

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO DE COMPÓSITOS ESTRUTURAIS DE POLITETRAFLUORETILENO (PTFE) COM FIBRAS LONGAS

Cassius Riul, riul@sc.usp.br¹

Rodrigo Bresciani Canto, canto@sc.usp.br²

Volnei Tita, voltita@sc.usp.br²

Jonas de Carvalho, prjonas@sc.usp.br¹

¹Departamento de Engenharia Mecânica, EESC/USP, Av. Trabalhador São-carlense, 400, CEP: 13566-590, São Carlos - SP, Brasil

²Departamento de Engenharia de Materiais, Automobilística e Aeronáutica, EESC/USP, Av. Trabalhador São-carlense, 400, CEP: 13566-590, São Carlos - SP, Brasil

Resumo: Este trabalho tem como objetivo principal o estudo de compósitos estruturais de politetrafluoretileno (PTFE) com fibras longas, enfocando suas propriedades mecânicas. O PTFE é um polímero com características e propriedades atrativas para o desenvolvimento de produtos, como por exemplo: baixo coeficiente de atrito, elevada amplitude de temperatura de trabalho e baixa interação química. A aplicação deste polímero pode ser ampliada para projetos estruturais caso haja melhorias de algumas de suas propriedades mecânicas. O aumento de rigidez e de resistência mecânica pode ser obtido com a adição de fibras a uma matriz polimérica de PTFE, formando um compósito estrutural. Entretanto, apesar de o PTFE ser um material termoplástico, sua elevada viscosidade no estado fundido impede o uso de técnicas de injeção para a fabricação, que é então realizada geralmente pelo processo de compactação seguido de sinterização. Durante o processo de sinterização ocorre um complexo mecanismo de deformações, geralmente anisotrópicas e com grandes variações volumétricas, e consequentemente, para facilitar o processo de fabricação, os reforços comumente utilizados na indústria são pós metálicos, minerais e fibras curtas, diferentemente do proposto neste trabalho. Corpos-de-prova (CDPs) de PTFE puro, bem como, com diferentes frações volumétricas de reforço foram fabricados. Os compósitos estruturais foram obtidos pela deposição de camadas de pó de PTFE, e de tecidos de fibra de vidro pré-impregnados com PTFE, compactados e em seguida sinterizados. Os CDPs foram submetidos a ensaios de flexão três-pontos, verificando-se assim ganhos de rigidez e de resistência mecânica significativos para o PTFE reforçado. A análise da região fraturada de um CDP foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), verificando que o fenômeno de pull-out governa os mecanismos de falha do compósito fabricado, e portanto, sugerindo que a interação fibra-matriz é predominantemente mecânica.

Palavras-chave: PTFE, compósitos, fibras longas, ensaios de flexão três-pontos, compactação, sinterização

1. INTRODUÇÃO

O Politetrafluoretileno (PTFE) é um polímero de alto peso molecular que possui características de muito interesse para a indústria, as quais permitem um alto potencial de utilização deste material, como por exemplo: em juntas ou anéis de vedação – devido ao baixo coeficiente de atrito –, em componentes sujeitos à ação de produtos corrosivos – devido à baixa interação química – e em placas de circuito impresso (geralmente compostas com fibra de vidro) – devido à sua propriedade dielétrica e elevada amplitude de temperatura de trabalho (Hougham, 2002).

O PTFE apresenta alta viscosidade dinâmica no estado fundido, 10^{11} Pa.s (Tervoort et al., 2002), fato que torna praticamente inviável sua moldagem por injeção. Assim, o processo de fabricação de produtos à base de PTFE é realizado por compactação a frio do seu pó, seguida de sinterização. Nesse processo, o PTFE granulado ou em forma de pó é geralmente compactado em matrizes metálicas submetidas à ação de uma prensa uniaxial, ou em matrizes flexíveis (elastoméricas) no caso da prensagem isostática. O processo de sinterização consiste na aplicação de um tratamento térmico na peça compactada com temperatura máxima superior à temperatura de fusão. O processo de sinterização é responsável pelo aumento da coesão do material à medida que promove a coalescência dos grãos compactados – eliminando a eventual porosidade resultante do processo de compactação – e a interdifusão das cadeias poliméricas entre grãos adjacentes (Wu et al., 2002).

Apesar das características citadas, o PTFE apresenta algumas propriedades mecânicas inferiores em relação a outros polímeros de engenharia fazendo com que sua gama de aplicação seja reduzida. Desta forma, compósitos deste

material são geralmente utilizados e os tipos de reforços utilizados dependem da aplicação. Devido à dificuldades no processo de fabricação e ao complexo mecanismo de deformação desenvolvido durante a sinterização (Canto, 2007) do PTFE, é comum a aplicação de reforços geralmente com dimensões de mesma ordem de grandeza dos grãos do polímero, como por exemplo pós metálicos e minerais e fibras curtas (Bonnet, 2004). Entretanto, são raros os estudos em compósitos de PTFE que utilizam fibras longas como reforço (Gu e Liang, 2006) para a aplicação em componentes estruturais.

Visando melhorar algumas propriedades mecânicas e tornar possível o desenvolvimento de produtos estruturais mantendo as principais características do PTFE, este trabalho tem como objetivo verificar e quantificar, por intermédio de ensaios de flexão três-pontos, o ganho efetivo nas propriedades mecânicas, particularmente o módulo de elasticidade e a resistência mecânica, de um compósito com matriz de PTFE e fibras de vidro longas utilizando tecidos pré-impregnados com PTFE no intuito de facilitar a forma de manufatura.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a confecção dos corpos-de-prova (CDPs) foram usados dois materiais: PTFE e tecido plano de fibra de vidro pré-impregnado com PTFE. O PTFE utilizado para a matriz do compósito é o Teflon™ 6407 granulado (ou em forma de *pellets*) com densidade aparente de aproximadamente 0,86 g/cm³, de fabricação da DuPont e fornecido pela Tecnofluor Indústria e Comércio Ltda de Cotia-SP. O tecido bidirecional de fibra de vidro é o Chemfab™ 008 STD de fabricação da Saint-Gobain, com porcentagem em massa de 38% de fibra de vidro, cedido pela Saint-Gobain Cerâmicas & Plásticos Ltda de Vinhedo-SP.

Para a confecção dos CDPs foi construído um molde em aço inox 420, com superfícies retificadas, o qual foi temperado (com dureza resultante de 52 HRC) e cuja cavidade paralelepípeda possui 120 mm de comprimento, 15 mm de largura e 60 mm de altura. Para a prensagem e ensaios de flexão três-pontos foi usada uma máquina universal de ensaios EMIC, modelo DL-10000, com capacidade máxima de 100 kN, sendo que os ensaios de flexão foram realizados com uma célula de carga com capacidade máxima de 0,5 kN, devidamente calibrada. O processo de sinterização foi realizado em forno com monitoramento de temperatura computadorizado, com variação máxima no controle de $\pm 1^\circ\text{C}$ e circulação interna para convecção forçada que garante a homogeneidade de temperatura na região onde foram sinterizados os CDPs. As fotomicrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em um equipamento LEO com detector OXFORD, operando com feixe de elétrons de 20 kV. As amostras foram recobertas com 20 nm de ouro em um metalizador BALSERS modelo SDC 050 e mantidas em dessecador até o momento de análise.

Os CDPs para os ensaios de flexão três-pontos foram obtidos conforme esquematizado na Fig. (1). A etapa de compactação foi realizada pela deposição, na cavidade da matriz, de camadas intercaladas e igualmente espaçadas de PTFE e cortes do tecido com dimensões apropriadas para se ajustar à cavidade da matriz. Após montadas as camadas, os CDPs foram pré-compactados com uma tensão de aproximadamente 5 MPa e posteriormente compactados pela máquina de ensaio, com velocidade de compactação controlada de 0,5 mm/min, a uma força máxima de 72 kN, que equivale a uma pressão na face superior de 40 MPa.

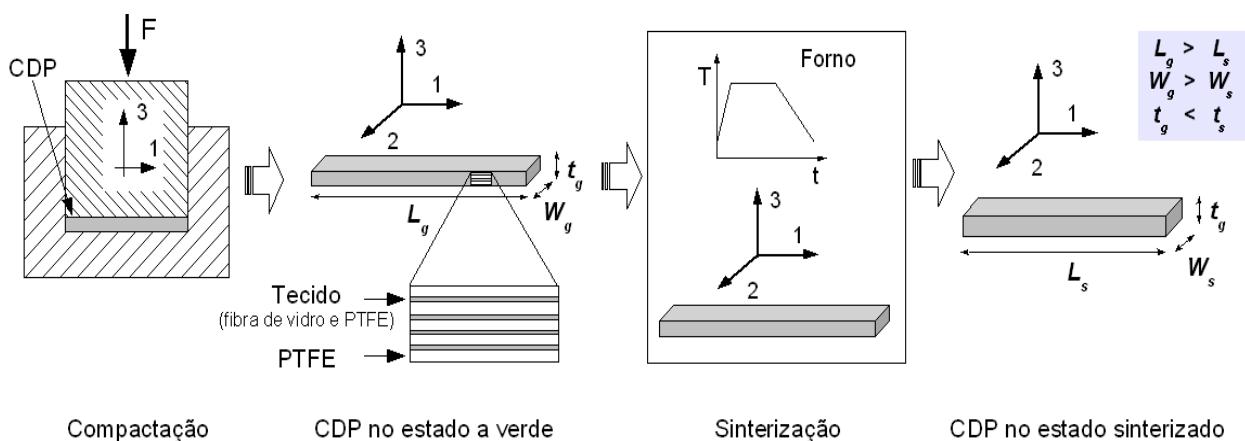


Figura 1. Processo de fabricação dos corpos-de-prova.

Após prensados, os CDPs foram submetidos ao processo de sinterização. Foi aplicada uma rampa com taxa de aquecimento constante de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ até atingir um patamar de temperatura de 365°C (temperatura de sinterização) com duração de 100 minutos e finalmente uma rampa com taxa de resfriamento constante de $0,6^\circ\text{C}/\text{min}$. Vale ressaltar que a temperatura de sinterização é superior à temperatura de fusão, que é de aproximadamente 344°C para o material a verde, porém, inferior à temperatura de início da degradação do material, que se dá a 390°C (Ebnasajjad, 2000; Canto,

2007). Os CDPs foram sinterizados um por vez, em uma região pré-avaliada do forno em que se averiguou uma boa homogeneidade na temperatura (variação menor que 2°C), garantindo a repetividade do tratamento térmico.

Devido ao complexo mecanismo de deformação do PTFE durante o processo de sinterização (Canto, 2007), o corpo-de-prova apresenta deformações residuais anisotrópicas, sendo que o material se expande na direção de compactação (direção 3) e se contrai nas direções perpendicular à compactação (direções 1 e 2), conforme é ilustrado na Fig. (1). Assim, L_g , W_g e t_g são respectivamente: comprimento, largura e altura do CDP no estado a verde e, L_s , W_s e t_s são respectivamente, comprimento, largura e altura do CDP no estado sinterizado.

Com base nos resultados obtidos por Canto (2007) pode-se considerar que amostras de PTFE, compactadas e sinterizadas nas condições descritas neste trabalho, possuem porosidade desprezível após sinterização. Desprezando-se o eventual aparecimento de novos vazios na sinterização dos CDPs reforçados, pode-se considerar que a fração volumétrica de fibras é definida pela Eq. (1):

$$v_f = \frac{V_f}{V} = \frac{V_f}{V_f + V_p} \quad (1)$$

em que v_f representa a fração volumétrica de fibras, V_f o volume de fibras, V o volume total do CDP, V_p o volume de PTFE contido no tecido somado ao volume de PTFE adicionado para formar a matriz. A densidade, ρ_s , dos CDPs após a sinterização pode ser calculada pela Eq. (2), sendo que m é a massa do CDP. A densidade da fibra foi adotada da literatura como sendo de 2,5 g/cm³ (Brian, 2004).

$$\rho_s = \frac{m}{V_f + V_p} \quad (2)$$

As dimensões dos CDPs foram baseadas na norma ASTM D790-96a (ASTM, 1996). Os CDPs foram então submetidos ao ensaio de flexão três-pontos, usando uma distância entre os apoios inferiores – *span* (S) – de 80 mm e célula de carga de 0,5 kN. O ensaio foi controlado pelo deslocamento do atuador da máquina de ensaios, sendo adotada a velocidade constante de 0,25 mm/min – correspondente à taxa de deformação de aproximadamente $4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ na superfícies inferior e superior do CDP. Os ensaios foram realizados em ciclos de carregamento-descarregamento e as tensões e deformações são calculadas pelas equações (Eq. (3)):

$$\sigma^f = \frac{3FS}{2W_s t_s^2} \quad \text{e} \quad \varepsilon^f = \frac{6yt_s}{S^2} \quad (3)$$

sendo σ^f a tensão de flexão calculada, F a força de reação no atuador, ε^f a deformação calculada e y o deslocamento aplicado. É importante ressaltar que estas expressões são baseadas nas hipóteses de Kirchhoff – o carregamento no plano transversal permanece plano e perpendicular ao eixo de simetria longitudinal do CDP com $t \ll S$ – e ainda, são válidas para pequenas deformações e material no regime elástico-linear. Entretanto, essas relações foram utilizadas para descrever as tensões e deformações durante o ensaio, no qual o material é submetido a grandes deformações, apresentando comportamento viscoelástico não-linear e plasticidade. Tais aproximações são aceitáveis para fins comparativos entre os CDPs com diferentes frações volumétricas de fibras.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a análise proposta neste trabalho foram compactados e sinterizados 4 CDPs com diferentes frações volumétricas de fibras, conforme mostrado na Tab. 1. Apesar de o número de CDPs serem limitados, nesta análise preliminar não se buscou uma caracterização quantitativa das propriedades mecânicas do material, mas sim uma análise comparativa para verificar a viabilidade em se reforçar o PTFE com fibras longas, considerando as dificuldades na fabricação.

Tabela 1 - Corpos-de-prova para ensaios de flexão três-pontos

Corpos-de-prova	camadas de tecidos	v_f (%)	ρ_s (g/cm ³)
CDP 1	-	0	2,12
CDP 2	4	1,7	2,13
CDP 3	8	3,2	2,13
CDP 4	16	6,2	2,15

As dificuldades referidas no processo de fabricação se devem principalmente ao comportamento termomecânico do material durante a sinterização. Quando submetido à temperatura de sinterização (365°C), o material se expande devido à dilatação térmica e a fusão cristalina. Após o resfriamento, o material se contrai devido a re-cristalização parcial e à contração térmica apresentando deformação residual negativa na direção perpendicular à compactação e positiva na direção de compactação (Canto, 2007). No entanto, a presença dos tecidos de fibra de vidro limitam estas deformações e as dimensões finais dos CDPs dependem fortemente da fração volumétrica de fibras, conforme mostrado nos gráficos da Fig. (2a) e Fig. (2b).

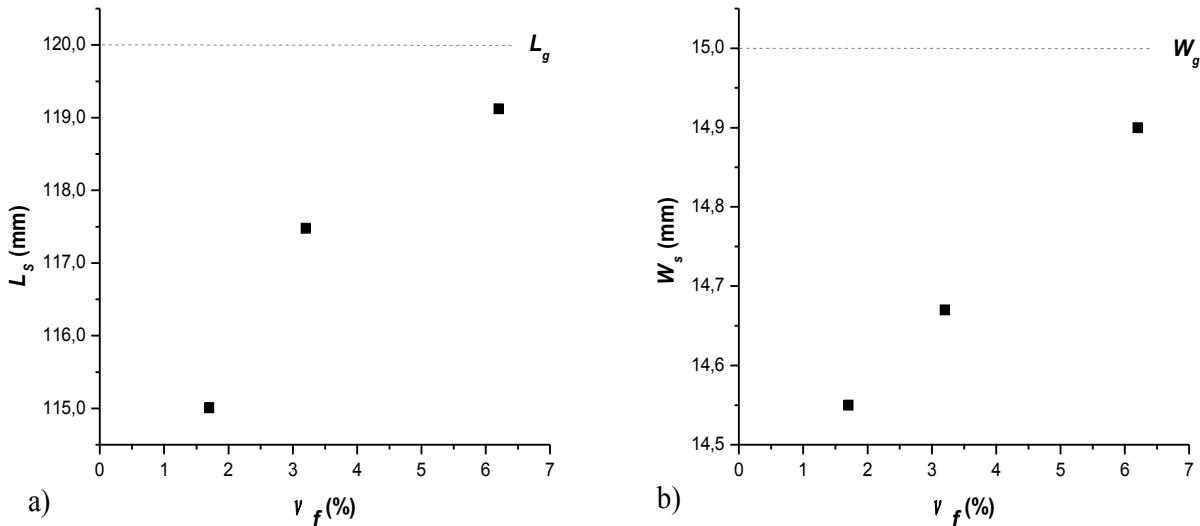


Figura 2. Dimensões finais dos corpos-de-prova após sinterização comparados com a dimensão no estado a verde para as diferentes frações volumétricas de fibras.

A Figura (3a) mostra as curvas da tensão em função da deformação nas superfícies inferiores ($L_s/2$) de 4 CDPs com diferentes frações volumétricas de fibras. Observa-se um aumento gradual na inclinação das curvas, bem como na resistência máxima, na medida em que a fração volumétrica de fibras aumenta, mostrando um ganho de rigidez crescente. As curvas de descarregamento do primeiro ciclo, Fig. (3b), foram utilizadas para quantificar o módulo de Young à flexão E^f , obtendo-se um ganho de aproximadamente 2,7 vezes no material com $v_f=6,2\%$ em relação ao material sem fibras.

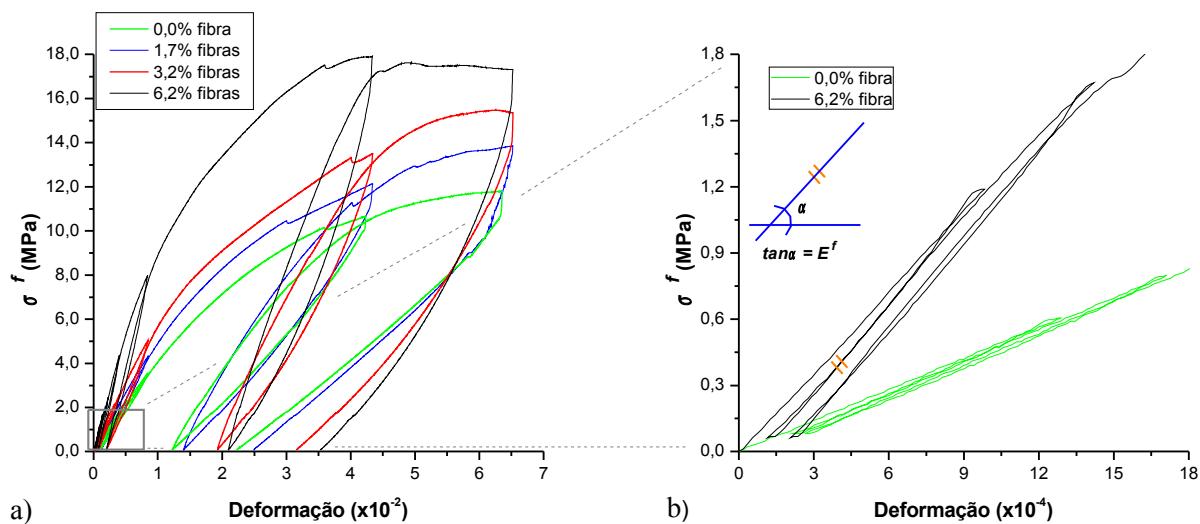


Figura 3. Curva da tensão de flexão em função da deformação de flexão nas superfícies inferiores de 4 CDPs com diferentes frações volumétricas de fibras.

A Figura (4a) mostra a evolução do módulo de Young à flexão em função da fração volumétrica de fibra. Apesar da restrita quantidade de ensaios, foi possível concluir que há uma clara tendência do aumento do módulo de Young com o aumento da fração volumétrica de fibras. O mesmo acontece para o gráfico de tensão máxima na superfície inferior do

CDP ($L_s/2$) mostrado na Fig. (4b), onde nota-se uma tendência do aumento dessa propriedade em função da fração volumétrica de fibras, porém seguindo uma evolução diferente.

Vale ressaltar que o aumento das propriedades mecânicas estudadas está relacionado ao efeito da maior rigidez do reforço incorporado, mas também pode estar associado à diminuição da eventual micro-flambagem das fibras na direção longitudinal devido à menor contração induzida no processo de sinterização na medida em que a fração de fibras aumenta, conforme mostrado na Fig. (3b).

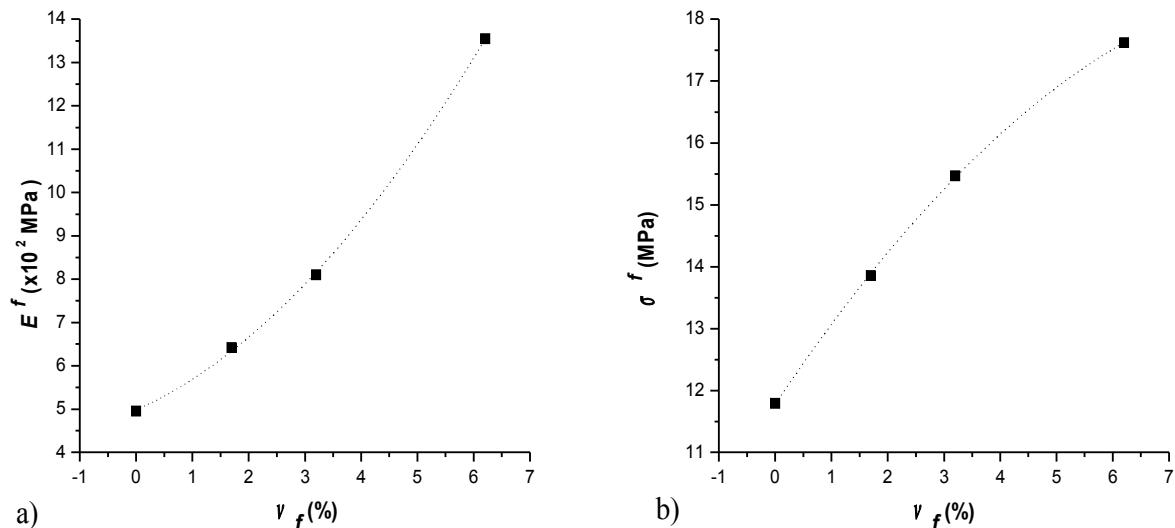


Figura 4. a) Curva de tendência da evolução do módulo de Young à flexão em função da fração volumétrica; b) Curva de tendência da evolução da tensão máxima em função fração volumétrica.

Na Figura (5) é mostrada uma fotomicrografia de MEV obtida da região central de um CDP ($L_s/2$). Devido à elevada ductilidade da matriz de PTFE não ocorre a fratura dos CDPs durante o ensaio. Com intuito de se fazer uma avaliação preliminar da interação fibra-matriz optou-se em fraturar por impacto um CDP ensaiado. É sabido que a superfície de falha de um CDP fraturado, sob carregamento quase-estático, poderá apresentar mecanismos de falha diferente dos apresentados por um CDP impactado. No entanto, pôde-se observar que houve uma interação entre o PTFE adicionado para compor a matriz com o PTFE pré-impregnado do tecido de fibra de vidro. Esta interação pode ser resultante da interdifusão de cadeias poliméricas, relatada por Wu et al. (2002). No entanto, a imagem mostra a ausência de adesão entre as fibras e a matriz de PTFE, sugerindo que a interação fibra-matriz pode ser resultante de um acoplamento predominantemente mecânico. Este comportamento pode ser explicado pela baixa interação química do PTFE com a grande maioria dos materiais. Segundo Bonnet (2004), somente alguns produtos compostos com cloro ou fluor podem interagir quimicamente com o PTFE.

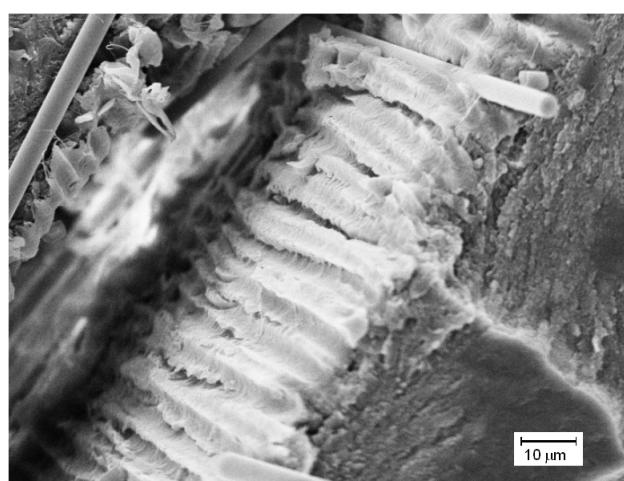


Figura 5. Fotomicrografia de MEV mostrando a união entre os PTFE, do tecido e o PTFE da matriz, e desprendimento das fibras.

4. CONCLUSÕES

Este estudo preliminar mostrou a viabilidade da fabricação de compósitos de matriz de PTFE e fibras longas, visando aplicações estruturais, com relativo ganho de rigidez e de resistência mecânica, mesmo utilizando-se de frações volumétrica de fibras relativamente baixas. Pela evolução das propriedades mecânicas observadas espera-se obter melhores resultados com aumento na fração volumétrica de fibras. Análises de MEV indicam a predominância do mecanismo de *pull-out* na falha do compósito e uma baixa interação química fibra-matriz.

Um estudo mais aprofundado será realizado e são muitas as variáveis a serem estudadas, como por exemplo, diferentes tensões máximas de compactação, tempos de sinterização e aumento na fração volumétrica de fibras, que podem interferir consideravelmente nas propriedades mecânicas do material. Além disso um maior número CDPs, de ensaios e eventuais diferentes tipos de ensaios possibilitarão uma caracterização mais ampla e confiável para este novo tipo de compósito. A interação química fibra-matriz pode ser melhorada por intermédio de tratamento da superfície da fibra como usualmente feito para outros tipos de compósitos.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Tecnofluor Indústria e Comércio Ltda e a Saint-Gobain Cerâmicas & Plásticos Ltda pelos materiais e informações fornecidas, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e ao Departamento de Engenharia de Materiais, Automobilística e Aeronáutica da EESC/USP pela disponibilidade da máquina universal de ensaios.

6. REFERÊNCIAS

- Bonnet, J., 2004, “Polymères fluorés. Techniques de l'Ingénieur” – AM3390.
- Brian S. M., 2004, “An Introduction to Materials Engineering and Science for Chemical and Materials Engineers”, A John Wiley & Sons, inc., PP. 107.
- Canto, R. B., 2007, “Estudo teórico e experimental do processo de compactação e sinterização do politetrafluoretileno (PTFE)”, tese de doutorado, Universidade de São Paulo – Brasil/École Normale Supérieure de Cachan – França.
- Ebnesajjad, S., 2000, “Fluoroplastics, Volume 1 - Non-Melt Processible Fluoroplastics”, William Andrew Publishing/Plastics Design Library, pp. 90-148.
- Gu, A., Liang G., 2006, “New Approach to Fabricate Densified Continuous Fiber Reinforced Polytetrafluoroethylene Composites with Significantly Improved Interfacial Bonding and Mechanical Properties”, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 104, 3588-3591.
- Hougham, G., Cassidy, P. E., Johns, K., Davidson, T., 2002 “fluoropolymers 2: properties”, Kluwer Academic Publishers, New York, 427 p.
- Tervoort, T. A., Visjager, J. F. and Smith, P., 2002, “Melt-processable poly(tetrafluoroethylene) – compounding, fillers and dyes”, Journal of Fluorine Chemistry, Vol. 114, pp. 133-137.
- Wu, J.J., Buckley, C.P. and O’Connor, J.J., 2002, “Mechanical integrity of compression-moulded ultra-high molecular weight polyethylene: effects of varying process conditions”, Biomaterials, Vol. 23, pp. 3773-3783.

7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.

EVALUATION OF MECHANICAL BEHAVIOR OF STRUCTURAL COMPOSITES OF POLYTETRAFLUORETHYLENE (PTFE) WITH LONG FIBERS

Cassius Riul, riul@sc.usp.br¹

Rodrigo Bresciani Canto, canto@sc.usp.br²

Volnei Tita, voltita@sc.usp.br²

Jonas de Carvalho, prjonas@sc.usp.br¹

¹Departamento de Engenharia Mecânica, EESC/USP, Av. Trabalhador São-carlense, 400, CEP: 13566-590, São Carlos - SP, Brasil

²Departamento de Engenharia de Materiais, Automobilística e Aeronáutica, Av. Trabalhador São-carlense, 400, CEP: 13566-590, São Carlos - SP, Brasil

Abstract: The main objective of this work is to study the composites of polytetrafluorethylene (PTFE) reinforced with long fibers in order to develop their mechanical properties in structural applications. The PTFE is a polymer with attractive properties and characteristics that allow several industrial applications, for example: low friction coefficient, high work temperature amplitude and low chemical interaction. However, the application of this polymer can be extended to structural projects increasing some mechanical properties. The association of PTFE properties with an increase in stiffness and mechanical strength can be achieved with the development of composites constructed by a PTFE polymeric matrix reinforced with fibers. Nevertheless, although PTFE is a thermoplastic material, its high molten viscosity prevents the use of melt injection techniques, and consequently, manufacturing is often carried out by the compaction process followed by sintering. During the sintering process, there is a complex mechanism of deformation, which is generally anisotropic and with great volumetric variation, and thus, in order to favor the manufacturing process, the reinforcement additions usually used in the industry are metallic powder, minerals or short fibers. Differently, in this work, the use of long fibers is proposed. In this first study, specimens were manufactured by the deposition of PTFE powder layers and fiberglass fabrics preimpregnated with PTFE, compacted and then sintered. The composite material with different reinforcement volumetric fractions was submitted to three-point bending tests. The analysis of the fractured region of a specimen was done by scanning electronic microscopy SEM, suggesting that the pull-out phenomenon is the most important failure mechanism. Despite the fact that the matrix fiber is a result of exclusively mechanical coupling, the results of the mechanical tests show significant gains of mechanical stiffness and strength.

Keywords: PTFE, composites, long fibers, three-point bending test, compaction, sintering