

UNESP

Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá

Guaratinguetá

2001



1110000492



***"Análise da Estrutura e do
Comportamento Mecânico em
Compósitos Fibra / Resina
Tratados à Plasma"***

MARIA ODILA HILÁRIO CIOFFI

159



CARO LEITOR NÃO
RISQUE O LIVRO

MARIA ODILA HILÁRIO CIOFFI

ANÁLISE DA ESTRUTURA E DO COMPORTAMENTO
MECÂNICO EM COMPÓSITOS FIBRA/RESINA
TRATADOS A PLASMA

Tese apresentada à faculdade de
Engenharia do Campus de
Guaratinguetá, Universidade
Estadual Paulista, para a obtenção
do título de Doutor em Engenharia
Mecânica na área de Projetos e
Materiais.

Orientador Prof. Herman Jacobus Cornelis Voorwald

Co-orientador Prof. Rogério Pinto Mota

Processo FAPESP 97/01160-7

492

492 --

Guaratinguetá
2001

FACULDADE DE ENGENHARIA
DE GUARATINGUETÁ
BIBLIOTECA



Cioffi, Maria Odila Hilário
C576a Análise da estrutura e do comportamento mecânico em compósitos
fibra/resina tratados a plasma / Maria Odila Hilário Cioffi . -
Guaratinguetá : [s,n.], 2001.
81f. : il.

Bibliografia: f. 76-81

Inclui apêndice

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de
Engenharia de Guaratinguetá, 2001

Orientador: Prof. Dr. Herman Jacobus Cornelis Voorwald

Co-orientados :Prof. Rogério Pinto Mota

1.Materiais compósitos I. Título

CDU 620.168

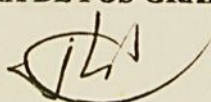
**“ANÁLISE DA ESTRUTURA E DO COMPORTAMENTO MECÂNICO
EM COMPÓSITOS FIBRA / RESINA TRATADOS À PLASMA”**

MARIA ODILA HILÁRIO CIOFFI

**ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA”**

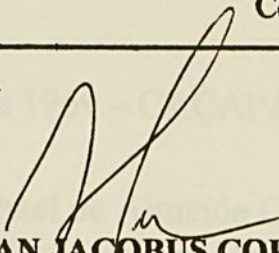
**ESPECIALIDADE: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: PROJETOS E MATERIAIS**

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

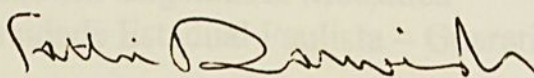


Prof. Dr. José Luz Silveira
Coordenador

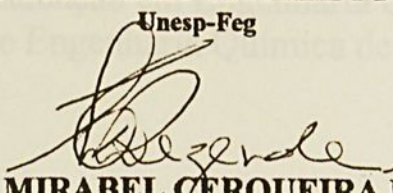
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. HERMAN JACOBUS CORNELIS VOORWALD
Orientador / Unesp-Feg



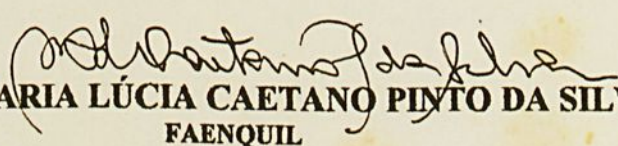
Prof. Dr. FATHI AREF IBRAHIM DARWISH
Unesp-Feg



Prof. Dr. MIRABEL CERQUEIRA REZENDE
IAECTA



Prof. Dr. SERGIO FRASCINO MULLER DE ALMEIDA
ITA/CTA



Prof. Dr. MARIA LÚCIA CAETANO PINTO DA SILVA
FAENQUIL

Novembro de 2001

DADOS CURRICULARES

Maria Odila Hilário Cioffi

NASCIMENTO	21 de julho de 1969 – CAÇAPAVA / SP
FILIAÇÃO	Joaquim Raphael de Almeida Cioffi Terezinha de Jesus Hilário Cioffi
1994/1996	Mestrado em Engenharia Mecânica Universidade Estadual Paulista – Guaratinguetá/SP
1988/1992	Curso de Graduação em Engenharia Química Faculdade de Engenharia Química de Lorena

AGRADECIMENTOS

- Agradeço a Deus, pela ajuda nas horas difíceis.
 - Gostaria de agradecer novamente ao Prof. Herman Jacobus Cornelis Voorwald pelo incentivo que tem dado a meus estudos anos de trabalho em conjunto. Pela inspiração, amizade e, principalmente, pela paciência.
 - Agradeço ao Prof. Rogério Pinto Mota pela co-orientação prestada.
 - Aos Professores Luigi Nicolais e Francesco Bellaroli por me receberem no DIMP da Universidade de Nápoles e por terem me dado todo o suporte necessário para o desenvolvimento deste trabalho.
 - Ao Prof. Luigi Ambrosio, o qual me permitiu utilizar sempre meus recursos para o desenvolvimento do trabalho experimental deste tese.
 - A minha querida amiga Veronica Ambrosio e a sua família que, em Nápoles, além de tudo, muitas vezes se deram a vida e fizeram com que me sentisse em casa.
 - Um especial agradecimento à Daniela Ferraro, por ter me passado tudo que conheço sobre sua pesquisa, me incentivando e me ajudando durante o meu estágio na Universidade de Nápoles.
 - Aos meus amigos Alessandro Aldi, Davide Pirullo, Vincenzo Dipolara, Vincenzo Antonucci, Ernesto Di Maio e Ugoana Arpaia, pessoas especiais com quem poderei sempre contar.
 - A Tullio Merello, Luca De Rosa e Sig. Antonio Maggio por me apoiarem e me fornecerem recursos durante o estágio no exterior.
 - A minha mãe Tereza Clotilde por me apoiar incondicionalmente em todas as minhas decisões.
 - A minha família por estar sempre presente em minha vida.
 - Ao amigo e colega Bruno Pereira, pelo incentivo, incentivo e por me apoiar sempre.
 - Aos amigos Angelo Caporali e Cédric Alcorno pelo apoio nestes anos.
 - Agradeço a professora Maria Lucia Caporali Pinto da Silva por me apoiar com os melhores conhecimentos e por estar sempre presente apoiando-me em meus estudos.
 - A professora Rosângela Barreto e a Michelle Leal Costa que foram as minhas orientadoras no DIMP.
 - A minha família e amigos que me apoiaram e me incentivaram durante este processo.
- ao Professor Herman**
por ter me ensinado a amar a pesquisa

AGRADECIMENTOS

- Agradeço a Deus, pela ajuda nas horas difíceis.
- Gostaria de agradecer imensamente ao Prof. Herman Jacobus Cornelis Voorwald pelo incentivo que tem dado a mim nesses anos de trabalho em conjunto. Pela inspiração, amizade e, principalmente, pela paciência.
- Agradeço ao Prof. Rogério Pinto Mota pela co-orientação prestada.
- Aos Professores Luigi Nicolais e Francesco Bellucci por me receberem no DIMP da Universidade de Nápoles e por terem me dado todo o recurso necessário para o desenvolvimento deste trabalho.
- Ao Prof. Luigi Ambrosio, o qual me permitiu utilizar sempre seus recursos para o desenvolvimento do trabalho experimental desta tese.
- À minha querida amiga Veronica Ambrogio e a sua família que, em Nápoles, além de carinho, muitas vezes me deram abrigo e fizeram com que me sentisse em casa.
- Um especial agradecimento à Daniela Ferrante, por ter me passado todo seu conhecimento sem restrições, me incentivando e me ensinando durante o meu estágio na Universidade de Nápoles.
- Aos meus amigos Alessandra Aldi, Davide Pirullo, Vincenza Dipalma, Vincenza Antonnucci, Ernesto Di Maio e Gemma Arpaia, pessoas especiais com quem poderei sempre contar.
- A Tullio Monetta, Luca De Rosa e Sig. Antonio Maggio por me apoiarem e me fornecerem recursos durante o estágio no exterior.
- À minha mãe Terezinha Cioffi por me apoiar incondicionalmente em todas as minhas decisões.
- À minha família por estar sempre presente em minha vida.
- Ao amigo Marcelino Pereira, pela amizade, incentivo e por me auxiliar sempre.
- Aos amigos Angelo Caporalli e Cidinha Alckmin pelo apoio nesses anos.
- Agradeço à professora Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva por me ajudar com as análises termogravimétricas e por estar sempre presente apoiando-me em meus trabalhos.
- À professora Mirabel Rezende e a Michelle Leali Costa por terem me ajudado com as análises de DSC e DMA.
- À Maria Lúcia Brison de Mattos, INPE de São José dos Campos, pela microscopia eletrônica de varredura das fraturas dos corpos-de-prova.

Colaborações

Departamento de Materiais e Tecnologia, Departamento de Física e

Química, FAPESP, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

Ministério da Ciência e Tecnologia, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

Apoio:

Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo,

FAPESP



UNESP, M. O. H. Análise da estrutura e do comportamento mecânico em compósitos fibrosos (estruturas unidirecionais e pláticas, 200). 1987. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia de Ciências de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

RESUMO

Com o objetivo de desenvolver e caracterizar completamente o tipo matriz de poli(metacrilato de metila) (PMMA) reforçada com fibras contínuas de polietileno tereftalato (PET), optamos pelo tratamento superficial a plasma das fibras de PET, o qual aumenta a energia superficial das mesmas sem alterar suas propriedades de base.

Inicialmente foi desenvolvida uma resina de PMMA a ser utilizada como matriz para o compósito em questão. A composição inicial dos constituintes foi variada até que obtivemos um material claro, transparente e com deformação adequada. Este material foi caracterizado mecânica e termicamente.

Uma série de experimentos foram realizados com as fibras de PET unidas em pláticas tipo de argônio e de oxigênio alimentadas por Radio Frequência, em tempos de tratamento de 5 a 20 s, 30 s e 100 s.

As modificações na resistência mecânica das fibras de PET, avaliadas em testes de tração nos monocamadas, mostraram que o tratamento a plasma de argônio e de oxigênio causou uma deposição na superfície a razão de 100% das fibras de PET. Esta redução foi mais acentuada para o plasma de argônio e ocorreu em função do tempo de tratamento para o plasma de oxigênio.

Microscopia eletrônica de varredura usada para avaliar o efeito do tratamento sobre a morfologia das fibras, indicou diferenças no perfil de rugosidade o qual era dependente do tipo de tratamento e variou acentuadamente de variação na resistência mecânica. A diferença de intervalo de rugosidade R_a foi um parâmetro introduzido para correlacionar a condição das superfícies das fibras antes e depois do tratamento, e a resistência a tração média.

Colaboração:

Departamento de Materiais e Tecnologia, Departamento de Física e Química - UNESP/Guaratinguetá e Dipartimento de Ingegneria dei Materiale e della Produzione - Università di Napoli "Federico II"

CIOFFI, M. O. H. **Análise da estrutura e do comportamento mecânico em compósitos fibra/resina tratados a plasma.** 2001. 100f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratingueta.

RESUMO

Com o objetivo de desenvolver e caracterizar compósitos do tipo matriz de poli(metacrilato de metila) (PMMA) reforçada com fibras contínuas de poli(etileno tereftalato) (PET), optou-se pelo tratamento superficial a plasma frio sobre as superfícies das fibras de PET, o qual aumenta a energia superficial das mesmas sem alterar suas propriedades de *bulk*.

Inicialmente foi desenvolvida uma resina de PMMA a ser utilizada como matriz para o compósito em questão. A composição inicial dos constituintes foi variada até que obteve-se um material claro, transparente e com deformação adequada. Este material foi caracterizado mecânica e termicamente.

Uma série de experimentos foram realizados com as fibras de PET tratadas em plasma frio de argônio e de oxigênio alimentados por Radio Frequência, em tempos de tratamento de 5 s, 20 s, 30 s e 100 s.

As modificações na resistência mecânica das fibras de PET, avaliadas em ensaios de tração nos monofilamentos, mostraram que o tratamento à plasma de oxigênio e de argônio causaram um decréscimo na resistência a tração média das fibras de PET. Esta redução foi mais significativa para o plasma de argônio e muito sensível ao tempo de tratamento para o plasma de oxigênio.

Microscopia eletrônica de varredura usada para controlar o efeito do tratamento sobre a superfície das fibras, indicou diferenças no perfil de rugosidade o qual era dependente do tipo de tratamento e está associado às variações na resistência mecânica. A distância do intervalo de rugosidade, D_{ri} , foi um parâmetro introduzido para correlacionar a condição das superfícies das fibras, após tratamento, e a resistência à tração média.

O compósito fibra de PET tratado a plasma de oxigênio e de argônio e matriz de PMMA foi processado via *filament winding*, processo geralmente utilizado na fabricação de compósitos cilíndricos mas frequentemente utilizado na produção de placas planas de compósitos.

Este compósito foi caracterizado mecanicamente em tração, termicamente através das análises de DSC, TGA e DMA e foi utilizada microscopia eletrônica de varredura para análise de

fratura. Observou-se a influência do tratamento a plasma das fibras de PET na resistência mecânica do compósito. Após análise de resultados o tratamento a plasma de oxigênio por 20 s foi indicado como sendo, entre todas as condições estudadas, o tratamento adequado para melhorar a adesão fibra/matriz.

ABSTRACT

With the aim to develop and to characterize the composite in Polyethylene terephthalate reinforced by the Polyethylene terephthalate fibers, in this research a study for cold plasma superficial treatment on the PET fibers was made, which produces an increase of the superficial energy, retain fiber bulk properties and improve a suitable fibrous adhesion providing the material performance.

Polyimide matrix was prepared in several compositions resulting a transparent material with adequate deformation was obtained. The material was thermally and mechanically characterized.

A series of experiments with polyethylene terephthalate (PET) treated in radio frequency plasma reactor using argon and oxygen as gases, for treatment times equal to 5s, 20s, 30s and 100s, was realized.

Mechanical strength modification of PET fibers, evaluated by tensile tests in the microfilaments, showed that oxygen and argon plasma treatment resulted in a decrease in the average tensile strength compared to the untreated fibers. This reduction is more significant for argon plasma and very sensitive to the treatment time for oxygen plasma.

Scanning electron microscopy was used to analyze effects of cold plasma treatment on fiber surfaces, revealing differences in roughness profile depending on the type of treatment, which influenced in variations in the mechanical strength. The distance of roughness interval, D_r , was a parameter introduced to correlate fiber surface condition after cold plasma treatments and average tensile strength.

Oxygen and argon plasma treated PET/Polyimide matrix composites was prepared by filament winding which is applied, generally, for cylindrical composites but frequently in woven composites plates.

The composites were mechanically characterized by tensile tests, thermally through TGA, TGA and DSC analysis. Scanning electron microscopy was utilized for fracture analysis. With respect to the condition studied, oxygen plasma for 20 s was considered as adequate treatment to improve the fiber-matrix adhesion improving the composite performance.

CIOFFI, M. O. H. **Mechanical behaviour and structural analysis of plasma treated fibre/resin composites**. 2001. 100f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

ABSTRACT

With the aim to develop and to characterise the composites as Poli(methyl methacrylate) reinforced by the Poli(etilene therephtalate) fibres, in this research a choice for cold plasma superficial treatment on the PET fibres was made, which produce an increase of the superficial energy, retain their bulk properties and improve a suitable fiber/matrix adhesion providing the material performance.

PMMA matrix was proved in several component compositions until a transparent material with adequate deformation was obtained. This material was thermo and mechanically characterised.

A series of experiments with polyethylene terephtalate (PET) treated in radio frequency plasma reactor using argon and oxygen as gases, for treatment times equal to 5s, 20s, 30s and 100s, was realized.

Mechanical strength modification of PET fibres, evaluated by tensile tests in the monofilaments, showed that oxygen and argon plasma treatment resulted in a decrease in the average tensile strength compared to the untreated fibres. This reduction is more significant for argon plasma and very sensitive to the treatment time for oxygen plasma.

Scanning electron microscopy used to analyse effects of cold plasma treatment on fibres surfaces, indicates differences in roughness profiles depending on the type of treatment, which were associated to variations in the mechanical strength. The distance of roughness interval, D_{ri} , was a parameter introduced to correlate fibres surfaces condition, after cold plasma treatments, and average tensile strength.

Oxygen and argon plasma treated fibres/PMMA matrix composites was processed by filament winding which is applied, generally, for cylindrical composites but frequently to produce composites plates.

The composites were mechanically characterised by tensile tests, thermally through DSC, TGA and DMA analysis. Scanning electron microscopy was utilised for fractures analysis. With respect to the conditions studied, oxygen plasma for 20 s was considered as adequate treatment to improve the fibre/matrix adhesion proving the composite performance.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVEATURAS

LISTA DE SÍMBOLOS

I -	INTRODUÇÃO GERAL.....	1
I.1.	Compósitos.....	1
I.2.	A Matriz Poli(metacrilato de Metila).....	5
I.3.	A Fibra.....	6
I.4.	Tratamento Superficial.....	7
I.5.	Adesão Interfacial.....	8
I.6.	Processo de Fabricação.....	9
I.7.	Caracterização dos Materiais.....	13
II –	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	16
II.1.	Desenvolvimento de Materiais.....	16
II.1.1.	Mecanismo de Polimerização da Matriz Poli(metacrilato de metila).....	16
II.1.2.	A Fibra.....	20
II.1.3.	O Compósito Fibra de PET Tratada a Plasma e Matriz PMMA.....	20
II.2.	Tratamento a Plasma.....	21
II.3.	Caracterização Micromecânica.....	22
II.3.1.	Ensaio de Tração na Matriz.....	22
II.3.2.	Ensaio de tração no monofilamento.....	23
II.3.3.	Ensaio de <i>Pull-out</i>	23
II.4.	Caracterização Macromecânica.....	24
II.4.1.	Ensaio de Tração no Compósito.....	24
II.5.	Caracterização Térmica.....	25
II.5.1.	Calorimetria Exploratória Diferencial.....	25
II.5.2.	Análise Dinâmico-mecânica.....	26
II.5.3.	Análise Termogravimétrica.....	26

II.6.	Ângulo de Contato	26
II.7.	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	27
III –	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	28
III.1.	Caracterização Micromecânica.....	28
III.1.1.	Ensaio de Tração na Matriz.....	28
III.1.2.	Ensaio de Tração no Monofilamento.....	30
III.1.3.	Perfil de Rugosidade.....	35
III.1.4.	Análise Estatística de Weibull.....	43
III.1.5.	Ensaio de <i>Pull-out</i>	46
III.2.	Caracterização Macromecânica.....	48
III.2.1.	Ensaio de Tração no Compósito.....	48
III.3.	Análise Térmica.....	53
III.3.1.	Calorimetria Exploratória Diferencial.....	53
III.3.2.	Análise Dinâmico-mecânica.....	57
III.3.3.	Análise Termogravimétrica.....	63
III.4.	Ângulo de Contato.....	67
III.5.	Análise de Fratura.....	68
IV –	CONCLUSÕES.....	74
V –	REFERÊNCIAS.....	76
	APÊNDICES.....	82

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Processo filament winding.....	10
Figura 2 –	Esquema da laminação de pré-impregnados unidirecionais.....	11
Figura 3 –	Injetor Radius 2100cc RTM.....	12
Figura 4 –	Metacrilato de metila.....	16
Figura 5 –	Mecanismo da reação de redução entre DMPT e BPO.....	16
Figura 6 –	Reação do radical livre peróxido de benzoíla com a molécula de monômero.....	17
Figura 7 –	Propagação da cadeia polimérica.....	17
Figura 8 –	Poli(metacrilato de metila).....	18
Figura 9 –	Mecanismo de reação de quebra do peróxido de dibenzoíla em radicais livres via térmica.....	18
Figura 10 –	Reação dos radicais livres do peróxido de benzoíla com o monômero de metacrilato de metila via térmica.....	19
Figura 11 –	Propagação da cadeia.....	19
Figura 12 –	Molde para a cura final da placa de poli(metacrilato de metila).....	20
Figura 13 –	Esquema do Reator a Plasma: (1) Câmara de Reação; (2) Bomba Mecânica; (3) Bomba Turbomolecular; (4) Controle de Fluxo de Massa; (5) Gerador de Radio frequência; (6) Casador de Impedância; (7) Controle de Pressão.....	21
Figura 14 –	Corpo-de-prova de tração da resina PMMA.....	22
Figura 15 –	Corpo-de-prova de tração do monofilamento de PET.....	23
Figura 16 –	Corpo-de-prova do ensaio de Pull-out.....	25
Figura 17 –	Corpo-de-prova de tração do compósito fibroso.....	25
Figura 18 –	Definição de ângulo de contato entre a gota de fluido e a superfície sólida.....	25

Figura 19 – Curva típica dos ensaios de tração com os corpos-de-prova de PMMA.....	28
Figura 20 – Fibras de PET não tratadas a) microscopia eletrônica de varredura da superfície das fibras . b) Perfil de rugosidade das fibras de PET.....	35
Figura 21 – Fibras de PET tratadas a plasma de oxigênio5 s a) microscopia eletrônica de varredura da superfície das fibras. b) Perfil de rugosidade das fibras de PET.....	35
Figura 22 – Fibras de PET tratadas a plasma de oxigênio 20 s a) microscopia eletrônica de varredura da superfície das fibras. b) Perfil de rugosidade das fibras de PET.....	36
Figura 23 – Fibras de PET tratadas a plasma de oxigênio 30 s a) microscopia eletrônica de varredura da superfície das fibras. b) Perfil de rugosidade das fibras de PET.....	36
Figura 24 – Fibras de PET tratadas a plasma de oxigênio100 s a) microscopia eletrônica de varredura da superfície das fibras. b) Perfil de rugosidade das fibras de PET.....	36
Figura 25 – Fibras de PET tratadas a plasma de argônio 5 s a) microscopia eletrônica de varredura da superfície das fibras. b) Perfil de rugosidade das fibras de PET.....	37
Figura 26 – Fibras de PET tratadas a plasma de argônio 20 s a) microscopia eletrônica de varredura da superfície das fibras. b) Perfil de rugosidade das fibras de PET.....	37
Figura 27 – Fibras de PET tratadas a plasma de argônio 30 s a) microscopia eletrônica de varredura da superfície das fibras. b) Perfil de rugosidade das fibras de PET.....	37
Figura 28 – Fibras de PET tratadas a plasma de argônio 100 s a) microscopia eletrônica de varredura da superfície das fibras. b) Perfil de rugosidade das fibras de PET.....	38
Figura 29 – Fibras de PET tratadas a plasma de oxigênio 5 s expostas a 100°C a) microscopia eletrônica de varredura da superfície das fibras. b) Perfil de rugosidade das fibras de PET.....	40
Figura 30 – Fibras de PET tratadas a plasma de oxigênio 20 s pós expostas a 100°C a) microscopia eletrônica de varredura da superfície das fibras. b) Perfil de rugosidade das fibras de PET.....	40
Figura 31 – Fibras de PET tratadas a plasma de oxigênio 30 s pós expostas a 100°C a) microscopia eletrônica de varredura da superfície das fibras. b) Perfil de rugosidade das fibras de PET.....	40
Figura 32 – Fibras de PET tratadas a plasma de oxigênio 100 s pós expostas a 100°C a) microscopia eletrônica de varredura da superfície das fibras. b) Perfil de rugosidade das fibras de PET.....	41
Figura 33 – Fibras de PET tratadas a plasma de argônio 5 s pós expostas a 100°C a) microscopia eletrônica de varredura da superfície das fibras . b) Perfil de rugosidade das fibras de PET.....	41

Figura 34 –	Fibras de PET tratadas a plasma de argônio 20 s pós expostas a 100°C a) microscopia eletrônica de varredura da superfície das fibras. b) Perfil de rugosidade das fibras de PET.....	41
Figura 35 –	Fibras de PET tratadas a plasma de argônio 30 s pós expostas a 100°C a) microscopia eletrônica de varredura da superfície das fibras. b) Perfil de rugosidade das fibras de PET.....	42
Figura 36 –	Fibras de PET tratadas a plasma de argônio 100 s pós expostas a 100°C a) microscopia eletrônica de varredura da superfície das fibras. b) Perfil de rugosidade das fibras de PET.....	42
Figura 37 –	Corpo-de-prova do ensaio de pull-out.....	47
Figura 38 –	Curva tensão X deformação dos ensaios de tração para compósitos fibrosos não tratados.....	48
Figura 39 –	Curva tensão X deformação dos ensaios de tração para compósitos fibrosos tratados a plasma de oxigênio em 5 s.....	49
Figura 40 –	Curva tensão X deformação dos ensaios de tração para compósitos fibrosos tratados a plasma de oxigênio em 20 s.....	49
Figura 41 –	Curva tensão X deformação dos ensaios de tração para compósitos fibrosos tratados a plasma de oxigênio em 30 s.....	49
Figura 42 –	Curva tensão X deformação dos ensaios de tração para compósitos fibrosos tratados a plasma de oxigênio em 100 s.....	50
Figura 44 –	Curva tensão X deformação dos ensaios de tração para compósitos fibrosos tratados a plasma de argônio em 5 s.....	50
Figura 45 –	Curva tensão X deformação dos ensaios de tração para compósitos fibrosos tratados a plasma de argônio em 20 s.....	50
Figura 46 –	Curva tensão X deformação dos ensaios de tração para compósitos fibrosos tratados a plasma de argônio em 30 s.....	51
Figura 47 –	Curva tensão X deformação dos ensaios de tração para compósitos fibrosos tratados a plasma de argônio em 100 s.....	51
Figura 48 –	DSC das fibras de PET.....	54
Figura 49 –	DSC da matriz de PMMA.....	54
Figura 50 –	DSC do compósito de fibras não tratadas.....	54
Figura 51 –	DSC do compósito de fibras tratadas a plasma de oxigênio 5 s.....	55
Figura 52 –	DSC do compósito de fibras tratadas a plasma de oxigênio 20 s.....	55

<i>Figura 53 – DSC do compósito de fibras tratadas a plasma de oxigênio 30 s.....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 54 – DSC do compósito de fibras tratadas a plasma de oxigênio 100 s.....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 55 – DSC do compósito de fibras tratadas a plasma de argônio 30 s.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 56 – DSC do compósito de fibras tratadas a plasma de argônio 100 s.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 57 – DMA da matriz de PMMA.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 58 – DMA do compósito de fibras não tratadas.....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 59 – DMA do compósito de fibras tratadas a plasma de oxigênio 5 s.....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 60 – DMA do compósito de fibras tratadas a plasma de oxigênio 20 s.....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 61 – DMA do compósito de fibras tratadas a plasma de oxigênio 30 s.....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 62 – DMA do compósito de fibras tratadas a plasma de oxigênio 100 s.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 63 – DMA do compósito de fibras tratadas a plasma de argônio 5 s.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 64 – DMA do compósito de fibras tratadas a plasma de argônio 20 s.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 65 – DMA do compósito de fibras tratadas a plasma de argônio 30 s.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 66 – DMA do compósito de fibras tratadas a plasma de argônio 100 s.....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 67 – TGA das fibras de PET.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 68 – TGA da matriz de PMMA.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 69 – TGA do compósito de fibras não tratadas.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 70 – TGA do compósito de fibras tratadas a plasma de oxigênio 5 s.....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 71 – TGA do compósito de fibras tratadas a plasma de oxigênio 20 s.....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 72 – TGA do compósito de fibras tratadas a plasma de oxigênio 30 s.....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 73 – TGA do compósito de fibras tratadas a plasma de oxigênio 100 s.....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 74 – TGA do compósito de fibras tratadas a plasma de argônio 5 s.....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 75 – TGA do compósito de fibras tratadas a plasma de argônio 20 s.....</i>	<i>66</i>

Figura 76 – TGA do compósito de fibras tratadas a plasma de argônio 30 s.....	66
Figura 77 – TGA do compósito de fibras tratadas a plasma de argônio 100 s.....	66
Figura 78 – Fratografia do corpo-de-prova de tração do compósito de fibras de PET não tratadas e matriz de PMMA.....	68
Figura 79 – Fratografia do corpo-de-prova de tração do compósito de fibras de PET tratadas a plasma de argônio por 5 s e matriz de PMMA.....	69
Figura 80 – Fratografia do corpo-de-prova de tração do compósito de fibras de PET tratadas a plasma de argônio por 20 s e matriz de PMMA.....	70
Figura 81 – Fratografia do corpo-de-prova de tração do compósito de fibras de PET tratadas a plasma de argônio por 30 s e matriz de PMMA.....	70
Figura 82 – Fratografia do corpo-de-prova de tração do compósito de fibras de PET tratadas a plasma de argônio por 100 s e matriz de PMMA.....	71
Figura 83 – Fratografia do corpo-de-prova de tração do compósito de fibras de PET tratadas a plasma de oxigênio por 5 s e matriz de PMMA.....	71
Figura 84 – Fratografia do corpo-de-prova de tração do compósito de fibras de PET tratadas a plasma de oxigênio por 20 s e matriz de PMMA.....	72
Figura 85 – Fratografia do corpo-de-prova de tração do compósito PET tratadas a plasma de oxigênio por 30 s e matriz de PMMA.....	72
Figura 86 – Fratografia do corpo-de-prova de tração do compósito de fibras de PET tratadas a plasma de oxigênio por 100 s e matriz de PMMA.....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela I –	Valores de resistência à tração das fibras de PET tratadas a plasma frio usando os gases oxigênio e argônio.....	30
Tabela II –	Valores de resistência à tração das fibras de PET tratadas a plasma frio usando os gases oxigênio e argônio pós expostas a 100°C por 1 h.....	31
Tabela III –	Resistência à tração das fibras de PET tratadas em plasma frio e pós expostas a 100°C; o maior e o menor valores não foram considerados.....	33
Tabela IV –	Resistência à tração das fibras de PET tratadas em plasma frio e pós expostas a 100°C; o menor valor e os dois menores valores não foram considerados.....	33
Tabela V –	Resistência à tração das fibras de PET tratadas em plasma frio e pós expostas a 100°C, maior valor e os dois maiores valores não foram considerados.....	34
Tabela VI –	Distância do intervalo de rugosidade (D_{ri}) das fibras de PET pós expostas a 100°C.....	39
Tabela VII –	Constantes de Weibull calculadas para a representação linear e distribuição cumulativa dos valores de resistência à tração. Fibras de PET tratadas a plasma usando gases oxigênio e argônio.....	43
Tabela VIII –	Representação Linear dos parâmetros de Weibull, α e β , e o coeficiente de correlação, R , para as cinco simulações da resistência à tração. Fibras de PET tratadas a plasma frio e pós exposta à 100°C.....	44
Tabela IX –	Os melhores parâmetros de Weibull Linear e Cumulativo, α e β , para os mais altos coeficientes de correlação, R , para as cinco simulações de valores de resistência à tração das fibras de PET tratadas a plasma e pós expostas a 100°C	45
Tabela X –	Valores de resistência à tração e adesão fibra/resina de fibras de PET não tratadas e tratadas a plasma de oxigênio e argônio, obtidas através do <i>pull-out-test</i>	46
Tabela XI –	Valores de resistência à tração dos corpos-de-prova de compósito fibra de PET/matriz PMMA não tratados e tratados a plasma.....	52
Tabela XII –	Valores de T_g , T_f , ΔH_f e T_b obtidos nas análises de DSC dos materiais em estudo.....	53
Tabela XIII –	Parâmetros obtidos através da análise termogravimétrica dos materiais em estudo.....	63
Tabela XIV –	Medidas de ângulo de contato e energia superficial do filme de PET não tratado e tratado a plasma de oxigênio e argônio.....	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLA

PEEK	Poli(eter-eter-cetona)
PET	Poli(etileno tereftalato)
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
ASTM	Norma americana para ensaios de materiais
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
RTM	Processo tipo <i>resin transfer moulding</i>
DMA	Análise dinâmico-mecânica
TGA	Análise termogravimétrica
Sdt.....	Desvio padrão
Dri	Distância do intervalo de rugosidade
MMA	Metacrilato de metila
DMP	Peróxido de dibenzoíla
DMPT	Dimetil-p-toluidina
BPO	Peróxido de benzoíla

LISTA DE SÍMBOLOS

E	Módulo de Young
ρ	Massa específica
Pa	Pascal
$^{\circ}\text{C}$	Celsius
d	Espessura
τ	Adesão Fibra/matriz
W	Velocidade Angular
V	Velocidade
n	Número inteiro indeterminado
$f(\sigma)$	Função de Weibull
σ	Tensão
σ_s	Maior tensão na qual a probabilidade de falha é zero
α	Forma da distribuição
β	Densidade de valores
R	Coefficiente de Correlação
W	Potência
σ_M	Tensão Média
W/g	Potência por grama (fluxo de calor)
ΔH	Entalpia
T_g	Temperatura de transição vítrea
$\tan \delta$	Tangente delta
E'	Módulo de armazenamento
E''	Módulo de perda
γ_{sl}	Energia superficial sólido líquido
W_a	Trabalho de adesão

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO GERAL

I.1. Compósitos

Os metais são os materiais mais usados para aplicações estruturais; contudo, atualmente o interesse demonstrado pela indústria no uso dos compósitos é crescente, devido à exigência de materiais mais leves mas de alta qualidade; fatores essenciais para atender as especificações de projetos e reduzir o custo operacional.

Os trabalhos de pesquisa em compósitos vêm crescendo muito rapidamente pela necessidade de conhecimento desse tipo de material e devido ao aumento nas suas variadas aplicações. Podem ser citados, por exemplo, os compósitos de matrizes poliméricas que frequentemente utilizam como reforços as fibras de vidro, de carbono e de *kevlar*, além de reforços poliméricos, fornecendo um conjunto de propriedades excepcionais como rigidez, resistência ao carregamento, à vibração e ao desgaste. Estes fatores, aliados ao baixo peso, tornam os materiais compósitos atrativos para as indústrias aeronáutica, automobilística, química e naval [Weeton, J. W., Peters, D. M., Thomas, K. L., 1987].

A grande vantagem dos compósitos em relação aos materiais convencionais é que suas propriedades são melhores de forma específica, ou seja, para um mesmo peso apresentam resistência mecânica mais alta possibilitando, assim, uma consequente economia de energia relativa ao componente produzido com o material convencional, resultando em maior eficiência [Hull, D., 1981].

Esses materiais têm a possibilidade de, na manufatura, combinar determinadas propriedades interessantes para a aplicação, isto gera um sistema de características únicas como baixo peso, alto desempenho, maior tempo de vida útil e sistema de manutenção reduzida. Porém, qualquer nova tecnologia vem acompanhada de problemas e, no caso dos compósitos, os mais importantes são os problemas nos processos de fabricação mecanizados, nos desenvolvimentos de sistemas de fabricação e no estabelecimento de dados básicos para projetos [Vinson, J. R., Sierakowski, R. L., 1993].

Na verdade, existe uma grande variedade de compósitos, sendo alguns materiais naturais e outros produzidos de forma artificial através da combinação de diversos elementos de diferentes aspectos, além de diversos tipos de processos para produzi-los. É exatamente essa combinação que fornece a possibilidade de controle das propriedades dos compósitos, moldando-os de acordo com a necessidade de aplicação.

Apesar do extraordinário progresso que os compósitos têm feito no setor de infra-



estrutura e engenharia nos últimos anos, permanecem ainda, alguns desafios tecnológicos, entre os quais, o desenvolvimento de métodos de testes menos onerosos, porém, sofisticados, uma instrumentação econômica e precisa, bem como considerações ambientais para sua aplicação e exigências mecânicas adequadas ao uso desses materiais [Mcbagonluri, F. et al.,].

Esforços para o desenvolvimento dos compósitos têm sido feitos desde os anos 80 em razão das suas melhores propriedades mecânicas específicas, sendo as demandas dirigidas para produções nas quais os custos não são parâmetros fundamentais. De qualquer forma, pesquisas vêm sendo feitas de maneira a reduzir o peso e os custos operacionais desses materiais [Bourban, P. E. et. Al., 2001].

Porém, escolher a composição e a estrutura de um compósito para uma aplicação particular não é uma tarefa simples. A introdução do reforço na matriz pode causar mudanças de todas as suas propriedades. É importante considerar as variações microestruturais da mesma com a presença do reforço, visto que podem ser geradas tensões residuais devido à contração térmica diferencial durante a manufatura. Devem-se, ainda, considerar as combinações de propriedades dos diferentes sistemas oferecidos como matrizes potenciais ou reforços de acordo com um mapa de propriedades. Trata-se de dados para alguns materiais de engenharia na forma de áreas sobre um gráfico módulo de Young E versus massa específica ρ , no qual um determinado material é associado com um ponto ou uma região desse gráfico [Hull, D., Clyne, T. W., 1996].

De qualquer forma, neste trabalho de tese foi dado enfoque aos compósitos fibrosos visto que o material de estudo é um compósito termoplástico reforçado com fibras contínuas, as quais apresentavam baixa energia superficial, o que gerou a necessidade de um tratamento superficial para se, obter uma adesão considerada ótima. Foi estudada, também, a adesão interfacial do material, cuja importância nos compósitos fibrosos é explicada pelo fenômeno no qual o reforço sustenta quase toda a tensão aplicada e a matriz tem o papel de manter e proteger as fibras, além de transferir a carga através da interface [Beyerlein, I. J., Phoenix, S. L., 1997]. O comportamento mecânico dos compósitos reforçados com fibras depende das suas resistências e das propriedades da interface fibra/matriz; por exemplo, nos compósitos unidirecionais a adesão interfacial influencia a resistência à tração [Zhao, F. M., Takeda, N., 2000]. Assim, o parâmetro chave para atingir boas propriedades mecânicas nos compósitos é a interação entre a matriz e a fibra [Ajii, A., Ait-Kadi, A., Rochette, A., 1992].

Para esse tipo de reforço existe uma grande diversidade de materiais a serem utilizados dependendo da aplicação do compósito. As fibras podem ser orgânicas, como as



poliméricas e as naturais ou, ainda, inorgânicas como as de carbono ou as de vidro, entre outras.

A fibra de carbono é normalmente utilizada em aplicações estruturais que necessitam de materiais altamente resistentes e o custo torna-se um parâmetro pouco relevante. Foi visto que quando usadas como reforço da matriz de poli(éter-éter-cetona) PEEK, essas fibras apresentam uma boa resistência à delaminação em carregamento quase-estático e ao impacto e, ainda, uma resistência específica e dureza comparáveis aos compósitos de matrizes mais frágeis, reforçadas com as mesmas fibras, porém, apresenta também, maior suscetibilidade à degradação por fadiga que os compósitos de matrizes termorígidas [Spearing, S. M., Beaumont, P. W. R., Kortschot, M. T., 1992].

As fibras de polietileno, por exemplo, são consideradas excelentes reforços visto que apresentam boas características mecânicas devido à sua estrutura cristalina altamente orientada, porém, devido à sua composição química e morfologia física, apresentam uma superfície inerte. Esse fenômeno sugere baixa adesão interfacial para um compósito de matriz polimérica requerendo, portanto, a ação de um tratamento superficial para aumentar a energia gerando uma interface forte com a matriz polimérica [Ajii, A., Ait-Kadi, A., Rochette, A., 1992; Teishev, A., et. al., 1993; Marais, C., Feillard, P., 1992].

Termoplásticas reforçadas com fibras de vidro apresentam um compósitos com algumas características melhores, como estabilidade dimensional, dureza e resistência à tração. Infelizmente, estes bons efeitos são acompanhados de uma drástica redução na deformação à ruptura e de fragilidade nos compósitos [Tancrez, J. P.; Pabiot, J., Rietsch, F., 1996].

As matrizes poliméricas reforçadas com as fibras naturais dão origem tanto a compósitos de alta resistência e tenacidade, quanto a materiais com propriedades superiores às da matriz não reforçada. As fibras naturais com base celulose são fortes, leves, econômicas, abundantes e renováveis [Paul, A., Joseph, K. and Thomas, S. 1997].

O conceito de compósito polimérico singular é aquele constituído da matriz e fibra de mesma natureza química, apresentado como uma alternativa para melhorar a adesão interfacial.

Neste trabalho a fibra utilizada como reforço foi a fibra de poli(etileno tereftalato) (PET) para o desenvolvimento de um compósito termoplástico. Esta fibra forneceu um caráter de maior ductilidade para a matriz de poli(metacrilato de metila) (PMMA), que é um material muito frágil; ambos apresentavam um módulo elástico de 1GPa.

Inicialmente foi escolhida a fibra de polietileno para ser usada como reforço do



PMMA, pois, pretendia-se de alguma forma reduzir o caráter excessivamente frágil da matriz, porém, através de ensaios de fragmentação foi observado que, no limite de resistência à tração da matriz a fibra não mostrava nenhuma ruptura devido à sua alta ductilidade. Verificou-se, portanto, que a fibra de PET seria o reforço ideal para a matriz escolhida, por fornecer ductilidade à matriz polimérica comportando-se de forma homogênea, depois do tratamento, não permanecendo imóvel no limite de resistência da matriz.

Um outro motivo para a escolha desta fibra, foi o aumento do volume de PET consumido, pois, com a possibilidade de reciclagem, torna-se um material economicamente vantajoso. A fibra de PET é um termoplástico semi-cristalino, usado, por exemplo, na manufatura das fibras de alta resistência, película fotográfica e garrafa de refrigerantes [Aslan, S., et al., 1997].

A crescente aplicação dos compósitos poliméricos termoplásticos em estruturas de engenharia tem motivado alguns profissionais a entender e otimizar os processos de manufatura desses materiais. Compósitos obtidos com matrizes poliméricas termoplásticas apresentam diversas vantagens quando comparadas com as resinas termorígidas [Saha, N., Banerjee, A. N., 1996].

Foi reconhecido, também, que esses materiais apresentam uma baixa energia superficial e para compósitos, a adesão fibra/matriz tem importância fundamental, pois, afeta suas propriedades mecânicas [Herrera-Franco, P.J., Drzal, L.T., 1992; Teishev, A., Maron, A., 1995; Kodokian, K.A., Kinloch, A. J., 1988; Yuan, L. Y., Shyu, S. S., Lai, J.Y., 1992; Kill, G., Hunter, D. H., McIntyre, N. S., 1996].

A maior parte dos termoplásticos apresenta baixa energia superficial não sendo molhado pelo adesivo. Compósitos termoplásticos exigem tratamentos superficiais para aumentar a energia e a molhabilidade do reforço melhorando, portanto, a adesão interfacial.

O tratamento a plasma pode resultar na introdução de oxigênio e, em alguns casos, de nitrogênio, formando grupos funcionais na superfície do compósito, aumentando, portanto, a molhabilidade o que induz uma melhora na eventual ligação com um adesivo [Occhiello, E., et al., 1992].

Nesse trabalho de tese decidiu-se, portanto, pelo estudo de um compósito termoplástico pelo interesse atual existente sobre estes materiais. Foi escolhida a resina de PMMA como matriz e a fibra de PET como reforço.



I.2. A Matriz Poli(metacrilato de metila)

Em se fazendo uma revisão bibliográfica sobre os materiais escolhidos como constituintes do compósito a ser estudado, foi visto que no ano de 1930 *Hill Imperial Chemical Industries Ltda (UK)* preparou uma mistura de PMMA e encontrou um material potencialmente útil, mas, obtido a partir de matéria-prima de alto custo o que proibia o desenvolvimento comercial. Em 1932 Crawford, da mesma indústria, estudou a síntese com matérias-primas mais baratas, acetona e cianatos, tornando possível a produção comercial, que teve início em 1934. O PMMA foi muito usado durante a Segunda Guerra Mundial nos aviões e, em seguida em luminosos e em conexões de luz e banheiros. O poli(metacrilato de metila) é também muito utilizado na produção de próteses dentárias [Saunders, K. J., 1988].

Sua produção é feita através da polimerização do metacrilato de metila usando como iniciadores como peróxido ou um azo-iniciador, ou ainda, por iniciação térmica ou fotoquímica. Apresenta características de alta transparência e é um polímero amorfo, sendo muito importante comercialmente para aplicações vítreas e para usos em letreiros; apresenta também, a principal transição a 118°C mas a β -transição, devido à moção lateral da cadeia polimérica, ocorre a 20°C .

Essa classe de polímeros apresenta a melhor resistência à degradação à luz ultravioleta e, daí a melhor resistência a intempéries de todos os materiais plásticos comonômeros; porém possui a resistência ao impacto limitada a qual deve ser melhorada via copolimerização com o butil-metacrilato ou acrilonitrila ou, ainda, com misturas de borrachas tais como poli(n-butil acrilato)[Alger, M. S. M., 1990]. O fato de apresentar baixa temperatura de inflamabilidade, faz com que seja necessário a incorporação de agentes retardantes de chama ou por modificação da estrutura do PMMA; assim Chang, T. C. et al., 1996, estudaram o efeito da introdução do poli(dimetil-siloxano) concluindo que este melhora a estabilidade térmica.

Os polímeros modificados de forma a obter materiais opacos utilizados em aplicações biomédicas são quase exclusivamente confinados ao poli(metacrilato de metila), o qual foi utilizado a 50 anos atrás como base de próteses dentárias e mais recentemente como cimento ortopédico. Tais modificações, devido à aplicações comerciais, são conseguidas através da adição de sais de metais pesados insolúveis e vidros [Davy, K. W. M., et al., 1997].

Em um estudo desenvolvido por Rajatapi, 1996, que usou um copolímero como agente compatibilizante, o poli(metacrilato de metila) foi usado como revestimento da



partículas do poli(acrilato de butila) resultando na redução da reatividade do copolímero.

Schneider, M. et al., 1997, em contrapartida, estudaram compósitos usando como reforço partículas de borracha natural e matriz de poliestireno e, como revestimento dessas partículas, usaram o PMMA e o poliestireno. Foi verificada a influência de fatores como volume de partículas, morfologia das partículas dispersas de borrachas, adesão da borracha na matriz e as propriedades mecanico-dinâmicas da fase borracha na tenacidade à fratura da matriz e foi encontrado que a espessura d do revestimento de poli(metacrilato de metila) tinha influência na energia ao impacto do material [Schneider, M., Pith, T. and Lambla, M., 1997].

Na verdade o PMMA trata-se de um material frágil e de alta resistência e, como neste trabalho essa matriz foi combinada com uma fibra muito dúctil, foi necessário um estudo sistemático da composição ideal desta matriz, até ser obtida uma deformação aceitável, tornando-se compatível com a fibra de PET.

Polímeros termoplásticos reforçados, tipo PMMA com fibras contínuas de PET, resultam em um compósito com algumas características mecânicas melhores como menor fragilidade, estabilidade dimensional e alta resistência mecânica. Os materiais compósitos tratados a plasma têm sido muito usados nas áreas aeroespacial, automotiva e também nas áreas biológicas [Weidner, S. et al., 1998; Gould, S.A. C., Schiraldi, D. A. & Ocelli, M. L., 1998]

I.3. A Fibra

As fibras têm sido escolhidas como o reforço adequado para aumentar a resistência e a rigidez dos polímeros. O reforço com as fibras de PET oferece várias vantagens mas, principalmente, fornecem uma estrutura de baixa densidade e bom módulo elástico [Saujanya, C., Radhakrishnan, S., 2001].

O PET, fibra escolhida como reforço do material em estudo, é um polímero termoplástico empregado na produção de filmes e fibras com características particularmente apreciáveis como resistência ao desgaste e à luz, capacidade de manter a curvatura, baixa absorção de umidade, possibilidade de sustentar alta carga mecânica [Chereminsinoff, N. P., 1989].

Essa fibra representa o maior sucesso como material reciclado, sendo o polímero mais difundido nessa área. Existem diferenças entre o PET reciclado e o virgem devido à degradação térmica sofrida durante o processo de injeção. Esse material é adequado para a



fabricação de garrafas de bebidas ou para a produção de fibras. Devido à viscosidade intrínseca reduzida do PET reciclado, esse deve, novas aplicações, sofrer uma modificação química pela ação de agentes acoplantes, de modo a aumentar a sua viscosidade [Torres, N., Robin, J. J., Bountevin, B., 200].

Com o aumento de volume de PET consumido e com a possibilidade da reciclagem, torna-se economicamente vantajoso o seu uso. Além do mais, a massa específica das fibras de PET é $1,29 \text{ g/cm}^3$, o que possibilita a produção de um material compósito com boas propriedades mecânicas e de baixa massa específica [Chereminsinoff, N. P., 1989]. Porém, em consequência da inércia química e da baixa energia superficial das fibras de PET, a sua adesão com um outro polímero é inadequada para a produção de compósitos [Weidner, S. et al, 1998; Gould, S.A. C., Schiraldi, D. A. & Occelli, M. L., 1998]. Em função disso, os compósitos poliméricos reforçados com a fibra de PET exigem tratamentos superficiais para melhorar a adesão, característica necessária ao bom desempenho desses materiais.

I.4. Tratamento Superficial

Para compósitos processados com matrizes poliméricas termorígidas, foi estabelecido que uma abrasão leve seguida de limpeza com solvente é, normalmente, um tratamento suficiente para evitar a falha ao longo da interfase do compósito, definida como uma terceira fase que ocorre na interface do material caso haja reação entre os constituintes, e para atingir uma alta resistência à adesão. No caso de compósitos poliméricos termoplásticos, esse tratamento é inadequado para se obter alta resistência à adesão. Por outro lado, foi observado que o tratamento a plasma pode ser efetivo para melhorar a adesão interfacial dos compósitos com matrizes termoplásticas [Blackman, B. R. K., Kinloch, A. J. and Watts, J. F., 1994].

Lei, J. et al., 2000, acharam que o melhor tratamento para aumentar a molhabilidade das fibras de PET seria o plasma corona, com o qual seriam inseridos grupos hidrófobos somente na superfície do polímero, sem mudar as propriedades de massa do PET.

O papel da modificação por plasma químico da superfície dos materiais é muito importante, pois favorece a formação de grupos funcionais, a deposição de filmes polimerizados a plasma ou ainda o aumento da rugosidade superficial, melhorando características como molhabilidade, durabilidade, adesão, resistência ao risco e permeabilidade [Eidner, S. et al., 1998].



O plasma é o único tratamento no qual a estrutura superficial do polímero pode ser modificada de forma seletiva, enquanto as propriedades de massa permanecem intactas. Esses atributos indicam o tratamento a plasma na superfície das fibras como uma importante técnica para controle da adesão interfacial nos compósitos [Weidner, S. et al., 1998; Ferrante, D., Iannace, S. & Monetta, T., 1998].

Porém um parâmetro a ser levado em consideração é o tempo de tratamento, sendo que, da literatura, nenhum aumento real de resistência ao arrancamento foi verificado com tratamentos mais longos do que 5 s ou 10 s [Occhiello, E., et al., 1992.]. Alguns autores observaram que o tempo de tratamento maior do que 180 s, com o plasma de argônio, causa uma degradação sobre a superfície das fibras de politetrafluoretileno [Inagaki, N., Tasaka, S. & Goto, Y., 1997].

Neste trabalho, por exemplo, quando a fibra de PET não tratada foi colocada em contato com matriz para a realização dos ensaios de *pull-out*, observou-se que a fibra deslizava de dentro da matriz intacta, ou seja, sem apresentar traços de matriz aderidas à superfície ou sem romper-se permanecendo aderida à matriz e que, com tratamento em tempo mínimo, esta apresentava boa aderência com a matriz de PMMA.

Foi decidido daí que o tratamento a plasma seria adequado para estabelecer adesão entre os materiais em estudo e passaram a ser analisadas as condições de tratamento ótimas, isto é, o gás a ser utilizado e seu fluxo, a potência, a pressão, e tempo de tratamento.

Com a intenção de aumentar a energia superficial das fibras, decidiu-se pelo uso do plasma por Rádio Frequência, utilizando-se como gases o argônio e o oxigênio, gerando, assim, os mecanismos de *sputtering* e *etching*.

1.5. Adesão Interfacial

Sabe-se que, a alta resistência específica dos compósitos, que resulta da interação entre os constituintes, está diretamente relacionada à condição interfacial atingida ou da interfase do compósito. A adesão fibra/matriz afeta o desempenho do compósito considerando-se que esta região é a responsável pela transferência de carga da matriz para a fibra [Herrera-Franco, P.J., Drzal, L.T., 1992; Teishev, A., et al., 2000; Yuan, L. Y., Shyu, S. S., Lai, J.Y., 1992; Kill, G., Hunter, D. H., McIntyre, N. S., 1996; Pitt, W. G., Lakenan, J. E. & Strong, A. B., 1993].

A transferência de carga da matriz para o reforço é o princípio fundamental desses materiais; reconhece-se que a interface existente entre reforço/matriz afeta as propriedades



dos compósitos e que seu desempenho está diretamente ligado às características mecânicas dessa região [Anifantis, N. K., Kakavas, P. A., Papanicolaou, G. C., 1997; Boey, F. Y. C., Lye, S. W., 1992; Bunsell, A. R., Somer, A., 1992; Buxton, A. And Baillie C. A., 1994; Dilandro, L., Dibenedetto, A. T., Groeger, J., 1988; Fujita, K. et al., 1999].

Muitos tratamentos para modificar as superfícies das fibras são usados para garantir a resistência ao cisalhamento interfacial (τ) entre as fibras e a matriz com a consequente influência nas propriedades mecânicas da interface [Blackman, B. R. K., Kinloch, A. J. and Watts, J. F., 1994; Jang, B. Z., 1992; Gao, S. & Zeng, Y., 1993].

A maioria dos tratamentos para modificar as superfícies das fibras é aplicada com o objetivo de aumentar o molhamento, a energia superficial, a rugosidade superficial e para inserir grupos polares sobre a superfície [Biro, D. A., Pleizier, G., Deslandes, Y., 1993]. O tratamento a plasma pode ser efetivo para favorecer adesão interfacial aos compósitos com bases termoplásticas [Blackman, B. R. K., Kinloch, A. J., Watts, J. F., 1994].

Gao e Zeng, 1993, concluíram que a adesão aumenta pelo menos quatro vezes mais com o tratamento a plasma, sendo que, com o envelhecimento, ocorre uma ligeira queda na energia superficial dos monofilamentos tratados. Por causa desses atributos, o tratamento a plasma na superfície das fibras tem sido considerado a principal técnica de controle de adesão nos compósitos.

I.6. Processo de Fabricação

Atualmente, a necessidade de economia para a produção de compósitos poliméricos tem levado pesquisadores e engenheiros de projetos a trabalhar para o rápido desenvolvimento de técnicas de processamentos em ambientes comuns.

Para a manufatura dos vários compósitos termoplásticos tem sido utilizados, geralmente, três processos de fabricação: o processo por autoclave, utilizada para fabricação de laminados, o processo *filament winding*, para compósitos cilíndricos sendo, inclusive, o processo escolhido para a fabricação do material de interesse deste trabalho e, ainda, para a produção de corpos-de-prova, a laminação de pré-impregnados unidirecionais.

O processo por autoclave produz geralmente compósitos de superfície plana que consiste de n camadas de placas finas de reforços poliméricos termoplásticos pré-impregnados. A placa de compósito é colocada entre duas chapas de alumínio, as quais pressionam ou simulam a chapa ferramenta, o sangrador, o respiro e o seco de vácuo num

autoclave. Aquecimento, resfriamento e pressão são aplicados através das chapas. Tanto as temperaturas quanto os fluxos de calor são diferentes dos dois lados e variam com o tempo, porém, devem ser uniformes entre as superfícies e além disso devem ser tais que o calor possa ser transmitido para ou da superfície. A pressão é também aplicada na chapa e varia com o tempo, mesmo sendo uniforme entre as superfícies [Matell, S. C., Wang, Q., Springer, G. S., 1992].

O *Filament Winding* (bobinagem) é um processo de manufatura de compósito usado, geralmente, para estruturas cilíndricas poliméricas termorígidas frequentemente reforçadas com fibras de carbono, aramida ou vidro, mas, a produção de sistemas termoplásticos pelo uso desse método já foi relatada em algumas publicações [Huang, J. et al., 2001].

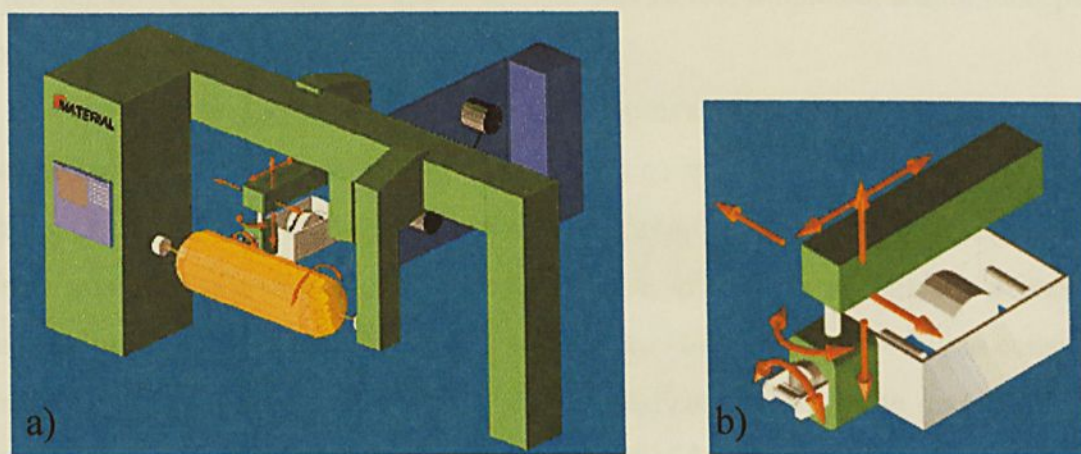


Figura 1 – Processo filament winding

Este processo, também usado neste trabalho de tese, está indicado na Figura 1a e produz normalmente um compósito cilíndrico de camadas de pré-impregnados sobre um eixo rolante, as fibras são depositadas sob tensão por uma cabeça móvel a uma velocidade V paralela ao eixo, o qual tem uma velocidade angular W [Matell, S. C., Springer, G. S., 1992].

O cabeça móvel, em evidência na Figura 1b, possui autonomia de movimentos e, durante a bobinagem, se desloca da esquerda para a direita, apresentando a possibilidade de girar paralela ou perpendicularmente ao seu eixo, subir ou descer e ainda estar mais próxima ou mais distante do eixo rolante indo para frente ou para trás. Anteriormente à cabeça móvel está localizado o banho de resina no qual as fibras são previamente impregnadas para, em seguida, serem depositadas no molde, localizado no eixo rolante.

A superfície externa do compósito pode ser também aquecida ou resfriada se necessário e uma pressão adicional deve ser aplicada à superfície. Quando o aquecimento e a pressão são aplicados no local, o processo torna-se similar à laminação de pré-

impregnados, aplicados sobre todo o cilindro; deve-se considerar uma variação em torno da circunferência dependendo também do tempo de aplicação. Isto indica que aquecimento, resfriamento e pressão podem ser aplicados periodicamente e em valores pré-determinados. A transmissão de calor na superfície externa do cilindro depende da temperatura e do fluxo de calor na superfície do compósito [Mantell, S. C. and Springer, G. S., 1992].

Nesse caso foi utilizado o *filament winding* para produzir o compósito, visto que, no Departamento de Engenharia de Materiais e Produção da Universidade de Nápoles "Federico II", onde foi processado o compósito em estudo, existia esse equipamento. Como o material de interesse era um compósito unidirecional plano, no eixo do equipamento foi acoplada uma placa de teflon, na qual as fibras tratadas eram enroladas com um ângulo de 90° depois de serem banhada pela resina, formando, assim, duas placas do compósito de fibras unidirecionais.

No processo para produção de corpos-de-prova laminação de pré-impregnados, esquematizado na Figura 2, é necessário um molde no qual o corpo de prova desejado é montado. O compósito consiste em n camadas de placas finas de materiais termoplásticos pré-impregnados sendo cada uma diferente da outra, colocadas no molde e o mesmo é apoiado sobre um plano que aquece e também resfria. Uma cabeça móvel, que consiste de um aquecedor e um resfriador, além de rolos que aplicam uma pressão determinada, são montados sobre o molde movendo-se com uma velocidade constante, expondo parte do compósito ao calor.

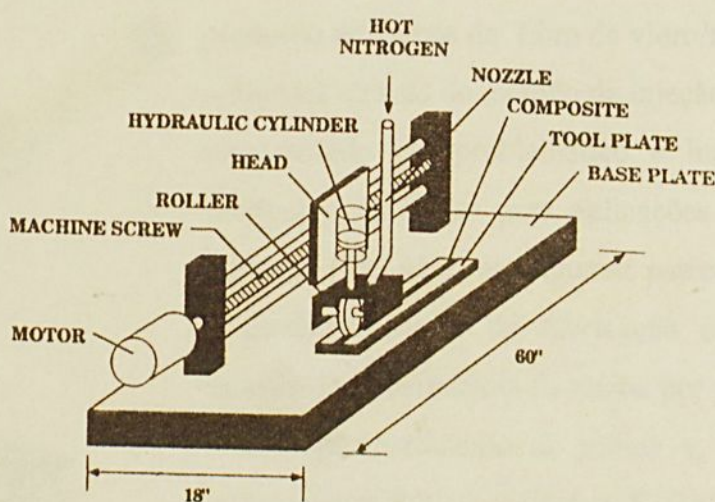


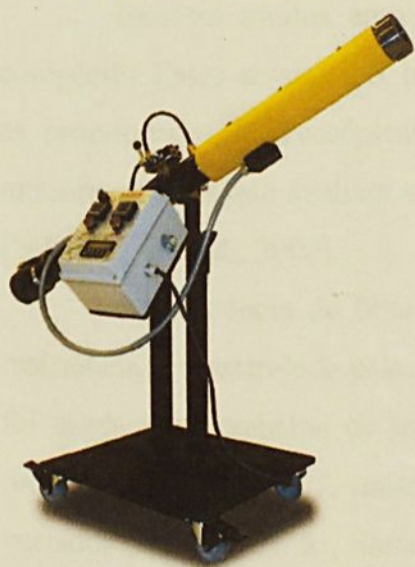
Figura 2 – Esquema da laminação de pré-impregnados unidirecionais

Neste caso, assume-se que a temperatura e o fluxo de calor na superfície do compósito sejam constantes mas variam com o tempo e com a posição do compósito em relação à cabeça móvel [Matell, S. C., Wang, Q., Springer, G. S., 1992].

Na moldagem por compressão à quente, depois de preparados os pré-pregs através do *filament winding*, segue-se a manufatura da placa de laminados sob pressão de 10 MPa à temperatura de 132°C por 20 minutos. Para uma matriz de polietileno de alta densidade, por exemplo, uma pressão elevada é necessária, caso contrário corre-se o risco de produzir um material poroso. A temperatura do molde é definida com análise de DSC e deve ser controlada hermeticamente, porque é necessário manter uma baixa condutividade durante o processo. Com este procedimento produz-se um compósito livre de vazios (<1%) e um volume de fibras de 75% [Marais, C., Feillard, P., 1992].

Existe ainda o processo *tow placement* encontrado em literatura para a fabricação de partes de compósitos termoplásticos, o qual baseia-se na adesão de resinas fundidas e consiste fundamentalmente em dois passos. No primeiro passo ocorre a aplicação de temperatura e pressão sobre fibras pré-impregnadas com uma resina termoplástica em contato e em seguida, no segundo passo, o material é resfriado obtendo-se o material consolidado. A alta temperatura empregada pode causar uma interface macia e a aplicação simultânea de pressão serve para estabilizar a área de contato e criar a interface ideal. A aplicação de uma pressão adicional é utilizada para evitar a presença de vazios internamente ao material, além disso a elevada temperatura de processo causa interdifusão entre as moléculas de polímeros através da interface desenvolvendo resistência a adesão no laminado [Pitchumani, R., 1997].

Finalmente o processo de moldagem por transferência de resina foi desenvolvido nos anos oitenta para aplicações gerais, seguido de pequenas aplicações aeronáuticas. Porém, foram encontrados registros do seu uso em 1946 pela marinha americana, na



**Figura 3 - Injetor Radius
2100cc RTM**

produção de barcos de fibra de vidro/matriz de poliéster, moldados através do método de injeção a vácuo. Contudo este método era problemático e inapropriado para a fabricação de peças para aplicações aeroespaciais e a partir de 1952 surgiram algumas patentes que registraram o desenvolvimento da fabricação de peças moldadas através de transferência de resina por pressão, garantindo o total preenchimento do molde e, conseqüentemente, peças de alta qualidade [Potter, K.D., 1999].

Este processo consiste num sistema de injeção da resina fluida em um molde contendo o reforço já devidamente colocado. Trata-se de um sistema de pressão controlada, projetado para injeção de uma resina ou de uma composição de resinas. O cilindro injetor

de resina, mostrado na Figura 3, contém um pistão que se move por um dispositivo de ativação pneumática acoplado ao cilindro.

O material aquecido é transferido através de uma linha de injeção conectada à uma ferramenta para o molde específico. Este é um processo versátil e eficiente para a produção de estruturas de materiais compósitos poliméricos reforçados com fibras, compreendendo de pequenas peças de formas simples até grandes peças de formas muito complexas com características de alto desempenho estrutural. Este processo faz com que o custo seja competitivo, para um número de série elevado, em relação aos materiais convencionais por permitir o controle do processo em tempo real e por reduzir ainda a oscilação e as rebarbas, as quais estão sempre presentes nos processos de compósitos de matrizes poliméricas [Dunkeys, J. P., Flynn, K. M., Parnas, R. S., 1997].

Os processos anteriormente citados foram considerados previamente durante a escolha do processo a ser utilizado neste trabalho de tese. Porém, os materiais termoplásticos apresentam baixa energia superficial, o que, no caso de aplicações como reforços, faz com que sejam necessários tratamentos superficiais para produzir molhabilidade, melhorando, portanto, a adesão. Portanto, visto que as fibras eram tratadas, foi escolhido o processo que permitia o banho de resina sem que houvesse a necessidade do manuseio das mesmas, ou seja, o *Filament winding*.

1.7. Caracterização dos Materiais

Existem muitos ensaios que podem avaliar a qualidade da interface em um compósito. Esses ensaios são, basicamente, divididos em macromecânicos, que investigam as propriedades macroscópicas de uma amostra de compósito sob carregamento e os micromecânicos que avaliam os reforços e a adesão existente entre o reforço e a matriz [Schüller, T. et al., 2000].

A resistência da fibra deve ser descrita estatisticamente considerando o fato da resistência ser controlada pela distribuição estatística de defeitos. A estatística de Weibull foi usada neste trabalho de tese para analisar os resultados de resistência à tração para monofilamentos de PET, tratados em reator a plasma frio, usando dois gases em tempos variados [Bunsell, A. R., Somer, A., 1992; Lipson, C., Sheth, N. J., 1972; Tanaka, T., et al., 1995].

A análise estatística foi realizada seguindo a função densidade de probabilidade de Weibull descrita na Eq. (1) a seguir:



$$f(\sigma) \equiv 1 - \exp \left\{ - \left[\frac{\sigma - \sigma_s}{\beta} \right]^\alpha \right\} \quad (1)$$

As constantes do material α , β e σ_s são influenciadas por variáveis tais como: condição da superfície, preparação das amostras e temperatura. A forma da distribuição deve ser associada ao α e a maior tensão na qual a probabilidade de falha é zero, ao σ_s . Dos dados experimentais, foram obtidas curvas aplicando o $\ln \ln$ de $f(\sigma)$ como mostra a Eq. (2):

$$\ln \ln [1 - f(\sigma)]^{-1} \equiv \alpha \ln(\sigma - \sigma_s) - \alpha \ln \beta \quad (2)$$

Depois da linearização, o valor de σ_s foi avaliado usando o método dos mínimos quadrados para maximizar o coeficiente de correlação R do ajuste linear e cumulativo. O melhor R sobre o ajuste dos dados experimentais para a resistência das fibras de PET não tratadas e tratadas a plasma de oxigênio e de argônio foi obtido para um valor de σ_s igual zero. [Ferrante, D., Iannace, S., Monetta, T., 1998].

Considerando que, a cura final do compósito em estudo ocorre à temperatura de 100°C, a influência desta temperatura sobre as fibras foi também caracterizada mecanicamente. E uma medida de rugosidade através de análise de imagem, baseada no conceito matemático que fornece a aproximação quantitativa da imagem, foi realizada [Avérous, L., Quantin, J.C., Crespy, A., 1998].

Ainda no campo das análises micromecânicas, alguns autores dedicaram seus estudos na verificação do efeito do tratamento a plasma sobre a interface fibra/resina, encontrando os fatores que afetam a adesão e suas relações quantitativas. Nesse caso a técnica usada foi um ensaio mecânico de adesão, o ensaio de *pull-out*. Tem sido concluído que, com o tratamento, a falha na amostra ocorre preferencialmente no monofilamento, mostrando o aumento da adesão fibra/resina [Gao and Zeng, 1993].

Para o estudo macromecânico do material foram realizados os ensaios de tração nos compósitos de fibras tratadas nas diversas condições e com aquele de fibras não tratadas. Para o ensaio foi seguida a especificação ASTM D 3039/D 3039M 00.

Como o compósito foi inteiramente desenvolvido durante o trabalho, o material foi também caracterizado termicamente. A análise térmica é o nome genérico de uma série de técnicas analíticas, as quais medem as mudanças físicas e químicas nos materiais em função da temperatura e do tempo. A análise térmica mais amplamente usada é a calorimetria exploratória diferencial DSC, que fornece de forma específica medidas de temperatura e fluxos de calor associados às transições dos materiais, além de informações

qualitativas e quantitativas de processos endotérmicos e exotérmicos e de variações na capacidade calorífica dos materiais. Para trabalhos com desenvolvimentos de materiais poliméricos, essa técnica é essencial, pois, fornece uma variedade de medidas fundamentais para a caracterização dos mesmos. Tais medidas incluem temperatura de transição vítrea, ponto de fusão, temperatura e tempo de cristalização, grau de cristalinidade, velocidade e grau de cura; estabilidade térmica etc. Fontana (1998), por exemplo, utilizou a DSC para determinar parâmetros cinéticos de cura de três tipos de resinas termorígidas. Com esta análise pode ser obtida a velocidade de aquecimento envolvida durante a cura das resinas e sabendo-se que a partir dessas temperaturas o aumento na viscosidade das mesmas é tão rápido que seu uso seria impossível, pode-se, através da análise calorimétrica, determinar a temperatura limite para a impregnação de fibras na fabricação dos compósitos.

Outra análise térmica utilizada foi a análise dinâmico-mecânica, a qual foi, também, utilizada em trabalhos precedentes nos quais, com o desenvolvimento de um sistema de monitoramento de cura para o processo RTM, determinou-se o ponto de gel de uma resina epoxi através de análises dinâmico-mecânicas (DMA). [McIlhagger, A., 2000]

A análise de DMA é tradicionalmente realizada no cerne da amostra, porém sobre misturas de polímeros, é possível essa análise se o DMA for aplicado em escala local permitindo uma nova forma de análise microtérmicas. Oulevey, F. (2000) colocou uma amostra em um estágio de aquecimento vibratório observando a amplitude resultante e o movimento da fase através de um microscópio de força atômica acoplado, garantindo o estudo de propriedades elásticas e viscoelásticas locais.

As medidas de DMA fornecem informações sobre propriedades de rigidez e dissipação de energia de materiais carregados ciclicamente, são medidas quantitativas e qualitativas sobre o desempenho do material. É um sistema particularmente útil para os materiais poliméricos que exibem efeitos de tempo, temperatura e frequência sobre suas propriedades mecânicas por causa da sua natureza viscoelástica. Dados considerados essenciais para análise de materiais processados, por exemplo por RTM [Abraham, D., Matthews, S., McIlhagger, R., 1998].

O poli(metacrilato de metila) é relativamente sensível, degradando-se termicamente à temperaturas elevadas através de uma reação de desestimulação da cadeia polimérica levando-a, quase quantitativamente, à formação do monômero. Uma análise termogravimétrica TGA mostra que a decomposição ou a estabilidade do polímero depende da estrutura polimérica ou do tipo de iniciador, radicais livres, ligação químicas existentes [Pavlinec, J., Lazár, M., Csomorová, K., 1997].



CAPÍTULO II - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

II.1. Desenvolvimento de Materiais

II.1.1. Mecanismo de Polimerização da Matriz Poli(metacrilato de metila)

Para se obter o PMMA através da polimerização do monômero metacrilato de metila (MMA) à temperatura ambiente, este foi misturado com o iniciador, o peróxido de benzoíla (DMP) e o acelerador, a dimetil-p-toluidina (DMPT). A estrutura do monômero metacrilato de metila (MMA) está mostrada na Figura 4:

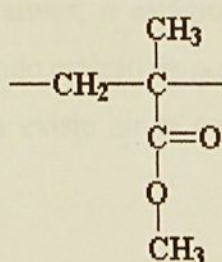


Figura 4 – Metacrilato de Metila

Os mecanismos de polimerização ocorrem por uma reação de redução, Figura 5, a reação entre o iniciador e o acelerador produz o radical livre do peróxido de benzoíla (BPO).

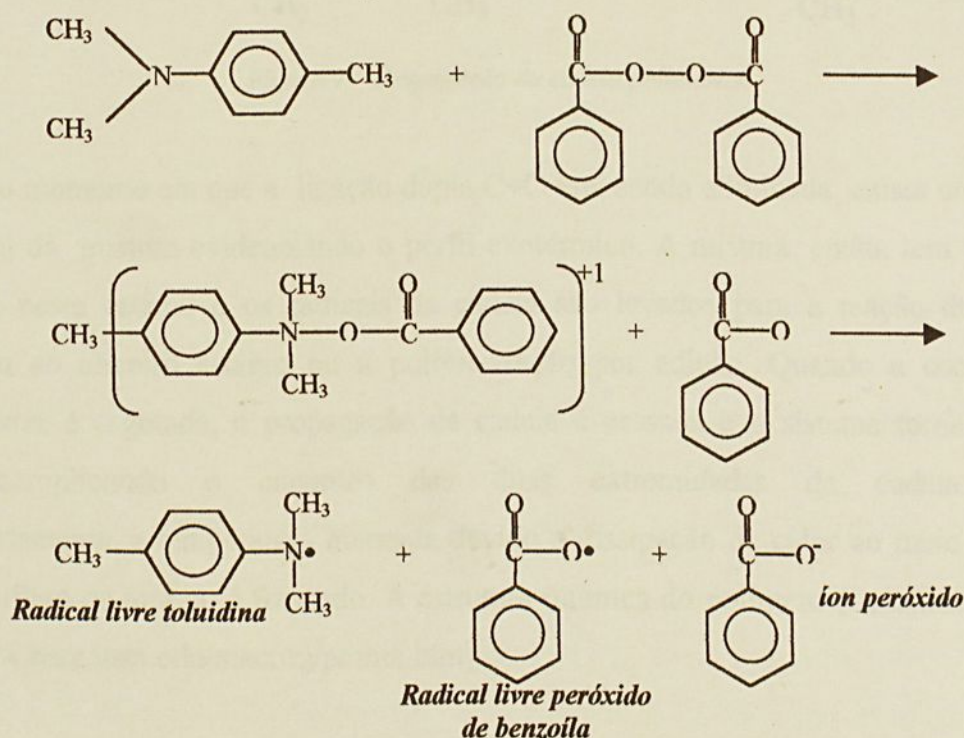


Figura 5 - Mecanismo da reação de redução entre DMPT e BPO

Os radicais livres formados na reação mostrada na Figura 5, podem reagir com o monômero formando centros ativos, como pode ser visto na Figura 4.

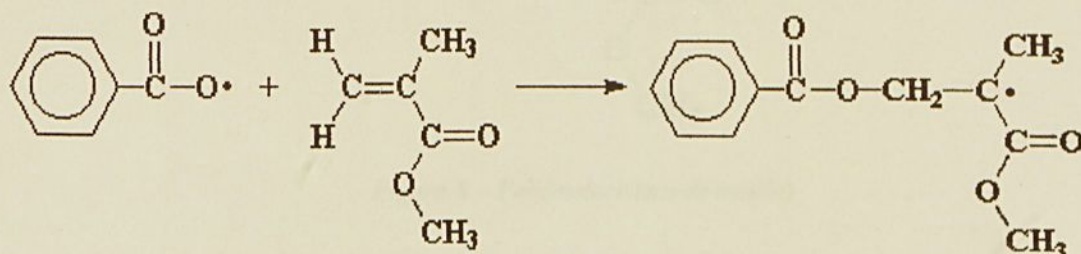


Figura 6 – Reação do radical livre peróxido de benzóila com a molécula de monômero

Da formação dos centros ativos, o estágio de iniciação ocorre no momento em que começa o perfil exotérmico. O segundo estágio da polimerização envolve a propagação da cadeia polimérica; nesta situação a cadeia existe ainda como radical livre. A Figura 7 representa a propagação da cadeia polimérica:

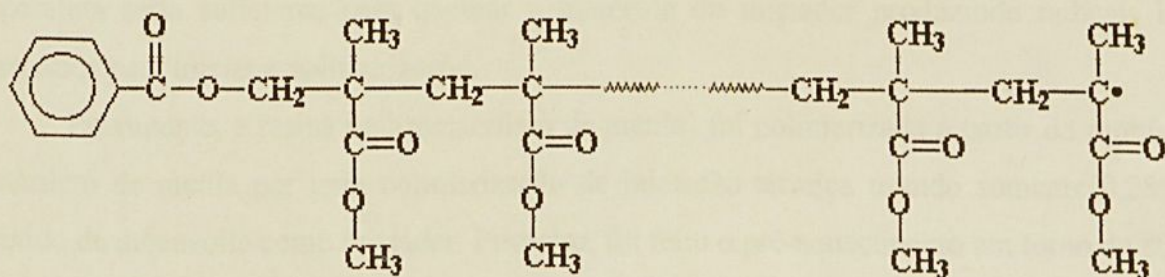


Figura 7 – Propagação da cadeia polimérica

No momento em que a ligação dupla $\text{C}=\text{C}$ está sendo eliminada, existe um aumento na temperatura da mistura evidenciando o perfil exotérmico. A mistura, então, tem a viscosidade aumentada neste estágio e os radicais da cadeia são levados para a reação de terminação, conduzindo ao terceiro estágio ou à polimerização por adição. Quando a concentração de radicais livres é esgotada, a propagação da cadeia é cessada e o sistema torna-se altamente viscoso complicando o encontro das duas extremidades da cadeia polimérica. Consequentemente, a temperatura aumenta devido à dissipação de calor ao meio ambiente e o poli(metacrilato de metila) é formado. A estrutura química do polímero é mostrada na Figura 8 [<http://www.psrc.usm.edu/macrog/pmma.htm>]:

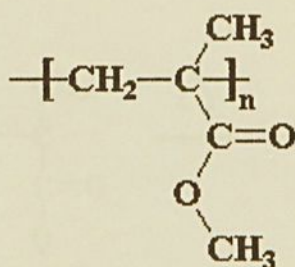


Figura 8 – Poli(metacrilato de metila)

As características do material polimérico obtido através da reação de polimerização tradicional, como alta fragilidade e coloração opaca amarelada eram inapropriadas para a aplicação desejada, para a qual solicitava-se um material transparente e de menor fragilidade.

Assim, o trabalho foi conduzido com o objetivo de se encontrar uma composição adequada que fornecesse as características necessárias ao polímero. Seguindo os procedimentos da polimerização química, os aditivos foram reduzidos até 0,25% de iniciador e 0,0% acelerador, quando foi observado que a temperatura poderia fazer o papel do acelerador; ou seja, a temperatura seria suficiente para quebrar a molécula do iniciador produzindo radicais livres necessários para iniciar a polimerização.

Finalmente, a resina poli(metacrilato de metila) foi polimerizada a partir do monômero metacrilato de metila por uma polimerização de iniciação térmica usando somente 0,25% de peróxido de dibenzoíla como iniciador. Primeiro, foi feito o pré-aquecimento em torno de 80°C a 100°C por 2 horas, quando o líquido tornou-se viscoso. Neste momento, aconteceu a decomposição do iniciador peróxido de dibenzoíla em radicais livres de peróxido de benzoíla induzida pela temperatura. O possível mecanismo de reação para a indução da quebra do peróxido de dibenzoíla via térmica está indicado na Figura 9.

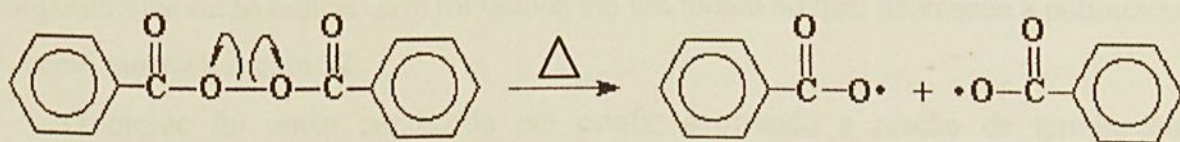


Figura 9 – Mecanismo de reação de quebra do peróxido de dibenzoíla em radicais livres via térmica

Os radicais livres de peróxido de benzoíla produzidos com a temperatura, reagiram com o monômero de MMA originando centros ativos e a mistura começou a tornar-se viscosa, o sistema neste estágio permaneceu a 100°C. O mecanismo da reação ocorrida está indicado na Figura 10:

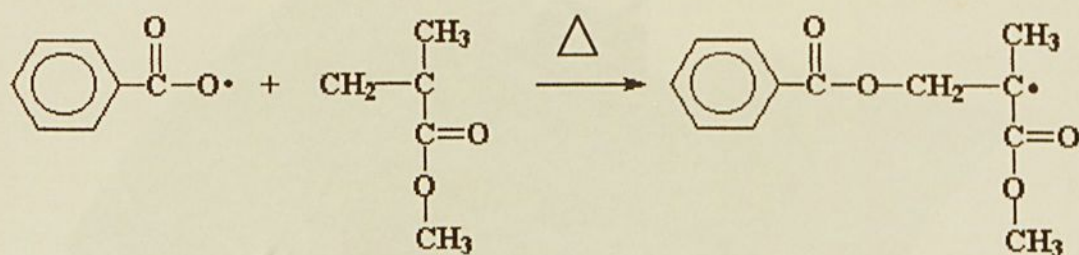


Figura 10 – Reação dos radicais livres do peróxido de benzoíla com o monômero de metacrilato de metila via térmica

A partir da formação dos centros ativos, a mistura continuava a 100°C e aconteceu o segundo estágio, como na polimerização à temperatura ambiente, e teve início a propagação da cadeia; nesta situação a cadeia ainda existia como um radical livre e, portanto, a viscosidade da mistura era muito alta. A Figura 11 representa a propagação da cadeia polimérica:

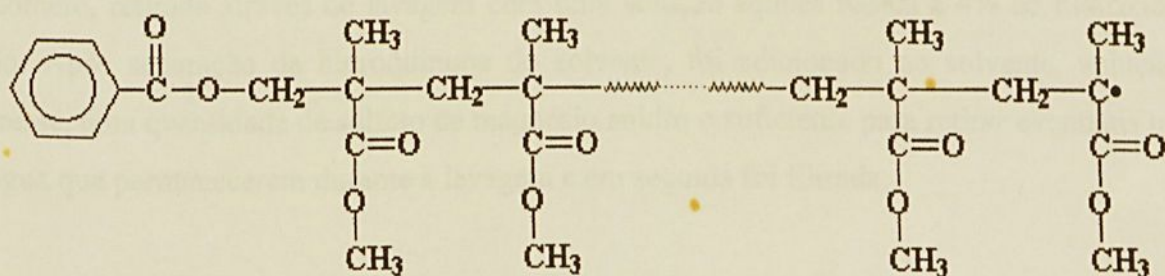


Figura 11 – Propagação da cadeia

Neste estudo, quando foi atingido o segundo estágio a mistura exibia alta viscosidade e foi cessada a reação conduzida sobre um chapa aquecedora. A mistura que ainda apresentava a cadeia polimérica como radical livre foi vazada em um molde no qual aconteceu a polimerização final, como mostra a Figura 12.

O molde foi então conduzido em estufa, ocorrendo a reação de terminação de polimerização, ou o terceiro estágio. A temperatura da estufa foi, então, aumentada lentamente de modo a permitir a liberação de gases formados durante a reação de terminação, evitando a formação de vazios no material e dando tempo suficiente para o crescimento da cadeia polimérica. O molde permaneceu na estufa por cerca de 3 horas a 100°C. Então a temperatura foi aumentada a 115°C por meia hora para assegurar que a reação de polimerização fosse completada e garantir a ausência de traços de monômeros na placa de polímero.

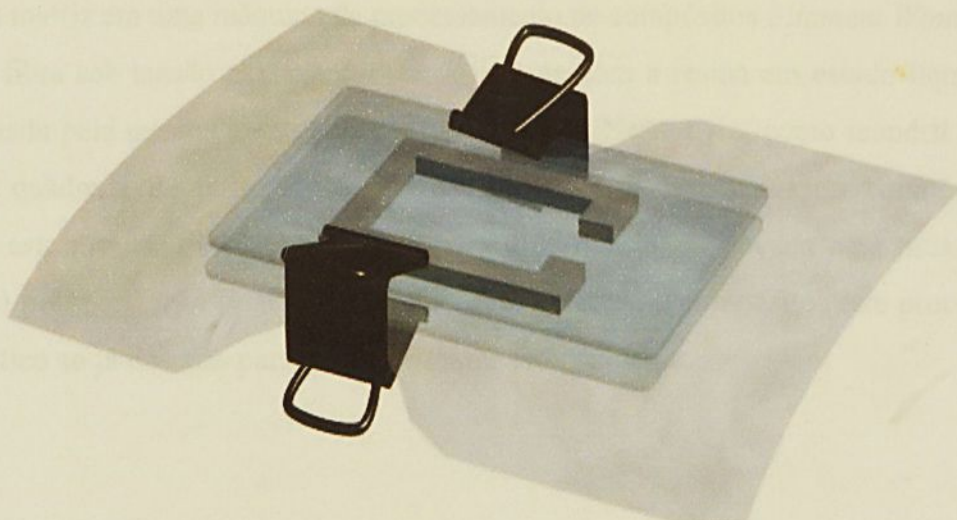


Figura 12 – Molde para a cura final da placa de poli(metacrilato de metila)

É importante ressaltar que antes de ser usada para a preparação da matriz a solução solvente metacrilato de metila teve a hidroquinona, que tinha a função de estabilizante do monômero, retirada através de lavagem com uma solução aquosa básica a 4% de hidróxido de sódio. Após separação da hidroquinona do solvente, foi adicionado ao solvente, solução de interesse, uma quantidade de sulfato de magnésio anidro o suficiente para retirar eventuais traços de água que permaneceram durante a lavagem e em seguida foi filtrada.

II.1.2. A Fibra

A fibra de poli(etileno tereftalato) (PET) foi fornecida pela Montefiber SpA (Acerra, Nápoles - Itália). Como características físicas, esta fibra é formada por filamentos de diâmetro médio igual a 13 μm de um material transparente, apresentando valores médios de módulo de elasticidade de 1 GPa e resistência à tração de 998 MPa. Tratava-se de uma fibra dúctil com deformação à ruptura em torno de 25%, portanto compatível com uma matriz de PMMA com deformação à ruptura de 13% e de baixa energia superficial.

II.1.3. O Compósito Fibra de PET tratada a Plasma e Matriz PMMA

O compósito desenvolvido neste trabalho é um material fibroso contínuo unidirecional 90°. As fibras foram previamente tratadas por plasma de oxigênio e de argônio e em seguida

acopladas à matriz em uma máquina de processamento de compósitos *Filament Winding*.

A fibra sob tensão passava em um recipiente com a resina em estado líquido viscoso, sendo molhada pela mesma e enrolada sobre o mandril. Neste caso, como mandril foi utilizada uma placa quadrada de teflon de forma a se obter dois laminados do compósito fibroso. Terminado este processo a placa de teflon com o compósito foi levada para uma estufa e foi conduzida à polimerização final da resina formando, assim, o compósito; este processo de cura final é idêntico ao já descrito para a cura da resina isoladamente.

II.2. Tratamento a Plasma

Para aumentar a energia superficial das fibras de PET, as mesmas foram tratadas no interior de um reator a plasma cilíndrico de aço inox, com câmara de $36 \times 10^3 \text{ cm}^3$, incluindo as regiões contendo janelas. O plasma de tratamento foi estabelecido entre os dois eletrodos de inox circulares, planos e paralelos medindo 13cm de diâmetro e espaçados 5cm, como demonstra a Figura 13. O eletrodo superior foi polarizado com Radio Frequência e o eletrodo inferior que servia de suporte para as fibras, foi aterrado.

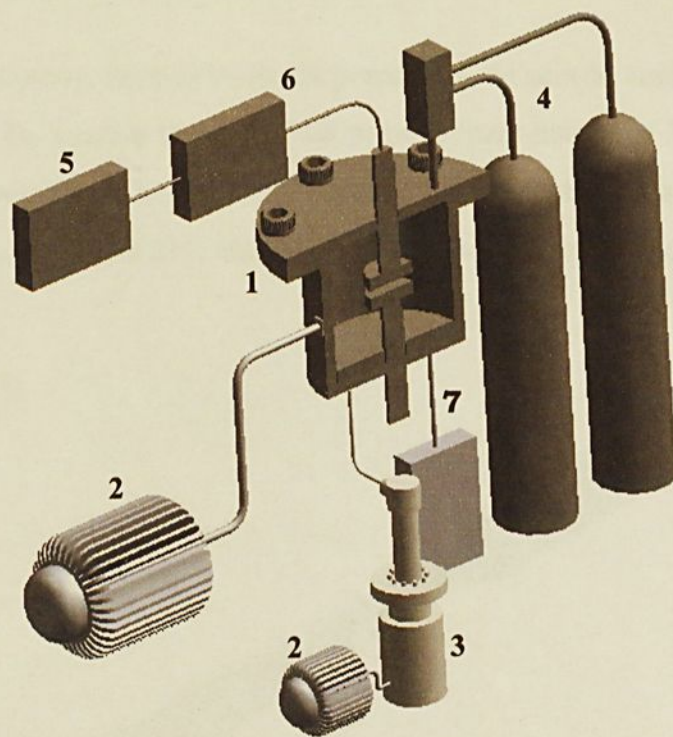


Figure 13 – Esquema do Reator a Plasma: (1) Câmara de Reação; (2) Bomba Mecânica; (3) Bomba Turbomolecular; (4) Controle de Fluxo de Massa; (5) Gerador de Radio frequência; (6) Casador de Impedância; (7) Controle de Pressão.

A pressão de operação do sistema, antes do tratamento foi controlado por medidor

Pirani e Barocell e, durante o tratamento, por medidor Pirani, estando o sistema atuando unicamente com bombas mecânicas, em pressão de operação estabelecida em 40 Pa.

Após inserido o argônio ou o oxigênio na câmara de tratamento e estabelecida as condições de fluxo de gás de 20 sccm e pressão, o plasma foi gerado entre os dois eletrodos de aço inox no interior do reator. A excitação do gás e a criação da descarga, ocorreram por fonte de Rádio Frequência de 13,56 MHz e potência fixa de 50 W.

Os tempos de tratamentos das fibras, tanto para o plasma proveniente da descarga em argônio quanto em oxigênio foram de 5 s, 20 s 30 s e 100 s.

Após tratamento, as amostras foram retiradas do reator, tão logo fosse atingida a pressão de base de bomba mecânica, sendo fechada a válvula de admissão de argônio ou oxigênio e então lentamente admitido o ar no sistema, tal que a pressão atingisse níveis atmosféricos e o reator pudesse ser aberto.

Os gases oxigênio e argônio foram usados com o objetivo de produzir os mecanismos de *sputtering* and *etching*.

II.3. Caracterização Micromecânica

II.3.1. Ensaio de Tração na Matriz

Os corpos-de-prova de PMMA foram preparados de acordo com a especificação ASTM D 638-99, Figura 14. Os ensaios foram realizados no Departamento de Engenharia de Materiais de Produção da Universidade de Nápoles "Federico II" em um equipamento INSTRON 4204 com a uma velocidade constante de 2 mm/min com uma célula de carga de 5 kN.

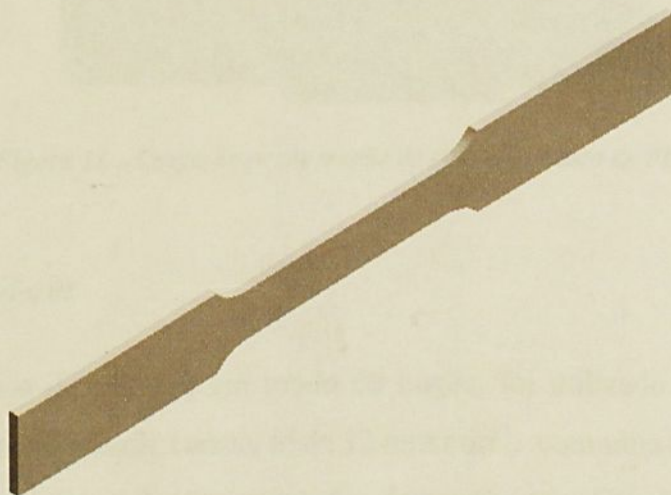


Figura 14 – Corpo-de-prova de tração da resina PMMA

II. 3.2. Ensaios de tração no monofilamento

Para os testes de tração nos monofilamentos tratados a plasma e não tratados foi usado também o mesmo equipamento INSTRON 4204 a uma velocidade constante de 12 mm/min com uma célula de carga de 10 N. O monofilamento da fibra de PET foi montado em uma moldura de papel cartão retangular com um comprimento de 40 mm de acordo com a especificação ASTM D3379; em seguida, este corpo-de-prova de tração foi fixado entre as garras da máquina de ensaio, após o que, teve as laterais cortadas de forma a carregar somente o monofilamento, como demonstrado na Figura 15.

Foram ensaiadas em tração as fibras não tratadas, as fibras tratadas a plasma e, ainda, as fibras tratadas a plasma e expostas à temperatura de 100°C por uma hora. Esta exposição térmica foi realizada já que durante a manufatura dos compósitos, estas fibras sofreriam necessariamente a exposição à temperatura pelo fato da polimerização da matriz ser efetuada a 100°C.

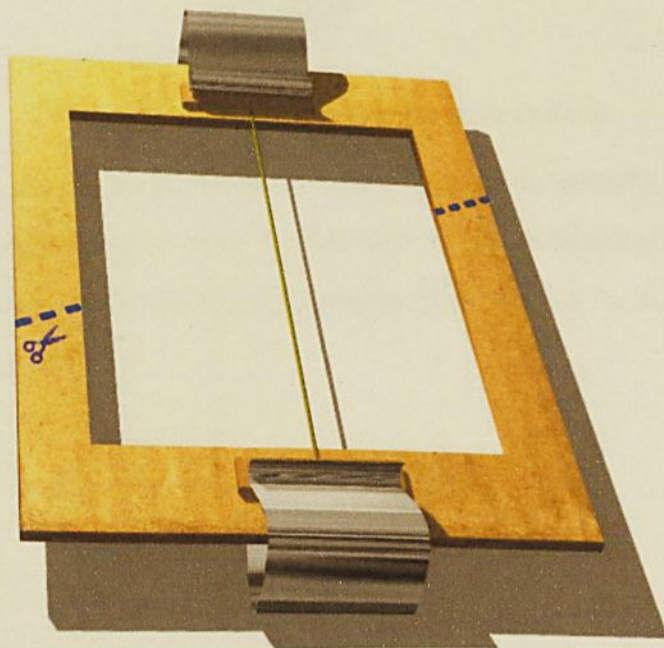


Figura 15 – Corpo-de-prova tração do monofilamento de PET

II. 3.3. Ensaios de Pull-out

Para os ensaios de *pull-out* em modo de tração, foi utilizado o mesmo equipamento INSTRON 4204 a uma velocidade constante de 12 mm.min⁻¹, com uma célula de carga de 10 N. Os corpos-de-prova de *pull-out* foram preparados de acordo com Gao and Zeng, (1993). Como mostra a Figura 16, uma das extremidades do monofilamento foi embebida em um disco de

resina sendo introduzido em um cilindro de alumínio que foi fixado na garra inferior da máquina; a outra extremidade foi colada entre dois cartões e, então, presa na garra superior da máquina de tração sendo esta acoplada à célula de carga do equipamento.



Figura 16 – Corpo-de-prova do ensaio de Pull-out

A espessura do disco que determinou o comprimento de imersão l do monofilamento no disco de resina foi mantido em 3 mm; o diâmetro do monofilamento foi medido por um microscópio calculando-se a área interfacial. A adesão fibra resina τ foi definida de acordo com a equação 3 de Gao e Zeng, (1993):

$$\tau \equiv \frac{P}{\pi \cdot d \cdot l} \equiv \frac{\text{Carga de Falha}}{\text{Área interfacial}} \quad (3)$$

II.4. Caracterização Macromecânica

II.4.1. Ensaios de Tração Longitudinal no Compósito

Estes ensaios foram realizados no DEMAR/FAENQUIL em uma máquina de ensaios MTS 310 - ensaios estáticos e dinâmicos para corpos-de-prova de tração longitudinal com fibras tratadas a plasma de Ar e de O₂ em tempos de 5 s e 20 s. Os ensaios de tração longitudinal de compósitos de fibras tratadas em tempos de 30 s e 100 s foram realizados no Departamento de Engenharia de Materiais e de Produção da Universidade de Nápoles “Federico II” onde foi utilizado o equipamento INSTRON 4204 a uma velocidade constante de 7 mm/min com uma célula de carga de 5 kN.

Foram medidos os módulos de elasticidades do compósito acoplando-se um extensômetro adequado, a leitura foi realizada até o limite anterior à ruptura do material. A Figura 14 mostra o corpo-de-prova preparado de acordo com a norma ASTM D 3039 para propriedades de tração em compósitos de matrizes.

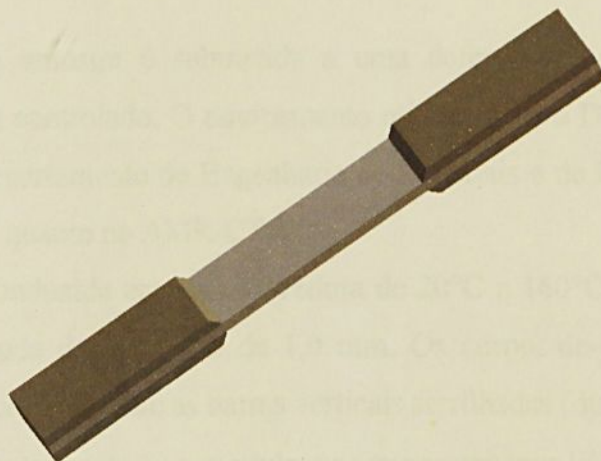


Figura 17 – Corpo-de-prova de tração do composto fibroso

II.5. Caracterização Térmica

Foram conduzidas análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA) e análise dinâmico-mecânica (DMA) nas resina de poli(metacrilato de metil) e nos compósitos de fibras tratadas a plasma de oxigênio e de argônio e também das fibras não tratadas.

II.5.1. Calorimetria Exploratória Diferencial

O DSC foi conduzido para a matriz de PMMA em atmosfera dinâmica de nitrogênio, razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, em um intervalo de 50°C a 150°C ; a temperatura e o fluxo de calor associados com as transições do material foram medidos, indicando a evolução do material com a variação na composição até que o material desejado fosse obtido.

Os compósitos produzidos com fibras tratadas a plasma foram também analisados em DSC, num intervalo de 30°C a 500°C . Foram obtidas curvas de Fluxo de Calor X Temperatura, para verificação de mudanças nas transições dos materiais. Um equipamento DSC DuPont mod.2910 no Departamento de Engenharia de Materiais e de Produção da Universidade de

Nápoles "FedericoII" e e um DSC Pirys Perkin Elmer no AMR/CTA foram usados para realizar as análises de calorimetria exploratória diferencial.

II.5.2. Análise Dinâmico-Mecânica

Neste ensaio a amostra é submetida a uma deformação oscilatória dentro de um intervalo de temperatura controlado. O equipamento utilizado foi o DMA 2980 DuPont, o qual foi utilizado tanto no Departamento de Engenharia de Materiais e de Produção da Universidade de Nápoles "FedericoII" quanto no AMR/CTA.

A análise foi conduzida em uma varredura de 20°C a 160°C, no Modo de Frequência Fixa (1Hz) com amplitude de oscilação de 1,0 mm. Os corpos-de-prova com dimensões de (40x13x0,3) mm foram colados entre as barras verticais serrilhadas (distância de 8 mm).

Foram obtidos a tangente δ , o modulo de armazenamento E' e o módulo de perda E'' . Geralmente evidencia-se a T_g no ponto coincidente da queda do módulo E' e máximos de E'' e $\tan \delta$.

II.5.3. Análise Termogravimétrica

Um analisador termogravimétrico Shimadzu TGA-50H foi utilizado no Departamento de Química da Faculdade de Engenharia Química de Lorena, para analisar a resina e os compósitos. Amostras com massa média de 14 mg foram examinadas numa razão de aquecimento de 20°C/min, em atmosfera de nitrogênio num fluxo de 20 ml/min, em um intervalo de temperatura de 30 a 500°C.

Na análise termogravimétrica a massa da amostra é registrada continuamente enquanto a temperatura aumenta com uma velocidade constante. A perda de massa ocorre quando substâncias voláteis absorvidas são retiradas e à altas temperaturas, com a degradação do polímero, ocorre a formação de produtos voláteis.

II.6. Ângulo de Contato

Para a medida de ângulo de contato foi usado um Goniômetro Ramè-Hart com uma câmera CCD acoplada e uma microseringa contendo o líquido a ser depositado sobre a

superfície. A gota tem volume constante igual a $0,2 \mu\text{l}$.

O ângulo de contato é medido pela tangente da curvatura da gota de fluido formada na superfície sólida, Figura 18, a qual, neste caso, tratava-se de filmes de PET estirados os quais apresentavam as mesmas características físicas das fibras estudadas neste trabalho de tese. Os filmes receberam previamente tratamentos a plasma em todas as condições já citadas anteriormente.

A partir dos ângulos de contato obtidos foram calculados o trabalho de adesão W_a e a energia superficial γ_{sl} do filme de PET com os tratamentos.[Connor, M., Bidaux, J. E. and Månson, A. E., 1997]

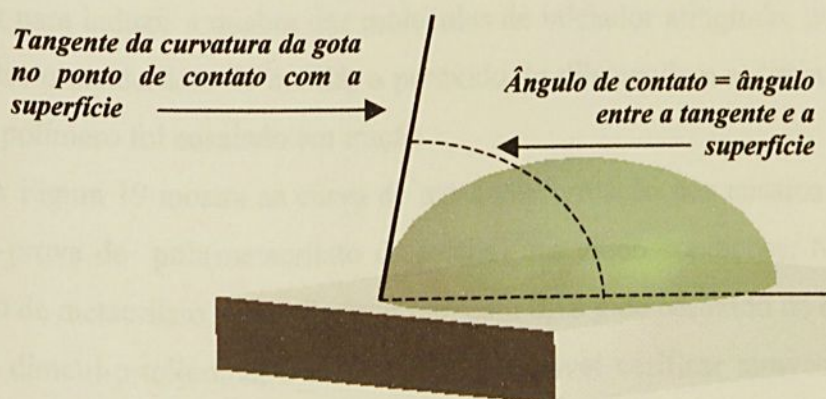


Figura 18 – Definição de ângulo de contato entre a gota de fluido e a superfície sólida

II.7. Microscopia Eletrônica de Varredura

Para análise morfológica da superfície foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura LEO 220S. A partir destas imagens foram calculados os perfis de rugosidade das superfícies das fibras de PET tratadas a plasma a 5 s, 20 s, 30 s e 100 s expostas e não expostas à temperatura.

Foi usado um microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM5310 no INPE de São José dos Campos para análise de fraturas dos corpos-de-prova de tração do compósito fibra de PET/matriz de PMMA.

CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÕES

III.1. CARACTERIZAÇÃO MICROMECHANICA

III.1.1. Ensaio de Tração da Matriz de PMMA

Nos primeiros experimentos, para uma certa quantidade de monômero, foram usados um iniciador para fazer ligações entre as moléculas deste monômeros e formar o polímero e, ainda, um acelerador para induzir a quebra das moléculas de iniciador atingindo, portanto, a polimerização. A reação entre o metacrilato de metila, o peróxido de dibenzoíla e a dimetil-p-toluidina ocorreu e em seguida o polímero foi ensaiado em tração.

A Figura 19 mostra as curva de tensão/deformação dos ensaios de resistência à tração dos corpos-de-prova de poli(metacrilato de metila) nas cinco condições. Na composição A: 10 g do monômero de metacrilato de metila reagiram com 0,18 g de peróxido de dibenzoíla como iniciador e 0,09 g de dimetil-p-toluidina, o acelerador. É possível verificar através das curvas que, para esta composição, o material obtido apresentou baixa deformação na fratura, 1,3 %, e uma resistência à tração de 14,4 MPa.

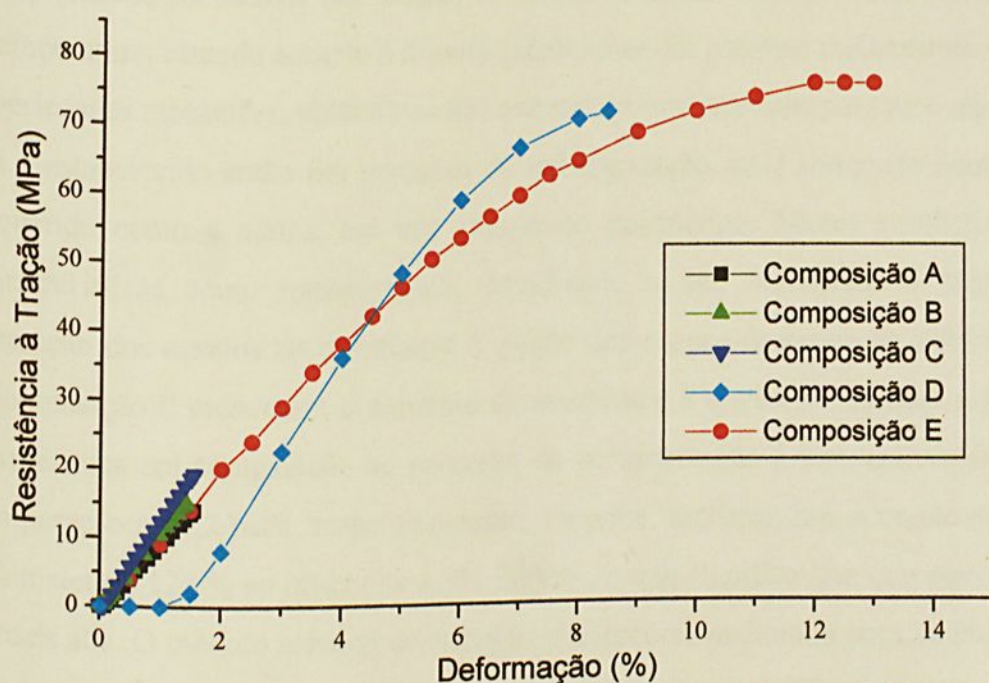


Figura 19 – Curva típica dos ensaios de tração com os corpos-de-prova de PMMA.

A composição foi então modificada, utilizando uma quantidade menor de iniciador e

acelerador de 0,16 g e 0,08 g, respectivamente, obtendo-se portanto a composição B, a qual apresenta o dimetil-p-toluidina, que gerou uma coloração amarela opaca ao material. Pode ser observado nas curvas que o polímero é um material frágil apresentando baixa deformação na fratura, 1,4%, e uma resistência à tração de 15,2 MPa.

Em seguida, sendo reduzido para 0,14g de iniciador e 0,07g de acelerador, obteve-se a composição C. Foram verificadas nova modificações nas características mecânicas do polímero, o qual apresentou caráter frágil com uma deformação de 1,6 % e baixa resistência à tração, 19,5 MPa.

Para as condições atribuídas à composição D, foram verificadas mudanças significativas nas características mecânicas do polímero, o qual apresentou uma deformação na fratura de 8,5% e uma resistência à tração de 71,1 MPa. Isto é justificado pela preparação do material ter sido feita utilizando-se de temperatura de até 100°C. No entanto, o material apresentou uma coloração amarela opaca, atribuída à presença de 0,05 g de dimetil-p-toluidina como acelerador; para o iniciador foi usado 0,10 g peróxido de benzoíla para 10 g de solução do monômero. Observou-se que a temperatura foi suficiente para clivar as moléculas de iniciador e dar início à polimerização.

A pesquisa foi então direcionada para uma polimerização por iniciação térmica do monômero com uma quantidade mínima de iniciador, 0,025 g para 10 g de solução de monômero, chamada composição E, a qual forneceu um material menos frágil, deformação de 12,5% e com melhores propriedades mecânicas em tração, 75 MPa. Através deste processo de polimerização utilizando temperatura, estando ausente a dimetil-p-toluidina, foi possível melhorar as características físicas e propriedades mecânicas, obtendo-se um material polimérico transparente e mais dútil.

Foi a estabelecido então um processo de polimerização mais adequado para obtenção do material requerido como a matriz em um compósito polimérico. Nestas condições o material indicava características como transparência, ductilidade e alta resistência à tração. A curva tensão/deformação dos ensaios de resistência à tração dos corpos-de-prova de poli(metacrilato de metila) de composição E mostraram o aumento da resistência à tração obtida com a polimerização por iniciação térmica em comparação ao processo de polimerização à temperatura ambiente; 73,4 MPa em comparação a 15,2 MPa, respectivamente. Ocorreu, também, um aumento da deformação na fratura do material, 12,5% ao invés dos 1,3% iniciais, o que significa que este material apresenta ductilidade mais alta. O módulo elástico do material manteve-se inalterado com as modificações da composição e processo de polimerização, permanecendo em torno de 1 GPa.

III.1.2. Ensaio de Tração no Monofilamento

A Tabela I mostra os resultados dos ensaios de resistência à tração para fibras de PET tratadas a plasma frio por Rádio Frequência usando como gases o oxigênio e o argônio, para tempos iguais a 5 s, 20 s, 30 s e 100 s. Estão também indicados o número de amostras ensaiadas, a resistência média, o desvio padrão e os maiores e menores valores de resistência à tração (σ_{max} e σ_{min}).

Resultados experimentais representados na Tabela I mostram que o tratamento a plasma frio, usando oxigênio e argônio, foi responsável por uma redução nos valores de resistência à tração em comparação às fibras não tratadas. Contudo, a maior redução na resistência à tração foi observada para os maiores tempos de tratamento a plasma de O₂.

Tabela I – Valores de resistência à tração das fibras de PET tratadas a plasma frio usando os gases de oxigênio e de argônio

Tratamento	Amostras	σ (MPa) Média	Sdt (MPa)	σ_{max} (MPa)	σ_{min} (MPa)	(%)
0"	41	998	177	1383	615	
O ₂ 5"	57	858	121	1229	536	-14
O ₂ 20"	27	984	159	1231	614	-2
O ₂ 30"	10	747	52	846	693	-25
O ₂ 100"	9	590	149	846	460	-41
A _r 5"	18	819	161	1073	462	-18
A _r 20"	17	859	68	923	691	-14
A _r 30"	10	732	110	846	539	-27
A _r 100"	10	762	112	847	614	-24

Sdt.... Desvio padrão
(%)... Variação da resistência à tração média em relação ao material não tratado (998 MPa)
- Redução na resistência à tração

Para os gases oxigênio e argônio os resultados mostram que para as fibras de PET tratadas em 5 s, reduções na resistência a tração média comparadas às fibras não tratadas são de 14% e 18%, respectivamente. Para tempos de tratamento iguais a 20 s, as diferenças entre fibras tratadas e não tratadas, em gases oxigênio e argônio, são 2% e 14%, respectivamente. No caso de 30 s e 100 s, reduções na resistência à tração média comparadas às fibras não tratadas são 25%, 41% e 27% e 24%, para ambos os gases. Estes resultados indicam que, a partir de um decréscimo inicial para 5 s,

um melhor desempenho mecânico foi obtido para 20 s de tratamento. Além do mais, para o tratamento a plasma de oxigênio em 20 s, foi observada uma redução de apenas 2% em comparação com as fibras não tratadas.

O aumento do tempo de tratamento, além de 20 s, resultou para ambos os gases, em um decréscimo significativo na resistência à tração média.

Para plasma de argônio, aumentando o tempo de tratamento de 30 s para 100 s causou um leve aumento na resistência à tração média, porém, ainda menor do que a resistência à tração média para fibras não tratadas; por outro lado, para o plasma de oxigênio o aumento do tempo de tratamento resultou em um contínuo decréscimo na resistência à tração média.

O efeito do tempo de tratamento sobre a resistência à tração das fibras de PET é mais sensível para o plasma de oxigênio do que para o plasma de argônio. O aumento do tempo de tratamento é importante desde que a descarga química necessite de um tempo para atingir o estado estável devido à competição entre o fenômeno de *etching* e as reações de modificação [Occhiello, M. et al, 1992].

Análises do desvio padrão indicam um resultado ligeiramente diferente para as fibras de PET tratadas a plasma de argônio. Resultados experimentais dos ensaios de resistência à tração, σ_{max} e σ_{min} , mostraram a mesma tendência indicada para a resistência à tração média; tratamentos a plasma frio usando os gases oxigênio e argônio foram os responsáveis pelos menores valores de σ_{max} e σ_{min} em comparação às fibras não tratadas, com efeito mais pronunciado para os tempos de tratamento de 5 s, com exceção para o plasma de argônio 20 s.

A Tabela II mostra os resultados de resistência à tração para fibras expostas a 100°C depois de submetidas ao tratamento a plasma de oxigênio e argônio por 5 s, 20 s, 30 s e 100 s. O número de amostras ensaiadas para cada condição, o desvio padrão, a variação da resistência à tração média em relação ao material não tratado e os valores de resistência à tração máximo e mínimos estão também indicados na Tabela II.

Análises da mesma mostram, para o plasma de oxigênio, um aumento na resistência à tração para tempos de tratamento iguais a 5 s, 20 s e 30 s e uma diminuição para 100 s, em comparação às fibras não tratadas. Para o plasma de argônio, os resultados experimentais da Tabela II mostram, para o tratamento de 5 s, que a resistência à tração média é menor do que para as fibras não tratadas. Em ambos os casos ocorre um aumento na resistência à tração média para o tempo de tratamento de 20 s, diminuindo novamente para 30 s e 100 s. Dados experimentais indicaram que,

para ambos os gases, o aumento no tempo de tratamento a plasma frio, com posterior exposição a 100°C, é responsável por uma redução na resistência à tração média. Um desvio padrão muito alto foi obtido em alguns casos.

Tabela II – Valores de resistência à tração das fibras de PET tratadas a plasma frio usando os gases oxigênio e argônio pós expostas a 100°C por 1 h.

<i>Tratamento</i>	<i>Amostras</i>	σ (MPa) <i>Média</i>	<i>Std</i> (MPa)	(%)1	(%)2	σ_{max} (MPa)	σ_{min} (MPa)
0"	41	998	177		18	1383	615
O2 5"	9	1033	381	3.5	37	1689	538
O2 20"	8	1112	337	11	30	1844	691
O2 30"	9	1024	292	2.6	28	1771	766
O2 100"	9	990	157	-0.8	16	1230	766
Ar 5"	9	871	138	-13	16	1000	693
Ar 20"	8	1013	274	1.5	27	1510	843
Ar 30"	10	953	194	-4.5	20	1463	777
Ar 100"	8	976	475	-2.2	49	1847	616

(%)1... Variação da resistência à tração média em relação ao material não tratado (998 MPa)

(%)2 Variação do desvio padrão em relação à resistência à tração média

- ... Redução na resistência à tração média

Cinco tratamentos de dados com os dados de resistência a tração, para fibras expostas à 100°C anteriormente tratadas a plasma de oxigênio e argônio para tempos de 5 s, 20 s, 30 s e 100 s, estão representadas nas Tabelas de III a V.

A Tabela III foi preparada excluindo-se o maior e o menor valores de resistência à tração; a Tabela IV refere-se ao tratamento de dados eliminando-se o menor valor e os dois menores valores de resistência; a Tabela V foi preparada excluindo-se o maior valor de resistência à tração e os dois maiores valores de resistência à tração, em cada condição.

Analisando-se os dados de resistência à tração média como uma função do tempo de tratamento na Tabela III para os gases oxigênio e argônio, os valores de resistência à tração média são menores do que para as fibras não tratadas (998 MPa); exceção feita para o oxigênio a 5 s e 20 s. Além do mais, existe uma tendência inicial do mesmo comportamento observado para fibras tratadas a plasma de oxigênio e argônio sem pré-aquecimento a 100°C, indicado na Tabela I.

Tabela III – Resistência à tração das fibras de PET tratadas em plasma frio e pós expostas a 100°C; o maior e menor valores não foram considerados.

Tratamento	Amostras	σ (MPa) média	Std (MPa)	(%)	σ_{Min} (MPa)	σ_{Max} (MPa)	$\sigma_{Max} - \sigma_{Min}$ (MPa)
O2 5"	7	1010	284	1.2	767	1463	696
O2 20"	6	1059	116	6.1	999	1288	289
O2 30"	7	954	61	-4.4	844	999	155
O2 100"	7	987	121	-1.1	843	1154	311
Ar 5"	7	889	107	-1.1	393	999	306
Ar 20"	6	959	135	-3.9	843	1228	385
Ar 30"	8	912	65	-8.6	843	999	156
Ar 100"	6	892	327	-1.1	616	1535	919

(%)... Variação da resistência à tração média em relação ao material não tratado (998 MPa)

- ... Redução na resistência à tração média

A Tabela IV mostra a mesma tendência para a resistência à tração média nos tratamentos de dados excluindo-se a menor resistência à tração e os dois menores valores de resistência. Não é possível indicar alguma tendência dos dados experimentais da Tabela IV; nos quais os maiores valores de desvio padrão estão indicados.

Tabela IV – Resistência à tração das fibras de PET tratadas em plasma frio e pós expostas a 100°C; o menor valor e os dois menores valores não foram considerados.

Tratamento	Sem o menor valor						Sem os dois menores valores					
	Amostras	σ (MPa) Média	Std (MPa)	(%)	σ_{Min} (MPa)	σ_{Max} (MPa)	Amostras	σ (MPa) Média	Std (MPa)	(%)	σ_{Min} (MPa)	σ_{Max} (MPa)
O2 5"	8	1095	356	10	767	1689	7	1142	357	14	767	1689
O2 20"	7	1171	315	17	999	1844	6	1200	335	20	999	1844
O2 30"	8	1056	294	5.8	844	1771	7	1087	304	8.9	922	1771
O2 100"	8	1018	142	2.0	843	1230	7	1042	133	4.4	844	1230
Ar 5"	8	903	107	-9.5	693	1000	7	932	70	-6.6	843	1000
Ar 20"	7	1038	242	4.0	843	1510	6	1070	248	7.2	921	1510
Ar 30"	9	973	193	2.5	843	1463	8	989	200	-0.9	844	1463
Ar 100"	7	1028	469	3.0	667	1847	6	1088	483	9.0	691	1847

(%)... Variação da resistência à tração média em relação ao material não tratado (998 MPa)

- ... Redução na resistência à tração média

Os dados experimentais da Tabela V, excluindo-se os dois maiores valores, confirmados pela análise superficial de fratura, mostram que tempos de tratamento maiores que 100s com plasma de argônio, causam uma importante degradação na superfície da fibra.

Tabela V – Resistência à tração das fibras de PET tratadas em plasma frio e pós expostas a 100°C, maior valor e os dois maiores valores não foram considerados.

Tratamento	Sem o maior valor						Sem os dois maiores values					
	Amostras	σ (MPa) Média	Std (MPa)	(%)	σ_{Min} (MPa)	σ_{Max} (MPa)	Amostras	σ (MPa) Média	Std (MPa)	(%)	σ_{Min} (MPa)	σ_{Max} (MPa)
O2 5"	8	951	311	-4.7	538	1463	7	878	251	-12	538	1308
O2 20"	7	1007	175	0.9	691	1288	6	960	135	-3.8	691	1072
O2 30"	8	931	87	-6.7	767	999	7	922	89	-7.6	767	999
O2 100"	8	960	137	-3.8	767	1154	7	932	121	-6.6	767	1077
Ar 5"	8	855	138	-14	616	999	7	833	135	-17	616	999
Ar 20"	7	1038	242	4.0	921	1228	6	895	40	-10	843	922
Ar 30"	9	896	77	-10	767	999	8	882	72	-12	767	999
Ar 100"	7	852	317	-15	616	1535	6	738	107	-26	616	922

(%)... Variação da resistência à tração média em relação ao material não tratado (998 MPa)
- ... Redução na resistência à tração média

Na Tabela VI o tratamento de dados sem os dois maiores valores mostra um comportamento para a resistência à tração média similar àquele indicado na Tabela I. Para o tratamento a plasma usando os gases oxigênio e argônio, os valores de resistência à tração média são menores em comparação à resistência à tração média para as fibras não tratadas. Para o tratamento com o oxigênio, 5 s é o tempo de tratamento no qual foi obtida a menor resistência à tração média. Em ambos os casos ocorreu um aumento na resistência à tração média para 20s diminuindo em seguida para 30 s e 100 s. É também importante observar os menores valores para o desvio padrão em comparação à Tabela II.

Os valores de resistência à tração média das fibras tratadas e expostas a 100°C são levemente maiores do que aqueles indicados na Tabela I, indicando que a exposição é responsável por um aumento na resistência mecânica das fibras tratadas. Este comportamento é, provavelmente, associado à minimização do efeito concentrador de tensão devido aos defeitos superficiais originados pelos tratamentos a plasma frio, fenômeno que será melhor explicado posteriormente no item de perfil de rugosidade.

Uma comparação entre os dados das Tabelas I e V mostra, para quase todos os resultados, uma redução menor na resistência à tração média para o material tratado a plasma e exposto a 100°C. É também interessante observar que tanto para o plasma de oxigênio quanto para o plasma de argônio, em 20 s de tempo de tratamento ocorreu a menor redução nos valores de resistência à tração média.



III.1.3. Perfil de Rugosidade

Análises superficiais, usando microscopia eletrônica de varredura das fibras tratadas e não tratadas a plasma de oxigênio e de argônio por 5 s, 20 s, 30 s e 100 s, estão representadas nas Figuras 20a a 28a, respectivamente. Os perfis de rugosidade, obtidos através do método da linha de varredura, estão representados nas Figuras 20b a 28b e as distâncias médias dos intervalos de rugosidade para cada condição foram calculadas.

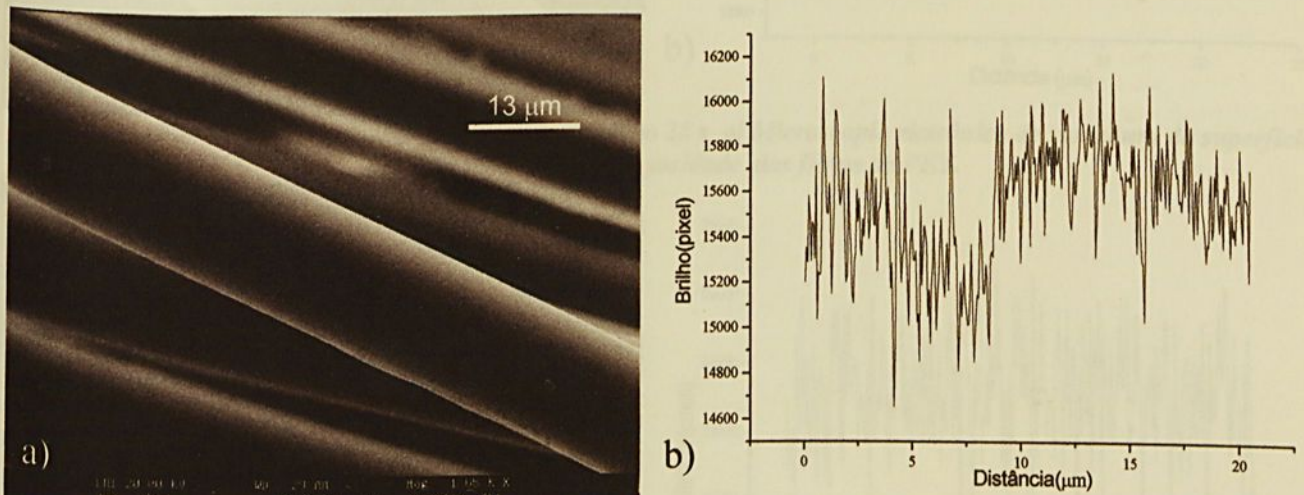


Figura 20 – Fibras de PET não tratadas a) Microscopia eletrônica de varredura da superfície das fibras. b) Perfil de rugosidade das fibras de PET.

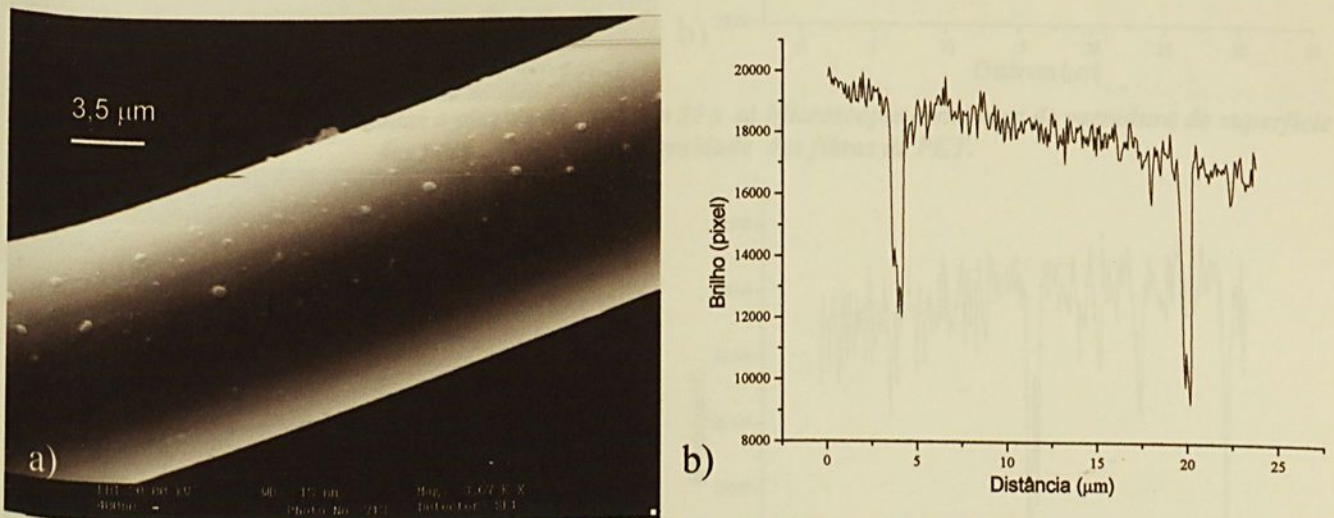


Figura 21 – Fibras de PET tratadas a plasma de oxigênio 5 s a) Microscopia eletrônica de varredura da superfície das fibras. b) Perfil de rugosidade das fibras de PET.

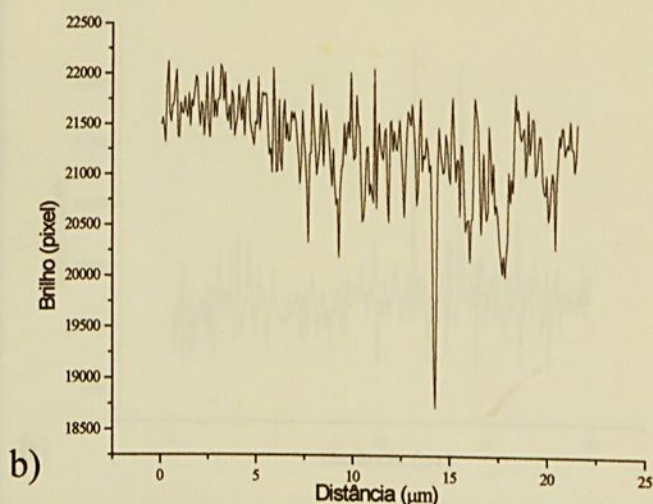
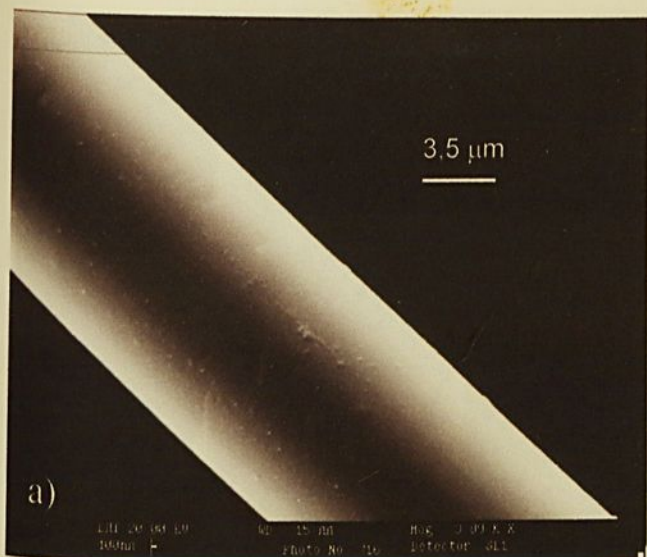


Figura 22 – Fibras de PET tratadas a plasma de oxigênio 20 s a) Microscopia eletrônica de varredura da superfície das fibras. b) Perfil de rugosidade das fibras de PET.

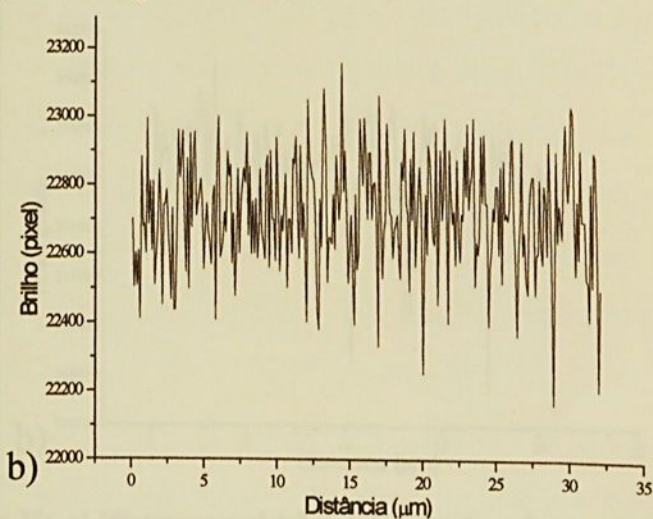
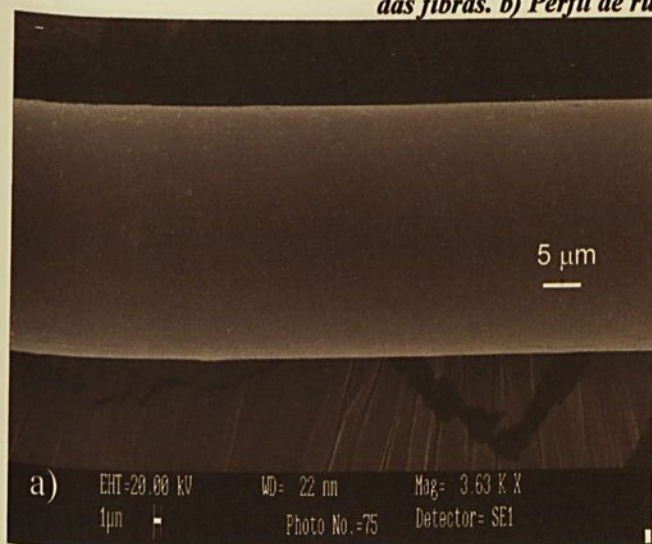


Figura 23 – Fibras de PET tratadas a plasma de oxigênio 30 s a) Microscopia eletrônica de varredura da superfície da fibra. b) Perfil de rugosidade das fibras de PET.

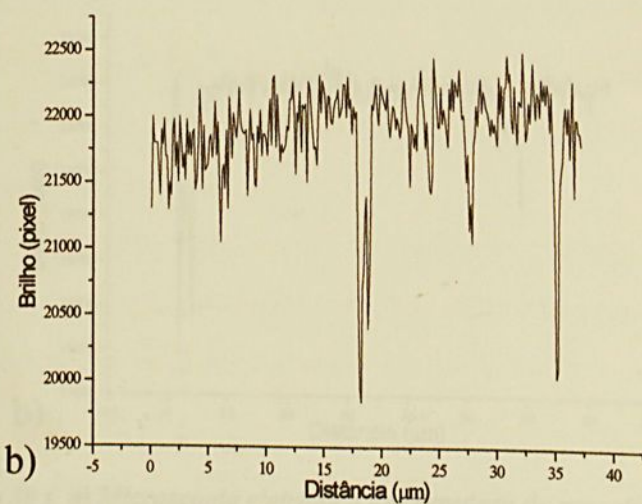
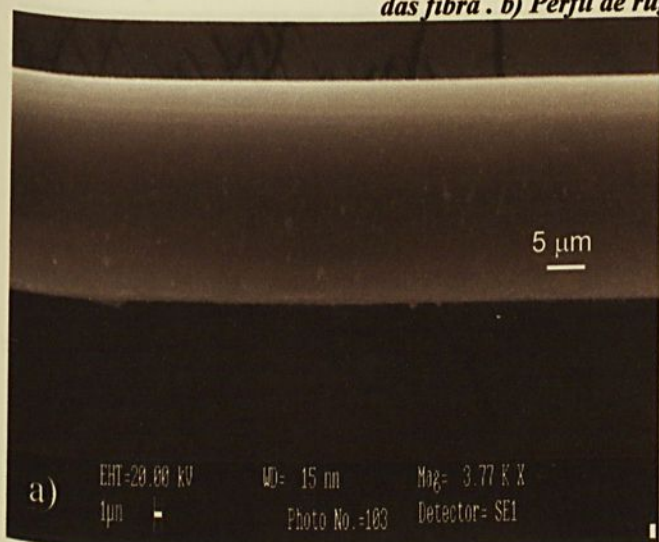


Figura 24 – Fibras de PET tratadas a plasma de oxigênio 100 s a) Microscopia eletrônica de varredura da superfície das fibras. b) Perfil de rugosidade das fibras de PET.

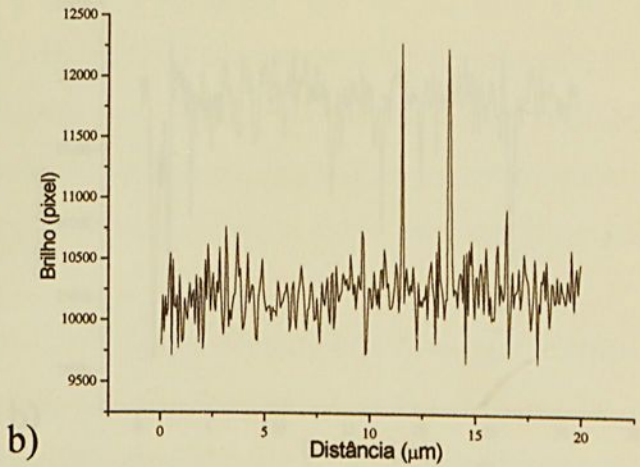
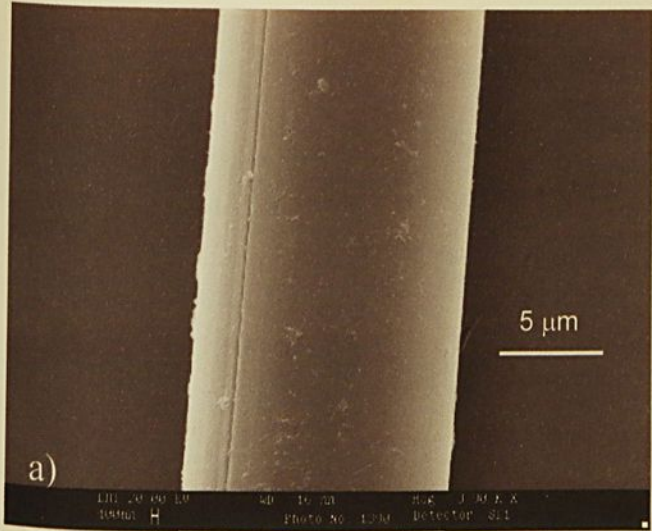


Figura 25 – Fibras de PET tratadas a plasma de argônio 5 s a) Microscopia eletrônica de varredura da superfície das fibras. b) Perfil de rugosidade das fibras de PET.

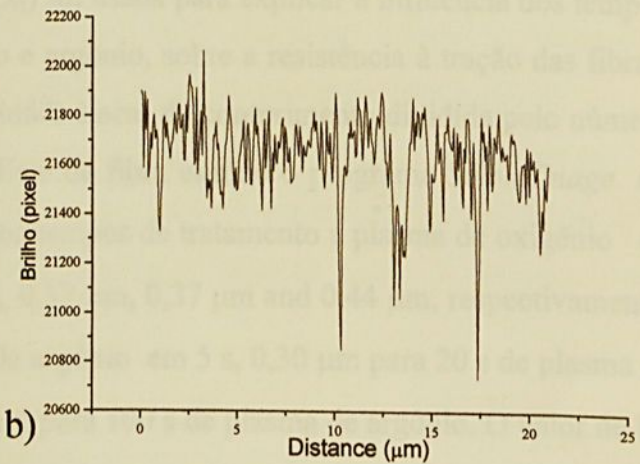
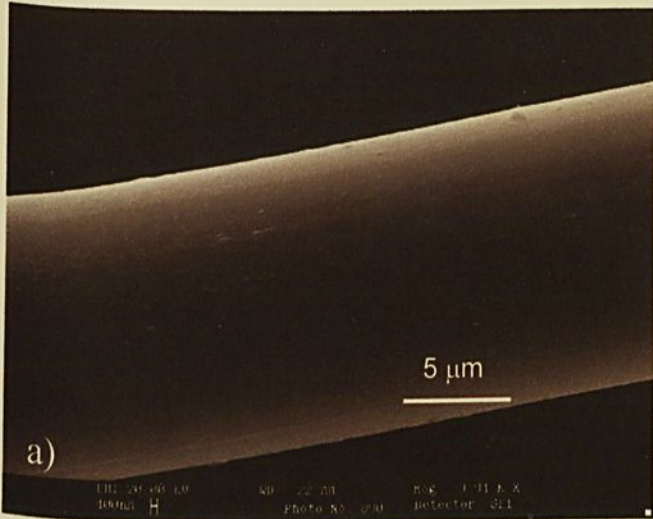


Figura 26 – Fibras de PET tratadas a plasma de argônio 20s a) Microscopia eletrônica de varredura da superfície das fibras. b) Perfil de rugosidade das fibras de PET.

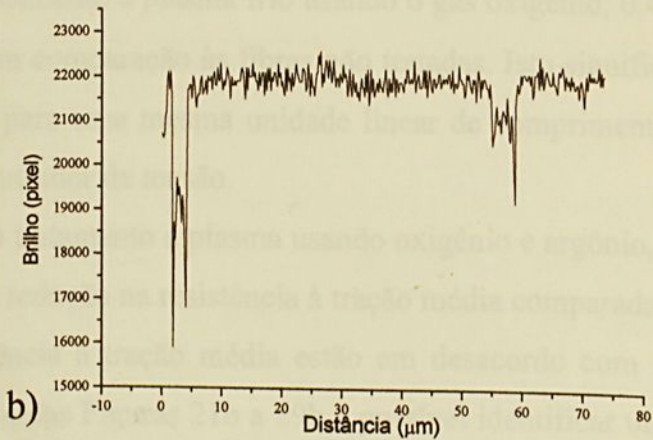
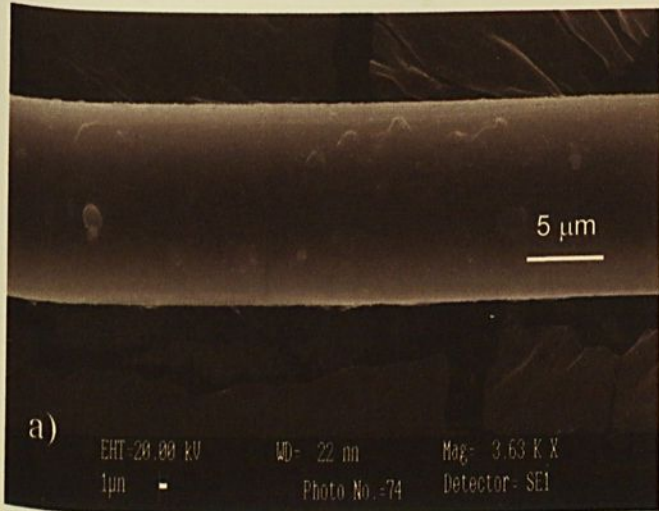


Figura 27 – Fibras de PET tratadas a plasma de argônio 30 s a) Microscopia eletrônica de varredura da superfície das fibras. b) Perfil de rugosidade das fibras de PET.

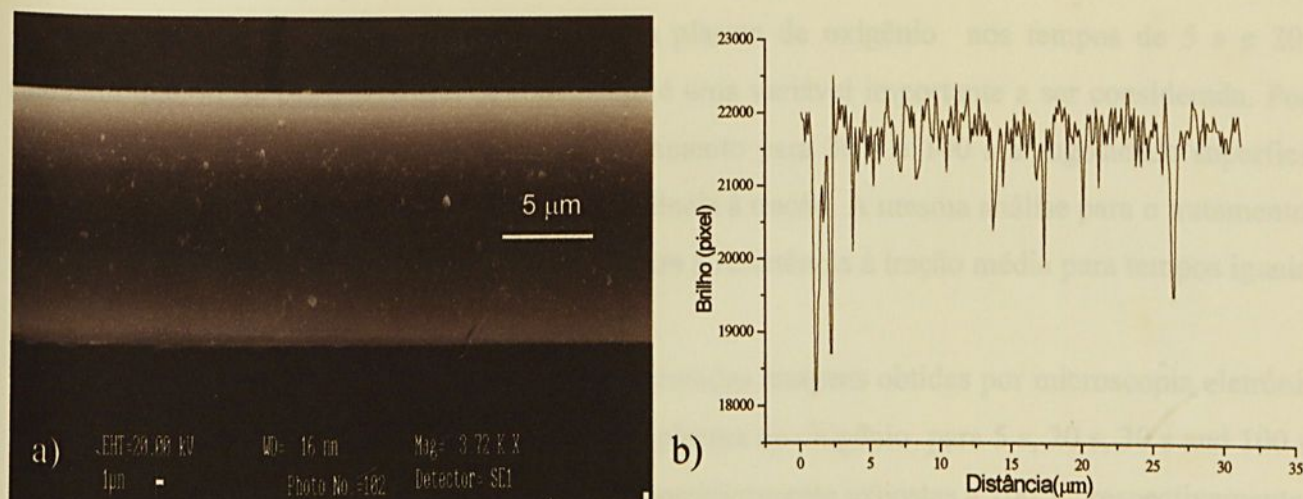


Figura 28 – Fibras de PET tratadas a plasma de argônio 100 s a) Microscopia eletrônica de varredura da superfície das fibras. b) Perfil de rugosidade das fibras de PET.

A distância do intervalo de rugosidade (D_{ri}) foi usada para explicar a influência dos tempos de tratamento a plasma, usando os gases oxigênio e argônio, sobre a resistência à tração das fibras. O valor D_{ri} foi calculado considerando-se uma unidade linear de comprimento dividida pelo número de picos de rugosidades existentes sobre a superfície da fibra usando o programa *Scion Image*. As fibras não tratadas mostram D_{ri} de 0,55 μm. Para os tempos de tratamento a plasma de oxigênio de 5 s, 20 s, 30 s e 100 s, o D_{ri} obtido foi de 0,45 μm, 0,37 μm, 0,37 μm and 0,44 μm, respectivamente. O valor de 0,35 μm para fibras tratadas a plasma de argônio em 5 s, 0,30 μm para 20 s de plasma de argônio, 0,46 μm para 30 s de tratamento e 0,38 μm para 100 s de plasma de argônio. O valor de D_{ri} de 0,55 μm, obtido para as fibras não tratadas, justifica os maiores valores resistência à tração indicados na Tabela I. Da Figura 21b é também possível observar que a rugosidade ocorrida não é tão profunda. Resultados de D_{ri} obtidos para o tratamento a plasma frio usando o gás oxigênio, 0,45 μm, 0,37 μm, 0,37 μm e 0,48 μm são menores em comparação às fibras não tratadas. Isto significa que um maior número de picos de rugosidades, para uma mesma unidade linear de comprimento, esta presente, criando um importante efeito concentrador de tensão.

Análises da Tabela I mostram que para o tratamento a plasma usando oxigênio e argônio, 5 s de tempo de tratamento resultam em uma maior redução na resistência à tração média comparada a 20 s. Para ambos os gases os valores de resistência à tração média estão em desacordo com os cálculos de D_{ri} . Para explicar este comportamento, das Figuras 21b a 29b é possível identificar uma maior profundidade de rugosidade para o menor tempo de tratamento, acentuando o efeito de concentração de tensão e confirmando os resultados experimentais da Tabela I. A variação na

profundidade da rugosidade para tratamentos a plasma de oxigênio nos tempos de 5 s e 20 s indicam que, neste caso, o tempo de tratamento é uma variável importante a ser considerada. Pode ser observado que aumentando o tempo de tratamento para 30 s e 100 s a rugosidade superficial aumenta com a consequente diminuição da resistência à tração. A mesma análise para o tratamento a plasma de argônio explica a menor diferença entre a resistência à tração média para tempos iguais a 5 s e 20 s.

Da Figura 29a a Figura 36a estão representadas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das superfícies das fibras tratadas a plasma de oxigênio para 5 s, 20 s, 30 s and 100 s e plasma de argônio para 5 s, 20 s, 30 s e 100 s e posteriormente expostas a 100°C, respectivamente.

Os perfis de rugosidade, obtidos através do método da linha de varredura, estão representados nas Figuras 29b a 36b e as distâncias médias dos intervalos de rugosidade para cada condição foram calculadas. A Tabela VI mostra os valores de D_{ri} das fibras tratadas a plasma para os tempos iguais a 5 s, 20 s, 30 s e 100 s usando oxigênio e argônio e pós exposição a 100°C.

Como um parâmetro comparativo, é importante lembrar que o D_{ri} é igual a 0,55 μm para as fibras não tratadas. Maior os valores de D_{ri} significa a presença de um número menor de picos de rugosidade na referente unidade de comprimento; menores espaços entre os defeitos estão associados a baixos valores de D_{ri} .

Tabela VI – Distância do intervalo de rugosidade (D_{ri}) das fibras de PET tratadas e expostas a 100°C

Distância do intervalo de rugosidade (D_{ri})		
Tempo de tratamento	Oxigênio (μm)	Argônio (μm)
5 s	0,40	0,46
20 s	0,40	0,60
30 s	0,37	0,56
100 s	0,40	0,49

A análise dos dados da Tabela VI indica maiores valores de D_{ri} para o plasma de argônio em comparação com o de oxigênio o que, teoricamente, indicaria menos defeitos superficiais originados pelo processo de tratamento a plasma. Por outro lado, análises de superfícies das Figuras 29a a 36a mostram uma intensa degradação superficial nas fibras submetidas ao plasma de argônio e exposto a 100°C. O perfil de rugosidade representado na Figura 36b para o tratamento a plasma de argônio em 100 s e exposto a 100°C confirma a significativa redução na resistência à tração média.

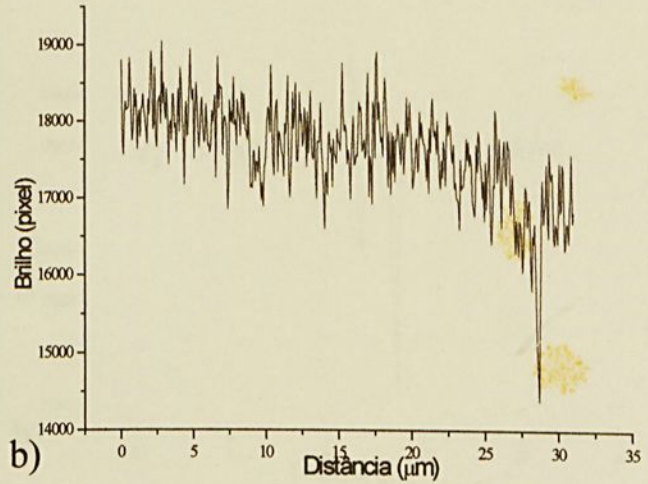
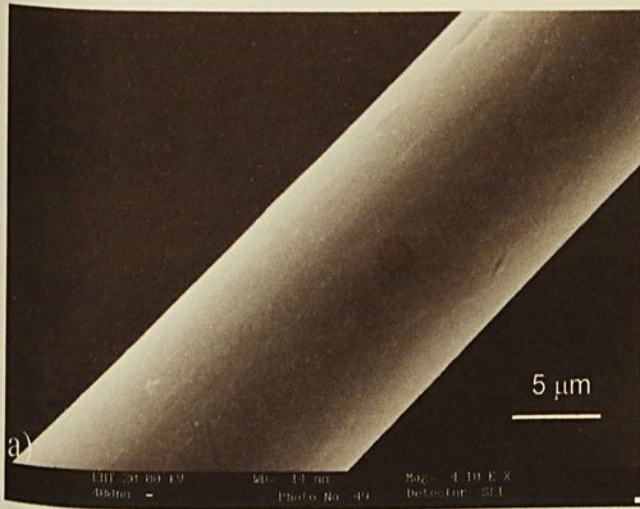


Figura 29 – Fibras de PET tratadas a plasma de oxigênio 5 s pós expostas a 100°C a) Microscopia eletrônica de varredura da superfície das fibras. b) Perfil de rugosidade das fibras de PET.

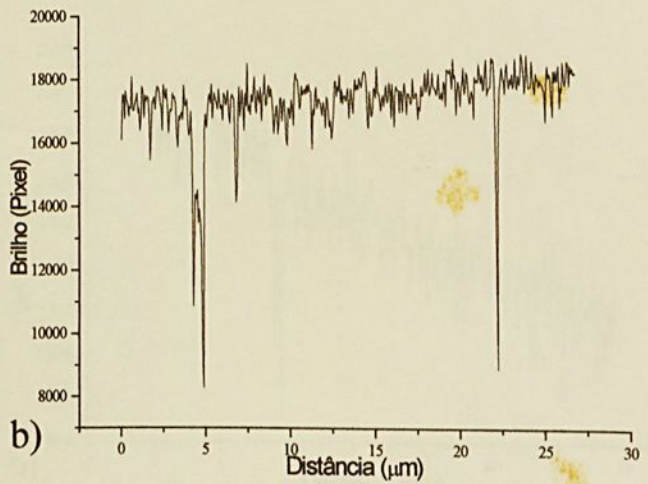
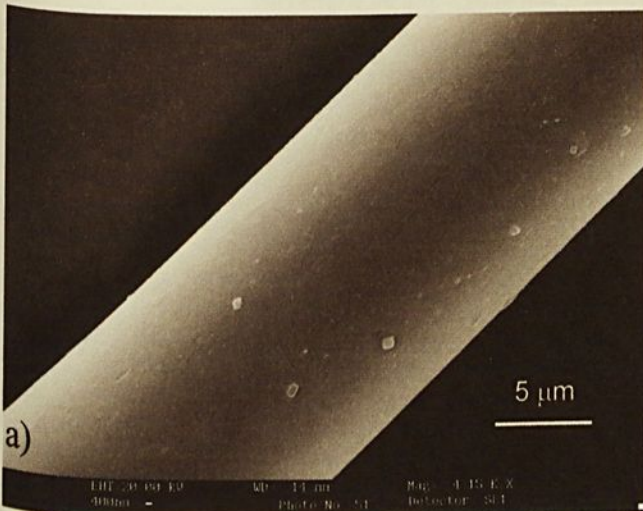


Figura 30 – Fibras de PET tratadas a plasma de oxigênio 20 s pós expostas a 100°C a) Microscopia eletrônica de varredura da superfície das fibras. b) Perfil de rugosidade das fibras de PET.

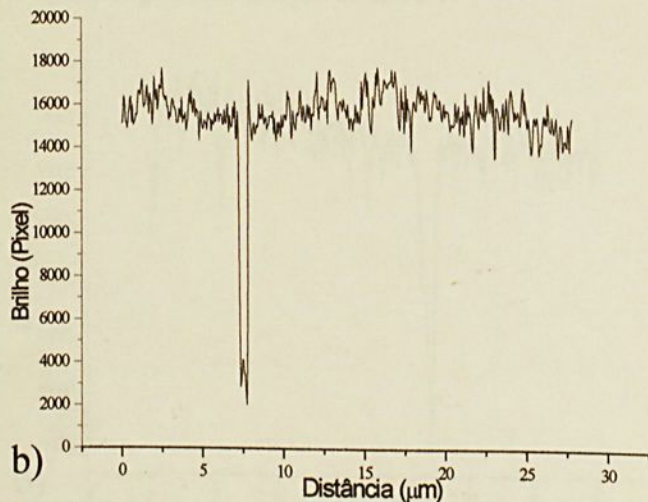
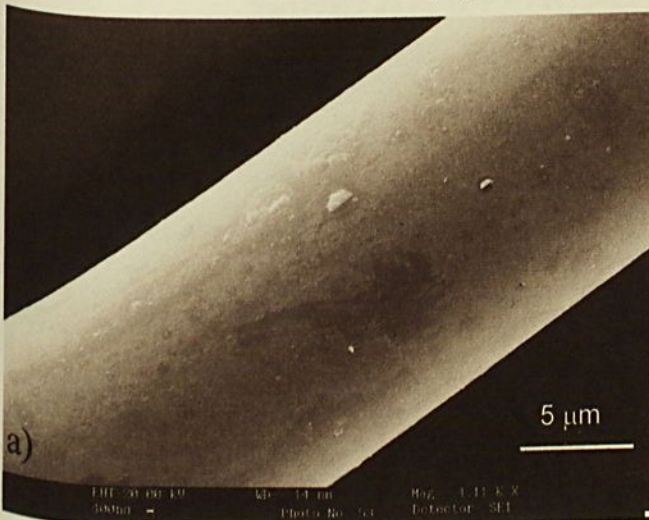


Figura 31 – Fibras de PET tratadas a plasma de oxigênio 30 s pós expostas a 100°C a) Microscopia eletrônica de varredura da superfície das fibras. b) Perfil de rugosidade das fibras de PET.

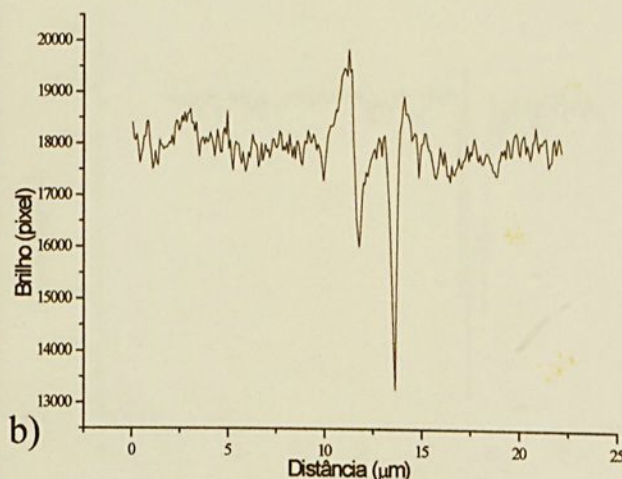
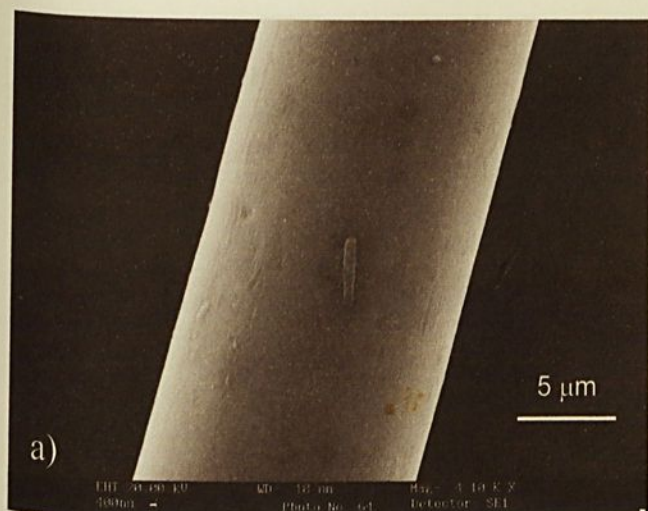


Figura 32– Fibras de PET tratadas a plasma de oxigênio 100 s pós expostas a 100°C a) Microscopia eletrônica de varredura da superfície das fibras. b) Perfil de rugosidade das fibras de PET.

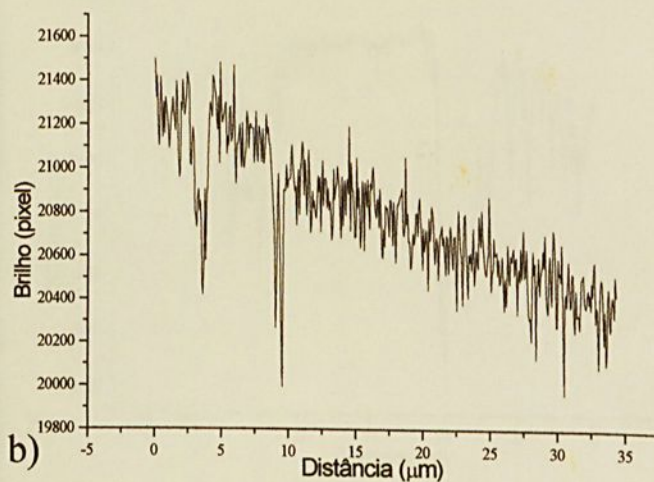
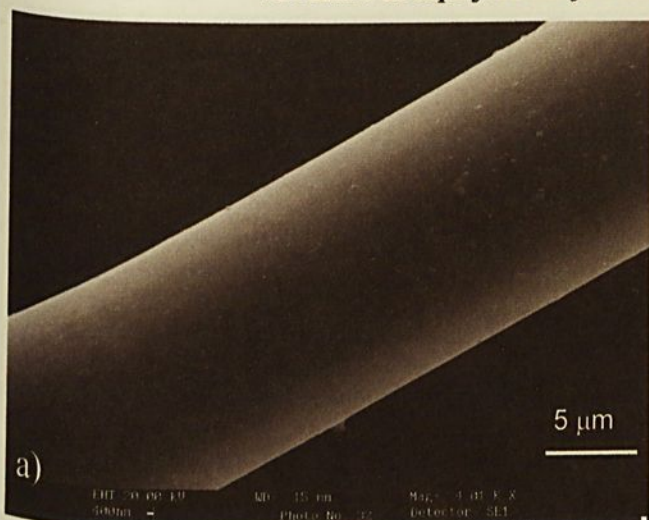


Figura 33 – Fibras de PET tratadas a plasma de argônio 5 s pós expostas a 100°C a) Microscopia eletrônica de varredura da superfície das fibras. b) Perfil de rugosidade das fibras de PET.

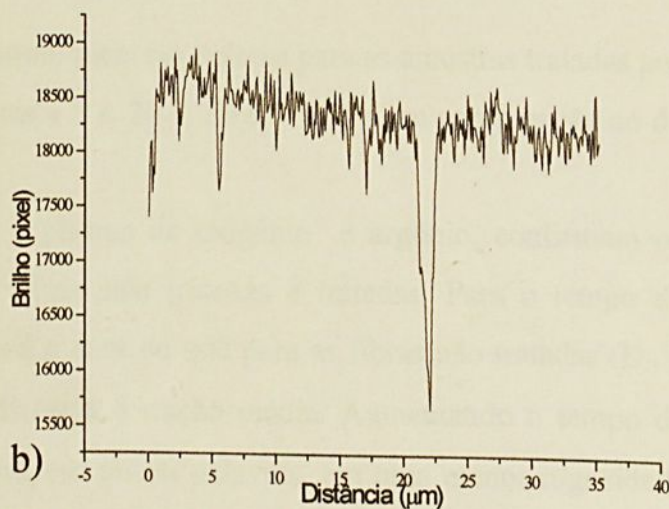
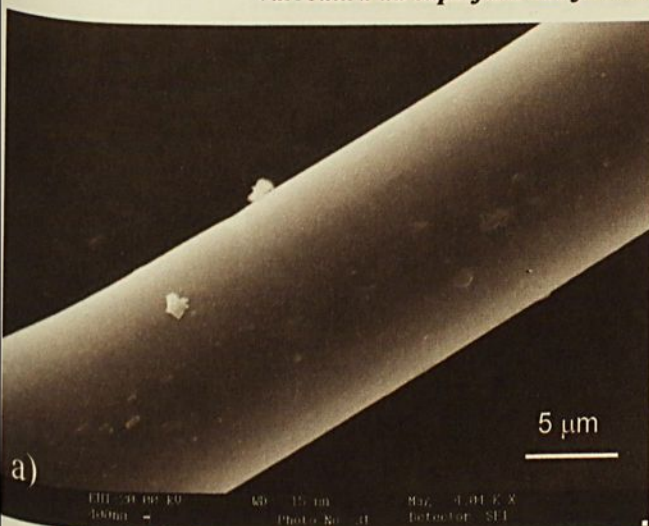


Figura 34 – Fibras de PET tratadas a plasma de argônio 20 s pós expostas a 100°C a) Microscopia eletrônica de varredura da superfície das fibras. b) Perfil de rugosidade das fibras de PET.

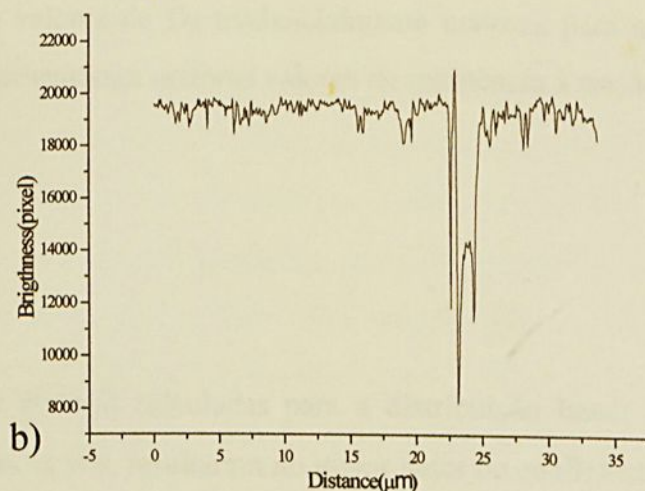
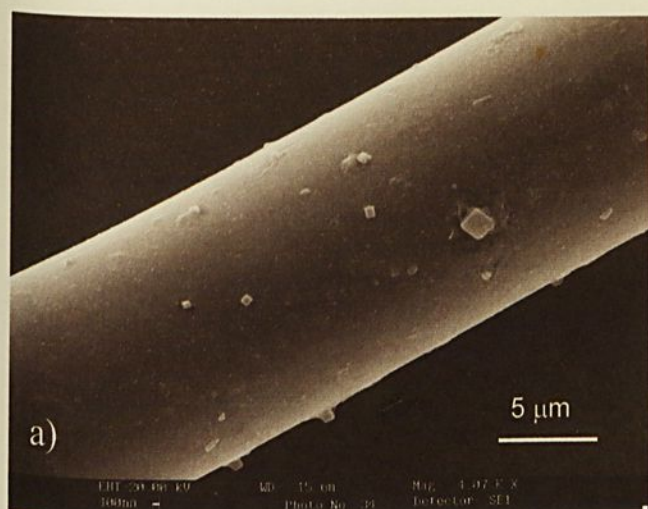


Figura 35 – Fibras de PET tratadas a plasma de argônio 30 s pós expostas a 100°C a) Microscopia eletrônica de varredura da superfície das fibras. b) Perfil de rugosidade das fibras de PET.

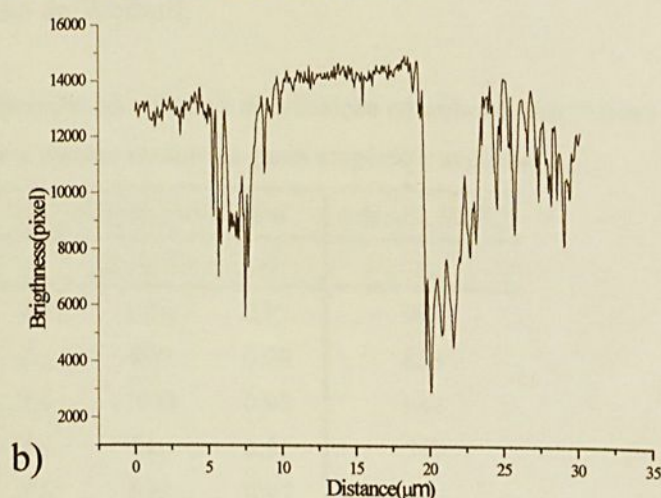
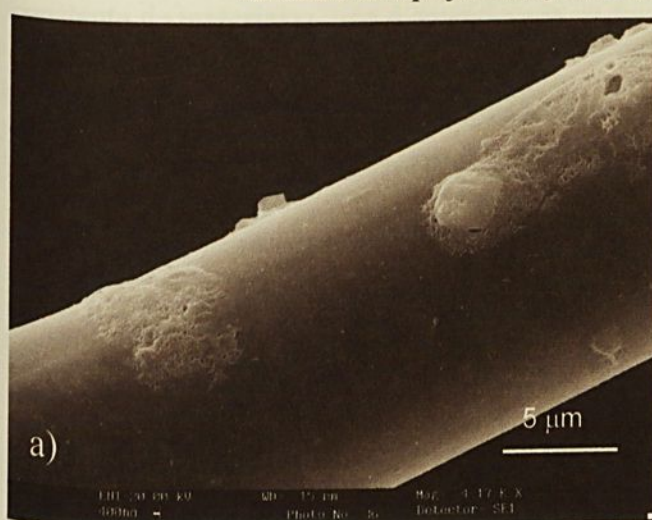


Figura 36 – Fibras de PET tratadas a plasma de argônio 100s pós expostas à 100°C a) microscopia eletrônica de varredura da superfície das fibras. b) Perfil de rugosidade das fibras de PET.

Os resultados de resistência à tração mostram menores valores para as amostras tratadas por plasma de argônio nos tempos de tratamento iguais a 5 s, 20 s, 30 s, e 100 s em comparação ao de oxigênio.

Os valores de D_{ri} da Tabela VI, para o plasma de oxigênio e argônio, confirmam os resultados de resistência à tração obtidos para fibras não tratadas e tratadas. Para o tempo de tratamento igual a 5 s, o D_{ri} para ambos os gases é menor do que para as fibras não tratadas ($D_{ri} = 0,55 \mu\text{m}$) e portanto confirma os resultados resistência à tração média. Aumentando o tempo de tratamento para 20 s resulta no aumento do D_{ri} ou, em outras palavras, em uma menor rugosidade superficial; para 30 s e 100 s as análises superficiais mostram degradações associadas ao tratamento a plasma frio. Comparações entre os valores de D_{ri} das fibras tratadas a plasma em relação às

tratadas a plasma e expostas a 100°C, fornecem valores de D_{fi} tendencialmente maiores para as condições de exposição à temperatura, as quais apresentaram maiores valores de resistência à tração média.

III.1.4. Análise Estatística de Weibull

A Tabela VII mostra as constantes de Weibull calculadas para a distribuição linear e cumulativa. Os parâmetros de Weibull, obtidos para $\sigma_s = 0$, resultaram no maior valor do coeficiente de correlação, R , indicando que a melhor correlação para os dados experimentais é obtida quando a constante de material σ_s não é considerada na função de Weibull.

Tabela VII - Constantes de Weibull calculadas para a representação linear e distribuição cumulativa dos valores de resistência à tração. Fibras de PET tratadas a plasma usando os gases oxigênio e argônio.

Tratamento	Representação linear			Distribuição cumulativa			σ Média (MPa)
	α	β (MPa)	R	α	β (MPa)	R	σ_i
0"	6.0	1062	0.97	7.5	1050	0.97	998
O ₂ 5"	8.3	900	0.98	7.5	890	0.98	858
O ₂ 20"	6.3	1057	0.98	7.0	1045	0.98	984
O ₂ 30"	5.6	841	0.88	9.5	815	0.91	747
O ₂ 100"	2.0	896	0.97	3.5	650	0.97	590
A _r 5"	5.0	810	0.98	6.4	880	0.98	819
A _r 20"	12.1	870	0.94	9.8	895	0.94	859
A _r 30"	4.2	889	0.94	6.2	770	0.96	539
A _r 100"	3.2	989	0.92	5.5	820	0.92	614

A variação em α de 6,0→8,3→6,3→5,6→2,0 para as fibras não tratadas e tratadas por plasma de oxigênio nos tempos de 5 s, 20 s, 30 s e 100 s, respectivamente confirmam, inicialmente, a concentração de dados experimentais em 5 s de tempo de tratamento ($\alpha=8,3$) e menor concentração dos defeitos efetivos ($\beta=900$ MPa) em comparação às fibras não tratadas ($\beta=1062$ MPa). A redução na resistência à tração média neste caso deve ser associada ao efeito concentrador de tensão induzido pelo tratamento a plasma.

O aumento no tempo de tratamento para 20 s mostra uma redução no α (6,3) e um aumento no β (1057 MPa), o que significa uma maior densidade de defeitos e um maior intervalo entre os

pontos experimentais. Além disso, um aumento no tempo de tratamento (30 s/100 s) aumenta a distribuição de dados experimentais ($\alpha=5,6$; $\alpha=2,0$) e causa uma redução na densidade de defeitos. Este comportamento significa, provavelmente, uma menor quantidade de defeitos com maiores dimensões. No caso do tratamento a plasma de argônio foram observadas acentuadas variações no α em comparação às fibras não tratadas; reduções no β estão relacionadas a uma menor densidade de defeitos altamente efetivos, o que explica a sensível redução na resistência à tração média. Para o tempo de tratamento igual a 20s, alta concentração de dados experimentais confirmados por um baixo desvio padrão, apesar do fato de β ser menor do que para fibras não tratadas. O aumento em β comparado à 5s, indica mais defeitos.

O aumento no tempo de tratamento (30s/100s) resulta num intervalo mais largo de pontos experimentais e uma significativa densidade de defeitos. A Tabela VII mostra diferenças no comportamento de α e β para os tratamentos a plasmas de oxigênio e de argônio, apesar do fato da influência do tempo de tratamento sobre a resistência mecânica ser a mesma para ambos os gases.

Tabela VIII – Representação Linear dos parâmetros de Weibull, α e β , e o coeficiente de correlação, R, para as cinco tratamentos de dados da resistência à tração. Fibras de PET tratadas a plasma frio e pós exposta à 100°C.

Tratamento	Representação Linear																	
	α int	β int	R int	α >	β >	R>	α 2>	β 2>	R2>	α >	β >	R>	α <	β <	R<	α 2<	β 2<	R2<
0"	4.4	1205	0.96	4.3	1255	0.97	4.7	1197	0.97	4.7	1199	0.89	4.9	1224	0.88	5.3	1208	0.88
O2 5"	1.8	1641	0.93	1.6	1549	0.88	2.2	1507	0.93	2.0	1400	0.93	1.9	1643	0.87	1.0	1678	0.93
O2 20"	2.1	1625	0.83	3.1	1289	0.69	3.6	1284	0.86	3.3	1291	0.89	1.9	1786	0.65	1.9	1824	0.71
O2 30"	2.2	1525	0.72	7.1	1063	0.94	6.7	1057	0.98	7.0	1056	0.98	2.0	1603	0.64	1.8	1735	0.59
O2 100"	4.3	1176	0.95	3.8	1202	0.96	4.9	1155	0.95	4.7	1147	0.96	4.7	1213	0.94	5.2	1223	0.98
Ar 5"	4.1	1123	0.98	3.7	1088	0.97	3.9	1097	0.98	4.0	1049	0.98	5.4	1051	0.97	8.4	1031	0.93
Ar 20"	2.4	1595	0.72	2.6	1296	0.72	2.7	982	0.88	3.8	1177	0.70	2.4	1460	0.73	2.2	1548	0.70
Ar 30"	3.1	1265	0.74	6.6	1032	0.90	8.0	969	0.93	7.8	1001	0.94	2.9	1305	0.68	2.8	1331	0.70
Ar 100"	1.4	1428	0.79	1.2	1600	0.80	4.3	955	0.91	1.7	1353	0.76	1.4	1803	0.80	1.4	1901	0.83

Int ... Todos os pontos
><... Sem o maior e o menor pontos
2>... Sem os dois maiores pontos
2<... Sem os dois menores pontos

Este fenômeno pode ser relacionado aos mecanismos associados aos diferentes tratamentos a plasma; para o oxigênio, *sputtering* e *etching* e para o argônio, somente *sputtering*. No mecanismo *sputtering*, a partir de uma descarga *glow*, os íons colidem com a superfície sólida produzindo uma

série de colisões entre os átomos da superfície, levando à ejeção de alguns átomos. O plasma *etching*, em contraste ao *sputtering*, trata de uma combinação química da superfície sólida com as espécies gasosas excitadas na descarga *glow* [Chapman, B., 1980].

Os parâmetros de Weibull para a distribuição cumulativa mostraram a mesma tendência da representação linear, confirmando as observações feitas.

O efeito da exposição a 100°C, após o tratamento a plasma, sobre as propriedades mecânica das fibras de PET foram também analisados usando a função de Weibull. A Tabela VII mostra os parâmetros de Weibull, α , β e o coeficiente de correlação, R , para os cinco seguintes tratamentos de dados: todos os dados experimentais, excluindo-se o menor valor de resistência à tração, excluindo-se o mais alto valor de resistência à tração, excluindo-se os dois menores e os dois mais altos pontos.

A Tabela IX foi preparada a partir dos resultados indicados na Tabela VIII, usando o mais alto coeficiente de correlação como parâmetro seletivo. Comparações entre os parâmetros Weibull mostraram que, os valores mais altos para β , ocorrem na condição de exposição a 100°C, para as fibras tratadas a plasma de oxigênio e de argônio. Análises de α indicaram os menores valores para 5 s e 20 s e os mais altos para 30 s e 100 s.

Tabela IX – Os melhores parâmetros de Weibull Linear e Cumulativo, α e β , para os mais altos coeficientes de correlação, R , para as cinco tratamentos de dados de valores de resistência à tração das fibras de PET tratadas a plasma e pós expostas à 100°C .

Tratamento	Representação Linear			Distribuição Cumulativa		σ Média (MPa)
	α	β	R	α	β	
0"	6,0	1062	0.97	7.5	1050	998
O2 100"	5.2	1223	0.98	6.9	1110	932
O2 30"	6.7	1057	0.98	8.2	1005	922
O2 20"	3.3	1291	0.89	5.3	1050	960
O2 5"	2.2	1507	0.93	2.1	1215	878
Ar 100"	4.3	955	0.91	4.9	900	738
Ar 30"	7.8	1001	0.94	8.0	940	882
Ar 20"	2.2	982	0.88	2.8	1230	895
Ar 5"	3.9	1097	0.98	3.8	1000	833

Apesar do fato que diferenças no comportamento de α e β ocorreram após exposição a 100°C, a tendência da resistência à tração média permaneceu a mesma que para as fibras apenas

tratadas a plasma. É interessante notar que, para os gases oxigênio e argônio, 20 s de tempo tratamento é a condição na qual foi obtida a mais alta resistência à tração média. Este resultado ocorreu também para as fibras tratadas a plasma e expostas a 100°C.

Resultados experimentais dos testes de tração das fibras apenas tratadas e tratadas e expostas a 100°C indicam que, inicialmente, para 5 s de tempo de tratamento, as superfícies das fibras foram danificadas e tiveram a resistência à tração reduzida. O aumento do tempo de tratamento para 20 s, forneceu uma redução do efeito concentrador de tensão e, conseqüentemente, ocorreu um aumento na resistência à tração em comparação com o tratamento em 5 s. Para tempos iguais a 30 s e 100 s, uma acentuada degradação da superfície das fibras foi responsável por promover o decréscimo da resistência à tração nas mesmas.

III.1.5. Ensaio de *Pull-out*

A Tabela X indica os resultados obtidos através dos ensaios de *pull-out* para as fibras tratadas e não tratadas.

Tabela X – Valores de resistência à tração e adesão fibra/resina de fibras de PET não tratadas e tratadas a plasma de oxigênio e argônio, obtidas através do *pull-out test*

Tratamento	Amostras	τ (MPa)	Sdt (MPa)	σ_{min} (MPa)	σ_{max} (MPa)	σ_u (MPa)
0"						
O ₂ 5"	4	576	87	485	650	545
O ₂ 20"	8	862	96	650	975	816
O ₂ 30"	6	705	149	536	920	745
O ₂ 100"	4	895	116	833	1083	828
A _r 5"	5	859	121	730	1048	829
A _r 20"	4	792	139	650	975	748
A _r 30"	4	734	116	537	768	691
A _r 100"	6	931	161	668	1167	858

É possível observar que o tratamento a plasma produz um efeito significativo sobre a resistência à adesão fibra/resina. Estão indicados o número de amostras ensaiadas em cada condição de tratamento a plasma; a resistência à tração da fibra e o desvio padrão; a resistência à tração máxima e mínima e a resistência a adesão fibra/matriz calculada usando a equação (3). Para as fibras não tratadas foi impossível obter um valor de resistência à adesão pois o monofilamento escorregava

do disco de resina tão somente era carregado sem impor qualquer resistência contrária suficiente para ser registrada pelo equipamento

Resultados experimentais indicam que para todas as condições de tratamento, o ponto fraco do corpo de prova era a fibra, a qual rompia-se, Figura 38. Análises da Tabela X indicam que para todas as fibras tratadas a resistência à adesão fibra/resina é mais alta do que a resistência à tração da fibras, confirmando a eficácia do tratamento a plasma na melhoria da adesão interfacial.



Figura 37 – Corpo-de-prova do ensaio de pull-out

Os dados de resistência à adesão indicam que o tratamento a plasma de oxigênio causa uma variação nos valores de acordo com a variação do tempo de tratamento. Aumentando o tempo de tratamento de 5 s para 20 s ocorre um aumento no valor de resistência à adesão para em seguida sofrer uma redução em 30 s de tratamento e um aumento a 100 s de tratamento. Para o tratamento a plasma de argônio foi observada uma queda nos valores de resistência à adesão com o aumento do tempo de tratamento de 5 s para 20 s e 30 s e um novo aumento em 100 s de tratamento. Gao e Zeng, 1993, conduziram um tratamento a plasma em condições muito parecidas com aquelas conduzidas neste trabalho de tese, porém trabalhando com fibras de polietileno de alto peso molecular. Com o aumento do tempo de tratamento, estes autores observaram que acima de 300s, uma redução na resistência à adesão foi promovida pela formação de uma camada frágil de substâncias decompostas com o longo tempo de exposição ao plasma químico.

Observar-se que, o valor de resistência à adesão foi obtido em função da carga de ruptura

do corpo-de-prova e, se comparados aos valores de resistência à tração na Tabela V, nota-se uma diferença da tendência do comportamento mecânico do material, isto pode ser explicado pois tratam-se de diferentes ensaios e, portanto, de corpos-de-prova o que impede qualquer comparação de valores entre os ensaios.

Os resultados obtidos são coerentes com o trabalho feito por Occhiello, 1992, no qual foi observado que a resistência ao arrancamento (*pull-out*) para um outro polímero é dependente do tempo no tratamento a plasma de oxigênio, bastando, assim, um aumento suficiente da adesão para melhorar a resistência ao arrancamento. Para o tratamento com plasma de argônio foi claro o aumento observado com o aumento do tempo de tratamento.

É importante que seja observado que os resultados de resistência à adesão, neste trabalho de tese, são coerentes com os valores de ângulo de contato determinados para o reforço tratado a plasma e ainda não tratado mostrado na Tabela XII.

III.2. CARACTERIZAÇÃO MACROMECAÂNICA

III.2.1. Ensaios de Tração no Compósito

Foram obtidas as curvas tensão x deformação para os ensaios de tração nos compósitos produzidos com fibras não tratadas e tratadas a plasma de argônio e oxigênio nos tempos de 5s e 20s.

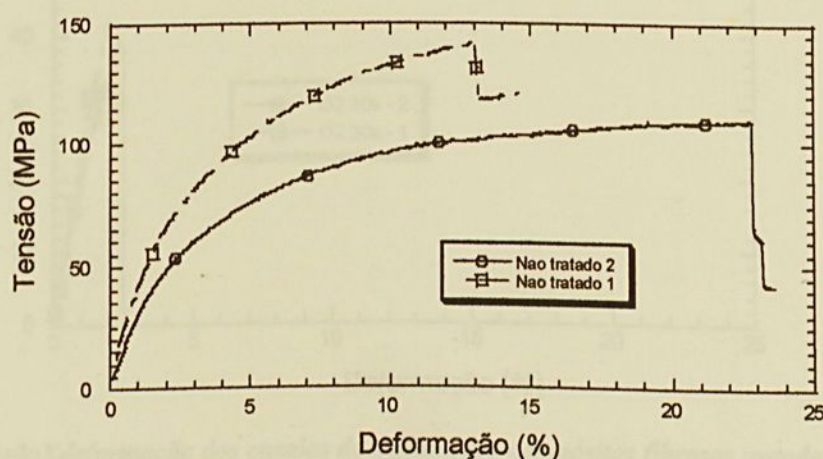


Figura 38 – Curva tensão x deformação dos ensaios de tração para compósitos fibrosos não tratados

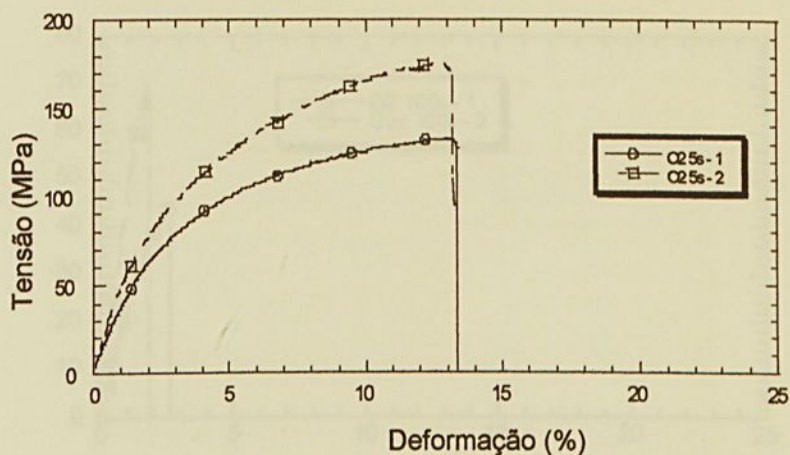


Figura 39 – Curva tensãoXdeformação dos ensaios de tração para compósitos fibrosos tratados à plasma oxigênio em 5s

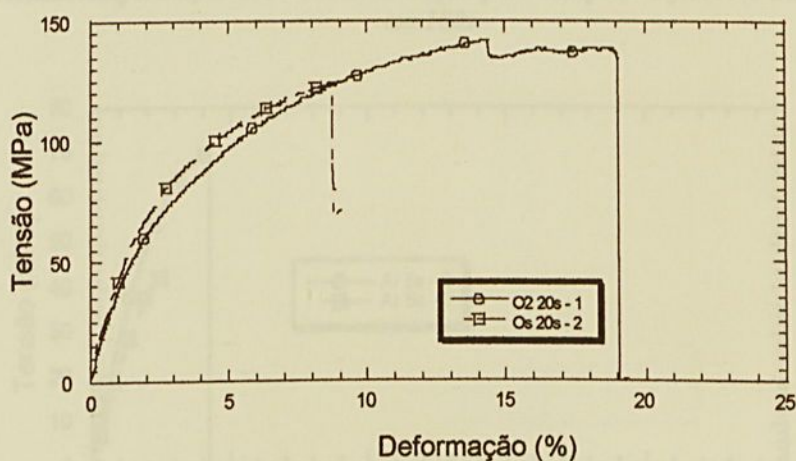


Figura 40– Curva tensãoXdeformação dos ensaios de tração para compósitos fibrosos tratados à plasma oxigênio em 20s

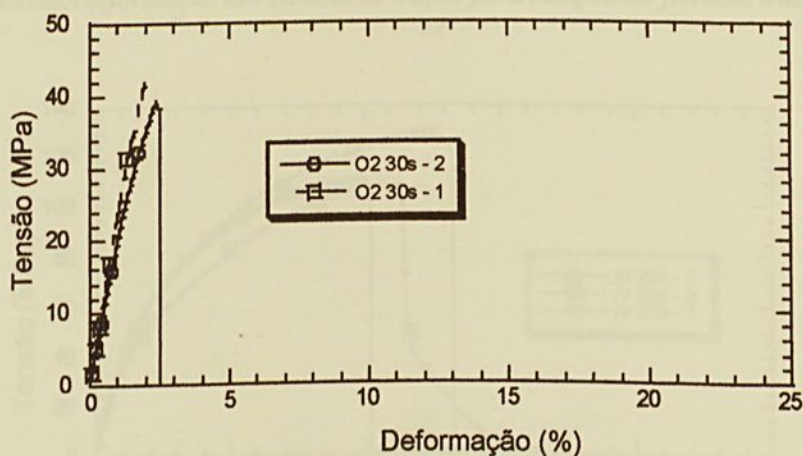


Figura 41 – Curva tensãoXdeformação dos ensaios de tração para compósitos fibrosos tratados à plasma oxigênio em 30s

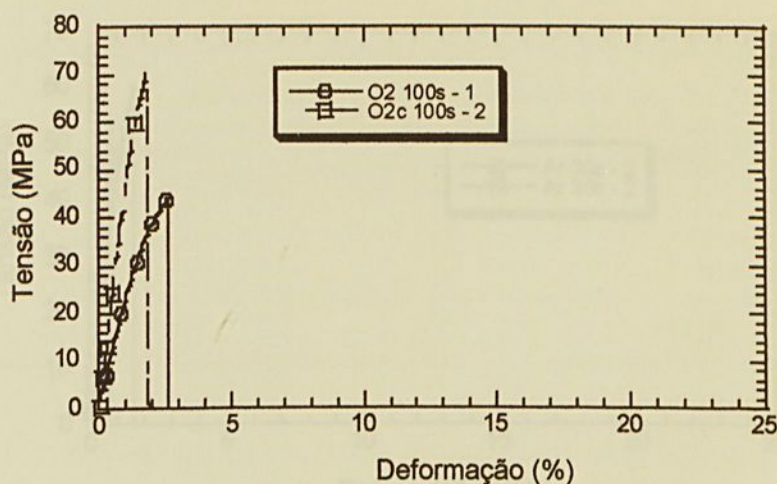


Figura 42 – Curva tensãoXdeformação dos ensaios de tração para compósitos fibrosos tratados à plasma oxigênio em 100s

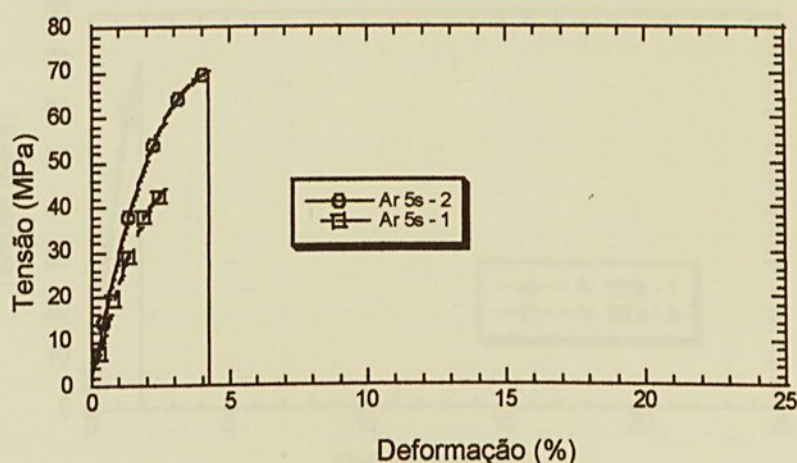


Figura 44 – Curva tensãoXdeformação dos ensaios de tração para compósitos fibrosos tratados à plasma argônio em 5s

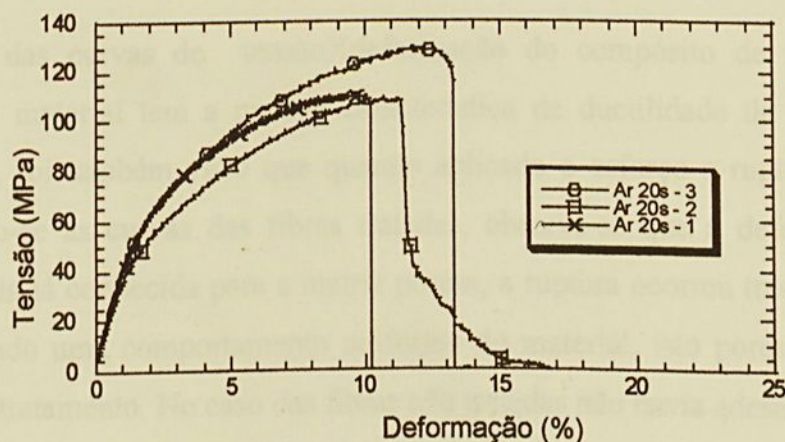


Figura 45 – Curva tensãoXdeformação dos ensaios de tração para compósitos fibrosos tratados à plasma argônio em 20s

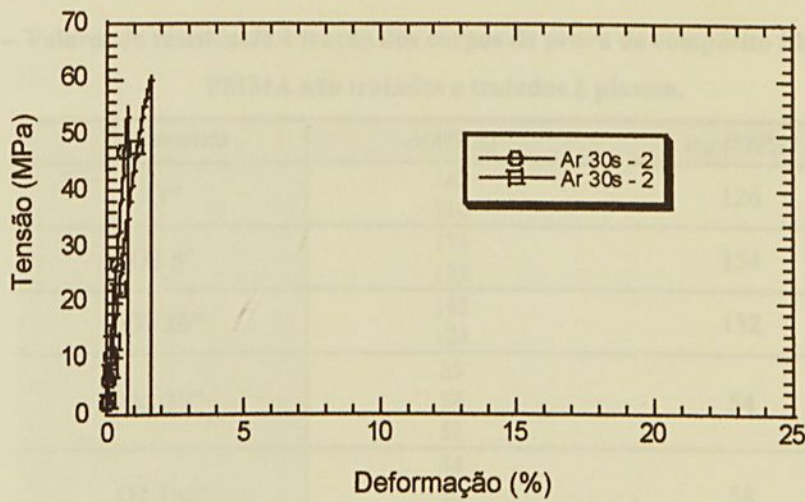


Figura 46 – Curva tensãoXdeformação dos ensaios de tração para compósitos fibrosos tratados à plasma argônio em 20s

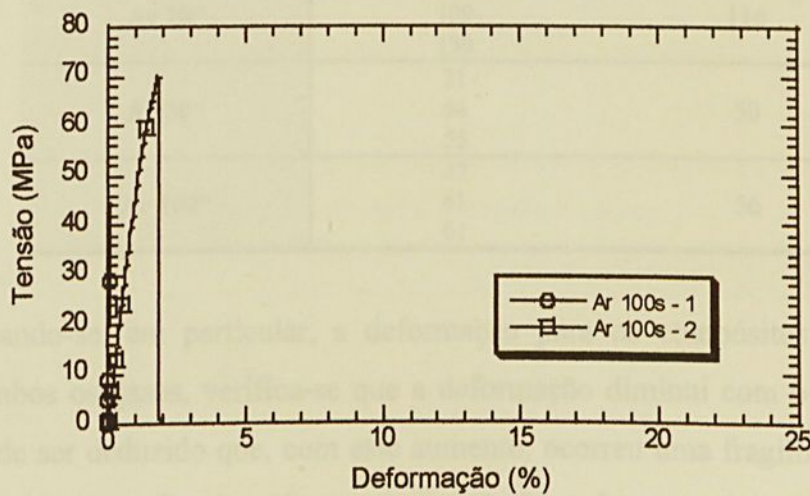


Figura 47 – Curva tensãoXdeformação dos ensaios de tração para compósitos fibrosos tratados à plasma argônio em 100s

Através das curvas de tensãoXdeformação do compósito de fibras não tratadas foi observado que o material tem a mesma característica de ductilidade da matriz isoladamente e, durante o ensaio, foi também visto que quando aplicado o esforço a ruptura se deu ao longo da matriz. Referindo-se às curvas das fibras tratadas, observa-se que a deformação manteve-se de acordo com aquela já conhecida para a matriz porém, a ruptura ocorreu transversalmente ao corpo-de-prova mostrando uma comportamento uniforme do material, isto porque a adesão fibra/matriz aumentou com o tratamento. No caso das fibras não tratadas não havia adesão e a matriz comportou-se como se não existisse um reforço.

Tabela XI – Valores de resistência à tração dos corpos de prova de compósito fibra de PET/matriz PMMA não tratados e tratados à plasma.

<i>Tratamento</i>	$\sigma(MPA)$	$\sigma_M (MPA)$
O"	142 110	126
O2 5"	174 133	154
O2 20"	142 123	132
O2 30"	55 52 52	54
O2 100"	44 70 60	58
Ar 5"	44 70	56
Ar 20"	110 109 130	116
Ar 30"	31 54 55	50
Ar 100"	47 61 61	56

Observando-se, em particular, a deformação para os compósitos tratados com tempos maiores para ambos os gases, verifica-se que a deformação diminui com o aumento do tempo de tratamento e pode ser deduzido que, com este aumento, ocorreu uma fragilização do material pois sabe-se que uma interface fibra/matriz extremamente forte fornece um material mais frágil [Hull, D.].

A tabela XI apresenta os valores de resistência obtidos nos ensaios de tração e nota-se que para as fibras tratadas em argônio, tanto para 5 s quanto para 20 s, os valores de resistência, 57 MPa e 116 MPa, são menores que o valor de resistência para o compósito de fibras não tratadas, 126 MPa. Assim, argônio 20 s, mesmo tendo resistência menor, é mais próxima àquela para o não tratado apresentando a mesma deformação. Quanto ao compósito tratado a plasma argônio 5 s, a resistência bem como a deformação são bem menores do que para o compósito não tratado, o que confirma a fragilização do material pelo tratamento.

Quanto aos valores de resistência dos compósitos tratados a plasma oxigênio para 5 s e 20 s, 154 MPa e 132 MPa, são ambos maiores que o valor de resistência para o não tratado, sendo para 5 s de tempo de tratamento o maior valor de resistência obtido.

III.3. ANÁLISE TÉRMICA

Foram conduzidas análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA) e análise dinâmico-mecânica da resina de poli(metacrilato de metila) e dos compósitos de fibras tratadas a plasma de oxigênio e de argônio.

III.3.1. Calorimetria Exploratória Diferencial

A Tabela XII a seguir apresenta os parâmetros obtidos pela Calorimetria Exploratória Diferencial, DSC, realizada em todos os materiais estudados para todas as condições de tratamento. Esses parâmetros serão também observado nas curvas de DSC apresentadas nas Figuras de 48 a 58.

Tabela XII – Valores de resistência à tração dos corpos de prova de compósito fibra de PET/matriz PMMA não tratados e tratados à plasma.

<i>Amostras</i>	<i>T_g (°C)</i>	<i>T_f (°C)</i>	<i>ΔH_f (J/g)</i>	<i>T_b (°C)</i>
PET	70	249	54	255
PMMA	120	358	553	379
0"	125	332	477	372
O2 5"	130	334	480	373
O2 20"	136	331	452	369
O2 30"	131	336	503	373
O2 100"	132	320	510	375
Ar 5"	134	333	485	369
Ar 20"	140	332	481	368
Ar 30"	131	334	489	370
Ar 100"	132	333	483	370

Na Figura 48 está representado a curva de DSC da fibra de PET, como indicado na Tabela XII, este material apresenta a T_g em 70°C, um intervalo de fusão entre 249°C e 255°C pelo qual tem-se a entalpia de fusão de 54J/g. Para a matriz PMMA isoladamente, observa-se, na Figura 50, que a T_g ocorre em torno a 120°C e o início da fusão se dá a 358°C, a energia de fusão para este material foi de 553J/g.

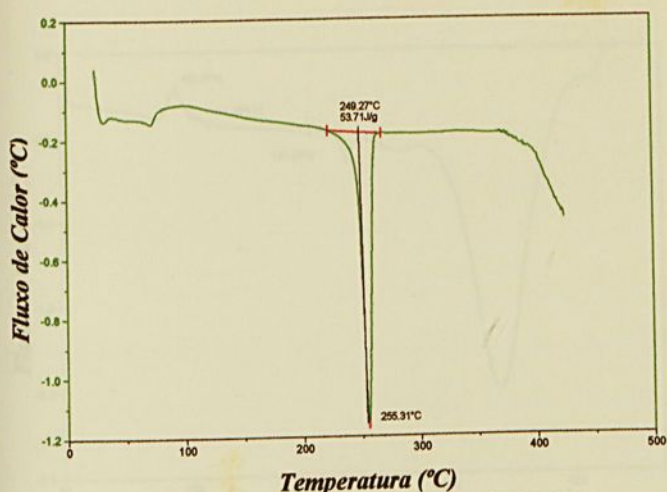


Figura 48 – DSC das fibras de PET

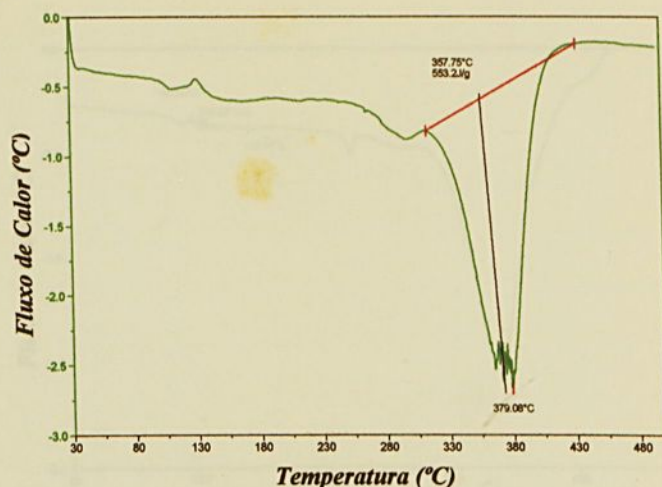


Figura 49 – DSC da matriz de PMMA

Para o compósito de fibras não tratadas, Figura 50, foi observado que a T_g em torno de 124°C e a temperatura de fusão, T_f , em 332°C, neste caso foi também encontrado uma entalpia de fusão, ΔH , de 477 J/g.

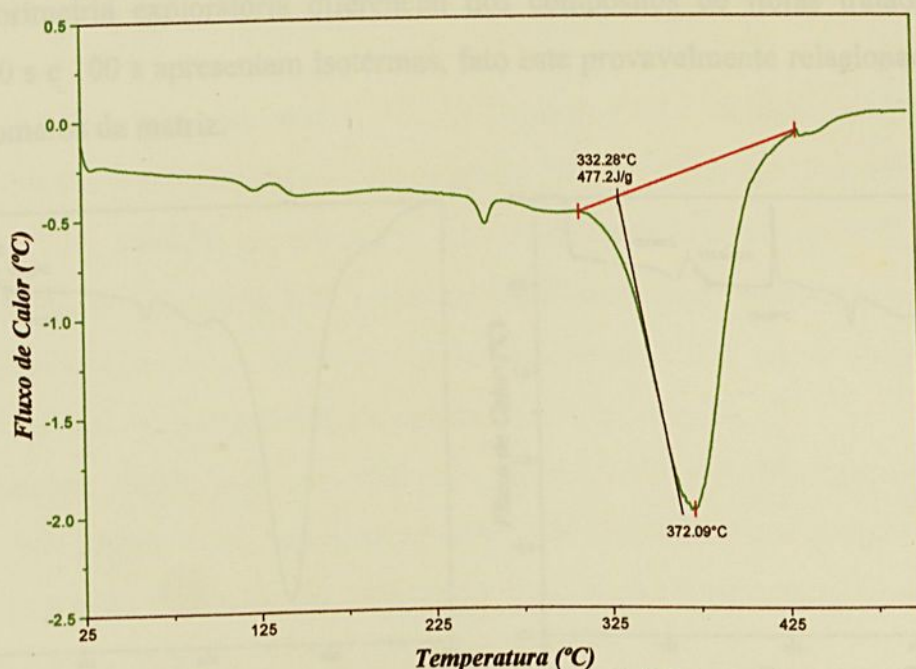


Figura 50 – DSC do composto de fibras de PET não tratadas

As Figuras 51 e 52 mostram as curvas de calorimetria exploratória diferencial dos compósitos de fibras tratadas a plasma de oxigênio em 5 s e 20 s, respectivamente. Foram encontrados valores de T_g de 130°C e 135°C e T_f em torno de 334°C e 331°C para as respectivas condições de tratamento das fibras, não tendo sido observado portanto variações expressivas em relação ao compósito de fibras não tratadas.

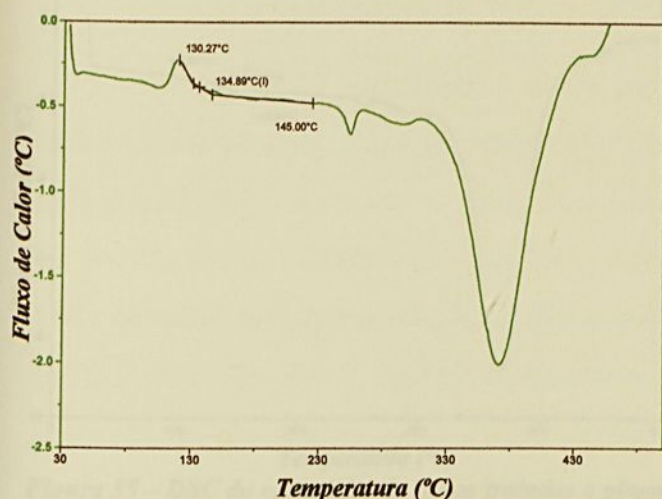


Figura 51 – DSC do compósito de fibras tratadas a plasma oxigênio 5 s

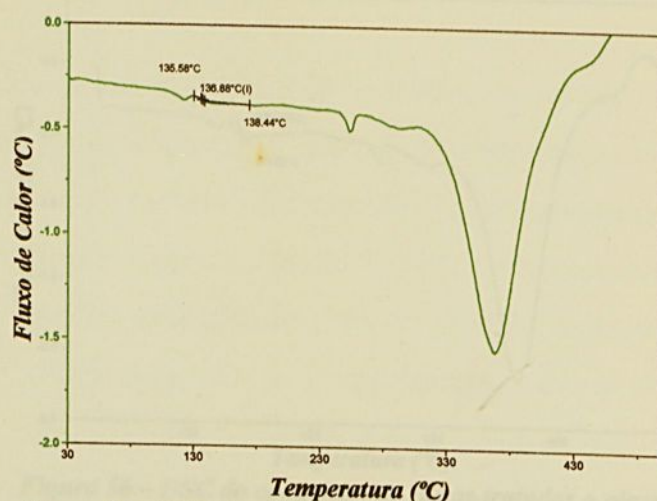


Figura 52 – DSC do compósito de fibras tratadas a plasma oxigênio 20 s

Com o aumento dos tempos de tratamentos para 30 s e 100 s, Figuras 53 e 54 respectivamente, foram obtidas as T_g de 131°C e 132°C e T_f de 336°C e 320°C, respectivamente. As curvas de calorimetria exploratória diferencial dos compósitos de fibras tratadas a plasma de oxigênio em 30 s e 100 s apresentam isotérmicas, fato este provavelmente relacionado a presença de traços de monômeros da matriz.

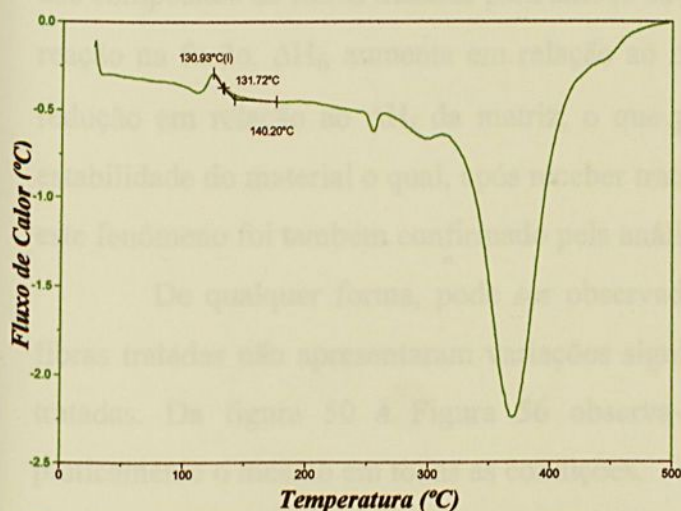


Figura 53 – DSC do compósito de fibras tratadas a plasma oxigênio 30 s

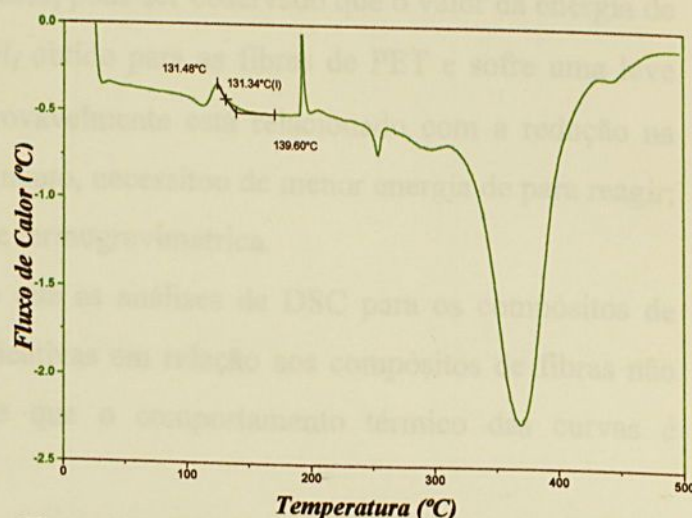


Figura 54 – DSC do compósito de fibras tratadas a plasma oxigênio 100 s

As curvas de calorimetria exploratória diferencial dos compósitos de fibras tratadas a plasma de argônio em 5 s e 20 s estão representadas nos apêndices 1 e 2, respectivamente. Para o compósito tratado a plasma de argônio em 5 s foi encontrada uma T_g de 134°C sendo a T_f em torno a 333°C e para aquele tratado a plasma de argônio em 20s a T_g foi de 140°C e a T_f de 332°C.

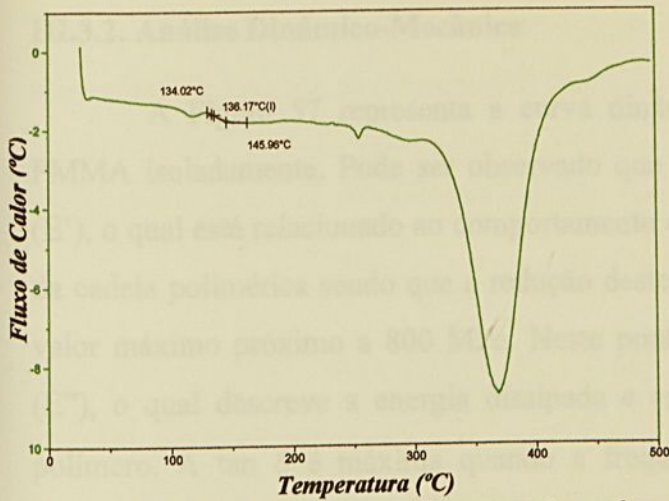


Figura 55 – DSC do compósito de fibras tratadas a plasma argônio 30 s

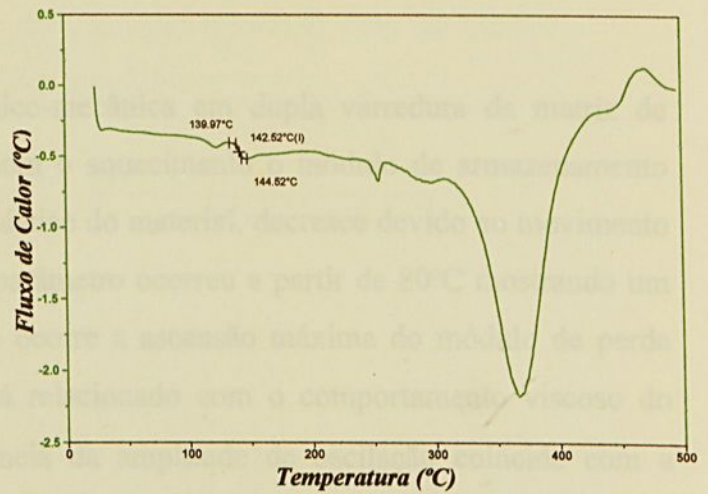


Figura 56 – DSC do compósito de fibras tratadas a plasma argônio 100 s

Aumentando para 30 s e 100 s, Figuras 55 e 56 respectivamente, nas curvas de calorimetria diferencial exploratório as T_g e T_f encontradas foram de 131°C 334°C, respectivamente para o tratamento a plasma de argônio por 30 s e 132°C e 333°C, respectivamente para o tratamento a plasma de argônio por 100 s.

A partir do primeiro resultado de DSC de fibras de PET e da Matriz de PMMA em relação aos compósitos de fibras tratadas para ambos os gases, pode ser observado que o valor da energia de reação na fusão, ΔH_f , aumenta em relação ao ΔH_f obtido para as fibras de PET e sofre uma leve redução em relação ao ΔH_f da matriz, o que provavelmente está relacionado com a redução na estabilidade do material o qual, após receber tratamento, necessitou de menor energia de para reagir; este fenômeno foi também confirmado pela análise termogravimétrica.

De qualquer forma, pode ser observado que as análises de DSC para os compósitos de fibras tratadas não apresentaram variações significativas em relação aos compósitos de fibras não tratadas. Da figura 50 à Figura 56 observa-se que o comportamento térmico das curvas é praticamente o mesmo em todas as condições.

Pode ser observada, para todos os materiais, que a β -transição ocorreu em torno a 30°C, a qual ocorre devido ao movimento lateral da cadeia polimérica, fenômeno característico do PMMA. Na verdade este fenômeno ocorre normalmente a 20°C, portanto, pode ser concluído que houve um aumento desta temperatura devido ao mudança na composição química e na polimerização da matriz.

III.3.2. Análise Dinâmico-Mecânica

A Figura 57 representa a curva dinâmico-mecânica em dupla varredura da matriz de PMMA isoladamente. Pode ser observado que com o aquecimento o módulo de armazenamento (E'), o qual está relacionado ao comportamento elástico do material, decresce devido ao movimento da cadeia polimérica sendo que a redução deste parâmetro ocorreu a partir de 80°C mostrando um valor máximo próximo a 800 MPa . Neste ponto ocorre a ascensão máxima do módulo de perda (E''), o qual descreve a energia dissipada e está relacionado com o comportamento viscoso do polímero. A $\tan \delta$ é máxima quando a frequência da amplitude de oscilação coincide com a frequência de movimento da difusão da cadeia polimérica, portanto, na T_g do material que, para este caso, ocorreu em torno de 120°C .

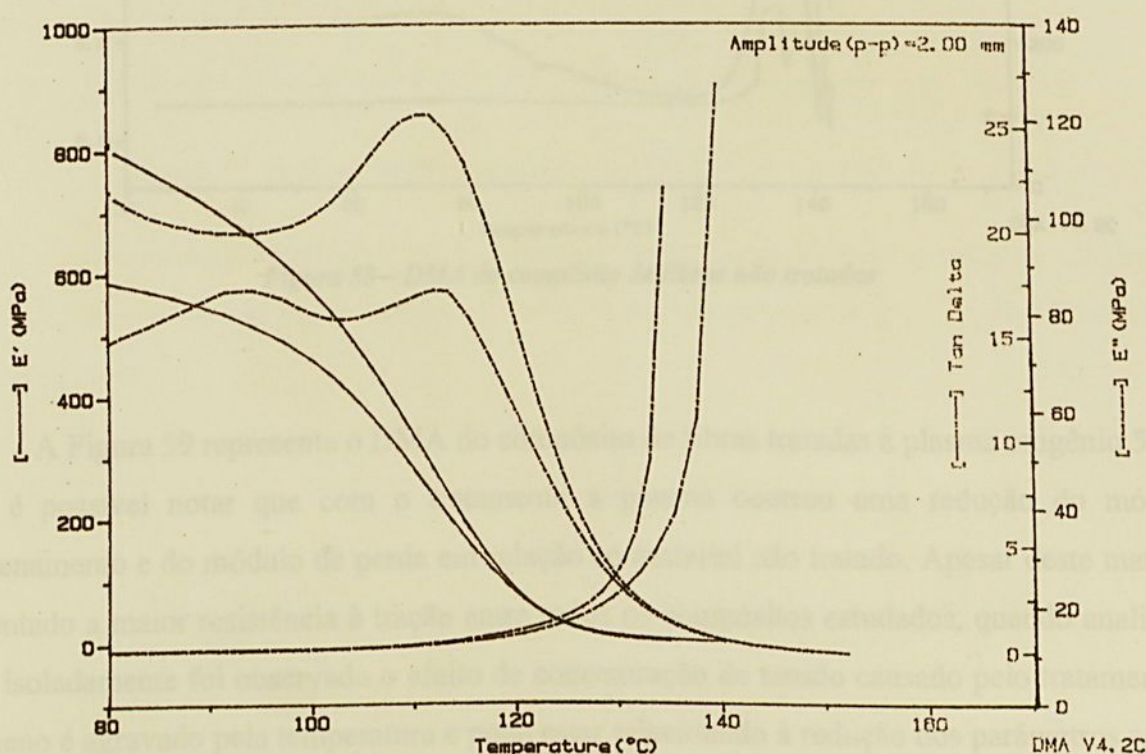


Figura 57 – DMA da matriz de PMMA

O gráfico E' , $\tan \delta$, E'' x Temperatura para o compósito não tratado está representado na Figura 58; observa-se um aumento do módulo de armazenamento, do módulo de perda e da $\tan \delta$, em comparação com a matriz isoladamente. Isto descreve a vantagem da aplicação do reforço para a resina de PMMA, pois, mesmo este material apresentando um nível de adesão muito baixo, como

bem verificado nos ensaios mecânicos, mostrou que, quando reforçada com as fibras de PET, apresenta um aumento das suas propriedades dinâmico-mecânicas.

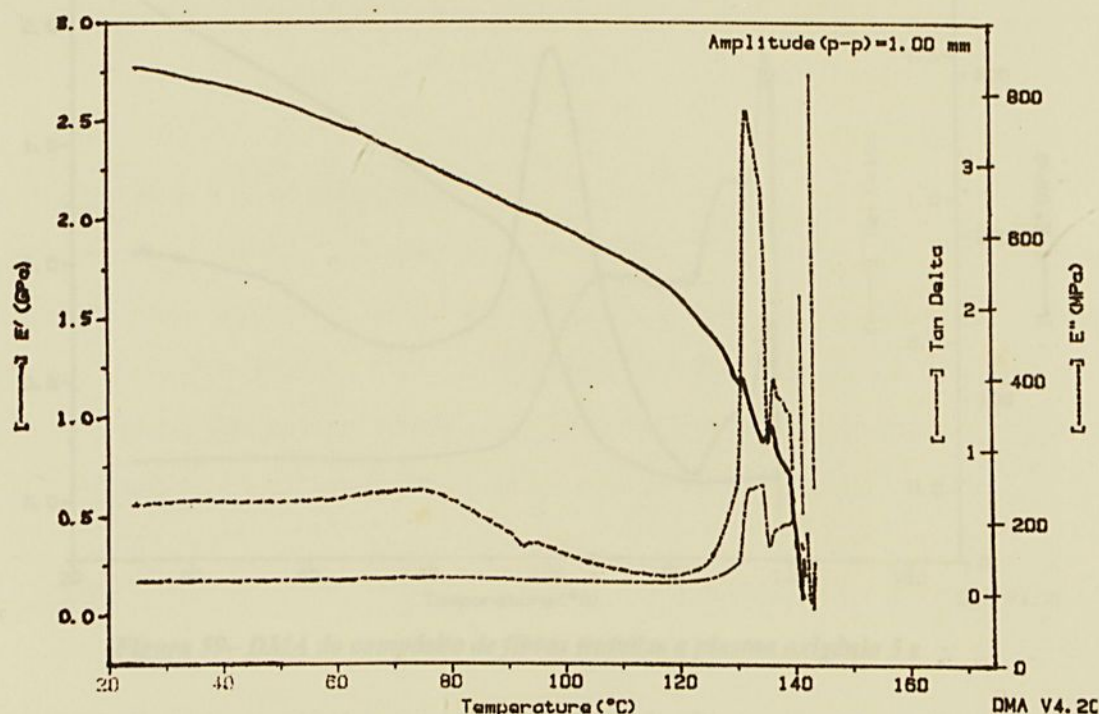


Figura 58 – DMA do compósito de fibras não tratadas

A Figura 59 representa o DMA do compósito de fibras tratadas à plasma oxigênio 5 s, nesta curva é possível notar que com o tratamento a plasma ocorreu uma redução do módulo de armazenamento e do módulo de perda em relação ao material não tratado. Apesar deste material ter apresentado a maior resistência à tração entre todos os compósitos estudados, quando analisadas as fibras isoladamente foi observado o efeito de concentração de tensão causado pelo tratamento. Este fenômeno é agravado pela temperatura e pode estar relacionado à redução dos parâmetros estudados com a análise de DMA. A $\tan \delta$ para o compósito de fibras tratadas a 5 s com plasma de oxigênio não mostra uma temperatura definida devido às reações ocorrendo neste ponto. Isto deve estar associado à presença de traços de monômero de MMA no material o que foi visto com a análise de DSC, e permitiu determinar a T_g para este material.

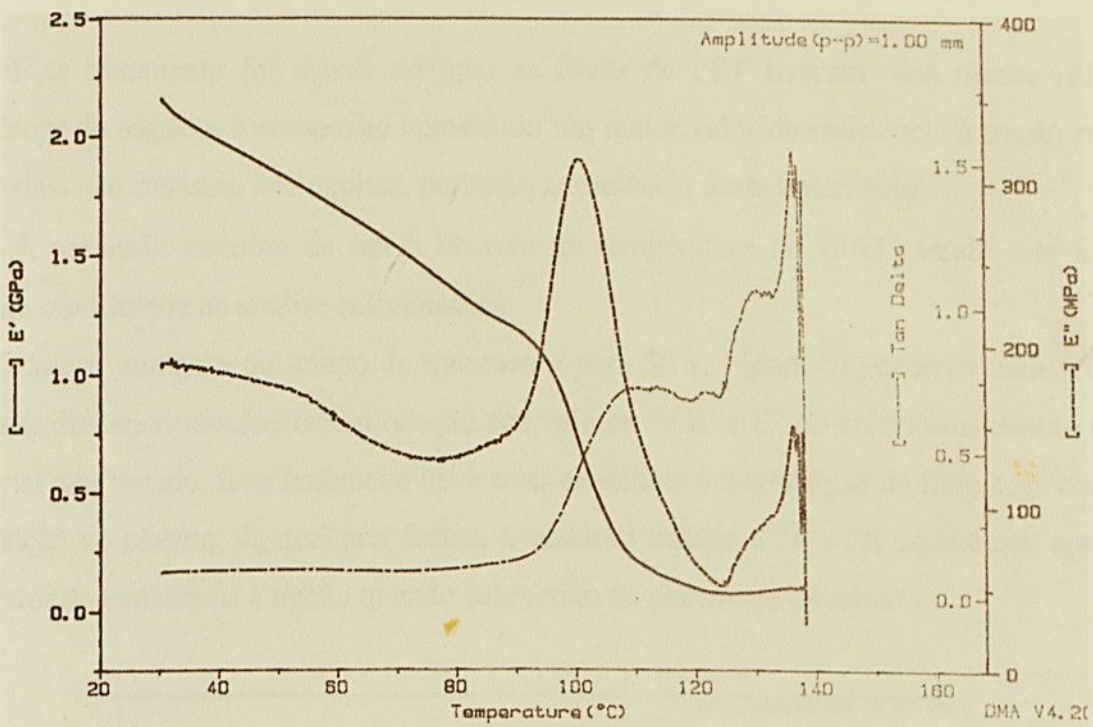


Figura 59– DMA do compósito de fibras tratadas a plasma oxigênio 5 s

A análise dinâmico-mecânica para o compósito de fibras tratadas a plasma, indicada na Figura 60, mostrou consideráveis aumentos do módulo de armazenamento e de perda em relação ao material não tratado.

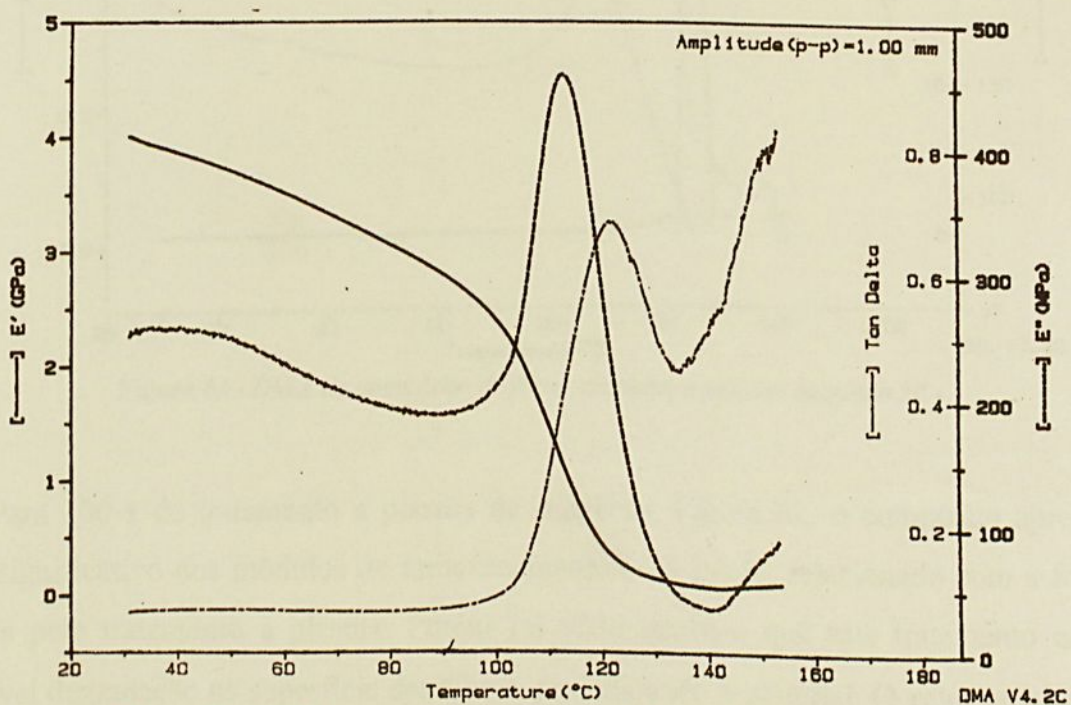


Figura 60 – DMA do compósito de fibras tratadas a plasma oxigênio 20 s

Este tratamento foi aquele no qual as fibras de PET tiveram uma menor redução nas propriedades de tração e o compósito apresentou um maior valor de resistência à tração em relação aos materiais não tratados. Isto explica, portanto, a eficiência deste tratamento.

A ascensão máxima da $\tan \delta$ ocorreu na temperatura de 136°C sendo esta a T_g deste compósito confirmada na análise calorimétrica.

Com o aumento do tempo de tratamento para 30 s, Figura 61, ocorreu uma redução nos parâmetros dinâmico-mecânicos em relação aos valores de E' e E'' do compósito tratado em 20 s e do material não tratado. Este fenômeno deve estar associado à degradação da fibra com o alto tempo de exposição ao plasma, de qualquer forma, o material tratado a 30 s foi aquele que apresentou o menor valor de resistência à tração quando submetido ao plasma de oxigênio.

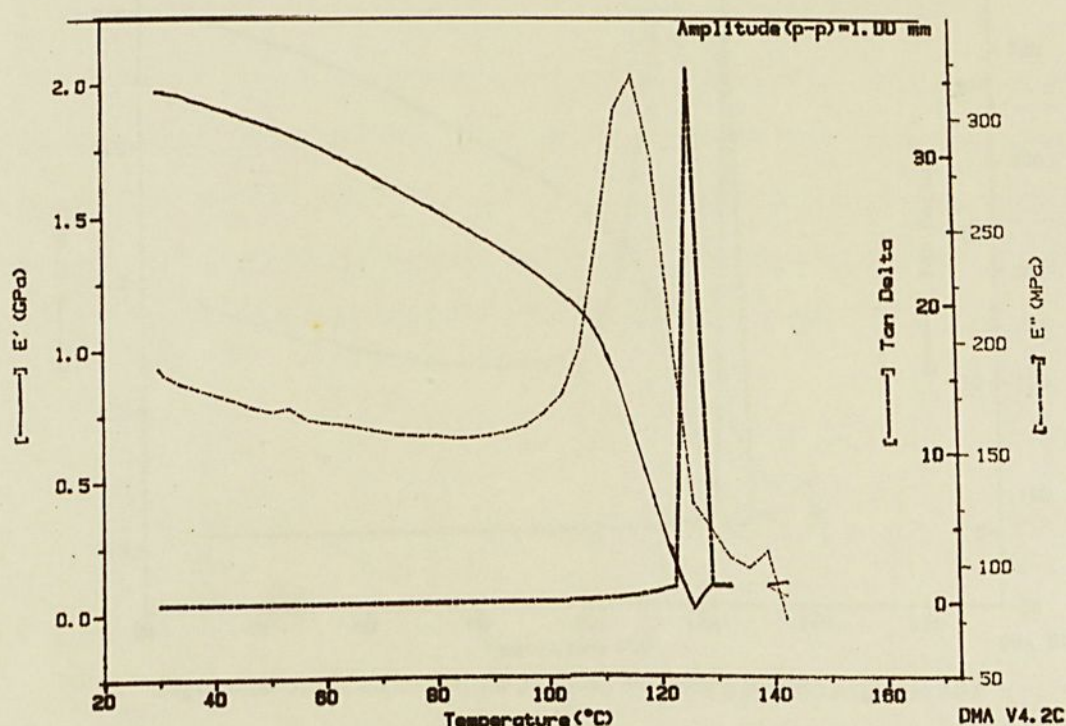


Figura 61– DMA do compósito de fibras tratadas a plasma oxigênio 30 s

Para 100 s de tratamento a plasma de oxigênio, Figura 62, o compósito apresentou um aumento significativo dos módulos de armazenamento e de perda, relacionado com a forte adesão promovida pelo tratamento a plasma. Porém foi visto também que este tratamento causou uma considerável degradação na superfície das fibras, prejudicando o material. O valor máximo de $\tan \delta$ ocorreu à temperatura de 121°C, confirmado pela análise calorimétrica.

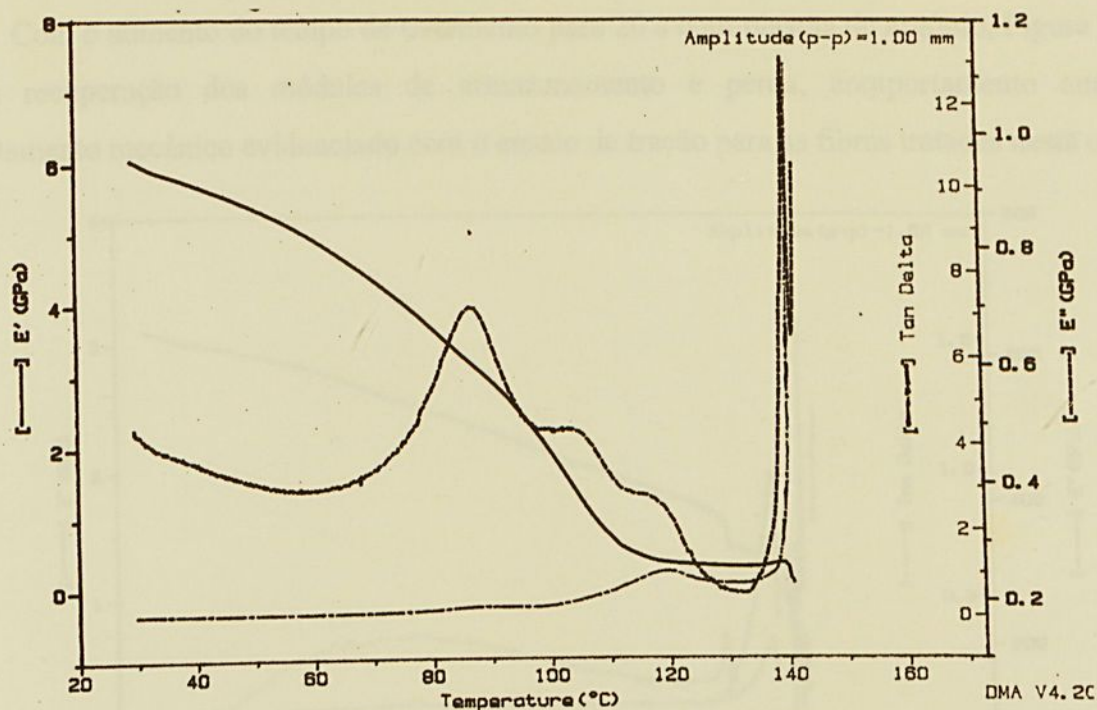


Figura 62 – DMA do compósito de fibras tratadas q plasma oxigênio 100 s

Na Figura 63, a amostra analisada mostrou uma redução no módulo de armazenamento e de perda a partir da temperatura ambiente em relação ao material não tratado; foram observados que, para os compósitos tratados a plasma de argônio 5 s, a resistência à tração bem como a deformação são bem menores do que para o compósito não tratado, ocorrendo a fragilização do material pelo tratamento, o que pode, portanto, ser associado aos baixos parâmetros dinâmico-mecânicos para esta condição.

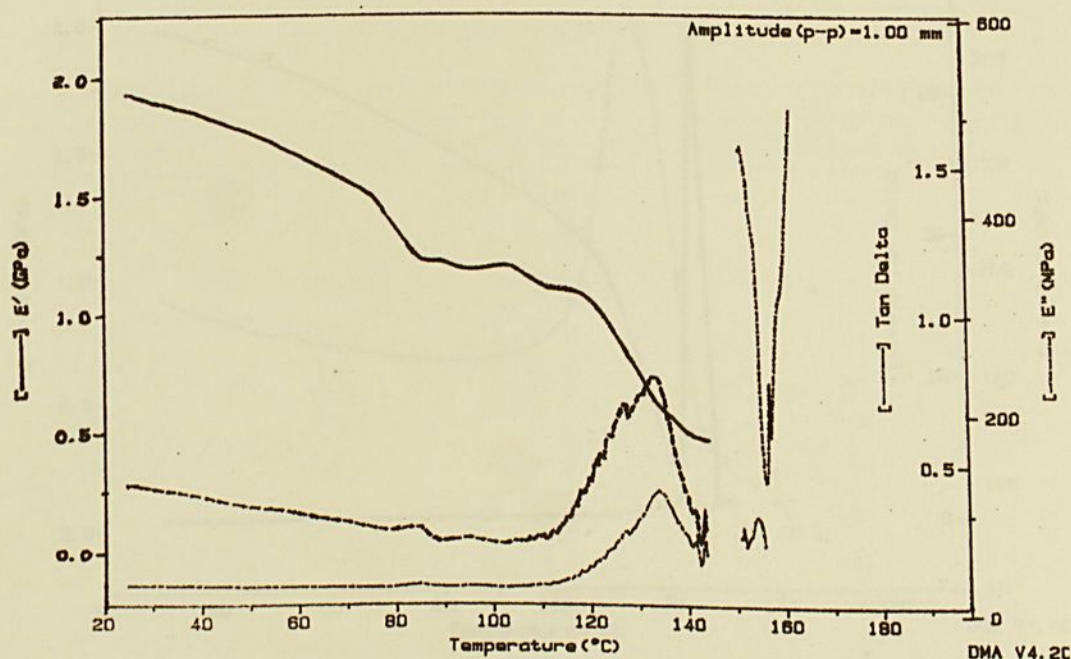


Figura 63– DMA do compósito de fibras tratadas a plasma argônio 5 s

Com o aumento do tempo de tratamento para 20 s com plasma de argônio, Figura 64, nota-se uma recuperação dos módulos de armazenamento e perda, comportamento análogo ao comportamento mecânico evidenciado com o ensaio de tração para as fibras tratadas nesta condição.

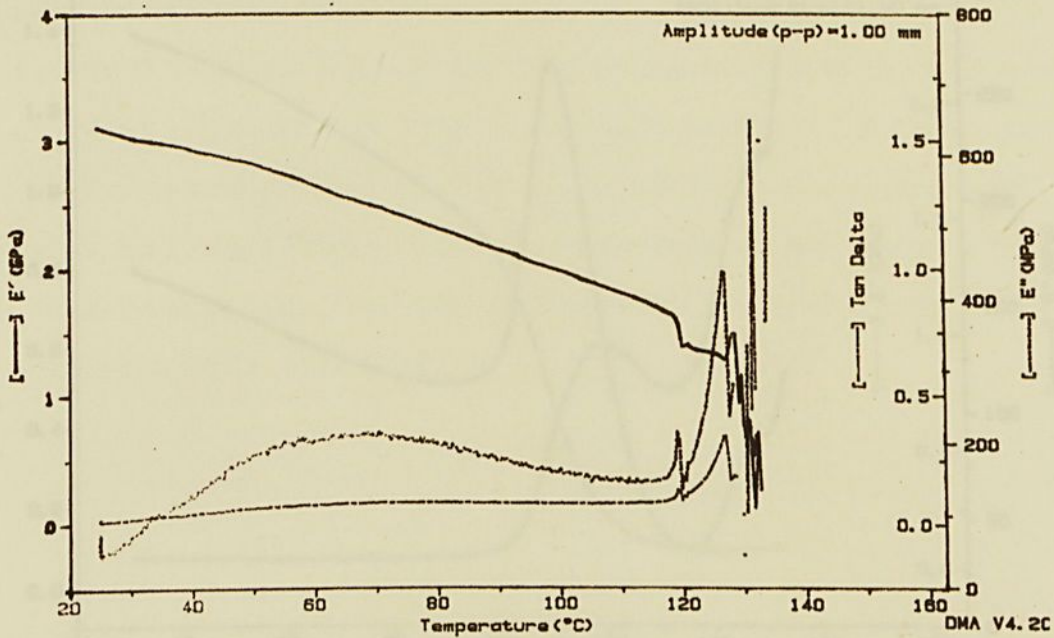


Figura 64– DMA do compósito de fibras tratadas a plasma argônio 20 s

Aumentando o tempo de tratamento a plasma argônio para 30 s e 100 s, Figuras 65 e 66, ocorreu uma maior redução dos módulos de armazenamento e perda e consequentemente no valor de $\tan \delta$, principalmente no que diz respeito a 100 s de tratamento.

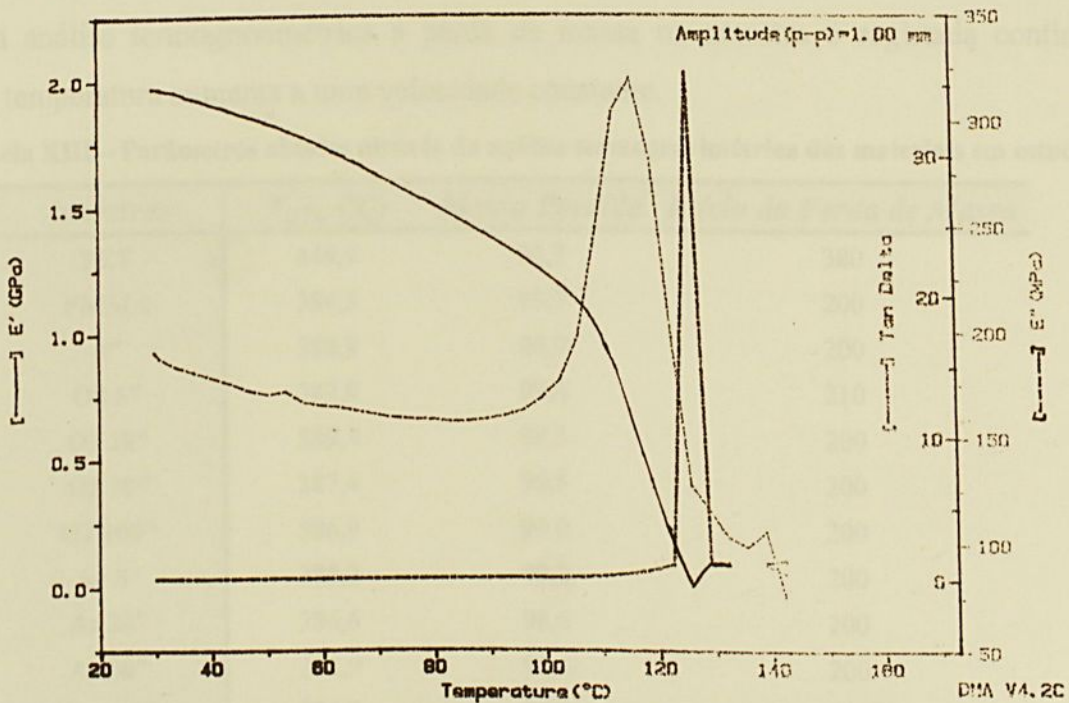


Figura 65 – DMA do compósito de fibras tratadas a plasma argônio 30 s

É importante lembrar que estas foram as condições que apresentaram a menor resistência à tração além de superfícies extremamente degradadas pelo alto tempo de exposição a plasma, o que explica o comportamento dinâmico-mecânico dos mesmos.

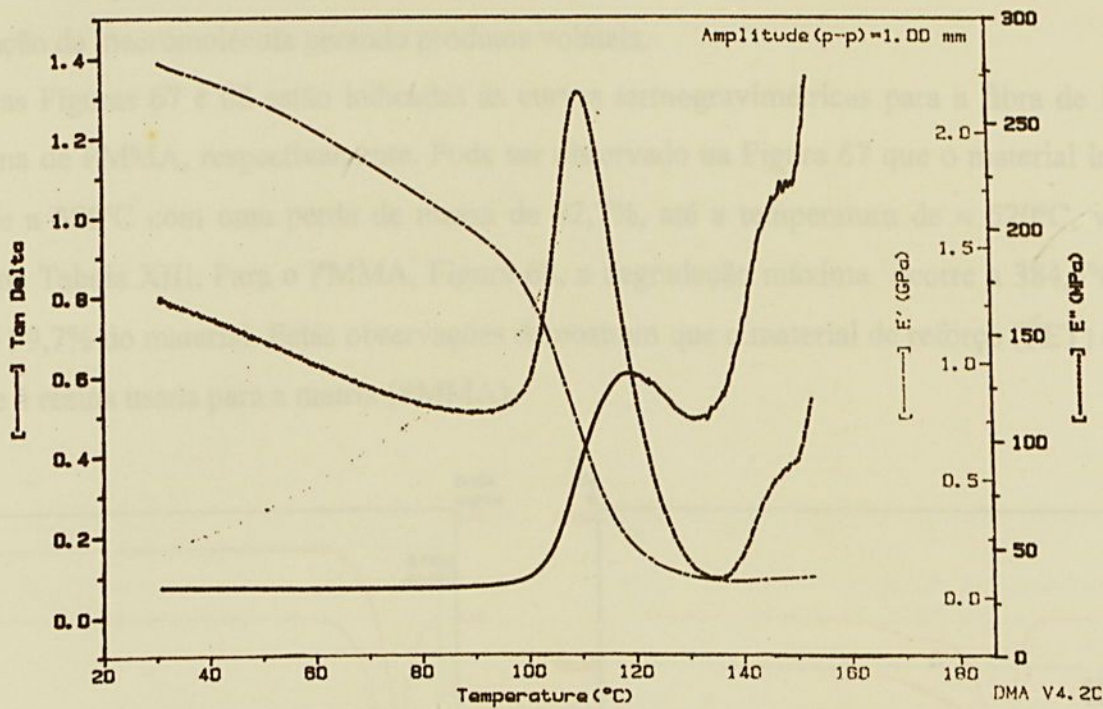


Figura 66 – DMA do compósito de fibras tratadas a plasma argônio 100 s

III.3.3. Análise Termogravimétrica

Na análise termogravimétrica a perda de massa na amostra é registada continuamente enquanto a temperatura aumenta a uma velocidade constante.

Tabela XIII – Parâmetros obtidos através da análise termogravimétrica dos materiais em estudo

Amostras	T _{DTG} (°C)	Massa Perdida	Início da Perda de Massa
PET	449,9	82,7	380
PMMA	384,5	99,7	200
0"	388,9	96,9	200
O2 5"	382,9	99,4	210
O2 20"	389,3	98,3	200
O2 30"	387,4	99,5	200
O2 100"	386,9	99,0	200
Ar 5"	385,2	99,2	200
Ar 20"	386,6	98,6	200
Ar 30"	382,9	98,4	200
Ar 100"	386,2	98,1	200

A Tabela XIII apresenta os parâmetros de T_{DTG} , massa perdida e temperatura inicial de perda de massa. A perda de massa acontece quando substâncias voláteis absorvidas são ou oriundas da degradação da macromolécula gerando produtos voláteis.

Nas Figuras 67 e 68 estão indicadas as curvas termogravimétricas para a fibra de PET e para a resina de PMMA, respectivamente. Pode ser observado na Figura 67 que o material inicia a degradar-se a 380°C com uma perda de massa de 82,7%, até a temperatura de $\approx 520^\circ\text{C}$, valores indicados na Tabela XIII. Para o PMMA, Figura 68, a degradação máxima ocorre a 384,5°C com perda de $\approx 99,7\%$ do material. Estas observações demonstram que o material de reforço (PET) é mais estável que a resina usada para a matriz (PMMA).

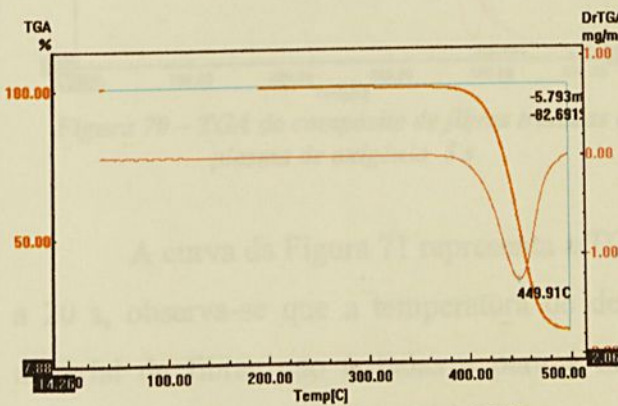


Figura 67 – TGA das fibras de PET

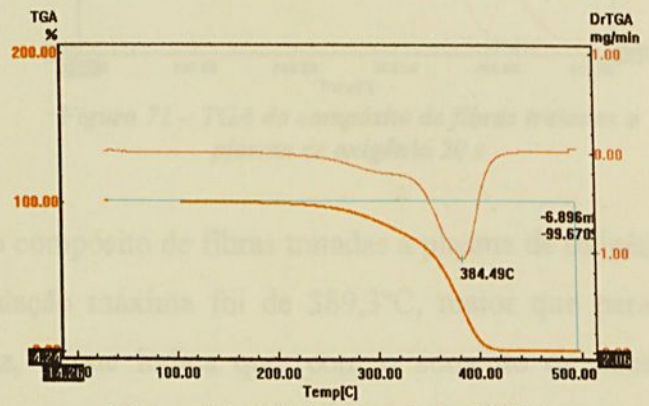


Figura 68 – TGA da matriz de PMMA

Na Figura 69 está indicada a curva de análise termogravimétrica do compósito produzido com as fibras de PET. Neste caso, como esperado, ocorreram dois picos de degradação, um relativo à matriz e outro relativo à fibra.

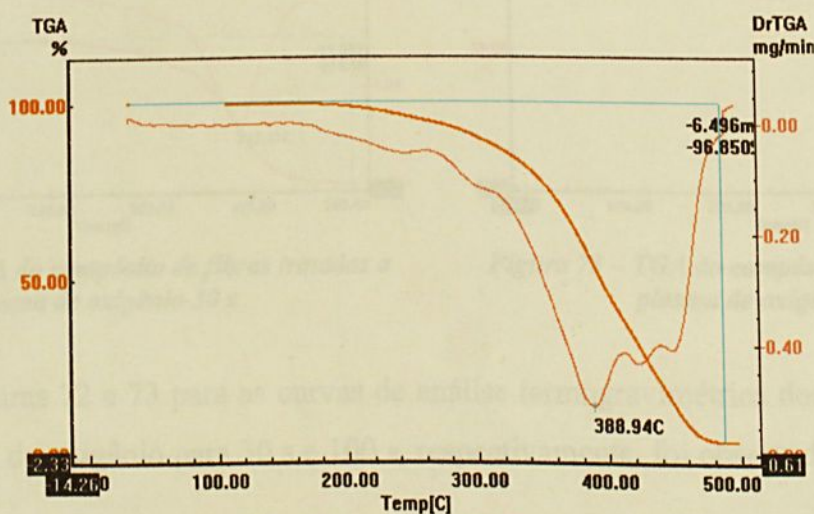


Figura 69 – TGA do compósito de fibras não tratadas

A análise termogravimétrica feita para o compósito de fibras tratadas a plasma oxigênio 5 s está indicada na Figura 70. A temperatura de degradação máxima neste caso foi a 382,9°C, como pode ser observada na Tabela XII, um valor mais baixo que para os materiais do reforço e da matriz em separado e ainda menor que do compósito de fibras não tratadas, demonstrando que o tratamento causou uma redução na estabilidade do material.

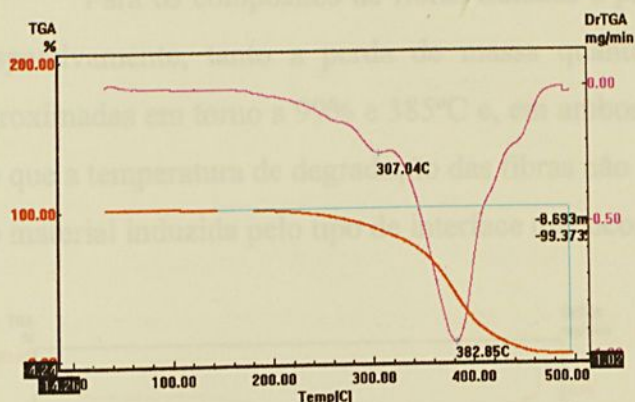


Figura 70 – TGA do compósito de fibras tratadas a plasma de oxigênio 5 s

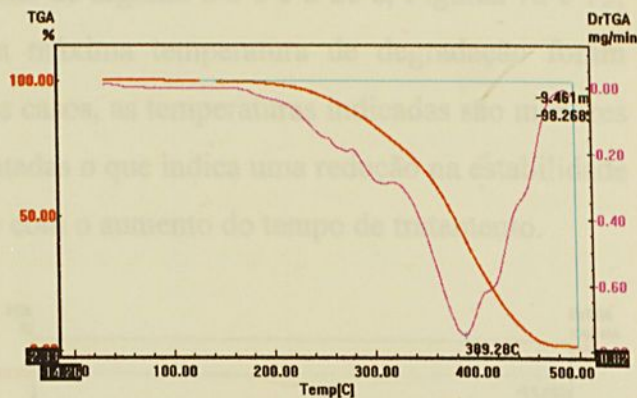


Figura 71 – TGA do compósito de fibras tratadas a plasma de oxigênio 20 s

A curva da Figura 71 representa a TG do compósito de fibras tratadas a plasma de oxigênio a 20 s, observa-se que a temperatura de degradação máxima foi de 389,3°C, maior que para o material de fibras não tratadas e para a matriz, o que indica que, com o aumento da adesão fibra/matriz devido ao tratamento, ocorreu um aumento da estabilidade térmica do material. É importante lembrar que este material foi aquele de melhor desempenho mecânico.

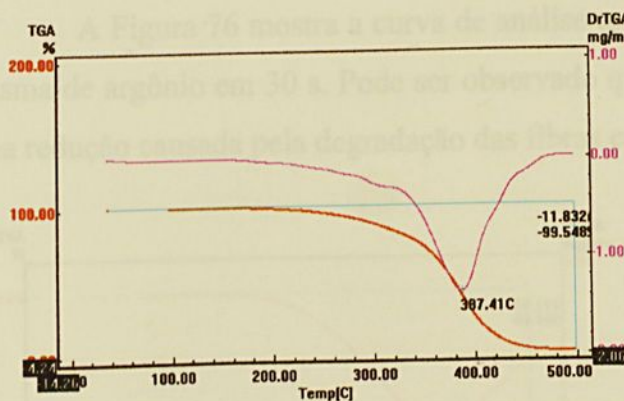


Figura 72 – TGA do compósito de fibras tratadas a plasma de oxigênio 30 s

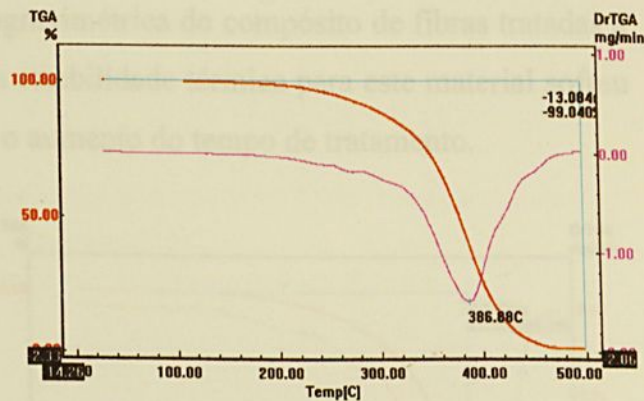


Figura 73 – TGA do compósito de fibras tratadas a plasma de oxigênio 100 s

Nas Figuras 72 e 73 para as curvas de análise termogravimétrica dos compósitos de fibras tratadas a plasma de oxigênio para 30 s e 100 s, respectivamente, foi observado que, com o aumento

da temperatura de tratamento, ocorre uma nova queda na temperatura de degradação máxima dos materiais o que, provavelmente, está relacionada à degradação das fibras causada pelo alto tempo de exposição ao plasma, visto que isto causou também um prejuízo no comportamento mecânico dos mesmos materiais.

Para os compósitos de fibras tratadas a plasma de argônio a 5 s e a 20 s, Figuras 7a e 75, respectivamente, tanto a perda de massa quanto a máxima temperatura de degradação foram aproximadas em torno a 99% e 385°C e, em ambos os casos, as temperaturas indicadas são menores do que a temperatura de degradação das fibras não tratadas o que indica uma redução na estabilidade do material induzida pelo tipo de interface que ocorre com o aumento do tempo de tratamento.

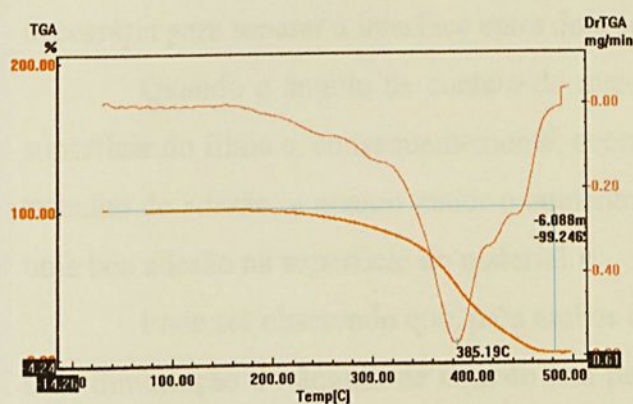


Figura 74– TGA do compósito de fibras tratadas à plasma argônio 5s

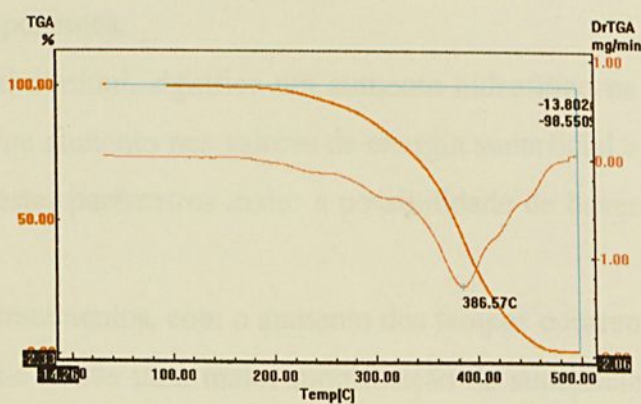


Figura 75 – TGA do compósito de fibras tratadas à plasma argônio 20s

A Figura 76 mostra a curva de análise termogravimétrica do compósito de fibras tratadas a plasma de argônio em 30 s. Pode ser observado que a estabilidade térmica para este material sofreu uma redução causada pela degradação das fibras com o aumento do tempo de tratamento.

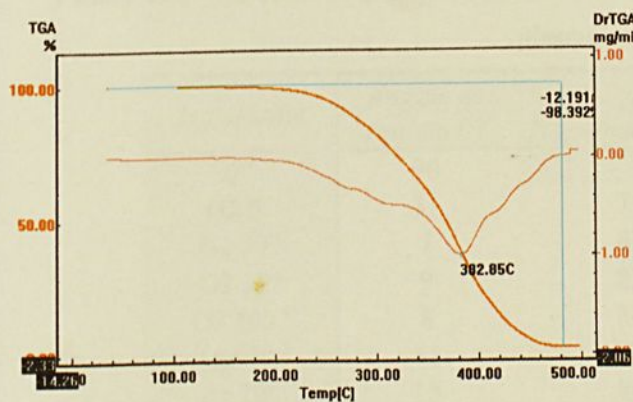


Figura 76 – TGA do compósito de fibras tratadas à plasma argônio 30s

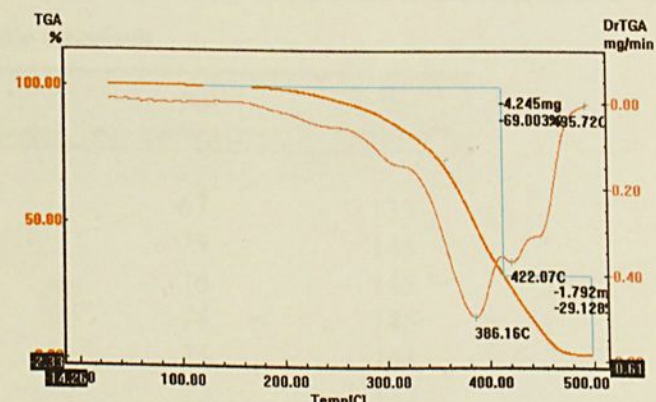


Figura 77– TGA do compósito de fibras tratadas à plasma argônio 100s

Na Figura 77, para o compósito de fibras tratadas a plasma de argônio 100 s, são também observados dois picos de degradação do material indicando comportamentos diferentes dos materiais neste caso.

III.4. ÂNGULO DE CONTATO

Na Tabela XIV estão indicados os parâmetros relativos à mudança na energia superficial do reforço tratado a plasma. O ângulo de contato está relacionado com a molhabilidade da superfície, a energia superficial, γ_{sl} , é uma relação entre as componentes polares e apolares (dispersivas) existentes na superfície e o trabalho de adesão W_a , é a força necessária para separar a interface entre dois componentes.

Quando o ângulo de contato do material diminui, significa um aumento hidrofílico na superfície do filme e, conseqüentemente, ocorre um aumento nos valores de energia superficial e trabalho de adesão, e quanto maior o aumento destes parâmetros maior a possibilidade de haver uma boa adesão na superfície do material.

Pode ser observado que, para ambos os tratamentos, com o aumento dos tempos ocorreu uma diminuição do ângulo de contato isto porque houve uma maior modificação da superfície durante o tratamento. No tempo de 30 s, tanto para o plasma de oxigênio quanto para o plasma de argônio, ocorreu uma recuperação dos valores de ângulo de contato para, em 100 s cair novamente porém; de qualquer forma, esses valores são pequenos em relação ao material não tratado.

Tabela XIV – Medidas de ângulo de contato e energia superficial do filme de PET não tratado e tratado à plasma oxigênio e argônio

Tratamento	Angulo de contato (°)	γ_{sl} Harmônica (ergs)	γ_{sl} geométrica (ergs)	W_a (ergs/cm ²)
0"	90			
O2 5"	31	73	67	135
O2 20"	7	81	75	145
O2 30"	9	83	76	145
O2 100"	8	84	76	145
Ar 5"	41	83	75	143
Ar 20"	15	80	72	142
Ar 30"	20	81	74	143
Ar 100"	13	67	60	128

Tanto a energia superficial harmônica quanto a geométrica mostram um aumento dos seus valores com o aumento do tempo de tratamento para ambos os gases. Pode ser observado

também que o trabalho de adesão para o tratamento a plasma de oxigênio teve uma variação expressiva somente para 5 s mantendo-se constante a partir de então. Para o argônio, em contraste, a variação significativa de W_a ocorreu somente com o aumento do tempo de 30 s para 100 s, nesta condição foi observada uma diminuição do seu valor o que, provavelmente, está associado à expressiva degradação na superfície do material causada pelo plasma.

III.5. ANÁLISE DE FRATURA

As Figuras de 78 a 86 representam as superfícies de fratura dos corpos de prova de tração dos compósitos fibra de PET/matriz PMMA com as fibras não tratadas e tratadas à plasma argônio e oxigênio. A Figura 78 mostra fotos da superfície de fratura do compósito de fibras não tratadas, as Figuras 79 e 80 representam as superfícies de fratura do compósito de fibras tratadas a plasma de argônio 5 s e 20 s, respectivamente as 81 e 82 apresentam as superfícies de fratura do compósito tratado a plasma de argônio em 30 s e 100 s. As fraturas dos corpos-de-prova dos compósitos de fibras tratadas a plasma de oxigênio em 5 s, 20 s, 30 s e 100 s estão representados nas Figuras 83, 84, 85 e 86, respectivamente.

A Figura 78 indica que a ruptura do material se deu ao longo do corpo-de-prova; pode ser observado a existência de padrões de ramificações deixados na resina com o movimento da trinca durante o ensaio, Figura 78a.

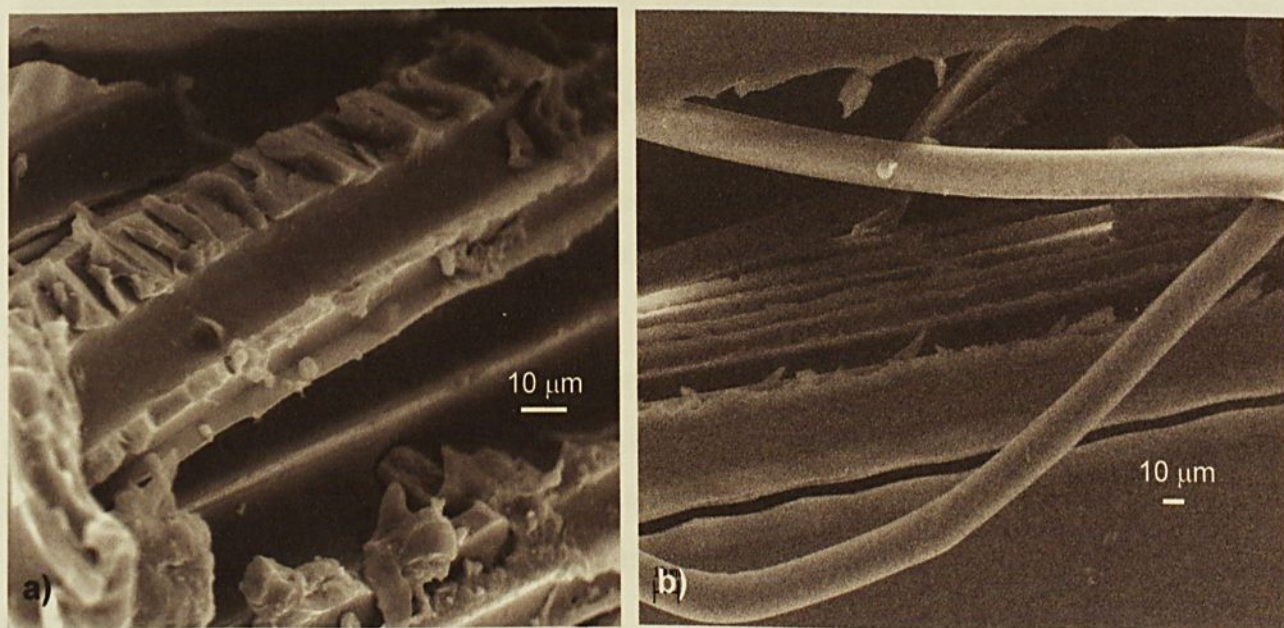


Figura 78 – Fratografia do corpo-de-prova de tração do compósito de fibras de PET não tratadas e matriz de PMMA. a) 1500x. b) 1000x

O reforço apresenta superfície lisa, Figura 78b, sem qualquer resina aderida de modo que se verifica baixa ou nenhuma adesão entre a matriz e a fibra. Porém, deve ser observado que apesar da baixa adesão presente neste caso o valor de resistência à tração do material é o dobro do valor da ruptura à tração da matriz isoladamente, o que confirma a utilidade de se reforçar o material.

A Figura 79 refere-se à superfície de fratura do compósito de fibras tratadas a plasma de argônio, o qual forneceu o menor valor de resistência à tração. Através das imagens mostradas nas Figuras, pode ser observado que a ruptura ocorreu tanto de forma translaminar apresentando ainda delaminação.

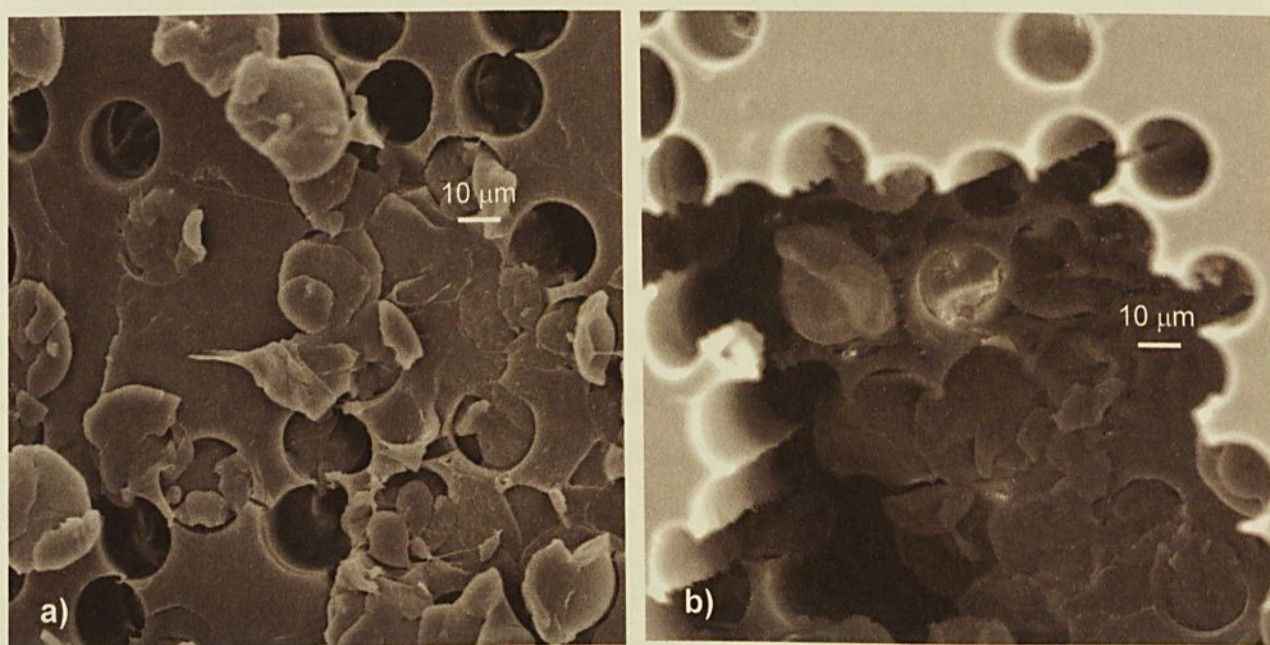


Figura 79 – Fratografia do corpo-de-prova de tração do compósito de fibras de PET tratadas a plasma de argônio em 5 s e matriz de PMMA. a) 1000x. b) 10000x

O material apresenta uma grande quantidade de *pull-out* ou deslizamento das fibras, indicando adesão interfacial fraca justificando o baixo valor de resistência à ruptura obtido durante os ensaios.

Na Figura 80 está indicada a fratografia do corpo-de-prova de tração de fibras tratadas a plasma de argônio por 20 s. Nota-se a ocorrência de ruptura translaminar, mostrando que houve um aumento da adesão com o aumento do tempo de tratamento; deve ser observado a ausência do fenômeno de *pull-out* neste caso, sendo o maior valor de ruptura para o compósito de fibras tratados a plasma de argônio.

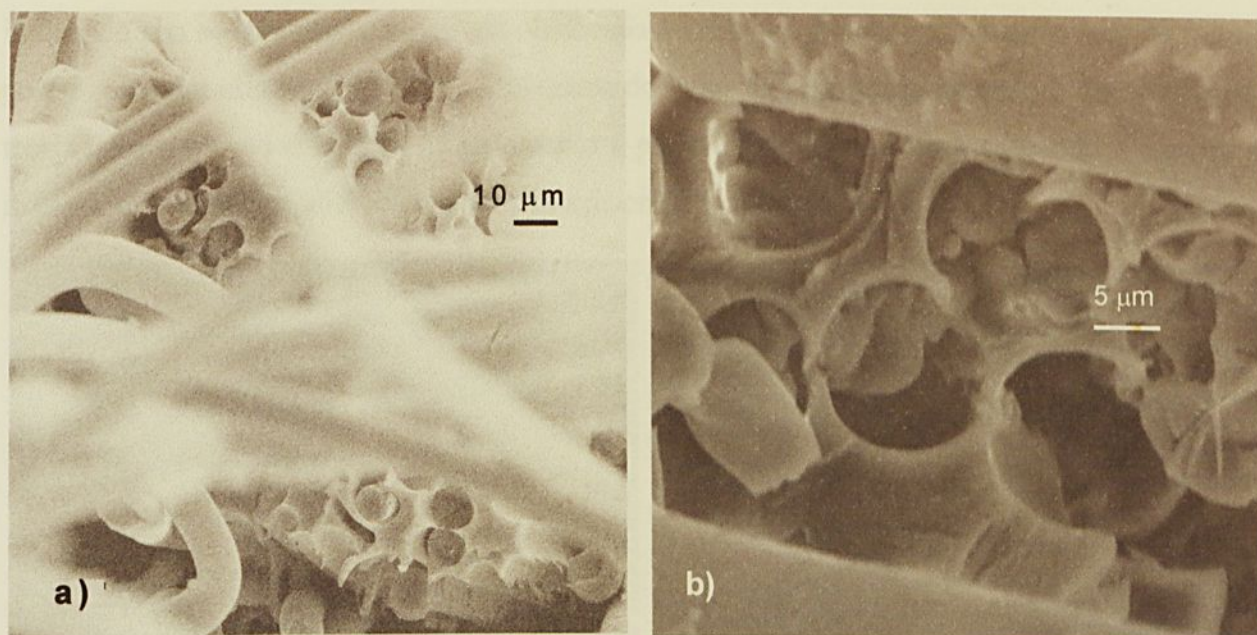


Figura 80 – Fratografia do corpo-de-prova de tração do compósito de fibras de PET tratadas a plasma de argônio em 20 s e matriz de PMMA. a) 900x. b) 2000x.

Uma típica superfície de fratura de compósitos poliméricos ensaiados em tração pode ser observada na Figura 81. As fibras se rompem produzindo sobrecarga de tração na resina verificando-se, ainda, boa adesão devido ao tratamento realizado. Observa-se na ponta das fibras uma topografia radial que indica a propagação da trinca em cada fibra individualmente. O baixo valor de resistência à tração obtido para este caso justifica-se pela degradação das superfícies das fibras causada pelo elevado tempo de tratamento e já mostrado anteriormente.

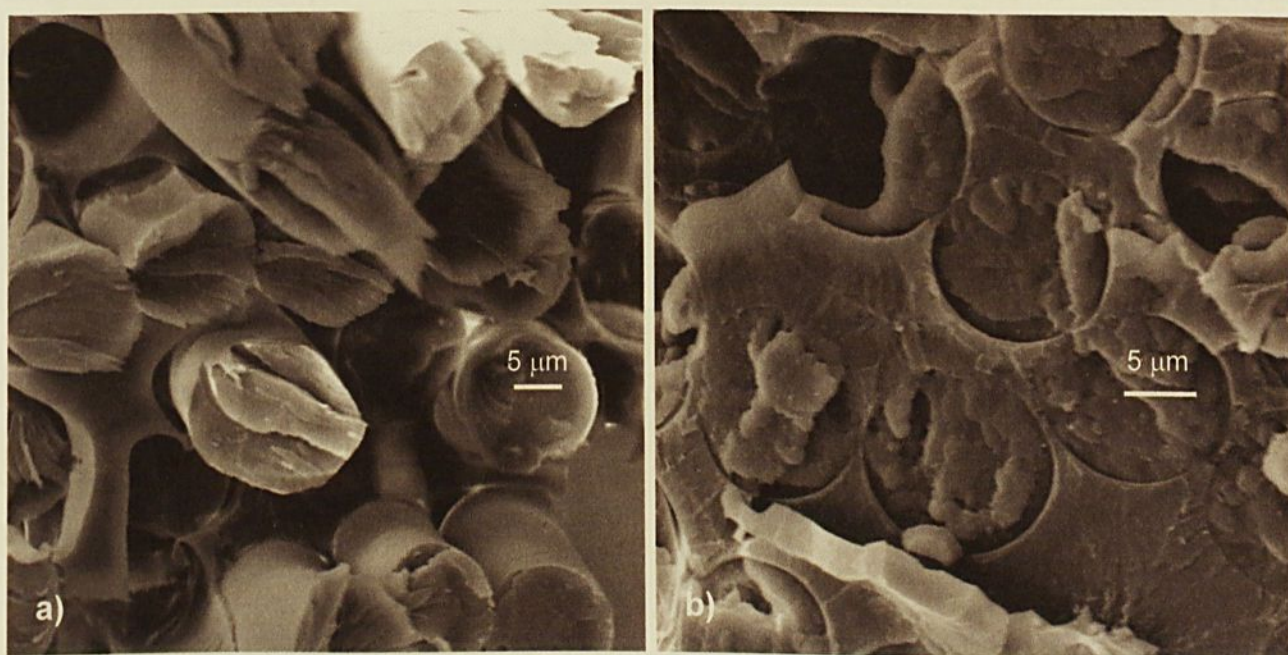


Figura 81 – Fratografia do corpo-de-prova de tração do compósito de fibras de PET tratadas a plasma de argônio em 30 s e matriz de PMMA. a) 1500x. b) 2000x

Na Figura 82 pode ser observada a fratura interlaminar do compósito de fibras tratadas

indicando boa adesão não sendo ainda observada a presença de *pull-out* na superfície de fratura; porém, também neste caso ocorreu uma queda do valor de resistência à tração o que confirma a teoria de que elevados tempos de tratamento a plasma degradam a fibra causando a ruptura do material apesar da boa adesão fibra/matriz existente.

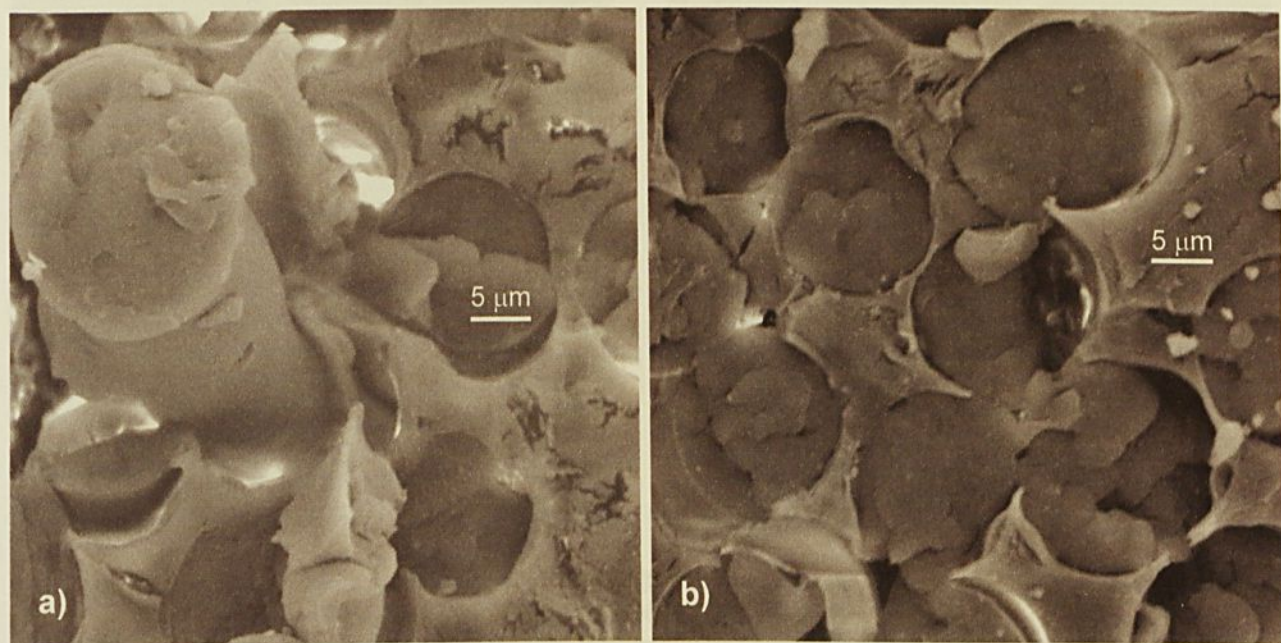


Figura 82 – Fratografia do corpo-de-prova de tração do compósito de fibras de PET tratadas a plasma de argônio em 100 s e matriz de PMMA. a) 2000x. b) 2000x

Pode ser visto também no caso da Figura 83, uma combinação de fratura interlaminar quanto a fratura intralaminar mostrando a existência de fibras lisas sem qualquer resina. Através desta foto observa-se que a adesão do material melhorou em relação àquele não tratado porém existe ainda o fenômeno delaminação indicando adesão não muito forte.

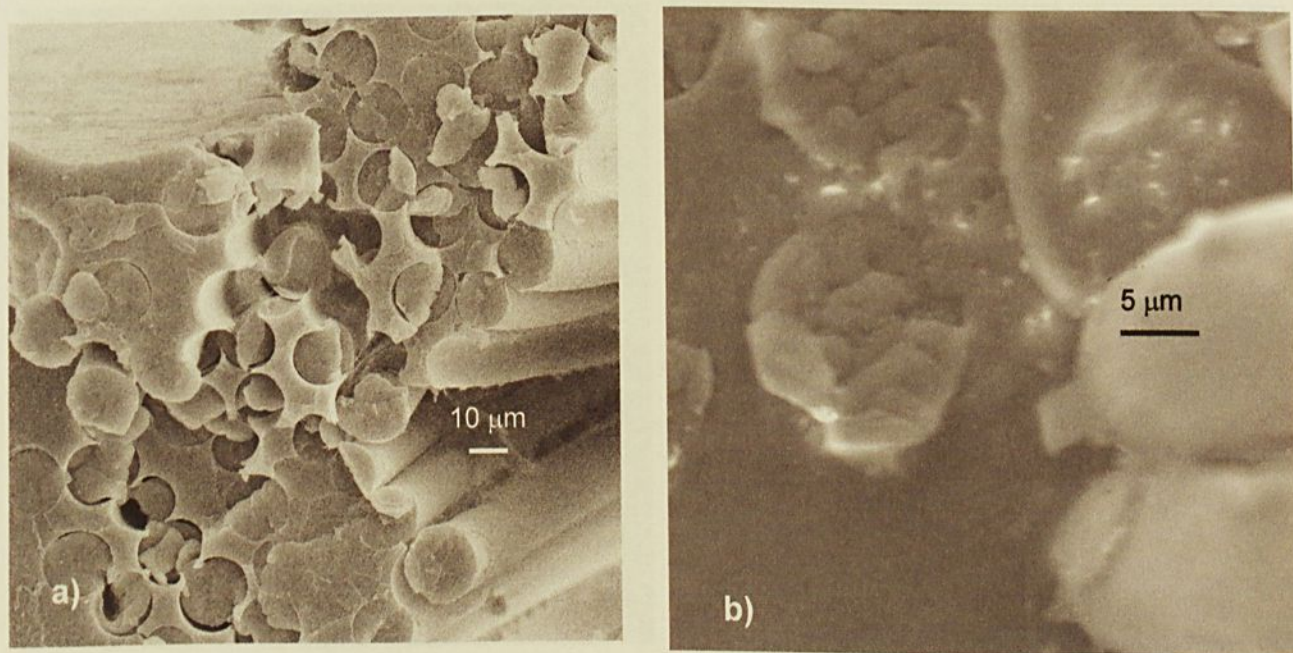


Figura 83 – Fratografia do corpo-de-prova de tração do compósito de fibras de PET tratadas a plasma de oxigênio em 5 s e matriz de PMMA. a) 1200x. b) 2000x

A Figura 84 mostra um feixe de fibras de fratura interlaminar. A grande quantidade de resina presente entre as fibras indica interface forte.

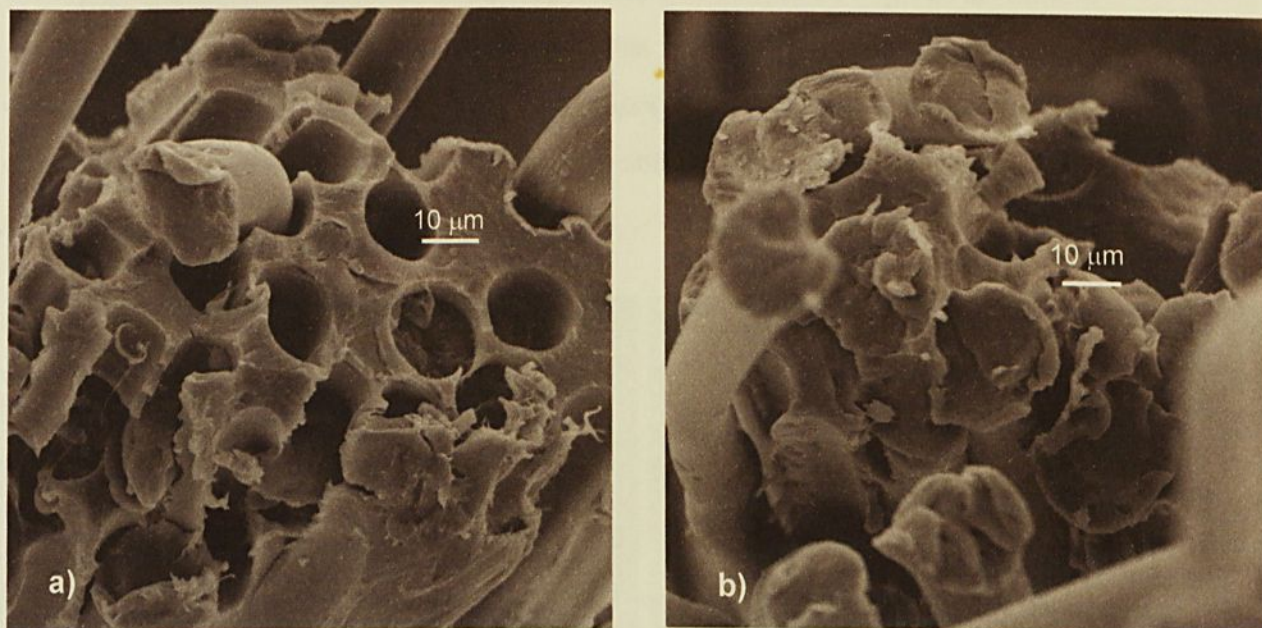


Figura 84 – Fratografia do corpo-de-prova de tração do compósito de fibras de PET tratadas a plasma de oxigênio em 20 s e matriz de PMMA. a) 1000x. b) 1000x

É importante mostrar que está condição foi considerada a condição adequada de tratamento pois, apesar de não apresentado o mais alto valor de resistência, visto que o mesmo ocorreu no caso de oxigênio 5 s, a resistência mecânica do compósito é maior em relação à do compósito não tratado e, ainda, para a fibra isoladamente o tratamento não causou uma drástica queda do valor de resistência em relação à fibra não tratada, 984 MPa diferente de 998 MPa.

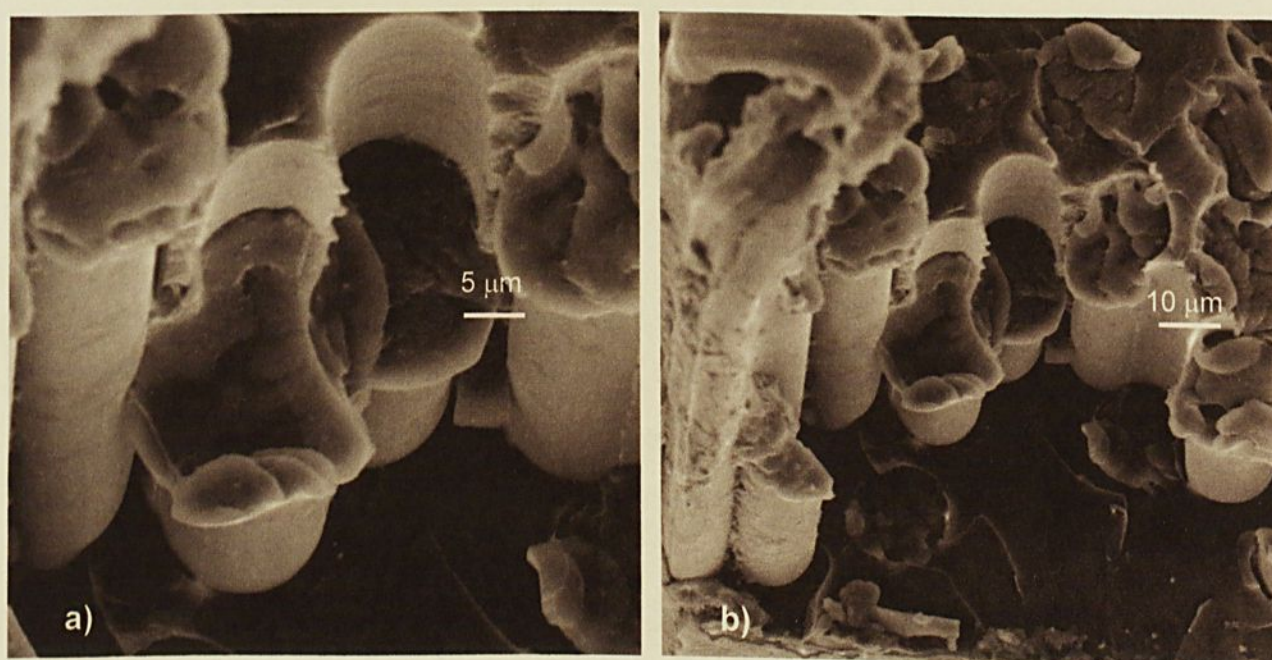


Figura 85 – Fratografia do corpo de prova de tração do compósito de fibras de PET tratadas a plasma de oxigênio em 30 s e matriz de PMMA. a) 2000x. b) 1000x.

Uma combinação de fratura interlaminar e intralaminar pode ser observada na Figura 85. Nesta foto está indicada a ductilidade das fibras e o caráter frágil da matriz. Para esta condição ocorreu extensiva delaminação, por isso a formação de degraus na fratura.

A Figura 86 mostra um feixe de fibras rompidas de uma fratura transversal. Nota-se uma grande quantidade de resina aderida na superfície das fibras indicando boa adesão. Pode ser observada a diferença do caráter dúctil/frágil entre a fibra e a matriz através das rupturas das mesmas.

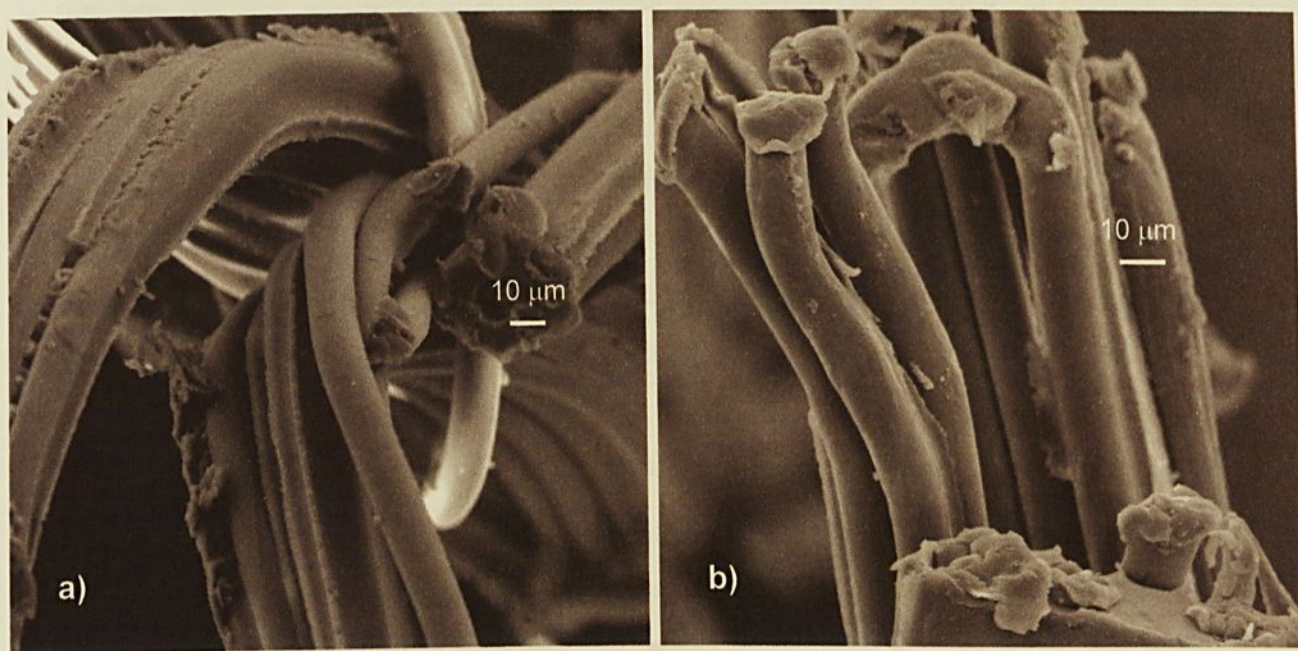


Figura 86 – Fratografia do corpo-de-prova de tração do compósito de fibras de PET tratadas a plasma de oxigênio em 100 s e matriz de PMMA. a) 500x. b) 750x

CAPÍTULO IV – CONCLUSÕES

- Neste trabalho, em relação a matriz utilizada para ao compósito, devido ao estudo de uma composição adequada e processo de desenvolvimento, foi conseguido um material com características como transparência, ductilidade e alta resistência à tração, 73,4 MPa em comparação a 15,2 MPa obtido para o material sintetizado inicialmente. Ocorreu, também, um aumento da deformação na fratura do material, 12,5% ao invés dos 1,3% iniciais, o que significa que este material apresenta ductilidade mais alta. O módulo elástico do material manteve-se inalterado com as modificações da composição e processo de polimerização, permanecendo em torno de 1 GPa.
- O tratamento a plasma produz um efeito significativo sobre a resistência à adesão fibra/resina. Para as fibras não tratadas foi impossível obter um valor de resistência à adesão pois o monofilamento escorregava do disco de resina tão somente era carregado. A resistência à adesão fibra/matriz para o tratamento a plasma de oxigênio causa uma variação nos valores de acordo com a variação do tempo de tratamento.
- Ambos os tratamentos influenciaram para a redução na resistência à tração do reforço isoladamente, sendo que as maiores reduções ocorreram para os maiores tempos de tratamentos, ou seja, 30 s e 100 s. Foi observado ainda que em ambos os tratamentos, o comportamento em tração das fibras apresentam a mesma tendências de comportamento, sendo que a 5 s de tempo de tratamento ocorre uma redução no valor de resistência, para em 20 s se recuperar voltando a apresentar redução par 30 s e 100 s. Portanto, no que diz respeito à resistência a tração das fibras, o tempo de tratamento de 20 s foi considerado mais adequado, considerando principalmente o tratamento a plasma de oxigênio, o qual apresentou uma redução de apenas 2% em relação à resistência a tração das fibras de PET não tratadas. Quando tratadas e expostas à temperatura de 100°C, a fibras forneceram um valor de resistência média levemente maior do que quando somente tratadas, comportamento associado à minimização do efeito concentrador de tensão dos defeitos superficiais gerado pelo plasma.
- A distância do intervalo de rugosidade (D_{ri}) foi empregada para avaliar as condições das superfícies das fibras após o tratamento a plasma, explicando o efeito concentrador de tensão dos defeitos inseridos pelos tratamentos. Para as fibras tratadas a plasma e expostas à temperatura de 100°C, foram obtidos maiores valores de D_{ri} no caso do tratamento a plasma de argônio em



comparação com o de oxigênio.

- Os parâmetros α e β obtidos através da função de distribuição de Weibull foram calculados para compreender o comportamento experimental obtido com o ensaio de tração das fibras tratadas a plasma e confirmaram de forma geral a tendência de comportamento à tração obtida, para ambos os tratamentos.
- A Calorimetria Exploratória Diferencial mostrou uma homogeneidade na varredura térmica dos compósitos em todas as condições estudadas, os quais apresentaram os parâmetros T_g , T_f , ΔH e T_b similares aos da matriz.
- Através da análise dinâmico-mecânica, da matriz de PMMA isoladamente, observou-se que, com o aquecimento, o módulo de armazenamento E' , decresce devido ao movimento da cadeia polimérica. Para o compósito não tratado observa-se um aumento nos valores de E' , de E'' e de $\tan \delta$, em comparação com a matriz isoladamente. Os parâmetros dinâmico-mecânicos para os compósitos de fibras de PET e matriz de PMMA se mostraram menores para tratamentos a 5 s de plasma de oxigênio e argônio, ocorrendo uma recuperação desses parâmetros para 20 s de tempo de tratamento e nova redução para os maiores tempos de tratamento com exceção de 100s de tratamento a plasma de oxigênio que apresentou um aumento significativo dos valores de E' e E'' , relacionado com a forte adesão promovida pelo tratamento.
- As curvas de termogravimetria para a fibra de PET e para a resina de PMMA, mostram degradações a 449,9°C e 384,5°C e perdas de massa de 82,7% e 99,7%, respectivamente. Foi observada uma homogeneidade no comportamento termogravimétrico dos compósitos e, em todos os casos, se mostraram similares àquele obtido para a matriz.
- O tratamento a plasma causou uma redução do ângulo de contato das superfícies das fibras em relação às fibras não tratadas e, conseqüentemente, aumentou a energia superficial e o trabalho de adesão das fibras de PET.
- Através da análise de fratura foi possível observar novamente o efeito do tratamento na adesão fibra/matriz, pois, antes do tratamento, os corpos-de-prova rompiam-se longitudinalmente, ou seja, a matriz se rompia no eixo do corpo-de-prova, se destacando das fibras e depois dos tratamentos passaram a romper-se de forma transversal apresentando *pull-out* em apenas algumas condições.

CAPÍTULO V - REFERÊNCIAS

1. ABRAHAM, D., MATTHEWS, S., McLLHAGGER, R. A comparison of physical properties of glass fibre epoxy composites produced by wet lay-up with autoclave consolidation and resin transfer moulding. *Composites: part A*. 29A (1998) 795-801.
2. AJII, A., AIT-KADI, A. and ROCHETTE, A. Polyethylene-ultra high modulus polyethylene short fibers composites. *Journal of composite materials*. 26 (1) (1992).
3. ALGER, M. S. M., *Polymer Science Dictionary*. Elsevier Science Publishers LTDA, London (1990).
4. American Society for Testing Materials. Standard test method for tensile properties of plastics. ASTM D 638-99.
5. American Society for Testing Materials. Standard test method for tensile properties of polymer matrix composite materials. ASTM D 3039/D 3039M 00.
6. ANIFANTIS, N. K., KAKAVAS, P. A. AND PAPANICOLAOU, G. C., 1997, "Thermal concentration duo to imperfect adhesion in fiber-reinforced composites", *Composites science and technology*. 57 (1997) 687-696.
7. ASLAN. S., IMMIRZI, B., LAURIENZO, P., MALINCONICO, M., MARTUSCELLI, E., VOLPE, M. G., PELINO, M., SAVINI, L. Unsaturated polyester resins from glycolysed waste polyehyleneterephthalate: syntesis and comparison of properties and performance with virgin resin. *Journal of materials science*. (1997) 2329-2336.
8. AVÉROUS, L., QUANTIN, J.C. & CRESPIY, A. Determination of the microtexture of reinforced thermoplastics by image analysis, *Composite Science and Technology*. 58 (1998) 377-387.
9. BEYERLEIN, I. J., PHOENIX, S. L. Statistic of fracture for an elastic notched composite lamina containing Weibull fibers – Part I. features from Monte Carlo simulation. *Eng. Frac. Mech.* 57(2,3) (1997) 241-265.
10. BIRO, D. A., PLEIZIER, G. & DESLANDES, Y. Application of the microbond technique. IV. Improved fiber matrix by RF plasma treatment of organic fibers. *Journal of applied polymer science*. 47 (1993) 883- 894.
11. BLACKMAN, B. R. K., KINLOCH, A. J. and WATTS, J. F. The plasma treatment of thermoplastics fibre composites for adhesive bonding. *Composites*. 25(5) (1994) 332-341.
12. BOEY, F. Y. C., LYE, S. W. Void reduction in autoclave processing of thermoset composites. Part 1: high pressure effects on void reduction, *Composite*. 23 (4) (1992) 261-265.



13. BOUBAN, P. E., BERNET, N., ZANETTO, J. E., MÅNSON, J. A. E. Material phenomena controlling rapid processing of thermoplastic composites. *Composites: part A*. 32 (2001) 1045-1057.
14. BUNSELL, A. R. & SOMER, A. The tensile and fatigue behaviour of carbon fibers. In: *Plastics, rubber and composites processing and applications*, 18 (1992) 263-267.
15. BUXTON, A. AND BAILLIE C. A "Study of the influence of the environment ton the measurement of interfacial properties of carbon fiber/epoxy resin composites", *Composites*, 25 (7) (1994) 604-608.
16. CAMPBELL, D., PETHRICK, R. A. & WHITE, J. R. in *Polymer Characterization – Physical techniques* (Stanley Thornes Publishers). (2000) 362 – 407.
17. CHANG, T. C., CHEN, Y. C., HO, Y., CHIU Y. S. The Effect of Silicon and Phosphorus on the Degradation of Poly(methyl methacrylate). *Polymer*. 37 (14) (1996) 2963-2968.
18. CHAPMAN, B in *Glow Discharge Processes – Sputtering and Plasma Etching*, (John Wiley & Sons. New York, 1980). 177 – 343.
19. CHEREMINSINOFF, N. P., *Handbook of Polymer Science and Technology* (Synteseis and Properties. 1 (1989) 89-95.
20. CONNOR, M., BIDAUX, J. E. and MÅNSON, A. E. A criterion for optimum adhesion applied to fibre reinforced composites. *Journal of materials science*. 32 (1997) 5059-5067.
21. DAVY, K. W. M., ANSEAU, M. R., ODLYHA. M., FOSTER, G. M. X-ray Opaque methacrylate Polymers for Biomedical Applications. *Polymer International*. 43 (1997) 143-154.
22. DILANDRO, L., DIBENEDETTO, A. T., GROEGER, J. The effect of fiber-matrix stress transfer on the strength of fiber-reinforced composite materials. *Polymer composites*. 9 (3) (1988) 209-221.
23. DUNKEYS, J. P., FLYNN, K. M., PARNAS, R. S. A mid-infrares attenuated total internal reflection cure sensor for control of resin transfer moulding of a pre-ceramic polymer. *Composites: part A*. 28 (1997) 163-170.
24. EIDNER, S. et al. Influence of plasma treatment on the molar mass of poly(ethylene terephthalate) investgate by different chromatographic and spectroscopy methods. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 36 (1998) 1639-1648.
25. FERRANTE, D., IANNACE, S. & MONETTA, T. Mechanical strength of cold plasma PET fibers. *Journal of materials science*. 33 (1998) 1-5.
26. FONTANA, Q. P. V. Viscosity: thermal history tratment in resin transfer moulding process modelling. *Composites: part A*. 29A (1998) 153-158.

27. FUJITA, K. et al., Influence of heat temperature on interfacial shear strength of C/C. *Composites: parte A*. 30 (4) (1999) 497-501.
28. GAO, S. & ZENG, Y. Surface modification of ultrahigh molecular weight polyethylene fibers by plasma treatment. I. Improving surface adhesion. *J. App. Pol. Sci.* 47 (1993) 2065-2071.
29. GOULD, S.A. C., SCHIRALDI, D. A. & OCCELLI, M. L. Analysis of poly(ethylene terephthalate) (PET) films by atomic force microscopy. *Journal of applied polymer science* (1998) 1237-1243.
30. HERRERA-FRANCO, P.J. & DRZAL, L.T. Comparison of methods for the measurement. *Composites*. 23 (1) (1992) 2-27.
31. <http://www.psrc.usm.edu/macrog/index.htm>. The macrogalleria, a cyberwondeland of polymer fun.
32. HUANG, J., BAIRD, D. G., LOOPS, A. C., RANGARAJAN, P., POWELL, A. Filament Winding of biocomponent fibers consisting of polypropylene an a liquid crystalline polymer. *Composite: part A*. 32 (2001) 1013-1020.
33. HULL, D. An Introduction to composite material. Cambridge Uni., p. 246, 1981
34. HULL, D., CLYNE, T. W. in An Introduction to Composite Materials. (Cambridge Solid State Science Series, 1996) 1-8.
35. INAGAKI, N., TASAKA, S. & GOTO, Y. Surface modification of poly(tetrafluoroethylene) film by plasma graft polymerization of sodium vinylsulfonate. *Journal of applied polymer science*. 6 (1997) 677-84.
36. JANG, B. Z. Control of interfacial adhesion in continuous carbon and kevlar fiber reinforced polymer composites. *Comp. Sci. Tech.* 44 (1992) 333-349.
37. KILL, G., HUNTER, D. H. & McINTYRE, N. S. Reactions of polyethylene surface with the downstream products of an air plasma: gas phase and surface spectroscopic studies. *Journal of polymer science: part A polymer chemistry*. 34 (1996) 2299-2310.
38. KODOKIAN, K.A. & KINLOCH, A. J. Surface pretreatment and adhesion of thermoplastics fibre composites. *Journal of material science*. 7 (1988) 625-627.
39. LEI, J., SHI, M., ZHANG, J. Surface Graft copolumerization of Hydrogen silicon Fluid onto Fabric Through Corona discharge and Water Repellency of Grafted Fabric. *European Polymer Journal*. 36 (2000) 1277-1281.
40. LIPSON, C. & SHETH, N. J., Statistical design and analysis of engineering experiments, ed. MacGraw Hill, 1973. 36-45.
41. MACBAGONLURI, F.GARCIA, K., HAYES, M., VERGHESE, K. N. E., LESKO, J. J. Characterisation of fatigue and combined environment on durability performance of

- glass/vinyl ester composite for infrastructure applications. *International Journal of fatigue*. 22 (2000) 53-64.
42. MANTELL, S. C. ,WANG, Q. and SPRINGER, G. S. Processing thermoplastic composites in a press and by tape laying- experimental results. *Journal of composites materials*. 26 (16) (1992).
43. MANTELL, S. C. and SPRINGER, G. S. Manufacturing process models for the thermoplastic composites. *Journal of composites materials*. 26 (16) (1992).
44. MARAIS, C. and FEILLARD, P. Manufacturing and Mechanical characterization of unidirectional polyethylene-fibre/polyethylene-matrix composites. *Composites Science and Technology*. 45 (1992) 247-255.
45. McILHAGGER, A., BROWN, D., HILL, B. The development of a dielectric system for the on-line cure monitoring of the resin transfer moulding process. *Composites: part A*. 31 (2000) 1373-1381.
46. OCCHIELLO, E., MORRA, M., GUERRINI, G. L. and GARBASSI, F. Adhesion properties of plasma-treated carbon/PEEK composites. *Composites*. 23 (3) (1992) 193-200.
47. OULEVEY, F., BURNHAM, N. A. GREMAUD, G., KULIK, A. J., POLLOCK, H. M., HAMMICHE, A., READING, M., SONG, M., HOURSTON, D. J. Dynamic mechanical analysis at the submicron scale. *Polymer*. 41 (2000) 3087-3092.
48. PAUL, A., JOSEPH, K. and THOMAS, S. Effect of surface treatments on the electrical properties of low-density polyethylene composites reinforced with short sisal fibers. *Composites science and technology*. 57 (1997) 67-79.
49. PAVLINEC, J., LAZÁR, M., CSOMOROVÁ, K. Thermal degradation of multilayer methacrylate-acrylate particle-bead polymer powders and melts. *Polymer Degradation and Stability*. 55 (1997) 65-71.
50. PITCHUMANI, R. Design and optimization of a thermoplastic tow- placement process with in-situ consolidation. *Journal of composite materials*. 31(3) (1997) 244-255.
51. PITT, W. G., LAKENAN, J. E. & STRONG, A. B. The influence of plasma gas species on the adhesion of thermoplastic to organic fibers. *Journal of applied polymer science*. 48 (1993) 845-856.
52. POTTER, K.D. The early history of the resin transfer moulding process for aerospace applications. *Composites: part A*. 30 (1999) 619-621.
53. RAJATAPITI, P., DIMONIE, V. L. and EL-AASSER, M. S., Bulk and Emulsion Copolymerization of n-Butyl Acrylate and Poly(methyl methacrylate) Macromonomer. *Journal of Applied Polymer Science*. 61 (1996) 891-900.

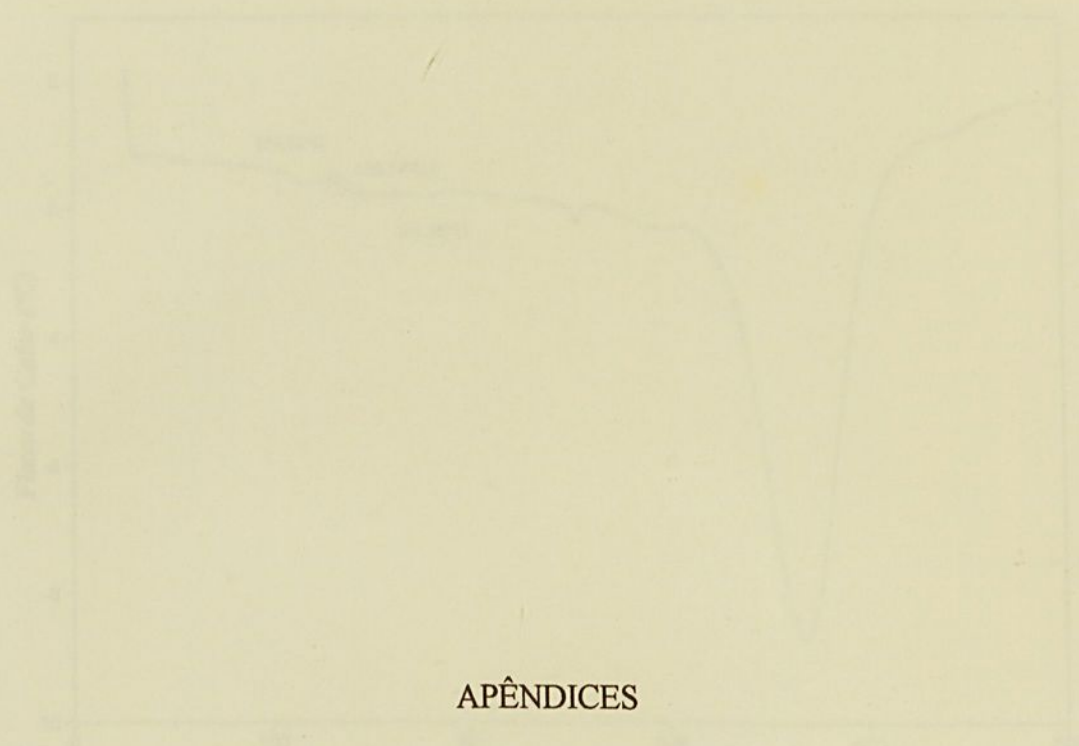
54. SAHA, N. and BANERJEE, A. N., Dynamic Mechanical on Unidirectional Polyethylene-Glass Fibers: PMMA Hybrid Composite Laminates. *Journal of Applied Polymer Science*. 62 (1996) 1199-1204.
55. SAUJANYA, C., RADHAKRISHNAN, S. Structure Development and Properties of PET Fibre Filled PP Composites. *Polymer*. 42 (2001) 4537-4548.
56. SAUNDERS, K. J., Organic Polymer Chemistry. *Chapman and Hall*. 2nd edition, 137-140 (1988).
57. SCHNEIDER, M., PITH, T. and LAMBLA, M., Toughening of Polystyrene by Natural Rubber-Based Composites Particles. *Journal of Material Science*. 32 (1997) 6331-6342.
58. SCHÜLLER, T. BECKER, W., LAUKE, B., AGEORGES, C., FRIEDRICH, K. Single Fibre Transverse Debonding: Stress Analysis of the Broutman Test. *Composites: part A*. 31 (2000) 661-670.
59. SPEARING, S. M., BEAUMONT, P. W. R. and KORTSCHOT, M. T. The fatigue damage mechanics of notched carbon fibre/PEEK laminates. *Composites*. 23 (5) (1992).
60. TANAKA, T., et. al., Evaluation of Weibull parameters for static strengths of ceramics by Monte Carlo simulation. *Materials Science research international*. 1 (1) (1995) 51-58.
61. TANCREZ, J. P.; PABIOT, J. and RIETSCH, F. Damage and fracture mechanisms in thermoplastic-matrix composites - in relation to processing and structural parameters. *Composites Sciences and Technology*. 56 (1996) 725-731.
62. TEISHEV, A. & MARON, A. The effect of transcrystallinity on the transverse mechanical properties of single-polymer polyethylene composites. *Journal of applied polymer science*., 56 (1995) 959-966.
63. TEISHEV, A., INCARDONA, S., MIGLIARESI, C. and MAROM, G. Polyethylene fibers-polyethylene matrix composites: preparation and physical properties. *Journal of applied polymer science*. 50 (1993) 503-512.
64. TORRES, N., ROBIN, J. J., BOUNTEVIN, B. Study of Thermal Mechanical Properties of Virgin and Recycled Poly(ethylene terephthalate) before and After Injection Molding. *European Polymer Journal*. 36 (2000) 2075-2080.
65. VINSON, J. R., SIERAKOWSKI, R. L. in *Mechanics of Structural Systems – The Behavior of Structures Composed of Composite Materials* (Kluwer Academic Publishers 1993). 1-27.
66. WEETON, J. W., PETERS, D. M., THOMAS, K. L. in *Engineers Guide to Composite Materials*. ASM. (1987).
67. WEIDNER, S., KÜHN, G., DECKER R., ROESSNER, D., FRIEDRICH, J. . Influence of plasma treatment on the molar mass of poly(ethylene terephthalate) investigate by different

chromatographic and spectroscopy methods. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 36 (1998) 1639-1648.

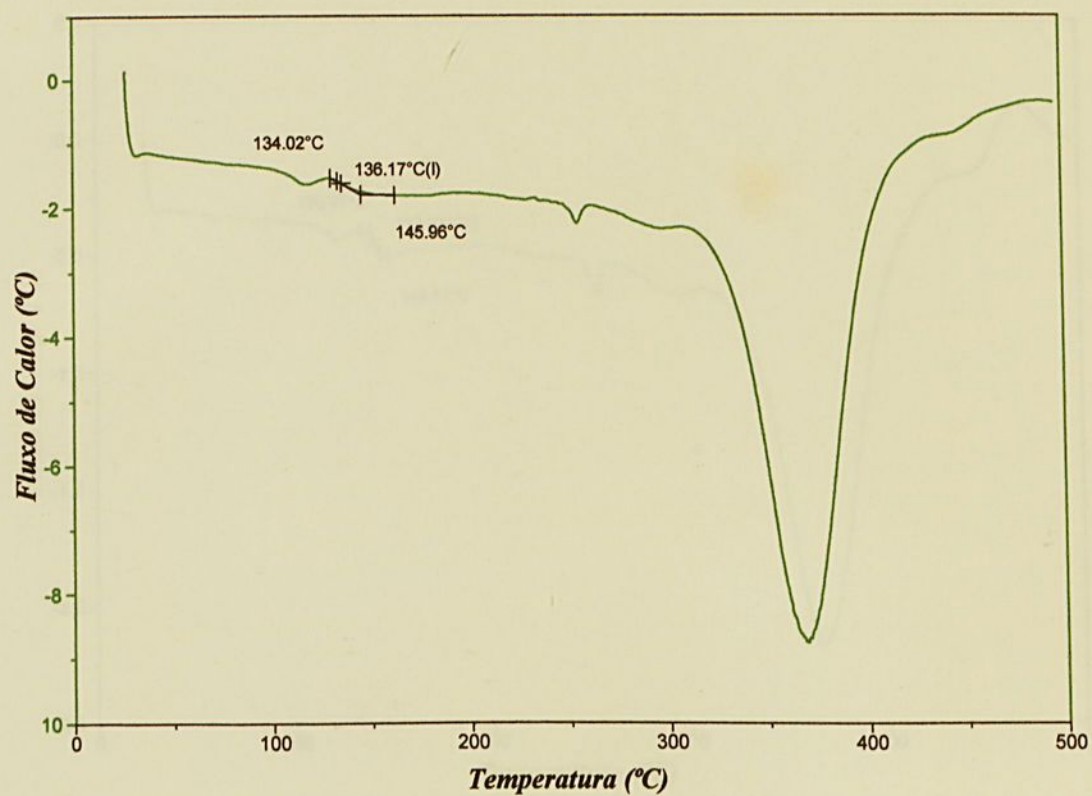
68. YUAN, L. Y., SHYU, S. S. & LAI, J.Y. Plasma surface treatment of carbon fibers. Part 2: Interfacial adhesion with poly(phenylene sulfide). *Composite science and technology*. 45 (1992) 9-16.
69. ZHAO, F. M., TAKEDA, N. Effect of interfacial adhesion and statistical fiber strength on tensile strength of unidirectional glass fiber/epoxy composites. Part II: comparison with prediction. *Composites: part A*. 31 (2000) 1215-1224.



APÊNDICE 1 - DSC de amarelo de alizarina e de amarelo de alizarina 1



APÊNDICES

APÊNDICE 1 - DSC do compósito de fibras tratadas a plasma argônio 5 s

APÊNDICE 2 - DSC do compósito de fibras tratadas a plasma argônio 20 s