

COMPORTAMENTO DINÂMICO-MECÂNICO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIÉSTER REFORÇADOS COM FIBRA DE RAMI¹

*Sergio Neves Monteiro²
Frederico Muylaert Margem³
Rubén Jesus Sánchez Rodríguez⁴
Djalma Souza⁵*

Resumo

Avaliações dinâmico-mecânicas de compósitos poliméricos reforçados com fibras alinhadas de rami não foram, até hoje, realizadas. Neste trabalho, investigou-se por meio de ensaios de DMA, a variação com a temperatura dos parâmetros dinâmico-mecânicos de compósitos com matriz poliéster incorporada com até 30% em volume de fibras contínuas e alinhadas de rami. Os parâmetros investigados foram os módulos de armazenamento e de perda bem como a tangente delta. A investigação foi conduzida no intervalo de temperatura de 20 a 180°C em equipamento de DMA operando em modo de flexão. Os resultados mostraram que a incorporação da fibra de rami tende a aumentar a rigidez viscoelástica da matriz poliéster. Observaram-se ainda modificações tanto na temperatura de transição vítrea quanto na capacidade de amortecimento da estrutura. Estes resultados indicam que a mobilidade molecular da resina poliéster é afetada pela interação com as fibras de rami no compósito.

Palavras-chave: Fibra de rami; Compósito de poliéster; Ensaio de DMA; Temperatura de transição vítrea.

DYNAMIC-MECHANICAL BEHAVIOR OF RAMIE FIBER REINFORCED POLYESTER MATRIX COMPOSITES

Abstract

Dynamic-mechanical evaluations have not yet been conducted in ramie aligned fiber reinforced polymeric composites. In this work, the temperature dependence of the dynamic-mechanical parameters in polyester matrix composites reinforced with up to 30% in volume of continuous and aligned ramie fibers was investigated by DMA tests. The investigated parameters were the storage and the loss moduli as well as the delta tangent. The investigation was conducted in the temperature interval from 20 to 180°C using a DMA equipment operating in flexural mode. The results showed that the incorporation of ramie fibers tends to increase the viscoelastic stiffness of the polyester matrix. Sensible modifications in the glass transition temperature and the damping capacity of the structure were found with the amount of fiber in the composite. The molecular mobility of the polyester matrix is affected by its interaction with the ramie fibers.

Keywords: Ramie fiber; Polyester composite; DMA test; Glass transition; Temperature.

¹ *Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

² *PhD, Professor Titular, Laboratório de Materiais Avançados – LAMAV, Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, CCT/UENF, Av. Alberto Lamego, 2000, 28015-620, Campos dos Goytacazes, RJ – Brasil.*

³ *M.Sc, Doutorando do LAMAV- CCT/UENF. sergio.neves@ig.com.br*

⁴ *D.Sc., Prof. Titular, LAMAV – CCT/UENF.*

⁵ *D.Sc., Pesquisador, LAMAV – CCT/UENF.*

1 INTRODUÇÃO

Fibras naturais lignocelulósicas como o algodão, linho, juta e rami vêm, desde longa data, sendo utilizadas para fabricação de tecidos. Entretanto, o desenvolvimento das fibras sintéticas trouxe novas opções para a indústria têxtil e passou a competir vantajosamente com as fibras naturais. A fibra de rami foi particularmente afetada e seu uso em tecidos está em franco declínio o que afeta sua produção agrícola trazendo incertezas para aqueles que vivem desta cultura. Uma possível alternativa para a fibra de rami seria sua aplicação como reforço em compósitos poliméricos, já que sua resistência mecânica é das mais elevadas entre as fibras lignocelulósicas, podendo atingir 870 Mpa.⁽¹⁾

A utilização da fibra de rami incorporada à matriz de compósitos poliméricos apresenta diversas vantagens quando comparada a outras fibras sintéticas. Tais vantagens estão relacionadas tanto às propriedades quanto às características das fibras lignocelulósicas.⁽²⁻⁵⁾ Destacam-se o baixo custo e a baixa densidade destas fibras naturais. Além disto, o fato de não serem abrasivas preserva os equipamentos que as processam. No momento atual, as fibras lignocelulósicas como as do rami são especialmente valorizadas por serem ambientalmente corretas, ou seja: renováveis, biodegradáveis e neutras em relação à emissão de gases que estão causando o aquecimento global.^(6,7)

Em relação às propriedades mecânicas dos compósitos poliméricos incorporados com fibras de rami, verificou-se que não ocorre um efetivo reforço em ensaios de flexão que, pela velocidade de deformação da ordem de 10^{-5} m/s, podem ser considerados quase-estáticos.⁽⁸⁾ Por outro lado, em recentes publicações⁽⁹⁻¹⁵⁾ sobre o comportamento mecânico em condições dinâmicas, através de ensaios de DMA de compósitos com matrizes poliméricas incorporadas com outras fibras lignocelulósicas, constatou-se sensíveis variações nos módulos tanto de armazenamento (E') quanto no de perda (E''), bem como diminuição no valor e posição dos picos de tangente delta ($\tan \delta$).

Uma vez que existe um crescente interesse por resultados de DMA em compósitos poliméricos com fibras naturais, o presente trabalho investigou, de forma preliminar, os parâmetros de DMA de compósitos com matriz epoxídica incorporada com fibras alinhadas de rami.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Fibras extraídas do caule do rami foram obtidas da empresa Sisalsul Indústria de fibras LTDA como um lote de 5 kg de fibras. Deste lote, 100 fibras foram aleatoriamente retiradas para avaliar estatisticamente o comprimento, o diâmetro e a densidade através de 10 medidas por fibra com o uso de um micrometro. A Figura 1 apresenta histogramas da distribuição do comprimento e do diâmetro das fibras de rami. Com base nesta avaliação estatística, obteve-se o comprimento médio de 155 mm e o diâmetro médio de 0,096 mm.

Corpos de prova retangulares com dimensões nominais de 50 x 13 x 5 mm foram utilizados nos ensaios de DMA. A fabricação destes corpos de prova iniciou-se com a colocação, separadamente, de 10%, 20% e 30% em volume de fibras alinhadas segundo o comprimento de um molde de silicone. A resina poliéster ainda líquida, acrescida de 0,5% de catalisador à base de metil-etil-cetona, conforme indicado pelo fabricante, foi vertida sobre as fibras de rami dentro do molde.

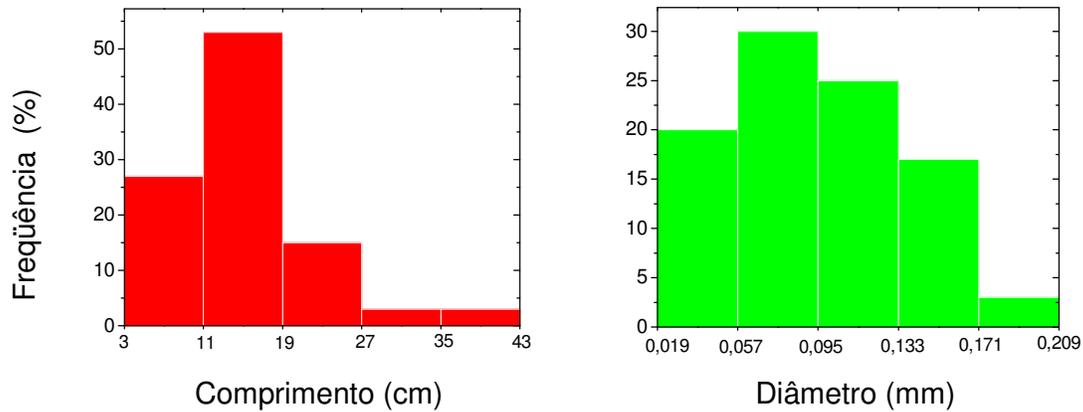


Figura 1. Distribuição estatística do comprimento e diâmetro das fibras de rami.

Os corpos de prova, após colocação da resina no molde, foram curados à temperatura ambiente, cerca de 25 °C por pelo menos 24 horas. A Figura 2 mostra os aspectos dos corpos de prova de DMA utilizados no presente trabalho.

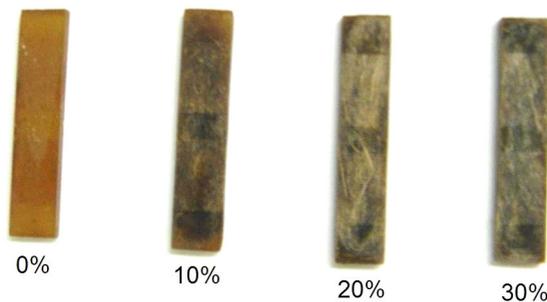


Figura 2. Corpos de prova dos compósitos incorporados com diferentes frações de fibras de rami.

Cada corpo de prova, inclusive de pura resina poliéster, isto é, 0% de fibra, foi submetido a ensaio de DMA no módulo de flexão de três pontos em um equipamento da TA Instruments, modelo Q800, operando com frequência de 1 Hz a uma taxa de aquecimento de 3 °C/min e sob fluxo de nitrogênio. Curvas de variação de E' , E'' e $\tan \delta$ com a temperatura foram simultaneamente registradas entre 20 °C e 180 °C.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 apresenta curvas associadas aos parâmetros dinâmico-mecânicos, E' , E'' e $\tan \delta$, em função da temperatura para o corpo de prova com 0% de fibra ou seja, resina poliéster pura. Estas curvas correspondem a primeira corrida dos ensaios de DMA. A Figura 4 apresenta curvas semelhantes para o compósito com 30% de fibras de rami. Analisando-se comparativamente as curvas das Figuras 3 e 4, bem como as outras curvas para compósitos com 10 e 20% de fibras de rami, obteve-se o efeito causado pela introdução destas fibras no comportamento dinâmico viscoelástico dos materiais investigados.

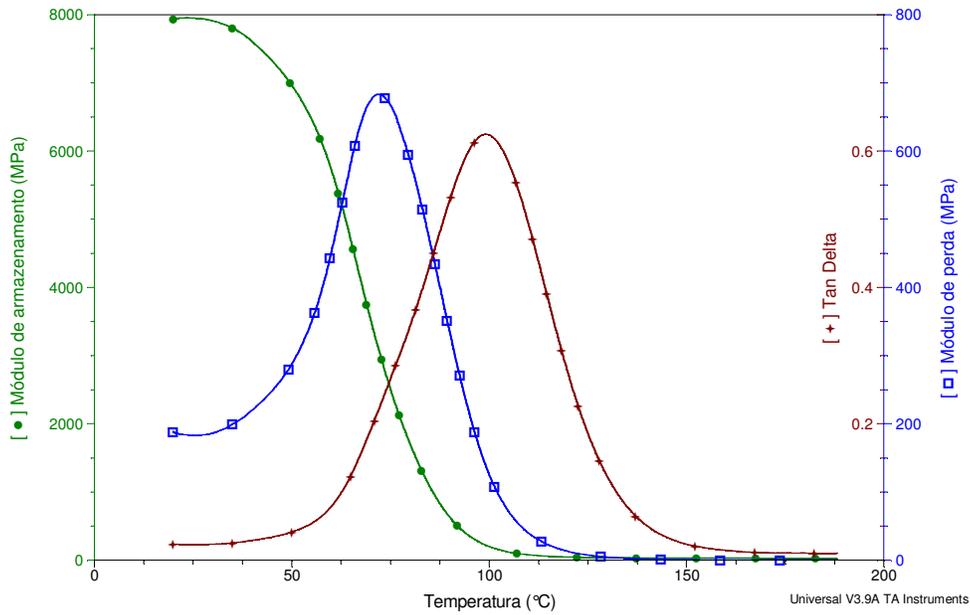


Figura 3. Curvas de DMA correspondentes ao corpo de prova de resina poliéster pura, 0% de fibra.

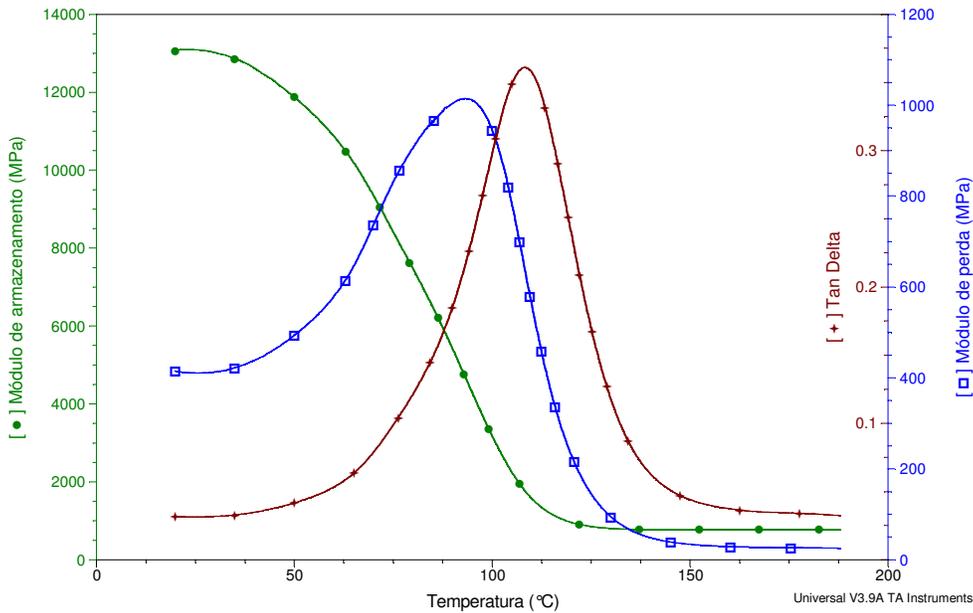


Figura 4. Curvas de DMA para o composto de poliéster com 30% de fibras de rami.

Inicialmente foram identificadas as posições dos diversos picos encontrados nas curvas de DMA como as das Figuras 3 e 4. Estes picos correspondem a transformações na estrutura do material, particularmente a transição de uma estrutura cristalina para a vítrea caracterizada pela sua temperatura T_g . Experimentalmente, o valor das temperaturas dos diferentes picos, indicados em cada uma das curvas, são estimativas visuais que permitem comparar-se a evolução das transições estruturais ocorridas com a incorporação das fibras de rami na matriz poliéster dos compostos. Dentre os picos encontrados nas curvas de DMA, aquele

associado a mais alta temperatura é o da $\tan \delta$, considerado o limite máximo para T_g . Comparando-se este pico nos diferentes compósitos, verifica-se uma tendência de deslocamento da T_g para maiores temperaturas com a fração de fibra de rami. Em princípio isto significa que a interação entre as fibras de rami e as cadeias poliméricas da matriz amplia a capacidade do poliéster de cristalizar-se a temperaturas mais elevada, como sugerido por Rana, Mitra e Banerjee⁽¹⁰⁾ para compósitos de polipropileno reforçados com fibras de juta. Estas interpretações sobre o comportamento estrutural serão discutidas ao longo da apresentação dos outros resultados.

A Figura 5 compara a variação do módulo de armazenamento, E' , com a temperatura para os diferentes compósitos investigados. As curvas desta figura mostram que o valor de E' é relativamente elevado a 20°C, entre 13 GPa e 14 GPa, o que significa uma estrutura bem rígida para materiais poliméricos. Além disso, para todos os níveis de temperatura, o valor de E' para os compósitos com fibras de rami é superior ao da resina epóxi pura, isto é 0% de fibra. Na realidade, o valor de E' está diretamente relacionado com a capacidade do material suportar cargas mecânicas com deformação viscoelástica recuperável. No caso do ensaio de DMA deste trabalho, E' é análogo ao módulo de flexão.⁽¹³⁾ Com o aumento da temperatura (Figura 5), tem-se um rápido decréscimo no valor de E' a partir de 25°C até se atingir um patamar inferior a 1 GPa.

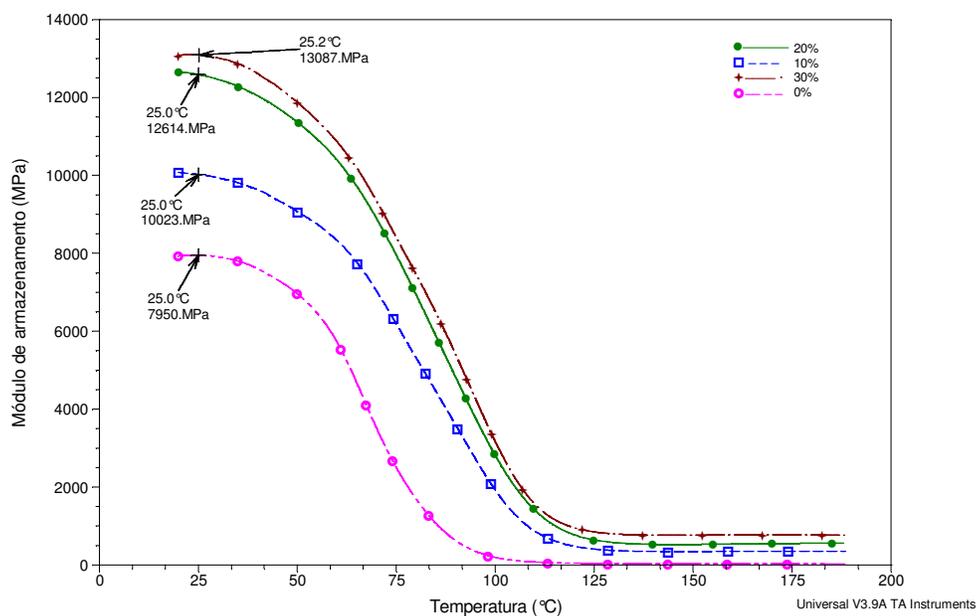


Figura 5. Curvas do módulo de armazenamento em função da temperatura para o poliéster puro e compósitos reforçados com diferentes frações de fibras de rami.

Para a resina poliéster pura, isto é, 0% de fibra, este patamar de amolecimento térmico inicia-se por volta de 100°C como observado em outras publicações.^(14,15) Entretanto, com a incorporação das fibras de rami, o início do amolecimento térmico estende-se até 120°C. Este deslocamento do amolecimento térmico correspondente ao módulo de armazenamento, para temperaturas mais altas com a introdução de fibras de rami (Figura 5), sugere um efeito de reforço dinâmico. Por outro lado, em flexão quase-estática,⁽⁸⁾ a fibra de rami com alta

resistência não mostra capacidade de reforçar a matriz poliéster. Assim, para as condições dinâmicas do presente trabalho, aparentemente a fibra de rami interage melhor com a resina poliéster, permitindo transferência mais efetiva de esforços viscoelásticos da matriz para a fibra.

A Figura 6 compara a variação do módulo de perda, E'' , com a temperatura para a resina poliéster pura e os compósitos investigados. Todas as curvas desta figura passam por um valor máximo bem delineado que pode ser associado ao pico α de relaxação. Segundo Mohanty, Verma e Nayak,⁽¹³⁾ esta relaxação é atribuída à mobilidade das cadeias na fase cristalina do polímero, no caso deste trabalho, a matriz poliéster. Para os compósitos com fibras de rami (Figura 6), os picos α nas curvas de E'' estão deslocados em cerca de 20°C para maiores temperaturas. Isto é, possivelmente, devido à redução na flexibilidade da matriz do compósito,⁽¹⁶⁾ causada pela interação de suas cadeias da resina poliéster com as fibras de rami. Este efeito também contribui para reforçar dinamicamente o compósito incorporado com fibra de rami.

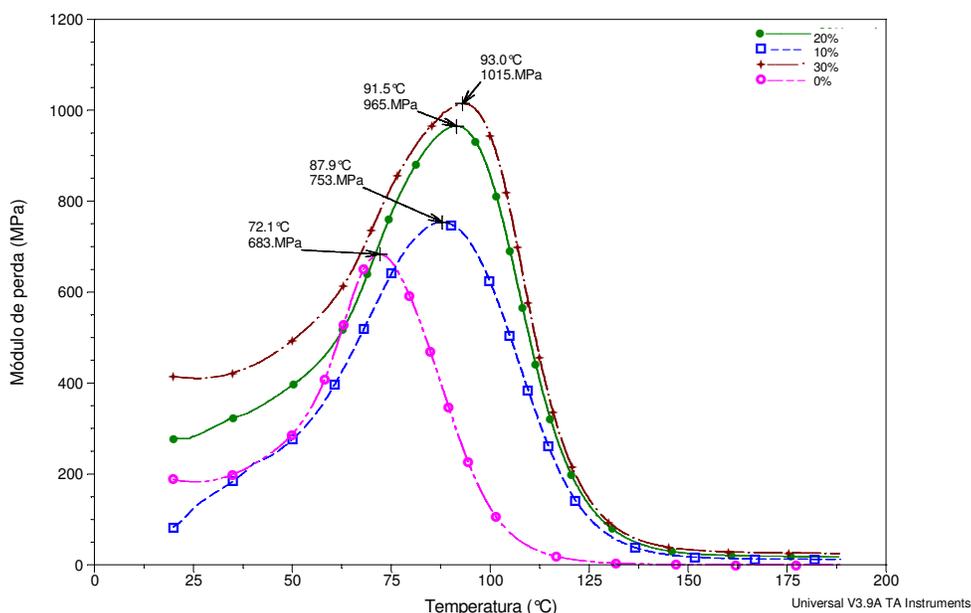


Figura 6. Curvas do módulo de perda em função da temperatura para o poliéster puro e compósitos reforçados com diferentes frações de fibras de rami.

A variação da tangente δ com a temperatura para a resina poliéster pura e os compósitos incorporados com fibras de rami está apresentada na Figura 7. Nesta figura pode ser visto que tanto os compósitos quanto a resina poliéster apresentam os picos característicos do valor superior para a temperatura de transição vítrea. É importante ter-se em mente que a $\tan \delta$ esta associada à capacidade de amortecimento do material.⁽¹³⁾ Esse amortecimento é maximizado no equilíbrio entre as estruturas amorfa e cristalina, caracterizando assim a T_g . Observa-se na Figura 7, que os compósitos apresentam picos com amplitude inferior e deslocados para maiores temperaturas relativamente à resina poliéster pura. Isto sugere que, como também verificado para os módulos de armazenamento (Figura 5), e de perda (Figura 6) as fibras de rami efetivamente interagem com as cadeias da matriz poliéster dificultando a sua mobilidade e reduzindo sua capacidade de amortecimento estrutural. A menor mobilidade das cadeias estende a cristalinidade

da matriz, ou seja, o valor de T_g , para mais altas temperaturas, ao mesmo que diminui a amplitude dos picos de $\tan \delta$ (Figura 7), nos compósitos. Em relação ao valor superior de T_g , verifica-se que a introdução de fibra de rami até 30% em volume (Figura 7) desloca em cerca de 10°C esse valor para maiores temperaturas.

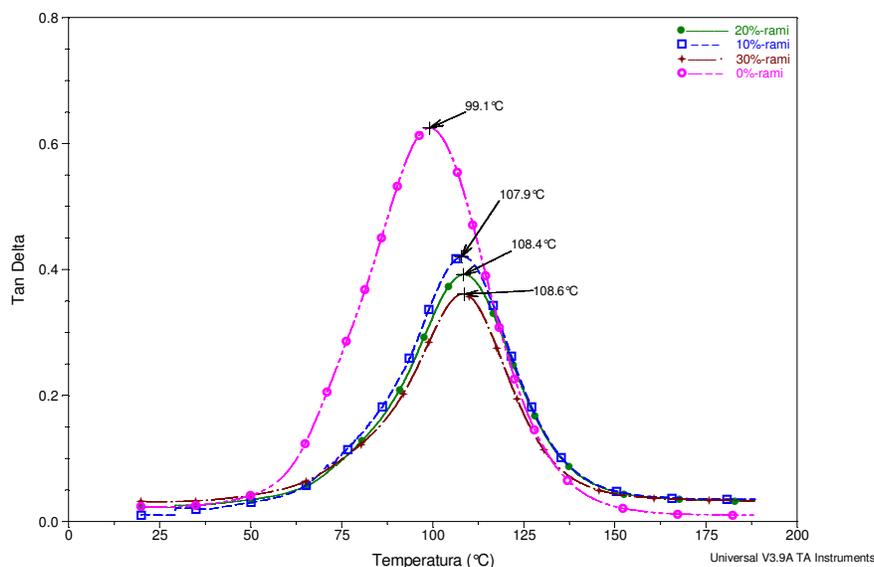


Figura 7. Curvas da tangente δ em função da temperatura para o poliéster puro e compósitos reforçados com diferentes frações de fibras de rami.

Como observação final, vale mencionar que as fibras de rami incorporadas à matriz poliéster não formam boa ligação interfacial fibra/matriz devido à incompatibilidade natural de uma fibra lignocelulósica hidrofílica com um polímero hidrofóbico.⁽⁷⁾ Entretanto, solicitações dinâmico-mecânicas, diferente das solicitações quase-estáticas, permitem uma interação mais efetiva entre as fibras de rami e as cadeias da resina poliéster. Com isto, tem-se retardo no amolecimento térmico do compósito e na sua temperatura de transição vítrea, bem como menor amortecimento estrutural.

4 CONCLUSÕES

Ensaio de DMA em compósitos com até 30% em volume de fibras de rami incorporadas à matriz de poliéster acarretam significativas alterações dos parâmetros dinâmico-mecânicos.

A introdução das fibras de rami eleva o nível de rigidez viscoelástica e tende a deslocar as curvas do módulo de armazenamento, E' , para temperaturas mais altas. Isto acarreta um retardo no início do amolecimento térmico do compósito.

O pico α do módulo de perda, E'' , é também deslocado para temperaturas mais altas, indicando menor mobilidade nas cadeias da resina poliéster da matriz por interação com as fibras de rami.

O máximo nas curvas da $\tan \delta$ sofre não só redução na sua amplitude, mas também deslocamento para mais altas temperaturas com a introdução de fibras de rami. Sugere-se que a interação destas fibras com as cadeias de poliéster estenda a cristalinidade da matriz, aumentando não só o valor da temperatura de transição vítrea como a dificuldade de amortecimento dos compósitos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERJ, CNPq, CAPES e FENORTE/TECNORTE pelo apoio financeiro e as bolsas de pesquisa concedidas.

REFERÊNCIAS

- 1 SATYANARAYANA, K.G.; GUIMARÃES, J.L.; WYPYCH, F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. *Composites: Part A*, v. 38, p. 1694-1709, 2007.
- 2 SATYANARAYANA, K.G.; SUKUMARAN, K.; KULKARNI, A.G.; PILLAI, S.G.K.; ROHATGI, P.K. Fabrication and properties of natural fibre-reinforced polyester composites. *Composites*, v. 17, p. 329-333, 1986.
- 3 BLEDZKI, A.K.; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose-based fibres. *Prog. Polym. Sci*, v. 24, p. 221-274, 1999.
- 4 PEIJS, T. Natural Fiber Base Composites. *Mater. Technol.*, v. 15, p.281-285, 2000.
- 5 WAMBUA P.; IVENS I.; VERPOEST I. Natural fibers: can they replace glass and fibre reinforced plastics?" *Composites Science and Technology*, v. 63, p. 1259-1264, 2003.
- 6 MOHANTY, A.K.; MISRA, M.; DRZAL, L.T. Sustainable biocomposites from renewable resources: Opportunities and challenges in the green materials world. *J. Polym. Environ.* v. 10, p. 19-26, 2002.
- 7 MONTEIRO, S.N.; LOPES, F.P.D.; FERREIRA, A.S.; NASCIMENTO, D.C.O. Natural fiber polymer matrix composites: Cheaper tougher and environmentally friendly. *JOM*, v. 61, p. 17-22, jan. 2009.
- 8 MONTEIRO S.N.; SANTOS, L.F.L.; MARGEM, F.M. Mechanical characterization of ramie fiber reinforced polyester composites. In: *CHARACTERIZATION OF MINERALS METALS & MATERIALS – TMS CONFERENCE*, Mar. 2008, New Orleans, EUA, p. 1-6.
- 9 GEORGE, J.; BHAGAWAN, S.S.; THOMAS, S. Thermogravimetric and dynamic mechanical thermal analysis of pineapple fibre reinforced polyethylene composites. *J. Thermal Anal.* v. 47, p. 1121-1140, 1996.
- 10 RANA, A.K.; MITRA, B.C.; BANERJEE, A.N. Short jute fibre-reinforced polypropylene composites: dynamic mechanical study. *J. Appl. Polym. Sci.* v. 71, p. 5331-539, 1999.
- 11 RAY, D.; SARKAR, B.K.; DAS, S.; RANA, A.K. Dynamic mechanical and thermo analysis of vinylester - resin – matrix composites reinforced with untreated and alkali-treated jute fibres. *Compos. Sci. Technol.* v. 62(2), p. 911-917, 2002.
- 12 JOSEPH, S.; SREEKALA, M.S.; THOMAS, S. Viscoelastic properties of oil palm fibre reinforced phenol formaldehyde composites. *Internat. J. Plast. Tech.* v. 5(1), p. 28-35, 2002.
- 13 MOHANTY, S.; VERMA, S.K; NAYAK, S.K. Dynamic mechanical and thermal properties of MAPE treated jute/HDPE composites. *Compos. Sci. Technol.* v. 66, p. 538-547, 2006.
- 14 MONTEIRO S.N.; SANCHEZ, R.J.; SANTAFE JR., H.P.G.; COSTA, L.L. Dynamic thermo-mechanical characterization of coir fiber reinforced polymeric composites. In: *CHARACTERIZATION OF MINERALS METALS & MATERIALS – TMS CONFERENCE*, Mar. 2008, New Orleans, EUA, p. 1-6.
- 15 MONTEIRO S.N.; SANCHEZ, R.J.; LOPES, F.P.D.; SOARES, B.G. Efeito da incorporação de fibras de coco no comportamento dinâmico mecânico de compósitos com matriz poliéster. *Tecnol. em Metalur. e Mat.*, v. 5, n. 2, p.28-32, 2008.
- 16 MACHADO, M.A.L., BIAGIOTTI, J.; KENNY, J.M. Comparative study of the effects of different fibres on the processing and properties of ternary composites based on PP-EPDM blends. *Poly. Compos.* v. 23, p. 779-789, 2002.