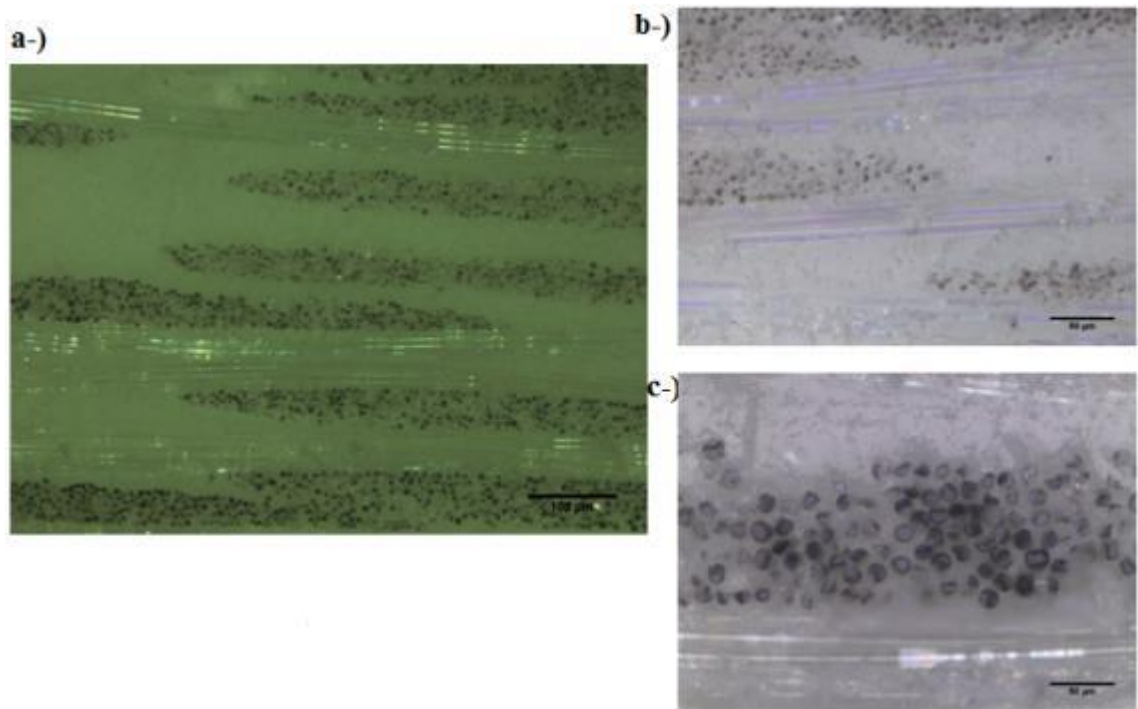
Fonte: Fornecida pelo autor.

Figura 51 - Microscopia óptica da amostra de PP-FV submetido a resfriamento lento. Ampliação de: a-) 5x; b-) 10x; e c-) 20x.



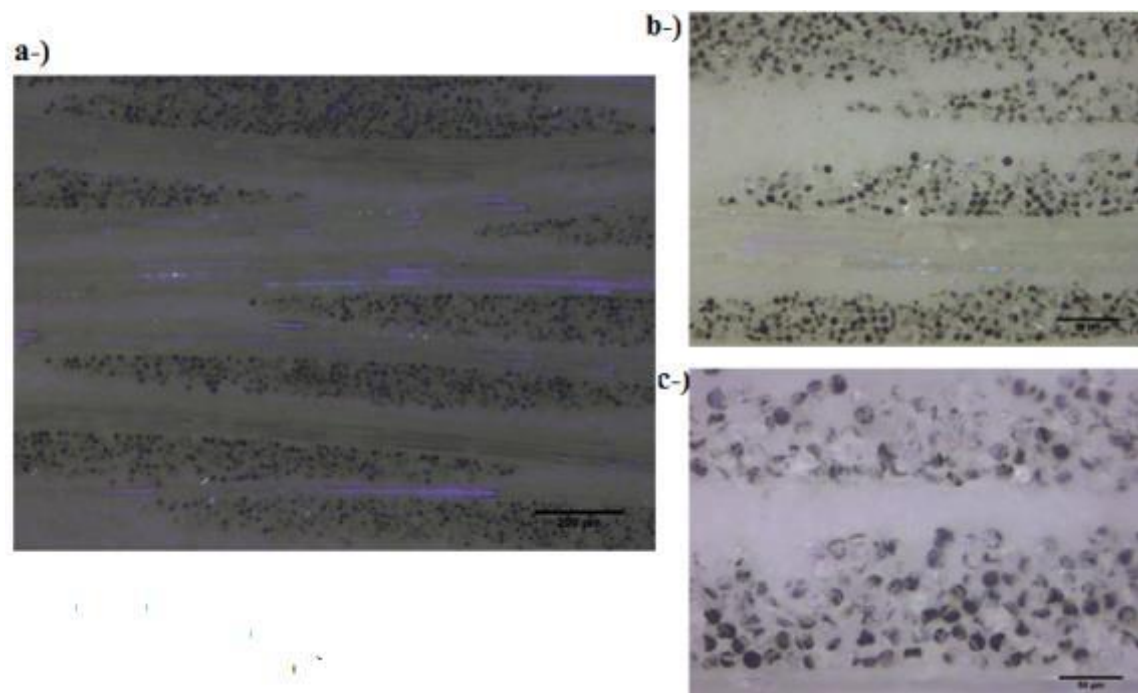
Fonte: Fornecida pelo autor.

Figura 52 - Microscopia óptica da amostra de PP/PE-FV submetido a resfriamento rápido. Ampliação de: a) 5x; b-) 10x; e c-) 20x.



Fonte: Fornecida pelo autor.

Figura 53 - Microscopia óptica da amostra de PP/PE-FV submetido a resfriamento lento; a-) Aumento de 5x; b-) Aumento de 10x; e c-) Aumento de 20x.



Fonte: Fornecida pelo autor.

As Figuras 50-53 evidenciam que as camadas de compósitos termoplásticos apresentam-se bem compactadas, gerando materiais homogêneos e com uma pequena quantidade de regiões ricas em matriz entre as camadas de tecido. Apresentam também, boa infiltração da matriz polimérica no reforço e uma adequada interface entre a matriz e o reforço. Estas características são desejadas, pois estão diretamente relacionadas com melhores propriedades mecânicas e físicas dos materiais processados.

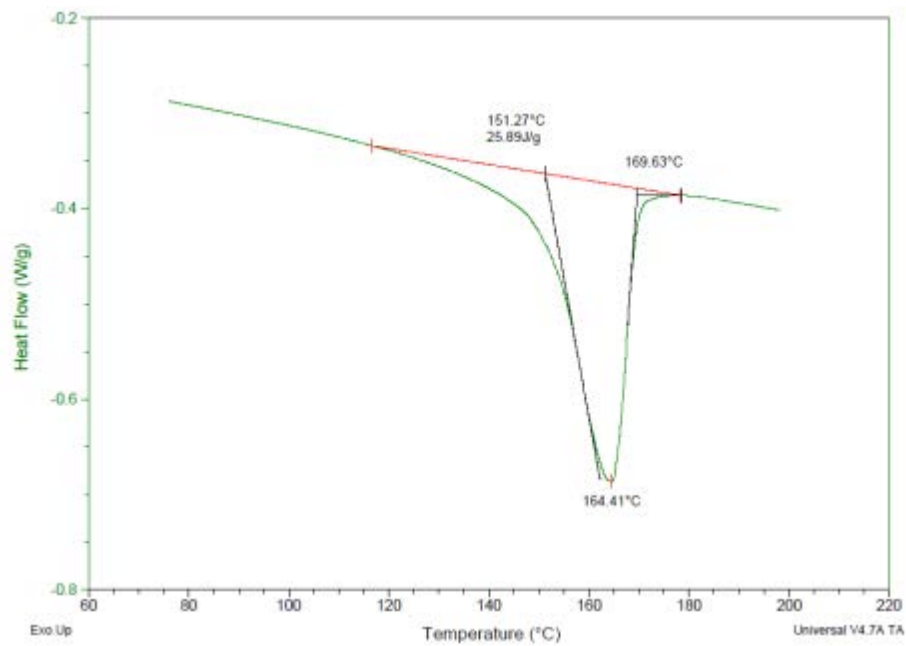
Desta forma, as fotomicrografias obtidas dos laminados confirmam que o processo de moldagem utilizado produziu um compósito adequado, apresentando poucos vazios ou defeitos intrínsecos ao processo de fabricação que poderiam interferir nos resultados obtidos das análises térmicas e dos ensaios mecânicos.

Apesar da possível presença de alguns vazios, poucas regiões com defeitos foram observadas. Esta pequena quantidade de porosidade não foi suficiente para ocasionar uma variação significativa nos valores de resistência mecânica destes laminados, como será apresentado ao longo deste trabalho. Desta forma, o padrão de qualidade dos compósitos termoplásticos foi também certificado utilizando-se a técnica de microscopia óptica, fornecendo resultados similares àqueles encontrados por ultrassom.

4.5 Caracterização do compósito por DSC

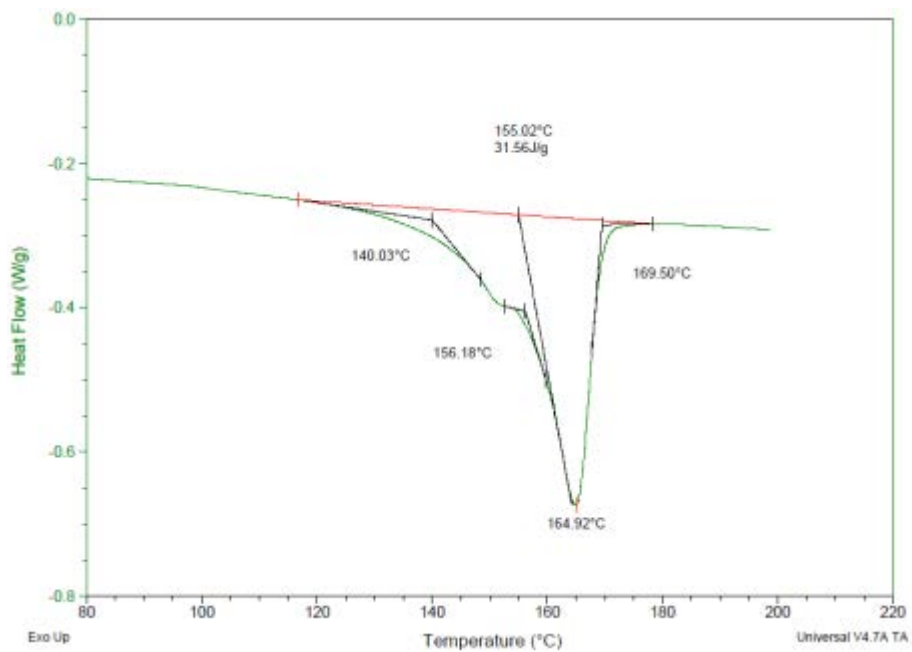
As Figuras 54, 55, 56, e 57, apresentam as curvas de fluxo de calor (W/g) em função da temperatura (°C) para os compósitos processados. Por meio destas foi possível calcular o grau de cristalinidade, em função das variações nas taxas de resfriamento estabelecidas, e comparar com o grau de cristalinidade obtido anteriormente para o polímero.

Figura 54 - Fluxo de calor (W/g) em função da temperatura (°C) referente ao primeiro aquecimento do compósito de PP-FV que foi submetido ao resfriamento rápido.



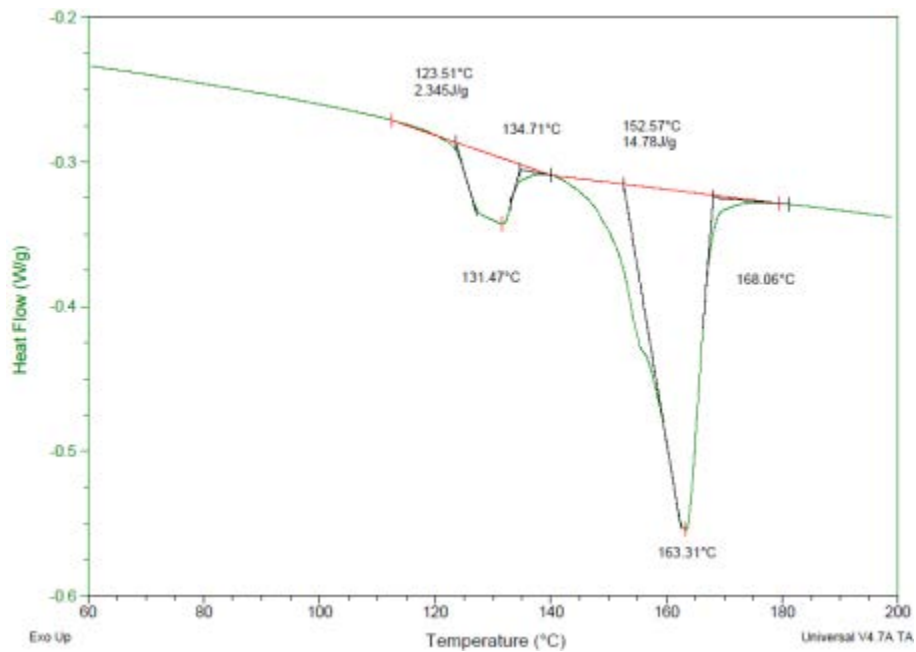
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 55 - Fluxo de calor (W/g) em função da temperatura (°C) referente ao primeiro aquecimento do compósito de PP-FV que foi submetido ao resfriamento lento.



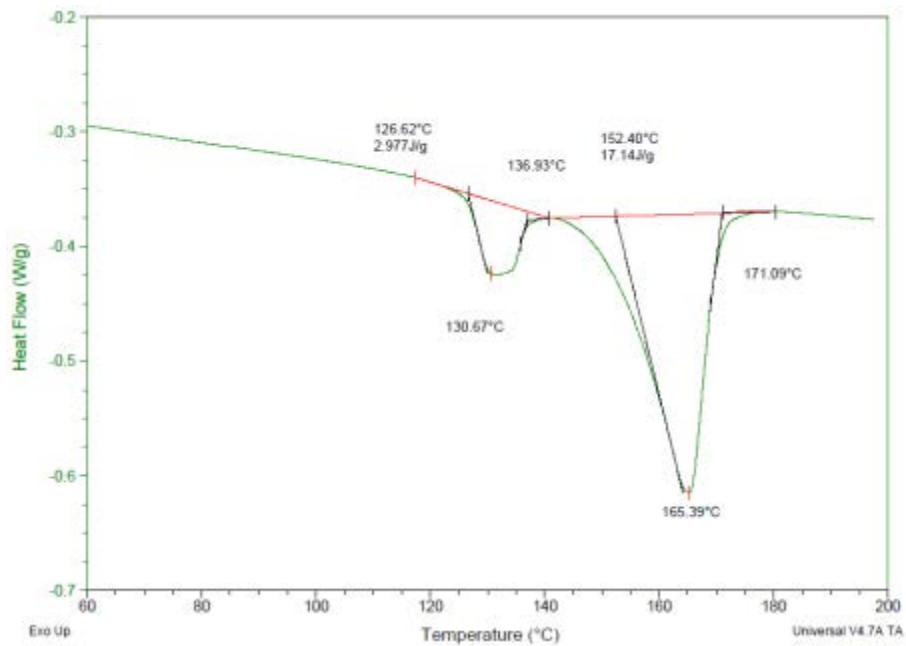
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 56 - Fluxo de calor (W/g) em função da temperatura (°C) referente ao primeiro aquecimento do compósito de PP/PE-FV que foi submetido ao resfriamento rápido.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 57 - Fluxo de calor (W/g) em função da temperatura (°C) referente ao primeiro aquecimento do compósito de PP/PE-FV que foi submetido ao resfriamento lento.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Do mesmo modo que no DSC realizado apenas nas matrizes, as Figuras 54 e 55, referentes aos compósitos de PP-FV, apresentaram no pico endotérmico relacionado ao processo de fusão à temperatura em torno de 164°C, estando de acordo com o encontrado na literatura (PEREIRA, 2013; CHEN et al, 2007).

Para as Figuras 56 e 57, novamente os picos endotérmicos de PP (164°C aproximadamente) e PE (131°C aproximadamente) puderam ser visualizados separadamente, estando estes valores, em conformidade com a literatura (WONG e LAN, 2001 ; IJAZ et al, 2006). Isso evidencia que se trata de uma blenda parcialmente miscível, pois as temperaturas de fusão de ambos os polímeros continuam aparecendo separadamente, mas convergem para um valor mais próximo um do outro.

Para o cálculo do grau de cristalinidade dos compósitos, os dados da análise se encontram apresentados nas Tabelas 14 e 15.

Tabela 14 - Valores de entalpia de fusão (ΔH_m) para o PP no compósito de PP-FV submetido ao resfriamento rápido e lento.

	Resfriamento rápido	Resfriamento lento
ΔH_m PP (J/g)	25,89	31,56

Tabela 15 - Valores de entalpia de fusão (ΔH_m) para o PP e o PE no compósito de PP/PE-FV submetido ao resfriamento rápido e lento.

	Resfriamento rápido	Resfriamento lento
ΔH_m PP (J/g)	14,78	17,14
ΔH_m PE (J/g)	2,34	2,98

Com os dados das Tabelas 14 e 15, foi o possível calcular os valores de cristalinidade para cada componente da blenda e para o PP do compósito, a partir da Equação 3 apresentada anteriormente. As Tabelas 16 e 17 mostram os resultados do cálculo.

Tabela 16- Grau de cristalinidade do compósito de PP-FV nos resfriamentos rápido e lento.

	Resfriamento rápido	Resfriamento lento
PP	24,19%	29,49%

Tabela 17- Grau de cristalinidade do compósito de PP/PE-FV nos resfriamentos rápido e lento.

	Resfriamento rápido	Resfriamento lento
PP	14,54%	16,86%
PE	31,59%	40,10%

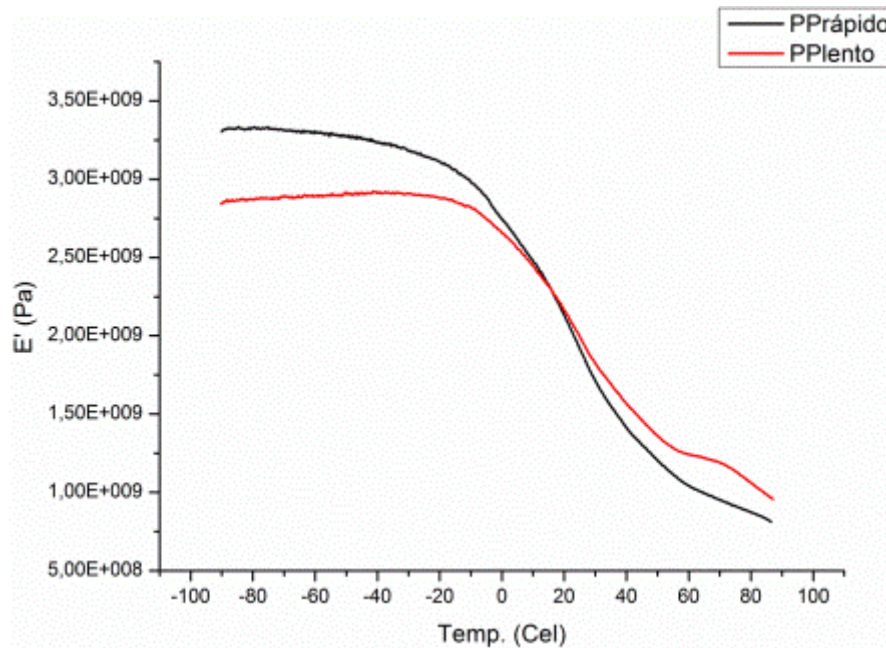
Com as cristalinidades observadas, fica evidente o efeito da taxa de resfriamento no grau de cristalinidade dos compósitos, sendo que, taxas mais baixa de resfriamento favorecem o aumento da porção de cadeias cristalinas no polímero pelo maior tempo dado ao empacotamento destas. Porém, nota-se também que a variação não foi tão significativa quanto à observada na análise de DSC dos polímeros.

Esta menor variação pode ter sido ocasionada pela presença das fibras de vidro no sistema, já que essas podem influenciar o modo de nucleação da matriz.

4.6 Análise dinâmico-mecânica (DMA) do laminado

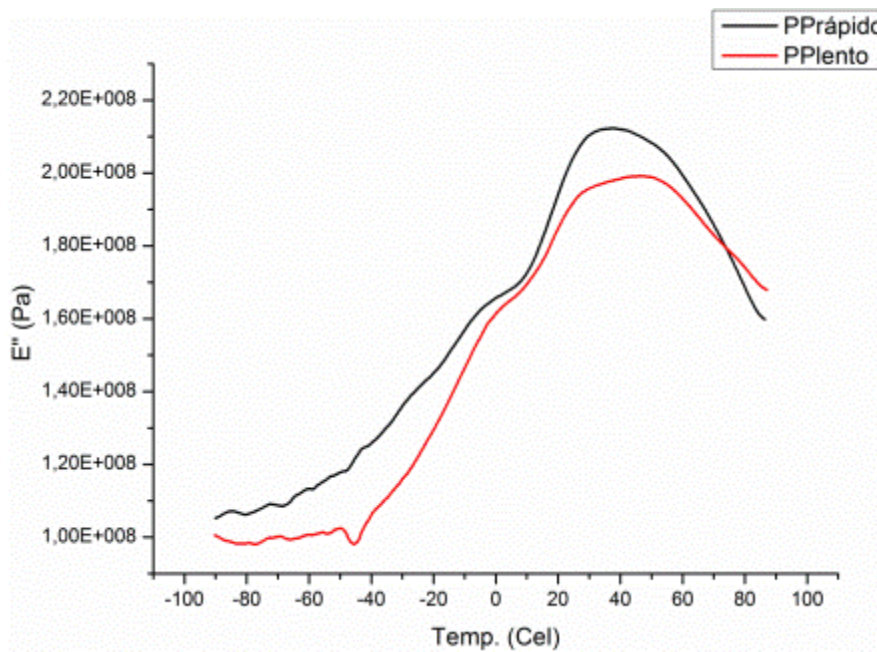
As análises de DMA das amostras dos compósitos termoplásticos processados foram determinantes para avaliar a influência da cristalinidade nas suas propriedades mecânicas e térmicas. Dessa forma, para a melhor compreensão da análise, foram plotados gráficos das curvas do módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e $\tan(\delta)$, como pode ser visualizado nas Figuras 58, 59, e 60, para as amostras de PP, e as Figuras 61, 62, e 63, para as amostras de PP/PE.

Figura 58 - Curvas do módulo de armazenamento para o compósito PP-FV processado com diferentes taxas de resfriamento.



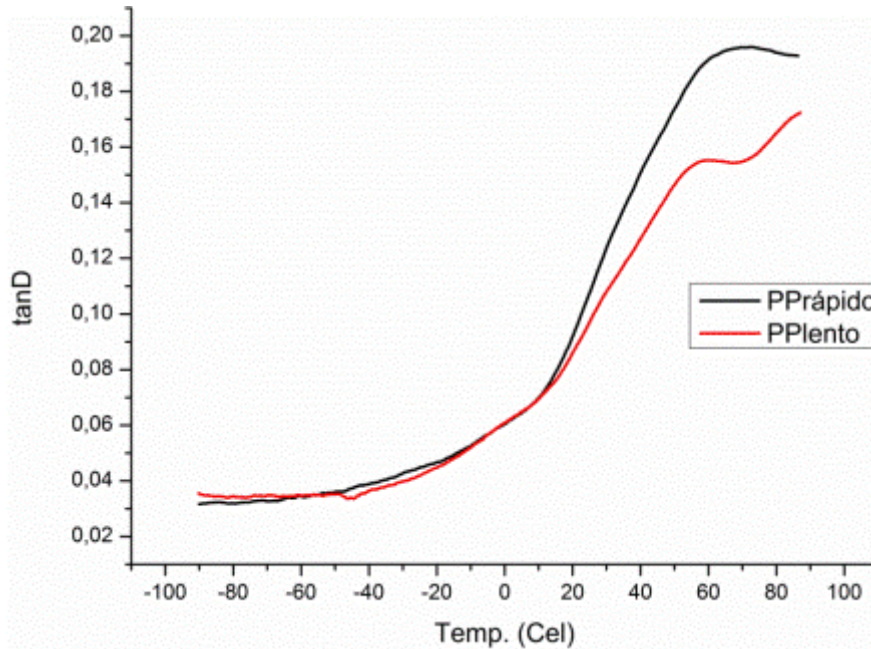
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 59 - Curvas do módulo de perda para o compósito PP-FV processado com diferentes taxas de resfriamento.



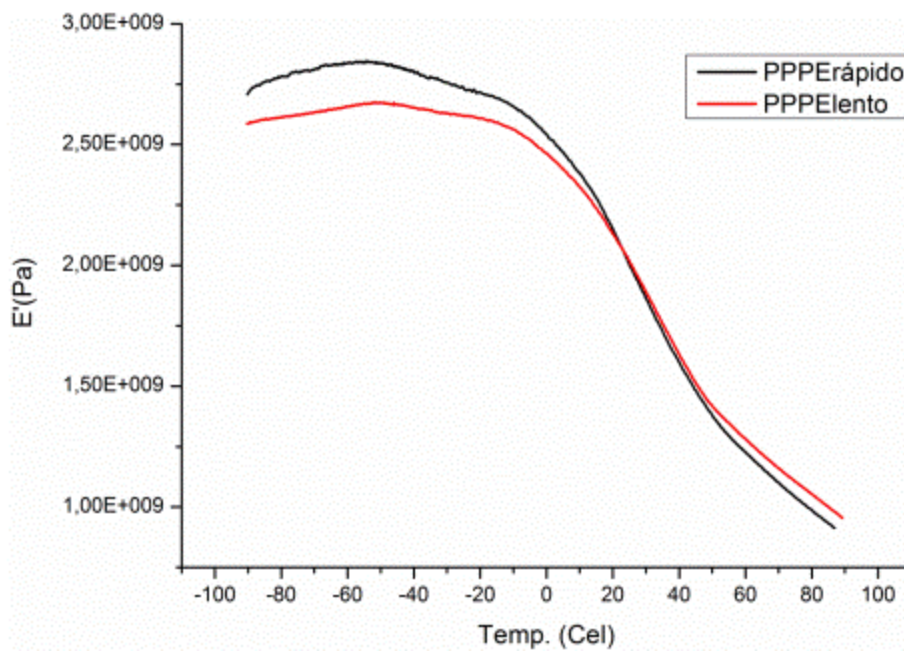
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 60 - Curvas de $\tan(\delta)$ para o compósito PP-FV processado com diferentes taxas de resfriamento.



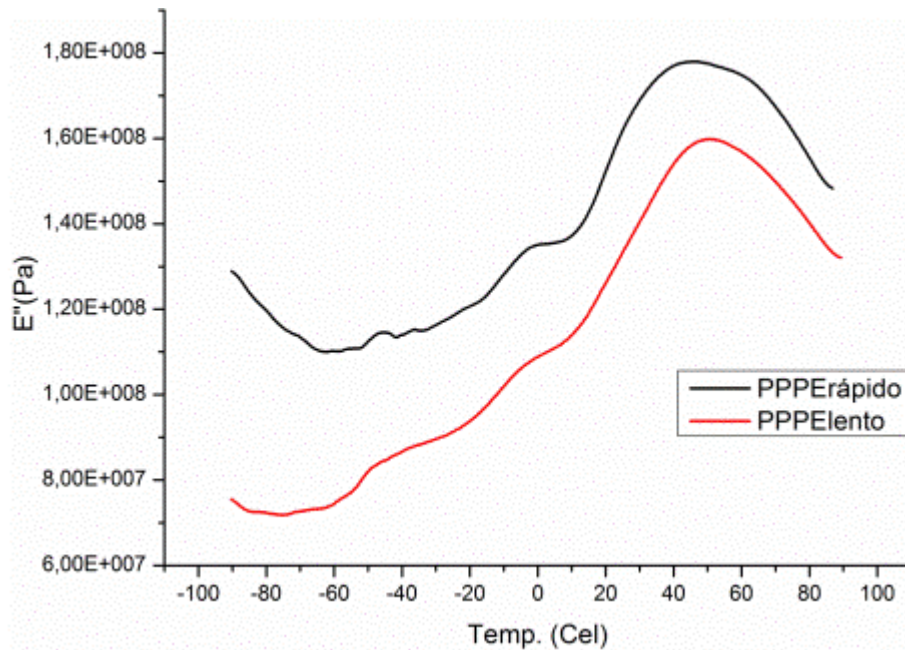
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 61 - Curvas do módulo de armazenamento para o compósito PP/PE-FV processado com diferentes taxas de resfriamento.



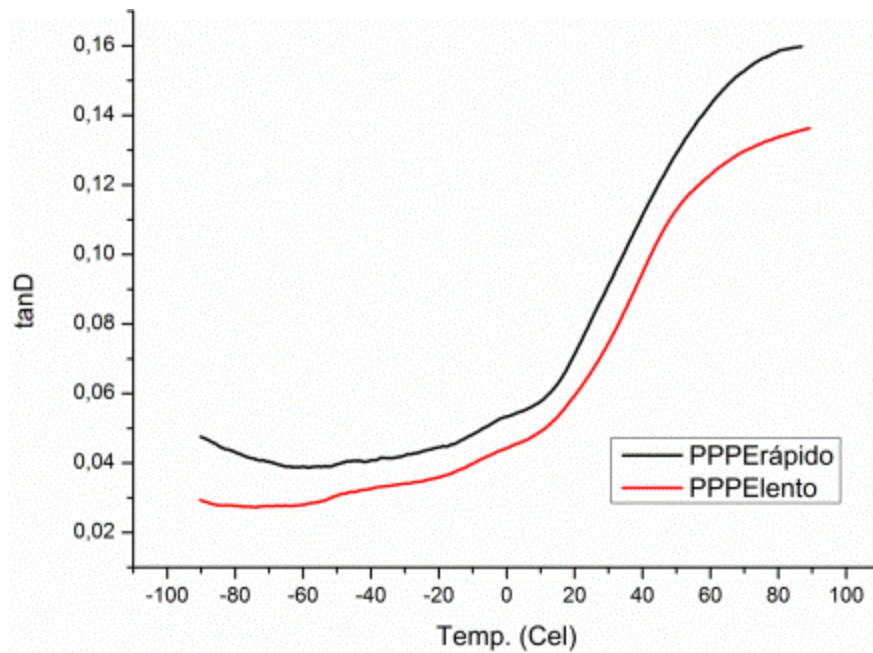
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 62 - Curvas do módulo de perda para o compósito PP/PE-FV processado com diferentes taxas de resfriamento.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 63 - Curvas de $\tan(\delta)$ para o compósito PP/PE-FV processado com diferentes taxas de resfriamento.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir dos resultados obtidos nas curvas anteriores, foram construídas as Tabelas 18 e 19.

Tabela 18 - Dados referentes aos módulos de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e $\tan(\delta)$ com suas respectivas temperaturas de transição vítrea para os polímeros de PP – L (resfriamento lento) e PP – R (resfriamento rápido).

	E' [GPa]	T, E' [°C]	E'' [GPa]	T, E'' [°C]	$\tan D$	T, $\tan D$ [°C]
PP - L (Am1)	2,6	0,5	1,7	36,9	0,127	47,3
PP - L (Am2)	2,9	1,3	2,0	38,8	0,155	57,3
Média	2,8±0,2	0,9±0,4	1,9±0,2	37,8±1,0	0,141±0,014	52,3±5,0
PP - R (Am1)	3,3	0,6	2,3	41,5	0,187	74,3
PP - R (Am2)	3,2	0,6	2,1	40,4	0,196	74,0
Média	3,3±0,1	0,6±0,0	2,2±0,1	40,9±0,6	0,191±0,005	74,2±0,1

Tabela 19 - Dados referentes aos módulos de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e de $\tan(\delta)$ com suas respectivas temperaturas de transição vítrea para os polímeros de PP/PE – L (resfriamento lento) e PP/PE – R (resfriamento rápido).

	E' [GPa]	T, E' [°C]	E'' [GPa]	T, E'' [°C]	$\tan D$	T, $\tan D$ [°C]
PP/PE - L (Am1)	2,6	4,1	1,6	51,3	0,136	89,2
PP/PE - L (Am2)	2,5	4,2	1,6	47,1	0,142	87,3
Média	2,5±0,1	4,2±0,1	1,6±0,0	49,2±2,1	0,139±0,003	88,3±1,0
PP/PE - R (Am1)	2,6	6,9	1,8	47,1	0,160	86,9
PP/PE - R (Am2)	2,9	6,4	2,0	47,7	0,157	86,9
Média	2,8±0,2	6,7±0,2	1,9±0,1	47,4±0,3	0,159±0,001	86,9±0,0

A partir destes resultados, foi evidenciado que a temperatura de transição vítrea, avaliada a partir do $\tan \delta$, foi maior para a amostra de PP com menor grau de cristalinidade, tendo sido este aumento em valores acima de 20°C. Para a avaliação da temperatura de transição vítrea avaliada por E' e E'' não foram observadas variações significativas.

Os laminados de PP/PE-FV não apresentaram variações significativas com relação a temperatura de transição vítrea, em nenhum dos parâmetros analisados. Desta forma, conclui-se que o pequeno aumento da taxa de cristalinidade observado para a amostra resfriada lentamente não foi suficiente para mudanças significativas na estrutura desta

matriz polimérica e, conseqüentemente, nas propriedades térmicas desta matriz termoplástica.

Além disso, foi evidenciado que os compósitos formados pela blenda polimérica apresentaram valores mais baixos de módulo de armazenamento, visto que o PE ocasiona aumento na ductilidade do compósito, diminuindo a resistência deste. Também foi evidenciado que as amostras analisadas apresentam somente uma transição sendo esta intermediária às transições β (PP) e γ (PE). Este comportamento ocorreu, provavelmente, devido a parcial miscibilidade dos componentes da blenda.

Os valores de módulos de armazenamento e de perda para as amostras deste ensaio estão em conformidade com os encontrados na literatura (CALCAGNO, et al, 2008 ; CHEN et al, 2007; GUTIÉREZ, et al, 1998)

4.7 Ensaio de excitação por impulso do compósito

O ensaio de excitação por impulso do compósito, consiste em por meio das frequências naturais de vibração, parâmetros geométricos do corpo de prova e coeficiente de poisson, determinar o módulo elástico. Neste ensaio, foram obtidos os valores de módulo de elasticidade, para as amostras dos compósitos em estudo, os quais estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 - Valores do módulo de elasticidade (E) para os compósitos de PP e PP/PE reforçados com fibra de vidro processados a diferentes taxas de resfriamento.

	Valor Médio do Módulo de Elasticidade (E) [GPa]
PP-FV (Lento)	16,85±0,95
PP-FV (Rápido)	19,39±3,19
PP/PE-FV (Lento)	17,70±1,41
PP/PE-FV (Rápido)	17,24±0,43

Com os valores de módulo de elasticidade apresentados, pode-se observar que a variação no valor de E para os compósitos de PP não é significativa. Desta forma, conclui-se que o grau de cristalinidade não influenciou neste desempenho das amostras de PP-FV.

Para as amostras de PP/PE-FV, os valores de E foram muito próximos entre si, podendo também ser concluído que não houve influência significativa da cristalinidade sobre o desempenho mecânico dos laminados termoplásticos.

Também é interessante notar que comparando os compósitos de PE e a blenda PE/PP, estes apresentaram módulos de elasticidade muito semelhantes, o que mostra que o efeito do PE não foi tão significativo como o esperado.

Os resultados apresentados de módulo de elasticidade também foram coerente com aqueles encontrados na literatura, aproximadamente 15GPa (GABR et al, 2014; DARIE et al, 2013; ELISABETH, FREIRE e CYRINO , 1994; OTANI, 2004)

4.8 Condicionamento higrotérmico

As Tabelas 21 e 22, e a Figura 64 mostram os resultados médios de absorção de umidade pelas amostras de compósitos de PP-FV e PP/PE-FV em quintuplicata, submetidas ao condicionamento em câmara de climatização com 90% de umidade a 80°C de temperatura, após 4 semanas de condicionamento.

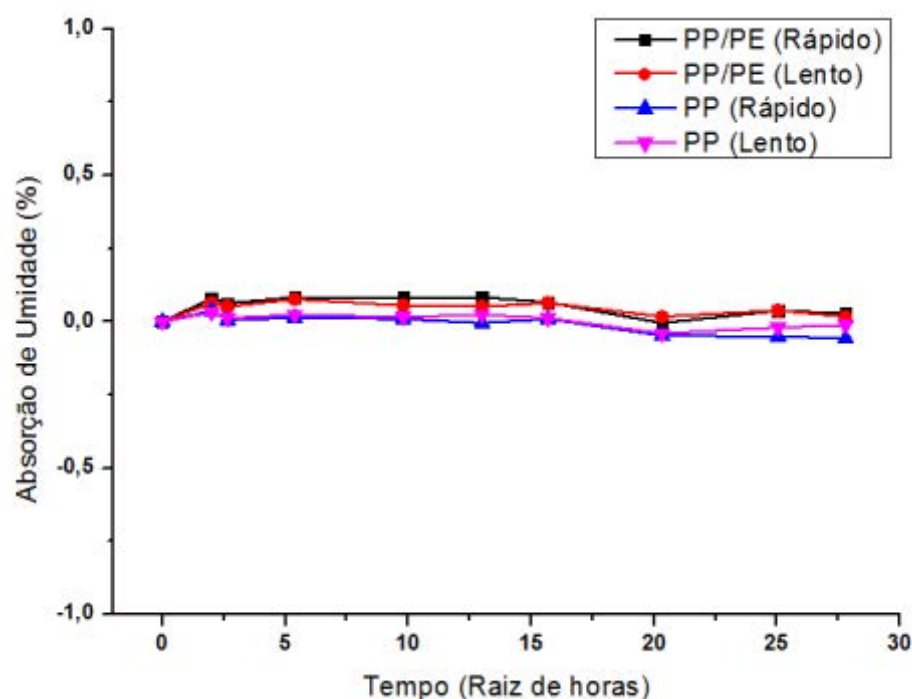
Tabela 21 - Valores de absorção de umidade média e desvio padrão de amostras de PP/PE-FV resfriadas de forma rápida e lenta, em função do tempo.

Tempo (h ^{1/2})	PP/PE-R		PP/PE-L	
	Absorção Média (%)	Desvio Padrão	Absorção Média (%)	Desvio Padrão
0	0,000	0,000	0,000	0,000
2	0,079	0,000	0,064	0,000
3	0,062	0,000	0,051	0,000
5	0,083	0,000	0,077	0,000
10	0,083	0,000	0,055	0,000
13	0,083	0,000	0,051	0,000
16	0,067	0,000	0,064	0,000
20	-0,004	0,000	0,017	0,000
25	0,037	0,000	0,038	0,000
28	0,029	0,000	0,017	0,000

Tabela 22- Valores de absorção de umidade média e desvio padrão de amostras de PP/PE-FV resfriadas de forma rápida e lenta, em função do tempo.

Tempo (h ^{1/2})	PP-R		PP-L	
	Absorção Média (%)	Desvio Padrão	Absorção Média (%)	Desvio Padrão
0	0,000	0,000	0,000	0,000
2	0,038	0,000	0,032	0,000
3	0,005	0,000	0,012	0,000
5	0,014	0,000	0,024	0,000
10	0,009	0,000	0,016	0,000
13	-0,005	0,000	0,024	0,000
16	0,009	0,000	0,012	0,000
20	-0,047	0,000	-0,040	0,000
25	-0,052	0,000	-0,020	0,000
28	-0,056	0,000	-0,012	0,000

Figura 64 - Curvas do ganho de massa (%) do compósito de PP-FV e PP/PE-FV, sujeitas ao resfriamento rápido e lento, em função do tempo (raiz quadrada de horas), quando submetidas ao condicionamento higrotérmico.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Dessa forma, por meio da Figura 64, nota-se que absorção média de umidade para os laminados de PP/PE-FV resfriadas rapidamente durante 30 dias de condicionamento

foi de aproximadamente 0,06% enquanto que para os laminados de PP/PE-FV resfriadas lentamente foi de 0,05%. Esses resultados estão de acordo com o encontrado na literatura (COSTA, BOTELHO e PARDINI, 2011).

O aumento da cristalinidade, eleva o número de arranjos ordenados provenientes de dobramentos nas cadeias macromoleculares dos polímeros, dificultando a penetração de moléculas de água na matriz do compósito (MCNICOL, DOWNSON e DAVIES, 1994).

Já para as amostras de PP/FV, a absorção de umidade foi bem inferior a da blenda polimérica mantendo-se em níveis próximos à zero, de tal forma que pode-se considerar para tais amostras que não ocorreu absorção de umidade no final do condicionamento, com base nos desvios padrões apresentados por estas na Tabela 22 e incertezas associadas à balança científica.

Com base nos resultados, pode-se dizer que a característica apolar das matrizes termoplásticas e a excelente compatibilidade destas com as fibras de vidro em função dos grupos silanos tornam mais baixo o processo absorção de umidade, principalmente quando comparado a outros compósitos aeronáuticos, como por exemplo, PPS-FC, com absorção de umidade de 0,35%, PEEK-FC de 0,07 a 0,08% e Epóxi-FC, 4% (DENG et al, 2010).

Uma explicação para a maior parcela de absorção de umidade das amostras de PP/PE-FV provavelmente foi devido às impurezas encontradas nas zonas interfaciais entre os esferulitos do polímero PE, formando espaços vazios propícios ao ingresso de moléculas de água e também pelos interstícios existentes entre as estruturas das cadeias macromoleculares da blenda (CUNHA, COSTA e REZENDE, 2006; HU et al, 2014).

4.9 Ensaio de excitação por impulso

O ensaio de excitação por impulso foi realizado para avaliar a influência do condicionamento higrotérmico no módulo de elasticidade dos compósitos estudados.

A Tabela 23 apresenta os valores de módulo de elasticidade das amostras de compósitos em estudo sujeitas ao condicionamento higrotérmico, bem como os valores anteriormente obtidos para as amostras não condicionadas.

Tabela 23- Valores do módulo de elasticidade (E) para os compósitos de PP-FV e PP/PE-FV com e sem condicionamento higrotérmico.

Valor Médio do Módulo de Elasticidade (E) [GPa]				
	Condicionamento Higrotérmico	Desvio Padrão	Sem Condicionamento	Desvio Padrão
PP-FV (Rápido)	14,39	0,96	19,39	3,19
PP-FV (Lento)	15,02	0,37	16,85	0,95
PP/PE-FV (Rápido)	15,56	0,29	17,24	0,43
PP/PE-FV (Lento)	14,85	0,86	17,70	1,41

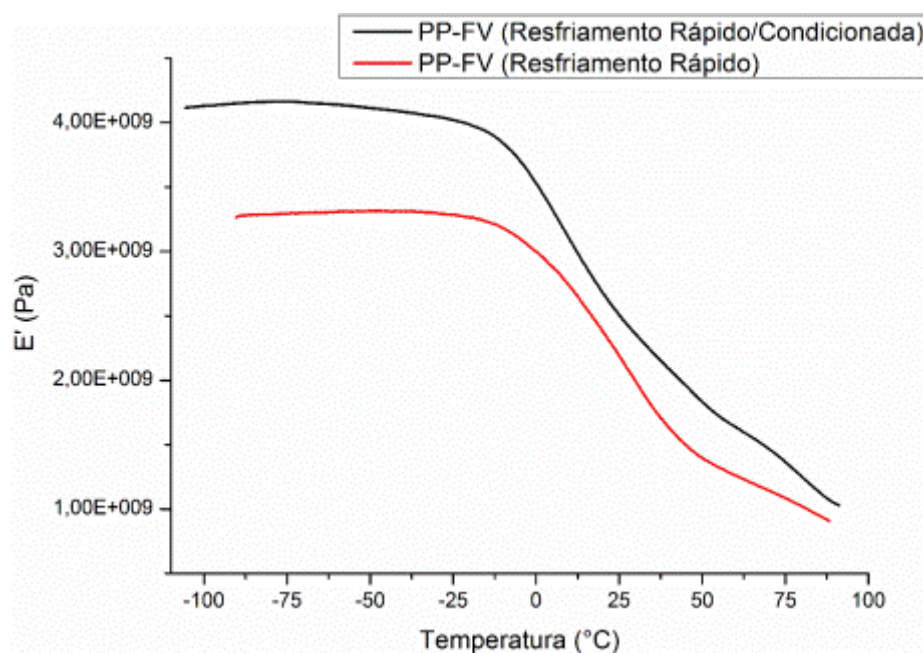
Com base nos valores médios dos módulos de elasticidade obtidos, nota-se que apesar da baixa absorção de umidade apresentada pelas amostras no condicionamento higrotérmico, estas tiveram seu módulo reduzido. A amostra que sofreu redução mais significativa foi a de PP-FV (Rápido) com diminuição de 25,7% em seu módulo de elasticidade em relação às não condicionadas.

O comportamento apresentado mostrou que a temperatura afeta o comportamento das matrizes PP e PP/PE possivelmente justificada por ser superior a temperatura de transição vítrea das matrizes. Deste modo, a temperatura pode ter promovido a diminuição da rigidez do compósito, aumentando conseqüentemente a sua tenacidade, como observado por Mazur quando fez as análises de PEEK/FC (MAZUR, 2010).

4.9.1 DMA do compósito após o condicionamento higrotérmico

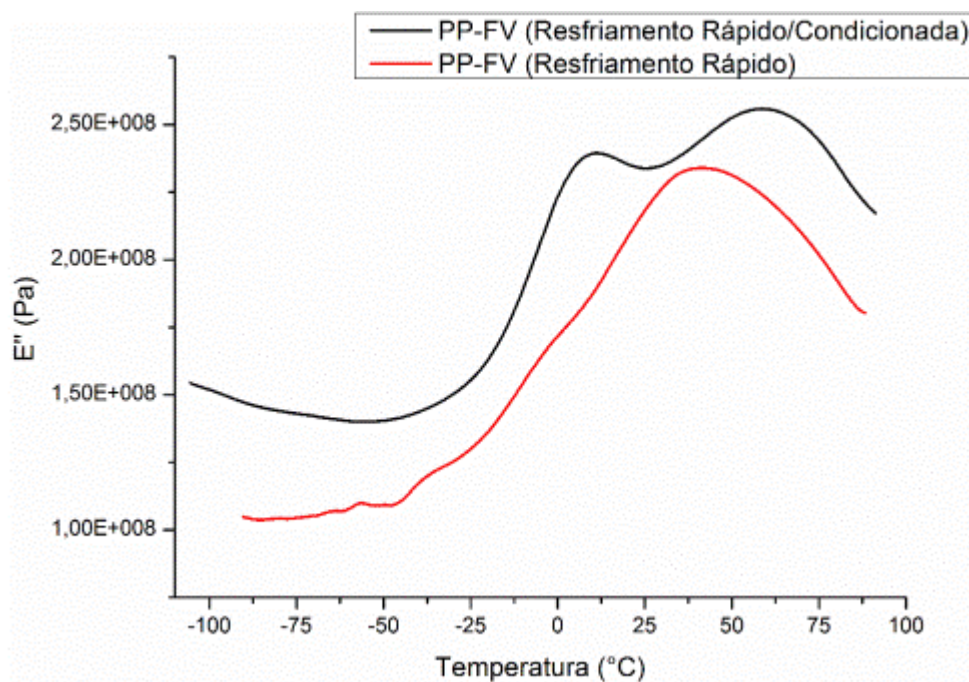
As análises de DMA das amostras dos compósitos termoplásticos processados foram determinantes para avaliar a influência do condicionamento higrotérmico nas suas propriedades mecânicas e térmicas. Dessa forma, para a melhor compreensão da análise, foram plotados gráficos das curvas do módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e $\tan(\delta)$, como pode ser visualizado nas Figuras 65 a 70, para as amostras de PP-FV, e nas Figuras 71 a 76, para as amostras de PE-FV, submetidas ao resfriamento rápido e lento.

Figura 65 - Curvas do módulo de armazenamento para o compósito PP-FV com e sem condicionamento higrotérmico, resfriados rapidamente no processamento.



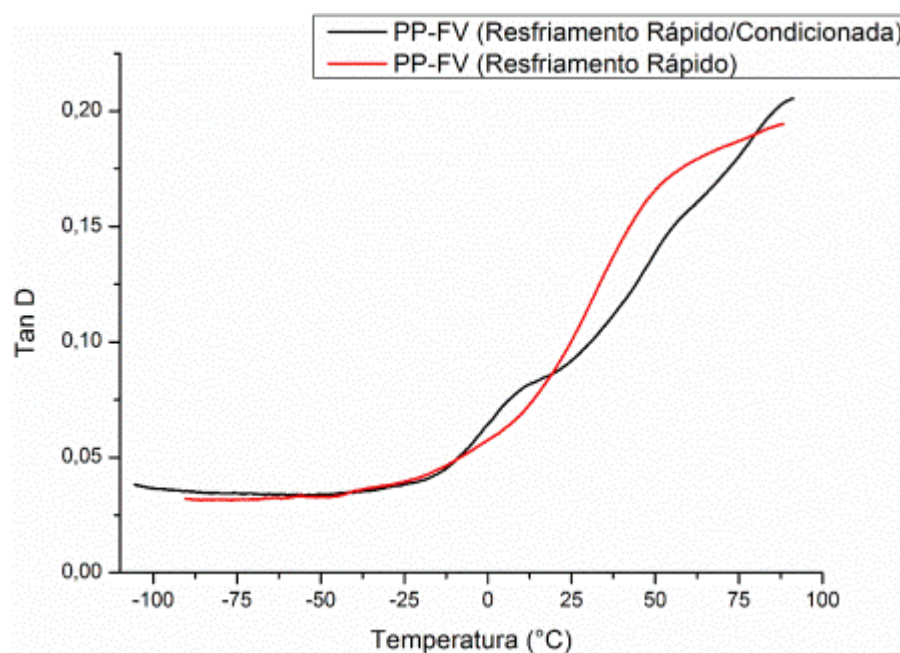
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 66 - Curvas do módulo de perda para o compósito PP-FV com e sem condicionamento higrotérmico, resfriados rapidamente no processamento.



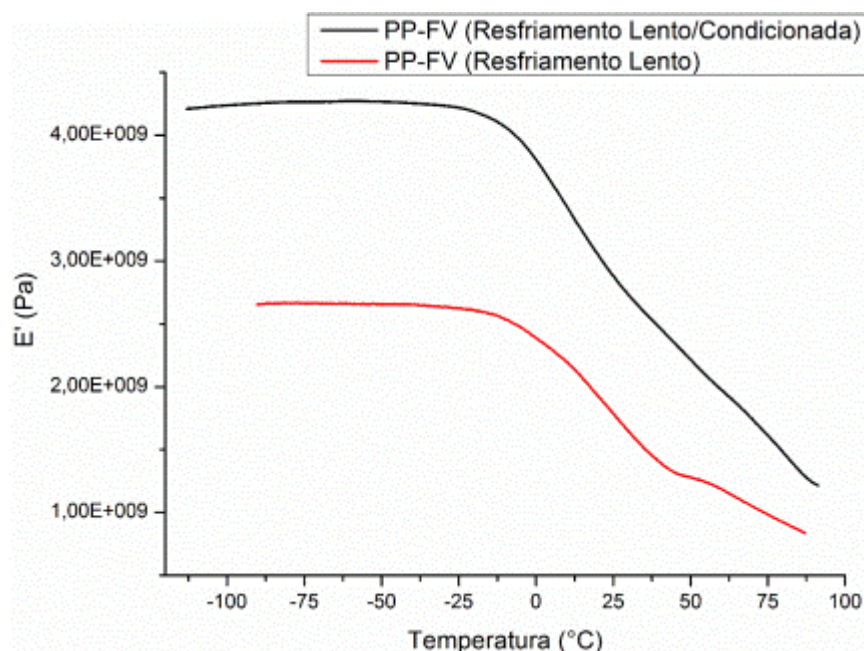
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 67 - Curvas de $\tan(\delta)$ para o compósito PP-FV com e sem condicionamento higrótico, resfriados rapidamente no processamento.



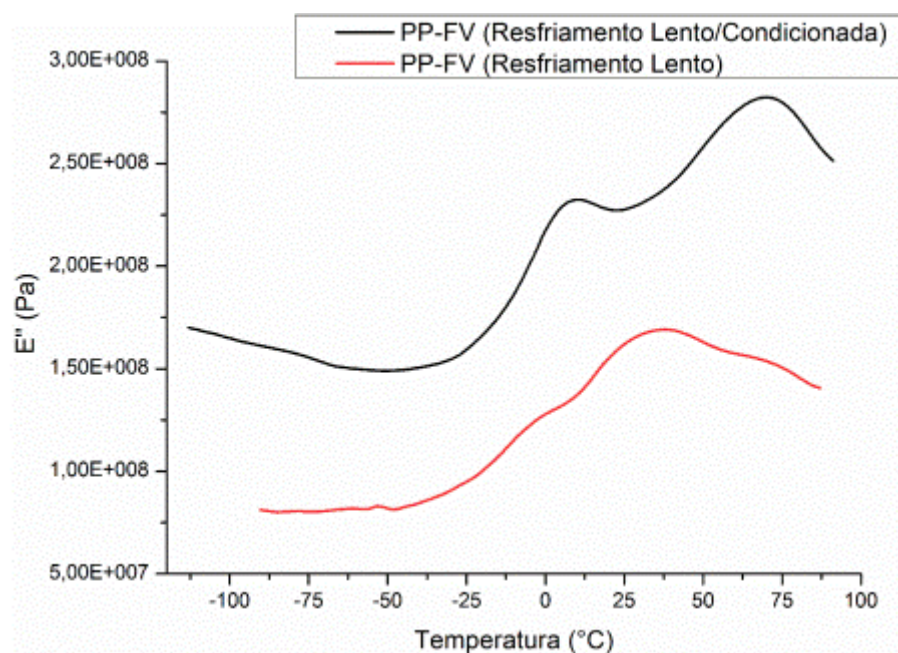
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 68 - Curvas do módulo de armazenamento para o compósito PP-FV com e sem condicionamento higrótico, resfriados lentamente no processamento.



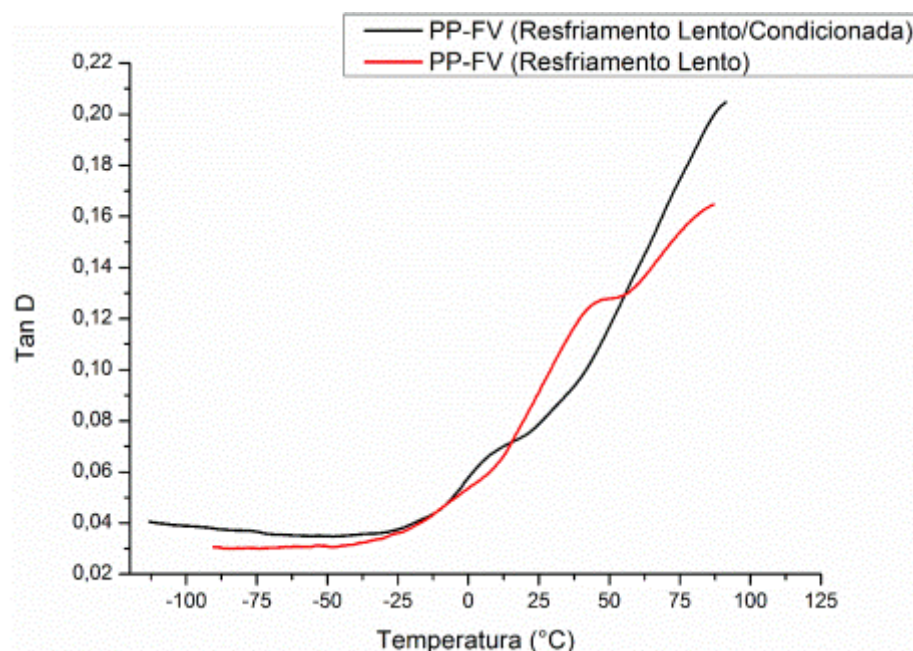
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 69 - Curvas do módulo de perda para o compósito PP-FV com e sem condicionamento higrotérmico, resfriados lentamente no processamento.



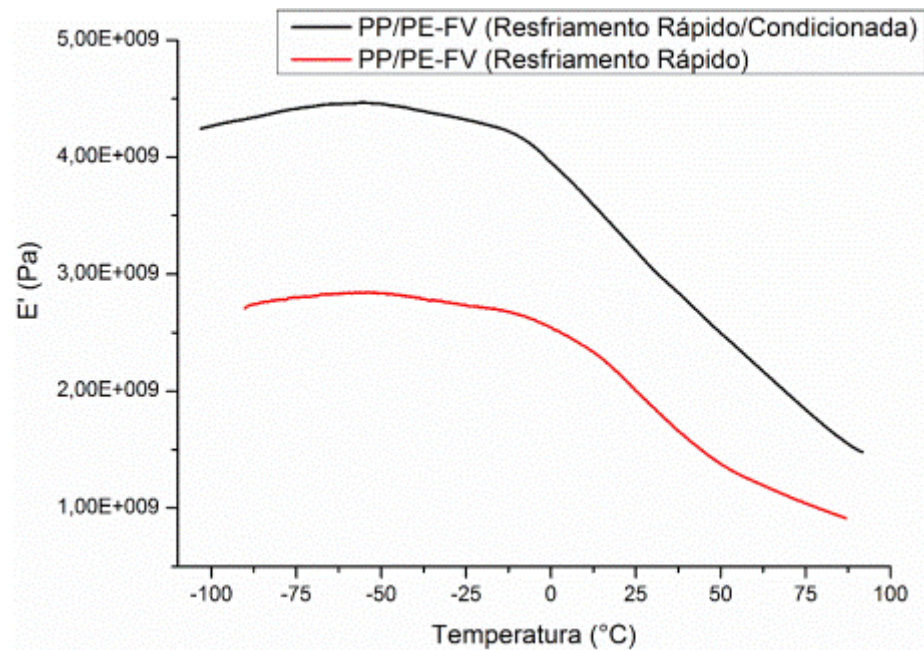
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 70 - Curvas de $\tan(\delta)$ para o compósito PP-FV com e sem condicionamento higrotérmico, resfriados lentamente no processamento.



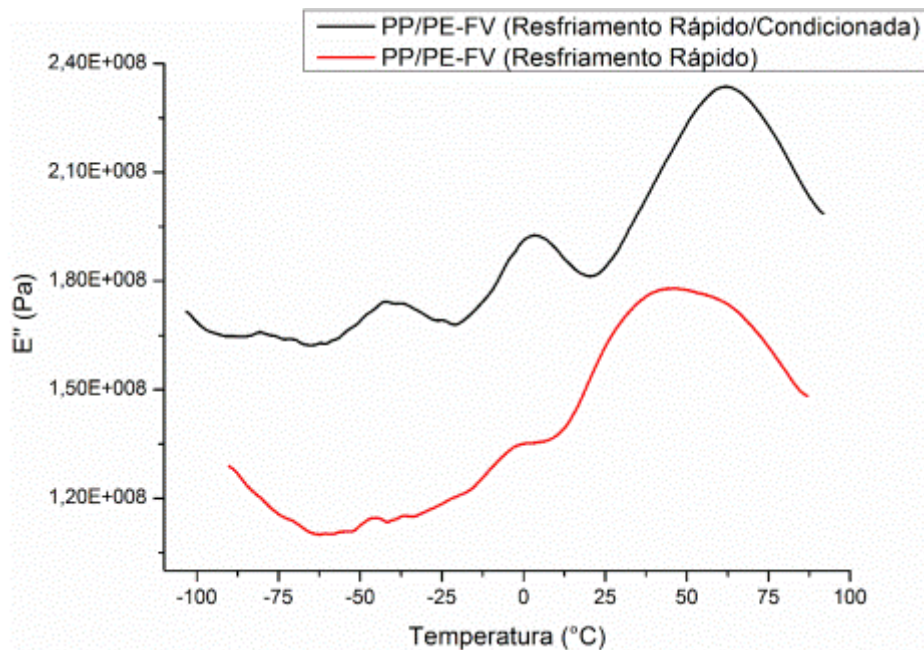
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 71 - Curvas do módulo de armazenamento para o compósito PP/PE-FV com e sem condicionamento higrotérmico, resfriados rapidamente no processamento.



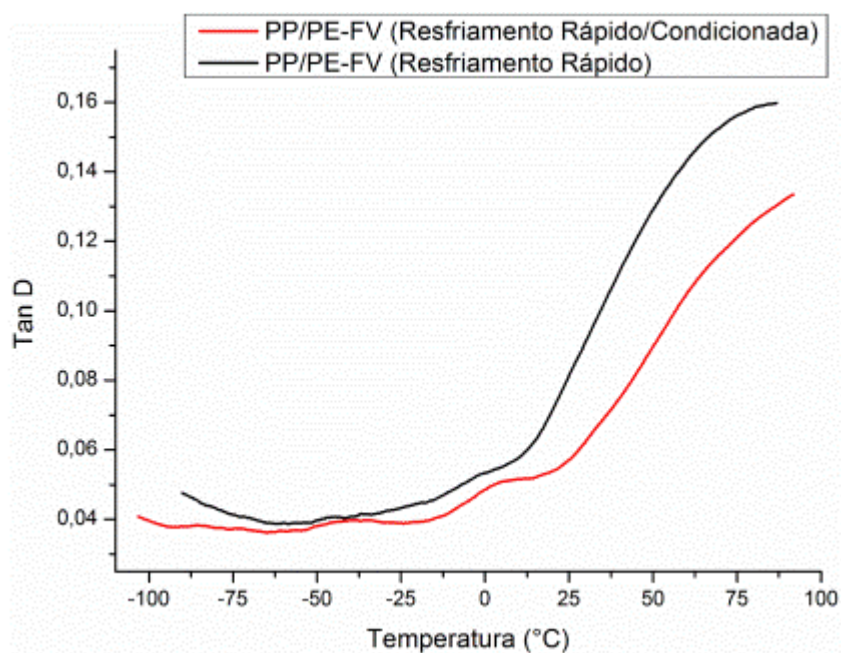
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 72 - Curvas do módulo de perda para o compósito PP/PE-FV com e sem condicionamento higrotérmico, resfriados rapidamente no processamento.



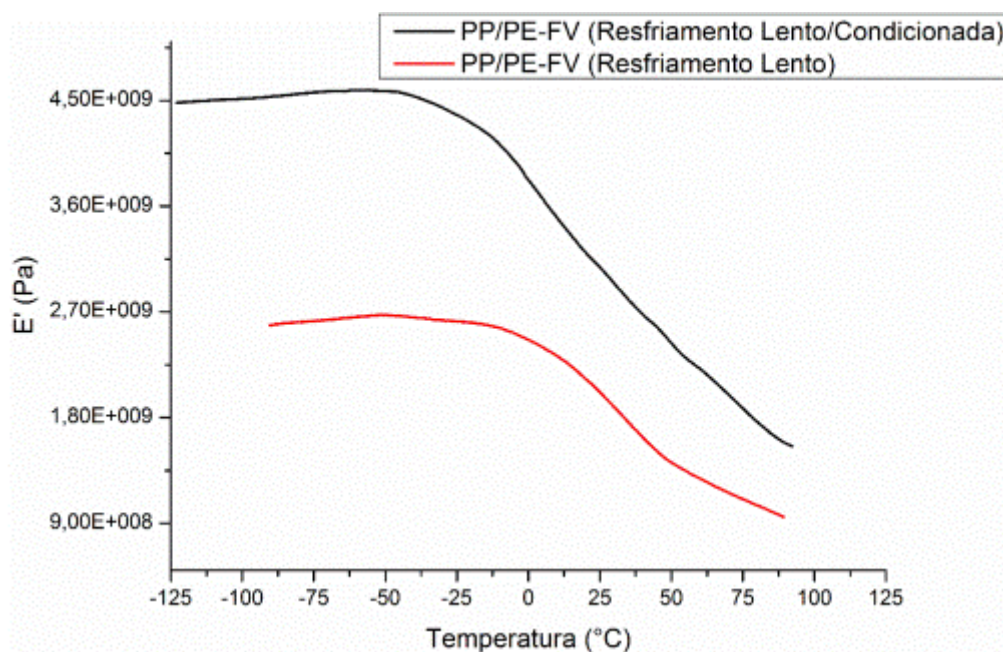
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 73 - Curvas de $\tan(\delta)$ para o compósito PP/PE-FV com e sem condicionamento higrotérmico, resfriados rapidamente no processamento.



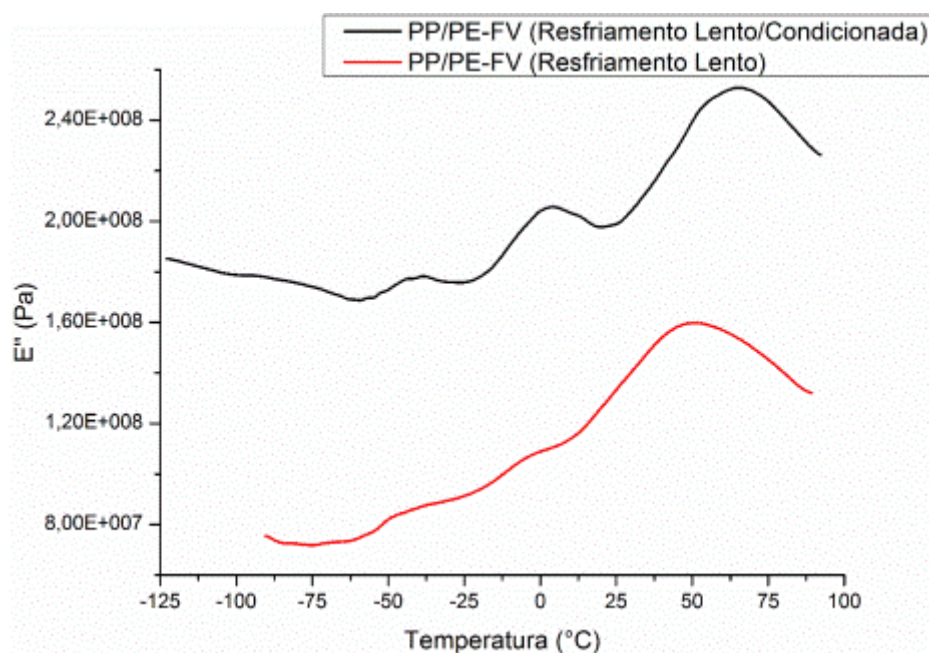
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 74 - Curvas do módulo de armazenamento para o compósito PP/PE-FV com e sem condicionamento higrotérmico, resfriados lentamente no processamento.



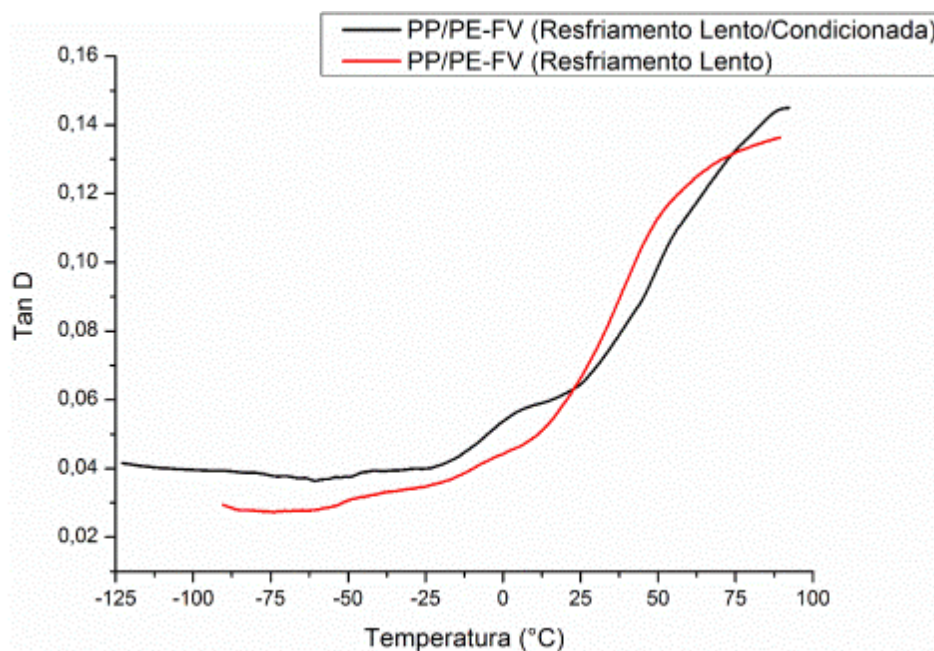
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 75 - Curvas do módulo de perda para o compósito PP/PE-FV com e sem condicionamento higrotérmico, resfriados lentamente no processamento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 76 - Curvas de $\tan(\delta)$ para o compósito PP/PE-FV com e sem condicionamento higrotérmico, resfriados lentamente no processamento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir dos resultados obtidos nas curvas anteriores representadas nas Figuras 65 a 75, foram construídas as Tabelas 24 e 25.

Tabela 24– Valores dos módulos de armazenamento (E'), e módulos de perda (E'') na transição vítrea com suas respectivas temperaturas de transição vítrea para os compósitos de PP-FV e PP/PE-FV, sem condicionamento higrotérmico, submetidos ao resfriamento rápido e lento.

Amostras sem condicionamento				
	Resfriamento Rápido		Resfriamento Lento	
	PP-FV	PP/PE-FV	PP-FV	PP/PE-FV
E' [GPa]	3,25	2,75	2,75	2,55
E'' [GPa]	0,22	0,19	0,19	0,16
Tg, E'' [°C]	-10,66	-11,07	-10,59	-10,51

Tabela 25- Valores dos módulos de armazenamento (E'), e módulos de perda (E'') na transição vítrea com suas respectivas temperaturas de transição vítrea para os compósitos de PP-FV e PP/PE-FV, com condicionamento higrotérmico, submetidos ao resfriamento rápido e lento.

Amostras condicionadas				
	Resfriamento Rápido		Resfriamento Lento	
	PP-FV	PP/PE-FV	PP-FV	PP/PE-FV
E' [GPa]	4	4,47	4,27	4,6
E'' [GPa]	0,24	0,19	0,24	0,21
Tg, E'' [°C]	-1,47	-1,57	-1,82	-1,53

Conforme pode ser observado ao comparar a Tabela 24 com a 25, as amostras submetidas ao condicionamento higrotérmico apresentaram aumento dos módulos de armazenamento em relação às amostras não condicionadas, bem como aumento da temperatura de transição vítrea quando obtida pela curva E'' . Este comportamento sugere que as matrizes poliméricas de PP e PP/PE podem ter sofrido aumento no grau de cristalinidade, por ação da temperatura, levando a um aumento na rigidez dos compósitos.

Os valores de módulos de armazenamento e de perda para as amostras não condicionadas deste ensaio estão em conformidade com os encontrados na literatura (GUTIÉRREZ et al, 1998; CHEN et al, 2007).

4.10 Condicionamento Salino

Neste condicionamento, as amostras de PP-FV e PP/PE-FV foram colocadas em um banho de água do mar sintética de acordo com a norma ASTM D 1141 – 98, que simula os efeitos de degradação causados pela água e sais inorgânicos. Neste, as amostras permaneceram por um período de 20 dias, quando foram submetidas aos ensaios de excitação por impulso, DMA e CST. As Tabelas 26 e 27 e a Figura 77 apresentam o ganho de massa médio das amostras em triplicata, em função do tempo, expostas ao banho salino, mantido à temperatura de 30°C por câmara termostaticada.

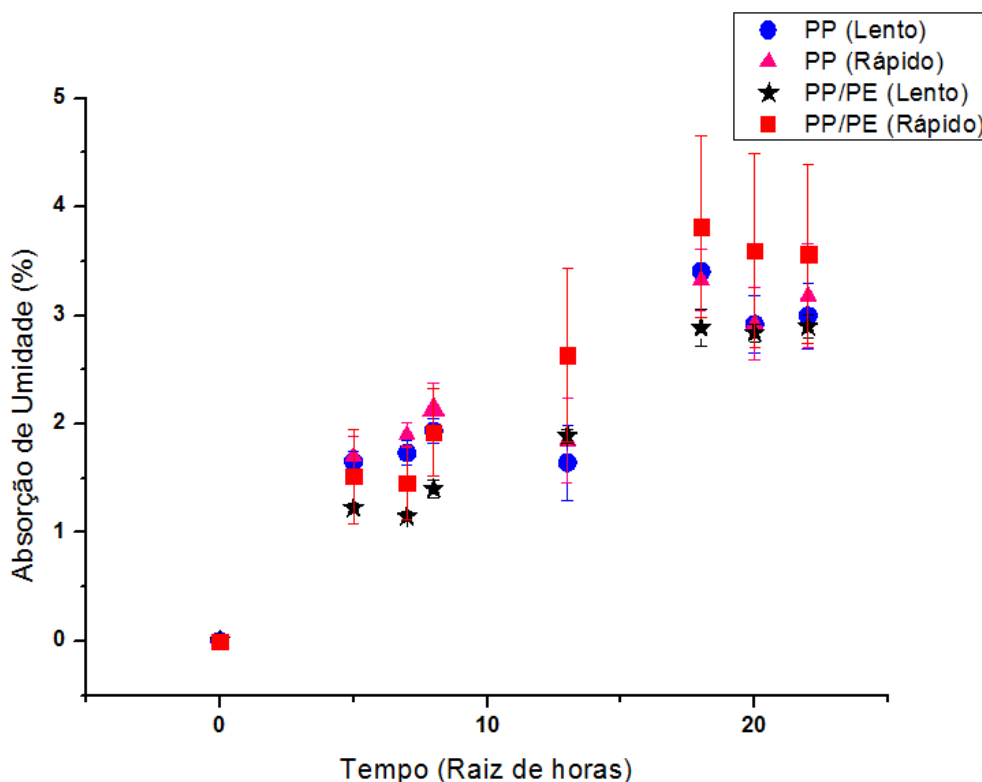
Tabela 26– Absorção média de umidade com respectivo desvio padrão de amostras de PP/PE-FV resfriadas no modo rápido (R) e lento (L), quando imersas em banho salino por 20 dias.

Tempo (Raiz de horas)	PP/PE-R		PP/PE-L	
	Absorção Média (%)	Desvio Padrão	Absorção Média (%)	Desvio Padrão
0	0,00	0,00	0,00	0,00
5	1,52	0,43	1,23	0,04
7	1,46	0,34	1,15	0,05
8	1,92	0,40	1,40	0,08
13	2,63	0,80	1,89	0,06
18	3,82	0,84	2,89	0,17
20	3,60	0,90	2,84	0,08
22	3,56	0,82	2,90	0,11

Tabela 27 - Absorção média de umidade com respectivo desvio padrão de amostras de PP-FV resfriadas no modo rápido (R) e lento (L), quando imersas em banho salino por 20 dias.

Tempo (Raiz de horas)	PP-R		PP-L	
	Absorção Média (%)	Desvio Padrão	Absorção Média (%)	Desvio Padrão
0	0,00	0,00	0,00	0,00
5	1,70	0,18	1,65	0,09
7	1,90	0,11	1,73	0,11
8	2,13	0,24	1,94	0,12
13	1,85	0,39	1,64	0,35
18	3,33	0,28	3,41	0,36
20	2,92	0,34	2,92	0,27
22	3,18	0,48	3,00	0,30

Figura 77 - Curvas do ganho de massa (%) do compósito de PP-FV e PP/PE-FV, sujeitas ao resfriamento rápido e lento, em função do tempo (raiz quadrada de horas) quando imersas em banho salino.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Neste condicionamento, por meio da Figura 77, é fácil perceber uma forte tendência das amostras em ganharem massa por absorção de umidade, sendo que a estabilidade apenas ocorre a partir das 336 horas (18,3 raiz de horas).

Ainda sim, percebe-se que as amostras, submetidas ao resfriamento lento, portanto de maior cristalinidade, apresentaram menor absorção de umidade quando comparadas às resfriadas rapidamente. Tal diferença comportamental foi mais significativa nas amostras da blenda polimérica, o que sugere que o PE possui maior afinidade química com a água do que o PP. Além disso, as cadeias de PE possuem maior grau de ramificação e menor cristalinidade que as cadeias de PP, facilitando o processo difusional da água (FGS, 2016).

A interface também desempenha papel fundamental na absorção de umidade, pois funciona como porta de entrada para moléculas de água penetrarem no material

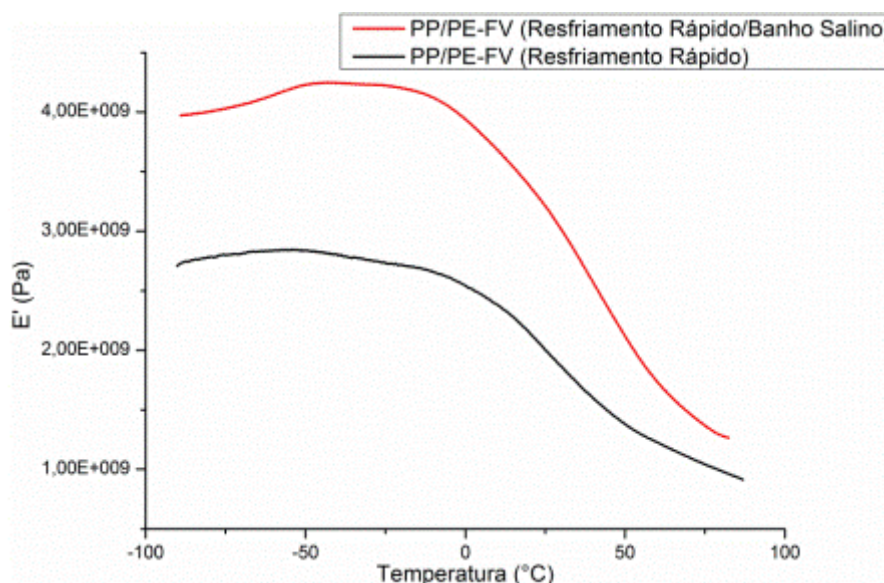
compósito. Neste caso, a absorção média de água dos compósitos foi de 3,16%, muito superior ao condicionamento higrotérmico, não somente pela imersão, mas devido ao sal, presente na solução, que pode ter promovido degradação na interface dos compósitos (TAIARIOL, 2011).

Ao serem analisadas visualmente, estas amostras se mostraram relativamente mais inchadas em relação àquelas que não foram submetidas a nenhum condicionamento.

4.11 DMA do compósito após banho salino

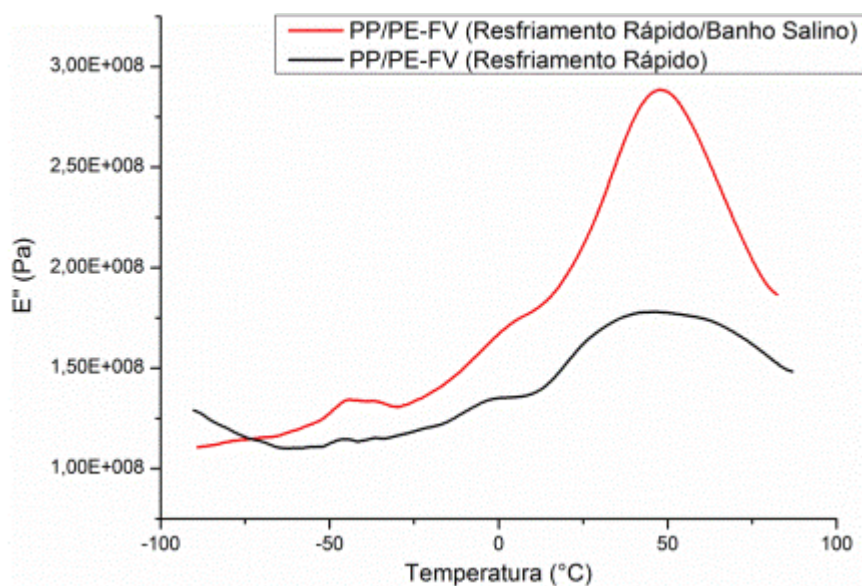
As análises de DMA das amostras dos compósitos termoplásticos processados foram determinantes para avaliar a influência do condicionamento salino nas suas propriedades mecânicas e térmicas. Dessa forma, para a melhor compreensão da análise, foram plotados gráficos das curvas do módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e $\tan(\delta)$, como pode ser visualizado nas Figuras 78 a 83, para as amostras de PP/PE-FV, submetidas ao resfriamento rápido e lento e, nas Figuras 84 a 89, para as amostras de PP-FV.

Figura 78 - Curvas do módulo de armazenamento para os compósitos de PP/PE-FV com e sem condicionamento salino, resfriados rapidamente no processamento.



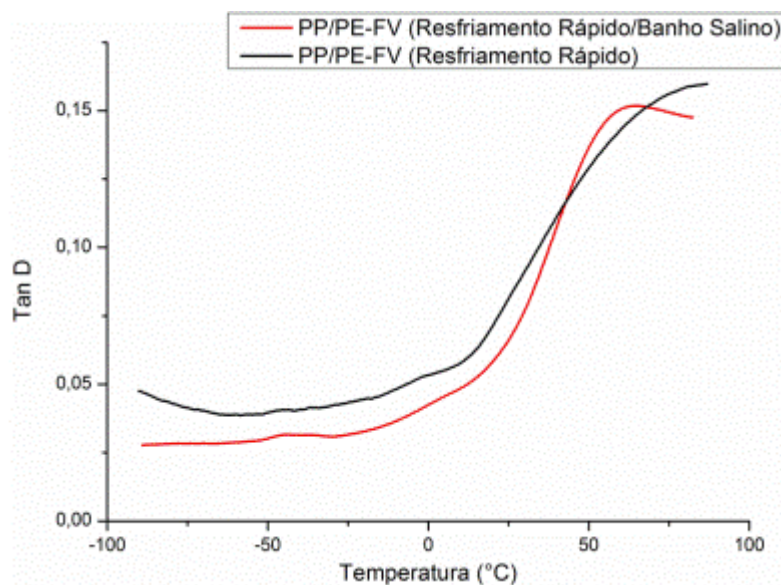
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 79 - Curvas do módulo de perda para os compósitos de PP/PE-FV com e sem condicionamento salino, resfriados rapidamente no processamento.



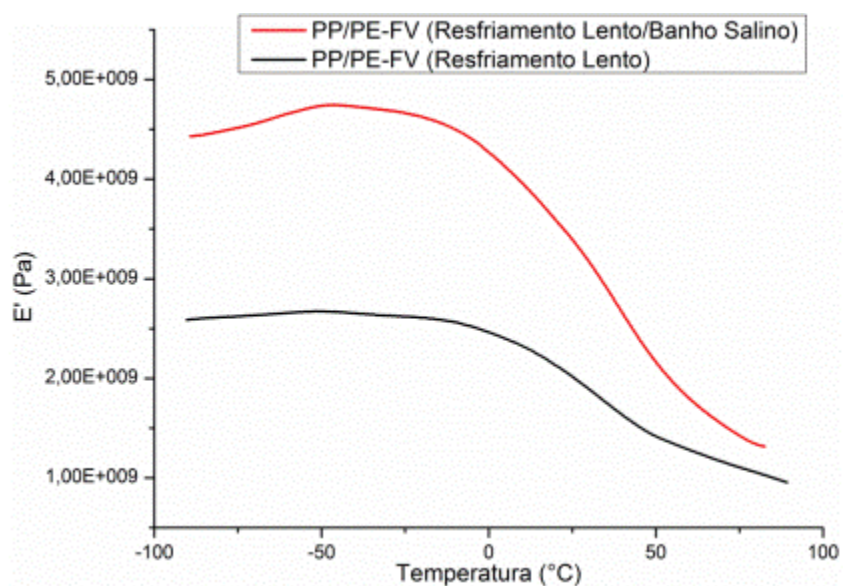
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 80 - Curvas do $\tan(\delta)$ para os compósitos de PP/PE-FV com e sem condicionamento salino, resfriados rapidamente no processamento.



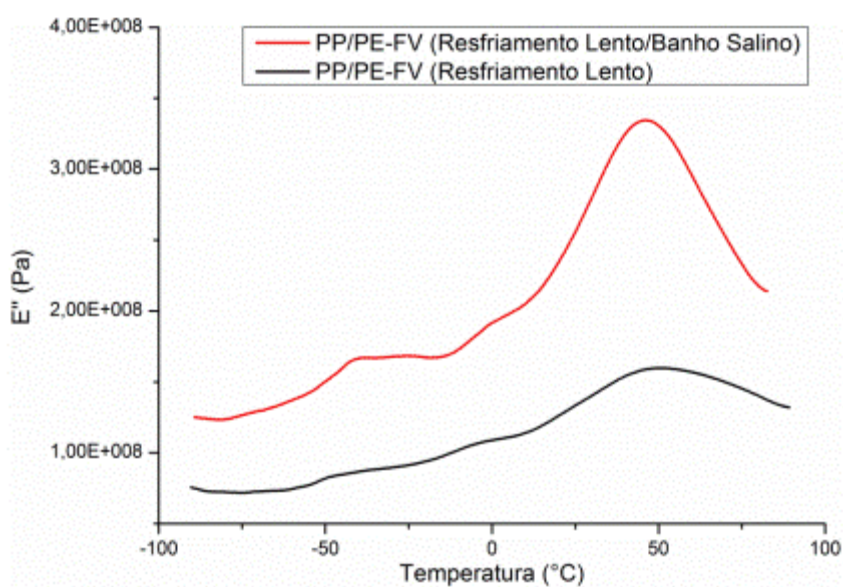
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 81 - Curvas do módulo de armazenamento para os compósitos de PP/PE-FV com e sem condicionamento salino, resfriados lentamente no processamento.



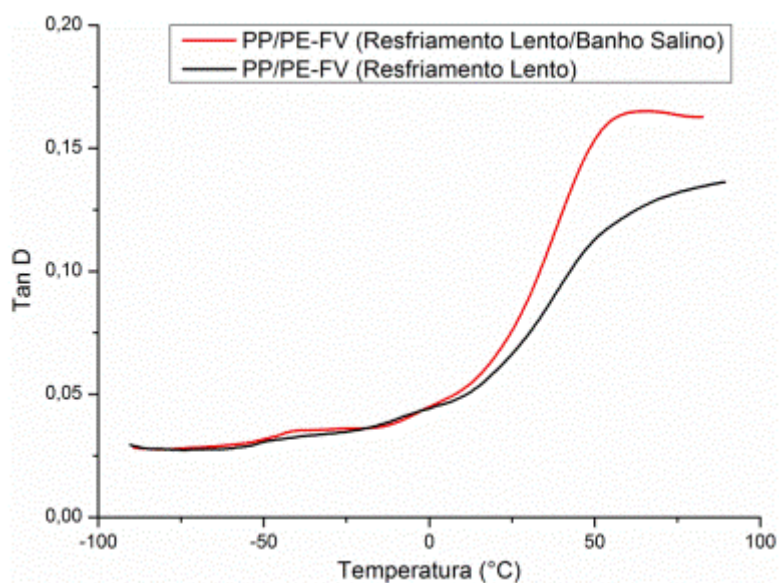
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 82 - Curvas do módulo de perda para os compósitos de PP/PE-FV com e sem condicionamento salino, resfriados lentamente no processamento.



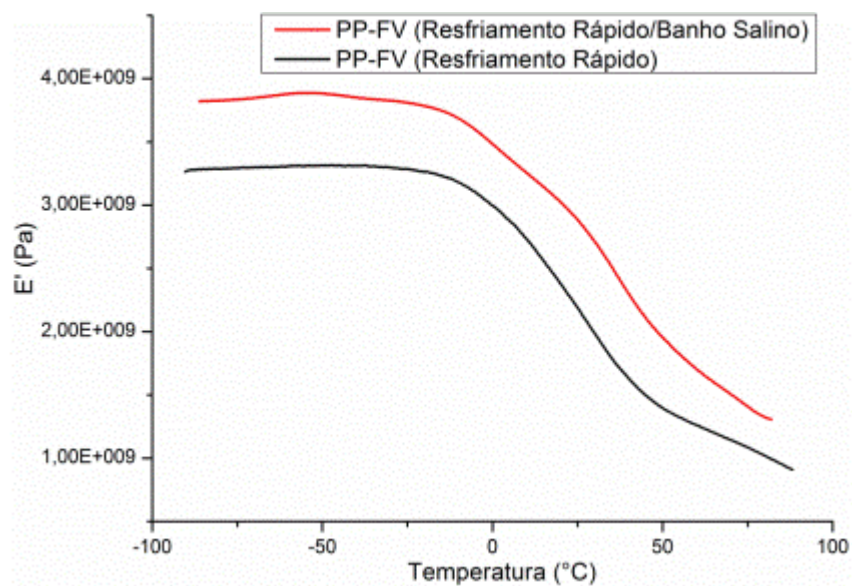
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 83 - Curvas do $\tan(\delta)$ para os compósitos de PP/PE-FV com e sem condicionamento salino, resfriados lentamente no processamento.



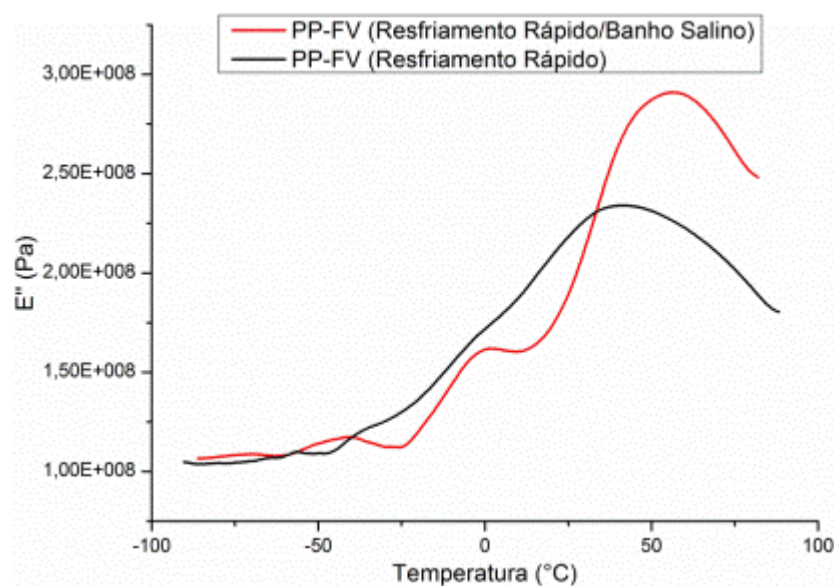
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 84 - Curvas do módulo de armazenamento para os compósitos de PP-FV com e sem condicionamento salino, resfriados rapidamente no processamento.



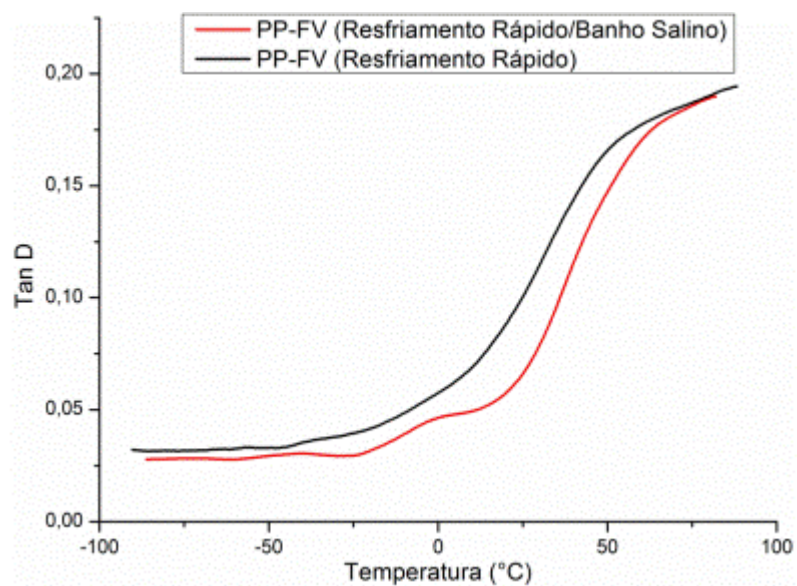
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 85 - Curvas do módulo de perda para os compósitos de PP-FV com e sem condicionamento salino, resfriados rapidamente no processamento.



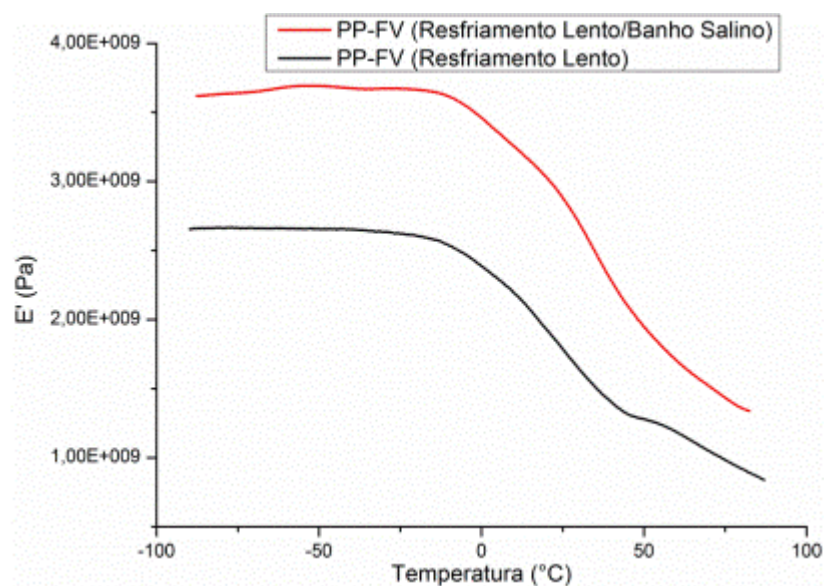
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 86 - Curvas do $\tan(\delta)$ para os compósitos de PP-FV com e sem condicionamento salino, resfriados rapidamente no processamento.



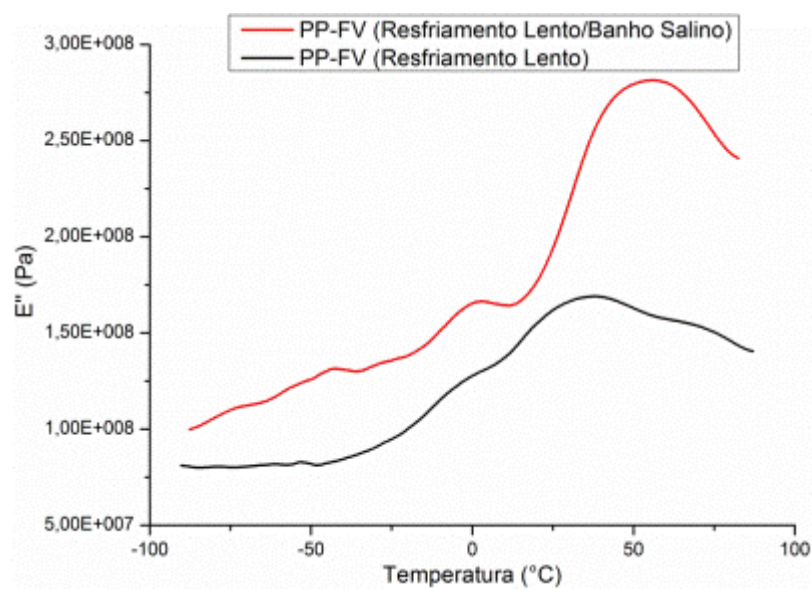
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 87 - Curvas do módulo de armazenamento para os compósitos de PP-FV com e sem condicionamento salino, resfriados lentamente no processamento.



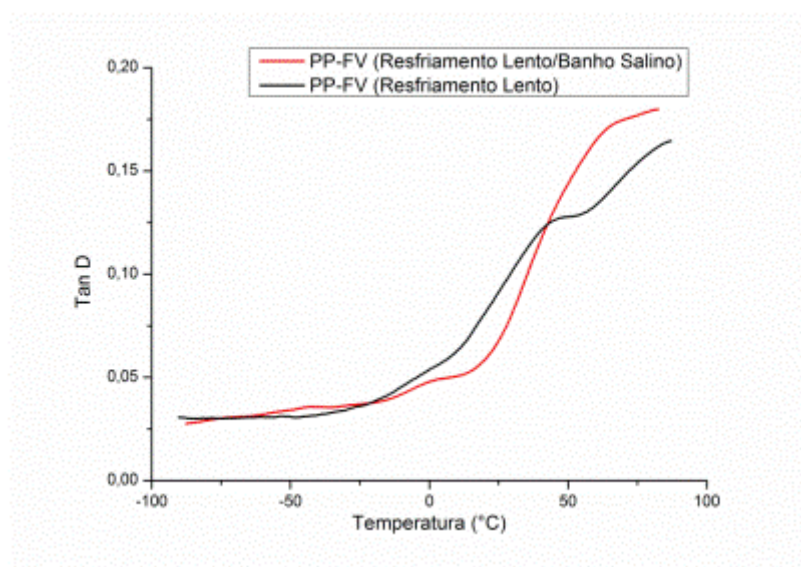
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 88 - Curvas do módulo de perda para os compósitos de PP-FV com e sem condicionamento salino, resfriados lentamente no processamento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 89 - Curvas do $\tan(\delta)$ para os compósitos de PP-FV com e sem condicionamento salino, resfriados lentamente no processamento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir dos resultados obtidos nas curvas anteriores representadas nas Figuras 78, 79, 81, 82, 84, 85, 87 e 88, foram construídas as Tabelas 28 e 29.

Tabela 28 – Valores dos módulos de armazenamento (E'), e módulos de perda (E'') na transição vítrea com suas respectivas temperaturas de transição vítrea para os compósitos de PP-FV e PP/PE-FV, sem condicionamento higrotérmico, submetidos ao resfriamento rápido e lento.

	Amostras não condicionadas							
	PP-FV	Resfriamento Rápido			Resfriamento Lento			
		Desvio Padrão	PP/PE-FV	Desvio Padrão	PP-FV	Desvio Padrão	PP/PE-FV	Desvio Padrão
E' [GPa]	3,25	0,05	2,75	0,15	2,75	1,3	2,55	0,05
E'' [GPa]	0,22	0,01	0,19	0,01	0,19	0,09	0,16	0,00
Tg, E'' [°C]	-10,66	0,56	-11,07	0,27	-10,59	0,00	-11,22	2,10

Tabela 29 - Valores dos módulos de armazenamento (E'), e módulos de perda (E'') na transição vítrea com suas respectivas temperaturas de transição vítrea para os compósitos de PP-FV e PP/PE-FV, com condicionamento salino, submetidos ao resfriamento rápido e lento.

Amostras condicionamento salino								
	Resfriamento Rápido				Resfriamento Lento			
	PP-FV	Desvio Padrão	PP/PE-FV	Desvio Padrão	PP-FV	Desvio Padrão	PP/PE-FV	Desvio Padrão
E' [GPa]	3,70	0,40	4,07	0,06	3,60	0,20	4,57	0,21
E'' [GPa]	0,31	0,02	0,29	0,04	0,28	0,02	0,31	0,03
Tg, E'' [°C]	-9,02	2,63	-2,30	7,31	-6,98	6,56	-1,99	6,67

Conforme pode ser observado nas Tabelas 28 e 29, as amostras submetidas ao condicionamento salino apresentaram aumento dos módulos de armazenamento em relação as amostras não condicionadas.

Além disso, considerando a obtenção da temperatura de transição vítrea pela curva de E'' , tanto as amostras de PP-FV como também de PP/PE-FV não apresentaram variações significativas visto os desvios padrões elevados.

Portanto, como foi observado, os resultados não indicam ocorrência do processo de plasticização da matriz polimérica associado a redução da temperatura de transição vítrea.

Os valores de módulos de armazenamento e de perda para as amostras não condicionadas deste ensaio estão em conformidade com os encontrados na literatura (GUTIÉRREZ et al, 1998; CALCAGNO et al, 2008).

5 CONCLUSÃO

A análise dos resultados obtidos neste trabalho permite concluir que a taxa de resfriamento rápido não fragilizou os compósitos processados, viabilizando um processamento rápido e eficiente. De maneira mais detalhada, os resultados obtidos mostram que :

- os diferentes resfriamentos utilizados produziram compósitos com diferentes cristalinidade, mostrando a importância do processamento no ordenamento das cadeias poliméricas ;

- por meio dos resultados de termogravimetria, pode-se confirmar que a proporção fibra/matriz é próxima do esperado, principalmente considerando as aplicações destinadas a esse tipo de compósito ;

- de acordo com a análise dos laminados por microscopia óptica, foi observado que a matriz permeou e se distribuiu de forma homogênea e uniforme pelas fibras e camadas de fibra como o desejado ;

- a partir da avaliação por DSC, pode-se concluir que o efeito das taxas de resfriamento no grau de cristalinidade do compósito não é tão significativo quanto ao observado para o polímero ;

- quanto à análise realizada por DMA, este permitiu verificar que o grau de cristalinidade dos compósitos não influenciou significativamente nos valores de módulo de armazenamento, de perda e na temperatura de transição vítrea, isto é, as variações não foram significativas considerando o desvio padrão apresentado ;

- os resultados observados a partir das análises de DMA foram confirmados pela análise de excitação por impulso, onde foi constatado que os módulos elásticos dos compósitos não se mostraram influenciados pelo grau de cristalinidade imposto e pela presença de PE na blenda ;

- no condicionamento higrotérmico as amostras de PP/PE apresentaram absorção média de 0,053% enquanto que para as amostras de PP a absorção de umidade não foi considerada ;

- a influência da temperatura utilizada na câmara higrotérmica na redução dos módulos de elasticidade das amostras ficou evidente, sendo as amostras de PP-FV (Rápido) as que sofreram redução mais significativa, com diminuição de 25,7% em seu módulo de elasticidade em relação as não condicionadas ;

- de acordo com os resultados obtidos a partir das análises de DMA dos laminados submetidos ao condicionamento higrotérmico, o significativo aumento nos módulos de armazenamento e, conseqüentemente, na temperatura de transição vítrea, sugerem que o grau de cristalinidade das matrizes tenha aumentado durante o condicionamento em função da temperatura da câmara higrotérmica ;

- é importante ressaltar que os compósitos de PP/PE apresentaram maior absorção em relação aos compósitos de PP, isso pode ser explicado devido a menor cristalinidade do PE em relação ao PP.

- o grau de cristalinidade pouco influenciou na absorção de umidade nas amostras de PP/PE e PP ;

- as amostras da blenda resfriadas lentamente apresentaram menor absorção de umidade em relação às amostras resfriadas no modo rápido, conforme o esperado, no entanto, para as amostras de PP o inverso ocorreu, as amostras no modo rápido absorveram menor porcentagem de umidade em relação às amostras resfriadas no modo lento ;

- já no condicionamento salino, ambos os compósitos absorveram significativa quantidade de água, sendo em média 3,2% para amostras de PP/PE e 3,1% para amostras de PP ;

- ficou evidente que as amostras, submetidas ao resfriamento lento, portanto de maior cristalinidade, apresentaram menor absorção de umidade quando comparadas às resfriadas rapidamente. Tal diferença comportamental foi mais significativa nas amostras da blenda polimérica, o que sugere que o PE possui maior afinidade química com a água do que o PP. Além disso, as cadeias de PE possuem maior grau de ramificação e menor cristalinidade que as cadeias de PP, facilitando o processo difusional da água, analogamente ao que ocorreu no condicionamento higrotérmico ;

- o ensaio de DMA mostrou o aumento dos módulos de armazenamento das amostras submetidas ao condicionamento salino em relação às amostras não condicionadas, bem como não ocorreu variação da temperatura de transição vítrea quando obtida pela curva E'' considerando os desvios apresentados. Este comportamento sugere que as matrizes poliméricas de PP e PP/PE sofreram efeito do fenômeno de plasticização.

- De modo geral, a variação na taxa de resfriamento não foi grande o suficiente para se observar modificações pertinentes nas propriedades mecânicas e térmicas.

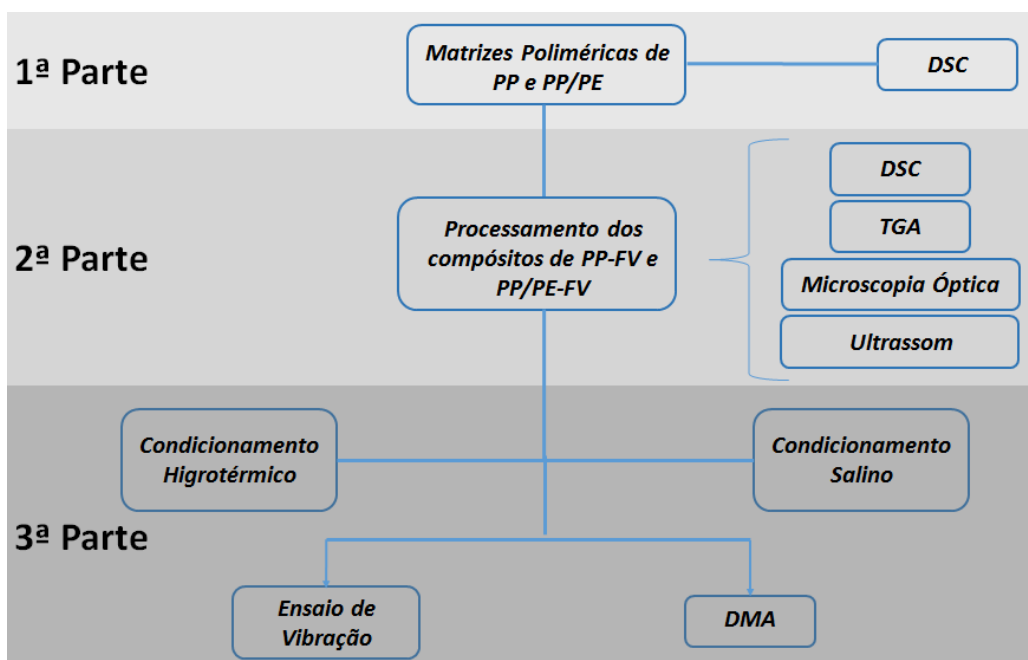
6 DIFICULDADES ENCONTRADAS

Infelizmente o equipamento de excitação por impulso não foi capaz de extrair os módulos de elasticidade das amostras condicionadas no banho salino. A possível causa é a frequência natural das amostras não estarem na faixa de medição do equipamento.

7 ATIVIDADES REALIZADAS

O fluxograma apresentado na Figura 90 apresenta as principais etapas realizadas no trabalho de graduação.

Figura 90 - Fluxograma de atividades realizadas durante o trabalho de graduação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

REFERÊNCIAS

ABDI, B. et al. Flatwise compression and flexural behavior of foam core and polymer pin reinforced foam core composite sandwich panels. **International Journal of Mechanical Sciences**, Malásia, v. 88, p. 138-144, nov. 2014.

ABIPLAST. Associação Brasileira da indústria do Plástico. **Indústria brasileira de transformação de material plástico**. 2012. Disponível em: <http://file.abiplast.org.br/download/estatistica/perfil2012_versao_eletronica>. Acesso em: 23 mar. 2014.

ALMAADEED, M. A.; OUEDERNI, M.; KHANAM, P. N. Effect of chain structure on the properties of glass fibre/polyethylene composites. **Materials and Design**, Qatar, v.44, p. 725-730, 21 dez. 2012.

AQUINO, F. G. et al. Estudo do envelhecimento de poliuretanos aplicados na indústria do petróleo. **Polímeros**, São Paulo, v.20, n. 1, 2010.

BATISTA, N. L. **Estudo do efeito da cristalinidade nas propriedades mecânicas de compósitos termoplásticos com aplicações aeronáuticas**. 2015. 180f. Tese. (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá, 2015.

BERGERET. A. et al. The hygrothermal behaviour of glass-fibre reinforced thermoplastic composites: a prediction of the composite life time. **Polymer Testing**, Cranbrook, v.11, p. 753-763, 19 fev. 2001.

BERGERET. A.; FERRY, L.; IENNY, P. Influence of the fibre/matrix interface on ageing mechanisms of glass fibre reinforced thermoplastic composites (PA-6,6, PET, PBT) in a hygrothermal environment. **Polymer Degradation and Stability**, Cranbrook, v.28, p. 1315-1324, 17 abr. 2009.

BIRON, MICHEL. Thermoplastics and thermoplastic composites: technical information for plastic users. **William Andrew**, Elsinore, v.54, p. 767-861, mai. 2007.

BOTELHO, E. C.; REZENDE, M. C. Caracterização mecânica de compósitos de poliamida/fibra de carbono via ensaios de cisalhamento interlaminar e de mecânica da fratura. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Paulo, v.12, p. 153-163, 2002.

BRASKEM. **Glossário de termos aplicados a polímeros**. Disponível em: <http://www.braskem.com.br/Portal/Principal/Arquivos/html/boletm_tecnico/Glossario_de_termos_aplicados_a_polimeros> . Acesso em: 30 mar. 2014.

CAETANO, M. J. L. **Plásticos**. Disponível em: <http://www.ctb.com.pt/?page_id=877> Acesso em: 13 maio 2014.

CALCAGNO, C. I. W. et al. The role of the MMT on the morphology and mechanical properties of the PP/PET blends. **Composite Science and Technology**, Assens, v. 68, p. 2193-220, 28 mar. 2008.

CANDIAN, Livia Matheus. **Estudo do polietileno de alta densidade reciclado para uso em elementos estruturais**. 2007. 153f. Dissertação. (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo. São Carlos, 2007.

CANEVAROLO JR., S. Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. **Artliber Editora**, São Paulo, p.220-227, nov. 2002.

CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n°2, mar. 2005.

CASTILLO, L. et al. Thermoplastic starch films reinforced with talc nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, Manchester, v.95, p. 664-674, 5 mar. 2013.

CERQUEIRA, Alexsinaldo da Silva. **Avaliação da técnica de ultrassom Phased Array na inspeção de juntas soldadas dissimilares e cladeadas com diferentes espessuras de amateigamento**. 2009. 106f. Dissertação. (Mestrado em Engenharia de Minas), Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009.

CHADY, T. Airbus versus boeing composite materials: the sky's the limit. **Le Mauricien**, Nottingham, v.12, p. 110-118, set. 2013.

CHEN, J. H. et al. Morphology and thermal properties in the binary blends of poly(propylene-co-ethylene) copolymer and isotactic polypropylene with polyethylene. **Polymer**, Bristol, v.48, p. 2946-2957, 19 mar. 2007.

COSSOLINO, L. C.; PEREIRA, A. H. A. Módulos elásticos: visão geral e métodos de caracterização. **Informativo Técnico-Científico**, São Paulo, v.1, 30p, 2010.

COSTA, A. P. **Efeito do condicionamento ambiental em compósitos soldados de PPS/Fibras Contínuas**. 2011. 134f. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá, 2011.

COSTA, A. P.; BOTELHO, E. C.; PARDINI, L. C. Efeito da degradação ambiental nas propriedades de cisalhamento de compósitos de PPS/Fibra de carbono. **Polímeros**, São Carlos, vol 21, n. 3, p. 161-167, 2011.

CUNHA, J. A. P.; COSTA, M. L.; REZENDE, M. C. Influência de diferentes condições higrotérmicas na resistência à tração de compósitos de fibra de carbono/epóxi modificada. **Polímeros**, São Carlos, v. 16, n. 3, 2006.

DAMATO, C. A. **Avaliação do efeito ambiental nas propriedades mecânicas e visco elásticas de compósitos híbridos de Titânio/Fibra de Carbono/Resina Epóxi**. 2011. 107f. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduado em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá, 2011.

DARIE, R. N. et al. Structure-morphology-mechanical properties relationship of some polypropylene/lignocellulosic composites. **Materials and Design**, London, v. 56, p. 763-772, 19 dez. 2013.

DASARI, A.; ROHRMANN, J.; MISRA, R.D.K. Surface microstructural modification and fracture behavior of tensile deformed polypropylene with different percentage of crystallinity. **Elsevier**, Alavus, p. 237-248, 21 maio 2003.

DENARI, Gabriela Bueno. **Princípios e aplicações de análise térmica**. Material de apoio. **IQSC**, São Carlos, 42p. 2012.

DENG, H. et al. The water absorption behaviour of all-polypropylene composites and its effect on mechanical properties. **Composites: Part B**, Imatra, p. 268-275, 11 mar. 2010.

DOAN, T. T. L.; BRODOWSKY, H.; MÄDER, EDITH. Jute fibre/polypropylene composites II. Thermal, hydrothermal and dynamic mechanical behavior. **Composites Science and Technology**, Surrey, p. 2707-2714, mar. 2007.

ELISABETH, E. C.; FREIRE, E.; CYRINO, J. C. R.; Propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno com fibra de vidro. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, p. 25-32, jul. 1994.

FAN, Z.; SANTARE, M. H.; ADVANI, S. G. Interlaminar shear strength of glass fiber reinforced epoxy composites enhanced with multi-walled carbono nanotubes. **Composites: Part A**, Terrace, p. 540-554 nov. 2007.

FARIA, M. C. M. **Estudo das intempéries nas propriedades mecânicas e viscoelásticas de compósitos PPS/Fibras de carbono e Epóxi/Fibras de carbono de uso aeronáutico**. 2012. 166f. Tese. (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá, 2012.

FARIA, M. C. M.; CIOFFI, M. O. H.; BOTELHO, E. C. Análise do Efeito Higrotérmico no comportamento em fadiga de compósitos de PPS/Fibras de Carbono. **Polímeros**, São Carlos, v.22, n. 1, p. 7-12, 2012.

FERNANDES, Tânia Freitas. **Preparação e caracterização de novos materiais compósitos baseados em fibras de celulose**. 2008. 77 f. Dissertação. (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade de Aveiro. 2008.

FIGIEL, L.; KAMINSKI, M.; LAUKE, B. Analysis of a compression shear fracture test for curved interfaces in layered composites. **Engineering Fracture Mechanics**, Warwick, p. 967-980, abr. 2003.

FOULC, M. P. et al. Study of hygrothermal ageing of glass fibre reinforced PET composites. **Polymer Degradation and Stability**, Greenwood, p.461-470, 24 mar. 2005.

FRANCO, L. A. L.; GRAÇA, M. L. A.; SILVA, F. S. Fractography analysis and fatigue of thermoplastic composite laminates at diferente environmental conditions. **Materials Science and Engineering A**, Quesnel, p. 505-513, nov. 2007.

FROLLINI, E. et al. Poly(butylene succinate) reinforced with different lignocellulosic fibers. **Industrial Crops and Products**, Abbotsford, v.45, p. 160-169, 16 dec. 2012.

FUJIHARA, K. et al. Influence of processing conditions on bending property of continuous carbon fiber reinforced PEEK composites. **Composites Science and Technology**, Anniston, v.64, p. 2525-2534, mai. 2004.

FURLAN, L. G. Effect of processing conditions on the mechanical and thermal properties of high-impact polypropylene nanocomposites. **Materials Science and Engineering A**, Troy, v. 14, p. 6715-6718, mai. 2011.

GABR, M. H. et al. Mechanical and thermal properties of carbon fiber/ polypropylene composite filled with nano-clay. **Composites: Part B**, Ashevill, v.69, p. 94-100, 2 out. 2014.

GAO, S.-L.; KIM, J.-K. Cooling rate influences in carbon fibre/PEEK composites. Part 1. Crystallinity and interface adhesion. **Composites: Part A**, Concord, v. 31, p. 517-530, jan. 2000.

GIJSMAN, P.; MEIJERS, G.; VITARELLI, G. Comparison of the UV-degradation chemistry of polypropylene, polyethylene, polyamide 6 and polybutylene terephthalate. **Polymer Degradation and Stability**, Gastonia, v.37, p.433-411, fev. 1999.

GOODSHIP, V. et al. Gas-assisted compression moulding of recycled GMT: Effect of gas injection parameters. **Journal of Materials Processing Technology**, Greenville, v.214, p. 515-523, out. 2013.

GUARANYNS, C. A. **Zonas de operação seguras de risers para projeto integrado com sistemas de ancoragem**. 2015. 89f. Trabalho de Graduação. (Graduado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2015.

GUTIÉRREZ, S. D. et al. Dynamic mechanical analysis of injection-moulded discs of polypropylene and intreated and silane-treated talc-filled polypropylene composites. **Polymer**, Florence, v.40, p. 5345-5353, out. 1998.

HAMESTER, Leticia Sausen. **Avaliação do comportamento térmico da blenda PP/PEAD utilizada na fabricação de monofilamentos**. 2010. 30f. Trabalho de diplomação. (Graduado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

HU, Y. et al. Hygrothermal aging effects on fatigue of glass fiber/polydicyclopentadiene composites. **Polymer Degradation and Stability**, Wilmington, v. 51, p. 464-472, out. 2014.

HUFENBACH, W. et al. Polypropylene/glass fibre 3D-textile reinforced composites for automotive applications. **Elsevier**, Darlington, v. 13, p. 1468-1476, set. 2010.

IJAZ, M et al. Cooling and crystallization behavior during vacuum-consolidation of commingled thermoplastic composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Rocky Mount, v.38, p.828-842, ago. 2006.

INCONPLAST, **Polipropileno**. Disponível em :
<<http://www.incomplast.com.br/materiais/polipro.htm>>. Acesso em: 13 maio 2014.

JANCAR, J. Hydrolytic stability of PC/GF composites with engineered interphase of varying elastic modulus. **Composites Science and Technology**, Boden, p. 3144-3152, dez. 2006.

JONES, R. M. **Mechanics of composite materials**. 2 ed. New York: Taylor & Francis Group, 1999, 538p.

JOSEPH, P. V. Environmental effects on the degradation behaviour sisal fibre reinforced polypropylene composites. **Composites Science and Technology**, Lund, p. 1357-1372, abr. 2002.

KOOPS, Felipe Alves. **Caracterização das propriedades mecânicas de tubo compósito por ultrassom**. 2013. Dissertação. (Mestrado em Engenharia de Minas), Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2013.

KOOTSOOKOS, A.; MOURITZ, A. P. Seawater durability of glass- carbon-polymer composites. **Composites science and technology**, Sigtuna, p. 1503-1511, dez. 2003.

LADHARI, A. et al. Investigation of water absorption in clay-reinforced polypropylene nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, Nybro, p. 429-439, dez. 2009.

MAHIEUX, C. A. Cost effective manufacturing process of thermoplastic matrix composites for the traditional industry: the example of a carbon-fiber reinforced thermoplastic flywheel. **Elsevier**, Bristol, p. 517-521, 2001.

MALLICK, P. K. **Fiber-reinforced composites: Materials, Manufacturing and Design**. 3ed. New York: CRC Press, 2008.

MAZUR, R. L. **Obtenção e caracterização de compósitos de fibras de carbono/peek com aplicações aeronáuticas**. 2010. 142f. Tese. (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá, 2010.

MCNICOL, A.; DOWNSON, D.; DAVIES, M. The effect of humidity and electrical fields upon the wear of high density polyethylene and polytetrafluoroethylene. **Wear**, Glasgow, p. 603-612, abr. 1994.

MOURAD, A. H. I. Thermo-machanical characteristics of thermally aged polyethylene/polypropylene blends. **Elsevier**. Leeds, p. 918-929, jul. 2009.

MULINARI, D. R. **Comportamento térmico, mecânico e morfológico dos compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibras de cellulose do**

bagaço de cana de açúcar. 2009. 112f. Tese. (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá. 2009.

NETO, F. L.; PARDINI, L. C. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia.** 1 ed. São Paulo: Edgard Blüncher, 2006.

NÓBREGA, M. M. S. **Compósitos de matriz poliéster com fibras de caroá *Neoglaziovia variegata*: caracterização mecânica e sorção de água.** 2007. 123f. Tese. (Doutorado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, 2007.

NOGUEIRA, C. L. **Obtenção e caracterização de compósitos termoplásticos avançados à base de matrizes de poli(propileno) reforçadas com fibra de carbono.** 2004. 226f. Tese. (Doutorado em Engenharia de Materiais), Instituto Tecnológico de Aeronáutica. São José dos Campos, 2004.

OTANI, W. N. **Análise de compósitos de polipropileno e fibras de vidro utilizados pela indústria automotiva nacional.** 2004. 90f. Dissertação. (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2004.

PEREIRA, T. M. de M. **Caracterização térmica (TG/DTG, DTA, DSC, DSC-fotovisual) de hormônios bioidênticos (ESTRIOL E ESTRADIOL).** 2013. 104 f. Dissertação. (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2013.

POLIETILENO, **Tudo sobre plásticos.** Disponível em : <<http://www.tudosobreplasticos.com/materiais/polietileno.asp>>. Acesso em: 13 maio 2014.

REZENDE, Mirabel Cerqueira.; COSTA, Michelle Leali.; BOTELHO, Edson Cocchieri. **Compósitos estruturais: Tecnologia e prática.** 1 ed. São Paulo: Artliber, 2011.

RIJSDIJK, H. A.; CONTANT, M.; PEIJS, A. A. J. M. Continuous-glass-fibre-reinforced polypropylene composites: I. influence of maleic-anhydride-modified polypropylene on mechanical properties. **Elsevier**, Aberdeen, p. 161-172, 23 nov. 1992.

ROSE PLASTIC. **A arte da embalagem.** Disponível em: <<http://www.rose-plastic.com.br/18858.9.html>>. Acesso em: 13 mai. 2014.

SANTOS, K. S. **Avaliação da propriedades finais dos nanocompósitos de polipropileno com diferentes argilas organofílicas.** 2007. 94f. Dissertação. (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2007.

SETHI, S.; RAY, B. C. Environmental effects on fibre reinforced polymeric composites: Evolving reasons and remarks on interfacial strength and stability. **Advanced in Colloid and Interface Science**, York, p. 43-67, dez. 2014.

SHAMSUDDOHA, M. et al. Effectiveness of using fibre-reinforced polymer composites for underwater steel pipeline repairs. **Composite Structures**, Nottingham v.31, p. 32-39, nov. 2013.

SILVA, C. H. et al. Desgaste de polietileno de alta densidade empregados na fabricação de tubos para extração de petróleo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA MECÂNICA, 15, 1999, Águas de Lindóia. **Anais...** São Paulo, 1999. p.22-26.

SILVA, O. M. **Avaliação do efeito ambiental nas propriedades mecânicas do compósito de PEEK/Fibra de Carbono processado via moldagem por compressão a quente**. 2011. 132f. Dissertação. (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade de Taubaté. Taubaté, 2011.

SOARES, F. C. et al. Effect of cooling and coating on thermoplastic starch/ poly(lactic acid) blend sheets. **Polymer Testing**, New York, v.33, p. 34-39, 6 nov 2013.

SONG, D. et al. Evaluation of aging behaviour of polypropylene in natural environment by principal component analysis. **Polymer Testing**, Nottingham, p. 131-137, 29 nov. 2013.

STACHURSKI, Z. H. e WARD, I. M. Mechanical relaxations in polyethylene. **Journal Macromol Science Physics**, Derby, p.445 - 494, 1969.

STRAPASSON, S. C. R.; PEREIRA, M. F. R.; Tensile and impact behavior of polypropylene/low density polyethylene blends. Warwick, **Polymer Testing**, v.24, p. 468-473, 7 jan. 2005.

SUN, W.; VASSILOPOULOS, A. P.; KELLER, T. Effect of thermal lag on glass transition temperature of polymers measured by DMA. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, New York, v.52, p. 31-39, jul. 2014.

SWOLFS, Y. et al. The influence of process parameters on the properties of hot compacted self-reinforced polypropylene composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Bristol, v.65 p. 38-46, mai. 2014.

TAIARIOL, T. S. **Influência do condicionamento ambiental sobre as propriedades viscoelásticas de compósitos Aramida/Epóxi**. 2011. 69f. Trabalho de Graduação. (Graduado em Engenharia de Materiais), Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá, 2011.

THWE, M. M.; LIAO, K. Effects of environmental aging on the mechanical properties of bamboo-glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites. **Composites: Part A**, Cambridge, p.43-52, mar. 2001.

TOCHÁČEK, J.; VRÁTNÍCKOVÁ, Z. Polymer life-time prediction: The role of temperature in UV accelerated ageing of polypropylene and its copolymers. **Polymer Testing**, Belfast, p. 82-87, mar. 2014.

Universidad del Sur Mississippi, Departamento de Ciencia de Polímeros. **Cristalinidad de los polímeros**. Disponível em: < <http://pslc.ws/spanish/crystal.htm> > . Acesso em: 27 mar. 2014.

VASILE, C.; DARIE, R. C.; CHEABURU-YILMAZ, C. N. Low density polyethylene – Chitosan composites. **Elsevier**. London, p. 314-323, jun. 2013.

VENTURA, A. M. F. M. Os compósitos e a sua aplicação na reabilitação de estruturas metálicas. **Ciência e tecnologia dos materiais**, São Carlos, v. 21, p. 3-4, mar. 2009.

VIEILLE, B.; AUCHER, J.; TALEB, L. Woven ply thermoplastic laminates under severe conditions: Notched laminates and bolted joints. **Composites part B: Engineering**, Lancaster, v.42, p. 341-349, dez. 2010.

WAKEMAN, M. D. et al. Compression moulding of glass and polypropylene composites for optimized macro- and micro-mechanical properties II. Glass-mat-reinforced thermoplastics. **Elsevier**, Exeter, p. 709-726, jun. 1998.

WONG, A. C. Y.; LAM, F. Study of selected thermal characteristic of polypropylene/polyethylene binary blends using DSC and TGA. **Elsevier**, Xangai, p. 691-696, dez. 2001.

YOUSFI, M.; LIVI, S.; RUMEAU, J. D.; Ionic Liquids: A new way for compatibilization of thermoplastic blends. **Chemical Engineering Journal**, Limerick, v.255, p. 513-524, jun. 2014.

ZHUANG, R. C. et al. NaBF₄ as a hygrothermal durability enhancer for glass fibre reinforced polypropylene composites. **Composites Science and Technology**, Xangai, p.1461-1470, 29 jun. 2011.