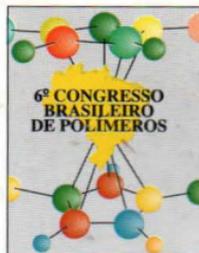




IX International Macromolecular  
Colloquium

306628



# 6º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

## IX INTERNATIONAL MACROMOLECULAR COLLOQUIUM

11 a 15 de novembro de 2001  
Centro de Convenções do Hotel Serrano  
Gramado/RS

Promoção:



Associação Brasileira de Polímeros

Instituto de Química da Universidade  
Federal do Rio Grande do Sul (IQ/UFRGS)

# COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO/FIBRA DE VIDRO USANDO VINILTRIOXISILANO COMO AGENTE DE ADESÃO INTERFACIAL



Afonso H. O. Félix<sup>1\*</sup>, Sônia M. B. Nachtighall<sup>2</sup>, Nilo S. M. Cardozo<sup>3</sup>, Raquel S. Mauler<sup>4</sup>

<sup>1\*</sup> Departamento de Engenharia Química da UFRGS – ahof@enq.ufrgs.br; Rua Eng. Luis Englert sn, CEP 90040-040, Porto Alegre – RS – Brasil, <sup>2</sup> Departamento de Química Orgânica – IQ -UFRGS – nachtiga@if.ufrgs.br;

<sup>3</sup> Departamento de Engenharia Química da UFRGS – nilo@enq.ufrgs.br; <sup>4</sup> Departamento de Química Orgânica IQ – UFRGS, mauler@if.ufrgs.br

## *Polypropylene/glass fiber composites using vinyltriethoxysilane as coupling agent*

Polypropylene (PP) composites with short glass fibers using vinyltriethoxysilane as coupling agent are the focus of this work. The functionalization reaction of PP with VTES in an internal mixer was studied. Composites containing glass fiber (20wt%) were obtained by internal mixing and, in a preliminary study, by reactive extrusion. Functionalization reaction of PP with VTES occurs by internal mixing and by reactive extrusion, even without using a radical initiator. The melt properties were monitored during processing by a torque sensor at the mixing chamber. Micrographies obtained by scanning electron microscopy (SEM) showed that the adhesion at the interface matrix/fiber was improved in the presence of VTES. Analysis of melt flow index (MFI) of the composites obtained by reactive extrusion shows that the processing condition which supplies a lower shear rate allows to preserve the polymer properties .

### Introdução

O polipropileno é um polímero que tem sido aplicado cada vez mais em compósitos com fibras de vidro, devido ao grande desenvolvimento na tecnologia de adesão na interface de polímeros com cargas inorgânicas. Em geral, estas técnicas baseiam-se na utilização de um terceiro componente na mistura, que consiste numa molécula quimicamente similar com a superfície hidrofílica da fibra e também com a matriz polimérica. Os agentes de adesão mais empregados são silanos, com a estrutura do tipo  $X_3SiRY$ , onde X são grupos hidrolizáveis e Y é um grupo funcional orgânico<sup>1</sup>.

Os silanos melhoram significativamente a adesão entre a matriz polimérica e cargas inorgânicas tais como mica<sup>2</sup>, fibra de vidro<sup>3</sup> e talco<sup>4</sup>. Estes agentes podem ser aplicados em um pré-tratamento da superfície da fibra, ou então através do uso de resinas previamente funcionalizadas. Han, Kwack e Luo<sup>5,6</sup> desenvolveram estudos sobre o efeito de aminosilanos e titanatos nas propriedades reológicas e mecânicas do polipropileno e seus compósitos com fibra de vidro e  $CaCO_3$ . Segundo este estudo, estes agentes reagem com a resina formando uma ligação covalente. A funcionalização de poliolefinas pode ser realizada através da graftização de viniltrimetoxi- e viniltriethoxysilano à cadeia do polímero, utilizando-se iniciador radicalar<sup>7-9</sup>.

O objetivo deste trabalho é investigar a utilização de viniltriethoxysilano como agente de adesão em compósitos de polipropileno com fibra de vidro,

analisando-se a ocorrência de reações de funcionalização da matriz com o silano em câmara de mistura. Também são estudadas condições para obtenção destes compósitos por extrusão reativa.

### Experimental

Foi empregado polipropileno HS901 da OPP Petroquímica (índice de fluidez MFI < 0,3 dg/min), sem aditivos. As fibras de vidro (FV) curtas foram da Owenscorning, como feixes de fios cortados (2,5~5 mm, diâmetro de 10 $\mu$ m). Viniltriethoxysilano (VTES) empregado foi o GF56 Wacker, 97%, aplicado diretamente. O iniciador foi o peróxido de dicumila (DCP) 98% da Aldrich Chemical Company.

As reações e misturas foram realizadas em câmara de mistura (Haake Rheomix 600) e extrusora reativa (Haake Rheomex PTW16/25).

### *Reações em câmara de mistura:*

O polímero foi introduzido na câmara previamente saturada com Ar a 180 °C e 50 rpm, com monitoramento de torque. Após dois minutos, foi adicionada uma solução do DCP dissolvido no VTES. O tempo total de processamento foi 10 min. A fibra de vidro, quando utilizada, foi adicionada juntamente com o polímero. Os produtos foram picados e mantidos sob vácuo a 80°C por 8 hs para extração de voláteis.

Uma fração do material foi prensada em uma prensa hidráulica Carver, série Monarch, modelo 3710-ASTM, a 180°C, 1,5 min e 2,5ton/cm<sup>2</sup>, obtendo-se

filmes que foram submetidos a análise de FTIR (Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier). Foi utilizado um espectrômetro FTIR Mattson 3020, série Galaxy 3000, analisando-se a região do número de onda compreendida entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Reações em extrusora reativa:

Foi utilizada uma extrusora com duplo parafuso, dotada de cinco zonas com aquecimento independente: 1) zona de alimentação, dotada de um dosador de sólidos; 2) zona de alimentação secundária, dotada de um dosador de líquidos; 3) uma zona intermediária de mistura; 4) zona de vácuo e 5) matriz. A matriz é cilíndrica com 20mm de comprimento e 1mm de diâmetro. O perfil de temperaturas foi mantido constante em 180/180/190/200/200°C, bem como a taxa de adição de líquidos no alimentador secundário (0,2mL/min), variando-se as concentrações de reagentes na solução. Foram estudadas duas condições de processamento, variando-se a taxa de alimentação e rotação dos parafusos. O ponto de operação foi determinado de tal forma que não houvesse acúmulo de polímero fundido na seção de vácuo, evitando assim a obstrução desta saída. Condição A) 2g/min e 90 rpm (amostra A1); Condição B) 4g/min e 130 rpm (amostra B1 e B2).

Corpos de prova para microscopia eletrônica de varredura foram preparados por fratura frágil após imersão em nitrogênio líquido por 10 min. A análise de microscopia eletrônica de varredura foi obtida num microscópio eletrônico JEOL JSM 5800. Os ensaios de índice de fluidez MFI foram feitos em um plastômetro CEAST Melt Flow Junior a 230°C, com peso de 2,16Kg, segundo a norma ASTM D1238.

## Resultados e Discussão

### Funcionalização em câmara de mistura

Foram feitas reações de funcionalização do PP com VTES (amostras F1 a F5) em câmara de mistura para verificar o comportamento deste sistema.

As amostras foram submetidas a análise de espectrometria no infravermelho. Neste espectro são calculadas as áreas das seguintes bandas: A1) 1055 a 1142  $\text{cm}^{-1}$ , relativa a deformação das ligações (O–C–Si) do grupo VTES; e A2) 877 a 914  $\text{cm}^{-1}$ , relativa a deformação da ligação (C – H) do PP.

A relação A1/A2 é proporcional ao teor de VTES incorporado à cadeia do polímero. O valor deste índice para o polipropileno puro é 0,6. Na tabela 1 verifica-se que o aumento da concentração de VTES ocasiona aumento do índice A1/A2. Isto ocorre tanto para reações com iniciador (DCP) como naquelas em que não é utilizado iniciador. Isto indica que o VTES é incorporado à cadeia do polímero em câmara de mistura, mesmo sem a utilização de iniciador radicalar.

Pela tabela 1 também se observa que o índice A1/A2 é maior nas reações em que foi utilizado DCP do que naquelas sem DCP. Isto acontece porque na

presença de iniciador, forma-se uma maior concentração de macro-radicaís que adicionam o VTES presente no meio reacional.

**Tabela 1:** Funcionalização em câmara de mistura

Amostra	VTES (g%)	DCP (g%)	A1/A2 (adimens.)	Torque* (N.m)
PP	0	-	0,6	4,42
F1	1	-	1,64	7,67
F2	2	-	2,54	6,37
F3	1	0,1	1,9	3,18
F4	2	0,1	3,54	2,91
F5	3	0,1	5,22	2,56

\* Valor médio obtido nos 10s finais

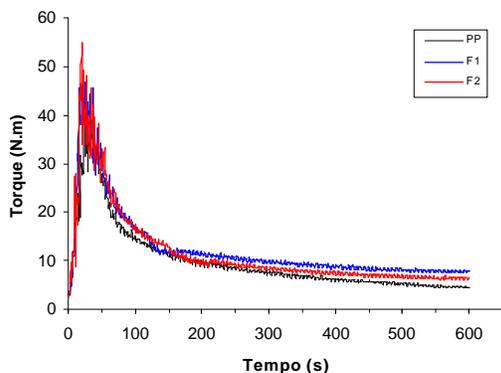
Desvio padrão = 0.01 N.m

Embora a presença de iniciador ocasione aumento na incorporação de VTES ao polímero, ela ocasiona também o aumento da incidência de reações de quebra da cadeia (cisão  $\beta$ ) do polipropileno, originando um produto com menor peso molecular, e, conseqüentemente, menor viscosidade.

Nas figuras 1 e 2 observa-se as curvas de torque aplicado pelos rotores da câmara de mistura em função do tempo. Observando-se a curva do PP, verifica-se que no período inicial do processamento ocorrem picos de torque máximo relativos a fusão do polímero, que foi introduzido sólido na câmara. Após a fusão, o torque diminui gradualmente a uma pequena taxa, na medida em que a temperatura da massa fundida aumenta, ocasionando diminuição da viscosidade. Paralelamente a este fenômeno, a formação de mecano-radicaís pode provocar a quebra das cadeias do polímero (cisão  $\beta$ ) o que também ocasiona a diminuição da viscosidade do sistema. Após 10 minutos, o polipropileno apresenta um valor de torque de 4,42 N.m (tabela 1).

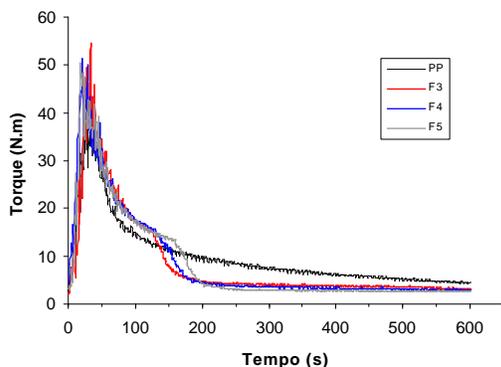
Observa-se pela figura 1 que na presença de VTES (sem iniciador) os produtos apresentam um valor final de torque superior àquele do PP puro, embora o aumento da concentração de VTES ocasione redução deste valor. O aumento da viscosidade final do produto ocasionado pela presença do VTES pode ser explicado pelo fato de que a incorporação de VTES à cadeia do polímero seja uma etapa de propagação da reação radicalar que concorre com a reação de quebra da cadeia (cisão  $\beta$ ), diminuindo a incidência deste fenômeno, originando assim cadeias com maior peso molecular.

No entanto, o aumento de VTES no meio pode ocasionar um outro efeito em paralelo. Como o torque é medido durante a reação, o VTES que não reagiu está disperso no meio reativo, o que pode provocar a plastificação no escoamento, provocando a redução da viscosidade. Assim, o produto com 2% de VTES apresenta um valor intermediário de torque final, entre o PP puro e o produto com 1% de VTES.



**Figura 1:** Torque x tempo para funcionalizações sem peróxido, em câmara de mistura (180°C, 50rpm, 10min): **PP** – polipropileno puro, **F1** – 1% VTES, **F2** – 2% VTES

Na figura 2 estão as curvas de torque dos produtos em que foi utilizado o iniciador. Observa-se que após o tempo de 2 min. (120s), quando foi realizada a adição de VTES e DCP, ocorreu uma diminuição acentuada da viscosidade do meio, devido à maior incidência de reações de quebra de cadeia.



**Figura 2:** Torque x tempo para funcionalizações em presença de peróxido (0.1 g% DCP) em câmara de mistura (180°C, 50rpm, 10min): **PP** – polipropileno puro, **F3** – 1% VTES, **F4** – 2% VTES, **F5** – 3% VTES

### Compósitos PP/Fibra de vidro

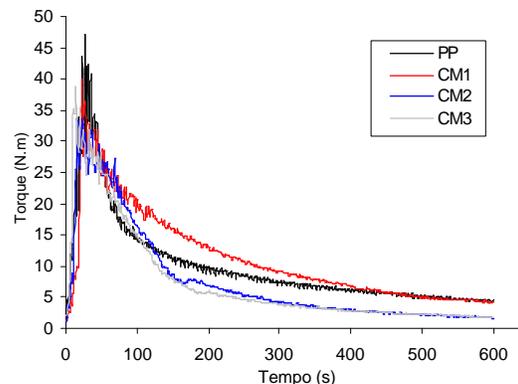
Na tabela 2 estão listados os compósitos de PP com 20% de fibras de vidro obtidos por câmara de mistura. Estas amostras foram obtidas sem a adição de DCP.

Comparando-se pela figura 3 as curvas de torque do PP puro com o PP/fibra de vidro (CM1), verifica-se que a presença da fibra de vidro no polipropileno ocasiona um valor de torque superior ao do PP durante os primeiros 8 minutos de processamento. Após este tempo, o torque resultante da mistura com fibra de vidro tende a diminuir a uma pequena taxa, até que em 10 minutos o valor final do torque é inferior ao do PP puro (tabela 2).

**Tabela 2:** Compósitos em câmara de mistura

Amostra	VTES g %	Fibra vidro g %	Torque* (N.m)
PP	-	-	4,42
CM1	-	20	4,23
CM2	3,5	20	1,73
CM3	5	20	1,79

\* Média dos últimos 10s  
Desvio padrão = 0.01 N.m

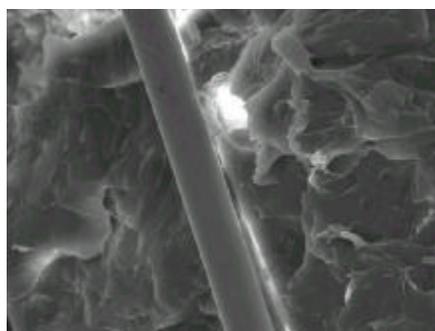


**Figura 3:** Torque x tempo compósitos em câmara de mistura (180°C, 50rpm, 10min): **PP** – polipropileno puro, **CM1** – PP /FV (80:20), **CM2** – PP/FV/VTES(76.5:20:3.5), **CM3** – PP/FV/VTES (75:20:5)

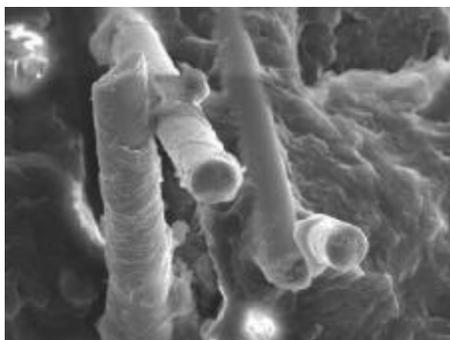
Nas amostras em que o VTES é utilizado (CM2 e CM3), o torque diminui acentuadamente a partir do instante em que este é adicionado na câmara (120s), originando valores de torque inferiores ao do composto sem VTES.

Como as concentrações de VTES aplicadas aqui foram superiores àquelas aplicadas na etapa de funcionalização em câmara de mistura, o efeito de plastificação no escoamento das cadeias foi mais acentuado, mascarando assim o efeito da interação do polímero com a fibra de vidro durante o processamento.

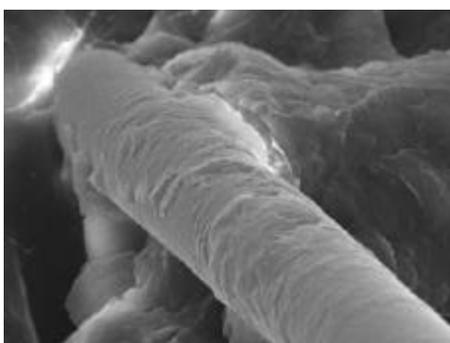
Nas fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (figura 4) pode-se observar que a amostra em que não foi aplicado o VTES apresenta as superfícies da fibra livres de polímero, comprovando a fraca interação da fibra com a matriz (fig.4a). Já nas figuras 4b e 4c, são apresentadas as superfícies da fibra de vidro recobertas com polímero, o que comprova que o VTES promove a adesão entre a matriz e a superfície da fibra. Além disso, observa-se nestas figuras que as fibras sofreram preferencialmente ruptura ao invés de descolamento da matriz polimérica.



(a)



(b)



(c)

**Figura 5:** Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (20kV):

a) PP /FV (80:20), b) PP/FV/VTES (76.5:20:3.5),  
c) PP/FV/VTES (75:20:5)

Foi realizado um estudo preliminar das condições de processamento dos compósitos de PP contendo 20% de fibra de vidro em extrusora reativa. As amostras obtidas neste estudo estão descritas na tabela 3.

É possível verificar que a extrusão reativa provoca um aumento drástico do índice de fluidez do polímero. O índice de fluidez do PP é  $< 0.3$  dg/min. O compósito contendo 20% de fibra de vidro, obtido pelo método A apresenta menor índice de fluidez do que aquele obtido pelo método B. O aumento da velocidade de rotação do parafuso de 90 para 130 rpm, embora diminua o tempo de residência do polímero no leito da extrusora, aumenta muito a taxa de cisalhamento, o que ocasiona maior incidência de quebra da cadeia do polímero.

No entanto a adição de uma pequena concentração de VTES (0,12g%) neste material

originou um produto com índice de fluidez bastante inferior. Isto deve-se ao fato de que as moléculas de VTES adicionam-se aos macro-radicaís formados pela alta taxa de cisalhamento, desfavorecendo a ocorrência da quebra de cadeia.

**Tabela 3:** Compósitos por extrusão reativa

	Fibra de vidro	VTES	MFI
Amostra	(g%)	(g%)	dg/min
A1	20	-	80
B1	20	-	>>100
B2	20	0.12	83

Condições de processamento:

A (2,1g/min; 90rpm), B (4,0g/min, 130rpm)

### Conclusões

Com este estudo é possível concluir que a reação de VTES com o polipropileno ocorre em câmara de mistura, mesmo na ausência de iniciador. Embora a presença do iniciador ocasione maior incorporação do VTES na cadeia do polímero, os produtos obtidos sem iniciador apresentam melhores propriedades no estado fundido.

Através de micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, é possível verificar que o VTES melhora a adesão da matriz à superfície da carga inorgânica.

O alto índice de fluidez dos produtos obtidos por extrusão reativa, nas condições de processamento estudadas, indica que é necessário obter uma condição que permita preservar as propriedades do polímero de partida.

### Agradecimentos

CAPES, CNPq

### Referências Bibliográficas

1. Plueddeman, E.P.; *Silane Coupling Agents*; Plenum Press, New York, (1982)
2. Chiang, W.Y., Yang, W.D.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 35(3) (1988) 807
3. Johnston, C. H.; *ANTEC*, (1989) 1891
4. Han, C. D.; Kwack, T. H.; Luo, H. L.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 29 (1984) 2599
5. Han, C.D.; Van de Weghe, T.; Shete, P.; Haw, J. R.; *Polym. Eng. Sci.*, 21 (1981) 196
6. Han, C. D.; Kwack, T. H.; Luo, H.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 29 (1984) 2599
7. Sen, A. K.; Mukherjee, B.; Bhattacharyya, A. S.; De, P. P.; Bhowmick, A. K.; *J. Appl. Polymer Sci.*, 44 (1992) 1153
8. Nachtigall, S. M. B.; Stedile, F. C.; Félix, A. H. O.; Mauler, R. S.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 72 (1999) 1313
9. 6. Nachtigall, S. M. B.; Félix, A. H. O.; Ojeda, T. F. M.; Mauler, R. S.; *Polímeros – Ciência e Tecnologia*, 4(AnoVIII) (1998) 6