

ESTUDO DE SOLUÇÕES DE ACABAMENTO QUÍMICO (*SIZING*) EM FIBRAS PARA APLICAÇÃO EM ESTRUTURAS COMPÓSITAS

MARTA SOFIA DA SILVA MIDÃO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA

À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Estudo de soluções de acabamento químico (sizing) em fibras para aplicação em estruturas compósitas

Dissertação de Mestrado

de

Marta Sofia da Silva Midão

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

CeNTI - Centro de Nanotecnologia e Materiais Inteligentes



Orientador na FEUP: Prof. Fernando Pereira

Orientador no CeNTI: Kevin Rodrigues



Departamento de Engenharia Química

Julho de 2018

Agradecimentos

Ao longo da realização deste projeto, foram várias as pessoas que deram o seu contributo e às quais gostaria de deixar o meu agradecimento.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao meu orientador Kevin Rodrigues, por todo o apoio manifestado desde o primeiro dia, por toda a disponibilidade e dedicação que teve comigo e com o meu trabalho.

Um especial agradecimento ao Nelson Cardoso pela partilha de conhecimento, disponibilidade e dedicação.

Agradeço igualmente ao professor Fernando Pereira pelo apoio, orientação e disponibilidade demonstrada ao longo do projeto.

Gostaria de agradecer ao CeNTI pela oportunidade de realizar a minha dissertação de mestrado nas suas instalações e a todos os que lá me receberam com amizade e proporcionaram um ambiente fantástico ao longo destes meses, em especial à Anabela Carvalho e André Assembleia pela ajuda prestada. Agradeço também ao CITEVE, em especial ao senhor Manuel, por toda a ajuda e acompanhamento na utilização e compreensão de equipamentos.

Agradeço também a todos aqueles que me acompanharam ao longo deste percurso académico e que tornaram estes últimos cinco anos inesquecíveis.

Por fim, agradeço à minha família, por todo o apoio e incentivo, não só ao longo destes meses, mas como ao longo de toda a minha vida.

A todos, muito obrigada!

Resumo

Com o avanço da tecnologia e a crescente necessidade das indústrias, em particular automóvel, aeroespacial e aeronáutica, de criarem estruturas cada vez mais leves e resistentes, verificou-se o aumento da exploração e desenvolvimento de materiais compósitos.

Deste modo, a presente dissertação foca-se, em alinhamento com as necessidades atuais do mercado, no desenvolvimento e caracterização de soluções de acabamento químico (*sizing*) para integração de fibras/têxteis em matrizes termoendurecíveis e termoplásticas. Para tal, foram produzidas matrizes, fibras e estruturas compósitas de modo a viabilizar o teste e a avaliação de diversas formulações de *sizing*. Adicionalmente, a aplicação do *sizing* nas fibras poliamida-6 (PA6) e polietileno-tereftalato (PET) foi ainda realizada por dois métodos distintos, sendo que as fibras em fio foram impregnadas por *dip-coating* e as malhas produzidas foram impregnadas pelo método *foulard*.

Neste sentido, através das análises por microscopia ótica (MO) e espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR) às fibras com e sem *sizing*, foi possível otimizar condições de aplicação e cura do *sizing*. Recorrendo a ensaios mecânicos, foi possível aferir que os *sizings* não alteram as performances mecânicas das fibras PA6 e PET, sendo estas passíveis de serem aplicadas em estruturas têxteis. Do mesmo modo, os ensaios de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) revelaram que os diferentes *sizings* utilizados não alteram, significativamente, as propriedades térmicas das fibras.

Por fim, recorrendo a análises dinâmico-mecânicas (DMA) aos compósitos termoplásticos e termoendurecíveis produzidos, foi possível aferir que, no caso das matrizes termoplásticas e para ambas as fibras estudadas, o *sizing* B é o que promove uma maior adesão entre a fibra/matriz. E, no que diz respeito aos compósitos de matriz termoendurecível, o *sizing* F promove uma maior adesão na interface fibra/matriz apenas na fibra de PA6, sendo que, no caso da fibra de PET nenhuma melhoria foi verificada.

Palavras chave: Materiais compósitos, soluções de acabamento químico, *sizing*, matrizes termoendurecíveis, matrizes termoplásticas, fibras, reforço

Abstract

With the advancement of technology and the growing need of industries, particularly automotive, aerospace and aeronautics, to create even lighter and resistant structures, there was an increase of the exploration and development of composite materials.

In this way, the present dissertation focuses on the development and characterization of chemical sizing solutions for the integration of textile/fibers into thermoplastic and thermosetting matrices. For this, matrices, fibers and composite structures were produced to enable the testing and evaluation of various sizing formulations. In addition, sizing of polyamide-6 (PA6) and polyethylene-terephthalate (PET) fibers was further carried out by two different methods, and the yarn fibers were impregnated with *dip-coating* and the meshes produced were impregnated by the *foulard* method.

In this sense, through the analysis by optical microscopy (OM) and infrared spectroscopy (FTIR-ATR) to the fibers with and without sizing, it was possible to optimize sizing application and curing conditions. Using mechanical tests, it was possible to verify that the sizing don't alter the mechanical performances of PA6 and PET fibers, and these can be applied in textile structures. Likewise, differential scanning calorimetry (DSC) tests have shown that the different sizings used do not significantly alter the thermal properties of the fibers.

Finally, using dynamic-mechanical analysis (DMA) to the thermoplastic and thermosetting composites produced, it was possible to verify that in the case of the thermoplastic matrices and for both fibers studied, sizing B is the one that promotes a greater adhesion between the fiber/matrix. And, with respect to thermosetting matrix composites, sizing F promotes a greater adhesion at the fiber/matrix interface only in PA6 fiber, and in the case of PET fiber no improvement was verified.

Keywords: Composite materials, chemical finishing solutions, sizing, thermoplastic matrices, thermosetting matrices, fibers, reinforcement

Declaração

Declaro, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Porto, 24 de Julho de 2018

Índice

1	Introdução	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	1
1.3	Contributos do Trabalho	2
1.4	Organização da Tese	2
2	Contexto e Estado da Arte	3
2.1	Materiais Compósitos	3
2.2	Matrizes	3
2.1.1.	Matrizes metálicas	4
2.1.2.	Matrizes cerâmicas	4
2.1.3.	Matrizes poliméricas	4
2.3	Materiais de Reforço	5
2.2.1.	Partículas	6
2.2.2.	Fibras	6
2.4	Vantagens e Desvantagens dos Compósitos	8
2.5	Principais Aplicações	8
2.6	Compatibilização de Componentes	9
2.6.1.	Interface	9
2.6.2.	Soluções de Acabamento Químico (<i>Sizing</i>)	10
2.6.3.	Aplicação de <i>Sizing</i>	13
3	Materiais e Métodos	15
3.1	Materiais	15
3.1.1	Matriz Termoplástica - Polipropileno (PP 040)	15
3.1.2	Matriz Termoendurecível - Resina <i>Eposurf 2</i>	15
3.1.3	Fibras	15
3.1.4	<i>Sizings</i>	16
3.2	Métodos	17
3.2.1	Produção de Matrizes Termoplásticas	17

3.2.2	Produção de Matrizes Termoendurecíveis	17
3.2.3	Produção de Fibras Poliméricas	17
3.2.4	Determinação da Massa Linear de Fibras	18
3.2.5	Torção de Fibras.....	18
3.2.6	Alinhamento de Fibras.....	19
3.2.7	Aplicação de <i>Sizing</i> nas Fibras.....	19
3.2.8	Construção do Compósito Reforçado	21
3.2.9	Caracterização Morfológica - Microscopia Ótica (MO)	21
3.2.10	Caracterização Química - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de <i>Fourier</i> com Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)	22
3.2.11	Caracterização Mecânica	22
3.2.12	Caracterização Estrutural - Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC).....	22
3.2.13	Caracterização Reológica - Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	23
4	Resultados e Discussão	25
4.1	Microscopia Ótica.....	25
4.2	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de <i>Fourier</i> com Refletância Total Atenuada.....	28
4.3	Ensaio Mecânicos	30
4.4	Calorimetria Diferencial de Varrimento	33
4.5	Construção do Compósito Reforçado	35
4.6	Análise Dinâmico-Mecânica.....	37
5	Conclusões	43
6	Avaliação do trabalho realizado	45
6.1	Objetivos Realizados.....	45
6.2	Limitações e Trabalho Futuro	45
6.3	Apreciação Final.....	46
	Referências	47
	Anexo A - Produção das fibras PA6 e PET	51
	Anexo B - Bandas características dos espectros obtidos por FTIR-ATR	52
	Anexo C - Caracterização mecânica das fibras	55
	Anexo D - Caracterização reológica dos compósitos	57

Índice de Figuras

Figura 1. Tipo de matrizes, adaptado de (Pinheiro, 2008).....	4
Figura 2. Tipo de materiais de reforço, adaptado de (Pinheiro, 2008).....	6
Figura 3. Arranjos típicos de fibras em compósitos, adaptado de (Mallick, 2007).....	6
Figura 4. Estrutura química geral do silano adaptado de (Arkles, 2014).....	11
Figura 5. Funções de um agente de acoplamento: ligação de hidrogénio entre grupos hidroxilo do silano e a superfície da fibra e reação do grupo organofuncional com a matriz polimérica, adaptado de (Arkles, 2014).....	12
Figura 6. Representação das fórmulas estruturais dos organossilanos: N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxissilano (a) e (3-glicidoxipropil)trimetoxissilano (b).....	15
Figura 7. Representação da extrusora tri-componente.....	16
Figura 8. Representação das direções de torção S e Z.....	17
Figura 9. Ilustração do equipamento de alinhamento (a) e do alinhamento (b).....	18
Figura 10. Ilustração da confecção de uma malha circular.....	18
Figura 11. Representação do processo de aplicação de <i>sizing</i> por <i>dip-coating</i> , adaptado de (Chen et al., 2008).....	19
Figura 12. Representação do processo de aplicação de <i>sizing</i> por <i>foulard</i>	19
Figura 13. Ilustração do compósito reforçado.....	20
Figura 14. Representação dos módulos E', E'' e tan δ em função da temperatura, adaptado de (Gabbot, 2008).....	22
Figura 15. Imagens de MO das fibras PA6 (a) e PET (b) verdes.....	23
Figura 16. Imagens de MO da fibra PA6 reforçada com o <i>sizing</i> A, nas condições (a), (b), (c), (d), (e), (f), respetivamente.....	24
Figura 17. Imagens de MO da fibra PA6 reforçada com os <i>sizings</i> A (a), C (b), E (c), B (d), D (e) e F (f).....	25
Figura 18. Imagens de MO da fibra PET com os <i>sizings</i> B (a), D (b) e F (c).....	26
Figura 19. Espetro de FTIR-ATR da fibra PA6 verde e com diferentes <i>sizings</i>	27
Figura 20. Espetro de FTIR-ATR da fibra PET verde e com diferentes <i>sizings</i>	28
Figura 21. Resultados obtidos do alongamento para a fibra PA6 com os diferentes <i>sizings</i>	29
Figura 22. Resultados obtidos do tenacidade para a fibra PA6 com os diferentes <i>sizings</i>	29
Figura 23. Resultados obtidos do alongamento para a fibra PET com os diferentes <i>sizings</i>	30
Figura 24. Resultados obtidos do tenacidade para a fibra PET com os diferentes <i>sizings</i>	31
Figura 25. Fluxo de calor em função da temperatura para as fibras PA6 (a) e PET (b).....	32
Figura 26. Ilustração de uma matriz termoplástica reforçada com fibras em fio.....	34
Figura 27. Ilustração do alinhamento de fios com <i>sizing</i> aplicado.....	34
Figura 28. Parâmetros dinâmicos obtidos a diferentes frequências para as matrizes PP (a) e epóxi (b).....	35

Figura 29. Variação do módulo de armazenamento dos compósitos termoplásticos reforçados com fibra PA6.....	36
Figura 30. Módulo de armazenamento em função da temperatura para PA6.....	57
Figura 31. Módulo de perda em função da temperatura para PA6.....	57
Figura 32. Fator de perda em função da temperatura para PA6.....	58
Figura 33. Módulo de armazenamento em função da temperatura para PET.....	58
Figura 34. Módulo de perda em função da temperatura para PET.....	59
Figura 35. Fator de perda em função da temperatura para PET.....	59
Figura 36. Módulo de armazenamento em função da temperatura para PA6.....	60
Figura 37. Módulo de perda em função da temperatura para PA6.....	60
Figura 38. Fator de perda em função da temperatura para PA6.....	61
Figura 39. Módulo de armazenamento em função da temperatura para PET.....	61
Figura 40. Módulo de perda em função da temperatura para PET.....	62
Figura 41. Fator de perda em função da temperatura para PET.....	62

Índice de Tabelas

Tabela 1. Comparação das principais características das matrizes termoadescentes e termoplásticas adaptado de (Almeida, 2012).....	5
Tabela 2. Composição (fração mássica / %) dos tipos de vidro usados na fabricação de fibras de vidro (Kim and Mai, 1998).....	7
Tabela 3. Fibras utilizadas para reforço das diferentes matrizes.	15
Tabela 4. Variação de parâmetros do processo de dip-coating.....	26
Tabela 5. Variação de sizings aplicados por dip-coating.....	27
Tabela 6. Parâmetros característicos de DSC para a fibra PA6 com e sem sizing.....	34
Tabela 7. Parâmetros característicos de DSC para a fibra PET com e sem sizing.....	35
Tabela 8. Valores de módulo de perda (E'') e temperatura de transição vítrea (Tg) obtidos para os compósitos termoplásticos reforçados com fibra PA6.	39
Tabela 9. Valores de módulo de perda (E'') e temperatura de transição vítrea (Tg) obtidos para os compósitos termoplásticos reforçados com fibra PET.	40
Tabela 10. Valores de módulo de perda (E'') e temperatura de transição vítrea (Tg) obtidos para os compósitos termoadescentes reforçados com fibra PA6.	41
Tabela 11. Valores de módulos de perda (E'') e temperatura de transição vítrea (Tg) obtidos para os compósitos termoadescentes reforçados com fibra PET.	42
Tabela 12. Condições de produção das fibras PA6 e PET.	51
Tabela 13. Atribuição das bandas para a fibra PA6 verde e com diferentes sizings.....	52
Tabela 14. Atribuição das bandas para a fibra PET verde e com diferentes sizings.....	53
Tabela 15. Compilação dos sizings aplicados nas fibras PA6 e PET por dip-coating para testes mecânicos.	55
Tabela 16. Propriedades mecânicas da fibra PA6 produzida, com e sem sizing.	56
Tabela 17. Propriedades mecânicas da fibra PET produzida, com e sem sizing.	56

Notação e Glossário

E'	Módulo de armazenamento	Pa
E''	Módulo de perda	Pa
ΔH_m	Entalpia de fusão	J g ⁻¹
ΔH_{mc}	Entalpia de cristalização	J g ⁻¹
T	Temperatura	°C
$\tan \delta$	Fator de perda	-
T_g	Temperatura de transição vítrea	°C
T_m	Temperatura de fusão	°C
T_{mc}	Temperatura de cristalização	°C
tr	Tempo de residência no forno	min
v	Velocidade	m min ⁻¹

Letras gregas

δ	Deformação
ν	Vibração

Lista de Siglas

DMA	Análise Dinâmico-Mecânica
DSC	Calorimetria Diferencial de Varrimento
FTIR-ATR	Espectroscopia de Infravermelho Por Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada
ILSS	<i>Interlaminar Shear-Strenght</i>
MO	Microscopia Ótica
PA	Poliamida
PES	Poliéster
PET	Polietileno Tereftalato
PP	Polipropileno
PU	Poliuretano

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

O desenvolvimento de materiais compósitos, bem como o design e as tecnologias de fabricação relacionadas são dos avanços mais importantes na história dos materiais. Estes materiais multifuncionais apresentam propriedades físicas e mecânicas sem precedentes, o que faz com que tenham uma enorme aplicabilidade em áreas como aeroespacial, automóvel e aeronáutica.

Neste sentido, e em linha com os avanços tecnológicos atuais, o principal foco deste trabalho será o desenvolvimento e posterior caracterização de soluções de acabamento químico (*sizing*), para integração de fibras/têxteis em matrizes termoendurecíveis e termoplásticas. Para tal, serão produzidas matrizes e fibras de modo a viabilizar o teste e a avaliação de diversas formulações *de sizings* com o objetivo de determinar quais as combinações mais promissoras para a obtenção de estruturas compósitas. Assim, a aplicação do *sizing* nas fibras produzidas será realizada pelos métodos *Dip-Coating* e *Foulard*.

Desta forma, o trabalho a desenvolver inclui a caracterização química, estrutural, morfológica e mecânica das fibras produzidas, seguida da avaliação da adesão entre as fibras/têxteis com *sizing* e as matrizes termoendurecíveis e termoplásticas através de análises dinâmico-mecânicas.

1.2 Apresentação da Empresa

O CeNTI é um Centro de Nanotecnologia e Materiais Inteligentes sediado em Portugal, com o propósito de impulsionar o desenvolvimento de novos materiais para contribuir com o desenvolvimento de produtos e inovação através de todas as etapas de desenvolvimento necessárias. Fundado pelo CITEVE (Centro Tecnológico para Indústrias de Têxteis e Vestuário), Universidade do Minho, Universidade do Porto, Universidade de Aveiro e CTIC (Centro Tecnológico da Indústria do Couro), o CeNTI abrange técnicos e investigadores que se dedicam à pesquisa e ao desenvolvimento a nível mundial. O conhecimento deste centro de Nanotecnologia prende-se no desenvolvimento de fibras multicomponentes, materiais/dispositivos inteligentes, revestimentos multifuncionais e sistemas embutidos, entre outros, apresentando até ao momento mais de vinte patentes submetidas.

1.3 Contributos do Trabalho

O tema do presente trabalho enquadra-se numa área de pesquisa multidisciplinar que se encontra em desenvolvimento simultaneamente a nível académico e industrial, devido à sua potencialidade e elevado grau de aplicabilidade em áreas como a aeronáutica, aeroespacial e automóvel. Ao nível do estado da arte, a utilização de compósitos de matriz termoendurecível reforçados com fibras encontra-se evidenciada, sendo que estes apresentam a séria limitação de não poderem ser reciclados, uma vez que após o processo de cura sofrem alterações irreversíveis (Pickering, 2006).

De forma a colmatar este problema, a produção de compósitos de matriz termoplástica tem vindo a ganhar relevo, sendo que o maior desafio prende-se com o desenvolvimento de formulações de *sizing* que permitam uma adesão eficiente na interface fibra-matriz, conferindo melhores propriedades ao compósito final. Neste sentido, o trabalho aqui apresentado visa o desenvolvimento de formulações de *sizing* inovadoras, passíveis de aplicar em compósitos termoplásticos reforçados, resultando numa melhoria das suas propriedades mecânicas tais como resistência ao impacto, elevada ductilidade e a peculiaridade de poderem ser repetidamente remodelados. Simultaneamente, também serão testadas formulações de *sizing* que permitam uma melhoria das propriedades mecânicas de compósitos de matriz termoendurecível.

1.4 Organização da Tese

Esta dissertação encontra-se organizada em seis capítulos fundamentais.

O presente capítulo serve como introdução ao trabalho realizado, apresentando um contexto geral do tema da dissertação, no qual são expostos os principais objetivos do mesmo.

No segundo capítulo é abordado o estado da arte, onde se salienta a importância das soluções de acabamento químico na produção de materiais compósitos, fazendo menção aos principais tipos de compostos que constituem estas soluções.

No terceiro capítulo faz-se uma descrição pormenorizada dos materiais utilizados, assim como dos processos de fabrico dos materiais e as técnicas de adesão e de caracterização realizadas.

No quarto capítulo, são exibidos e discutidos os resultados obtidos.

No quinto capítulo expõem-se as conclusões, onde são apresentados os principais resultados do trabalho realizado.

Por fim, no sexto capítulo é avaliado o trabalho realizado, fazendo-se uma retrospectiva geral do trabalho desenvolvido, assim como uma proposta para trabalhos futuros.

2 Contexto e Estado da Arte

Nos últimos anos, a crescente necessidade da indústria, em particular no caso da aeroespacial, automóvel e aeronáutica de fabricar estruturas cada vez mais leves e resistentes, levou à forte procura e desenvolvimento de materiais compósitos (Teti, 2002; Zweben, 2015). Este tipo de materiais pode ser definido como uma combinação de dois ou mais materiais, que juntos produzem propriedades que não poderiam ser obtidas a partir de nenhum dos componentes isolados (Campbell, 2010).

2.1 Materiais Compósitos

Como o termo indica, o material compósito revela um material que se caracteriza por ser distinto dos materiais heterogêneos comuns. Esta geração de materiais é essencialmente constituída por uma matriz, uma fase contínua, que é revestida por um reforço (fase descontínua). De uma forma geral, o material de reforço é tipicamente uma fibra ou um particulado, sendo os materiais reforçados com fibras quase sempre anisotrópicos (Gay et al., 2003). Isto é, as suas propriedades são afetadas por muitas variáveis como a forma do material de reforço, a fração de volume e geometria (Zweben, 2015); propriedades da superfície geométrica de contacto matriz-reforço (interfase), a região onde o reforço e a matriz estão em contacto e mantêm a ligação por transferência de cargas (interface) (Kim e Mai, 1998); e conteúdo vazio. No entanto, este tipo de materiais apresentam uma alta razão de resistência/peso, alta razão de módulo/peso, boa tolerância ao dano, resistência térmica e química, excelente resistência à fadiga e resistência à corrosão, o que os torna altamente competitivos com os materiais convencionais para muitas aplicações estruturais (Dandekar e Shin, 2012).

2.2 Matrizes

A matriz, componente contínua do compósito, fornece um meio para interligar e manter os reforços unidos num sólido. Esta tem o objetivo de proteger os materiais de reforço, conferindo-lhes acabamento, textura, durabilidade e mantendo-os em posição, contribuindo com alguma ductilidade (regra geral pequena) para o compósito (Dandekar e Shin, 2012; Teti, 2002). Este tipo de materiais pode ser classificado com base no material da matriz utilizado para a fabricação, podendo ser (Figura 1) (Teti, 2002):

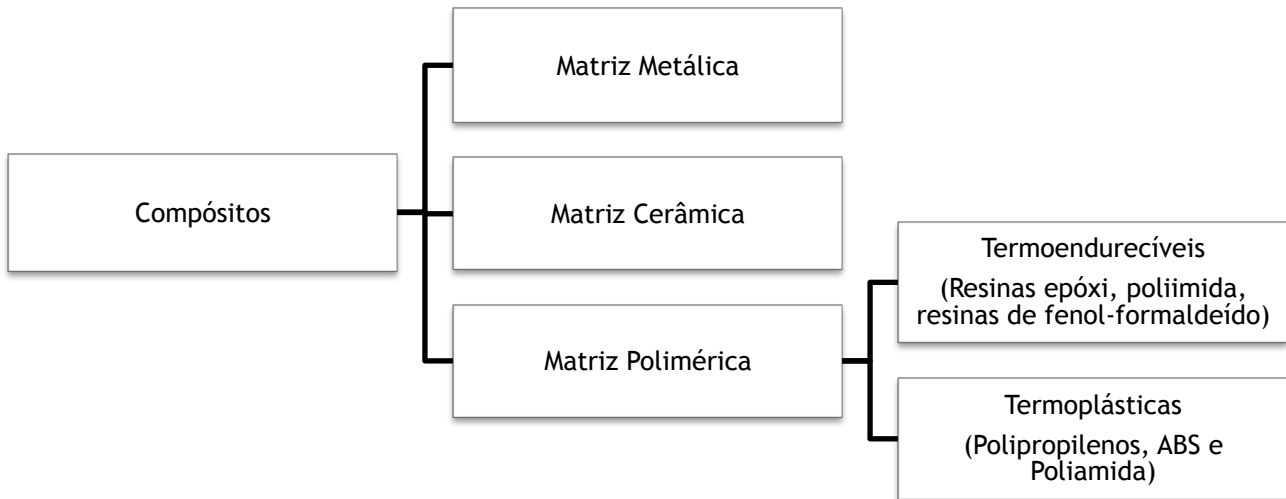


Figura 1. Tipos de matrizes, adaptado de (Pinheiro, 2008).

2.1.1. Matrizes metálicas

Os materiais compósitos de matriz metálica caracterizam-se por possuírem uma maior resistência e ponto de fusão, apresentando, no entanto, uma densidade superior. Estes materiais são utilizados para aplicações que requerem temperaturas operacionais mais elevadas do que as possíveis com matrizes poliméricas. A maioria destes compósitos são desenvolvidos para a indústria aeroespacial, sendo os mais comuns, ligas de alumínio, titânio, magnésio, cobre e ferro (Branquinho, 2017; Teti, 2002).

2.1.2. Matrizes cerâmicas

Os materiais compósitos de matriz cerâmica podem ser usados onde a resistência à temperatura deve ser elevada mas, ao mesmo tempo, não é imprescindível que a tenacidade o seja. Os materiais cerâmicos mais utilizados em matrizes são, o cimento, a alumina, o nitreto de silício e a zircônia. Os principais campos de aplicação deste tipo de compósitos são a indústria aeronáutica, indústria militar de construção de mísseis e na medicina, em próteses (Branquinho, 2017).

2.1.3. Matrizes poliméricas

Os compósitos de matriz polimérica, têm sofrido um forte crescimento nas mais diversas aplicações industriais. A utilização destes materiais tem-se demonstrado cada vez mais comum devido à sua baixa densidade, elevada resistência específica à rutura, rigidez específica e resistência à corrosão, dividindo-se em matrizes termoendurecíveis e termoplásticas (Campbell, 2010).

Neste momento, as matrizes termoendurecíveis são as mais utilizadas para aplicações estruturais (Campbell, 2010). Estas, tendem a ser mais resistentes a solventes e ambientes corrosivos que as matrizes termoplásticas, no entanto, apresentam uma reduzida ductilidade. A nível da sua composição, os compósitos de matriz termoendurecível são constituídos por polímeros em que as moléculas formam estruturas tridimensionais rígidas, o que faz com que após submetidos a um processo de cura (durante a sua produção), não possam ser novamente remodelados (Pickering, 2006).

Por outro lado, as matrizes termoplásticas são formadas a partir de macromoléculas individuais lineares sem qualquer reticulação entre si. Estas moléculas de grandes dimensões são mantidas nas posições através de forças intermoleculares como forças de *Van Der Waals* e pontes de hidrogénio. Deste modo, quando se dá o aquecimento de polímeros termoplásticos, as ligações são temporariamente quebradas, podendo existir reconformação (Almeida, 2012). Este tipo de matrizes apresentam melhores propriedades mecânicas, como elevada resistência ao impacto, propriedades de amortecimento e ductilidade, apresentando a capacidade de poderem ser repetidamente remodeladas por aplicação de calor (Lariviere et al., 2004). Tal só é possível, uma vez que não sofrem alterações na estrutura química durante o aquecimento, o que faz com que haja um número crescente de aplicações de matrizes termoplásticas reforçadas com fibras (Branquinho, 2017; Teti, 2002).

Desta forma, a exploração de compósitos termoplásticos tem provocado um enorme impacto no desenvolvimento sustentável dos processos industriais, uma vez que torna-se possível a reciclagem de materiais compósitos que até então era praticamente impossível (Yang et al., 2012). Neste sentido, a tabela seguinte ilustra as principais diferenças entre as matrizes termoendurecíveis e termoplásticas (Almeida, 2012).

Tabela 1. Comparação das principais características das matrizes termoendurecíveis e termoplásticas adaptado de (Almeida, 2012)

Tipo de matriz	Temperatura de processamento	Tempo de processamento	Temperatura de uso	Resistência ao solvente	Dureza
Termoendurecível	Baixa	Alto	Alta	Alta	Baixa
Termoplástica	Alta	Baixo	Baixa	Baixa	Alta

2.3 Materiais de Reforço

A nível dos materiais de reforço, estes são em regra, o componente descontínuo do material compósito, sendo mais duros e resistentes que a matriz. Estes, servem para proporcionar

propriedades de resistência e rigidez ao compósito, reforçando a matriz em direções preferenciais (Dandekar e Shin, 2012). Os principais materiais de reforço são (Figura 2) (Pinheiro, 2008):

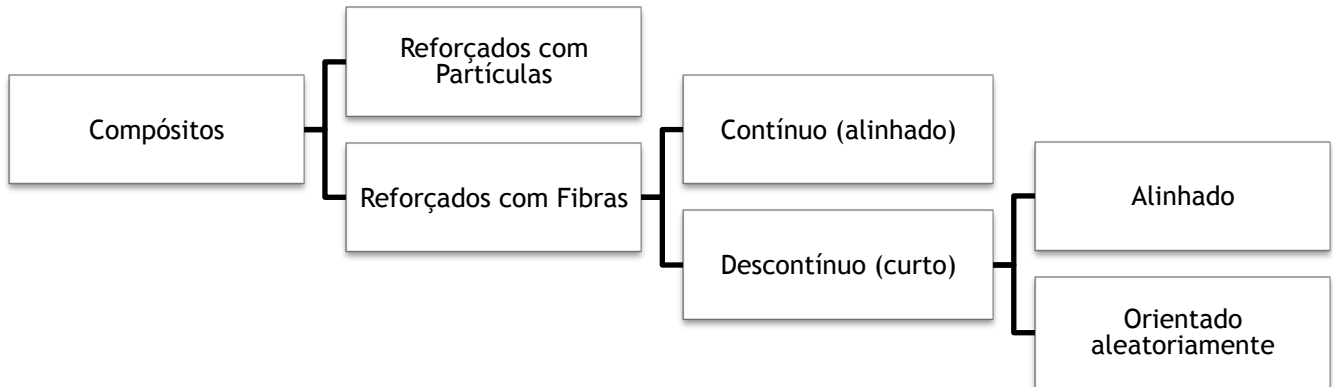


Figura 2. Tipos de materiais de reforço, adaptado de (Pinheiro, 2008).

2.2.1. Partículas

As partículas utilizadas como reforço possuem dimensões aproximadamente iguais em todas as direções, podendo exibir uma geometria regular ou irregular. Embora se apresentem como uma solução económica enquanto materiais de reforço, tendem a ser mais fracos e menos rígidos do que soluções concorrentes como por exemplo no caso das fibras contínuas (Campbell, 2010).

2.2.2. Fibras

As fibras caracterizam-se por possuírem um comprimento várias vezes superior ao seu diâmetro, conferindo ao compósito a capacidade de resistência na direção do carregamento (Pinheiro, 2008). Estas podem dividir-se em fibras unidirecionais contínuas (a); fibras descontínuas orientadas de modo aleatório (b) e fibras unidirecionais tecidas ortogonalmente (c), tal como demonstrado na Figura 3 (Mallick, 2007).

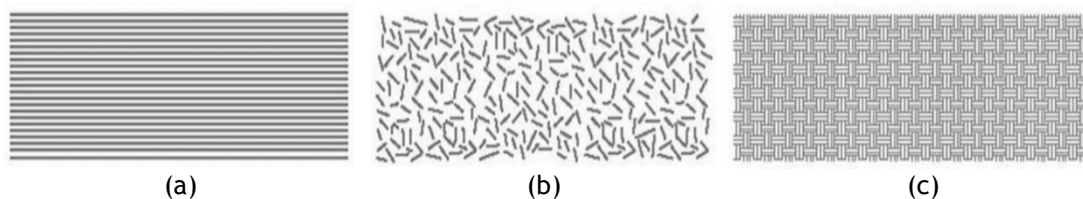


Figura 3. Arranjos típicos de fibras em compósitos, adaptado de (Mallick, 2007).

As fibras contínuas apresentam, normalmente, uma orientação preferida e tendem a ser longas, enquanto as fibras descontínuas possuem uma orientação aleatória e tendem a ser curtas. Na atualidade, as fibras mais exploradas no fabrico de compósitos são as fibras de vidro, carbono e fibras poliméricas (Mallick, 2007).

Os compósitos reforçados com fibra de vidro são, de longe, os materiais mais utilizados na indústria devido às suas propriedades mecânicas, isotrópicas e por apresentarem um custo reduzido. As combinações típicas das fibras de vidro são apresentadas na Tabela 2 (Kim e Mai, 1998).

Tabela 2. Composição (fração mássica / %) dos tipos de vidro usados na fabricação de fibras de vidro (Kim e Mai, 1998)

Elementos	Vidro E	Vidro C	Vidro S
SiO ₂	52,4	64,4	64,4
Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	14,4	4,1	25,0
CaO	17,2	13,4	-
MgO	4,6	3,3	10,3
Na ₂ O, K ₂ O	0,8	9,6	0,3
Ba ₂ O ₃	10,6	4,7	-
BaO	-	0,9	-

Em que E, C e S representam as classes *electrical*, *chemical* e *structural*, respetivamente. As fibras de vidro E caracterizam-se por exibir excelentes propriedades de isolamento elétrico, possuindo um bom desempenho mecânico. Estas, são amplamente utilizadas em placas de circuito impresso, em aplicações microeletrónicas e construções de cascos de barco. As fibras de vidro C apresentam uma melhor resistência à corrosão química do que as fibras de vidro E, sendo utilizadas na indústria química. As fibras de vidro S exibem uma alta resistência mecânica e elevado módulo de tensão, sendo assim projetadas para aplicações militares (Kim e Mai, 1998).

Tendo em conta os compósitos reforçados com fibra de carbono, estes apresentam maior resistência e maior rigidez. No entanto, são mais dispendiosos e por isso, apenas são usados para aplicações onde o custo não é a principal consideração, como a indústria aeronáutica, aeroespacial e automóvel (Teti, 2002).

Por fim, os compósitos reforçados com fibras poliméricas termoplásticas (como polipropilenos, poliamidas, poliésteres) são o foco do presente trabalho, apresentando-se como soluções potenciais para aplicações em áreas como a construção civil, têxtil e em reforços de materiais (Norambuena-Contreras et al., 2016). Este tipo de materiais de reforço para estruturas compósitas, diferencia-se dos demais essencialmente pela sua elasticidade, baixa tensão residual após a descarga, resistência a cargas repetidas e alternadas, reciclabilidade, sustentabilidade e pelo seu reduzido custo (Pinheiro, 2008).

2.4 Vantagens e Desvantagens dos Compósitos

Os materiais compósitos possuem como principal vantagem, o facto de combinarem as propriedades específicas dos seus componentes num só elemento. Desta forma, além de exibirem excelentes propriedades físicas e mecânicas, apresentam também vantagens como, peso reduzido, durabilidade considerável, reduzida expansão térmica, bom comportamento à fadiga e excelente resistência à corrosão (Zweben, 2015). A força específica (força/densidade) e módulo específico (módulo/densidade) de fibras de alta resistência, são maiores que as de outras ligas metálicas aeroespaciais comparáveis. Por esse motivo, a sua aplicação numa matriz adequada traduz-se numa maior economia de peso, resultando num melhor desempenho, maior carga útil, maior alcance e economia de combustível (Campbell, 2010).

Por outro lado, as desvantagens dos materiais compósitos incluem o elevado custo das matérias-primas, processos necessários à fabricação e montagem, efeitos adversos da temperatura e da humidade, e suscetibilidade a danos causados por impactos ou separações de capas (Campbell, 2010).

2.5 Principais Aplicações

As propriedades excepcionais dos materiais compósitos têm sido uma das principais razões para o seu uso extensivo nas mais variadas indústrias. Este tipo de materiais pode ser aplicado não apenas a nível medicinal (Ciechańska, 2004), como também na indústria têxtil (Dastjerdi e Montazer, 2010; Long, 2005), química (Stewart, 2008), automóvel (Mallick, 2007; Rao, 2003), aeroespacial (Gay et al., 2003), ou ainda num número crescente de aplicações de engenharia mecânica comercial, como motores de combustão interna; componentes de máquinas; estruturas ferroviárias (Gay et al., 2003); componentes mecânicos, como freios e volantes; indústrias de processos que exigem resistência à corrosão, oxidação e desgaste a alta

temperatura; estruturas marinhas; equipamentos desportivos; navios e barcos; e dispositivos biomédicos (Zweben, 2015).

Neste sentido, em aeronaves militares, pelo facto de o peso reduzido ser fulcral para um elevado desempenho e carga útil, os compósitos aproximam-se de 20 a 40 % do peso total. Do mesmo modo, durante décadas foram incorporadas lâminas de rotor reforçadas com fibra de vidro em helicópteros para melhorar a resistência à fadiga (Jones, 1999).

Os compósitos também são usados extensivamente em veículos de lançamento reutilizáveis e duráveis e estruturas satélites. A economia de peso devido ao uso de materiais compósitos em aplicações aeroespaciais geralmente varia de 15 a 25 % (Campbell, 2010).

Os principais fabricantes de automóveis estão a apostar cada vez mais em materiais compósitos com o intuito de atender aos requisitos de desempenho e peso, melhorando assim a eficiência dos veículos e consequente redução do gasto de combustível. Para os carros de corrida de Fórmula1 de alto desempenho, onde o custo não é um impedimento, a maioria do chassi, incluindo a suspensão, as asas e a capa do motor, é constituído por compósitos de fibra de carbono (Campbell, 2010). Também as grandes marcas de automóveis como a *BMW* têm investido fortemente neste tipo de compósitos de forma a melhorar não só a aparência interna e externa com guarnições de painéis dianteiros e retrovisores, como também a tornar os carros mais leves e eficientes em termos de combustível e segurança (Gupta e Steven, 2016).

A nível do sector marítimo, a corrosão é um dos principais inconvenientes. A utilização de compósitos ajuda a minimizar esta adversidade, uma vez que sendo poliméricos, não são afetados por fenómenos de corrosão, contrariamente aos metais, ou por fenómenos de apodrecimento, como se verifica na madeira. Os cascos de barcos que vão de pequenos barcos de pesca a grandes iates de corrida são normalmente constituídos por fibras de vidro e resinas de poliéster ou vinil éster. Já os mastros são frequentemente fabricados a partir de compósitos de fibra de carbono (Campbell, 2010).

2.6 Compatibilização de Componentes

2.6.1. Interface

A interface entre os constituintes de um compósito apresenta-se como um fator pertinente que influencia as propriedades finais do material (Cristaldi *et al.*, 2010). Como exemplo, uma interface fibra/matriz forte aumenta a integridade dos compósitos e transfere a carga eficientemente às fibras, através da matriz, resultando em compósitos com propriedades

mecânicas avançadas (Burakowski e Rezende, 2001). No entanto, a contribuição das fibras para as propriedades finais do compósito depende essencialmente de (Cristaldi et al., 2010):

- Propriedades mecânicas das fibras;
- Tipo (contínuo/descontínuo) e orientação das fibras no compósito (anisotropia);
- Interface fibra/matriz e fração volumétrica das fibras.

Assim, de forma a aumentar a adesão entre as fibras e as matrizes, surgem as soluções de acabamento químico ou *sizing*. É de salientar que este tipo de soluções e os mecanismos resultantes para melhorar o desempenho mecânico de uma determinada fibra são específicos para cada tipo de matriz, assim como as compatibilidades termodinâmicas e químicas necessárias (Kim e Mai, 1998).

2.6.2. Soluções de Acabamento Químico (*Sizing*)

As soluções de acabamento químico são sistemas multicomponentes constituídos principalmente por (Mäder et al., 2007):

- Agente(s) de ligação (organossilanos), ou de acoplamento;
- Agente reticulante ou formador de filme (epóxi, vinil éster, poliuretano, polipropileno);
- Agente dispersante (normalmente água);
- Quantidade variável de aditivos (surfactantes, lubrificantes, plastificantes, agentes antiestáticos, promotores de adesão, etc).

Esta mistura é tipicamente aplicada à fibra numa forma aquosa bastante diluída, com o objetivo de proteger a fibra de agentes abrasivos, melhorar as suas propriedades mecânicas, aumentar a adesão com a matriz polimérica (termoendurecível ou termoplástica), e, por fim, reduzir a abrasão na maquinaria têxtil. De acordo com a literatura, uma combinação adequada de agentes de acoplamento de silano e formadores de filme pode melhorar a resistência da fibra através da coesão de falhas superficiais, que, por sua vez, podem ser efetivamente utilizadas sob uma ligação ideal para melhorar as propriedades dos compósitos (Mader et al., 2010). A força de adesão interfacial pode, em geral, ser dominada por ligações químicas. Neste sentido, em materiais compósitos fibrosos a energia exibe dissipação durante a iniciação e propagação de fissuras por uma multiplicidade de eventos de microfratura como fratura de fibra, fissuração de matriz, desmoldagem de fibra/matriz, degradação interfacial e relaxamento de fibra e matriz (Cristaldi et al., 2010).

Relativamente ao mecanismo de ligação interfacial de agentes de acoplamento que são responsáveis pela melhoria do desempenho mecânico, salienta-se a teoria da ligação química, isto é, das ligações covalentes que se dão (Kettle *et al.*, 1997), uma vez que este tipo de modificação pode tornar as paredes da fibra mais estáveis (Xie *et al.*, 2010). Na teoria da

ligação química, um agente de acoplamento, atua na interface da fibra para criar uma ponte química entre a matriz e a fibra. Os agentes de acoplamento mais eficientes para compósitos poliméricos são os silanos. As estruturas bifuncionais de silanos permite que haja uma ligação com a superfície da fibra, enquanto o grupo organofuncional liga-se à matriz polimérica (Figura 5) (Ku et al., 2011). Estes agentes de acoplamento têm uma estrutura química genérica que é ilustrada na figura abaixo (Kim e Mai, 1998).

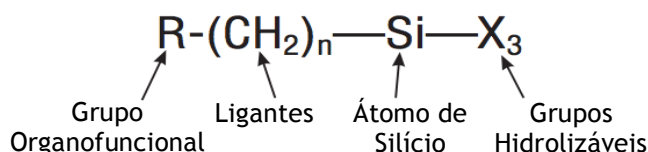


Figura 4. Estrutura química geral do silano adaptado de (Arkles, 2014).

O grupo R apresenta-se como um grupo não hidrolisável que possui a funcionalidade de transmitir as características desejadas à matriz. Por outro lado, X apresenta-se como um grupo hidrolisável, que tipicamente pode ser alcóxi, acilóxi, halogênio ou amina. Após a hidrólise, forma-se um grupo silanol reativo, que pode condensar com outros grupos de silanol, por exemplo, na superfície de fibras de vidro, formando ligações de siloxano (Figura 5). Estas ligações de condensação estáveis também se podem dar com óxidos, como ferro, alumínio e carbono, sendo, no entanto, menos estáveis. O resultado final da reação de um organossilano com uma fibra varia, podendo alterar as características de molhagem ou adesão da fibra (Arkles, 2014; Kim e Mai, 1998).

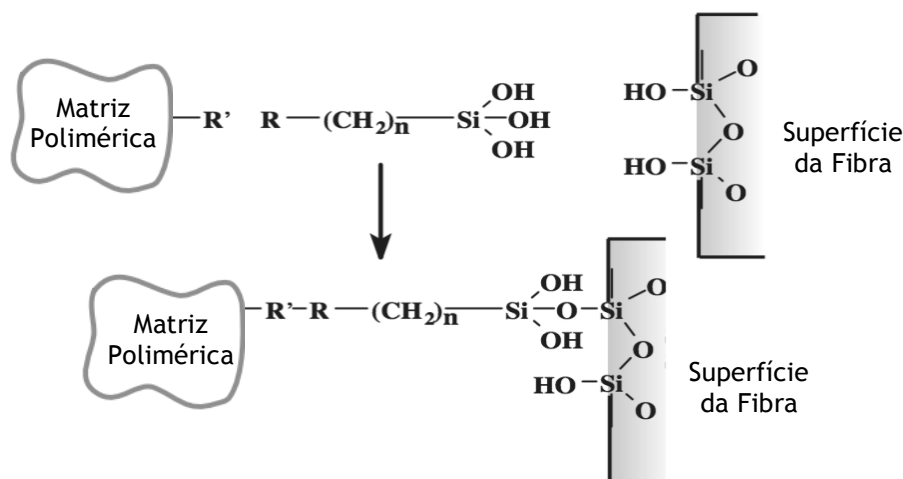


Figura 5. Funções de um agente de acoplamento: ligação de hidrogénio entre grupos hidroxila do silano e a superfície da fibra e reação do grupo organofuncional com a matriz polimérica, adaptado de (Arkles, 2014).

A nível do mecanismo de reticulação, este consiste na formação de ligações químicas entre as cadeias moleculares para formar uma rede tridimensional de moléculas conectadas, com o propósito de sustentar as ligações do agente de acoplamento. A estratégia de reticulação covalente pode ser aplicada em várias tecnologias para controlar e melhorar as propriedades da interface da fibra/matriz (Deng et al., 2014). Os agentes reticulantes, como o poliuretano (PU) e o poliésterpoliuretano (PES-PU), são moléculas que contêm duas ou mais extremidades reativas capazes de se ligar quimicamente a grupos funcionais específicos (ex: aminas primárias), de outras moléculas (Strong, 2008).

Dependendo da natureza da matriz, podem ser utilizadas diferentes técnicas para provocar a reticulação. Entre estas, destaca-se a adição de diferentes produtos químicos com posterior aquecimento, como vai ser aplicado neste trabalho. Assim, dependendo da reticulação e presença/ausência de cristalinidade, as propriedades físicas do compósito podem variar em (Maitra e Shukla, 2014):

- Elasticidade - conforme o aumento do número de reticulações, o compósito torna-se mais rígido e não tem tanta facilidade em esticar. Este torna-se menos viscoso e menos elástico, podendo até ficar quebradiço;
- Solubilidade do compósito - o aumento de reticulações, faz com que as cadeias estejam ligadas entre si por fortes ligações covalentes, provocando a sua insolubilidade;
- Aumento da temperatura de transição vítrea (T_g) e aumento da força e resistência. A reticulação provoca a diminuição do volume livre, retardando o movimento molecular, levando a um aumento da T_g .

2.6.3. Aplicação de *Sizing*

A aplicação de *sizing* consiste num revestimento por imersão, onde o material fibroso é mergulhado na solução de acabamento químico, durante um período de tempo pré-definido, a uma velocidade constante (Oliveira e Zarbin, 2005). Este processo pode ser dividido em três etapas técnicas importantes (Schneller et al., 2013):

- a) Imersão e tempo de permanência: o material fibroso é imerso no *sizing* a uma velocidade constante, seguido de um certo tempo de permanência, a fim de permitir uma interação suficiente entre a fibra e a solução;
- b) Deposição e drenagem: puxando o material fibroso através de rolos, a uma velocidade constante, uma camada fina de *sizing* é arrastada, isto é, há deposição de filme. O excesso do líquido drenará da superfície;
- c) Evaporação: o solvente evapora do fluído, formando o filme fino depositado, que é promovido por secagem num forno.

Muitos fatores contribuem para a determinação do estado final de um filme fino, nomeadamente ao controlar o tempo de submersão, velocidade de retirada, número de ciclos de imersão, concentração e temperatura, é possível obter filmes uniformes e de alta qualidade mesmo em formas volumosas e complexas (Singha, 2012).

3 Materiais e Métodos

Neste capítulo são descritos os materiais utilizados para a realização do trabalho, assim como os seus processos de fabrico. Inicialmente, são destacadas as matrizes (termoplástica e termoendurecível), as fibras poliméricas e os *sizings* utilizados para a construção de compósitos poliméricos reforçados. Posteriormente, são apresentados os processos de produção das matrizes, das fibras, da aplicação dos *sizings* nas fibras e do reforço dos compósitos com as fibras, seguindo-se a fase de caracterização morfológica, química, estrutural e mecânica das fibras reforçadas, e a caracterização reológica dos compósitos resultantes.

3.1 Materiais

3.1.1 Matriz Termoplástica - Polipropileno (PP 040)

O PP 040, da *RepsolYPF*, consiste num homopolímero de polipropileno isotático de média fluidez (MFR=3.0 g/10 min a 230 °C/2.16 kg), especialmente formulado e adaptado para processos de extrusão. Este pode ser processado a temperaturas entre 235-245 °C, dependendo da secção do produto final.

3.1.2 Matriz Termoendurecível - Resina *Eposurf 2*

A resina *Eposurf 2*, da *HBQuímica*, é uma resina epóxi de elevada viscosidade produzida a partir de duas partes, em que a parte A é a resina e a parte B é um catalisador, apresentando boas propriedades de enchimento.

3.1.3 Fibras

As fibras utilizadas para reforço das matrizes termoplásticas e termoendurecíveis, processadas nas instalações do CeNTI especificamente para aplicação nos presentes desenvolvimentos, encontram-se presentes na tabela seguinte, destacando-se a sua massa linear em decitex (dtex).

Tabela 3. Fibras utilizadas para reforço das diferentes matrizes

Fibra	Massa Linear / dtex
Poliamida 6 (PA6)	1050
Polietileno Tereftalato (PET)	1020

3.1.4 Sizings

No reforço das diferentes fibras, para aplicação em matriz termoplástica, foram utilizados os *sizings*:

- *Sizing A* - Dispersão de PES-PU com estrutura química e termo estabilidade compatível com matrizes termoplásticas;
- *Sizing B* - Dispersão de PES-PU supracitada, com cerca de 50 % em água;
- *Sizing C* - Dispersão de PU;
- *Sizing D* - Dispersão de PU supracitada, com cerca de 50 % em água.

Do mesmo modo, foram testadas diferentes combinações de agentes de ligação com os *sizings* referidos contendo agentes reticulantes, de forma a atingir uma boa adesão fibra/matriz, destacando-se as combinações:

- *Sizing B* + N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxissilano (DAMO);
- *Sizing B* + 3-glicidoxipropil)trimetoxissilano (GLYMO);
- *Sizing D* + DAMO;
- *Sizing D* + GLYMO.

Em que DAMO e GLYMO são organossilanos da *Evonik* e da *Sigma-Aldrich*, respetivamente, em que as fórmulas estruturais são apresentadas na figura abaixo.



Figura 6. Representação das fórmulas estruturais dos organossilanos: N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxissilano (a) e (3-glicidoxipropil)trimetoxissilano (b).

Por outro lado, para reforçar as diferentes fibras, para posterior aplicação em matriz termoendurecível, foram utilizados os *sizings*:

- *Sizing E* - Dispersão de PES-PU com estrutura química e termo estabilidade compatível com matrizes termoendurecíveis;
- *Sizing F* - Dispersão de PES-PU supracitada, com cerca de 50 % em água.

3.2 Métodos

3.2.1 Produção de Matrizes Termoplásticas

A produção de matrizes termoplásticas de polipropileno foi realizada com recurso a uma prensa pneumática de prato simples da ACOSGRAF, modelo *Galaxy XL5880*. Nesta, porções de 40 g de *pellets* de polipropileno foram adicionados a moldes com dimensões 17,6 x 9,3 x 0,3 cm, sendo posteriormente levadas à prensa, com os parâmetros otimizados: 220 °C, 6 bar e 8 min de compressão.

3.2.2 Produção de Matrizes Termoendurecíveis

Na preparação das matrizes termoendurecíveis a resina epóxi resultou da mistura de 31,25 g da parte A e 10,62 g da parte B. De seguida, esta foi transferida para um molde com as mesmas dimensões das matrizes termoplásticas, sendo posteriormente curada numa estufa a 60 °C, durante 60 min.

3.2.3 Produção de Fibras Poliméricas

A produção das fibras poliméricas PA6 e PET foi realizada numa extrusora tri-componente da *Hills Inc*, esquematizada na Figura 7.

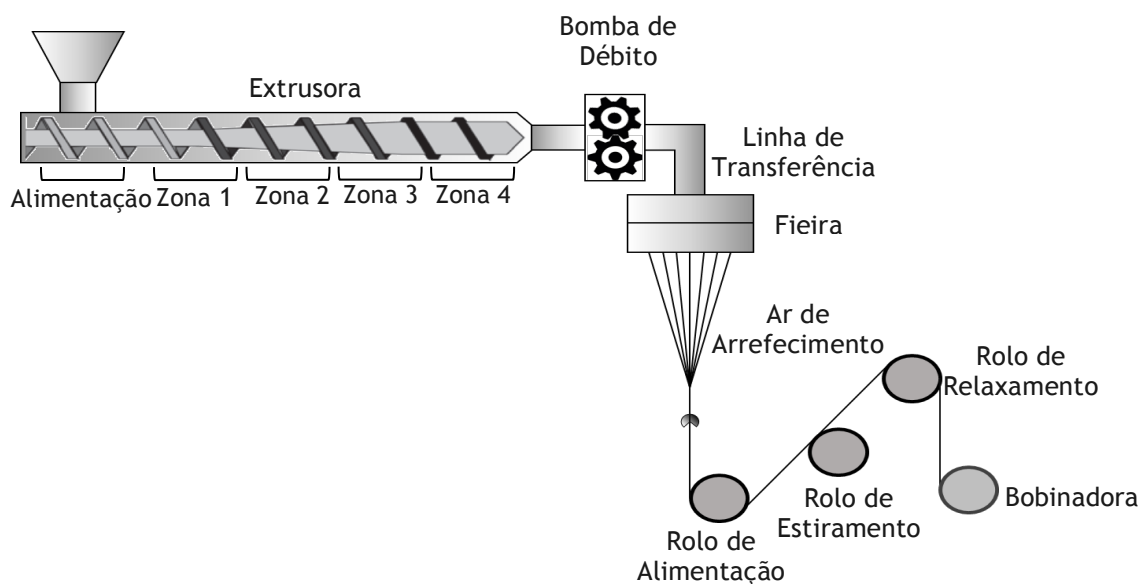


Figura 7. Representação da extrusora tri-componente.

Numa fase inicial foram definidas as temperaturas das várias zonas da extrusora, da bomba de débito, e ainda, da linha de transferência da mesma, de forma a garantir que não fosse atingida a temperatura de degradação dos materiais utilizados e que o fluxo do material fosse estável. De seguida, foi regulada a velocidade da bomba com o objetivo de controlar a quantidade de material debitado, e, por fim, à saída da fieira, os filamentos passaram por três rolos com temperaturas otimizadas ao processamento dos materiais específicos, sendo

posteriormente bobinados. Estes rolos apresentam diferentes funções, sendo que o rolo da alimentação define a massa linear inicial do fio, o rolo de estiramento permite definir a razão de estiramento quando dividido pelo rolo de alimentação e, por fim, o rolo de relaxamento tem como função, relaxar as tensões residuais estabelecidas durante o estiramento. Todos os parâmetros utilizados tiveram por base o *know-how* da empresa e encontram-se na Tabela 12, presente no Anexo A.

3.2.4 Determinação da Massa Linear de Fibras

A espessura ou o diâmetro equivalente das fibras não é possível determinar com precisão, uma vez que este muda quando uma tensão de deformação é aplicada ao fio. No entanto, existe um método indireto que permite determinar a massa linear dos fios, que é conseguida através do peso de um comprimento de fio conhecido, cujo grau de precisão depende do comprimento do fio usado (Hearle e Morton, 2008).

A massa linear pode ser expressa em várias unidades diferentes, sendo a mais comum, a tex, que é expressa em gramas por 1000 metros. Esta, foi determinada numa meadeira eletrónica *Mesdan*, modelo 161M. O processo consistiu na realização de duas pesagens de 100 m de amostra para cada fibra com e sem *sizing*, com base na norma EN ISO 2060:1995.

3.2.5 Torção de Fibras

A torção das fibras foi realizada numa máquina de torção multifunções cone-cone da *AGTEKS*, modelo *DirectTwist 2D6*. A torção realizada teve como propósito a obtenção de fios com maior massa linear e resistência mecânica para a posterior produção de malhas, simultaneamente, manuseáveis e resistentes.

O equipamento utilizado permitia duas direções de torção, S e Z, onde a direção S é obtida pela torção da fibra no sentido horário e a direção Z, é obtida no sentido anti-horário (Figura 8). As condições de torção utilizadas foram: direção S, 50 voltas m^{-1} .



Figura 8. Representação das direções de torção S e Z adaptado de (Khurana e Sethi, 2007).

3.2.6 Alinhamento de Fibras

O alinhamento das fibras foi realizado por dois processos distintos. No primeiro processo, os fios foram alinhados numa única direção através de um equipamento de alinhamento *Zweigle* da *Uster*, como apresentado na Figura 9.

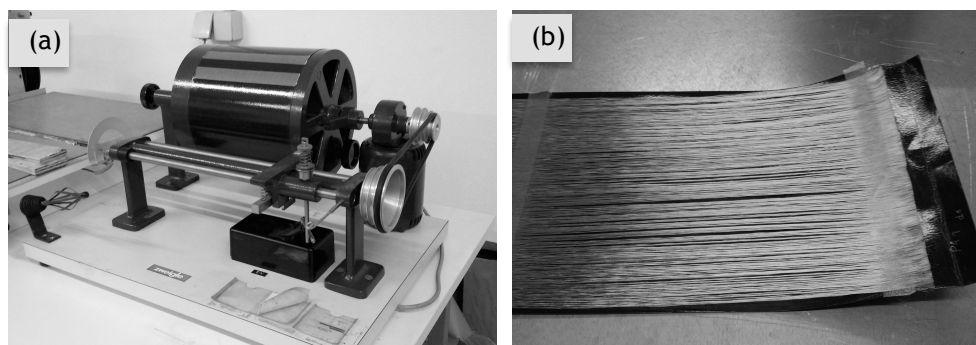


Figura 9. Ilustração do equipamento de alinhamento (a) e do alinhamento resultante (b).

Relativamente ao segundo processo, o alinhamento foi concebido numa máquina de malhas *Tricolab Sodemat*. Neste equipamento, através das fibras produzidas, foram produzidas malhas circulares para servirem de reforço às matrizes (Figura 10). Estas malhas são resultado do entrelaçar dos fios através de inúmeras agulhas, sempre no mesmo sentido, neste caso, em trama (horizontal).



Figura 10. Ilustração da confecção de uma malha circular.

3.2.7 Aplicação de *Sizing* nas Fibras

A aplicação do *sizing* foi realizada por dois métodos distintos. Numa primeira fase, o *sizing* foi aplicado diretamente nos fios por *dip-coating* para otimização dos parâmetros de cura e estudo do efeito deste nas propriedades finais da fibra. Numa segunda fase, o *sizing* foi aplicado diretamente nas malhas circulares produzidas por *foulard*.

O método de *dip-coating* foi realizado num equipamento constituído 3 partes distintas, um balseiro, da *Twistfix*, para a realização do banho; um forno da mesma marca, para a cura do *sizing* aplicado; e um equipamento de rebobinagem da *Satex-OMM*, para a recolha do fio impregnado. Deste modo, neste equipamento faz-se a imersão do fio na solução de acabamento químico, seguida de um processo de cura térmica, e por fim, da recolha do fio.

As condições otimizadas para este processo foram: velocidade de puxo de 6 m min^{-1} ; a temperatura de cura de 140°C num forno com cerca de $1,2 \text{ m}$ de comprimento, onde o tempo de residência foi 3 min , para promover uma secagem completa. Na figura abaixo, é representado o esquema do método utilizado.

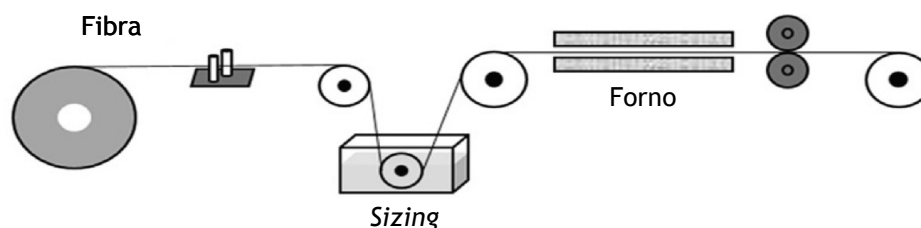


Figura 11. Representação do processo de aplicação de *sizing* por *dip-coating*, adaptado de (Chen et al., 2018).

Obtidas as condições de cura, procedeu-se à aplicação de *sizing*, na horizontal, nas malhas circulares pelo *foulard FVH-B-500*, onde através do controlo da pressão pneumática e velocidade dos rolos, a malha foi imergida na solução, a uma velocidade constante e foi posteriormente levada a um forno *Thermotester LTE-S*, com ventilação, de forma a garantir uma cura homogénea. A pressão em conjunto com o controlo da velocidade, permitem uma maior ou menor percentagem de *sizing* na malha. Na Figura 12 é representado o esquema do equipamento utilizado.

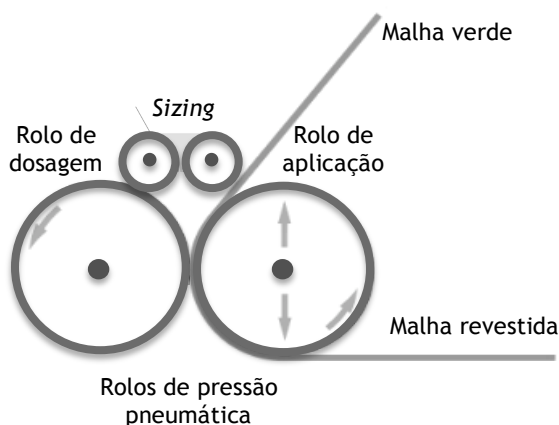


Figura 12. Representação do processo de aplicação de *sizing* por *foulard*.

No *foulard*, as malhas de PA6 e PET foram submetidas a uma pressão pneumática de 1 e 2 bar, respetivamente, de forma a obter-se uma percentagem de 70 % de *sizing* em todas as amostras, antes do processo de cura. Relativamente às condições usadas no forno, as malhas foram submetidas a 6 min de cura a uma temperatura de 140 °C. Neste caso houve a necessidade de otimizar novamente o tempo de cura, uma vez que, sendo as estruturas das malhas muito díspares face às dos fios, o tempo aplicado na cura por dip-coating não se revelou suficiente.

3.2.8 Construção do Compósito Reforçado

O reforço das matrizes termoplásticas de PP 040 foi realizado numa prensa de *transfer* pneumática de prato simples da ACOSGRAF, modelo *Galaxy XL5880*, com o molde utilizado na produção destas, onde as condições de operação foram 220 °C, 6 bar e 8 min de compressão.

Numa fase inicial as placas foram reforçadas com as fibras PA6 e PET, alinhadas segundo o primeiro processo de alinhamento descrito no subcapítulo 3.2.6, de acordo com a configuração da Figura 13.

No entanto, foram ainda reforçadas placas com as malhas produzidas com e sem *sizing* aplicado. A ilustração do compósito resultante é exibida na figura abaixo.

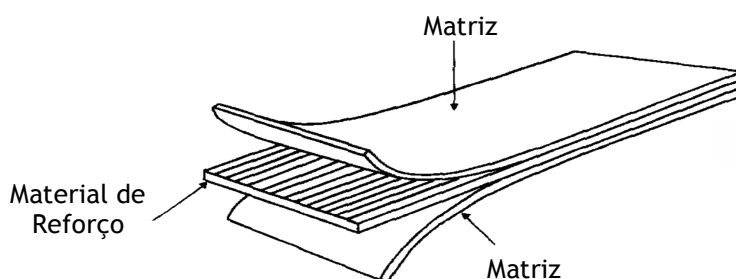


Figura 13. Ilustração do compósito reforçado.

No que diz respeito ao reforço das matrizes termoendurecíveis, este foi realizado durante a produção das próprias matrizes, sendo numa fase inicial depositado cerca de metade da solução epóxi no molde, seguida da malha na mesma configuração que a Figura 13, e por fim, depositada o resto da solução. Neste caso, procedeu-se igualmente ao processo de cura numa estufa a 60 °C, durante 60 min.

3.2.9 Caracterização Morfológica - Microscopia Ótica (MO)

A MO foi utilizada com o objetivo de analisar a morfologia da superfície das fibras com e sem *sizing*. Desta forma, recorreu-se a um microscópio *Leica DM2500 M*, com câmara digital *Leica DFC 420*.

As imagens das fibras (com e sem *sizing*) foram capturadas com uma ampliação de 50x e, processadas no *software Leica Application Suite v.3.1.0*.

3.2.10 Caracterização Química - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de *Fourier* com Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)

O estudo da estrutura química de cada elemento foi realizado usando o espectrofotômetro de infravermelho por Transformada de *Fourier* com Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR), com um cristal de seleneto de zinco, da *PerkinElmer*, modelo *Spectrum 100*.

As análises foram realizadas em valores de comprimento de onda entre 650 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 8 varrimentos por leitura. Os valores de transmissão foram expressos por percentagem e corrigidos de acordo com a linha de base adquirida anteriormente.

3.2.11 Caracterização Mecânica

As propriedades mecânicas de um fio são caracterizadas em termos das relações de tensão-deformação. Para avaliar essas relações, as fibras foram testadas num equipamento de tração normalizado, *Statimat M* da *Textechno*. Neste equipamento, os braços que seguram a fibra afastam-se a uma velocidade constante, esticando a fibra até à sua rutura. O alongamento e a força são registados em tempo real, permitindo determinar os valores máximos de alongamento e tensão específicos de cada amostra (Capella *et al.*, 2012).

Para isso, a massa linear anteriormente determinada é usada para calcular a força específica das amostras, dividindo-se a força registada durante o teste, pela massa linear da amostra. Além disso, o alongamento é determinado pelo mesmo teste, em que o deslocamento dos braços é dividido pelo comprimento inicial da amostra.

Todos os ensaios de rutura e alongamento das fibras foram executados nas mesmas condições, conforme a norma EN ISO 2062:2009, onde foram testadas cinco amostras de cada fibra, com 60 torções por metro, colocadas a uma distância de braços de 250 mm, sendo a velocidade de deslocamento fixada em 250 mm min^{-1} , e utilizada uma célula de carga de 100 N para registar a variação de força durante os ensaios.

3.2.12 Caracterização Estrutural - Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

A técnica DSC permite determinar a variação de fluxo de calor em função da temperatura, possibilitando a obtenção das temperaturas e entalpias de fusão, cristalização e de transição vítrea dos materiais. Deste modo, é realizado inicialmente um primeiro aquecimento, cujo objetivo consiste em eliminar a história térmica do material, seguindo-se um arrefecimento e um segundo aquecimento, a fim de se determinar quais as entalpias de fusão e cristalização das fibras, com e sem *sizing* (Menczel e Prime, 2009).

Assim, os testes de DSC foram realizados no equipamento *Diamond DSC* da *Perkin Elmer*[®], numa gama de temperaturas entre os 20 e 280 °C, a uma velocidade de varrimento de 20 °C min⁻¹, de acordo com a norma ISO 11357-3 “*Plastics - Differential Scanning Calorimetry (DSC) - Part3: Determination of temperature and enthalpy of melting and crystallization*”.

3.2.13 Caracterização Reológica - Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

As propriedades viscoelásticas dos compósitos produzidos foram avaliadas num analisador dinâmico-mecânico *DMA 8000* da *PerkinElmer*. Neste, uma força periódica ou deslocamento, geralmente sinusoidal, é aplicada à amostra e o deslocamento ou força resultante é medido. Esta medida inclui a amplitude dos sinais e também a diferença de fase entre eles (Gabbot, 2008). Os parâmetros dinâmicos: módulo de armazenamento (E'), associado à rigidez do material, módulo de perda (E''), associado ao “atrito interno”, e fator de amortecimento ou de perda ($\tan \delta$), número adimensional definido como a razão entre E'' e E' , apresentam dependência à temperatura e fornecem informações relevantes sobre a ligação interfacial entre a fibra reforçada e a matriz polimérica do compósito (Cheng *et al.*, 2013; Govorcin Bajsic *et al.*, 2014), como ilustrado na figura seguinte.

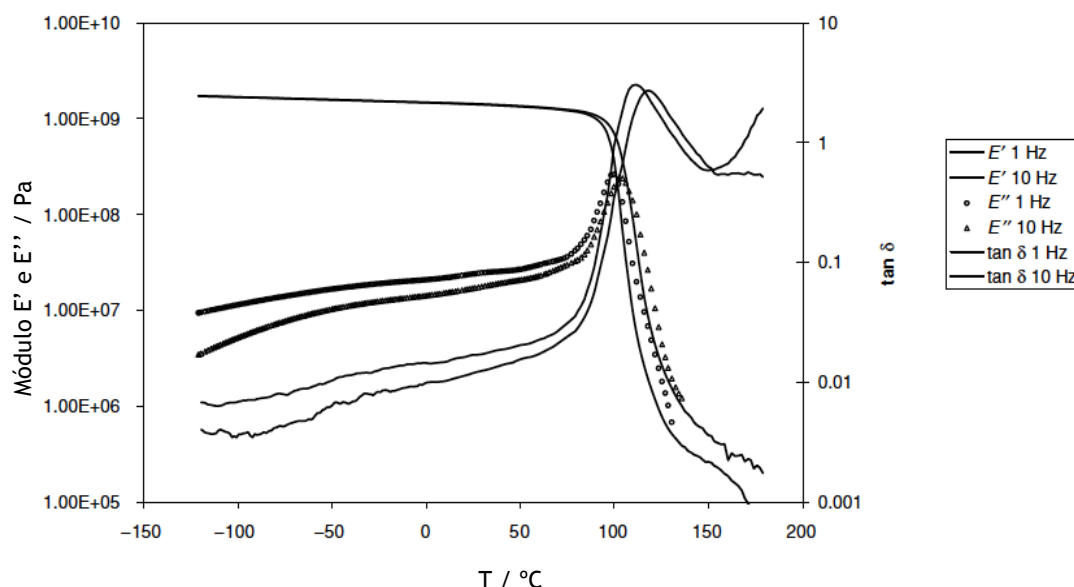


Figura 14. Representação dos módulos E' , E'' e $\tan \delta$ em função da temperatura, adaptado de (Gabbot, 2008).

Estes parâmetros foram medidos num sistema de medição *single cantilever* (por ser o mais adequado dada a forma das amostras) (Menczel e Prime, 2009), no intervalo de temperaturas de -40 °C a 160 °C, a uma velocidade de aquecimento de 5 °C min⁻¹ e à frequência de 1 e 10 Hz.

4 Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados todos os resultados experimentais referentes aos testes realizados às fibras produzidas e compósitos resultantes (com e sem reforço de fibras com *sizing*). Neste seguimento, será realizada também uma análise dos dados e considerações finais sobre os mesmos.

Numa fase inicial, as fibras resultantes do processo de *dip-coating* serão avaliadas por microscopia ótica, espectroscopia de infravermelho, ensaios mecânicos e calorimetria diferencial de varrimento. Numa segunda fase, serão analisados os resultados relativos ao processo de construção dos compósitos reforçados, bem como o estudo das suas propriedades reológicas através da metodologia DMA.

4.1 Microscopia Ótica

De forma a avaliar o revestimento e a morfologia da superfície das fibras produzidas, em função dos *sizings* utilizados no método *dip-coating*, procedeu-se à sua análise através de microscopia ótica, nas condições referidas na secção anterior. Assim, numa fase inicial foram obtidas imagens das fibras PA6 e PET verdes (Figura 15), isto é, sem *sizing*, sendo de seguida realizados testes a amostras obtidas no processo de *dip-coating*, para possibilitar a comparação.

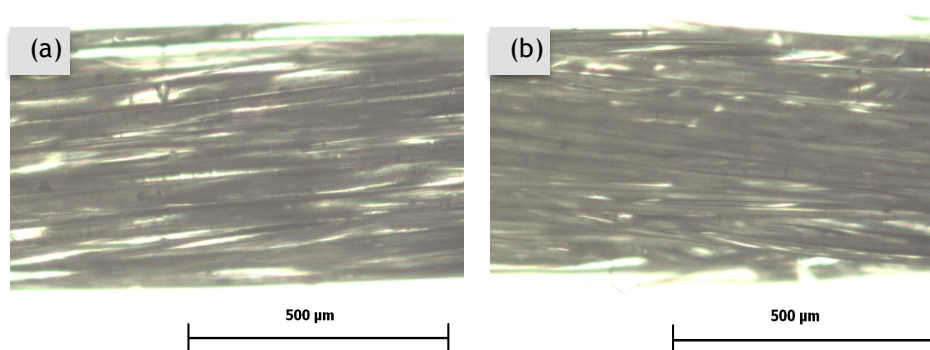


Figura 15. Imagens de MO das fibras PA6 (a) e PET (b) verdes.

Os testes iniciais realizados no processo *dip-coating*, apresentados na Tabela 4, consistiram em fazer variar temperaturas e velocidades, de acordo com as condições limite do equipamento face à rutura da fibra PA6. As imagens obtidas por MO resultantes desses testes encontram-se na Figura 16.

Tabela 4. Variação de parâmetros do processo de *dip-coating*

Fibra	<i>Sizing</i>	T / °C	tr / min	Teste
PA6	A	120	3,00	(a)
			1,20	(d)
		140	3,00	(b)
			1,20	(e)
		150	2,04	(c)
			1,36	(f)

Relativamente aos testes realizados, à temperatura de 150 °C, a velocidade de 6 m min⁻¹ foi substituída pela velocidade de 10 m min⁻¹, uma vez que nessas condições se verificou a perda de propriedades mecânicas por parte da fibra, levando à sua rutura durante o processo.

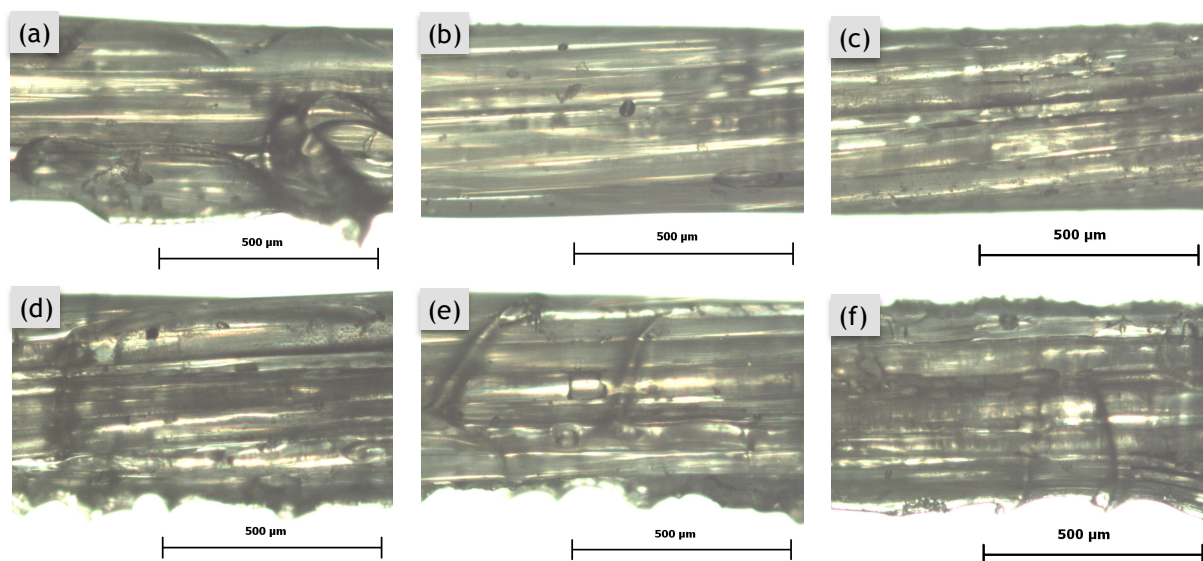


Figura 16. Imagens de MO da fibra PA6 reforçada com o *sizing* A, nas condições (a), (b), (c), (d), (e), e (f), respetivamente.

Pela análise da Figura 16, é possível verificar que, de todas as condições testadas, o teste (b) promove um revestimento mais homogêneo e uniforme, sendo que as outras condições apresentam irregularidades provocadas pela presença de excesso de *sizing*, indiciando a existência de uma cura inadequada. Assim, de todas as condições testadas verifica-se que o teste (b) reúne as condições de cura mais promissoras, sendo estas condições utilizadas para

cura dos *sizings* a serem testados. Obtidas as condições de cura ótimas, procedeu-se à variação de concentrações dos *sizings* no *dip-coating* na fibra PA6, como apresentado na Tabela 5. É de salientar que os *sizings* B, D e F, correspondem à diluição dos *sizings* A, C e E em 50 % de água, respetivamente. As imagens obtidas por MO resultantes desses testes encontram-se na Figura 17.

Tabela 5. Variação de *sizings* aplicados por *dip-coating*

Fibra	Sizing	T / °C	tr / min	Teste
PA6	A	140	3	(a)
	B			(d)
	C			(b)
	D			(e)
	E			(c)
	F			(f)

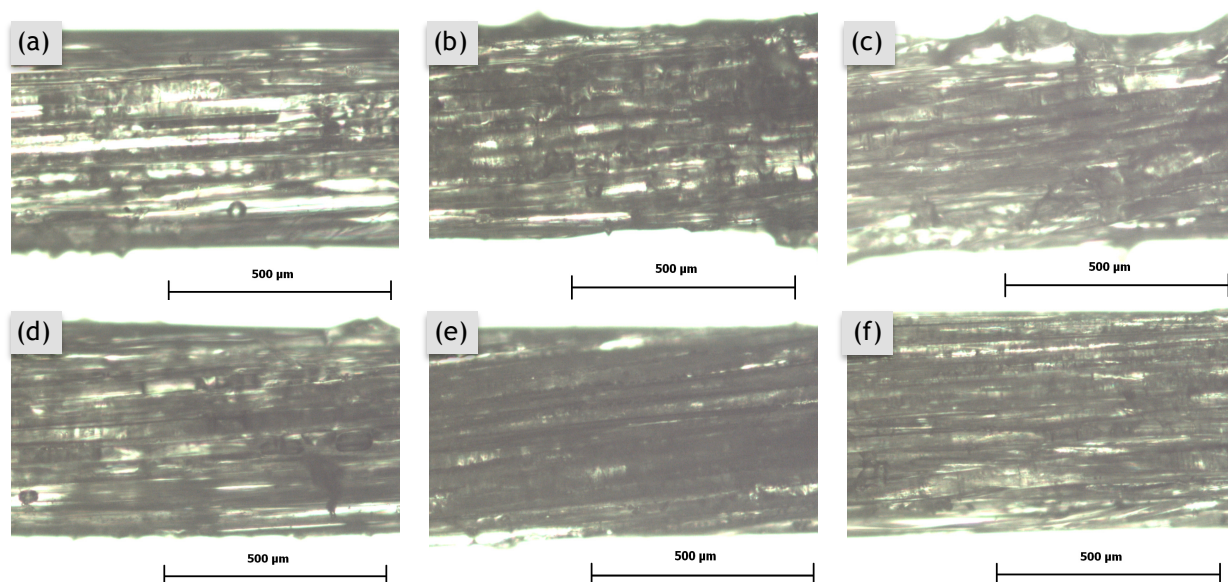


Figura 17. Imagens de MO da fibra PA6 reforçada com o *sizings* A (a), C (b), E (c), B (d), D (e) e F (f).

De acordo com a Figura 17 é possível observar que os *sizings* B, D e F, exibem um revestimento mais homogêneo e uniforme, face aos *sizings* não diluídos. No entanto, devido à

diluição realizada, torna-se necessário confirmar se a quantidade de agentes reticulantes existentes nas formulações de *sizing* é suficiente para revestir a totalidade das fibras. Deste modo, foram realizadas análises por FTIR-ATR (apresentadas no subcapítulo seguinte), uma vez que permite a análise rápida, expedita e não-destrutiva de amostras, e encontra-se disponível na empresa.

Contudo, de modo a verificar a existência de uniformidade na superfície da fibra PET com os *sizings* B, D e F, procedeu-se à sua análise por MO. As imagens resultantes encontram-se apresentadas na Figura 18.

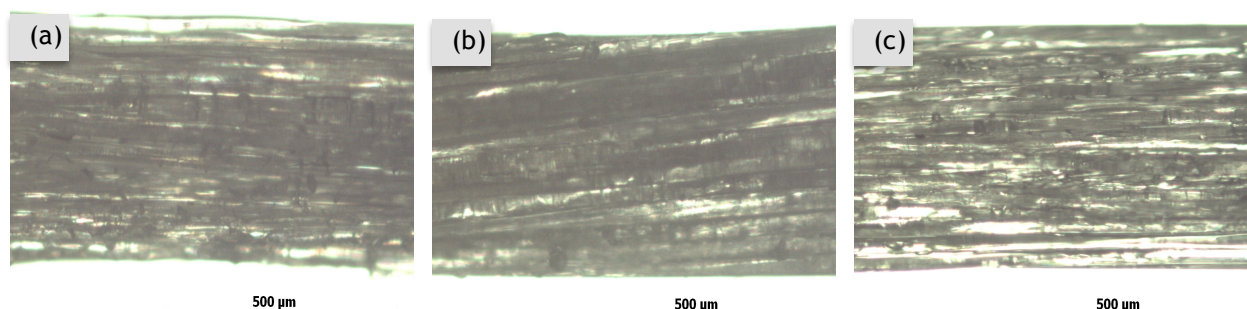


Figura 18. Imagens de MO da fibra PET com os *sizings* B(a), D(b) e F(c).

Tal como verificado para a fibra PA6, é notória a superfície uniforme e regular da fibra PET com as diferentes soluções aplicadas. Tal facto sugere novamente a possibilidade de estas serem as soluções preferenciais para a aplicação por *dip-coating*.

4.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de *Fourier* com Refletância Total Atenuada

No sentido de validar os resultados obtidos por MO foram obtidos espectros por FTIR-ATR, da fibra PA6 verde e desta com os *sizings* A, B, C, D, E e F, apresentados na Figura 19.

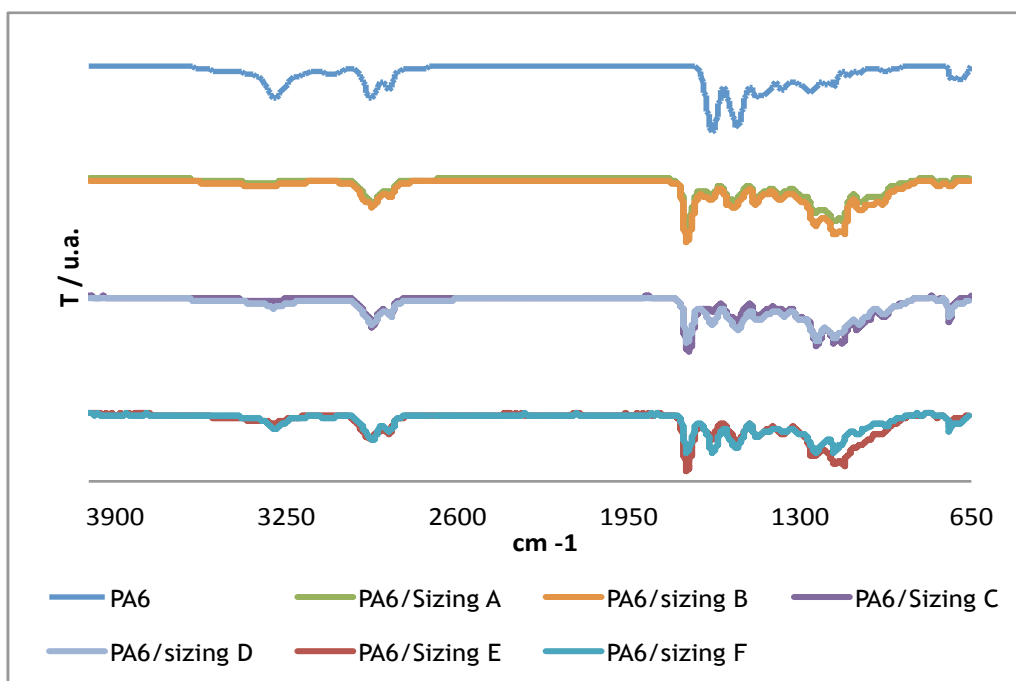


Figura 19. Espectro de FTIR-ATR da fibra PA6 verde e com diferentes *sizings*.

Pela análise da Figura 19 é possível verificar que após a aplicação de cada um dos *sizings*, as ligações referentes aos componentes da fibra PA6, obtidos de acordo com Domingos *et al.*, 2013 e Kherroub *et al.*, 2013, foram substituídas na sua totalidade pelas ligações referentes aos componentes presentes nos *sizings*, o que indicia a presença de *sizing* ao longo de toda a superfície da fibra, tanto para os *sizings* A, C e E, como para os B, D e F (os espectros sobrepõem-se). Desta forma, é verificado que, em todos os espectros com *sizing* apenas é possível verificar as ligações $\nu(\text{N-H})$, $\nu(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{C=O})$, $\delta(\text{N-H})+\nu(\text{C-N})$, $\nu(\text{C-O-C})$, referentes aos números de onda 3367, 2919, 1729, 1542 e 1167 cm^{-1} , respetivamente. Estas ligações são características do espectro de PU, componente principal dos três tipos de *sizing*, obtido de acordo com Baratha *et al.*, 2015, Chiono *et al.*, 2013 e Pereira *et al.*, 2010.

Por conseguinte, devido às ilações obtidas por MO e FTIR-ATR, apenas foram considerados os *sizings* B, D e F para o prosseguimento do trabalho. Os espectros obtidos para a fibra PET com estas soluções de acabamento são apresentadas na Figura 20.

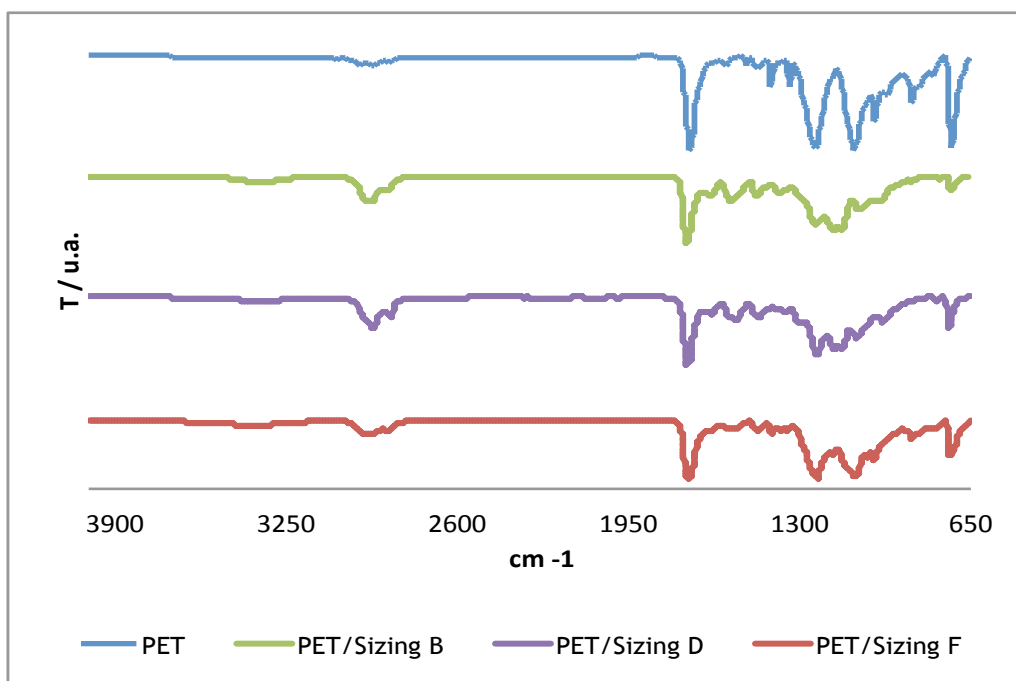


Figura 20. Espectro de FTIR-ATR da fibra PET verde e com diferentes *sizings*.

No seguimento da análise dos espectros obtidos é verificado que as ligações típicas da fibra PET, obtidas de acordo com Piccinini *et al.*, 2013 e Vanini *et al.*, 2013 e presentes no Anexo B, foram igualmente substituídas pelas ligações típicas do PU, comprovando a sua existência na fibra após revestimento.

4.3 Ensaios Mecânicos

As fibras produzidas foram caracterizadas mecanicamente em termos de massa linear, alongamento à rutura e tenacidade. Nestes testes foram incluídas as fibras revestidas com as formulações com silanos, a 1 %, de acordo com os objetivos da empresa. A compilação das formulações usadas para a realização destes testes e os resultados obtidos dos ensaios encontram-se no Anexo C.

Tendo em conta que os valores típicos das propriedades mecânicas das fibras têxteis, particularmente da fibra PA6, são 30-70 % para o alongamento e 3-4 cN dtex⁻¹ para a tenacidade (Ulmann, 2008), é possível comparar as fibras com as formulações aplicadas, com as tipicamente utilizadas em aplicações têxteis. Para auxiliar a comparação entre elas, foram criados dois gráficos, um com os valores de alongamento / % e outro com os valores da tenacidade / cN dtex⁻¹ e da força na rutura / cN, apresentados nas figuras 21 e 22, respetivamente.

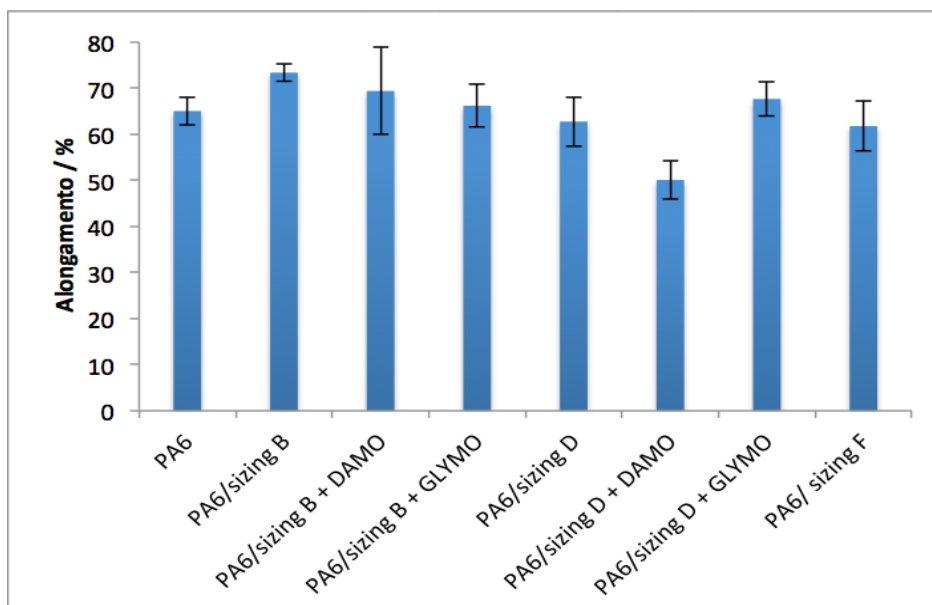


Figura 21. Resultados obtidos do alongamento para a fibra PA6 com os diferentes *sizings*.

Relativamente aos valores de alongamento obtidos, é possível verificar que todos à exceção do fio com *sizing B*, que ultrapassa ligeiramente o limite superior de alongamento, encontram-se dentro dos valores típicos para a PA6 em têxteis. Neste sentido, é possível afirmar que estas amostras são passíveis de serem utilizadas em processos têxteis convencionais. No entanto, tendo em conta o desvio apresentado, não se obtêm conclusões significativas sobre relação entre o *sizing* adicionado e o alongamento das fibras.

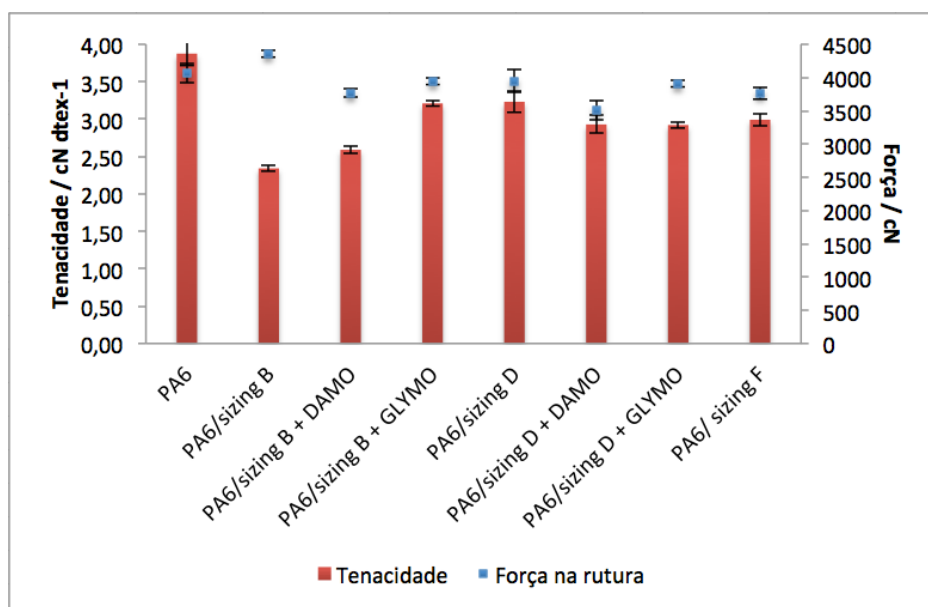


Figura 22. Resultados obtidos da tenacidade e força para a fibra PA6 com os diferentes *sizings*.

Por outro lado, de acordo com a Figura 22, é notório que relativamente à tenacidade, o intervalo de valores típicos para a produção de estruturas têxteis não abrange todos os valores obtidos. Contudo, tendo em consideração os valores apresentados da força na rutura e ainda os valores de massa linear presentes na Tabela 16 do Anexo C, é possível verificar que o decréscimo existente na tenacidade se deve à variação da massa linear obtida e não à influência dos diferentes *sizings* na fibra. Assim, os resultados obtidos sugerem que os fios testados não apresentam a mesma quantidade de *sizing* aplicado.

Relativamente aos valores típicos das propriedades mecânicas da fibra PET, estes situam-se entre 20-30 % para o alongamento e 4-6 cN dtex⁻¹ para a tenacidade (Ulmann, 2008). Assim, é possível comparar as fibras produzidas com as formulações aplicadas, com as tipicamente utilizadas em têxteis. Para auxiliar a comparação entre elas, foi igualmente criado um gráfico com os valores de alongamento / % e outro gráfico com os valores da tenacidade / cN dtex⁻¹ e força na rutura / cN, exibidos nas figuras 23 e 24.

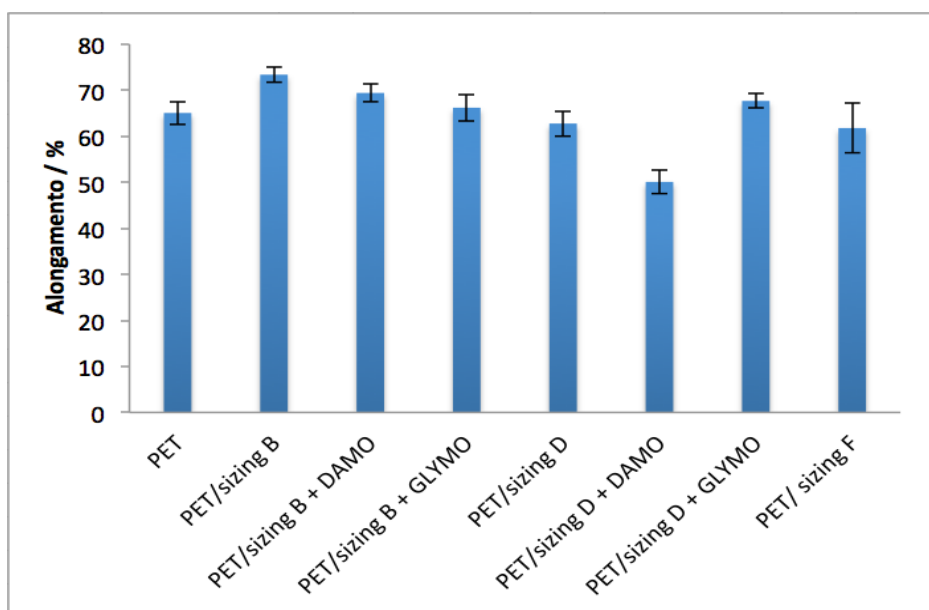


Figura 23. Resultados obtidos do alongamento para a fibra PET com os diferentes *sizings*.

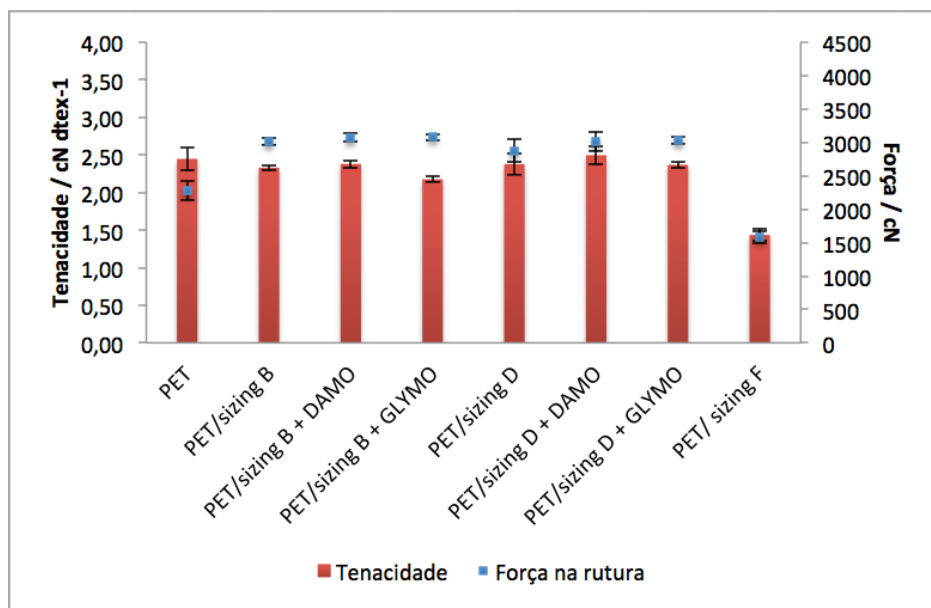


Figura 24. Resultados obtidos da tenacidade e força para a fibra PET com os diferentes *sizings*.

Analisando os valores obtidos para o alongamento e tenacidade da fibra PET com a adição de *sizings*, é possível observar a mesma tendência que a obtida para a fibra PA6. No entanto, apesar de os valores de tenacidade serem inferiores aos valores típicos de fibras têxteis, é necessário evidenciar que os valores de alongamento são superiores. Este facto, seria alterado caso se aumentasse a razão de estiramento utilizada na produção da fibra, o que reduziria o alongamento e, consequentemente, aumentaria a tenacidade para valores dentro (ou próximos) dos valores típicos dos têxteis. Contudo, o estiramento das fibras produzidas não foi aumentado uma vez que tal resultaria numa maior instabilidade da fibra nos rolos, a valores de estiramento mais elevados, sendo possível otimizar este valor através de um estudo paralelo das velocidades e temperaturas dos rolos de estiramento.

4.4 Calorimetria Diferencial de Varrimento

No seguimento da caracterização das fibras reforçadas, os testes de DSC foram efetuados com o intuito de avaliar a influência dos *sizings* nas propriedades térmicas das fibras PA6 e PET. Deste modo, foram inicialmente analisadas as fibras verdes (sem *sizing*), de forma a identificar os picos característicos para posterior comparação de resultados, tal como apresentado na figura abaixo (Figura 25).

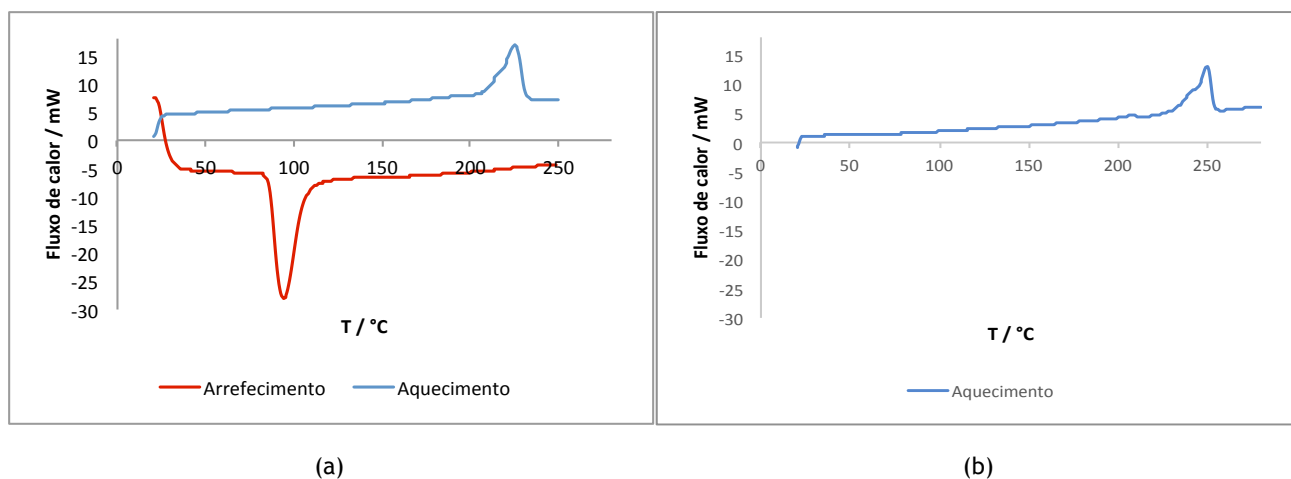


Figura 25. Fluxo de calor em função da temperatura para as fibras PA6 (a) e PET (b).

Pela análise da Figura 25 é possível verificar os picos endotérmicos, referentes às temperaturas e entalpias de fusão, assim como os picos exotérmicos referentes às temperaturas e entalpias de cristalização da fibra PA6. No entanto, não foi verificado nenhum pico de cristalização para a fibra PET, o que vai de encontro ao observado por Pegoretti e Penati, 2004. Assim, de forma a auxiliar a comparação dos valores obtidos para as fibras com os diferentes *sizings* encontram-se apresentadas as tabelas 6 e 7, onde se apresentam as temperaturas de fusão (T_m), as entalpias de fusão (ΔH_m), as temperaturas de cristalização durante o arrefecimento (T_{mc}) e as entalpias de cristalização (ΔH_{mc}) para a fibra PA6 e PET, respetivamente.

Tabela 6. Parâmetros característicos de DSC para a fibra PA6 com e sem *sizing*

Fibra	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / \text{J g}^{-1}$	$T_{mc} / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{mc} / \text{J g}^{-1}$
PA6	225	58,9	177	66,2
PA6/sizing B	223	32,1	174	36,7
PA6/sizing B+DAMO	221	46,9	176	54,4
PA6/sizing B+GLYMO	222	43,1	174	50,1
PA6/sizing D	223	46,5	176	57,5
PA6/sizing D+DAMO	224	53,5	176	53,9
PA6/sizing D+GLYMO	220	49,3	176	57,6
PA6/sizing F	222	49,1	176	55,6

Neste sentido, atendendo aos resultados obtidos por Chiu et al., 2005, para a fibra PA6, isto é, uma temperatura de fusão de $193\text{ }^\circ\text{C}$, uma entalpia de fusão de $64,4\text{ J g}^{-1}$, uma temperatura de cristalização de $175,9\text{ }^\circ\text{C}$ e uma entalpia de cristalização de $59,9\text{ J g}^{-1}$. E ainda os resultados obtidos por Shen et al., 2006, ou seja, temperatura de fusão de $213,8\text{ }^\circ\text{C}$ a

uma entalpia de $43,81 \text{ J g}^{-1}$, e uma temperatura de cristalização de $181,6 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a uma entalpia de $59,37 \text{ J g}^{-1}$, para a mesma fibra, pode-se verificar que os parâmetros apresentados na Tabela 6 estão de acordo com a literatura. No entanto, na sua generalidade, verifica-se que os valores de T_m e T_{mc} , para os diferentes *sizings* não apresentam variações consideráveis, sugerindo que estes não alteram as propriedades térmicas da fibra.

Tabela 7. Parâmetros característicos de DSC para a fibra PET com e sem *sizing*

Fibra	$T_m / ^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m / \text{J g}^{-1}$	$T_{mc} / ^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{mc} / \text{J g}^{-1}$
PET	250	45,6	-	-
PET/ <i>sizing</i> B	243	34,2	192	25,4
PET/ <i>sizing</i> B+DAMO	248	32,5	204	29,5
PET/ <i>sizing</i> B+GLYMO	248	31,7	194	22,1
PET/ <i>sizing</i> D	248	38,2	200	28,7
PET/ <i>sizing</i> D+DAMO	247	39,8	174	0,548
PET/ <i>sizing</i> D+GLYMO	242	35,5	-	-
PET/ <i>sizing</i> F	248	34,0	198	13,0

No que diz respeito à fibra PET, Pegoretti e Penati, 2004 e Tang et al., 2010, obtiveram uma temperatura de fusão de $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e não obtiveram informação sobre a cristalização, o que revela concordância entre os valores obtidos e a literatura. Desta forma, tal como na fibra PA6, devido à elevada homogeneidade dos valores obtidos para os diferentes *sizings*, os resultados sugerem que estes não alteram de forma significativa as propriedades térmicas da fibra.

4.5 Construção do Compósito Reforçado

Durante a realização dos compósitos termoplásticos reforçados com as fibras PA6 e PET segundo o primeiro processo de alinhamento apresentado no subcapítulo 3.2.6, procedeu-se à construção de compósitos reforçados com uma e duas camadas de fibras sem *sizing*, isto é, os ensaios em branco (Figura 26).

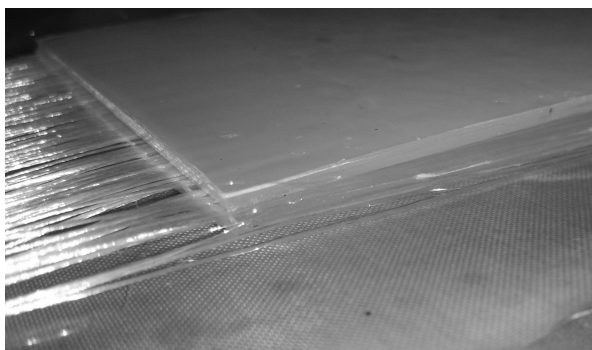


Figura 26. Ilustração de uma matriz termoplástica reforçada com fibras em fio.

No entanto, além das fibras não ficarem perfeitamente alinhadas e uniformes, aquando do alinhamento das fibras com as soluções *sizing* aplicadas pelo método *dip-coating*, chegou-se à conclusão que pelo facto de as soluções terem melhorado a capacidade de adesão das fibras, estas aderiram ligeiramente entre elas na bobine em que foram recolhidas, quebrando no equipamento de alinhamento utilizado. Tal teve como consequência um alinhamento não uniforme, com excessos de *sizing*, e a impossibilidade de as aplicar nas matrizes produzidas, tal como pode ser verificado na Figura 27.



Figura 27. Ilustração do alinhamento de fios com *sizing* aplicado.

Por conseguinte, houve a necessidade de alinhar as fibras de uma outra forma, capaz de ser aplicada uniformemente nas matrizes, procedendo-se à produção de malhas, de acordo com o segundo processo de alinhamento apresentado no subcapítulo 3.2.6. Desta forma, foi possível obter estruturas coesas e uniformes dos fios produzidos, capazes de serem impregnadas uniformemente (método de *foulard*) com os *sizings* produzidos para posterior reforço das matrizes termoplásticas e termoendurecíveis, de acordo com o subcapítulo 3.2.8. Tal alternativa só foi possível devido às semelhanças apresentadas no subcapítulo 4.3 entre as propriedades mecânicas das fibras PA6 e PET produzidas e as utilizadas nos têxteis.

4.6 Análise Dinâmico-Mecânica

Por fim, foram realizadas análises de DMA no sentido de avaliar a adesão entre as fibras com os diferentes *sizings* aplicados e as matrizes termoplásticas e termoendurecíveis produzidas. Numa fase inicial foram obtidos os gráficos referentes às análises das matrizes sem qualquer tipo de reforço, para posteriormente servirem de controlo às restantes análises. Os gráficos dos parâmetros dinâmicos obtidos para a matriz termoplástica e para a matriz termoendurecível são apresentados na figura abaixo.

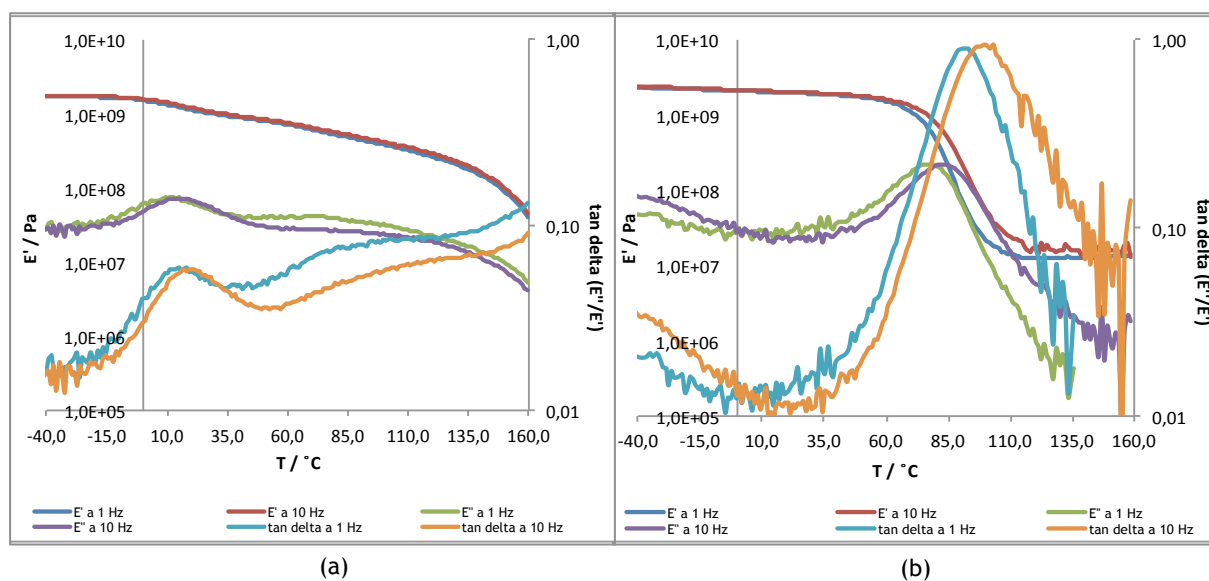


Figura 28. Parâmetros dinâmicos obtidos a diferentes frequências para as matrizes PP (a) e epóxi (b).

Tendo em consideração que a transição vítrea é um fenómeno cinético observado em materiais amorfos ou semicristalinos, provocado pela mobilidade molecular dos materiais, esta é caracterizada pelo momento em que as cadeias de um material se encontram em equilíbrio dinâmico entre o estado “vítreo” e o “borrachoso” (Cheng *et al.*, 2013). Desta forma, é possível detetar a transição vítrea em análises DMA pela combinação dos parâmetros dinâmicos representados na Figura 28, isto é, pela junção da informação obtida pelo módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e fator de perda ($\tan \delta$). Deste modo, a temperaturas suficientemente reduzidas, o deslizamento das cadeias de um material semicristalino, é impedido pela sua baixa mobilidade, provocando um módulo de armazenamento elevado e consequentemente um fator de perda reduzido. No entanto, para temperaturas suficientemente acima da T_g , ocorre o deslizamento irreversível das cadeias, sendo que, pelo facto da viscosidade a essa temperatura ser reduzida, a energia dissipada é

baixa e o valor da $\tan \delta$ é novamente reduzido. Assim, na transição vítrea atinge-se um ponto de mudança de fase, onde todo o trabalho realizado é dissipado e a $\tan \delta$ assume um valor máximo (Gabbot, 2008).

Desta forma, no sentido de comprovar a existência de T_g , foram realizados varrimentos de temperatura a duas frequências diferentes, uma vez que dada à elevada sensibilidade do fator de perda à temperatura, é possível verificar que este começa a aumentar quase sempre na mesma temperatura para as diferentes frequências impostas. Tal tem como efeito, a existência de um pequeno deslocamento da $\tan \delta$ característico, a partir da T_g (Cheng *et al.*, 2013).

Neste sentido, comparando o valor da T_g obtido para as diferentes matrizes produzidas, é possível verificar que a matriz PP apresenta o valor mais baixo. Esta diferença entre os valores de T_g advém da composição química e ligações existentes entre as moléculas que constituem as matrizes, isto é, enquanto que as matrizes termoendurecíveis são constituídas por moléculas com estruturas tridimensionais rígidas, as matrizes termoplásticas são formadas por macromoléculas sem qualquer reticulação entre si, encontrando-se apenas ligadas por forças de *Van Der Waals* e pontes de hidrogénio. Por este motivo, torna-se evidente que a matriz epóxi apresenta uma maior resistência térmica relativamente à matriz de PP.

No seguimento dos ensaios realizados, apresenta-se o módulo de armazenamento em função da temperatura para os compósitos termoplásticos reforçados com fibra PA6 (Figura 29).

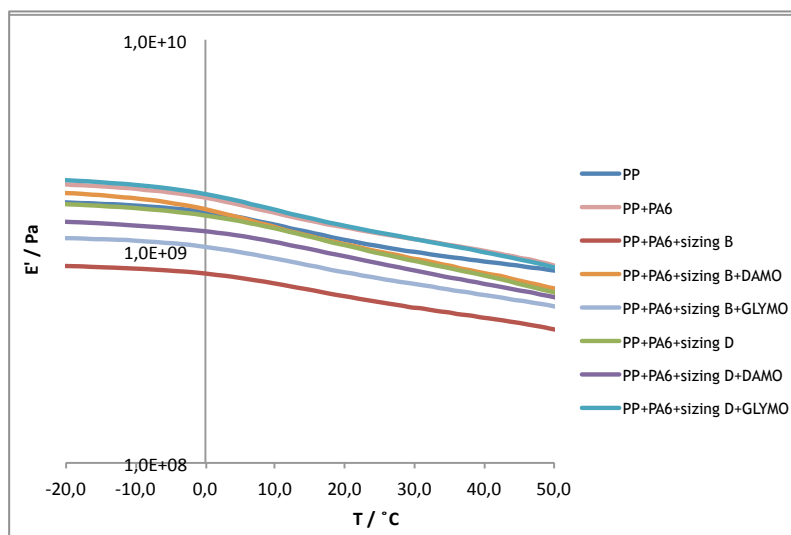


Figura 29. Variação do módulo de armazenamento dos compósitos termoplásticos reforçados com fibra PA6.

Segundo Brylka et al., 2018 e Rezaei et al., 2009, o reforço de uma matriz polimérica com fibras provoca o aumento de E' melhorando as propriedades de rigidez do compósito resultante. No entanto, este aumento significativo no módulo de armazenamento é, geralmente, verificado em compósitos reforçados com fibras de carbono e vidro, uma vez que estas apresentam módulos de elasticidade elevados na ordem dos 150 GPa e 50-90 GPa, respetivamente. Deste modo, tendo em conta que as fibras poliméricas apresentam módulos de elasticidade de 2-4 GPa para a PA6 e de 2-2,7 GPa para o PET, módulos muito próximos aos obtidos para a matriz de PP (1,5-2 GPa), não é possível inferir se a inserção destas fibras poliméricas resultará num aumento da rigidez (E') do compósito reforçado (“Young’s Modulus - Tensile e Yield Strength for common Materials,”). Simultaneamente, e devido ao facto de não ser conhecida a rigidez intrínseca de cada malha impregnada com os diferentes sizings, a avaliação de E' do compósito reforçado torna-se inconclusiva, uma vez que apenas a rigidez intrínseca da matriz é conhecida, não sendo previsível a influência do material de reforço no compósito final. Desta forma, torna-se adequado comparar os módulos de perda obtidos (E''), uma vez que estes são sensíveis aos diferentes movimentos moleculares no material, fornecendo informações úteis sobre as ligações na interface fibra/matriz do compósito.

Neste sentido, nas tabelas 8 e 9 são apresentadas as temperaturas de transição vítrea e os módulos de perda para as temperaturas de -20 °C e 50 °C, para as fibras PA6 e PET, respetivamente. É de salientar que a seleção das temperaturas para a obtenção dos valores de E'' , foi realizada tendo em consideração as aplicações em *outdoor*.

Tabela 8. Valores de módulo de perda (E'') e temperatura de transição vítrea (T_g) obtidos para os compósitos termoplásticos reforçados com fibra PA6

	E'' / Pa		T_g / °C
	-20 °C	50 °C	
PP	$3,04 \times 10^7$	$4,09 \times 10^7$	17,9
PP+PA6	$4,02 \times 10^7$	$4,43 \times 10^7$	9,38
PP+PA6+sizing B	$2,07 \times 10^7$	$2,69 \times 10^7$	19,7
PP+PA6+sizing B+DAMO	$3,60 \times 10^7$	$4,38 \times 10^7$	10,9
PP+PA6+sizing B+GLYMO	$1,90 \times 10^7$	$3,29 \times 10^7$	17,9
PP+PA6+sizing D	$3,58 \times 10^7$	$4,39 \times 10^7$	13,2
PP+PA6+sizing D+DAMO	$3,36 \times 10^7$	$4,83 \times 10^7$	17,8
PP+PA6+sizing D+GLYMO	$4,64 \times 10^7$	$5,28 \times 10^7$	14,4

Analisando os comportamentos obtidos com a adição de *sizing* à fibra em questão e consequente reforço da matriz termoplástica, é possível verificar a existência de uma tendência decrescente do módulo de perda (E''), face ao compósito com a malha sem *sizing*. Este facto sugere que, de uma forma geral, as formulações de *sizing* melhoram a adesão

entre a fibra e a matriz, provocando uma diminuição do “atrito interno”, isto é, da mobilidade das diferentes camadas (Brocks et al., 2013; Cho et al., 2004). Simultaneamente à diminuição de E'' , é possível observar um aumento da T_g aquando da adição de *sizing*, provocado pela diminuição da flexibilidade das cadeias. Desta forma, cruzando os resultados obtidos de E'' e T_g , estes sugerem que por um lado, a formulação *sizing* B promove a melhor adesão, e por outro, a formulação *sizing* D+GLYMO promove a menor adesão, sendo que a falta de compatibilidade desta solução de acabamento com a fibra PA6 possa estar na razão do sucedido.

Tabela 9. Valores de módulo de perda (E'') e temperatura de transição vítrea (T_g) obtidos para os compósitos termoplásticos reforçados com fibra PET

	E'' / Pa		T_g / °C
	-20 °C	50 °C	
PP	$3,04 \times 10^7$	$4,09 \times 10^7$	17,9
PP+PET	$4,16 \times 10^7$	$4,49 \times 10^7$	7,90
PP+PET+ <i>sizing</i> B	$3,96 \times 10^7$	$3,41 \times 10^7$	17,5
PP+PET+ <i>sizing</i> B+DAMO	$2,73 \times 10^7$	$3,16 \times 10^7$	16,8
PP+PET+ <i>sizing</i> B+GLYMO	$3,93 \times 10^7$	$4,43 \times 10^7$	15,6
PP+PET+ <i>sizing</i> D	$5,29 \times 10^7$	$5,33 \times 10^7$	14,8
PP+PET+ <i>sizing</i> D+DAMO	$4,33 \times 10^7$	$4,34 \times 10^7$	8,81
PP+PET+ <i>sizing</i> D+GLYMO	$6,71 \times 10^6$	$6,24 \times 10^6$	8,25

Relativamente aos comportamentos verificados com a adição de *sizing* à fibra PET e consequente reforço da matriz termoplástica, é notória a existência da mesma tendência, tanto para o valor do módulo de perda como para a temperatura de transição vítrea. Sendo neste caso sugerido que a formulação *sizing* B+DAMO promove a melhor adesão e as formulações com *sizing* D, são as que provocam uma menor adesão.

Neste seguimento, foram obtidos os parâmetros dinâmicos para os compósitos termoendurecíveis, presentes no Anexo D, sendo apenas apresentados nas tabelas 10 e 11 as temperaturas de transição vítrea e os módulo de perda para as temperaturas -20 °C e 50 °C, para as diferentes fibras.

Tabela 10. Valores de módulo de perda (E'') e temperatura de transição vítrea (T_g) obtidos para os compósitos termoendurecíveis reforçados com fibra PA6

	E'' / Pa		T_g / °C
	-20 °C	50 °C	
Epóxi	$3,12 \times 10^7$	$5,19 \times 10^7$	101
Epóxi+PA6	$2,37 \times 10^7$	$1,03 \times 10^8$	80,8
Epóxi+PA6+sizing F	$2,67 \times 10^7$	$4,94 \times 10^7$	84,4

Tendo em conta a morfologia da matriz termoendurecível utilizada e o comportamento apresentado na Figura 28, é relevante mencionar que esta apresenta um comportamento distinto da matriz termoplástica, isto é, resiste à mobilidade das cadeias até uma temperatura de 101 °C, sendo que após esta temperatura, ocorre degradação das propriedades do material.

Neste sentido, uma vez que a fibra PA6 é termoplástica e apresenta uma temperatura de transição vítrea de 50 °C (Foster, 2001), é possível que ao inseri-la na matriz, o módulo de perda do compósito resultante decresça para temperaturas abaixo da T_g da PA6 e, na sua T_g , aumente. Tal hipótese encontra-se evidenciada pelos resultados, uma vez que à temperatura de -20 °C, a amostra contendo a resina epóxi reforçada com PA6 sem *sizing* (Epóxi+PA6) apresenta um menor valor de E'' do que a matriz de resina epóxi sem reforço. Simultaneamente, à temperatura de 50 °C, verifica-se o resultado oposto. Com a adição de *sizing* à fibra, os resultados obtidos por Margem et al., 2010, sugerem que este provoca uma diminuição da mobilidade das cadeias. Por este motivo, os resultados obtidos estão de acordo com a literatura, no sentido em que o valor E'' à temperatura de 50 °C é inferior ao obtido para a epóxi reforçada com PA6 e para a epóxi sem reforço.

No que diz respeito aos valores de T_g , os resultados demonstram que a integração da fibra, com e sem *sizing*, na matriz epóxi resulta num decréscimo do valor da temperatura de transição vítrea, facto suportado pela baixa T_g da fibra PA6 supracitada.

Tabela 11. Valores de módulos de perda (E'') e temperatura de transição vítrea (T_g) obtidos para os compósitos termoendurecíveis reforçados com fibra PET

	E'' / Pa		T_g / °C
	-20 °C	50 °C	
Epóxi	$3,12 \times 10^7$	$5,19 \times 10^7$	101
Epóxi+PET	$8,70 \times 10^6$	$9,71 \times 10^6$	88,4
Epóxi+PET+sizing F	$3,89 \times 10^7$	$1,17 \times 10^8$	71,6

Relativamente aos compósitos termoendurecíveis reforçados com fibra de PET, esta fibra, tal como a fibra de PA6, é termoplástica e apresenta uma T_g de 70 °C (Foster, 2001). Deste modo, prevê-se que a sua integração na matriz epóxi provoque uma redução do módulo de perda (E''), para as temperaturas consideradas (-20 °C e 50 °C), uma vez que, a estas temperaturas, a fibra diminui a mobilidade interna das cadeias poliméricas, resultando num menor “atrito interno”. Todavia, ao adicionar o sizing F, verifica-se que, ao contrário do que era esperado, o valor de E'' aumenta significativamente, sugerindo que esta solução de acabamento químico não só não promove a adesão entre a fibra e a matriz, como piora os parâmetros dinâmicos obtidos para a epóxi apenas com a fibra PET.

5 Conclusões

Neste trabalho foram estudadas, formuladas e caracterizadas soluções de acabamento químico em fibras/têxteis, para o reforço de matrizes termoplásticas e termoendurecíveis. Deste modo, inicialmente, foram produzidas matrizes sendo, de seguida produzidas, torcidas e alinhadas fibras PA6 e PET, para posterior aplicação de *sizing*.

A aplicação das soluções de acabamento químico nas fibras foi realizada por dois processos distintos. Numa primeira fase, foram otimizados os parâmetros de cura para os fios por *dip-coating*, resultando numa temperatura de cura de 140 °C durante 3 min. No entanto, aquando do alinhamento dos fios impregnados para reforço das matrizes verificou-se que este apresentava excesso de *sizing*, sugerindo a inexistência de uma cura adequada, que provocava o rompimento da fibra impregnada durante o processo. Desta forma, numa segunda fase, como alternativa foram produzidas malhas circulares, que foram revestidas, recorrendo ao processo de *foulard*, com as formulações de *sizing* desenvolvidas. Para ambos os casos foram ainda efetuadas diluições das formulações de *sizing* utilizadas, de modo a reduzir a acumulação destas nos substratos utilizados e avaliado o impacto da adição de dois silanos distintos (DAMO e GLYMO) no que respeita à interação entre os materiais de reforço e as matrizes.

Através de análises de MO e FITR-ATR às fibras com e sem *sizing*, foi possível inferir acerca das melhores condições de cura, confirmando não só a uniformidade do revestimento aplicado, mas também a presença de *sizing* na superfície das fibras. Comprovou-se assim que, através da diluição das formulações de *sizing* A, C e E, obteve-se um revestimento uniforme das fibras PA6 e PET, garantindo a presença de PU, principal componente das formulações de *sizing*, na superfície das mesmas.

Paralelamente, pelos resultados obtidos nos ensaios mecânicos, conclui-se que, de uma forma geral, os *sizings* não alteram a performance mecânica das fibras, uma vez que, por um lado, não foram verificadas alterações significativas no alongamento e, simultaneamente, o decréscimo verificado na tenacidade resultou da variação da massa linear obtida e não da força necessária para provocar a rutura das fibras. Adicionalmente, foi possível verificar que, dado os valores obtidos para o alongamento e tenacidade das fibras PA6 e PET, estas são passíveis de serem aplicadas em estruturas têxteis, uma vez que se encontram de acordo com os valores standard para este tipo de fibras. No seguimento da caracterização das fibras reforçadas, os testes de DSC indiciam que, devido à homogeneidade dos valores obtidos para os diferentes *sizings*, estes não alteram de forma significativa as propriedades térmicas de qualquer das fibras testadas no âmbito deste trabalho.

Por fim, as análises de DMA realizadas aos compósitos produzidos permitiram avaliar a performance dos diferentes *sizings* na adesão da fibra de reforço à matriz. Assim, verifica-se que o *sizing* B, com e sem a adição de silanos e em ambas as fibras testadas (PA6 e PET), provocou um decréscimo no módulo de perda (E'') e um consequente aumento da temperatura de transição vítrea (T_g), sugerindo uma maior interação na interface fibra/matriz e, conseqüentemente, uma maior adesão, indo de encontro à literatura. No entanto, no que diz respeito ao *sizing* D, mesmo com silanos adicionados, os resultados de DMA não demonstram qualquer melhoria da adesão entre a fibra de reforço e a matriz termoplástica, provando a sua inadequabilidade enquanto agente ligante.

Tendo em conta os compósitos de matriz termoendurecível, a literatura sugere que ao adicionar um *sizing* adequado à fibra, este provoca uma diminuição da mobilidade das cadeias e um consequente aumento da T_g . Neste sentido, os resultados obtidos sugerem que o *sizing* F promove uma adesão eficiente entre a fibra PA6 e a matriz epóxi. Por outro lado, verifica-se que o *sizing* F, não promove qualquer melhoria na adesão da fibra PET com a matriz epóxi utilizada.

Em suma, com este trabalho, foi possível produzir compósitos termoplásticos e termoendurecíveis com formulações de *sizing* que promovem uma maior adesão entre a fibra e a matriz. Realçando que, no caso dos compósitos termoplásticos, a formulação de *sizing* B apresentou os melhores resultados para ambos os materiais de reforço utilizados (fibras de PA6 e PET). Nos compósitos termoendurecíveis, a formulação F apenas melhorou a adesão em compósitos com fibra PA6. Por este motivo, considera-se que o trabalho realizado cumpriu os objetivos propostos, no sentido em que foram identificadas as soluções de *sizing* mais promissoras para a obtenção de estruturas compósitas.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

O presente projeto teve com principal objetivo o desenvolvimento e caracterização de soluções de acabamento químico (*sizing*), para integração de fibras/têxteis em matrizes termoendurecíveis e termoplásticas.

Neste sentido, tudo o que envolve o principal objetivo foi cumprido, uma vez que foram produzidas matrizes termoendurecíveis e termoplásticas, bem como fibras poliméricas para posterior aplicação das soluções desenvolvidas, para a obtenção de compósitos. Sendo que, relativamente à caracterização das soluções resultantes nas fibras e nos compósitos finais, recorreu-se a várias técnicas e métodos para alcançar o objetivo proposto.

6.2 Limitações e Trabalho Futuro

Tal como em todos os trabalhos que requerem um elevado nível de investigação devido ao seu elevado grau de novidade, o tempo caracterizou-se como o principal fator limitante, obrigando a uma contínua adaptação, que teve como resultado a diminuição do número de formulações de *sizing* a testar, bem como do número de fibras de reforço a avaliar durante esta tese. Assim, esta limitação inibiu ainda a possibilidade de avaliar a reprodutibilidade de todos os ensaios aqui apresentados, o que permitiria um maior grau de certeza das conclusões apresentadas. Em linha com o supracitado, o grau de certeza das conclusões apresentadas, ao nível das propriedades dos compósitos produzidos, seria igualmente reforçado através da implementação de ensaios mecânicos, nomeadamente, testes de *Interlaminar Shear-Strength* (ILSS), cuja realização foi também condicionada.

Neste sentido, como trabalho futuro, propõe-se a repetição dos testes aqui apresentados, no que diz respeito à produção dos compósitos, de forma a garantir a reprodutibilidade dos resultados. Analogamente sugere-se a sua confirmação através de ensaios de ILSS, que permitiriam avaliar, com maior precisão, a influência dos *sizings* nas propriedades mecânicas dos compósitos produzidos.

No que diz respeito às formulações de *sizing*, trabalhos futuros incluiriam o estudo de diferentes agentes de ligação, bem como a variação das percentagens dos mesmos na formulação. Neste sentido, também se consideraria relevante o estudo de diferentes fatores de diluição nas formulações, de forma a avaliar o seu impacto na adesão do compósito produzido.

Adicionalmente, trabalhos futuros poderiam incluir a aplicação das formulações selecionadas (*sizing* B para compósitos termoplásticos, *sizing* F para compósitos termoendurecíveis), em fibras de reforço de maior desempenho, nomeadamente, fibra de carbono e fibra de vidro, resultando em compósitos com maior performance mecânica. Simultaneamente, seria relevante a avaliação do impacto de diferentes estruturas de reforço, nomeadamente, estruturas têxteis unidirecionais, bidirecionais, entre outras, com o intuito de avaliar quer a interação dos *sizings* com estas estruturas, quer o resultado nas propriedades mecânicas do compósito final.

Finalmente, considerar-se-ia de elevado interesse a aditivação da matriz polimérica de modo a promover intrinsecamente uma adesão melhorada ao material de reforço, evitando processos adicionais de acabamento às estruturas de reforço utilizadas.

6.3 Apreciação Final

Não obstante dos objetivos ambiciosos do presente trabalho, foram desenvolvidas, aplicadas e caracterizadas diferentes soluções de *sizing* em fibras poliméricas, tornando possível a aquisição de conhecimentos ao nível do estado da arte no que respeita ao comportamento de matrizes poliméricas reforçadas com fibras de natureza semelhante, bem como acerca do impacto de formulações de *sizing* nestas estruturas. Contudo, devido às limitações previamente referidas, não foram testadas tantas soluções quanto fora inicialmente previsto.

Tendo em conta a apreciação global do trabalho realizado, foi possível adquirir conhecimentos na área de composição de polímeros, produção de matrizes e de fibras, processamento têxtil, bem como o conhecimento e aptidões relativas a técnicas e caracterização de materiais, tais como, microscopia ótica, espectroscopia de infravermelho por transformada de *fourier* com refletância total atenuada, ensaios mecânicos, calorimetria diferencial de varrimento e análises dinâmico-mecânicas. Desta forma, a realização deste projeto em ambiente empresarial, nomeadamente o CeNTI, revelou-se de extrema importância, uma vez que proporcionou, para além de aquisição de conhecimentos de alguns equipamentos e técnicas, um contato mais direto com a realidade industrial.

Referências

- Almeida, N.M.B., 2012. Estudo estrutural de compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras de juta. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Arkles, B., 2014. Silane Coupling Agents. *Addit. Plast.* 123-167.
- Baratha, K. V, Nourry, A., Pilard, J., 2015. Synthesis of NR based Polyurethanes containing phosphorylated polymers as chain extenders. *Eur. Polym. J.* 70, 317-330.
- Branquinho, T.E.L., 2017. Processamento e Caracterização de Compósitos com Fillers de Argila Expandida. Instituto Politécnico de Leiria.
- Brocks, T., Odila, M., Cioffi, H., Jacobus, H., Voorwald, C., 2013. Effect of fiber surface on flexural strength in carbon fabric reinforced epoxy composites. *Appl. Surf. Sci.* 274, 210-216.
- Brylka, B., Schemmann, M., Böhlke, T., 2018. DMA based characterization of stiffness reduction in long fiber reinforced polypropylene. *Polym. Test.* 66, 296-392.
- Burakowski, L., Rezende, M.C., 2001. Modificação da Rugosidade de Fibras de Carbono por Método Químico para Aplicação em Compósitos Poliméricos 11, 51-57.
- Campbell, F.C., 2010. Introduction to Composite Materials, in: *Strutural Composite Materials*. ASM International, pp. 1-5.
- Capella, M.C., Soufen, C.A., Correia, G.V., Grizola, O.S., Pintão, C.A.F., Imaizumi, M., 2012. Propriedades Mecânicas em Laminados Fibras de Vidro e Fibra de Carbono em Resina Epóxi.
- Chen, J., Wang, K., Zhao, Y., 2018. Enhanced interfacial interactions of carbon fiber reinforced PEEK composites by regulating PEI and graphene oxide complex sizing at the interface. *Compos. Sci. Technol.* 154, 175-186.
- Cheng, G., Gelin, J.C., Barrière, T., 2013. Physical Modelling and Identification of Polymer Viscoelastic Behaviour above Glass Transition Temperature and Application to the Numerical Simulation of the Hot Embossing Process. *Key Eng. Mater.* 554-557, 1763-1776.
- Chiono, V., Mozetic, P., Boffito, M., Sartori, S., Gioffredi, E., Silvestri, A., Rainer, A., Giannitelli, S.M., Trombetta, M., Nurzynska, D., Di Meglio, F., Castaldo, C., Miraglia, R., Montagnani, S., Ciardelli, G., 2013. Polyurethane-based scaffolds for myocardial tissue engineering. *Interface Focus* 4, 20130045-20130045.
- Chiu, F.C., Lai, S.M., Chen, Y.L., Lee, T.H., 2005. Investigation on the polyamide 6/organoclay nanocomposites with or without a maleated polyolefin elastomer as a toughener. *Polymer (Guildf)*. 46, 11600-11609.
- Cho, D., Yun, S.H., Kim, J., Lim, S., Park, M., Lee, G., Lee, S., 2004. Effects of Fiber Surface-Treatment and Sizing on the Dynamic Mechanical and Interfacial Properties of Carbon / Nylon 6 Composites 5, 1-5.

- Ciechańska, D., 2004. Multifunctional bacterial cellulose/chitosan composite materials for medical applications. *Fibres Text. East. Eur.* 12, 69-72.
- Cristaldi, G., Latteri, A., Cicala, G., Recca, G., 2010. Composites Based on Natural Fibre Fabrics. *Woven Fabr. Eng.* 317-342.
- Dandekar, C.R., Shin, Y.C., 2012. Modeling of machining of composite materials: A review. *Int. J. Mach. Tools Manuf.* 57, 102-121.
- Dastjerdi, R., Montazer, M., 2010. A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: Focus on anti-microbial properties. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* 79, 5-18.
- Deng, S.H., Zhao, J.J., Lin, Q.F., Fan, C.J., Zhou, X.D., 2014. Formation of interfacial network structure via photocrosslinking in carbon fiber/epoxy composites. *Express Polym. Lett.* 8, 505-516.
- Domingos, E., Pereira, T.M.C., Castro, E.V.R. de, Romão, W., Sena, G.L. de, Guimarães, R.C.L., 2013. Monitorando a degradação da poliamida 11 (PA-11) via espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de fourier (FTIR). *Polímeros* 23, 37-41.
- Foster, S., 2001. Thermoplastics - An Introduction 1-7.
- Gabbot, P., 2008. Principles and Applications of Thermal Analysis, First Edit. ed, Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki. Blackwell Publishing, Oxford.
- Gay, D., Hoa, S. V., Tsai, S.W., 2003. Composite Materials. CRC Press.
- Govorcin Bajsic, E., Rek, V., Cosik, I., 2014. Preparation and Characterization of Talc Filled Thermoplastic Polyurethane/Polypropylene Blends. *J. Polym.* 2014, 1-8.
- Gupta, N., Steven, Z., 2016. O futuro da fibra de carbono: é mais do que velocidade. URL <https://www.livescience.com/53995-carbon-fiber-may-finally-be-coming-to-cars-everywhere.html> (accessed 6.04.18).
- Hearle, J., Morton, W., 2008. Physical properties of textile fibres, fourth edi. ed. the textile institute, Cambridge.
- Jones, R.M., 1999. Mechanics of Composite Materials, Second Edi. ed. Taylor & Fancis.
- Kettle, A.P., Beck, A.J., O'Toole, L., Jones, F.R., Short, R.D., 1997. Plasma polymerisation for molecular engineering of carbon-fibre surfaces for optimised composites. *Compos. Sci. Technol.* 57, 1023-1032.
- Kherroub, D.E., Belbachir, M., Lamouri, S., Bouhadjar, L., Chikh, K., 2013. Synthesis of polyamide-6/montmorillonite nanocomposites by direct in-situ polymerization catalysed by exchanged clay. *Orient. J. Chem.* 29, 1429-1436.
- Khurana, P., Sethi, M., 2007. Introduction to Fashion Technology, First Edition. ed. Firewall Media, New Delhi.

- Kim, J.-K., Mai, Y.-W., 1998. Engineered interfaces in fiber reinforced composites, First edit. ed, Materials Today. Elsevier Science Ltd, Oxford.
- Ku, H., Wang, H., Pattarachaiyakoo, N., Trada, M., 2011. A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites. Compos. Part B Eng. 42, 856-873.
- Lariviere, D., Krawczak, P., Tiberi, C., Lucas, P., 2004. Interfacial properties in commingled yarn thermoplastic composites. Part I: Characterization of the fiber/matrix adhesion. Polym. Compos. 25, 577-588.
- Long, A.C. (Andrew C., 2005. Design and manufacture of textile composites. Woodhead.
- Mäder, E., Gao, S. I., Plonka, R., 2007. Static and dynamic properties of single and multi-fiber/epoxy composites modified by sizings. Compos. Sci. Technol. 67, 1105-1115.
- Mader, E., Shang-Lin, G., Rosemarie, P., Jing, W., 2010. Investigation on Adhesion, Interphases, and Failure Behaviour of Cyclic Butylene Terephthalate (CBT)/Glass Fiber Composites. Compos. Sci. Technol. 67, 15-16.
- Maitra, J., Shukla, V.K., 2014. Cross-linking in Hydrogels - A Review. Am. J. Polym. Sci. 4, 25-31.
- Mallick, P.K., 2007. Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design, Third Edition - P.K. Mallick - Google Livros, Third Edition. ed. CRC Press, New York.
- Margem, F.M., Monteiro, S.N., Neto, J.B., Rodriguez, R.J.S., Soares, B.G., 2010. The dynamic-mechanical behavior of epoxy matrix composites reinforced with ramie fibers. Rev. Mater. 15, 167-175.
- Menczel, J.D., Prime, R.B., 2009. Thermal Analysis of Polymers. Copyright, New Jersey.
- Norambuena-Contreras, J., Gonzalez-Torre, I., Vivanco, J.F., Gacitúa, W., 2016. Nanomechanical properties of polymeric fibres used in geosynthetics. Polym. Test. 54, 67-77.
- Oliveira, A.R.M., Zarbin, A.J.G., 2005. Um procedimento simples e barato para a construção de um equipamento “dip-coating” para deposição de filmes em laboratório. Quim. Nova 28, 141-144.
- Pegoretti, A., Penati, A., 2004. Effects of hygrothermal aging on the molar mass and thermal properties of recycled poly(ethylene terephthalate) and its short glass fibre composites. Polym. Degrad. Stab. 86, 233-243.
- Pereira, I.M., Gomide, V., Oréfice, R.L., Leite, M.D.F., Zonari, A.A.C., Goes, A.D.M., 2010. Proliferation of Human Mesenchymal Stem Cells Derived from Adipose Tissue on Polyurethanes with Tunable Biodegradability. Polímeros Ciência e Tecnol. 20, 280-286.
- Piccinini, P., Senaldi, C., Lopes, J.F.A., 2013. Fibre Labelling Polytrimethylene terephthalate - PTT-DuPont.
- Pickering, S.J., 2006. Recycling technologies for thermoset composite materials—current status. 2nd Int. Conf. Adv. Polym. Compos. Struct. Appl. Constr. 37, 1206-1215.

- Pinheiro, M., 2008. Compósitos avançados reforçados com fibras naturais para construção. Universidade de Aveiro.
- Rao, M.D., 2003. Recent applications of viscoelastic damping for noise control in automobiles and commercial airplanes. *J. Sound Vib.* 262, 457-474.
- Rezaei, F., Yunus, R., Ibrahim, N.A., 2009. Effect of fiber length on thermomechanical properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composites. *Mater. Des.* 30, 260-263.
- Schneller, T., Waser, R., Kosec, M., Payne, D., 2013. *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*. Springer, New York.
- Shen, L., Lin, Y., Du, Q., Zhong, W., 2006. Studies on structure-property relationship of polyamide-6/attapulgite nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* 66, 2242-2248.
- Singha, K., 2012. A Review on Coating & Lamination in Textiles: Processes and Applications. *Am. J. Polym. Sci.* 2, 39-49.
- Stewart, D., 2008. Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics. *Ind. Crops Prod.* 27, 202-207.
- Strong, A.B., 2008. *Fundamentals of Composites Manufacturing: Materials, Methods, and Applications*, Second Edi. ed. Copyright, United States of America.
- Tang, H. yan, Chen, J. yong, Guo, Y. hai, 2010. A novel process for preparing anti-dripping polyethylene terephthalate fibers. *Mater. Des.* 31, 3525-3530.
- Teti, R., 2002. Machining of composite materials. *CIRP Ann. - Manuf. Technol.* 51, 611-634.
- Ulmann, F., 2008. *Ulmann's Fibers*. Wiley VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim.
- Vanini, G., Castro, E.V.R. De, Alves, E., Romão, W., 2013. Despolimerização Química de PET Grau Garrafa Pós-consumo na Presença de um Catalisador Catiônico , o Brometo de Hexadeciltrimetilamônio (CTAB). *Polímeros Ciência e Tecnol.* 23, 425-431.
- Xie, Y., Hill, C.A.S., Xiao, Z., Militz, H., Mai, C., 2010. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 41, 806-819.
- Yang, Y., Boom, R., Irion, B., van Heerden, D.J., Kuiper, P., de Wit, H., 2012. Recycling of composite materials. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 51, 53-68.
- Young's Modulus - Tensile and Yield Strength for common Material. URL https://www.engineeringtoolbox.com/young-modulus-d_417.html (accessed 6.06.18).
- Zweben, C., 2015. Composite Materials, in: Kutz, M. (Ed.), *Mechanical Engineers' Handbook*. Copyright, pp. 1-35.

Anexo A - Produção das fibras PA6 e PET

Nesta secção são apresentadas todas as condições de produção das fibras PA6 e PET na extrusora tri-componente.

Tabela 12. Condições de produção das fibras PA6 e PET

Parâmetro	Secção	Fibra PA6	Fibra PET
		Set point	
T / °C	Alimentação	N/A*	N/A*
	Zona 1	230	295
	Zona 2	230	285
	Zona 3	230	280
	Zona 4	240	285
	Bomba de Débito	240	285
	Fundido	230	275
	Linha de Transferência	230	290
	Fieira	220	275
	Rolo de Alimentação	65	85
	Rolo de Estiramento	45	N/A*
	Rolo de Relaxamento	N/A*	N/A*
	Débito / g cm ⁻³	43	43
v / m min ⁻¹	Rolo de Alimentação	220	250
	Rolo de Estiramento	780	750
	Rolo de Relaxamento	772	750
Óleo de Acabamento		A**	N/A*

*Não aplicado

**Aplicado

Anexo B - Bandas características dos espectros obtidos por FTIR-ATR

Nesta secção são apresentadas todas as bandas obtidas para os espectros com e sem *sizing* das fibras PA6 e PET.

Tabela 13. Atribuição das bandas para a fibra PA6 verde e com diferentes *sizings*

PA6		PA6/Sizing A e B		PA6/Sizing C e D		PA6/Sizing E e F	
cm ⁻¹	Ligação	cm ⁻¹	Ligação	cm ⁻¹	Ligação	cm ⁻¹	Ligação
3290	v(N-H)	3367	v(N-H)	3368	v(N-H)	3291	v(N-H)
3086	δ (NH)	2919	v(CH ₂)	2918	v(CH ₂)	2923	v(CH ₂)
2927	v(CH ₂)	2852	v(CH ₂)	2851	v(CH ₂)	2856	v(CH ₂)
2858	v(CH ₂)	1729	v(C=O)	1726	v(C=O)	1728	v(C=O)
1633	v(C=O)	1636	v(C=O)	1633	v(C=O)	1630	v(C=O)
1542	v(N-H) e v(C-N)	1542	δ (N-H)+v(C-N)	1541	δ (N-H)+v(C-N)	1542	δ (N-H)+v(C-N)
1462	v(C=O)	1464	v(C-H)	1464	v(C-H)	1462	v(C-H)
1169	δ (NH) e v(O=C-N)	1239	δ (N-H)+v(C-N)	1236	δ (N-H)+v(C-N)	1238	δ (N-H)+v(C-N)
974	δ (CONH)	1167	v(C-O-C)	1166	v(C-O-C)	1168	v(C-O-C)
726	v(CH ₂)	732	v(CH ₂)	726	v(CH ₂)	731	v(CH ₂)

v - vibração

δ - deformação

Tabela 14. Atribuição das bandas para a fibra PET verde e com diferentes *sizings*

PET		PET/Sizing B		PET/Sizing D		PET/Sizing F	
cm ⁻¹	Ligação	cm ⁻¹	Ligação	cm ⁻¹	Ligação	cm ⁻¹	Ligação
2960-2850	v(CH ₂)	3367	v(N-H)	3356	v(N-H)	3295	v(N-H)
1714	v(C=O)	2934	v(CH ₂)	2919	v(CH ₂)	2931	v(CH ₂)
1578	v(C=C)	2865	v(CH ₂)	2852	v(CH ₂)	2861	v(CH ₂)
1504	v(C=C)	1729	v(C=O)	1725	v(C=O)	1730	v(C=O)
1408	v(C-C)	1636	v(C=O)	1636	v(C=O)	1635	v(C=O)
1338	v(O-C-H)	1560	δ (N-H)+v(C-N)	1542	δ (N-H)+v(C-N)	1536	δ (N-H)+v(C-N)
1241	v(C=O)-O	1463	v(C-H)	1463	v(C-H)	1369	v(C-H)
1093	v(C=O)-O	1238	δ (N-H)+v(C-N)	1236	δ (N-H)+v(C-N)	1256	δ (N-H)+v(C-N)
1016	v(C-H)	1169	v(C-O-C)	1168	v(C-O-C)	1168	v(C-O-C)
723	v(CH ₂)	724	v(CH ₂)	731	v(CH ₂)	728	v(CH ₂)

Anexo C - Caracterização mecânica das fibras

Nesta secção encontram-se todos os *sizings* aplicados pelo método *dip-coating*, cujas fibras foram testadas mecanicamente. Desta forma, são ainda apresentados os resultados obtidos para a massa linear, tenacidade, alongamento e força na rutura, tanto para a fibra PA6 como para a fibra PET.

Tabela 15. Compilação dos *sizings* aplicados nas fibras PA6 e PET por *dip-coating* para testes mecânicos

Fibra	Sizing	Silano	T / °C	v / m min ⁻¹	tr / min
PA6	B	-	140	6	15
		DAMO			
		GLYMO			
	D	-			
		DAMO			
		GLYMO			
	F	-			
PET	B	-			
		DAMO			
		GLYMO			
	D	-			
		DAMO			
		GLYMO			
	F	-			

Tabela 16. Propriedades mecânicas da fibra PA6 produzida, com e sem *sizing*

Fibra/sizing	Massa Linear / dtex	σ	Alongamento na ruptura / %	σ	Força na ruptura / cN	σ	Tenacidade / cN dtex ⁻¹	σ
PA6	1118	25	65	3	4070	43	3,88	0,04
PA6/sizing B	1860	20	73	2	4355	90	2,34	0,05
PA6/sizing B + DAMO	1455	37	69	9	3768	123	2,59	0,08
PA6/sizing B + GLYMO	1229	42	66	5	3946	125	3,21	0,10
PA6/sizing D	1222	47	63	5	3950	175	3,23	0,14
PA6/sizing D + DAMO	1198	32	50	4	3509	114	2,93	0,09
PA6/sizing D + GLYMO	1339	20	68	4	3912	119	2,92	0,09
PA6/ sizing F	1259	21	62	5	3767	56	2,99	0,04

Tabela 17. Propriedades mecânicas da fibra PET produzida, com e sem *sizing*

Fibra/sizing	Massa Linear / dtex	σ	Alongamento na ruptura / %	σ	Força na ruptura / cN	σ	Tenacidade / cN dtex ⁻¹	σ
PET	955	2	20	2	2277	147	2,45	0,16
PET/sizing B	1292	7	25	2	3012	49	2,33	0,04
PET/sizing B + DAMO	1292	4	28	2	3075	67	2,38	0,05
PET/sizing B + GLYMO	1414	33	32	3	3078	51	2,18	0,04
PET/sizing D	1210	8	24	3	2878	171	2,38	0,14
PET/sizing D + DAMO	1206	8	24	3	3012	147	2,50	0,12
PET/sizing D + GLYMO	1280	10	29	2	3033	52	2,37	0,04
PET/ sizing F	1100	65	20	5	1580	92	1,44	0,08

Anexo D - Caracterização reológica dos compósitos

Nesta secção são apresentados os módulos E' , E'' e $\tan \delta$ para todos os compósitos termoplásticos e termoendurecíveis com as fibras PA6 e PET, respetivamente.

- Compósito termoplástico com fibra PA6

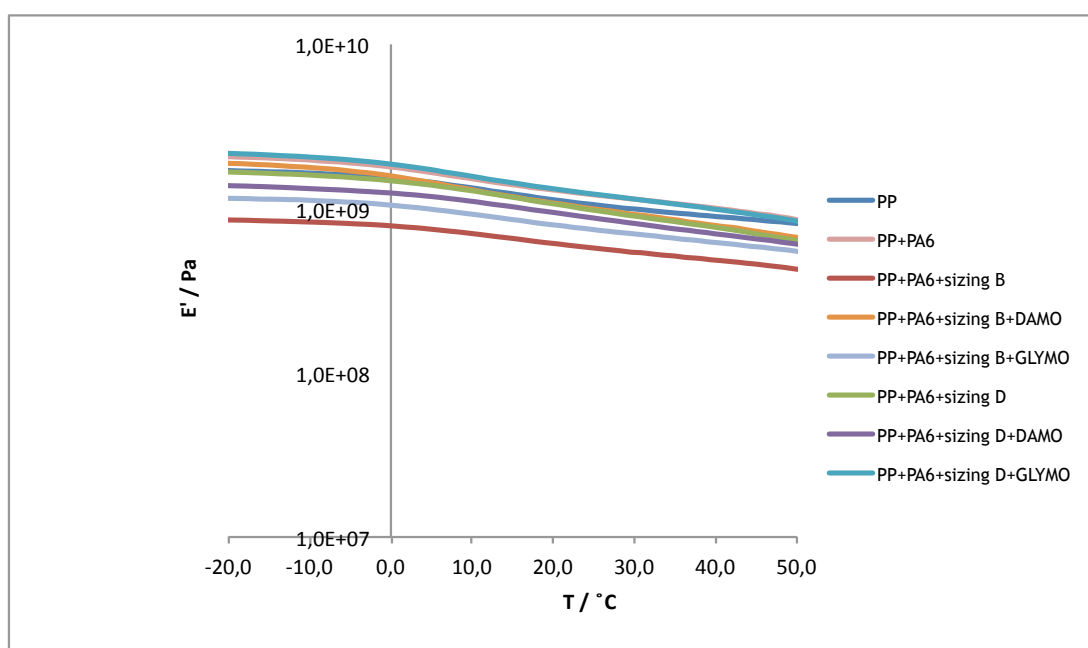


Figura 30. Módulo de armazenamento em função da temperatura para PA6.

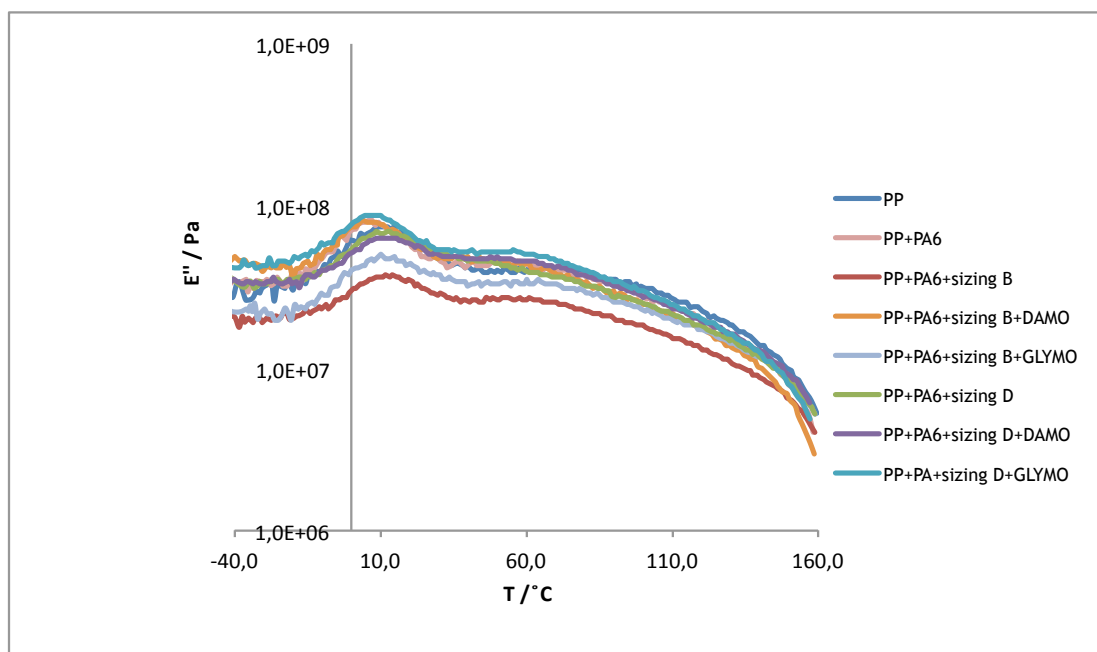


Figura 31. Módulo de perda em função da temperatura para PA6.

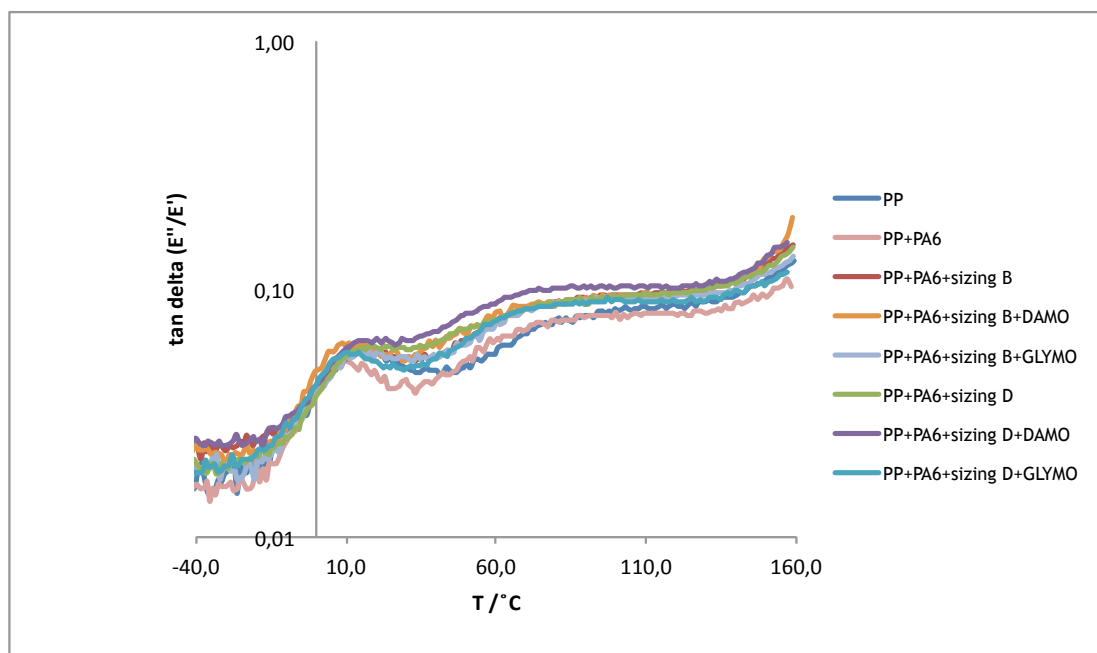


Figura 32. Fator de perda em função da temperatura para PA6.

- Compósito termoplástico com fibra PET

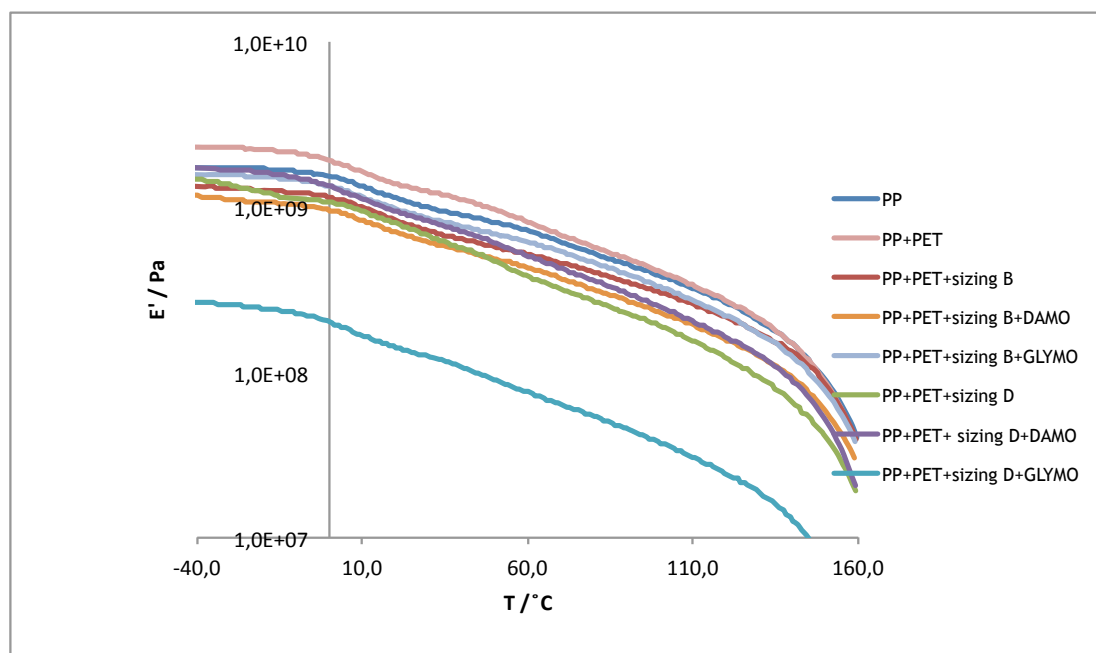


Figura 33. Módulo de armazenamento em função da temperatura para PET.

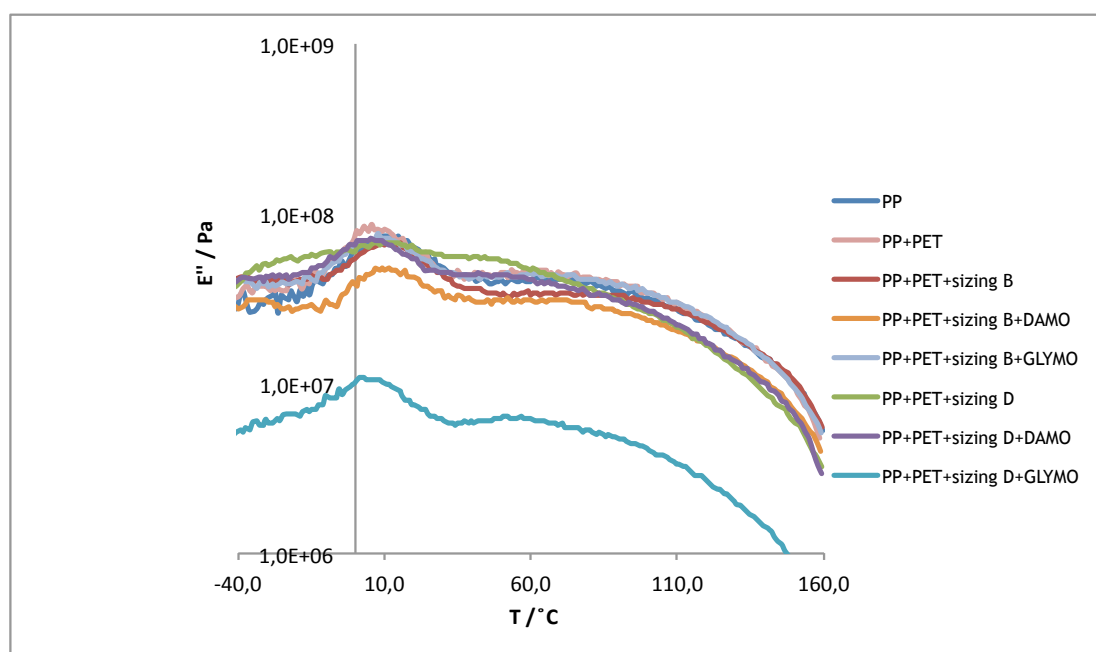


Figura 34. Módulo de perda em função da temperatura para PET.

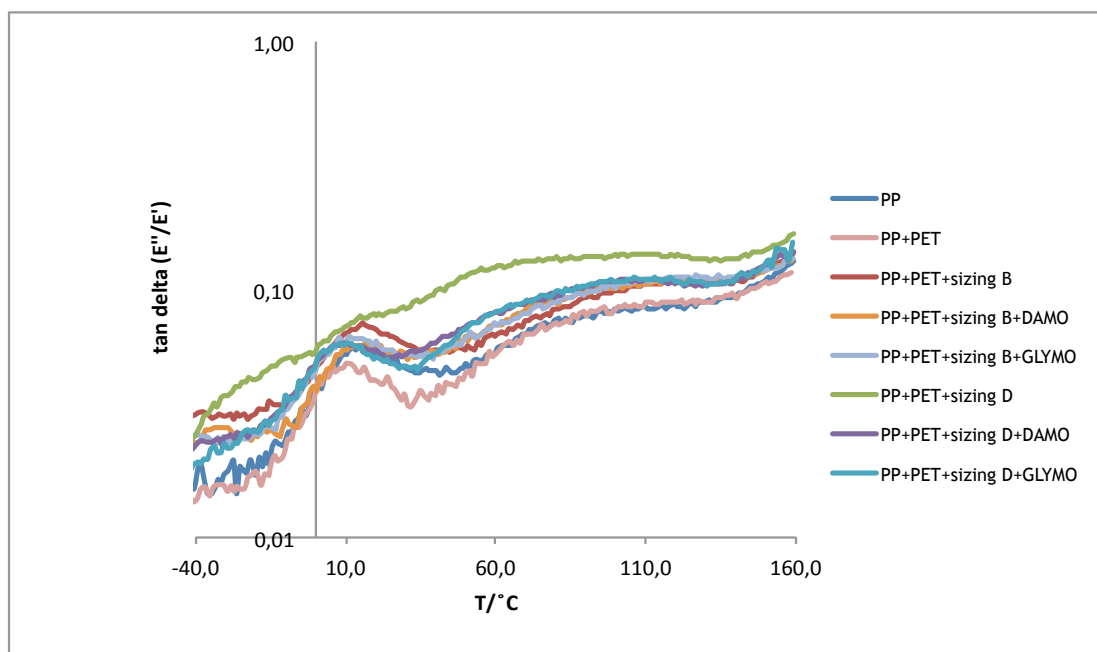


Figura 35. Fator de perda em função da temperatura para PET.

- Compósito termoendurecível com fibra PA6

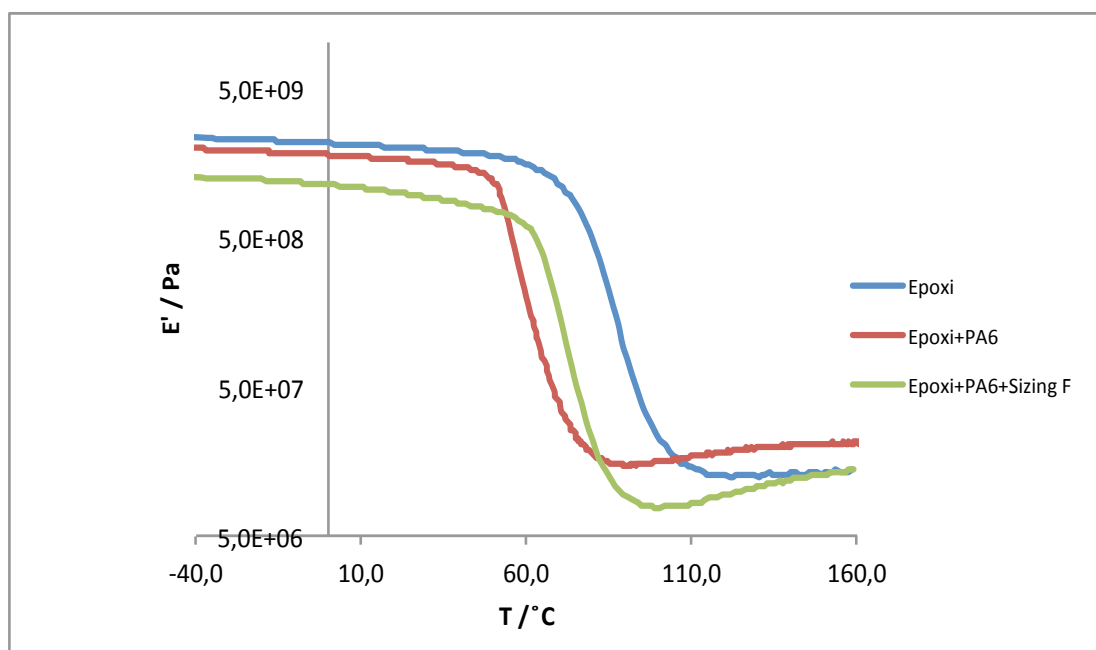


Figura 36. Módulo de armazenamento em função da temperatura para PA6.

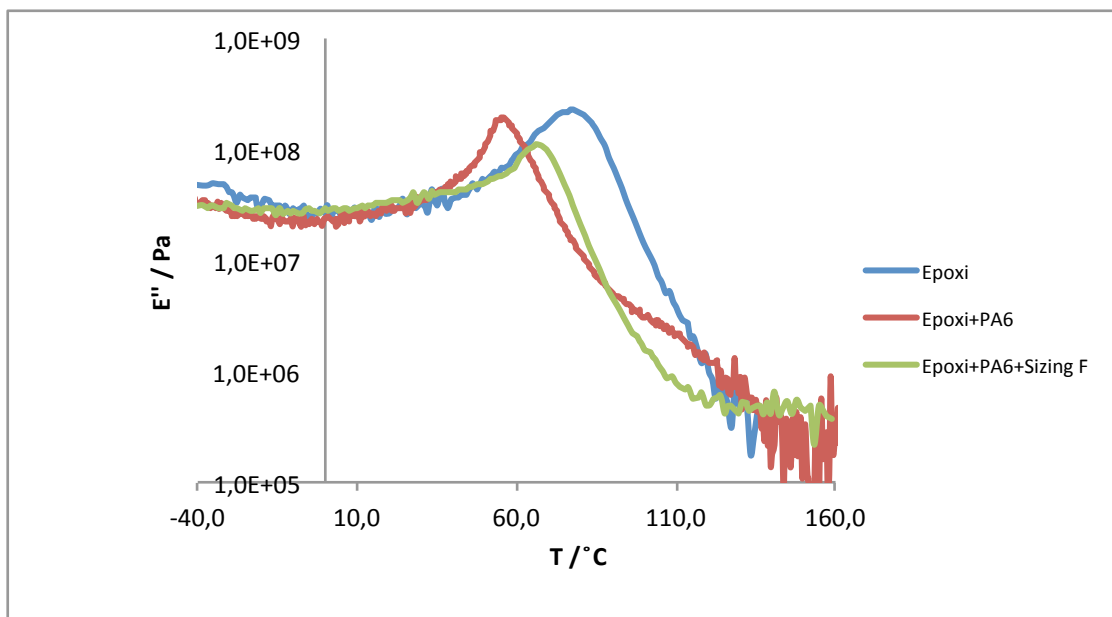


Figura 37. Módulo de perda em função da temperatura para PA6.

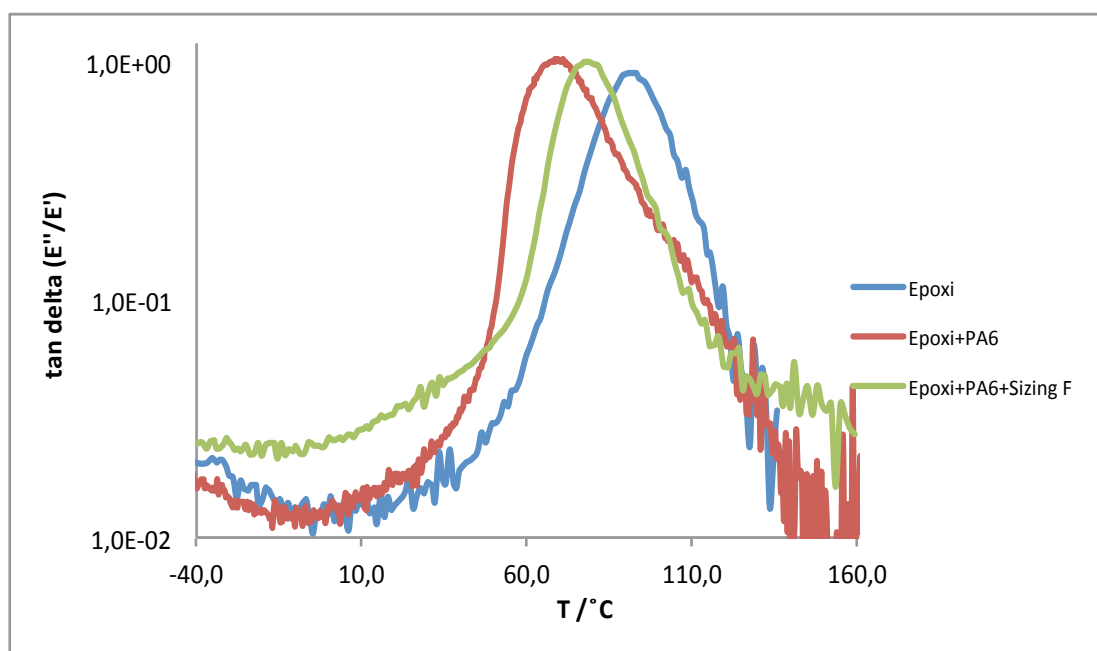


Figura 38. Fator de perda em função da temperatura para PA6.

- **Compósito termoendurecível com fibra PET**

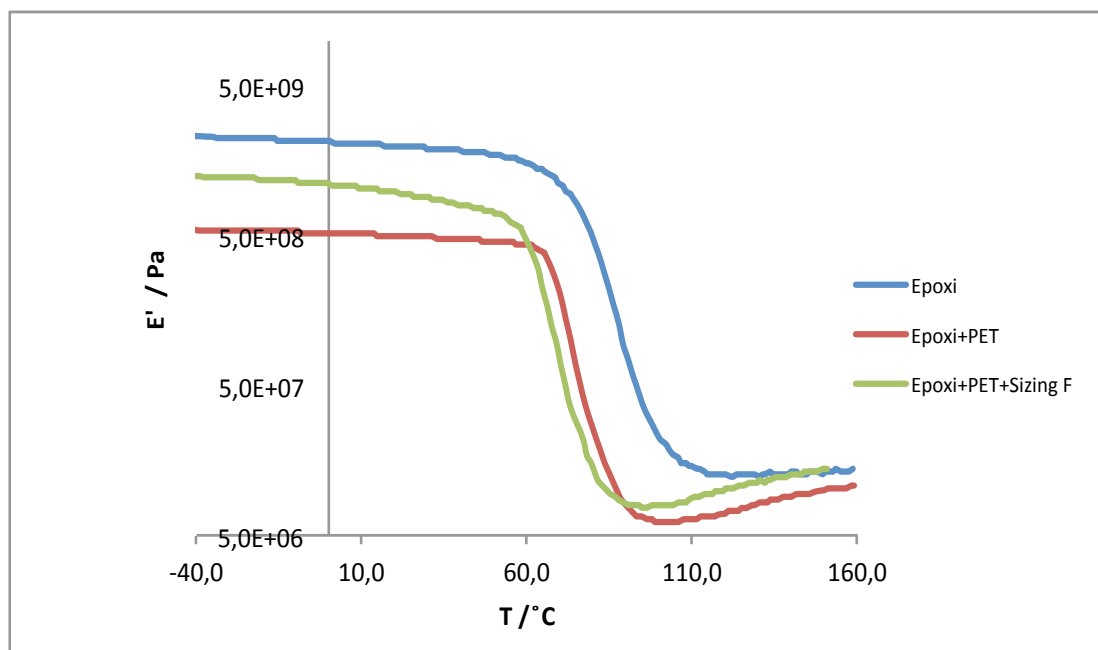


Figura 39. Módulo de armazenamento em função da temperatura para PET.

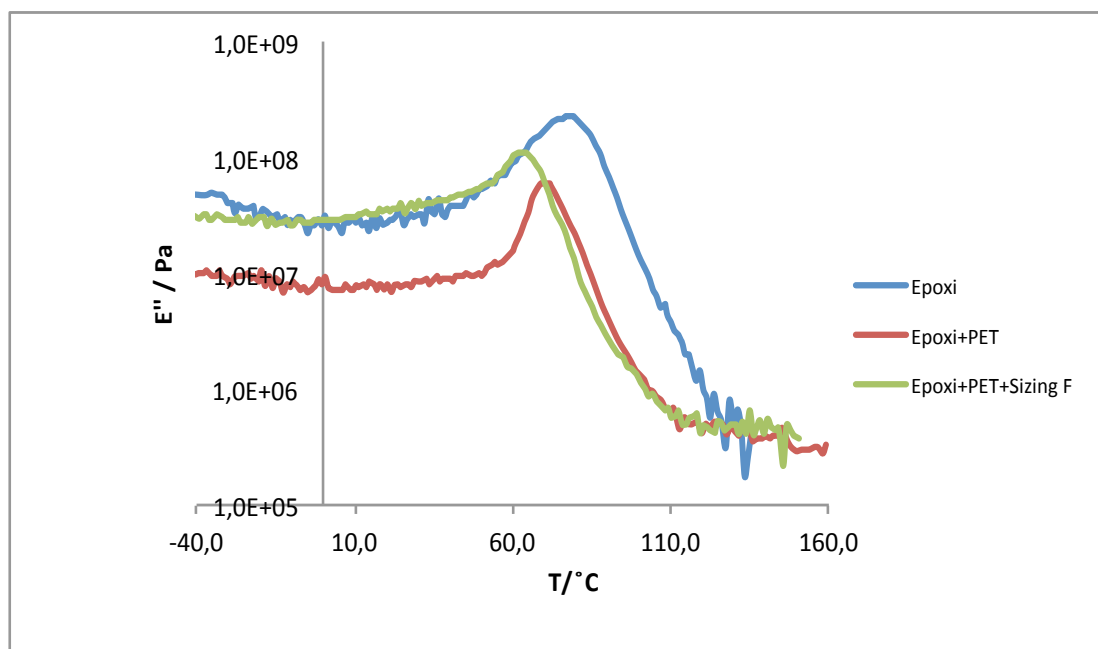


Figura 40. Módulo de perda em função da temperatura para PET.

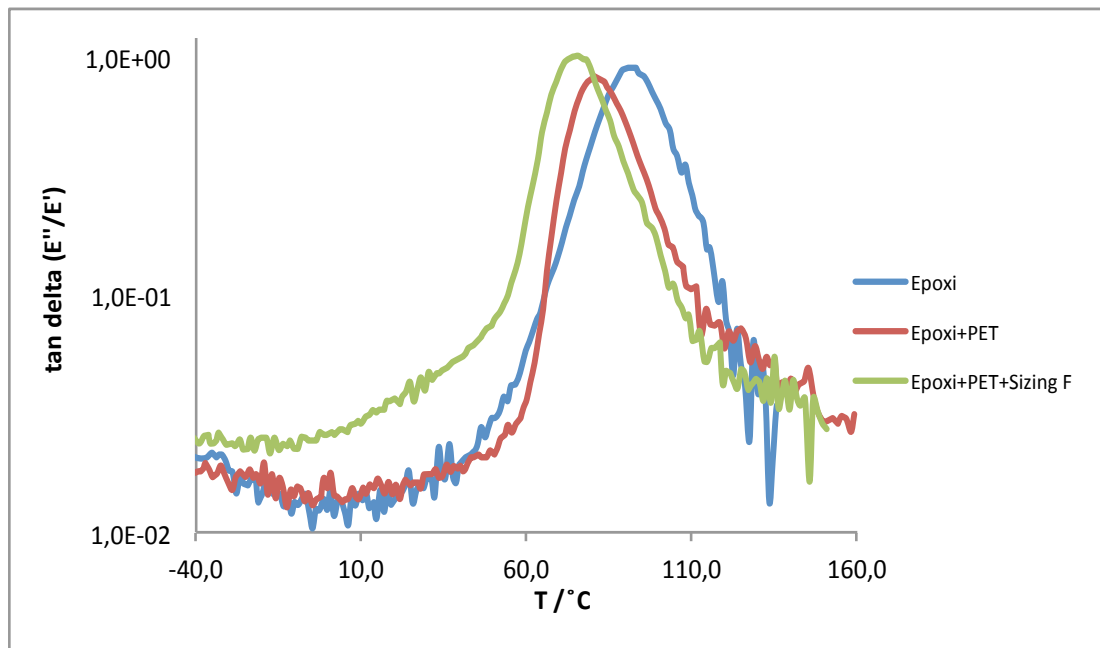


Figura 41. Fator de perda em função da temperatura para PET.