



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**INVESTIGAÇÃO DO USO DE POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO
MOLECULAR COMO MATRIZ EM COMPÓSITOS REFORÇADOS COM
FIBRAS DE VIDRO**

Katia Cellise Suzuki
00152936

Orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico

Novembro de 2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

KATIA CELLISE SUZUKI

**INVESTIGAÇÃO DO USO DE POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO
MOLECULAR COMO MATRIZ EM COMPÓSITOS REFORÇADOS COM
FIBRAS DE VIDRO**

Porto Alegre

2009

KATIA CELISE SUZUKI

**INVESTIGAÇÃO DO USO DE POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO
MOLECULAR COMO MATRIZ EM COMPÓSITOS REFORÇADOS COM
FIBRAS DE VIDRO**

Trabalho de conclusão de curso apresentada ao Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico

Porto Alegre

2009

KATIA CELISE SUZUKI

**INVESTIGAÇÃO DO USO DE POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO
MOLECULAR COMO MATRIZ EM COMPÓSITOS REFORÇADOS COM
FIBRAS DE VIDRO**

COMISSÃO JULGADORA

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE BACHAREL EM
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Jane Zoppas Ferreira

Profa. Dra. Andréa Moura Bernardes

Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi

Porto Alegre, 30 de novembro de 2009

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho só foi possível devido ao apoio e colaboração direta ou indireta de muitas pessoas.

Aos queridos amigos Humberto, Lucas e Fábio, por estarem ao meu lado e enfrentarem comigo os desafios desta importante realização.

A banca examinadora: Profa. Dra. Jane Zoppas Ferreira; Profa. Dra. Andréa Moura Bernardes e Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi, pelos ensinamentos durante grande parte de minha trajetória acadêmica

Ao Prof. Dr. Sandro Campos Amico, por ser meu orientador neste e em outros trabalhos, pela dedicação e compreensão.

A pesquisadora e líder Adriane Simanke por acreditar, incentivar e co-orientar esse trabalho, por contribuir para o meu desenvolvimento profissional e ser um exemplo a ser seguido.

Aos colegas de trabalho pelo companheirismo e pela ajuda prestada nas mais diversas ocasiões.

Ao Departamento de Materiais e ao Laboratório de Materiais Poliméricos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

A Braskem S.A. pela infra-estrutura cedida para a realização deste trabalho

Aos meus familiares e amigos, que sempre prestaram carinho e apoio na minha trajetória, mesmo distantes, estão sempre por perto.

Ao João, por estar presente e envolvido em todas as minhas realizações.

*Não se aprende, Senhor, na fantasia,
Sonhando, imaginando ou estudando,
senão vendo, tratando e pelejando.*

(Luis Vaz de Camões)

RESUMO

O Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular é um polímero de engenharia que apresenta propriedades excepcionais devido à grande extensão de suas cadeias lineares. Atualmente, a maior parte da produção mundial de polietileno de ultra alto peso molecular é voltada para aplicações industriais e seu consumo vem crescendo graças à enorme variedade de usos. A utilização de polietileno de ultra alto peso molecular como reforço fibroso de alta resistência mecânica em materiais compósitos é bastante explorada e estudada. Contudo, poucos estudos tem sido feitos na área de materiais compósitos em relação a sua aplicação como matriz termoplástica em compósitos poliméricos reforçados. Este trabalho visa investigar a possibilidade de se fabricar materiais compósitos de matriz polimérica fazendo uso do polietileno de ultra alto peso molecular como a fase contínua e fibras curtas de vidro como reforço. Medidas de densidade foram realizadas nas fibras e na matriz, para determinação dos teores volumétrico e mássico de cada fase. Misturas contendo 20% em volume de fibras de vidro foram pré-impregnadas pela resina de polietileno de ultra alto peso molecular em pó. Avaliou-se a influência do agente de pegajosidade (óleo mineral e aditivo estabilizante) utilizados na pré-impregnação das fibras. Compósitos poliméricos foram moldados por compressão a quente e avaliados em ensaios físicos de tração, flexão e impacto. Estudou-se também a influência do pré-tratamento das fibras com agente de acoplamento frente às propriedades mecânicas do compósito. Não foram observadas variações significativas nas propriedades mecânicas dos compósitos com óleo mineral e com estabilizante. Observou-se que amostras pré-impregnadas usando estabilizante apresentavam melhor homogeneidade de propriedades do que aquelas pré-impregnadas usando óleo mineral. A adição do agente de acoplamento nas fibras de vidro resultou em melhoras significativas maiores que 25% na resistência a tração e no módulo de flexão dos compósitos. Em comparação com placas moldadas de polietileno de ultra alto peso molecular, os compósitos apresentaram resistência a tração menor, devido a falhas na impregnação das fibras pela resina. Em ensaios de impacto Izod, notou-se que os compósitos apresentaram resistências similares à da resina. Apresentaram também melhoras de até 280% no módulo de flexão, indicando, portanto a viabilidade da utilização deste material em aplicações em que alta rigidez é priorizada em relação à resistência tração.

Palavras-chave: PEUAPM; compósitos; vidro; acoplamento.

ABSTRACT

Ultra High Molecular Weight Polyethylene is an engineering polymer which has exceptional properties due to the large extent of their linear chains. Currently, most of the world's ultra high molecular weight polyethylene is focused on industrial field and their use has grown thanks to the huge variety of applications. The use of ultra high molecular weight polyethylene as high strength fibrous reinforcement in composite materials is quite explored and studied. However, few studies have been done in the area of composite materials regarding its application as thermoplastic matrix composites reinforced polymer. This work aims to investigate the possibility of fabricating composite polymer matrix using ultra high molecular weight polyethylene as continuous phase and short glass fiber as reinforcement. Density measurements were performed on fibers and matrix to determinate volume and mass of each phase. Mixtures containing 20% by volume of glass fibers were pre-impregnated with ultra high molecular weight polyethylene powder. Influence of tackiness agent (mineral oil additive and preservative) used in the pre-impregnation of the fibers was studied. Polymer composites were molded by hot compression and mechanical properties were evaluated in tensile, flexural and impact tests. Influence of pre-treatment of fibers with coupling agent was also studied. There were no significant variations in composites mechanical properties using mineral oil and stabilizer. It was observed that samples pre-impregnated with stabilizers showed better uniformity of properties than those pre-impregnated with mineral oil. The addition of coupling agent in glass fibers resulted in significant improvements, greater than 25% in tensile strength and modulus of composites. Compared to ultra high molecular weight polyethylene plaques, composites showed lower tensile strength due to fibers impregnation flaws by resin. In Izod impact tests, it was observed that composites resistance were similar to resin. They also showed improvements of up to 280% in flexural modulus, and therefore it shows the feasibility of using this material in applications where high modulus is prioritized rather than tensile stress resistance.

Keywords: UHMWPE; composites; glass; coupling.

Sumário

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS	2
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1 O Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular	3
3.2 Compósitos e pré-impregnados.....	7
3.3 Agentes de Pegajosidade	10
3.4 Agentes de Acoplamento.....	11
3.5 Fibras de Vidro	12
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	13
4.1 Materiais	13
4.2 Métodos.....	13
4.2.1 Preparo das fibras de vidro	13
4.2.2 Determinação das densidades	14
4.2.3 Preparo do pré-impregnado	14
4.2.4 Prensagem dos compósitos	15
4.2.5 Ensaios dos compósitos moldados.....	15
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	17
5.1 Cálculo das frações volumétricas.....	17
5.2 Ensaios mecânicos	18
6 CONCLUSÕES	23
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	24
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	25

1 INTRODUÇÃO

O polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) possui propriedades físicas e mecânicas diferenciadas, tais como inércia química, baixo coeficiente de atrito, alta resistência a impacto a resistência a abrasão. Estas propriedades fazem com que o PEUAPM seja utilizado pela indústria desde os anos 50. Mais de 90% da produção mundial de PEUAPM é voltada para aplicações industriais nos dias de hoje [1].

As tendências de utilização do UHMWPE estão crescendo de maneira bastante acentuada sendo que, nos últimos vinte anos houve um crescimento de mais de 600% em sua utilização em vários ramos industriais apresentando uma versatilidade muito grande de aplicações [2].

O uso de termoplásticos reforçados em lugar de termofixos reforçados com fibras reduz drasticamente a fadiga, melhora a resistência ao impacto e ao fogo, diminui a absorção de umidade, e proporciona grande versatilidade na produção em série, exibindo propriedades iguais ou superiores ao dos termofixos. Além disso, as resinas termoplásticas apresentam outras vantagens sobre as termofixas, no sentido de que dispensam uma etapa no processamento, a cura, que é necessária para o término das reações dos termofixos [3].

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é investigar a possibilidade de se fabricar compósitos de matriz polimérica utilizando-se polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) como fase matriz e fibras de vidro como fase reforço.

Para tanto, este estudo tem como objetivos específicos:

- a) Determinar a densidade do polietileno de ultra-alto peso molecular e fibras de vidro utilizados, para cálculo e verificação da fração volumétrica de fibras;
- b) Realizar a pré-impregnação do reforço e produzir placas de PEUAPM reforçado por fibras de vidro;
- c) Avaliar o comportamento físico-mecânico dos compósitos moldados, através de ensaios de tração, flexão e impacto, a fim de verificar a efetividade do reforço pela melhora das propriedades da resina base;
- d) Verificar o potencial de aplicação do compósito fibra de vidro + PEUAPM como substituto da resina pura em suas aplicações.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular

Os polietilenos são resinas poliolefínicas utilizadas em grande escala pela indústria do plástico devido as suas propriedades específicas, processabilidade e baixo custo. Existem atualmente no mercado, diferentes tipos de polietileno. O polietileno de alta densidade (PEAD) possui cadeia linear pouco ramificada. Apresenta alta cristalinidade, quando comparado aos polietilenos de baixa densidade (PEBD). O PEBD, polietileno de baixa densidade linear e o polietileno de ultra baixa densidade são muito utilizados em filmes devido a sua flexibilidade. O polietileno de média densidade possui propriedades intermediárias entre PEAD e PEBD. O polietileno de ultra alto peso molecular possui estrutura similar a do PEAD, diferindo apenas em relação à extensão de suas cadeias moleculares.

O polietileno foi sintetizado pela primeira vez pelo químico alemão Hans Von Pechmann, que o preparou acidentalmente em 1898 ao aquecer o diazometano. Na época, o pó branco de aspecto ceroso foi caracterizado como uma longa seqüência de CH_2 e foi denominado de polimetileno [1,4].

A primeira síntese do polietileno que resultou em um produto industrial foi descoberta por pesquisadores do ICI Chemicals em 1939, quando uma mistura de eteno e benzaldeído sob pressão elevadíssima resultou na formação do mesmo pó branco de aspecto ceroso. O processo de produção de PEBD tornou-se industrial em 1939. Os marcos subseqüentes na síntese do polietileno centram-se no desenvolvimento de catalisadores que promovem a polimerização do eteno em temperatura e pressões mais baixas. O primeiro foi um catalisador baseado em trióxido de cromo descoberto em 1951 por pesquisadores da Phillips. Em 1953, o químico alemão Karl Ziegler desenvolveu um sistema catalítico baseado em haletos metálicos e compostos de alquilalumínio [1,4].

Em 1954, o químico italiano Giulio Natta deu continuidade à descoberta de Ziegler e posteriormente realizou a síntese de polipropileno com diferentes taticidades. No final dos anos 50 os catalisadores Phillips e Ziegler-Natta já eram utilizados na produção de PEAD. Em 1963, Ziegler e Natta receberam em conjunto o premio Nobel da química por suas

contribuições, passando essa classe de catalisadores a ser denominada de catalisadores Ziegler-Natta [1,4].

No início dos anos 80 foi desenvolvido um novo tipo de sistema catalítico, os catalisadores metallocenos. Com este tipo de catalisador é possível produzir polietileno com propriedades aprimoradas e em faixas de densidades não atingíveis com catalisadores Ziegler-Natta ou Phillips pelo processo de polimerização [1,4].

A polimerização é um processo pelo qual as moléculas de monômeros reagem formando a cadeia polimérica. O polietileno é formado pela polimerização do eteno. Este plástico pode ser produzido por vários tipos de polimerização: radicalar, por coordenação metálica, aniônica ou catiônica. Cada um destes métodos resulta em polietilenos que podem apresentar diferentes propriedades [1].

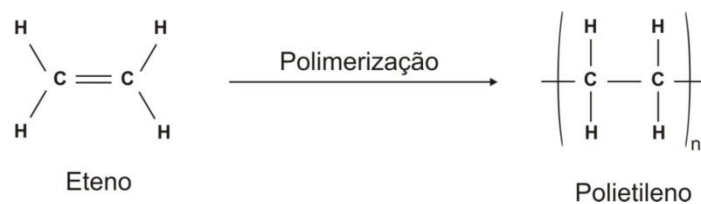


Figura 1: Polimerização do eteno.

O polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) é um polímero que possui peso molecular extremamente alto e pode ser produzido por polimerização em suspensão do monômero eteno. A polimerização do eteno ocorre em processos à baixa pressão utilizando catalisador Ziegler na presença de haletos metálicos e compostos alquilalumínio. Esta rota permite que sejam produzidas cadeias com até doze milhões de gramas por mol, i.e. aproximadamente 15 vezes maiores que cadeias de PEAD. Ao fim do processo é adicionado estearato de cálcio, evitando-se assim a aglomeração dos grânulos de resina, geralmente comercializada na forma de pó.

O PEUAPM é um homopolímero linear com peso molecular superior a 1 milhão de gramas por mol. Devido ao comprimento das suas cadeias, o número de entrelaçamentos

entre cadeias é muito mais elevado do que em resinas convencionais. Desta forma, as características reológicas e de processamento desta resina se tornam muito peculiares. O índice de fluidez, medido a 190°C utilizando-se 21,6 kg chega muito próximo de zero [5]. No estado fundido, o PEUAPM apresenta elevada viscosidade do fundido que é determinada por medidas de viscosidade intrínseca.

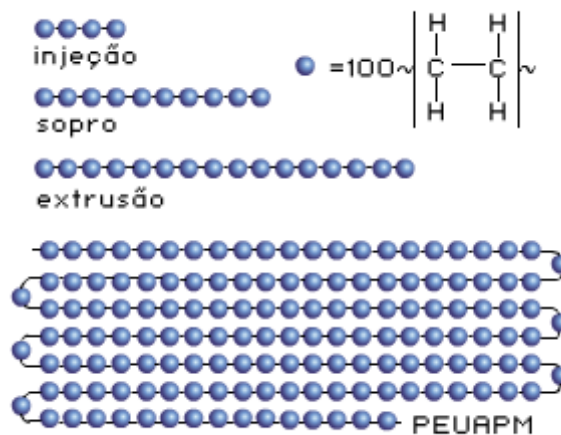


Figura 2: Representação esquemática do comprimento de cadeias lineares de polietileno e sua associação ao tipo de processamento usualmente empregado [6].

As resinas de PEUAPM são consideradas polímeros de engenharia devido as suas propriedades diferenciadas e são amplamente utilizadas em aplicações em que alta resistência ao impacto é necessária. A temperatura de transição vítrea do PEUAPM é próxima a -160°C [5] possibilitando seu emprego em aplicações a baixas temperaturas sem que haja prejuízo em suas propriedades mecânicas. Apresentam também propriedades atrativas como o baixo coeficiente de atrito e alta resistência a abrasão, alta resistência química e ao *stress cracking*, alta absorção de ruído, além de atenderem as normas sanitárias para contato com alimentos.

É possível relacionar as cadeias moleculares de PEUAPM a espaguete com mais de um quilômetro de comprimento. Devido a energia térmica interna, as cadeias adquirem mobilidade a altas temperaturas. Quando resfriadas abaixo da temperatura de fusão, as

cadeias tem a tendência de girar em torno das ligações entre átomos de carbono e adquirir um ordenamento em relação a outros segmentos de cadeia, formando lamelas cristalinas entre regiões amorfas. O grau de orientação depende de fatores como peso molecular, condições de processamento e carregamento. Em geral, os *grades* apresentam cristalinidade entre 50% a 55%. As lamelas cristalinas difratam a luz visível, conferindo ao polímero coloração branca e opaca a temperatura ambiente. Em temperaturas acima de aproximadamente 137°C, os cristalitos fundem e o polímero se torna amorfo e transparente [7].

Os processos de transformação mais utilizados para o PEUAPM são a moldagem por compressão e extrusão RAM. Através destas técnicas são fabricadas peças semi-acabadas como chapas e tarugos, que podem ser usinadas ou fresadas posteriormente, através de técnicas convencionais.

O PEUAPM pode também ser utilizado na forma de fibras de altíssima resistência, como reforço para materiais compósitos. Neste caso, o processamento é feito através do método de fiação por *gel spinning*. As fibras extrusadas passam por uma etapa de extração do veículo formador de gel e são estiradas a quente, para adquirirem alto módulo de elasticidade.

Existe uma gama muito extensa de aplicações para este material, como a fabricação de partes porosas e de peças técnicas, como guias para fios na indústria têxtil e separadores para baterias seladas de alta capacidade. São usados também em revestimentos para indústrias, desde a de mineração até a indústria de artigos esportivos.

A moldagem de placas por compressão é limitada por algumas características das resinas. Neste processo, a granulometria de pós é muito importante, pois deve permitir o fluxo do material e manter o compromisso com a boa mistura de diferentes tipos de aditivos. Outro aspecto importante é a distribuição de peso molecular. Esta deve ser controlada para que possa ter o controle sobre os parâmetros de processamento durante a moldagem. Tanto a distribuição granulométrica quanto a distribuição de peso molecular deve ser controlada [8].

Uma desvantagem do uso de moldagem por compressão são as dimensões dos equipamentos, que devem ser bastante robustos. Devido à baixa condutividade térmica do PEUAPM, a duração dos ciclos de moldagem varia muito de acordo com a geometria da peça. Contudo, a duração de um ciclo de processamento pode durar mais de 24 horas, pois devem ser mantidas uniformes as taxas de aquecimento e resfriamento da peça durante o processo [7].

No processo de extrusão RAM, a resina em pó é disposta em uma dosadora vibratória que alimenta continuamente o funil de uma extrusora. Em seguida, a resina entra em um compartimento para aquecimento e um pistão hidráulico força a resina para o interior do barril da extrusora. Dentro da extrusora, a resina é mantida sobre pressão pela RAM e pela contrapressão exercida no material fundido devido ao atrito com as paredes da matriz. A pressão exercida sobre a massa polimérica faz com que os grânulos fundidos se unam formando uma peça compactada, que é lentamente resfriada em zonas de resfriamento e posteriormente, resfriada ao ar [7].

Um terceiro método de transformação é a compressão isostática a quente (HIP). A primeira etapa desse tipo de processamento é conformar a frio um pequeno tarugo usando compressão isostática com o objetivo de retirar a maior quantidade de ar do material. Em seguida as peças a verde são sinterizadas em um forno HIP com fluxo de argônio para prevenir a degradação do material [7].

3.2 Compósitos e pré-impregnados

Compósitos são materiais multifásicos que possuem propriedades diferenciadas com relação a cada uma das fases de forma isolada. As fases deste material devem ser quimicamente diferentes e devem estar separadas por uma interface distinta. Muitos materiais compósitos são compostos por apenas duas fases; uma fase matriz, que é contínua e envolve a outra fase chamada de fase dispersa. As propriedades dos compósitos são função das propriedades das fases constituintes [9].

Os compósitos termoplásticos formam um grupo promissor de materiais por possuírem melhor processabilidade quando comparados àqueles compósitos em que a cura da resina é necessária. Essa classe de compósitos apresenta alta resistência a delaminação, baixa absorção de água e excelente resistência química quando em sua composição existem matrizes semicristalinas. Além disso, a adição de uma segunda fase a matriz termoplástica contribui de forma muito positiva frente às propriedades mecânicas, térmicas, acústicas, entre outras.

Termoplásticos produzem compósitos mais leves que resinas termofixas, pois possuem densidade inferior a densidade dos termofixos. Isto é um atrativo para a indústria automotiva, que já vem empregando compósitos termoplásticos baseados em fibras de vidro e polipropileno, devido à possibilidade de se moldar componentes grandes com ciclagens reduzidas, e.g. utilizando moldagem por injeção. Além disso, não há necessidade do uso de iniciadores ou catalisadores, e desta forma as matérias-primas possuem tempo de prateleira muito grande, bem como se evita dificuldades de processamento e refugo de peças devido à reticulação da resina antes do preenchimento total do molde.

Outra grande vantagem do uso de compósitos termoplásticos é vista na área ambiental. A maioria dos termoplásticos é de baixa toxicidade e não libera voláteis, como o estireno, durante o processamento. Em relação ao pós-consumo, existe a possibilidade de fundir a matriz termoplástica ou solubilizá-la para separação das fases e reciclagem das matérias-primas, ao contrário dos compósitos termofixos, os quais possuem reciclabilidade reduzida. Com isto tem-se o reaproveitamento do material que, além da recuperação da matéria-prima, possibilita a diminuição das quantidades de rejeitos a serem encaminhados aos aterros e ARIPs. Com a redução de materiais descartados, os impactos ao meio ambiente são minimizados.

Em materiais compósitos, a matriz termoplástica pode ser reforçada por fibras curtas com até 2 mm de comprimento ou fibras longas de até 20 mm. Existe um volume mínimo para o qual as fibras começam a reforçar a matriz e volume crítico de fibras para que o reforço passe a ser eficiente. A partir deste volume crítico, quanto maior for o teor de fibras, maior será a rigidez e a resistência a tração do compósito.

Por outro lado, quanto maior o teor de fibras em um compósito, menor será sua processabilidade e conformação em moldes com geometria complexa. Para materiais com alto teor de fibra, a alta viscosidade do polímero termoplástico fundido gera a necessidade de se fabricar pré-impregnados (*prepregs*) antes do processamento final.

Os pré-impregnados são formas intermediárias de compósitos, baseados na impregnação do reforço com resina antes do processamento. Os tipos mais conhecidos de *prepregs* são comercializados em forma de placas ou bobinas que devem ser mantidas sob refrigeração.

Para pré-impregnados de resinas termoplásticas, a temperatura de moldagem final deve ser alta suficiente para que a resina impregnada nas fibras possa fundir, e suas moléculas se entrelaçarem, formando uma peça compacta. Em processos como compressão, o uso de baixa pressão é importante para que o ar possa ser removido antes da compactação final da peça.

Pré-impregnados termoplásticos com frações volumétricas (%Vf) maiores que 60% [10] devem ser produzidos por métodos como impregnação por solventes. A impregnação por solventes é usada para resinas amorfas com alta solubilidade, e de forma que o solvente utilizado possa ser removido por evaporação.

Outra forma de se produzir pré-impregnados é utilizar polímero fundido (*melt impregnation*), gerando *prepregs* de alta qualidade, porém pouco flexíveis, dificultando sua colocação e conformação em moldes não planos. No *melt impregnation*, placas finas ou filmes de resina termoplástica são comprimidas entre camadas de reforço de maneira alternada sob aquecimento. O polímero fundido deve permear através do reforço e formar uma fase contínua antes de ser resfriado. Para tanto, as resinas usadas devem ter fluidez elevada de forma a impregnarem de forma efetiva o reforço. O *melt impregnation* também é usado em tecidos de fibras de reforço e fibras de matriz, em que a resina, apresentada na forma de fibras, funde durante o processamento formando a fase contínua [10].

Pré-impregnados flexíveis podem ser obtidos através de impregnação por pó ou por pré-polímeros. A impregnação por pré-polímeros envolve a polimerização destes pré-polímeros até atingirem altos pesos moleculares durante o processamento final. A

impregnação por pós consiste na adesão da resina em pó na superfície das fibras. A adesão pode ocorrer pela fusão parcial do polímero em leito fluidizado, formação de pequenos tubos compostos por fibras e pó, ou pela utilização de agentes de pegajosidade.

3.3 Agentes de Pegajosidade

Agentes de pegajosidade são aditivos que quando adicionados apresentam características adesivas e colaboram para a aderência entre dois ou mais materiais. Estes aditivos possuem *tack* e podem sofrer cura posteriormente, perdendo esta característica ou podem permanecer inalterados.

O óleo mineral é um derivado do petróleo, obtido como subproduto no processo de produção da gasolina. Também conhecido como óleo parafínico, é usado em diferentes aplicações, e.g. hidratante, lubrificante, óleo de refrigeração e de isolamento, devido ao baixo custo, da produção em grande escala, além de ser incolor, quase totalmente inerte.

Pennings *et al.* [11] produziram fios de PEUAPM via *gel spinning* alimentado uma extrusora com uma mistura de polietileno em óleo parafínico a 210°C em condições de alta produtividade e boa processabilidade. Zachariade [12] usa óleo parafínico na obtenção de compósitos com PEUAPM por compressão a quente.

O ácido fosforoso e o fosfito são usados como agentes redutores na indústria química devido a sua facilidade de oxidar formando ácido fosfórico. São usados como antioxidantes e estabilizantes de processo e de cor em sistemas poliméricos. São usados também como solventes para tintas e retardantes de chama em fibras [13].

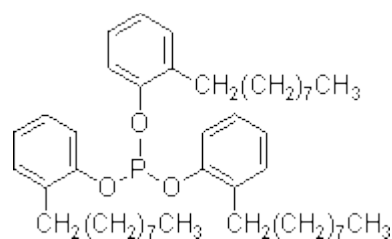


Figura 3: Estrutura do Tri(nonilfenil) fosfito[14].

3.4 Agentes de Acoplamento

A dispersão de cargas inorgânicas em matrizes termoplásticas como polietileno tem sido muito empregada para melhorar algumas de suas propriedades. Entretanto, a interação entre os componentes é o maior desafio, assim, a presença de um agente de acoplamento é geralmente necessária para melhorar a interação entre as fases [15].

A interação entre as fases de um compósito é dependente das características de interface, que é responsável pela transferência de carga da matriz para o reforço. Os efeitos que contribuem para a adesão na interface são o ancoramento mecânico e a atração eletrostática entre cargas das fases presentes. A compatibilidade química das fases é melhorada na presença de agentes de acoplamento que permitem a ligação química entre grupos presentes na matriz e na carga inorgânica, podendo haver reações químicas ou não. A presença de ligações interfaciais permite que as tensões mecânicas exercidas sobre os materiais sejam transferidas de forma mais eficiente, resultando em melhores propriedades mecânicas.

Compostos funcionais de silano contêm grupos organo-funcionais que podem ser usados para acoplamento a substratos inorgânicos. Os grupos funcionais que podem ocorrer nesses compostos são hidroxilas, aminas, aldeídos, grupos epóxi, tióis e grupos alqui que conectam as moléculas através de ligações hidrofóbicas [16].

Rezaei *et al.* [17] modificaram a superfície do PEUAPM utilizando ácido crômico na fabricação de compósitos com fibras de polietileno tereftalato com o objetivo de aumentar a performance do compósito e verificaram a melhora em suas propriedades.

Santos [18] modificou polipropileno com anidrido maleico e viniltrióxido de silano para aumentar a adesão entre as fases do compósito. Melhores propriedades foram encontradas em concentrações de 0,5% de agentes de acoplamento para 10% de fibras. A adição de silano à poliolefina em extrusora dupla-rosca produziu materiais com menor grau de absorção de água.

3.5 Fibras de Vidro

A fibra de vidro é a fibra mais empregada na fabricação de materiais compósitos de matriz polimérica, devido a sua alta resistência a tração e ao seu baixo custo. Os diferentes tipos de fibra de vidro existentes possuem como variante a sua composição. As fibras de vidro tipo S são mais resistentes e também mais difíceis de serem estiradas, fator que eleva seu custo. As fibras tipo E são as mais comuns, amplamente empregadas e não resistentes a corrosão em ambientes alcalinos ou ácidos. As fibras do tipo C são usadas como barreira química e as tipo AR possuem ZrO_2 e Na_2O em sua composição e são resistentes a corrosão em ambientes alcalinos devido a sua composição.

A maioria das fibras de vidro comerciais recebe tratamento superficial através do uso de *sizing* que pode conter polisilanos em quantidades muito pequenas, aproximadamente 1000 ppm [19].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os seguintes materiais foram utilizados:

- Fibras de vidro *Roving Advantex* ME 3050 da Owens Corning
- Polietileno de ultra alto peso molecular da Braskem
- Óleo mineral
- Aditivo estabilizante TNPP
- Vinil tri-metóxi silano da Dow Corning
- Peróxido 2,5-Bis (terc-butil-peroxi)-2,5-dimetil hexano

4.2 Métodos

4.2.1 Preparo das fibras de vidro

A fibra de vidro foi adquirida na forma de mechas compostas por filamentos contínuos em um único cabo, sem torção de fibras. Não foram encontradas informações com o fabricante sobre a quantidade e composição do *sizing* utilizado nestas fibras.

A fibra foi cortada no comprimento médio de $2,0 \pm 0,2$ cm, com auxílio de um picotador de fibras acoplado a uma furadeira, como pode ser observado na Figura 4.

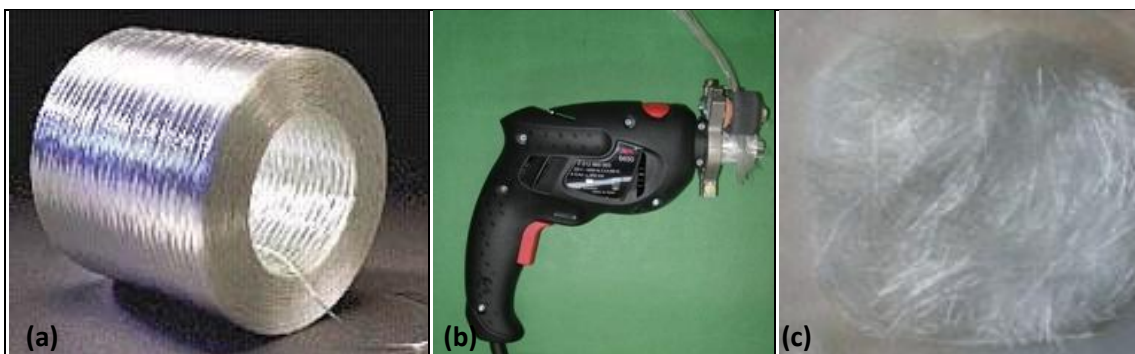


Figura 4: (a) *Roving* de fibras de vidro, (b) Picotador de fibras acoplado a furadeira e (c) Fibras de vidro picadas.

4.2.2 Determinação das densidades

A densidade das fibras de vidro foi determinada por picnometria, utilizando água destilada como líquido de imersão, com referencia na norma ISO 1183-1. Utilizou-se um picnômetro de vidro calibrado com volume de 50 mL e balança analítica.

A densidade do PEUAPM foi determinada usando o método de deslocamento de líquidos de acordo com a norma ASTM D-792, utilizando água destilada como líquido de imersão.

4.2.3 Preparo do pré-impregnado

Para obtenção da mistura pré-impregnada composta por fibras de vidro (%Vf ~ 20%) e PEUAPM, foram utilizados aditivos para polímeros que atuaram como agentes melhoradores de pegajosidade (*Tack agents*). A mistura foi realizada a temperatura ambiente usando um misturador Mecanoplast. Primeiramente, 10% em peso de agentes de pegajosidade foram adicionados às fibras de vidro picadas sob mistura contínua por 3 minutos. Em seguida a resina de PEUAPM foi adicionada no misturador até ser integralmente incorporada à superfície das fibras, obtendo-se o pré-impregnado.



Figura 5: Mistura pré-impregnada de fibras de vidro e PEUAPM.

4.2.4 Prensagem dos compósitos

A mistura pré-impregnada foi distribuída aleatoriamente e homogeneamente no interior da cavidade de um molde positivo (Figura 6) com formato retangular nas dimensões (210mm × 220mm). A prensagem foi realizada em prensa hidráulica a 210°C usando o seguinte ciclo de prensagem: 12 toneladas (baixa pressão) por 10 minutos, 30 toneladas (alta pressão) por 20 minutos, taxa de resfriamento controlada de aproximadamente 15±2°C até a temperatura de 50°C.



Figura 6: Molde positivo para compressão.

4.2.5 Ensaios dos compósitos moldados

As placas de compósito moldadas foram estampadas usando prensa pneumática para confecção dos corpos de prova. Os corpos de prova foram condicionados por no mínimo 40h a 23±2°C e umidade relativa de 50±5%.

Ensaios de tração foram realizados usando uma máquina de ensaios universal Instron 5466 com uma célula de carga de 5kN e extensômetro óptico de vídeo avançado. Foram utilizadas garras por pressão separadas entre si por 65 mm. Cada corpo de prova (gravata ASTM tipo IV) foi testado sob velocidade constante de 50 mm/min de acordo com a norma ASTM D-638. Cinco amostras foram testadas para cada compósito.

Ensaio de flexão em 3 pontos foram realizados para determinar o módulo secante 1% de acordo com a norma ASTM D-790 usando distância entre apoios de 51,2 mm, usando uma máquina de ensaios universal Instron 5581 com célula de carga de 1kN. Os testes foram conduzidos a velocidade constante de 13 mm/min, até atingir 5% de deformação em cinco corpos de prova (dimensões: 127 × 12,7 × 3,2mm).

Ensaio de impacto Izod foram realizados em 10 corpos de prova padrão a temperatura ambiente (23°C), de acordo com a norma ASTM D-256. Foi utilizado um equipamento Ceast Resil Impactor, com martelo de impacto de 4J.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Cálculo das frações volumétricas

Para materiais compósitos, a quantidade de cada fase é dada por sua fração em volume, que é função da densidade (ρ) dos materiais (Tabela 1).

$$m_f = \%V_f \cdot A_{molde} \cdot e_c \cdot \rho_f \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde:

m_f = massa em gramas de fibras de vidro;

$\%V_f$ = fração volumétrica percentual de fibras de vidro;

A_{molde} = área da base do molde em cm^2 ;

e_c = espessura da placa de compósito a ser fabricada;

ρ_f = densidade das fibras de vidro.

$$m_m = \%V_m \cdot A_{molde} \cdot e_c \cdot \rho_m \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde:

m_m = massa em gramas de resina;

$\%V_m$ = fração volumétrica percentual da matriz;

A_{molde} = área da base do molde em cm^2 ;

e_c = espessura da placa de compósito a ser fabricada;

ρ_m = densidade da matriz.

Para frações volumétricas de fibras equivalentes a 20 %, foram usados 75,1g de fibras de vidro e 109,5g de de resina. A densidade estimada para uma placa moldada e desconsiderando-se o teor de vazios foi determinada com base nas medidas de densidade de cada fase e é equivalente a aproximadamente 1,25g/cm³. Quando comparado a um compósito com matriz de resina poliéster insaturada ($\rho = 1,15\text{g/cm}^3$ [20]) com mesmo teor de fibras, que possui densidade teórica equivalente a 1,46g/cm³, o compósito de matriz termoplástica se torna competitivo em relação à diminuição no peso das peças superior a 14% e também em relação ao custo reduzido da matéria prima.

Tabela 1 - Densidade da matriz e do reforço.

Fase	Densidade (g/cm ³)
PEUAPM	0.925 ± 0.005
FV	2,530 ± 0,093

5.2 Ensaios mecânicos

Com relação às propriedades mecânicas dos compósitos moldados, a resistência a tração média do 20%FV_OM foi similar a do 20%FV_TNPP (14,1 e 16,5MPa, respectivamente). Observou-se que utilizando óleo mineral, o alongamento no ponto de ruptura é menor e o módulo em tração atinge valores maiores do que para compósitos com TNPP.

O uso de óleo mineral conferiu maior variabilidade nos resultados comparados aos demais compósitos moldados. Os valores de resistência a tração mostram que há grande heterogeneidade nas amostras produzidas de 20%FV_OM, causadas por mistura e homogeneização de fases pouco eficiente devido às características de impregnação do óleo mineral entre as fibras e a resina em pó.

A influência do uso de agentes de acoplamento foi avaliada em compósitos moldados usando TNPP como agente de pegajosidade. O uso de AA conferiu melhora nas propriedades em tração dos compósitos. Verificou-se um aumento na tensão de ruptura superior a 21%. A

melhora nas propriedades em tração implica que o tratamento das fibras de vidro com AA foi reativo e efetivo.

Segundo Denault [21], a interface matriz/agente de adesão é uma região difusa onde ocorre inter-mistura, por causa da penetração da matriz na camada do agente de adesão e, simultaneamente, a migração de moléculas deste agente para a fase da matriz. Conseqüentemente, em adição ao aumento de adesão, o uso destes agentes pode afetar a morfologia da matriz, e também a performance mecânica da interface.

A performance de um material compósito mostra agente de acoplamento indica que o pré-tratamento da carga orgânica aumentou o números de sítios ativos. A tensão de ruptura determinada para a amostra 20%FV_TNPP_AA foi de 20,9MPa. Os resultados dos ensaios mecânicos de tração podem ser observados na Figura 7.

Rezaei *et al.* [17] modificaram a superfície do PEUAPM utilizando ácido crômico na fabricação de compósitos com fibras de polietileno tereftalato e verificaram maior resistência ao impacto devido a melhora na adesão interfacial entre fibras e matriz e melhor dispersão das fibras em relação à resina não modificada.

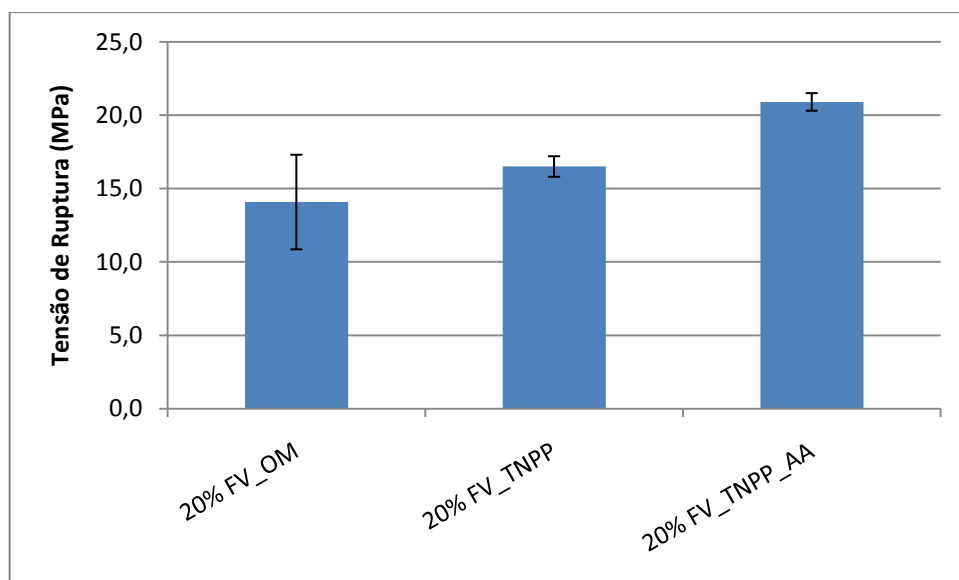


Figura 7: Propriedades dos diferentes compósitos moldados em tração.

Foi observado que não há diminuição na resistência ao impacto Izod para os compósitos moldados. Todas as amostras apresentaram falha incompleta (não quebra) durante os ensaios e os resultados de energia de impacto foram desconsiderados devido à diversidade de modos de falha que materiais multifásicos apresentam. A falha por impacto é regida por diferentes fatores e métodos de falha, e.g. fratura da matriz ou da fibra, descolamento de interface, descolamento de fibras (*pull-out*), entre outros, dificultando a previsão ou estimativa de propriedades físicas de materiais compósitos com incerteza reduzida.

Os resultados dos ensaios de flexão mostraram resultados similares aos encontrados nos ensaios de tração, i.e. existe a tendência da melhora das propriedades mecânicas com o uso de AA e não houve diferença significativa nas amostras sem agentes de adesão. A maior heterogeneidade da amostra de 20%FV_OM também foi observada na determinação do módulo de flexão. Os valores médios para módulo de flexão encontrados para 20%FV_OM, 20%FV_TNPP e 20%FV_TNPP_AA foram respectivamente 1828, 2168 e 2728MPa.

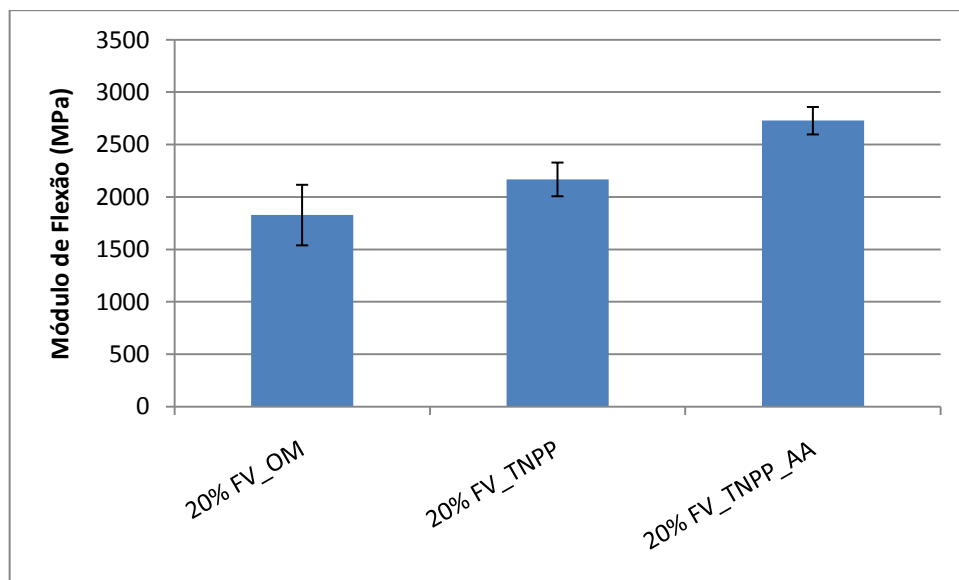


Figura 8: Módulo de flexão dos diferentes compósitos moldados por compressão.

Quando comparados ao PEUAPM, os compósitos moldados apresentam uma diminuição da tensão de ruptura nos ensaios de tração e uma melhora de até quase 300% na rigidez, como pode ser visto na Tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades mecânicas dos compósitos reforçados com fibras de vidro em relação ao PEUAPM.

Propriedade Mecânica	PEUAPM	20% FV_OM	20% FV_TNPP	20% FV_TNPP_AA
Resistência a tração (Mpa)	15,4 ± 0,5	14,1 ± 3,2	16,5 ± 0,7	20,9 ± 0,6
Módulo de flexão (Mpa)	645 ± 19	1828 ± 289	2168 ± 161	2728 ± 131
Impacto Izod (J/m)	100% NB*	100% NB*	100% NB*	100% NB*

* não quebra

A resistência a tração dos compósitos sem agentes de acoplamento diminuiu com relação ao PEUAPM devido à limitação do fluxo imposta pela alta viscosidade da matriz, prejudicando o molhamento das fibras de reforço em micro fluxo, i.e. o fluxo de resina entre as fibras de um feixe. Também foi observada a presença de *dry spots*, regiões do material compósito em que a impregnação das fibras pela matriz não ocorreu.

Santos [18] verificou maior influência da adição de silano nas propriedades de flexão em experimentos realizados utilizando polipropileno e agentes de acoplamento.

Os compósitos 20%FV_TNPP_AA apresentaram bom equilíbrio de propriedades, como pode ser observado na Figura 9. Em comparação com a resina pura, o compósito ao qual foram adicionados agentes de acoplamento resistiu a tensões levemente maiores em ensaios de tração. Em ensaios de flexão, foi observado um aumento de rigidez bastante pronunciada em relação à resina de PEUAPM.

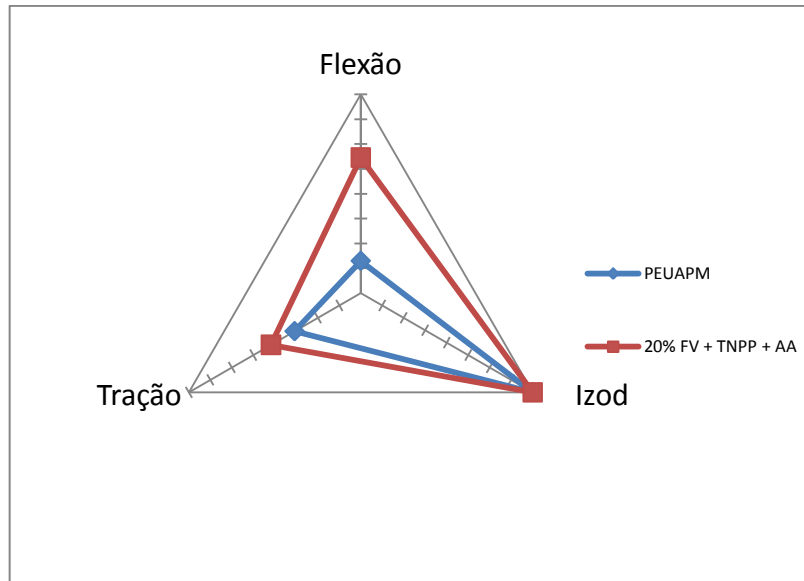


Figura 9: Representação esquemática da relação de equilíbrio entre propriedades para placas de PEUAPM e compósitos 20%FV_TNPP_AA.

6 CONCLUSÕES

Moldagens de compósitos de PEUAPM por compressão foram realizadas pelo uso de matérias-primas pré-impregnadas. A fabricação de pré-impregnados envolveu o uso de agentes de pegajosidade que facilitam a aderência da resina de PEUAPM em pó à superfície dos feixes de fibras de vidro.

A avaliação das propriedades mecânicas revelou que a escolha dos diferentes tipos de agentes (óleo mineral e estabilizante) não influenciou significativamente na tensão de ruptura e no módulo de flexão secante 1%. Contudo, a maior homogeneidade de propriedades e, portanto, no material foi obtida utilizando-se o TNPP.

O uso de agentes de acoplamento para melhora na adesão interfacial entre reforço e matriz, resultou em melhoria nas propriedades mecânicas dos compósitos de PE com fibras de vidro. Essa tendência foi observada nos resultados obtidos em ensaios de tração, bem como nos ensaios de flexão.

Nos estudos comparativos entre os diferentes compósitos moldados com mesmo teor de fibras e placas de PEUAPM, foi observada uma diminuição da resistência a tração em placas moldadas sem agentes de acoplamento devido à presença de falhas de impregnação. Por outro lado, os resultados de tração em placas com agentes de acoplamento mostraram aumento de mais de 10% na tensão de ruptura. Resultados dos ensaios de flexão revelaram aumentos de até quase 300% no módulo de flexão, i.e. foram produzidos materiais de maior rigidez.

Os compósitos 20%FV_TNPP_AA apresentaram bom equilíbrio de propriedades. Em aplicações onde rigidez é resistência ao impacto são propriedades indispensáveis, compósitos de PEUAPM reforçados com FV podem ser utilizados em substituição a resina.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Realizar ensaios de abrasão, COF e absorção de água para aumentar a base de dados das placas moldadas;
- b) Avaliar rotas para grafitizar a interface fibra-matriz;
- c) Fazer uso de adesivos líquidos a base de borracha modificados e não-modificados com anidrido maleico como agentes de acoplamento;
- d) Moldar compósitos utilizando um *grade* para compressão de PEAD.
- e) Comparar o desempenho dos compósitos produzidos com outros compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras de vidro.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRASKEM. **Extrusão de Filme. PE - Polietileno | PP – Polipropileno**. [S.l., s.n.], 2000. 70p.
2. ROSÁRIO, SALMO C. Estudo do Efeito da Radiação Ionizante sobre o Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular Reciclado de Uso Industrial. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, nº 17, 2006, Foz do Iguaçu, PR. **Anais...** Foz do Iguaçu: 2006.
3. BOTELHO, E. C., REZENDE, M. C. - **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 10(2), p. E4, 2000.
4. PEACOCK, Andrew J. **Handbook of Polyethylene: Structures, Properties and Applications**. New York: Marcel Dekker, 2000.
5. **Polietileno**. Disponível em: <http://www.braskem.com.br/utec/pt/propriedades_gerais.asp>. Acesso em: 20 nov. 2009.
6. **UTEC**. Disponível em: <<http://www.braskem.com.br/utec/pt/oquee.asp>>. Acesso em: 20 nov. 2009.
7. KURTZ, Steven M. **The UHMWPE Handbook: Ultra-high Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement**. Oxford: Academic Press, 2004.
8. ROXO, Giancarlo; CALUMBY, Ricardo; ROCHA, Etienne. Development of a PE500 designed for compression molding. In: **The Polymer Processing Society 23rd Annual Meeting, PPS 23**, Salvador BA. The Polymer Processing Society 23rd Annual Meeting PPS-23, 2007.
9. CALLISTER JR., William D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
10. PETERS, S. T. **Handbook of Composites**. 2. ed. London: Chapman & Hall, 1998.
11. PENNING, A. J. *et al.* High-speed gel-spinning of ultra-high molecular weight polyethylene. **Polymer Bulletin**, v. 16, p. 167-174, 1986.
12. ZACHARIADE, A.E. DE Patent 69028519-E, 1996.
13. **TNPP**. Disponível em: <[http://chemicaland21.com/specialtychem/finechem/TRIS\(NONYLPHENOL\)%20PHOSPWHITE.htm](http://chemicaland21.com/specialtychem/finechem/TRIS(NONYLPHENOL)%20PHOSPWHITE.htm)>. Acesso em: 20 nov. 2009.
14. **TNPP**. Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?N4=441805%7CALDRICH&N5=SEARCH_CONCAT_PNO%7CBRAND_KEY&F=SPEC>. Acesso em: 20 nov. 2009.

15. FÉLIX, Afonso H. O. **Compósitos de polipropileno com fibra de vidro utilizando viniltriétoxisilano como agente de adesão**. Porto Alegre: UFRGS, 2002. 129 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre, 2002.
16. HERMANSON, Greg T.. **Bioconjugate Techniques**. 2. ed. San Diego: Academic Press, 2008.
17. REZAEI, M. *et al.* Surface modification of ultra-high-molecular-weight polyethylene. II. Effect on the physicomechanical and tribological properties of ultra-high-molecular-weight polyethylene/poly(ethylene terephthalate) composites. **Journal Of Applied Polymer Science**, v. 99, n. 5, p. 2352-2358, mar. 2006.
18. SANTOS, Evelise F. **Efeito de agentes de acoplamento em compósitos de polipropileno com fibras de coco**. Porto Alegre: UFRGS, 2007. 95 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Química, Porto Alegre, 2007.
19. DOW CORNING. **A guide to silane solutions**. Disponível em <www.dowcorning.com/silanes>. Acesso em: 20 nov. 2009.
20. **Densidade da Resina Poliéster**. Disponível em <<http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=1d92ed366503454ba49b8a44099f90de&ckck=1>>. Acesso em: 20 nov. 2009.
21. DENAULT, J., VU-KHANH, T. Role of morphology and coupling agent in fracture performance of glass-filled polypropylene. **Polymer Composites**, v. 9, n. 5, p. 360-367, out. 1988.