

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Compósitos de Polipropileno com Fibra de
Vidro Utilizando Viniltriétoxisilano Como
Agente de Adesão**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Afonso Henrique Oliveira Félix

Porto Alegre

2002

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Compósitos de Polipropileno com Fibra de
Vidro Utilizando Viniltriétoxisilano Como
Agente de Adesão**

Afonso Henrique Oliveira Félix

Dissertação de Mestrado apresentada como
requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Área de concentração: Polímeros

Orientador:

Prof. Dra. Raquel Santos Mauler

Co-orientador:

Prof. Dr. Nilo Sérgio Cardozo

Porto Alegre

2002

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Compósitos de Polipropileno com Fibra de Vidro Utilizando Viniltriétoxisilano Como Agente de Adesão*, elaborada por Afonso Henrique Oliveira Félix como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof.^a. Dr.^a. Sônia Marlí Bohrz Nachtigall

Prof. Dr. Ronilson V. Barbosa

Prof.^a. Dr.^a. Lígia Damasceno Ferreira Marczack

Agradecimentos

A Prof^ª. Raquel S. Mauler e ao Prof. Nilo Sérgio M. Cardozo, por sua dedicação integral, pelo incentivo e pela sua colaboração indispensável ao sucesso deste trabalho.

A comissão examinadora: Prof^ª. Dr^ª. Sônia Marlí B. Nachtigall, pela sua dedicação e amizade carinhosa desde meu curso de graduação; Prof. Dr. Ronilson V. Barbosa, pela colaboração técnica e prática em todas as etapas do trabalho no laboratório; e Prof^ª. Dr^ª. Lígia Damasceno Ferreira Marczack pelo exemplo e companheirismo em todas as etapas da minha formação

A OPP Petroquímica pela infra-estrutura cedida para a realização de uma importante etapa deste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Química e ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

A todos os alunos de iniciação científica do laboratório K212, pelo companheirismo e pela ajuda prestada nas mais diversas ocasiões.

Aos colegas do mestrado da engenharia química e do laboratório, por enfrentarem junto comigo todas as dificuldades nesta jornada.

Ao Prof. Luis Frederico Pinheiro Dick, da engenharia metalúrgica, pelo auxílio na metodologia de microscopia eletrônica de varredura e microscopia ótica.

Aos meus familiares e amigos, que de maneira direta ou indireta, sempre me prestaram carinho, dedicação e apoio na minha trajetória.

A colega Adriana Vollmer (*In memoriam*) que esteve presente desde o início de minha jornada científica.

A CAPES, pelo suporte financeiro.

Resumo

Compósitos de polipropileno (PP) com cargas inorgânicas tem sido cada vez mais aplicados na obtenção de peças automotivas, eletrodomésticos e outros. O crescimento da aplicação destes materiais foi possível com o advento da tecnologia de adesão que consiste no uso de um agente que promove a interação físico-química na interface carga/matriz. Neste trabalho, o viniltriétoxissilano (VTES) foi empregado como agente de adesão em compósitos de PP com fibras de vidro curtas. A reação do VTES com PP por via radicalar foi estudada em câmara de mistura e por extrusão reativa, comparando-se os dois processos. O VTES reage com o PP na ausência de iniciador de reação radicalar em processos com alto cisalhamento. A reação modifica o comportamento reológico do polímero, sem afetar significativamente as propriedades térmicas e mecânicas. O teor de VTES tem influência sobre o peso molecular de produtos sem peróxido. Compósitos de PP contendo 20% de fibras de vidro foram obtidos por extrusão reativa e câmara de mistura, analisando-se o efeito de VTES sobre as propriedades mecânicas, reológicas e a morfologia dos produtos. Um estudo das condições de processamento por extrusão reativa é apresentado, comparando dois métodos a) pré-impregnação do polímero com os reagentes e b) adição de uma solução dos reagentes num estágio avançado da extrusora. A quebra diferenciada das fibras durante o processamento por extrusão pode ser explicada através comportamento reológico observado pelas medidas de torque na câmara de mistura. O VTES age no sentido de promover a adesão na interface matriz / fibra, o que pode ser verificado pela morfologia do material. A degradação do material é influenciada pela exposição ao ar, pelo tempo de residência e pela temperatura na extrusão. O módulo dos compósitos contendo VTES é dependente do comprimento das fibras. A tensão de ruptura aumenta em presença de VTES.

Palavras chave: Polipropileno, fibra, vidro, compósito, silano, reologia, extrusão

Abstract

Polypropylene composites with inorganic fillers are a class of materials of growing commercial importance, being widely used in automotive, electro-domestic and other fields. The improvement on the properties of these materials was possible due to the advances in the adhesion technology, which consists in using an agent that promotes the physical-chemical interaction on the matrix / filler interface. In this work, composites of polypropylene filled with short glass fibers were obtained, using VTES as coupling agent. The reaction of VTES with PP was carried out in the melt state, comparing internal mixing and reactive extrusion processes. VTES reacts with PP even without radical initiator in high shear processes. The reaction modifies the rheological behavior of the polymer, although the mechanical and thermal properties are less affected. VTES also affects the molecular weight of peroxide free products. Composites of PP containing 20%wt. of glass fibers were obtained through extrusion and internal mixing processes, and the effect of VTES on the mechanical and rheological properties and morphology are studied. Special attention was given to the processing conditions of composites through reactive extrusion, comparing two methods: a) pre-treatment on the surface of resin with reactants and b) addition of a solution of reactants on a latter stage of the extruder. The distinct behavior of fiber breakage during extrusion is explained by the rheological behavior observed through torque measurement on the mixing chamber. VTES acts as coupling agent on the matrix / fiber interface, as shown by the morphological analysis. Polymer degradation is affected by the exposure to air during processing and also by residence time processing and temperature. Young modulus of the composites containing VTES depends on the medium fiber length. Ultimate strength increases when VTES is used.

Keywords: polypropylene, composite, glass, silane, rheology, extrusion

Sumário

Introdução	1
Conceitos importantes e revisão bibliográfica	3
2.1 O polipropileno	3
2.2 Compósitos	6
2.3 A tecnologia de adesão	8
2.3.1 Pré tratamento da carga inorgânica.....	10
2.3.2 Funcionalização da resina	12
2.3.2.1 Funcionalização do polipropileno com silanos.....	13
2.4 Extrusão.....	16
2.4.1 A extrusão na obtenção de compósitos	18
2.4.2 Extrusão reativa.....	19
2.5 Caracterização de compósitos de polipropileno com fibra de vidro	22
2.5.1 Comprimento das fibras de vidro.....	22
2.5.2 Orientação.....	23
2.5.3 Propriedades mecânicas	24
2.5.4 Reologia.....	26
2.6 Objetivo.....	32
Parte experimental	33
3.1 Materiais.....	33
3.2 Equipamentos.....	33
3.3 Métodos.....	37
3.3.1 Funcionalização do PP com VTES	38
3.3.1.1 Funcionalização do PP com VTES na câmara de mistura	38
3.3.1.2 Funcionalização do PP com VTES na extrusora WP44.....	38
3.3.2 Obtenção de compósitos de PP com fibra de vidro	39
3.3.2.1 Obtenção de compósitos na câmara de mistura	39
3.3.2.2 Obtenção de compósitos na extrusora WP44.....	39
3.3.2.3 Obtenção de compósitos na extrusora H25	39
3.3.3 Caracterização dos materiais obtidos	41
Resultados e discussão	49
4.1 Funcionalização do polipropileno com VTES.....	49
4.1.1 Funcionalização na câmara de mistura.....	49
4.1.1.1 Análise do índice de funcionalização.....	50
4.1.1.2 Polipropileno e a reação com VTES por via radicalar: conseqüências sobre a reologia durante o processamento	54
4.1.2 Funcionalização na extrusora WP44	60

4.1.2.1	Grau de funcionalização	60
4.1.2.2	Propriedades térmicas e mecânicas dos polímeros funcionalizados	63
4.1.3	Comparação entre a reação na câmara de mistura e na extrusora WP44	65
4.2	Compósitos de PP com Fibra de vidro	68
4.2.1	Compósitos obtidos na extrusora WP44	68
4.2.1.1	Comportamento reológico	69
4.2.1.2	Morfologia	72
4.2.1.3	Propriedades mecânicas	72
4.2.2	Compósitos obtidos na extrusora H25	74
4.2.2.1	Testes para o estabelecimento das condições de processamento	74
4.2.2.2	Análise das amostras obtidas utilizando a técnica de pré- impregnação (Condição III)	79
4.2.3	Compósitos obtidos na câmara de mistura	97
	Conclusão	102
	Bibliografia	106
	Teste de hipótese t-Student	112
	Lista de figuras	ix
	Lista de tabelas	xii

Lista de figuras

Figura 2.1:	Propeno e reação de polimerização.....	3
Figura 2.2:	Configurações estereoespecíficas do polipropileno.....	4
Figura 2.3:	Esquema representativo da ação do agente de adesão na interface fibra/polímero	10
Figura 2.4:	Mecanismo de reação do polipropileno com viniltriétoxissilano por via radicalar [Nachtigall, 1999].....	15
Figura 2.5:	Reações de reticulação de poliolefinas pela hidrólise de grupos alcoxi-silanos [Palmlöf, 1991; Di Benedetto, 2001].....	16
Figura 2.6:	Extrusora de duplo parafuso de porte semi-industrial. No detalhe, a zona dotada de elementos amassadores, onde ocorre a mistura máxima. [Krudder, 1988].....	18
Figura 2.7:	Esquema ilustrativo do processo de extrusão reativa, com uma extrusora dotada de cinco zonas de aquecimento, dosador de sólidos, zona de adição de reagentes e zona de vácuo.....	21
Figura 2.8:	Descrição da orientação da fibra em coordenadas esféricas.	23
Figura 3.1:	Configuração dos parafusos da extrusora H25 nas zonas de alimentação, fusão, dosagem de líquidos , vácuo e compressão.....	35
Figura 3.2:	Detalhe do parafuso na região da extrusora que antecede a zona de alimentação de reagentes.....	35
Figura 3.3:	Elementos amassadores do parafuso da extrusora H25.....	36
Figura 3.4:	Métodos de adição de reagentes adotados na extrusora H25.....	41
Figura 3.5:	Esquema ilustrativo do corte e fratura dos corpos de prova submetidos a análise de orientação a partir da lâmina obtida por compressão.....	46
Figura 3.6:	Posição do analisador do microscópio em relação à superfície da amostra	47
Figura 3.7:	Esquema ilustrativo das imagens obtidas (a e b) no método empregado para medir os ângulos de orientação da fibra.....	48
Figura 4.1:	Comparativo entre espectros de infravermelho	51
Figura 4.2:	Grau de funcionalização de produtos da câmara de mistura.....	53

Figura 4.3: Comparativo da conversão das reações com e sem iniciador na câmara de mistura.....	53
Figura 4.4: Comparativo das curvas de torque de produtos funcionalizados na câmara de mistura, sem peróxido	55
Figura 4.5: Curvas de torque normalizadas pelo valor médio obtido pelo uso de um filtro de ruído de Butterworth, no software Matlab. Produtos da câmara de mistura, sem peróxido.....	55
Figura 4.6: Valores de torque nos 10 segundos finais de reações de funcionalização na câmara de mistura, sem peróxido..	57
Figura 4.7: Comparativo das curvas de torque de produtos funcionalizadas em câmara de mistura, na presença de 0.1% de DCP...59	
Figura 4.8: Termogramas de cristalização e fusão do polipropileno (H803) utilizado nas reações de funcionalização na extrusora WP44.....	63
Figura 4.9: Conversão de VTES nas reações de funcionalização na câmara de mistura e extrusora reativa.....	67
Figura 4.10: Viscosidade de compósitos de PP contendo 20% de fibra de vidro. Curvas obtidas por reometria capilar..	71
Figura 4.11: Viscosidade de compósitos de PP e 20% de fibra de vidro. Curvas obtidas em reômetro de pratos paralelos, teste oscilatório.	71
Figura 4.12: Morfologia de compósitos obtidos na extrusora WP44	72
Figura 4.13: (a) Distribuição e (b) curvas cumulativas de comprimentos das fibras de vidro em compósitos da extrusora H25. Amostras sem peróxido.....	82
Figura 4.14: (a) Distribuição e (b) curvas cumulativas de comprimentos das fibras de vidro em compósitos da extrusora H25. Amostras com peróxido.....	83
Figura 4.15: Obtenção de lâminas por compressão..	84
Figura 4.16: Análise por microscopia eletrônica de varredura de superfície fraturada de compósito da extrusora H25 (20% fibra de vidro.....	86
Figura 4.17: Corte dos corpos de prova de propriedades mecânicas a partir da lâmina obtida por compressão.....	90

Figura 4.18: Curvas de viscosidade complexa em cinco varreduras de frequência.....	92
Figura 4.19: Curvas de viscosidade a baixas frequências de compósitos de PP contendo 20% de fibra de vidro. (a) produtos sem peróxido. (b) produtos com 0.1% de.....	94
Figura 4.20: Morfologia do compósito sem agente de adesão (amostra A).....	100
Figura 4.21: Morfologia dos compósitos contendo agente de adesão pré-funcionalizado (i a iv) e adicionado durante a mistura (v e vi)	101

Lista de tabelas

Tabela 2.1: Propriedades mecânicas de polímeros termoplásticos [Lieberman, 1998].....	5
Tabela 4.1: Índice de funcionalização, grau de funcionalização, conversão e torque de produtos funcionalizados na câmara de mistura (50rpm, 180°C, 10min).....	52
Tabela 4.2: Pesos moleculares e índice de polidispersão de produtos da câmara de mistura sem peróxido.....	58
Tabela 4.3: Índice de funcionalização, Índice de fluidez, Grau de funcionalização e conversão de produtos funcionalizados na extrusora WP44 (500rpm, 15Kg/h, T: 175-200-210-220-230°C).....	61
Tabela 4.4: Pesos moleculares de produtos funcionalizados na extrusora WP44.....	62
Tabela 4.5: Propriedades térmicas de produtos funcionalizados na extrusora WP44.....	64
Tabela 4.6: Propriedades mecânicas de produtos funcionalizados na extrusora WP44	64
Tabela 4.7: Grau de funcionalização em extrusora e câmara de mistura	65
Tabela 4.8: Compósitos obtidos na extrusora WP44 (500rpm, 15Kg/h, T=175-200-210-220-230°C).....	68
Tabela 4.9: Propriedades mecânicas de compósitos da extrusora WP44 (PP + 20% Fibra de vidro).....	73
Tabela 4.10: Condições de processamento dos produtos da extrusora reativa H25.....	74
Tabela 4.11: Compósitos obtidos em etapas preliminares na extrusora H25	76
Tabela 4.12: Compósitos obtidos na extrusora H25, condição III (PP + 20% fibra de vidro).....	79
Tabela 4.13: Comprimento médio das fibras de vidro em compósitos obtidos na extrusora H25 (20% fibra de vidro)	80
Tabela 4.14: Propriedades mecânicas de compósitos obtidos na extrusora H25 (20% Fibra de vidro)	87

Tabela 4.15: Teste de confiabilidade para diferenças nos módulos de compósitos obtidos na extrusora H25	88
Tabela 4.16: Diferenças entre valores máximo e mínimo do módulo viscoso dos compósitos obtidos na extrusora H25	95
Tabela 4.17: Propriedades mecânicas de compósitos obtidos na câmara de mistura (20% Fibra de vidro, 50rpm, 10min, 180°C).....	98

Capítulo 1

Introdução

Os compósitos de polímeros com cargas particuladas são materiais utilizados em larga quantidade em diferentes campos de aplicação, tais como componentes eletrônicos, peças automotivas, eletrodomésticos e outros.

As linhas de pesquisa atuais na área de compósitos caminham no sentido de tentar prever o comportamento físico-químico e mecânico de uma dada mistura de materiais. Há uma gama muito grande de resinas, termofixas ou termoplásticas, bem como uma variedade de cargas que vão de sintéticas (fibras de vidro, poliméricas, CaCO_3 , mica) até naturais (fibras vegetais) que podem ser aplicadas na obtenção de compósitos. As características finais destes materiais dependem de propriedades das fibras, da geometria e também da resina utilizada como matriz, bem como a proporção entre estes materiais.

Além disso, com o advento da tecnologia de adesão, algumas misturas tiveram seu desempenho favorecido pelo uso de um terceiro componente que promove a adesão na interface entre a matriz e o reforço.

Assim, visando possibilitar a escolha adequada da melhor combinação de materiais para uma determinada aplicação, surgiu um esforço científico no sentido de caracterizar cada um desses sistemas, isoladamente, no que diz respeito às suas formulações, métodos de processamento, processabilidade, reações das resinas com agentes de adesão e suas conseqüências no comportamento do material.

Uma vez que estes sistemas estejam devidamente classificados e parametrizados será possível aplicar um método que indique com mais segurança a adequação destes materiais para determinados fins.

Entre os sistemas mais beneficiados com o advento da tecnologia de adesão estão os compósitos de poliolefinas com cargas inorgânicas. Dada a diferença da natureza química destes materiais, a utilização de agentes que promovem a interação interfacial possibilitou o crescimento da aplicação comercial de compósitos de polipropileno com fibra de vidro e outras cargas inorgânicas. Peças e blocos construtivos que eram tradicionalmente feitos em materiais metálicos, passaram a ser produzidos em plástico [Berger, 1988].

Os silanos são a classe de agentes de adesão mais utilizadas no tratamento de superfície de cargas inorgânicas, visando melhorar a interação com as resinas. Também tem sido largamente empregada a modificação de poliolefinas a fim de introduzir grupos polares que promovem a interação com grupos da superfície da carga inorgânica.

Vem daí a importância deste trabalho que visa estudar a funcionalização de PP com viniltrióxissilano por processos em câmara de mistura e extrusão e também a utilização deste silano como agente de adesão em compósitos de PP com fibra de vidro.

Capítulo 2

Conceitos importantes e revisão bibliográfica

2.1 O polipropileno

O polipropileno é um plástico abundante e barato. Possui grande importância industrial por apresentar alta resistência a produtos químicos e umidade, além de boas propriedades mecânicas.

O homopolímero de polipropileno (figura 2.1) é um termoplástico poliolefínico, obtido da polimerização catalítica de propeno, através de catálise estereoespecífica Ziegler-Natta.

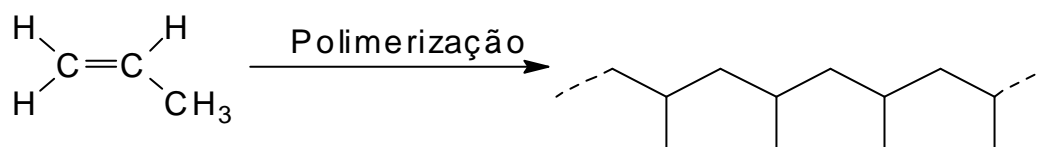


Figura 2.1: Propeno e reação de polimerização

Um átomo de carbono assimétrico ou quiral é aquele que está ligado a quatro grupos diferentes. Quando se parte de um monômero vinílico como o propeno (figura 2.1), na reação de polimerização, cada nova adição de monômero resulta na adição de um novo centro assimétrico à macromolécula em crescimento. A ordenação destes carbonos assimétricos na cadeia, é denominada pela palavra taticidade, criada por Natta (1955). A figura 2.2a apresenta a cadeia isotática, quando todos os carbonos assimétricos apresentam a mesma configuração. Na figura 2.2b está a

cadeia sindiotática, quando os carbonos assimétricos apresentam configuração alternada. Se as configurações do carbono assimétrico se distribuem aleatoriamente ao longo da cadeia se diz que o polímero é atático.

Se estendermos a cadeia do polímero sobre um plano que contenha os carbonos da cadeia principal, e representando acima e abaixo deste plano os grupos ligados à cadeia, verifica-se que: nos polímeros isotáticos todos os substituintes se encontram do mesmo lado do plano da cadeia principal; nos polímeros sindiotáticos os substituintes estão alternadamente acima e abaixo deste plano e; nos atáticos não há regularidade de disposição [Lieberman, 1988].

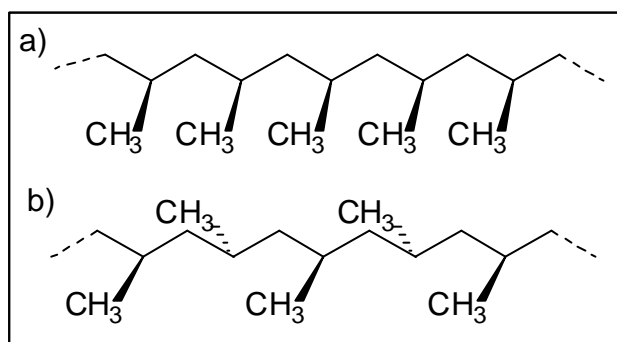


Figura 2.2: Configurações estereoespecíficas do polipropileno. **a)** isotática, **b)** sindiotática

Este tipo de configuração das cadeias do polipropileno afeta fortemente suas propriedades mecânicas, sendo que a estrutura que apresenta melhores propriedades mecânicas é a isotática. Porém, as reações de polimerização não permitem a obtenção de cadeias 100% isotáticas, e sim frações na ordem de 90 a 99%. O polipropileno atático é o que apresenta piores propriedades mecânicas, apresentando aspecto de cera, sendo tolerado até no máximo 10% em peso desta estrutura em um *grade* comercial de polipropileno [Lieberman, 1988].

O polipropileno é um plástico incolor, inodoro, atóxico e com densidade aproximada de 0.9 g/cm^3 , caracterizando-se por ser um dos plásticos mais leves. Por apresentar uma estrutura apolar, é praticamente inerte quimicamente, sendo apenas

suscetível a dissolução por solventes apolares. A cadeia apolar do polímero prejudica operações tais como pintura, impressão e interação com substâncias polares [Berger, 1999].

As suas propriedades mecânicas são excelentes quando comparadas com as de outros polímeros similares (tabela 2.1), apresentando boa resistência à tração e módulo. São encontrados comercialmente diversos *grades* de polipropileno, com propriedades mecânicas variáveis por causa de diferenças estruturais, como por exemplo, peso molecular e grau de isotaticidade. Além disso, as novas tecnologias de copolimerização permitem obter maior versatilidade nas propriedades mecânicas pela incorporação de outros monômeros tornando-o menos rígido e mais resistente ao impacto. Os copolímeros mais utilizados comercialmente são de propileno-etileno (EPR).

Tabela 2.1: Propriedades mecânicas de polímeros termoplásticos [Lieberman, 1998]

	PP	NYLON	PVC	ABS	PEAD	PS
Resistência ao impacto (J / 12,7 mm ²)	0.3 - 4.3	0.7 - 2.5	0.7 - 2.0	2.0 - 8.1	1.0 - 8.0	0.1 - 2.0
Resistência a tensão (MPa)	29 - 38	48 - 84	60	17 - 62	21 - 38	17 - 84
Resistência a flexão (MPa)	34 - 55	55 - 110	93	24 - 93	14 - 20	27 - 117
Elongação sob tensão (%)	50 - 600	60 - 350	07 - 40	10 - 140	50 - 800	1.0 - 60
Módulo de Elasticidade (GPa)	0.9-1.4	1.0 - 2.8	2.4 - 4.1	0.7 - 3.0	5.5 - 10.4	1.7 - 4.1

Visando a obtenção de melhor processabilidade do polipropileno são utilizados processos de degradação iniciados com peróxido. Por meio destes processos, moléculas de polipropileno sofrem clivagem pela ação de radicais

altamente reativos gerados pela decomposição térmica de peróxidos, originando um produto com menor peso molecular médio e menor índice de polidispersão [Tzoganakis, 1988; Triacca, 1993; Pabedinskas, 1994]. A distribuição de pesos moleculares é deslocada para valores menores e a fração de elevados pesos moleculares é removida. A viscosidade e elasticidade do fundido, que são influenciadas pelas cadeias mais longas, diminuem significativamente, o que diminui o efeito de inchamento do extrudado e confere melhor precisão dimensional a peças injetadas. As resinas produzidas por este processo são denominadas resinas reologicamente controladas e são utilizadas na obtenção de fibras, filmes, tubos extrudados e peças injetadas. Processos envolvendo degradação muito acentuada podem acarretar a diminuição do módulo e da resistência à tração do polipropileno [Chodák, 1995].

2.2 Compósitos

Originado do inglês *composite*, o termo foi assim definido em português por Eloísa Mano [Mano, 1991]:

“Compósito é uma classe de materiais heterogêneos, tanto na escala macroscópica quanto na microscópica; multifásicos, resultantes de uma combinação racional, em que um dos componentes, descontínuo, dá a principal resistência ao esforço (componente estrutural ou reforço) e o outro, contínuo, o meio de transferência deste esforço (componente matricial ou matriz)”

Existe uma gama muito grande de polímeros e cargas que podem ser combinados na obtenção de compósitos poliméricos. Estes materiais podem ser classificados da seguinte maneira:

- **Quanto ao tipo de polímero:** o polímero presente num compósito pode ser termofixo ou termoplástico;
- **Quanto à natureza da carga:** As fibras podem ser naturais ou sintéticas, podendo também ser orgânicas ou inorgânicas;

- **Quanto à geometria da carga:** As cargas podem ser sólidos cristalinos, pulverizados, esferas ou fibras, podendo estas ser caracterizadas como fibras longas ou curtas.

Embora as resinas termofixas dominem o mercado de compósitos, nos últimos anos cresceu muito a pesquisa e a gama de aplicações de resinas termoplásticas. Este processo foi acelerado pela abrangência no enfoque das pesquisas sobre a utilização de diferentes matrizes poliméricas e o estudo de interfaces fibra/matriz, bem como o pré-tratamento superficial de reforços.

O uso de termoplásticos em lugar de termofixos reforçados com fibras contínuas reduz drasticamente a fadiga, melhora a resistência ao impacto e ao fogo, diminui a absorção de umidade, e proporciona grande versatilidade na produção em série, exibindo propriedades iguais ou superiores aos termofixos. Além disso, as resinas termoplásticas apresentam outras vantagens sobre as termofixas, no sentido de que dispensam uma etapa no processamento, a cura, que é necessária para o término das reações dos termofixos [Rezende, 2000].

A utilização de resinas termoplásticas, em compósitos com fibras curtas, talco e mica proporciona grande versatilidade na produção, pois permite a utilização de processos como extrusão e injeção. Isto possibilita a produção de grandes volumes de material, com ciclo de processamento mais curto e com maior confiabilidade na reprodução das peças. No entanto, em se tratando de compósitos com fibras, estes processos provocam a quebra das fibras, bem como em alguns casos podem favorecer a orientação. Estas características interferem drasticamente nas propriedades mecânicas do produto final. Estes aspectos devem ser levados em conta na escolha do método de processamento adequado para estes materiais.

Outro método bastante aplicado na obtenção de compósitos de polipropileno com fibras de vidro é o GMT (Glass Mat Thermoplastics). Consiste na obtenção de uma lâmina, com as fibras dispostas no plano laminar, porém aleatoriamente orientadas. As fibras podem ser curtas (5 a 20mm) ou longas (20 a 120mm), porém

descontínuas. Podem ser produzidos por processo seco, pela impregnação das fibras (não trançadas) com polímero fundido, ou por processo úmido, onde é feita uma mistura de fibras cortadas com polímero em pó, em suspensão em um líquido, seguido de sedimentação, secagem e consolidação por fusão do polímero e compressão. As propriedades mecânicas destes compósitos têm sido largamente estudadas [Thomason, 1996; Lee, 1999; Berglund, 1995; Bigg, 1995]. O processo GMT é apresentado como uma alternativa aos processos por extrusão e injeção por ser menos destrutivo com relação às fibras de vidro.

O polipropileno tem sido aplicado cada vez mais em compósitos com mica, talco e/ou fibra de vidro, para obtenção de carcaças de eletrodomésticos e ferramentas elétricas [Berger, 1999]. Historicamente, as primeiras formulações de poliolefinas com cargas inorgânicas apresentavam fracas propriedades mecânicas e falhas, por causa da fraca interação na interface carga / matriz. [Plueddeman, 1982]. Somente com o desenvolvimento da tecnologia de adesão na interface é que estes materiais alcançaram performance tal que possibilitou a expansão de suas aplicações, substituindo materiais metálicos e outros plásticos mais caros.

As características finais de um compósito são uma combinação complexa de diversos fatores, tais como as propriedades da matriz e da carga, a interação na interface e também as conseqüências das condições de processamento sobre cada um dos componentes da mistura. Estes aspectos serão discutidos mais detalhadamente nos próximos itens deste capítulo.

2.3 A tecnologia de adesão

A interação entre os componentes de um compósito está centrada nas características da interface entre eles. A principal função da interface é permitir uma transferência eficiente de tensão da matriz para o reforço. Um dos efeitos que contribuem para a adesão na interface é a atração física entre átomos polares da matriz e da superfície inorgânica. Estas forças de baixa energia ocorrem apenas quando ambas as fases apresentam similaridade química. Outro efeito é a existência

de ligação química entre as fases, quando grupos presentes na matriz são capazes de reagir com grupos polares da carga inorgânica. A interação química entre as superfícies permite que as tensões mecânicas sofridas pelo material sejam transferidas com mais eficiência da matriz para a carga, o que confere melhores propriedades mecânicas ao material [Plueddeman, 1982].

A interface entre a matriz e a carga em um compósito é uma região microscópica localizada sobre a superfície da carga e que apresenta propriedades mecânicas e reológicas distintas em relação à própria matriz.

Denault [Denault,1988] refere-se ao conceito de rede de interdifusão na interface em compósitos de cargas minerais tratadas com agentes de adesão. Segundo ele, *“a interface matriz/agente de adesão é uma região difusa onde ocorre inter-mistura, por causa da penetração da matriz na camada do agente de adesão e, simultaneamente, a migração de moléculas deste agente para a fase da matriz. Conseqüentemente, em adição ao aumento da adesão, o uso destes agentes pode afetar a morfologia da matriz, e também a performance mecânica da interface”*. Assim, o desempenho mecânico de um compósito depende fortemente do desempenho da região da interface.

A tecnologia de adesão consiste na utilização de um componente no compósito, que seja capaz de promover a interação ou mesmo reação química na interface carga / resina. A idéia básica consiste na utilização de um agente composto de grupos químicos distintos, um similar com a superfície hidrofílica da carga e outro similar com a resina, conforme esquematizado na figura 2.3. Este agente pode ser uma molécula com tais características ou então um polímero similar à matriz modificado com grupos polares.

Os agentes de adesão mais empregados são os silanos, com estruturas do tipo X_3SiRY , onde X são grupos hidrolizáveis e Y é um grupo organofuncional [Plueddemman, 1982]. Os grupos hidrolizáveis dos silanos, geralmente grupos alcóxi, são capazes de reagir com os sítios polares da superfície da carga

inorgânica, enquanto que o grupo organofuncional é capaz de interagir ou formar ligação química com a matriz.

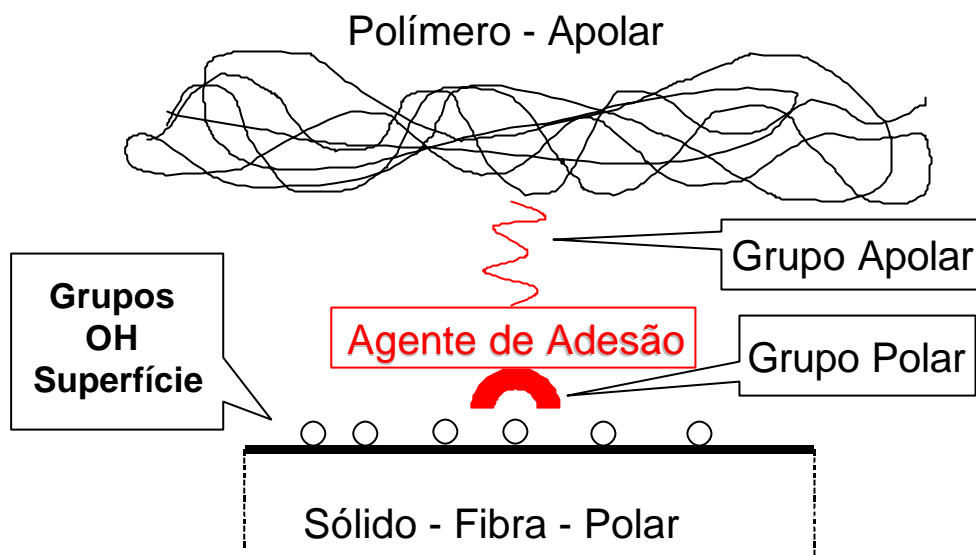


Figura 2.3: Esquema representativo da ação do agente de adesão na interface fibra/polímero

Também são empregadas como promotores de adesão o anidrido maleico [Ho, 1993; Gaceva, 2001; Constable, 1982; Lopes, 1999], ácido acrílico [Adur, 1992; Denault, 1992] e outros.

Os agentes de adesão são empregados basicamente por dois métodos diferentes: 1) Pré tratamento da carga inorgânica, e 2) Reação de funcionalização da resina. Estes métodos serão discutidos mais detalhadamente a seguir.

2.3.1 Pré tratamento da carga inorgânica

Devido à afinidade dos grupos alcoxi-silanos com a superfície polar da fibra de vidro, estes agentes são largamente empregados no pré-tratamento da superfície de cargas inorgânicas tais como CaCO_3 e fibra de vidro.

Comercialmente existe uma gama de fibras de vidro que recebem pré-tratamento superficial com agentes de adesão específicos para a aplicação com

determinadas resinas (termofixas ou termoplásticas). Tal especificação é dada pela afinidade do grupo organofuncional da molécula com estas resinas. O agente mais empregado no pré tratamento de fibras de vidro é o 3-aminopropil-trietoxissilano (APS).

Este agente promove a formação de ligações químicas na interface fibra / matriz em compósitos com resinas epóxi, através da copolimerização que ocorre durante o processo de cura da matriz em presença da fibra pré-tratada [Chiang, 1982].

Mäder [Mäder, 2001] afirmou que o tratamento superficial (*sizing*) empregado comercialmente nas fibras de vidro consiste em 80-90% em peso de um agente capaz de formar um filme que envolve a fibra (*film former*), 5-10% em peso de um agente de adesão silano e 5-10% de outros aditivos. Seus experimentos consistem no tratamento da fibra com uma mistura, em solução aquosa, de amino-propil-trietoxissilano com um agente formador de filme de polipropileno, *PP-film former*, cuja estrutura não é apresentada. A melhora nas propriedades mecânicas é atribuída à capacidade de co-cristalização deste agente com o polipropileno na interface.

Han [Han, 1981] utilizou os agentes n-octil-trietoxissilano e APS puros no tratamento superficial de CaCO_3 e microesferas de vidro e aplicou-os em compósitos com polipropileno. Ele verificou que estes agentes exercem ação distinta com cada uma dessas cargas. O uso de APS com esferas de vidro aumentou a viscosidade do fundido. No entanto houve decréscimo da viscosidade de compósitos com CaCO_3 quando aplicado este agente. Já o n-octil-trietoxissilano ocasionou diminuição da viscosidade dos dois sistemas. A explicação dada é a de que o n-octil-trietoxissilano age como modificador na superfície da carga, lubrificando ou surfactando-a, o que faz com que a resistência ao escoamento do fundido na superfície diminua, ocorrendo assim a diminuição da viscosidade global. O mesmo ocorre com o APS aplicado em CaCO_3 . Este comportamento não deve ocorrer quando o agente promover realmente a adesão entre as superfícies.

No entanto, Demjén indica que o APS é capaz de reagir com grupos carbonila resultantes da oxidação que o polipropileno sofre durante o processamento, mesmo em presença de aditivos estabilizantes [Demjén, 1999]. Desta reação, resultam ligações covalentes na interface fibra / matriz, que são responsáveis pelas melhores propriedades mecânicas do produto com este agente de adesão.

O efeito de vários agentes de acoplamento nas propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno com CaCO_3 pode ser classificado em três categorias [Demjén et al., 1998]:

- (1) Tratamento reativo: quando o agente de adesão é capaz de reagir com a matriz. A resistência à tração aumenta em comparação com compósitos contendo carga não tratada;
- (2) Tratamento inativo: as propriedades permanecem basicamente inalteradas;
- (3) Tratamento não reativo: não ocorre reação e ocorre diminuição na adesão entre a carga e a matriz, ocasionando decréscimo na resistência à tração.

2.3.2 Funcionalização da resina

A modificação química do polipropileno, pela introdução de grupos funcionais polares na cadeia (funcionalização), tem sido aplicada com a finalidade de possibilitar a interação deste polímero com outros polímeros polares na obtenção de blendas e também promover a interação com superfícies de cargas inorgânicas em compósitos.

A funcionalização do polipropileno tem sido feita com sucesso por meio de reações em solução [Ide, 1974; Minoura, 1969; Ruggeri, 1983], no estado fundido [Gaylord, 1983; Ho, 1993; Liu, 1993; Nachtigall, 1998; Nachtigall, 1999, Tedesco, 2002] e no estado sólido [Rengarajan, 1990; Romero, 1993; Citovicky, 1983,].

Em geral, as reações são feitas utilizando-se peróxidos, que geram radicais livres na cadeia polimérica, aos quais se adicionam moléculas com grupos polares.

Por mais de 20 anos o anidrido maleico tem sido o grupo funcional mais utilizado na funcionalização com poliolefinas, devido à alta reatividade do grupo anidrido em reações subseqüentes e à estabilidade térmica dos produtos obtidos [Greco, 1987; Moad, 1999]. Estão disponíveis no mercado vários *grades* comerciais de polipropileno funcionalizado com anidrido maleico. Outros monômeros polares empregados na funcionalização de poliolefinas incluem o maleato de etila [Aglietto, 1993; Aglietto, 1992], acetato de vinila [Schellenberg, 1985], ácido acrílico [Adur, 1992; Denault, 1992; Chiang, 1988], metacrilato de glicidila [Tedesco, 2002; Chen, 1996; Liu, 1993] e outros.

2.3.2.1 Funcionalização do polipropileno com silanos

A funcionalização de poliolefinas com silanos tem sido registrada em patentes desde os anos 70 [Preston, 1970; Poole, 1979; Fujimoto, 1980; Daijo, 1990; Kuchiki, 1993, Katamura, 1994]. Os polímeros obtidos têm sido explorados comercialmente como isoladores de cabos elétricos e de dutos para água quente [Scott, 1972; Swarbrick, 1978]. No entanto, poucos trabalhos são encontrados na literatura científica descrevendo o comportamento desta reação.

Feller et al. utilizou o método de hidrosililação de Speier para funcionalizar polipropilenos contendo insaturações e oligopropenos com silanos [Feller, 1996]. Shearer aplicou a hidrosililação em polipropileno no estado fundido em presença de peróxido. Segundo o mecanismo proposto, o polidimetil-siloxano reage com terminações vinílicas formadas a partir da reação de cisão β (quebra de cadeia) do polipropileno durante o processamento com peróxido [Shearer, 1997].

O polietileno pode ser funcionalizado com viniltriétoxisilano (VTES) e viniltrimetoxisilano (VTMS) através de reação radicalar no estado fundido. A reação segue cinética de primeira ordem com respeito à concentração de silano. O grau de funcionalização é fortemente afetado pela concentração de peróxido. A possibilidade

de homopolimerização do vinilsilano é excluída por causa da sua baixa reatividade para propagação, devido a impedimento histórico [Sen,1992].

Recentemente, Qiu et al. realizaram a funcionalização do polipropileno com VTMS em extrusora e utilizaram este polímero funcionalizado como agente de adesão em compósitos com fibra de vidro. O produto da funcionalização não foi caracterizado, tendo sido aplicado diretamente no compósito, obtendo aumento das propriedades mecânicas de tensão x deformação e aumento da energia de impacto [Qiu, 2001].

Em trabalho recente deste grupo de pesquisa foi realizada a reação de funcionalização do polipropileno com VTES em câmara de mistura. O grau de funcionalização foi determinado através de espectrometria de retroespalhamento de Rutherford (RBS). Foi construída uma curva de calibração que permite a determinação da quantidade de silano incorporada através da análise de espectroscopia de infravermelho (FTIR). Verificou-se que a incorporação de silano ocorreu mesmo na ausência de iniciador, pois macro-radicaís se formam no estado fundido pela ação de cisalhamento [Nachtigall, 1999].

O mecanismo de reação do polipropileno com VTES por via radicalar é normalmente descrito conforme o esquema apresentado na figura 2.4 [Nachtigall, 1999]. A primeira etapa é a reação de decomposição térmica do iniciador. Em geral assume-se que os radicaís formados preferencialmente abstraem um átomo de hidrogênio terciário da cadeia polimérica, produzindo macro-radicaís. Estes adicionam, então, a molécula do VTES ou podem sofrer reações de cisão- β , produzindo cadeias de menor peso molecular. Estas duas reações são concorrentes, ou seja quando o VTES é adicionado ao macro-radical não ocorre a cisão da cadeia naquele ponto. A cadeia funcionalizada resultante tem o mesmo peso molecular do macro-radical que a originou. Também pode ocorrer a reação de funcionalização após a ocorrência de quebra de cadeia, resultando uma cadeia funcionalizada com menor peso molecular.

A maior parte dos trabalhos descritos na literatura sobre a funcionalização de poliolefinas com silanos visa a obtenção de poliolefinas reticuladas [Cartasegna, 1986; Sen, 1992]. A reticulação é feita por tratamento com água ou atmosfera saturada de umidade, após a adição de catalisador de reticulação por extrusão [Palmlöf, 1991]. Segundo o autor durante as etapas de funcionalização e adição de catalisador não ocorrem reações de reticulação e também não é verificado aumento de peso molecular. A reticulação é obtida através da hidrólise dos grupos alcóxi dos silanos, seguida de condensação, segundo as reações mostradas na figura 2.5 [Palmlöf, 1991; Di Benedetto, 2001]. Em materiais com baixo peso molecular a hidrólise ocorre facilmente, sem nenhum catalisador. No entanto, em material polimérico é necessário um catalisador para que a taxa de reticulação seja suficientemente alta.

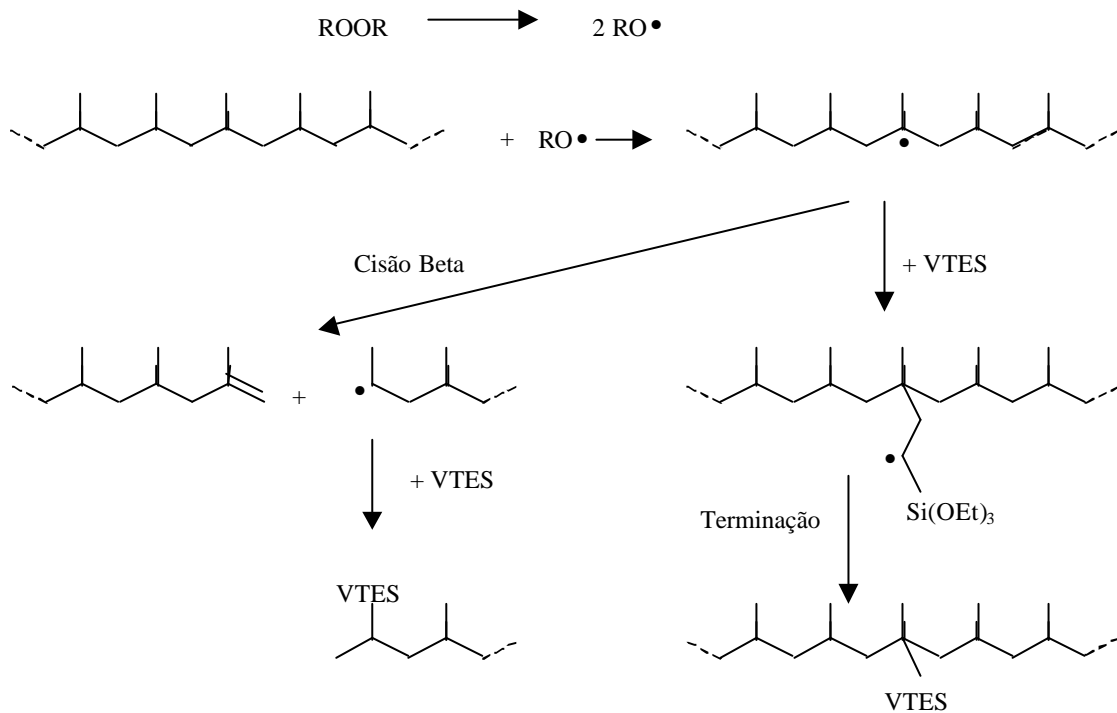


Figura 2.4: Mecanismo de reação do polipropileno com viniltriétoxissilano por via radicalar [Nachtigall, 1999].

Na reticulação de copolímero de etileno/viniltrimetoxisilano, o máximo conteúdo de géis obtido em filmes de 0,2 mm de espessura foi obtido após 25 horas de tratamento em água a 90 °C [Palmlöf, 1991].

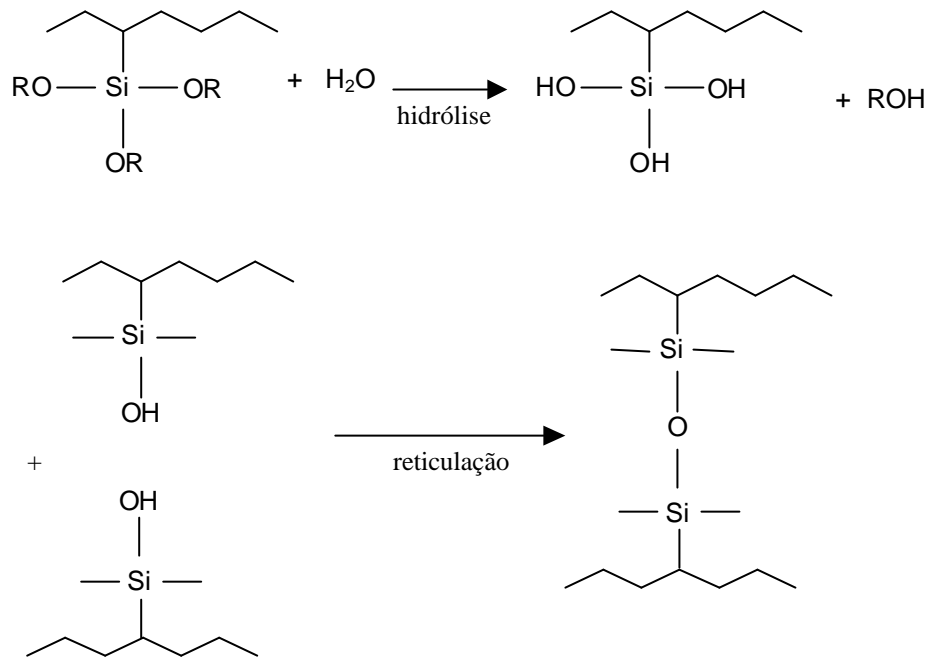


Figura 2.5: Reações de reticulação de poliolefinas pela hidrólise de grupos alcoxi-silanos [PalmLöf, 1991; Di Benedetto, 2001].

2.4 Extrusão

Algum tipo de extrusora é necessário para o processamento de quase todos os tipos de termoplásticos. Muitos plásticos passam por uma primeira extrusão nas plantas de produção ou em etapas de mistura com outros materiais antes de chegar ao equipamento de extrusão usado para a obtenção do produto final (transformação) [Krudder,1988]. Nos processos de transformação de termoplásticos normalmente são utilizadas extrusoras de um parafuso. No entanto, extrusoras de duplo parafuso são utilizados para operações especiais, tais como misturas de polímeros, agregação de cargas sólidas, aditivação e mesmo reações químicas em polímeros.

As extrusoras de duplo parafuso caracterizam-se pela versatilidade. O leito destas extrusoras geralmente apresenta segmentos que podem ser aquecidos ou resfriados independentemente. Além do aquecimento externo, um polímero fundido pode ser aquecido através de dissipação viscosa. Este processo gera energia que favorece as reações químicas [Brown, 1988].

Os parafusos podem ser equipados com elementos intercambiáveis, de modo a suprir características específicas ao escoamento do material, tais como regiões de máximo cisalhamento, mistura máxima, zonas de pressão diferenciada, através da variação do passo, ângulo e direção da hélice do parafuso.

A existência de aberturas nas zonas distintas da extrusora permite a introdução de reagentes e/ou cargas em pontos específicos do processo, como por exemplo, adição de sólidos em um ponto onde o polímero já esteja fundido [Krudder, 1988].

A figura 2.6 apresenta um desenho ilustrativo de uma extrusora de duplo parafuso onde são apresentadas as zonas de vácuo (devolatilizing section) e a zona de mistura, com detalhe da configuração do parafuso nesta zona. O detalhe mostra o movimento dos parafusos amassadores (kneading), pela secção transversal, onde se verifica a ocorrência de intermistura, com transporte da massa fundida de um parafuso a outro, alternadamente. Este movimento faz com que a mistura resultante numa extrusora de duplo parafuso seja muito mais eficiente do que na extrusora de parafuso simples.

Todas estas vantagens da extrusora de duplo parafuso fazem com que este equipamento seja largamente empregado no processamento de compósitos de termoplásticos com cargas sólidas e também como reator em processos de modificação química de resinas, copolimerização, degradação e outros. [Brown, 1988].

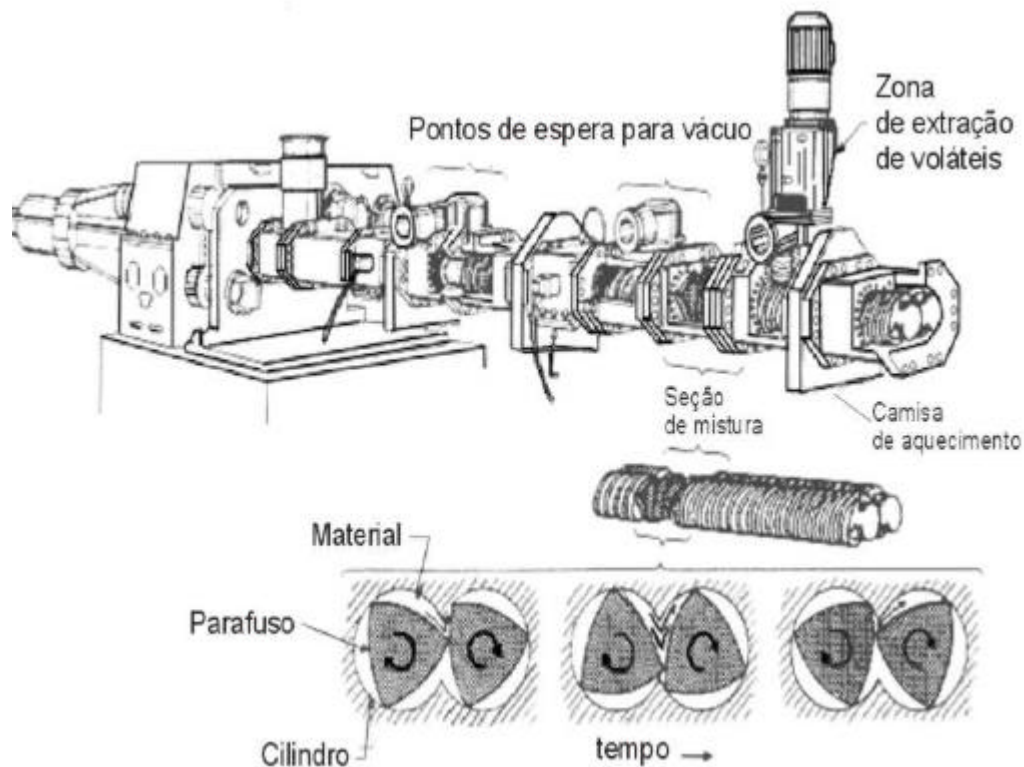


Figura 2.6: Extrusora de duplo parafuso de porte semi-industrial. No detalhe, a zona dotada de elementos amassadores, onde ocorre a mistura máxima [Krudder, 1988].

2.4.1 A extrusão na obtenção de compósitos

Extrusoras de duplo parafuso, co-rotativos são utilizados na obtenção de compósitos. A configuração adequada de seções distintas do cilindro e do parafuso, de maneira combinada, permite realizar funções específicas ao longo do processamento, tais como alimentação, transporte, mistura máxima, pressurização, devolatilização, e outros [Krudder, 1988].

Normalmente a mistura de polímeros termoplásticos com fibras de vidro curtas é feita pela adição destes sólidos em um estágio avançado da extrusora, com o polímero devidamente fundido, afim de evitar a interação das fibras com partículas sólidas do polímero na zona de alimentação da extrusora [Lopes, 1999]. O trabalho de mistura dispersiva e distributiva promovido pelo processamento deve ser

suficiente para promover o debulhamento dos feixes (rovings) de fios da fibra de vidro em filamentos individuais, para promover o molhamento da superfície pelo polímero e assegurar boa adesão interfacial e dispersão homogênea da fibra de vidro na matriz, sem entretanto levar à quebra excessiva das fibras.

O comprimento final das fibras depende fortemente da viscosidade da matriz. Em trabalho recente sobre a influência das condições de processamento por extrusão nas propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno com fibra de vidro, foi determinado que as condições que contribuem para maior preservação do comprimento das fibras são aquelas que propiciam a menor viscosidade da matriz e maior temperatura de processamento na zona de mistura. Também foi observado que o uso de agente compatibilizante interfacial aminosilano tem forte influência na preservação da fibra [Lopes, 1999].

2.4.2 Extrusão reativa

Processamento reativo, ou extrusão reativa, consiste no desenvolvimento de reações químicas durante o processo de extrusão de polímeros. Neste caso, o equipamento de extrusão é utilizado como um reator químico, e não somente como uma ferramenta de processamento. Uma vantagem em utilizar-se um equipamento de extrusão como reator é a combinação de diversas operações diferenciadas em um equipamento único, obtendo-se excelentes rendimentos no que diz respeito a tempo e espaço. Também é possível obter grande versatilidade pela utilização de duas ou mais extrusoras conectadas em série [Brown, 1988].

O tempo de residência, ou ainda, o tempo disponível para reação na extrusora é determinado pela relação entre comprimento do cilindro e diâmetro do parafuso (L/D), pelas taxas de alimentação de polímero e reagentes, e também pela velocidade de rotação do parafuso. O tempo de residência de reagentes também pode ser variado através do uso de alimentador secundário em aberturas existentes ao longo do leito da extrusora. Por exemplo, um reagente sensível ao calor pode ser adicionado num estágio avançado, mais próximo à saída da matriz, para minimizar o

tempo de residência.

Produtos voláteis das reações, bem como reagentes em excesso podem ser removidos através do uso de um sistema de vácuo em um segmento específico do leito. Normalmente o parafuso nesta zona é configurado com geometria adequada, de modo a assegurar a exposição suficiente da mistura fundida à atmosfera de baixa pressão.

As zonas individuais de reação, submetidas a pressões diferentes podem ser isoladas entre si por zonas de selagem. Nestas zonas, a geometria do parafuso oferece restrição ao fluxo pelo uso de uma hélice com ângulo perpendicular ao eixo (elementos amassadores). O material fundido acumula-se nesta zona do leito, preenchendo totalmente o espaço entre o parafuso e a parede do canhão. Estas zonas de selagem são aplicadas antes e após as zonas de alimentação de reagentes e de vácuo.

A figura 2.7 apresenta um esquema ilustrativo de uma extrusora dotada de cinco zonas de aquecimento (1 a 5). O polímero é adicionado através de um sistema dosador. Os reagentes são adicionados numa zona posterior do leito. A zona de vácuo é localizada na zona que antecede a matriz. Zonas de selagem são intercaladas com zonas de reação e de vácuo.

Entre os tipos de reações mais usuais realizados por extrusão reativa estão [Brown, 1988]:

- Polimerização: Preparação de polímeros de alto peso molecular a partir do monômero ou de um pré-polímero de baixo peso molecular ou ainda de misturas de monômeros;
- Funcionalização: Introdução de grupos funcionais na cadeia de um polímero através da reação entre polímero e monômero, ou ainda, modificação de grupos funcionais existentes;

- Copolimerização: Reação de dois ou mais polímeros para formar copolímeros randômicos ou em bloco;
- Reações de acoplamento de homopolímero: Reação de homopolímero com agente de acoplamento a fim de obter crescimento de cadeia;
- Degradação controlada: Degradação de cadeias de polímeros de alto peso molecular;

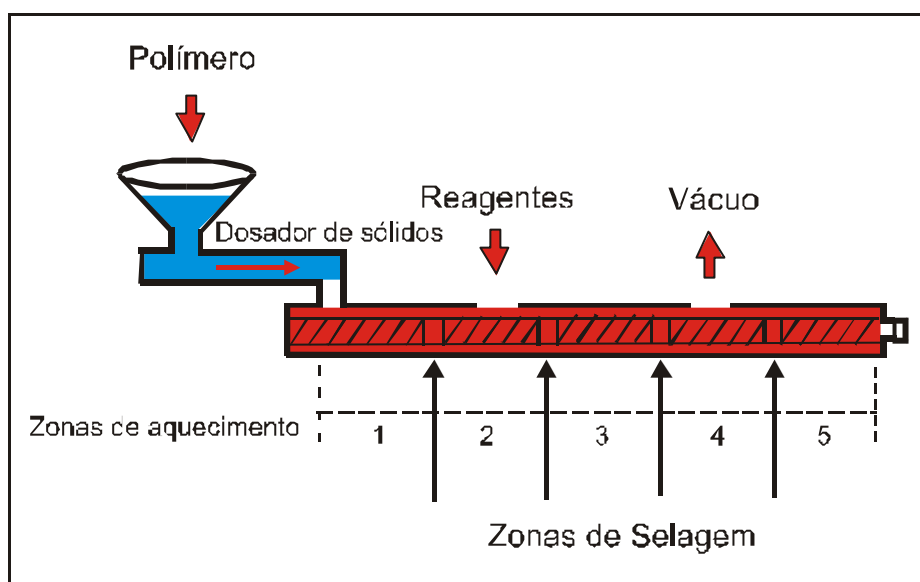


Figura 2.7: Esquema ilustrativo do processo de extrusão reativa, com uma extrusora dotada de cinco zonas de aquecimento, dosador de sólidos, zona de adição de reagentes e zona de vácuo.

O exemplo mais comum de reações de funcionalização por extrusão reativa é a enxertia de vinilsilanos a substratos poliolefínicos [Cartasegna, 1986; Beyer, 1995; Fujimoto, 1980; Poole, 1979]. Poliolefinas funcionalizadas com vinilsilanos são facilmente reticuladas com umidade em um processo de extrusão adicional. Neste processo em dois estágios o vinilsilano é enxertado na poliolefina em uma extrusora simples ou de duplo parafuso a 180-200°C. Na última zona da extrusora é efetuada a adição de catalisador de reticulação (normalmente o dilaureato de dibutil estanho). A mistura passa por um segundo estágio de extrusão para mistura e obtenção da

forma de fio ou capa de fio elétrico. Posteriormente este polímero é submetido a tratamento em presença de umidade, onde ocorre a reticulação [Brown,1988; Fujimoto, 1980; Poole, 1979].

2.5 Caracterização de compósitos de polipropileno com fibra de vidro

As propriedades mecânicas e reológicas dos compósitos são dependentes da fração volumétrica de fibras, distribuição de comprimento e orientação, que por sua vez são afetados pelo tipo de processamento. A correta caracterização destes materiais consiste na análise detalhada de inter-relação entre estas variáveis, o que será discutido mais detalhadamente a seguir.

2.5.1 Comprimento das fibras de vidro

O processamento por extrusão de compósitos com fibras curtas leva à ocorrência de fratura da fibra, devido à interação fibra-polímero, fibra-fibra e da fibra com as superfícies do equipamento [Fu, 2000]. Quanto maior a concentração de fibras no compósito, menor é o comprimento médio resultante, devido ao aumento da interação entre as fibras. O comprimento médio das fibras também diminui sob maiores velocidades de rotação do parafuso (maior taxa de cisalhamento) [Barbosa, 2000].

O comprimento médio das fibras de vidro é um parâmetro muito importante para avaliar as propriedades mecânicas dos compósitos, conforme será discutido posteriormente.

A medida do comprimento médio das fibras é usualmente feita após a calcinação da matriz em forno a 500°C. As fibras restantes são submetidas a análise por microscopia ótica. A imagem digitalizada é analisada através do uso de computação para efetuar a contagem e medida do comprimento das fibras [Barbosa, 2000; Fu, 2000; Kim, 1997; Becraft, 1992].

2.5.2 Orientação

Compósitos com fibras apresentam alto caráter anisotrópico. As propriedades mecânicas e reológicas são influenciadas fortemente pelo sentido de orientação das fibras. Os compósitos de fibras longas apresentam máximo efeito de orientação, pois todas as fibras encontram-se alinhadas na mesma direção. Já os compósitos de fibras curtas podem apresentar orientação preferencial das fibras em uma dada direção, geralmente em decorrência das características do processamento.

O reforço máximo em um compósito de fibras curtas pode ser obtido somente quando as fibras estão totalmente orientadas o que seria uma situação ideal [Tucker, 1994]. O alinhamento das fibras de vidro no fio extrudado é favorecido pelo aumento da taxa de cisalhamento, devido ao efeito das linhas de fluxo convergentes na entrada da matriz [Barbosa, 2000].

A orientação das fibras pode ser feita qualitativamente através de microscopia eletrônica de varredura da superfície do extrudado e também da secção transversal do filamento extrudado [Barbosa, 2000]. Também há referências do uso de microscopia ótica para medir a orientação de fibras em pastilhas submetidas a testes em reômetro de pratos paralelos, após fusão [Kim, 1997].

O vetor orientação de uma fibra no espaço pode ser representado em coordenadas esféricas pela medida dos ângulos α e β mostrados na figura 2.8.

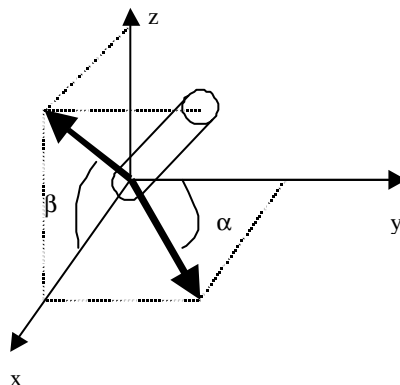


Figura 2.8: Descrição da orientação da fibra em coordenadas esféricas.

Normalmente a análise quantitativa da orientação de fibras de vidro é feita por microscopia eletrônica de varredura sobre a superfície seccionada e polida do corpo de prova, onde a secção da fibra é revelada sob a forma de elipses. Medindo-se o eixo maior da elipse, é possível relacioná-lo com o ângulo da fibra em relação à superfície analisada. [Bright, 1978; Czarnecki, 1980]. No entanto este método apresenta uma restrição, pois existem dois ângulos de orientação conjugados (com eixo de simetria de 180°) que podem corresponder a uma mesma forma de elipse no plano de corte [Avérous, 1997].

2.5.3 Propriedades mecânicas

Os compósitos de polímeros com fibras de vidro são caracterizados em termos de propriedades mecânicas tais como módulo, tensão máxima e alongação sob tensão. O uso de fibras de vidro curtas em compósitos com polipropileno acarreta o aumento de propriedades tais como resistência à tensão, módulo e resistência ao impacto deste material [Chiu, 1991; Thomason-I, 1996]. Por outro lado, diminui a capacidade de alongação [Qiu, 1999].

As propriedades mecânicas também são dependentes do teor de fibras no material. O aumento do teor de fibras resulta normalmente no aumento do módulo e tensão máxima, devido ao aumento da contribuição de resistência mecânica da fibra na propriedade resultante do material [Fu, 2000].

Em compósitos laminados GMT (Glass mat thermoplastics) observa-se que estas propriedades seguem linearmente a regra de mistura, até proporções de 20 – 30% em volume de fibras de vidro [Thomason-I, 1996; Lee, 1999]. No entanto, para compósitos extrudados e injetados alguns autores observaram a redução das propriedades mecânicas com o aumento do teor de fibras [Vu-Khanh, 1991; Ramsteiner, 1981; Fu, 2000].

Segundo Fu et al., variações nestas propriedades ocorrem sempre acompanhadas de variações no comprimento final das fibras, o que diminui a eficiência do reforço. O que ocorre é um efeito combinado entre o aumento do teor e

diminuição do comprimento médio das fibras sobre as propriedades mecânicas. Em seus experimentos, Fu indica que quando aumenta a concentração de fibras, a resistência à tensão aumenta pouco significativamente. Ela aumentaria mais, não fosse a diminuição do comprimento médio das fibras (resultante do aumento da quebra, com maior teor de fibras durante o processamento). Por outro lado, o módulo aumenta acentuadamente com o aumento do teor de fibras, não importando o fato de que diminui o comprimento médio das fibras. Com base nessas observações o autor conclui que o efeito do comprimento médio das fibras é mais pronunciado sobre a tensão de ruptura do que sobre o módulo. Se o processo provocar a quebra muito acentuada das fibras de vidro, pode-se observar até a diminuição das propriedades de tensão x deformação [Fu,2000].

Laws, no entanto, diz que a tensão de ruptura e o módulo de compósitos aumentam com o comprimento da fibra se a adesão na interface entre o polímero e a matriz for forte [Laws, 1979]. Este efeito é beneficiado pela utilização de agentes que promovem a adesão na interface.

Demjén et al. afirma que o módulo de Young não sofre influência de tratamento superficial de cargas inorgânicas com agentes de adesão. A rigidez dos compósitos contendo cargas tratadas ou não tratadas é da mesma ordem de grandeza e diferenças neste valor são acompanhadas de alto desvio padrão nas medidas. Isto é explicado pelo autor pelo fato de que o módulo de Young é medido à baixa deformação (teoricamente nula) e deslocamentos na interface não ocorrem nestas condições. Como consequência, a resistência na interface, que pode ser influenciada pelo uso de agentes de adesão, não desempenha um papel importante no módulo de Young. A tensão máxima é afetada mais significativamente, porque sob alta deformação a mobilidade da região interfacial influencia na performance do compósito [Demjén, 1998].

A presença de fibras de vidro aumenta a energia absorvida no impacto. Este aumento é atribuído ao tipo de comportamento das fibras de vidro e da interface fibra/matriz durante o crescimento da fratura. Basicamente são citados dois tipos de

comportamento: 1) quebra, quando o processo de fratura do material provoca fratura na secção transversal da fibra e 2) remoção (pull-out), quando o processo de fratura arranca a fibra da matriz, restando o espaço vazio antes ocupado pela fibra [Thomason, 1997]. Estes processos contribuem para a absorção de energia de impacto do compósito.

A adesão na interface aumenta a energia de ligação entre a matriz e a fibra, provocando o aumento da energia dissipada no processo de remoção (pull-out) da fibra durante a fratura.

Este comportamento da fibra de vidro na fratura também está associado com o comprimento crítico da fibra. Embora este parâmetro seja descrito normalmente como o comprimento mínimo requerido para um determinado material ter bom desempenho mecânico, na prática, no que diz respeito à fratura, ele indica uma transição entre o comportamento de remoção e o de fratura das fibras.

Também foi observado que para cada propriedade mecânica distinta, um valor diferente de comprimento crítico é requerido. Thomason traçou um comparativo entre os modelos teóricos para o comprimento crítico de Cotrell (para o impacto), Cox (para o módulo) e Kelly Tyson [Cox, 1952; Kelly, 1965; Cotrell, 1964] e concluiu que estes valores não são coincidentes. No que diz respeito à tensão, é definido um comprimento particular onde apenas 50% do potencial de resistência da fibra contribui para as propriedades mecânicas do material.

2.5.4 Reologia

O estudo do comportamento reológico de suspensões de partículas em fluidos viscosos iniciou no final do século XIX. Albert Einstein publicou em 1906 e em 1911 trabalhos importantes em que investigava a viscosidade de fluidos contendo partículas esféricas. Estes trabalhos restringiam-se a testes à temperatura ambiente, contendo pequena concentração de partículas simétricas, ou com pequeno comprimento característico, ou seja, razão entre comprimento e diâmetro (L/D) em torno de 1 [Einstein, citado em Metzner, 1985]. A equação de Einstein relaciona a

viscosidade relativa μ_r (razão entre a viscosidade da suspensão μ_s , e a do polímero puro μ_o) com a fração volumétrica ocupada pelas partículas em suspensão ϕ :

$$\mu_r = \mu_s / \mu_o = 1 + 2.5 \phi \quad (1)$$

Segundo esta equação, a viscosidade de uma suspensão aumenta com o aumento do teor de partículas. Esta equação representa razoavelmente o comportamento de suspensões diluídas.

Metzner escreveu uma revisão de diversos trabalhos desenvolvidos ao longo do século XX, onde demonstra a influência de parâmetros característicos das partículas no comportamento reológico destes sistemas. Alguns pontos que devem ser levados em conta nestes casos são [Metzner, 1985]:

- *Concentração*: É sempre expressa em termos de fração volumétrica. Em sistemas diluídos ($\phi \leq 0.2$), se a viscosidade do fluido for alta, as forças viscosas impostas pelo fluido sobre as partículas são altas e as interações entre partículas podem ser negligenciadas. Este é o comportamento mais simples de suspensões de sólidos em fluidos viscosos. Na medida em que aumenta a concentração de partículas, aumenta o efeito de interação partícula-partícula, o que resulta na formação de “estruturas”, ou aglomerados de partículas que oferecem resistência ao escoamento. O caso extremo é quando a concentração de partículas é tão alta que ocorre o empacotamento (packing), ou seja, a concentração de fluido no meio é insuficiente para promover o movimento das partículas, e a viscosidade tende ao infinito. Em geral, este valor de fração volumétrica de partículas em que ocorre o empacotamento é expresso por ϕ_m .
- *Distribuição de tamanhos de partícula*: Em sistemas diluídos, pequenas variações no diâmetro de partículas não resultam em variações na viscosidade. Sistemas monodispersos apresentam efeito de empacotamento quando a fração volumétrica de partículas está em torno

de $\phi_m = 0.6$. Foi observado que na medida em que aumenta a distribuição de tamanho de partículas, ϕ_m se desloca para valores maiores. Isto é atribuído à capacidade das partículas menores se deslocarem por entre as estruturas formadas pelas partículas maiores.

- *Efeito de parede*: É o efeito da interação das partículas em suspensão com as paredes do instrumento de medida (Reômetro). Este fenômeno interfere sobre as medidas de viscosidade. Em geral, para análise de compósitos não é utilizado o reômetro do cone-e-prato, porque na região central deste aparato a razão entre o *gap* (espaço delimitado entre as paredes do reômetro) e o tamanho da partícula é muito pequena. Normalmente são utilizados o reômetro capilar ou o de pratos paralelos, com *gap* em torno de 3 a 4 vezes maior que o tamanho da maior partícula presente.
- *Geometria da partícula*: É representada pelo comprimento característico das partículas. Suspensões de partículas monodispersas, com idêntica fração volumétrica de partículas, apresentam aumento da viscosidade conforme aumenta o comprimento característico, sob pequenas taxas de deformação. No entanto, na medida em que aumenta o comprimento característico das partículas, começam a aparecer efeitos de orientação.

O desenvolvimento de perfis de orientação das fibras durante os processos de escoamento dos fluidos tem sido o objeto de preocupação de diversos autores [Ausias et al. 1992; Becraft, 1992; Kim, 1997]. Este fenômeno é de fundamental importância na compreensão do comportamento das fibras durante o processamento de compósitos obtidos por injeção [Avérous, 1997] e extrusão [Hine, 1997; Becraft, 1992]. Estes processos caracterizam-se por submeter o material fundido a altas taxas de cisalhamento e escoamento a alta velocidade em cavidades estreitas.

Avérous comparou a orientação de fibras de vidro em regiões próximas à borda e na região central da secção transversal de barras injetadas de compósitos

de polipropileno com fibras de vidro. Ele observou que o sentido preferencial de orientação em todas as regiões é o sentido de escoamento. No entanto foi verificado que próximo às bordas ocorre maior orientação em sentido paralelo com a superfície do que no centro do corpo de prova. Este comportamento é associado com o efeito de preenchimento da cavidade do molde pela massa fundida durante a injeção [Avérous, 1997].

Nos processos de extrusão, geralmente é analisado o perfil de orientação das fibras no fio extrudado [Becraft, 1992; Barbosa, 2000; Fu, 2000]. A orientação das fibras ocorre durante a admissão do polímero fundido na entrada da matriz.

Hine observou o desenvolvimento da orientação em uma extrusora dotada de uma zona com parede cônica convergente na entrada da matriz, durante o processamento de polipropileno com fibras de vidro. Ele observou que quando a massa fundida deixa o último elemento do parafuso, as fibras estão orientadas de acordo com a hélice do parafuso. Durante a passagem pela zona convergente que antecede a matriz as fibras se orientam paralelamente às linhas de fluxo. Na saída da matriz a orientação preferencial das fibras é no sentido paralelo ao eixo da matriz [Hine et al., 1997]. A orientação das fibras no sentido de fluxo em filamentos extrudados é mais acentuada conforme diminui a concentração de fibras. O aumento da taxa de cisalhamento na extrusão favorece a orientação [Barbosa, 2000].

Kim realizou um experimento que exemplifica bem a influência da orientação das fibras na viscosidade de polímeros contendo fibras de vidro. Ele estudou o comportamento reológico de compósitos de poliestireno com fibras de vidro em reômetro de pratos paralelos, através de testes dinâmicos com varreduras de frequência de 0.1 a 100Hz. Foram realizadas cinco varreduras de frequência em cada amostra, com amplitude de 15%. Foi observado que no início da primeira varredura de frequência, sob pequena taxa de deformação, o fluido apresentou valor máximo de viscosidade, ou seja uma resistência ao escoamento. No decorrer deste teste, conforme aumentou a taxa de deformação, ocorreu decréscimo da viscosidade. Nas varreduras de frequência subseqüentes (2 a 5), não foi observado

este comportamento. Este fenômeno está relacionado com o desenvolvimento de orientação das fibras durante a primeira varredura. No início do teste as fibras estavam dispostas aleatoriamente na amostra, conforme verificado por microscopia ótica. Nesta conformação, as fibras apresentavam resistência máxima ao escoamento. Na medida em que foi aumentada a taxa de deformação, as fibras se alinharam conforme a direção de escoamento, o que ocasionou a redução observada na viscosidade. Ao término da primeira varredura de frequência, as fibras encontravam-se preferencialmente orientadas no sentido de fluxo. Por isso a viscosidade resultante nas varreduras seguintes foi menor e não apresentou mais variações significativas [Kim, 1997].

Este comportamento de resistência ao escoamento quando incide uma força de cisalhamento sobre um fluido, seguida de diminuição da viscosidade após o início do escoamento é chamado “shear thinning”. Este tipo de comportamento também é verificado no teste transiente do tipo “creep”, onde uma tensão de cisalhamento constante é aplicada sobre o polímero fundido. Observa-se que na partida do movimento (estado transiente) ocorre o valor máximo de viscosidade, que posteriormente diminui até o valor de viscosidade do estado estacionário do escoamento, na medida em que as fibras sofrem orientação no sentido do fluxo. O aumento do conteúdo de fibras ocasiona diminuição menos pronunciada da viscosidade neste teste [Ausias et al.; 1992].

Vale destacar que todos os trabalhos descritos acima envolvem técnicas de análise da reologia associada com alguma técnica que permita caracterizar a orientação das fibras nos corpos de prova antes e após o teste no reômetro.

Normalmente são descritos com abordagem superficial alguns aspectos concernentes à ocorrência de degradação da resina durante o teste, e também sobre a dificuldade em obter homogeneidade na obtenção das amostras.

Poucos trabalhos descritos na literatura tratam do efeito de agentes de adesão no comportamento reológico de compósitos. Estes produtos são

normalmente caracterizados no estado sólido através de propriedades mecânicas, impacto e morfologia, conforme descrito anteriormente.

Han estudou a influência de três tipos de agentes de acoplamento no comportamento reológico de compósitos de polipropileno com talco e esferas de vidro. Os agentes estudados foram o tri-isostearoil titanato de isopropila, n-octil trietoxissilano e 3-aminopropil trietoxissilano. Este estudo já foi apresentado na seção 2.3.1. Em síntese, o que Han conclui é que deve ocorrer aumento da viscosidade do material quando o agente promove a adesão entre a resina e a carga [Han, 1981].

2.6 Objetivo

O objetivo deste trabalho é o estudo da utilização de viniltriétoxisilano (VTES) como agente de adesão em compósitos de polipropileno com fibras de vidro curtas.

Será estudada a reação de funcionalização do polipropileno com o VTES em câmara de mistura e por extrusão reativa. Uma vez caracterizado o comportamento desta reação e as propriedades mecânicas do polipropileno funcionalizado, serão obtidos compósitos contendo 20% em massa de fibras de vidro processados por extrusão.

A influência das condições de processamento e da presença de VTES sobre as propriedades mecânicas e reológicas destes compósitos será discutida. Também serão analisadas a morfologia do material e a distribuição de comprimento das fibras de vidro no compósito.

Capítulo 3

Parte experimental

3.1 Materiais

Polipropilenos: da OPP Petroquímica S.A.

PP H803, predominantemente isotático, IF < 0.3 dg/min

PP HS901, predominantemente isotático, IF < 0.3 dg/min

Viniltriétoxisilano (VTES): Wacker GF56, 97 %

Peróxido de dicumila_(DCP): Peroximon DC/SC - ELf Atochem

2,5-dimetil, 2,5-di(t-butil peroxi) hexano (Luperox): Luperox 101 Atofina

Fibras de vidro: Owenscorning, feixes de fios cortados (~2,5 mm; diâmetro de 10 µm).

3.2 Equipamentos

Câmara de mistura: A câmara de mistura é da marca Haake, modelo Rheomix 600p, dotada de dois rotores, com aquecimento controlado e reômetro de torque nos eixos dos rotores.

Extrusora Werner Pfleiderer (WP44): Gentilmente cedida pela OPP Petroquímica, onde é utilizada para processar pequenos lotes de formulações de polipropileno e EVA. O modelo é ZSK-25 de duplo parafuso (twin-screw) com L/D= 44, com 5 zonas de aquecimento. A extrusora possui dois alimentadores de sólidos,

um principal e um secundário, equipados com dosadores gravimétricos. O parafuso utilizado é segmentado, formado por zonas de mínimo e de máximo cisalhamento, e zona de máxima mistura, além das zonas convencionais de fusão e compressão contra a matriz. A matriz é dotada de quatro saídas cilíndricas em paralelo, com 50 mm de comprimento e diâmetro de 5 mm.

Extrusora Haake (H25): Modelo Rheomex PTW16/25 de duplo parafuso (twin-screw) com $L/D = 25$. O leito da extrusora é dotado de cinco zonas de aquecimento com funções distintas: 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) compressão contra a matriz. A matriz é cilíndrica com 20mm de comprimento e 1mm de diâmetro.

O parafuso é segmentado, e os seus elementos têm configuração específica para cada zona, conforme as figuras 3.1 e 3.2. As zonas de alimentação, fusão e de vácuo são dotadas de elementos helicoidais de transporte. A zona que antecede a alimentação de reagentes é dotada de elementos amassadores, que promovem maior exposição superficial do material fundido, aumentando o contato entre o polímero e os reagentes. A figura 3.2 apresenta um detalhe desta região, onde é possível visualizar os elementos amassadores. Na região A, dois elementos consecutivos do mesmo parafuso estão dispostos a 90° um em relação ao outro, e na região B a 30° . Nas zonas anterior e posterior à zona de vácuo (zonas de selagem) também são utilizados elementos amassadores dispostos em ângulo de 90° . A geometria destes elementos amassadores pode ser melhor compreendida através do esquema mostrado na figura 3.3. Os elementos amassadores dos dois parafusos estão dispostos, entre si, em posição tangencial, conforme a figura 3.3a.

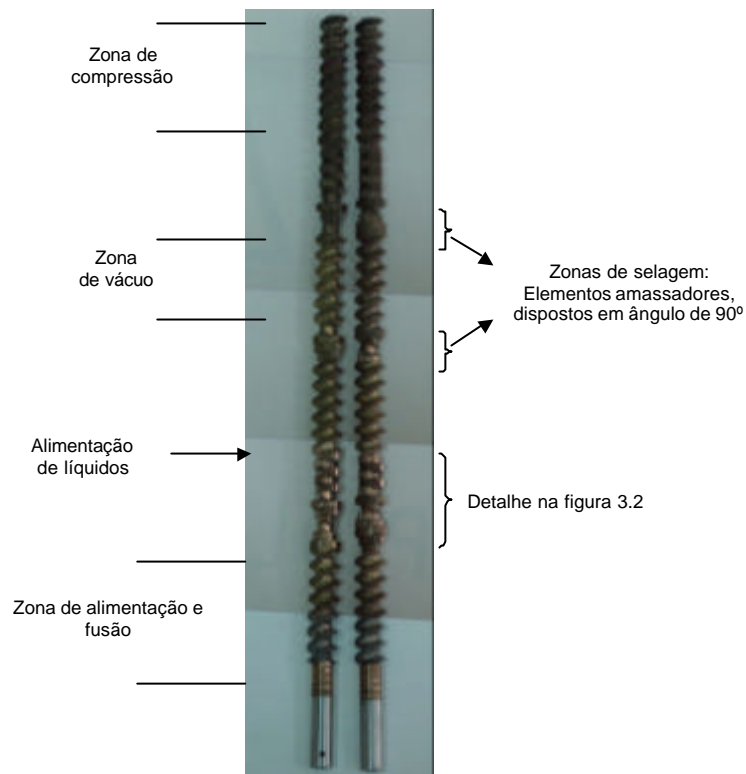


Figura 3.1: Configuração dos parafusos da extrusora H25 nas zonas de alimentação, fusão, dosagem de líquidos, vácuo e compressão.

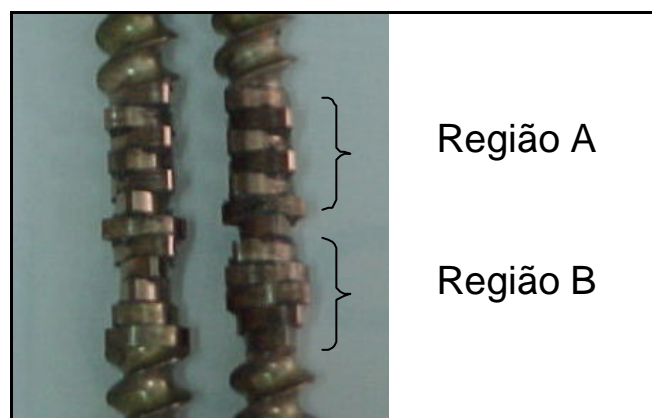


Figura 3.2: Detalhe do parafuso na região da extrusora que antecede a zona de alimentação de reagentes. **Região A:** elementos amassadores, dispostos a 90° um em relação ao outro. **Região B:** elementos amassadores, dispostos a 30°.

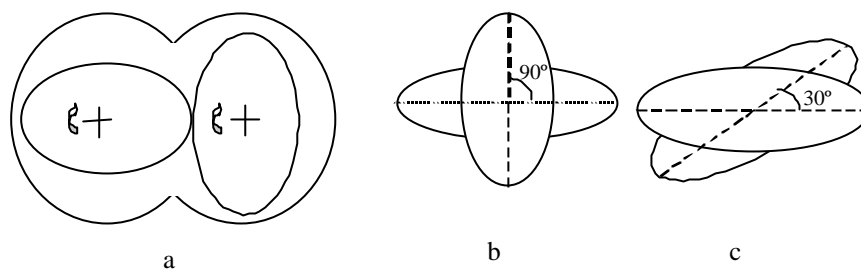


Figura 3.3: Elementos amassadores do parafuso da extrusora H25. **a)** Secção transversal do cilindro, **b)** dois elementos consecutivos do mesmo parafuso, dispostos perpendicularmente e **c)** dispostos a 30°.

Misturador de sólidos: Mecanoplast, Henschel, dotado de pás inoxidáveis, com ajuste de velocidade. Trabalha com bateladas de até 10kg.

Prensa Hidráulica: Carver, Monarch Series, modelo ASTM 3710, com ajuste de pressão e controle pré-programado de temperatura.

Espectrômetro de Infravermelho: FTIR Nicolet Mod.710, com resolução de 2 cm^{-1} .

Plastômetro: Tinius Olsen modelo MP 987 e Plastômetro CEAST Melt Flow Junior, construídos segundo a norma ASTM D1238

Cromatógrafo de permeação em gel: Cromatógrafo Waters modelo 150 CV equipada com três colunas Styragel HT3, HT4, e HT6 (10^3 , 10^4 e 10^6 Å) com detector de índice de refração.

Calorímetro diferencial por varredura: TA Instruments, modelo DSC 2910, com a unidade de controle TA 2100

Injetora: Injetora Battenfeld 350 Plus

Máquina de ensaios universal: Marca Instron, modelo 4466 Series IX para amostras injetadas e marca EMIC Modelo DL10000 com garras pneumáticas para corpos de prova obtidos por compressão

Impacto de IZOD: Marca TMI, modelo 52004

Reômetro Rotacional: Produtos da extrusora WP44 foram analisados no

reômetro de tensão controlada Rheometrics, modelo SR 200, com geometria de pratos planos paralelos, estes com 25 mm de diâmetro e espaçados de 1,0 mm entre si. Os outros produtos foram analisados no reômetro Rheometric Scientific, modelo ARES (Advanced Rheometric Expansion System)

Microscópio eletrônico de varredura: Marca JEOL JSM 5800.

Microscópio ótico de luz polarizada: Marca OLYMPUS, modelo BX-60M, com câmara fotográfica

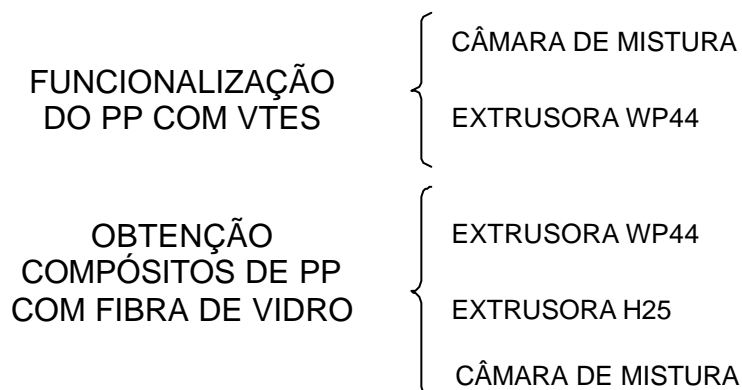
3.3 Métodos

Os experimentos realizados estão compreendidos em duas etapas:

- Reação de funcionalização de polipropileno com o viniltriétoxissilano e;
- Obtenção de compósitos de polipropileno com fibra de vidro usando viniltriétoxissilano como agente de adesão interfacial.

Dentro de ambas etapas, foram empregadas técnicas diferentes para obtenção destes materiais. Estas técnicas são especificadas pelos equipamentos empregados, ou seja, a câmara de mistura e os dois tipos de extrusoras reativas descritas no item 3.2.

O esquema 1 mostra um sumário destas técnicas, para as duas etapas.



Esquema 1: Etapas envolvidas nos experimentos

3.3.3 Funcionalização do PP com VTES

3.3.1.1 Funcionalização do PP com VTES na câmara de mistura

A câmara foi aquecida previamente a 170 °C e saturada com gás argônio e a velocidade dos rotores foi ajustada em 50 rpm. O polímero foi adicionado na câmara e, após dois minutos, foi adicionada uma solução do peróxido (DCP) dissolvido no VTES. O torque foi monitorado durante todo o período de processamento. Transcorridos 10 minutos, a câmara foi aberta, removendo-se o polímero, que resfriou ao ambiente. A seguir o material foi cortado em pedaços pequenos e submetido à extração de voláteis numa estufa à vácuo, a 80°C, durante 8 hs. Esta técnica permite a obtenção de aproximadamente 40 g de cada amostra.

3.3.1.2 Funcionalização do PP com VTES na extrusora WP44

A extrusora utilizada nesta etapa do trabalho está localizada no setor de desenvolvimento de novos produtos da OPP Petroquímica. O polipropileno previamente pesado em quantidade suficiente para se obter 1,5 kg de produto foi adicionado no misturador mecânico. A velocidade de operação do misturador foi ajustada em 400 rpm. Uma mistura de Luperox (iniciador) e VTES, em óleo mineral (veículo), foi adicionada gota a gota sobre a resina. Deixou-se misturar durante 1,5 min. Esta mistura foi adicionada ao alimentador principal da extrusora, numa taxa de dosagem gravimétrica de 15kg/h. A velocidade do parafuso foi ajustada a 500 rpm. O perfil de temperatura utilizado foi 175-200-210-220-230°C. Não foi utilizado sistema de extração de voláteis durante a extrusão. O polímero extrusado passou por um tanque de resfriamento com água, foi picotado no peletizador e em seguida foi submetido a secagem em forno a vácuo, a 80°C por 8 hs para a extração de voláteis e de VTES não reagido. O perfil de temperatura e a velocidade de rotação aplicados são valores utilizados para o processamento de PP H803 nesta extrusora na planta industrial.

3.3.2 Obtenção de compósitos de PP com fibra de vidro

3.3.2.1 Obtenção de compósitos na câmara de mistura

O procedimento foi idêntico ao descrito na funcionalização na câmara de mistura, porém a temperatura da câmara foi ajustada em 180°C. A fibra de vidro foi adicionada à câmara juntamente com o polímero, previamente misturados. Os produtos foram cortados em pequenos pedaços e mantidos sob vácuo a 80°C por 8 hs para extração de voláteis.

3.3.2.2 Obtenção de compósitos na extrusora WP44

O polímero foi pré-impregnado com o VTES e DCP seguindo o mesmo procedimento da funcionalização na extrusora WP44. A fibra de vidro foi adicionada no alimentador secundário da extrusora através de um controlador gravimétrico que permite o controle da taxa mássica ancorada à do dosador principal. O ajuste foi feito de modo a se obter uma proporção de 20 % em massa de fibra de vidro, em relação ao polipropileno no produto extrusado. A velocidade de rotação do parafuso da extrusora foi ajustada a 500rpm, e o perfil de temperatura empregado foi 175-200-210-220-230°C. Não foi utilizado sistema de extração de voláteis durante a extrusão. O polímero extrusado passou por um tanque de resfriamento com água e foi picotado num peletizador e submetido à extração de voláteis.

3.3.2.3 Obtenção de compósitos na extrusora H25

O polipropileno HS901 previamente misturado com a fibra de vidro (20 % em massa) foi adicionado pela entrada principal da extrusora através de um dosador helicoidal previamente calibrado com esta mistura de partículas.

A adição de VTES e peróxido ao sistema foi realizada por dois modos diferentes:

- *Dosagem de líquidos (figura 3.4a):* Uma bomba dosadora foi adaptada na segunda zona da extrusora. Através desta bomba foi adicionada uma solução dos reagentes (VTES e Luperox) em metiletilcetona,

diretamente no leito da extrusora. A taxa de dosagem foi mantida constante para uma dada taxa mássica de polímero e o controle da proporção de reagentes foi efetuado através da variação da concentração desta solução. Uma bomba de vácuo foi adaptada na zona que antecede a matriz da extrusora para extração do solvente e outros voláteis. O vácuo foi controlado através de uma válvula de admissão de ar. Este controle é necessário para que a bomba de vácuo não succione polímero fundido do leito da extrusora.

- *Pré-impregnação (figura 3.4b)*: Uma solução de DCP e VTES, em quantidade de acetona suficiente para dissolvê-los, foi adicionada gota a gota sobre o polímero no misturador mecânico, à temperatura ambiente. A mistura foi submetida a repouso por 12 horas em frascos de vidro para que ocorresse a impregnação da resina com os reagentes. O polímero impregnado foi misturado cuidadosamente com a fibra de vidro para evitar quebra das fibras, e então foi adicionado no dosador principal da extrusora. Neste caso não foi utilizado sistema de vácuo durante a extrusão. As amostras extrudadas foram picotadas no peletizador e submetidas à vácuo em estufa a 80°C, durante 8 hs.

Por esta técnica foram obtidos aproximadamente 150 g de cada amostra.

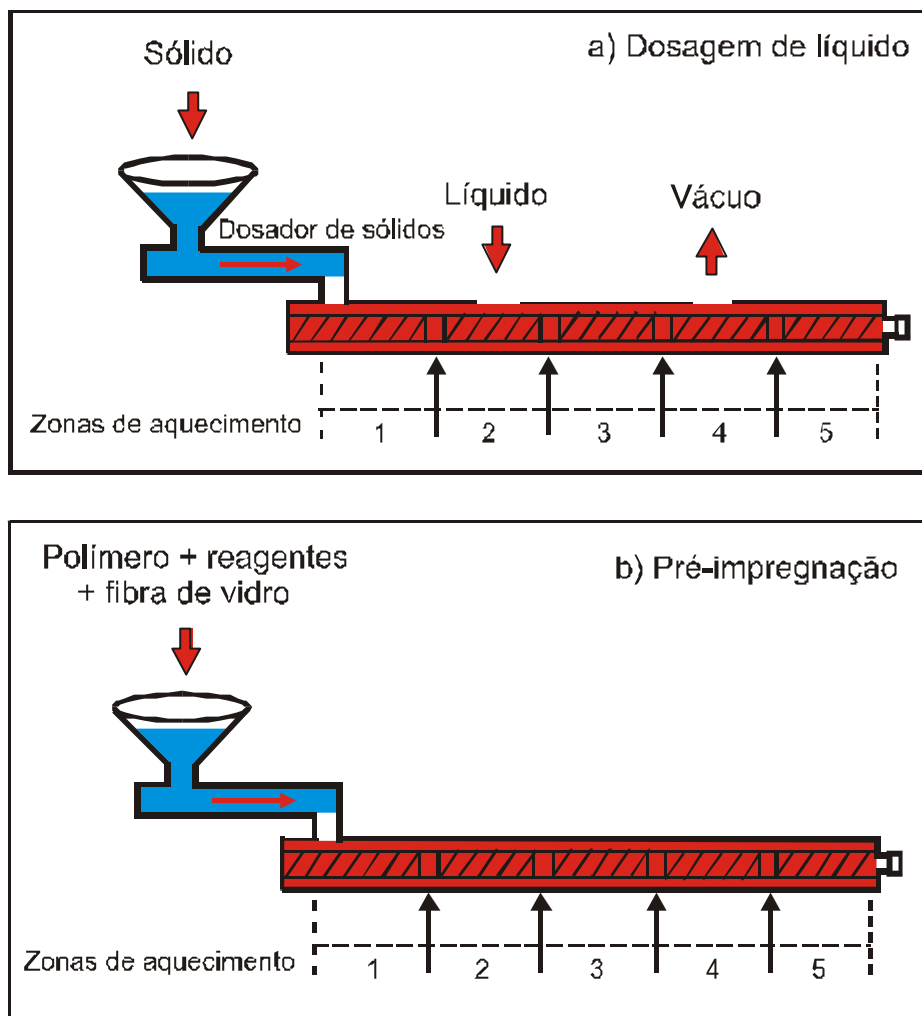


Figura 3.4: Métodos de adição de reagentes adotados na extrusora H25. **a)** dosagem de líquidos; **b)** pré-impregnação

3.3.4 Caracterização dos materiais obtidos

Determinação do índice de funcionalização: Após a secagem das amostras em forno a vácuo, estas foram prensadas entre folhas de alumínio, para a confecção de filmes de aproximadamente 0,5 mm de espessura. As condições de prensagem foram: temperatura de 170 ± 5 °C e carga de 9 tf exercida entre os platôs da prensa por 30 segundos. Estes filmes foram então submetidos a análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A região analisada foi de 400 a 4000 cm^{-1} por absorbância. Nestes espectros, calcula-se área das seguintes

regiões:

A1: compreendida entre 1050 - 1142 cm^{-1} (picos em 1082 e 1105 cm^{-1}) correspondentes à absorção da ligação ($\text{Si-O-C}_{\text{vas}}$) do silano [Demjén, 1999].

A2- compreendida entre 878-913 cm^{-1} (pico em 898 cm^{-1}) CH do polipropileno.

O índice de funcionalização é a razão entre as áreas A1 / A2 e é proporcional ao teor de silano incorporado à cadeia do polímero. O valor do índice de funcionalização pode ser utilizado para comparar o teor relativo de silano presente nas amostras, embora não informe em valores absolutos a concentração real de silano presente em uma dada amostra.

Determinação dos pesos moleculares: Os pesos moleculares foram determinados através de análise por cromatografia de permeação em gel (GPC). As análises foram feitas usando 1,2,4 - triclorobenzeno (TCB) como solvente, a 140°C, em vial de aço inox. Os pesos moleculares foram calculados usando uma curva de calibração universal construída com padrões de polipropileno e poliestireno.

Propriedades térmicas: As propriedades térmicas foram determinadas através da técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC). As análises foram realizadas sob fluxo de Nitrogênio de $70 \pm 5 \text{ cm}^3/\text{min}$. Frações das amostras previamente submetidas a secagem a vácuo, foram prensadas entre folhas de alumínio na forma de filmes com aproximadamente 0,2mm de espessura, nas mesmas condições descritas para os filmes do FTIR, e cortadas como disco de 5 mm de diâmetro com auxílio de um furador de papel circular. A massa típica obtida foi 5,0 - 5,5 mg. As amostras foram colocadas em cápsulas de alumínio. O padrão de referência foi uma cápsula de alumínio com tampa, sem amostra.

O método empregado na determinação das curvas de fusão e cristalização consistiu de:

a) aquecimento prévio a 10 °C/min até 200°C, mantendo-se essa temperatura por 3 minutos para eliminação de resíduos cristalinos, bem como de toda a história termo-mecânica anterior;

b) resfriamento até 40 °C a taxa de 10 °C/min, de onde se obteve a curva de cristalização e

c) novo aquecimento a 10 °C/min, até 200 °C, obtendo-se a curva de fusão.

Determinação do índice de fluidez: O aparelho consiste de um pistão de peso-morto de 2,16 kg que força a amostra fundida num barril de paredes lisas a escoar através de um orifício cilíndrico vertical (matriz) com temperatura controlada (230°C para PP). Uma fração do polímero, previamente submetido a extração de voláteis, é introduzida no orifício superior do aparelho, aguardando-se 6min para fusão e equilíbrio térmico, quando então se inicia o teste. Alíquotas de massa são colhidas e pesadas em períodos regulares de tempo, possibilitando assim a determinação do índice de fluidez (IF ou MFI, melt flow index), ou seja, a quantidade de massa que flui através da matriz do aparelho no tempo de 10 min. Unidade: [g/10min] ou [dg/min]. O procedimento experimental é todo regulamentado pela norma ASTM D1238, condição L.

Confecção dos corpos de prova para testes de propriedades mecânicas: Os corpos de prova de amostras obtidas na extrusora reativa WP44 foram confeccionados por injeção, na forma de gravatas, barras e placas, conforme a norma ASTM D3641-93. A temperatura do bico foi ajustada a ~70 % em relação à temperatura da zona de fusão e a temperatura do molde foi ajustada em 60°C.

Os corpos de provas de amostras obtidas na câmara de mistura e na extrusora H25 foram confeccionados por prensagem, obtendo-se filmes de ~ 0.8 mm de espessura. A técnica de prensagem foi a seguinte:

- Amostras foram aditivadas com 0,5 % em massa do antioxidante

Irganox B215;

- As duas chapas da prensa foram cobertas com lâminas de aço revestidas com teflon. A temperatura foi ajustada em 200°C;
- O material picotado (ou em pellets), à temperatura ambiente, foi colocado em contato com as superfícies aquecidas para fundir, até que a temperatura da prensa tenha se estabilizado em 200°C;
- O material foi submetido à pressão de 35 KPa por tempo suficiente para atingir a espessura desejada;
- A amostra foi retirada da prensa, resfriada à temperatura ambiente, cortada em quatro pedaços e submetida ao mesmo processo de prensagem por mais duas vezes, a fim de expulsar completamente as bolhas de ar.
- Os corpos de prova foram obtidos através de corte destes filmes com molde vazado no formato de 10 mm de largura e 90 mm de comprimento.

Após o corte, os corpos de prova foram submetidos a tratamento térmico em estufa a 80°C durante 6 hs, com resfriamento lento dentro da estufa até atingir temperatura ambiente. Este procedimento foi utilizado para promover a relaxação de tensões residuais resultantes dos processos de prensagem e corte.

Testes de tração e flexão: Os corpos de prova injetados foram submetidos a testes conforme as normas da ASTM D638-95 TYPE I (tração) e ASTM D790-95a (flexão), obtendo-se assim os valores de módulo de tração, módulo de flexão, tração no ponto de escoamento, tração no ponto de ruptura e deformação no ponto de ruptura.

Os corpos de prova obtidos por prensagem foram submetidos a testes de tração x deformação, à velocidade de 2 mm/min, com célula de 500 N, até atingir a

ruptura. Foram monitoradas a força e a deformação. A partir destes dados foram calculados o módulo de Young, tensão máxima, tensão de ruptura e deformação de ruptura.

Impacto de Izod: O teste de resistência ao impacto de pêndulo de Izod foi realizado conforme norma da ASTM D 256A. Os corpos de prova, previamente injetados, foram entalhados na metade de seu comprimento, na forma de “V”, com profundidade de 2 mm e ângulo de 45°, utilizando-se uma fresa. Foram então submetidos ao impacto, efetuando-se a medida da resistência ao impacto diretamente na escala existente no aparelho. A massa do pêndulo foi de 1,13 Kg.

Reometria Rotacional: Os corpos de prova foram obtidos pelo mesmo método dos corpos de prova para propriedades mecânicas. Foram obtidas placas com espessura de no mínimo 2 mm que foram submetidas a corte com lâmina, afim de se obter corpos de prova com 2,5 mm de diâmetro. Foram realizadas varreduras dinâmicas de frequência de 0,01 até 400 Hz, na temperatura de $200,0 \pm 0,1$ °C.

Microscopia ótica: O material obtido da extrusora foi submetido a aquecimento em uma mufla até 500°C, durante 5 hs, para que ocorresse a incineração da matriz polimérica. As fibras de vidro restantes foram espalhadas entre duas lamínulas de vidro e submetidas a análise no microscópio ótico, com ampliação de 100 vezes. A medida do tamanho das fibras foi feita no software Corel Draw 9, realizando a contagem de, no mínimo, 100 fibras para cada amostra. A medida de referência foi uma imagem de uma régua, obtida no mesmo microscópio, com o mesmo aumento. Os histogramas foram calculados no Microsoft Excel 97.

Microscopia eletrônica de varredura: Corpos de prova previamente injetados foram submetidos à fratura frágil após imersão por 5 min. em nitrogênio líquido. A superfície de fratura foi metalizada com ouro, obtendo-se uma superfície metálica de 7nm estando assim pronta para a análise microscópica. Os compósitos foram analisados utilizando ampliações de 200, 500 e 1000 vezes.

Orientação das fibras de vidro: Foram realizadas análises de orientação das fibras de vidro em lâminas, obtidas por compressão, idênticas àquelas submetidas a testes de reologia e propriedades mecânicas.

A técnica empregada foi microscopia eletrônica de varredura de superfícies fraturadas dos corpos de prova X, Y e Z cortados conforme mostra a figura 3.5.

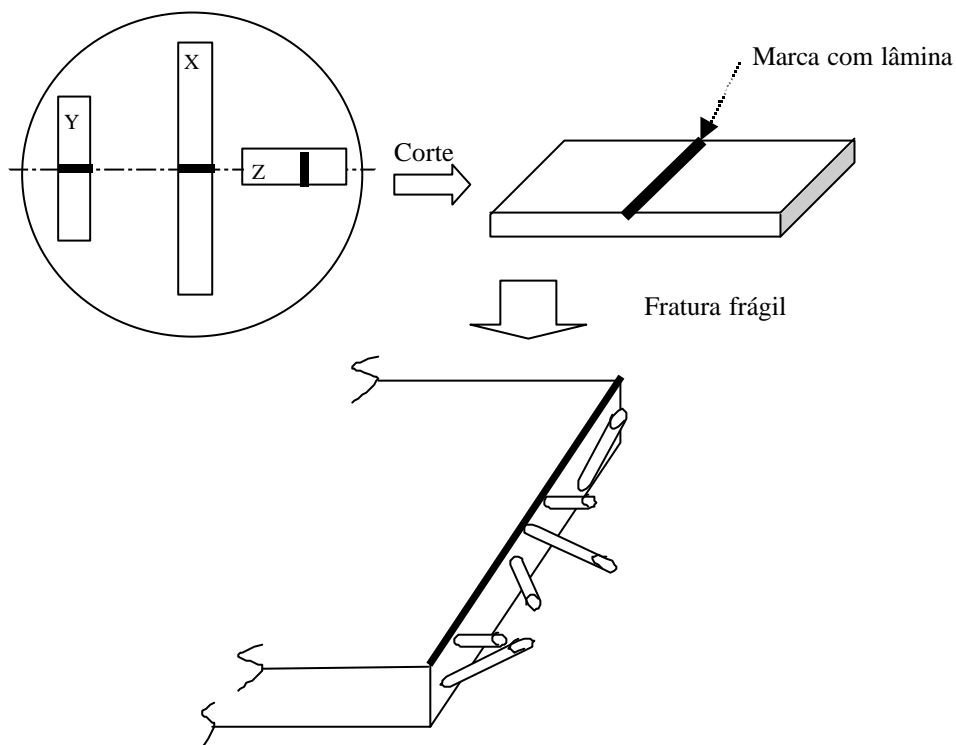


Figura 3.5: Esquema ilustrativo do corte e fratura dos corpos de prova submetidos a análise de orientação a partir da lâmina obtida por compressão.

Foi tomado como direção de referência o maior eixo da lâmina, que tem formato aproximadamente circular. O corpo de prova X foi fraturado na posição central da lâmina em sentido paralelo ao maior eixo transversal da lâmina. O corpo de prova Y foi fraturado em posição próxima a borda, também em sentido paralelo ao maior eixo da lâmina. O corpo de prova Z foi fraturado em posição próxima à borda, em sentido perpendicular ao maior eixo. Este eixo tomado como referência está localizado sobre as linhas de fluxo preferenciais do material fundido durante a

prensagem. A posição de fratura foi marcada na superfície do corpo de prova utilizando-se uma lâmina de aço.

Destas superfícies fraturadas foram obtidas duas imagens, com aumento de 200x, conforme mostra a figura 3.6. A primeira imagem foi tomada posicionando o analisador do microscópio perpendicularmente à superfície fraturada. A segunda imagem foi obtida após o giro do analisador a 30° em relação ao eixo x.

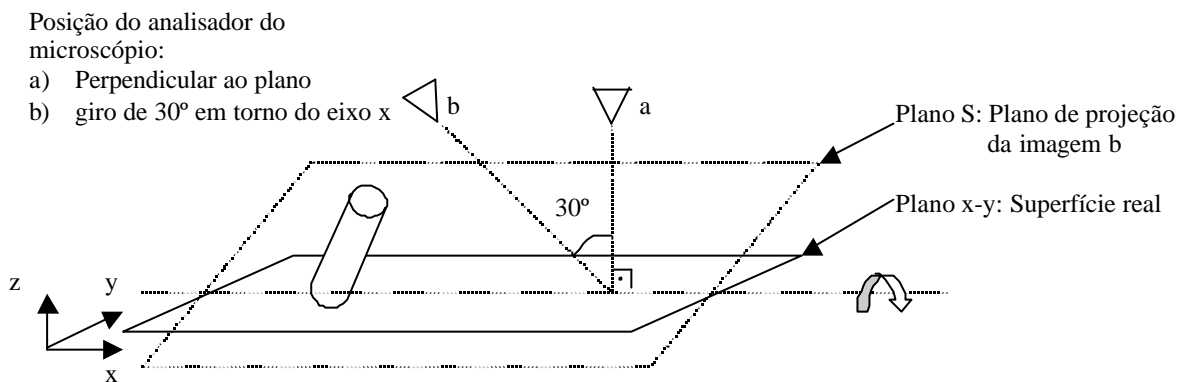


Figura 3.6: Posição do analisador do microscópio em relação à superfície da amostra

Um esquema ilustrativo das duas imagens obtidas está apresentado na figura 3.7. Efetua-se a medida do ângulo α (ângulo da projeção sobre o plano x-y) e θ (ângulo da projeção sobre o plano S) para cada fibra. Por uma relação trigonométrica de semelhança de triângulos, determina-se o par coordenado (α, β) para cada fibra, o que permite obter o vetor de orientação em coordenadas esféricas, conforme descrito na figura 2.8. É importante destacar que nestas duas imagens, a projeção da fibra sobre a direção x, comprimento L1, não varia. Isto significa que as extremidades da fibra estão alinhadas nas duas imagens obtidas na análise.

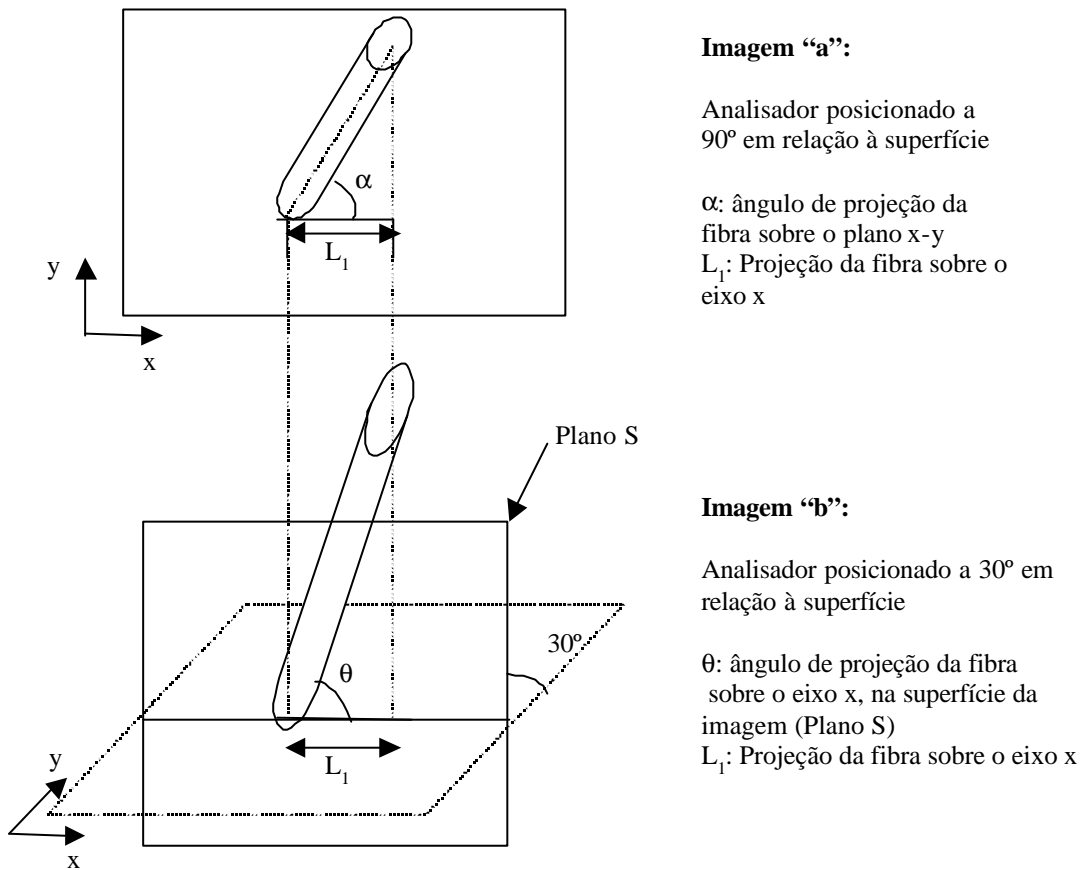


Figura 3.7: Esquema ilustrativo das imagens obtidas (a e b) no método empregado para medir os ângulos de orientação da fibra.

Capítulo 4

Resultados e discussão

4.1 Funcionalização do polipropileno com VTES

A etapa de funcionalização do PP com viniltriétoxissilano tem por objetivo analisar o comportamento reativo desta resina com o agente de acoplamento VTES, visando determinar condições de reação a serem aplicadas posteriormente na obtenção dos compósitos. Também são analisadas nesta etapa propriedades conferidas à resina pela reação com o agente de acoplamento. Os efeitos estudados nas etapas de funcionalização são listados a seguir:

- Índice de funcionalização, pela análise de espectroscopia no Infravermelho (FTIR);
- Degradação da resina na reação por via radicalar, através da análise do peso molecular (GPC) e monitoramento do torque na câmara de mistura;
- Propriedades térmicas, por análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) ;
- Propriedades mecânicas e;
- Comparação entre a funcionalização por extrusão e câmara de mistura.

4.1.1 Funcionalização na câmara de mistura

Foi estudada a reação de funcionalização do polipropileno HS901 com viniltriétoxissilano na câmara de mistura. A concentração de VTES utilizada na reação variou de 1 a 10% em massa em relação à massa do polímero. Uma série de reações foi realizada utilizando o peróxido de dicumila como iniciador de radicais livres, na concentração de 0,1% em massa em relação ao polímero. Uma outra série de reações foi realizada sem iniciador.

4.1.1.1 Análise do índice de funcionalização

A figura 4.1 apresenta um comparativo entre espectros de infravermelho de amostras de PP puro, PP com 1 e 2% de VTES na presença de 0,1% de peróxido. Observa-se por esta figura que o aumento da concentração de VTES no meio reativo ocasionou o aumento da área das bandas hachuradas, na região compreendida entre $1050 - 1142 \text{ cm}^{-1}$ (picos em 1082 e 1105 cm^{-1}), relativas a absorção da ligação (O-Si-C) do silano (A1). No espectro A observa-se que nesta região do espectro está presente um pico do polipropileno em 1100 cm^{-1} . É possível verificar, comparando os espectros B e C na mesma figura, que aumentando a concentração do VTES, o pico em 1105 cm^{-1} do VTES se sobrepõe a este pico do polipropileno aumentando a absorção nesta região. Por este motivo, o método de integração adotado toma a área desde o mínimo localizado em 1142 cm^{-1} até 1050 cm^{-1} . Foi feita uma tentativa de tratar matematicamente este espectro afim de obter a deconvolução destas bandas por curvas Gaussianas. Este método foi inadequado porque introduziu uma margem de erro muito grande nos resultados em comparação com o método adotado. A outra banda, compreendida entre $878-913 \text{ cm}^{-1}$ (pico em 898 cm^{-1}), é relativa à ligação CH do polipropileno (A2) e permaneceu inalterada após a reação. A variação de intensidade deste pico ocorreu por causa da variação de espessura do filme submetido à análise.

Como estas amostras foram submetidas a extração de voláteis (excesso de VTES não reagido) antes da análise no FTIR, a absorção na região A1 ocorre devido à presença de grupos (O-Si-C) do viniltriétoxissilano que reagiram com o

polipropileno. O aumento da concentração de VTES no meio reativo, aumentou a concentração de grupos que reagiram com a cadeia do polipropileno, aumentando a absorção nesta região. A razão entre as áreas das duas bandas, A1/A2 é chamada índice de funcionalização. Devido à banda do polipropileno presente na região A1, o valor da razão A1/A2 no PP puro é 0,62.

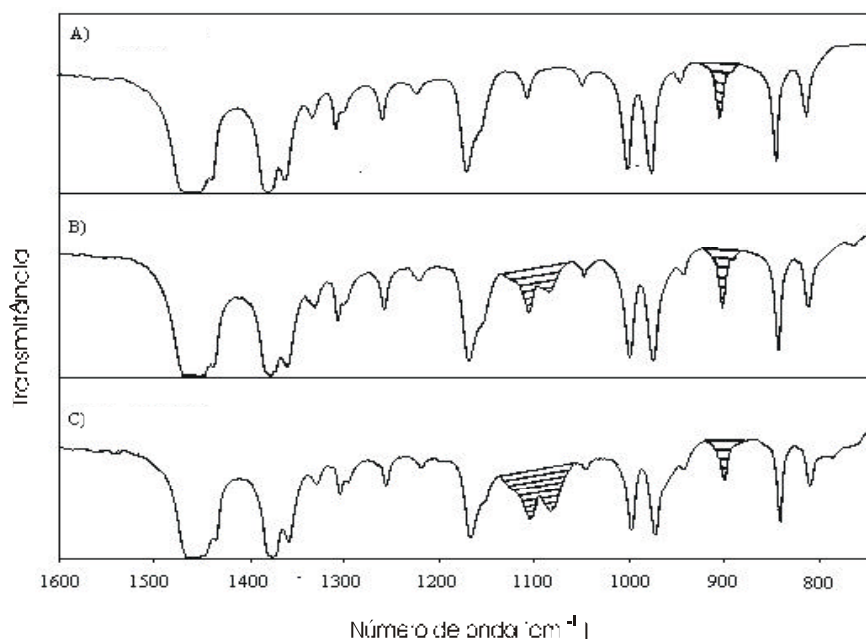


Figura 4.1: Comparativo entre espectros de infravermelho. **(a)** polipropileno; **(b)** produto funcionalizado com 1% VTES; **(c)** 2% VTES

A relação entre o índice de funcionalização A1/A2 e o teor de VTES presente em polipropileno funcionalizado foi determinada por Nachtigall [Nachtigall, 1999]. A funcionalização foi efetuada nas mesmas condições experimentais deste trabalho, em câmara de mistura. O grau de funcionalização foi determinado através de Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford (Rutherford Backscattering Spectrometry – RBS). Esta relação permite estimar o teor de VTES, expresso em percentual de massa, a partir do índice de funcionalização obtido por FTIR.

Na tabela 4.1 estão listados o índice de funcionalização (A1/A2), os graus de funcionalização molar (f) e mássico (F) e a conversão de todas as amostras obtidas

na câmara de mistura. Também consta nesta tabela o valor médio do torque nos 10s finais do processamento na câmara de mistura.

Tabela 4.1: Índice de funcionalização, grau de funcionalização, conversão e torque de produtos funcionalizados na câmara de mistura (50rpm, 180°C, 10min)

Amostra	VTES (%)	DCP (%)	A1/A2 Adimens.	f (mol%)	F (g%)	Conversão (%)	Torque* (N.m)
PP	-	-	0,62				
PPp	0	0	0,62				4,3
PP-g-VS1	1	0	1,64	0,11	0,51	50,5	7,7
PP-g-VS2	2	0	2,54	0,17	0,78	39,0	6,4
PP-g-VS3	3	0	4,51	0,31	1,38	45,9	6,2
PP-g-VS4	5	0	4,60	0,31	1,40	28,1	5,8
PP-g-VS5	7	0	8,87	0,61	2,67	38,2	5,2
PP-g-VS6	10	0	10,70	0,73	3,21	32,1	5,1
PP-g-VS7	1	0,1	1,90	0,13	0,58	58,5	3,2
PP-g-VS8	2	0,1	3,54	0,24	1,08	54,2	2,9
PP-g-VS9	3	0,1	5,22	0,36	1,59	53,0	2,6
PP-g-VS10	5	0,1	8,74	0,60	2,63	52,7	1,7
PP-g-VS11	7	0,1	12,50	0,85	3,73	53,2	1,9
PP-g-VS12	10	0,1	19,90	1,36	5,80	58,0	1,2

* Média dos 10s finais de processamento

É possível verificar que ocorreu aumento do grau de funcionalização, conforme aumentou a concentração de VTES, tanto nos produtos com iniciador como naqueles em que não foi utilizado iniciador, o que indica a alta reatividade do VTES. Na ausência de iniciador, a formação de radicais livres se dá pela ação cisalhante com alta taxa de deformação que os rotores imprimem durante o processamento sobre a massa de polímero fundido.

O grau de funcionalização resultou sempre maior na presença de iniciador, o que pode ser observado na figura 4.2. No entanto, nas menores concentrações de VTES estudadas, a diferença no grau de funcionalização entre produtos com e sem peróxido é pouco significativa. Este fenômeno é melhor observado em termos da conversão (figura 4.3). Na concentração de 1% de VTES, é pequena a diferença de conversão entre produtos com e sem peróxido.

Este resultado é interessante porque sob baixa concentração de VTES,

praticamente é desnecessária a utilização de peróxido na funcionalização.

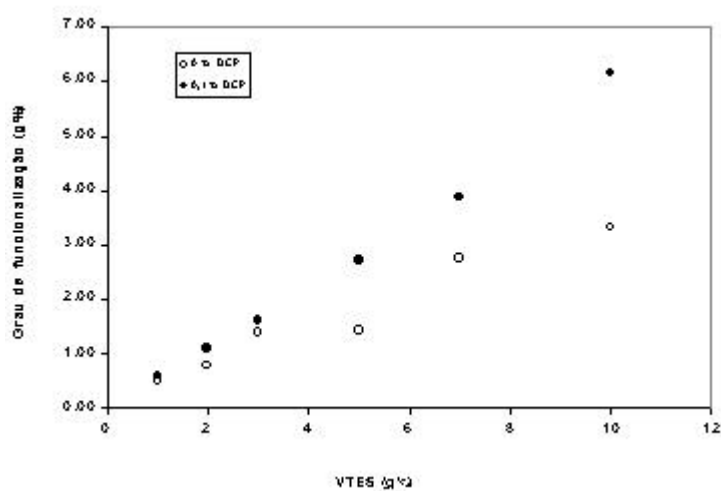


Figura 4.2: Grau de funcionalização de produtos da câmara de mistura

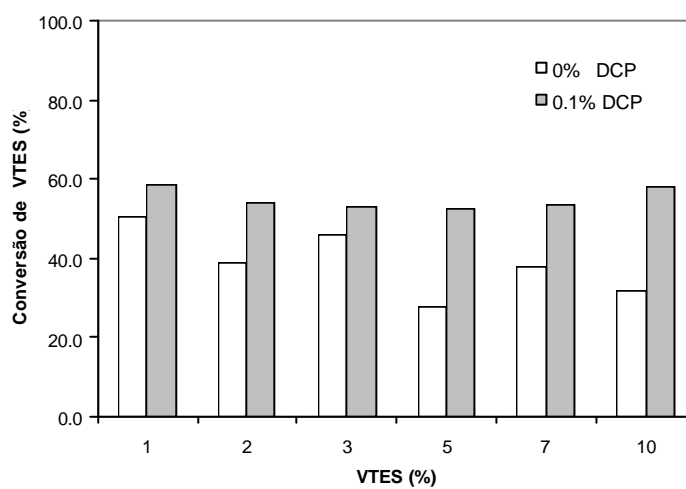


Figura 4.3: Comparativo da conversão das reações com e sem iniciador na câmara de mistura

Nas concentrações de VTES estudadas, em presença de peróxido, a conversão manteve-se aproximadamente constante, entre 52 e 58% (tabela 4.1), enquanto que sem peróxido há uma tendência a diminuir a conversão com o

aumento da concentração de VTES. Isto pode ser explicado pelo fato de que quando não se utiliza peróxido, a concentração de radicais livres de origem mecânica é da mesma ordem de grandeza, para todas as concentrações de VTES, o que limita a ocorrência de reação de funcionalização a um dado patamar. Esta reação é favorecida pela presença de peróxido, pois além de radicais de origem mecânica há formação de radicais pela degradação do iniciador.

4.1.1.2 Polipropileno e a reação com VTES por via radicalar: conseqüências sobre a reologia durante o processamento

O torque, monitorado durante o processamento na câmara de mistura, é uma medida do trabalho de cisalhamento aplicado pelos rotores sobre a massa fundida. Quanto maior a viscosidade do meio, maior é o torque necessário para movimentar o rotor à velocidade constante (50rpm). Esta medida é uma ferramenta importante para inferir sobre as características das reações químicas que possam alterar o comportamento reológico do sistema.

- **Influência do VTES:**

A figura 4.4 apresenta a curva de torque x tempo do polímero HS901 processado puro, comparada com as curvas obtidas durante a reação de funcionalização em câmara de mistura, na ausência de peróxido, com 1 e 2% de VTES.

Como as medidas de torque são realizadas “on-line” durante o processamento, observa-se que aparecem ruídos nas curvas. Estes dados de torque foram tratados matematicamente no software Matlab 5.3, a fim de se obter a eliminação de ruídos, originando as curvas apresentadas na figura 4.5. Foi utilizado um filtro de Butterworth, de ordem $N=2$ e frequência $W_n=0.05$.

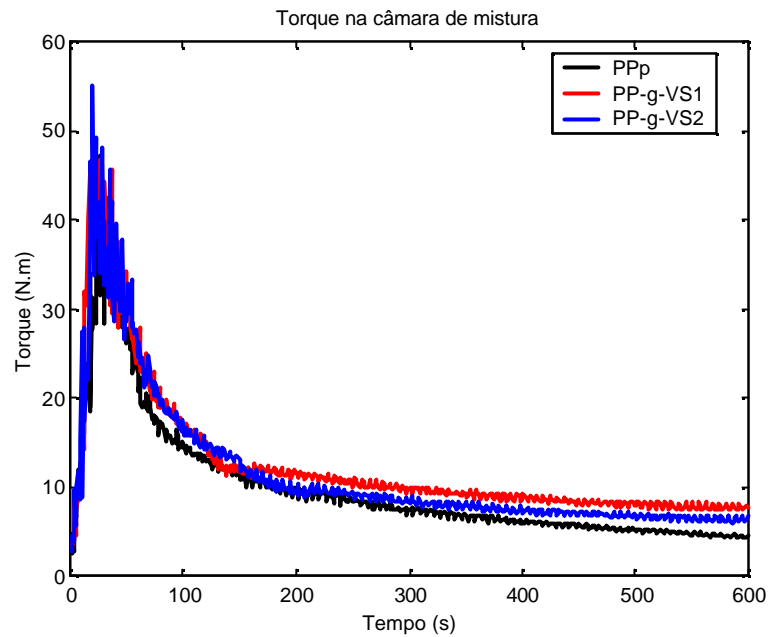


Figura 4.4: Comparativo das curvas de torque de produtos funcionalizados na câmara de mistura, sem peróxido. **PPp**: PP HS901 processado puro; **PP-g-VS1**: 1% VTES; **PP-g-VS2**: 2% VTES. (50rpm, 180°C, 10min)

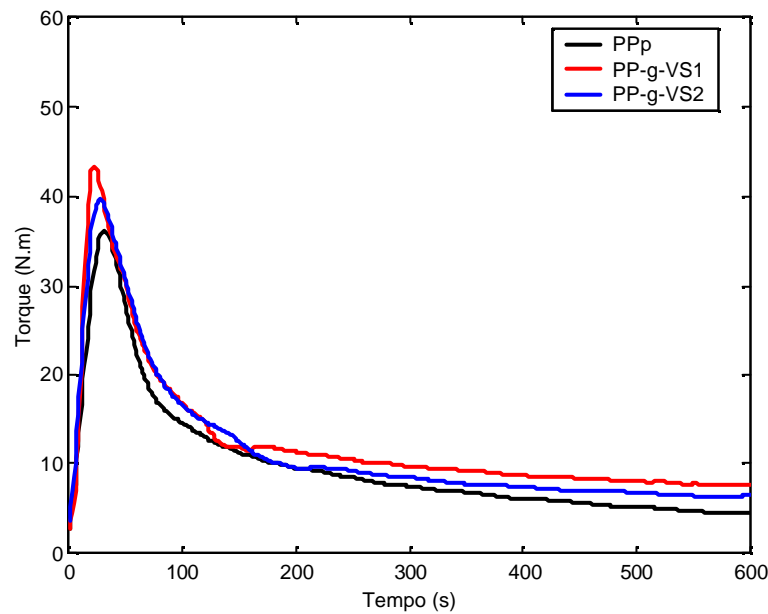


Figura 4.5: Curvas de torque normalizadas pelo valor médio obtido pelo uso de um filtro de ruído de Butterworth, no software Matlab. Produtos da câmara de mistura, sem peróxido. **PPp**: PP HS901 processado puro; **PP-g-VS1**: 1% VTES; **PP-g-VS2**: 2% VTES.

Como se pode observar na figura 4.5, as curvas de torque tratadas com o filtro passam a ser representadas pelos valores médios da medida em um dado intervalo, tornando mais fácil a visualização dos fenômenos que ocorrem durante o processamento. Por uma questão de conveniência, todas as curvas de torque apresentadas neste trabalho nas seções seguintes serão tratadas com este filtro, utilizando-se os mesmos parâmetros.

Os picos que se observa no período inicial do processamento ocorrem porque o polímero foi adicionado sólido na câmara de mistura. O torque começa a diminuir assim que o polímero funde na câmara que se encontra a 180°C. Após a fusão, o torque do polipropileno puro 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 ação mecânica de cisalhamento provoca a quebra de cadeias do polímero o que também ocasiona a diminuição da viscosidade do sistema.

Pela figura 4.5 verifica-se que as curvas de produtos processados em presença de VTES se distinguem da curva do PP processado puro a partir do instante em que o VTES foi adicionado na câmara (120 a 200s), resultando em valor superior de torque. Isto explica-se pela ocorrência da reação de incorporação de VTES à cadeia do polímero, reação esta que, conforme já foi dito, concorre com a reação de quebra da cadeia (cisão β) resultando numa menor diminuição do peso molecular com relação ao PP não processado do que aquela que ocorre na ausência do VTES. Conseqüentemente, as amostras processadas em presença de VTES apresentam maior viscosidade que o PP processado puro.

O aumento da concentração de VTES ocasiona um outro efeito em paralelo. Como o torque é medido durante a reação, o VTES não reagido está disperso no meio reacional, o que provoca um efeito de plastificação no escoamento, reduzindo a viscosidade. Assim ocorre diminuição do torque com o aumento da concentração de VTES no meio reacional (figura 4.6).

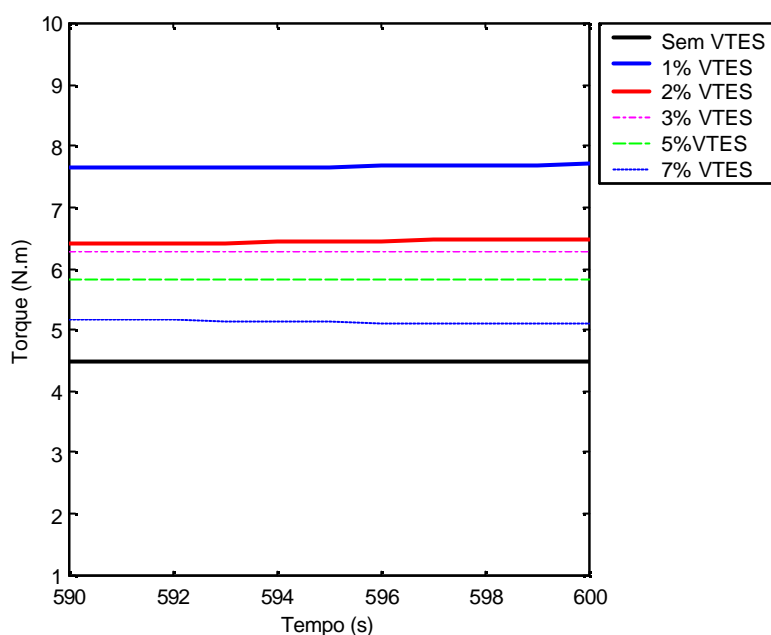


Figura 4.6: Valores de torque nos 10 segundos finais de reações de funcionalização na câmara de mistura, sem peróxido. **PPp:** 0%VTES; **PP-g-VS1 a PP-g-VS5:** 1; 2; 3; 5; e 7% de VTES, respectivamente.

Os pesos moleculares (M_n , M_w e M_z) dos produtos das reações sem peróxido, bem como o Índice de polidispersão, são apresentados na tabela 4.2. O PP, quando processado puro (PPp), sofreu diminuição do peso molecular. Este resultado indica que o simples processamento do PP na câmara de mistura resulta na ocorrência da reação de cisão β . Pode-se observar também que ocorreu diminuição do índice de polidispersão de 7,8 (PP de partida) para 3,0 (PP processado), o que está relacionado com o estreitamento da distribuição de pesos moleculares. Isto ocorre porque as cadeias de maior peso molecular são mais propensas a sofrer cisão, gerando maior número de cadeias com peso molecular inferior.

Os produtos de reações com VTES apresentam M_n , M_w e M_z inferior ao PP não processado (HS901), mostrando notoriamente que a cisão β também ocorre na presença de VTES.

Aumentando a concentração de VTES de 1 a 3%, ocorreu aumento do peso molecular destes produtos, o que se verifica principalmente pela variação de Mw e Mz. Este comportamento está de acordo o mecanismo de reação, evidenciando que pelo menos uma parcela dos macro-radicaís formados reage com o VTES sem sofrer a reação de cisão β , ocorrendo a preservação do peso molecular deste macro-radical, o que resulta no aumento da viscosidade em relação ao PP processado puro.

Tabela 4.2: Pesos moleculares e índice de polidispersão de produtos da câmara de mistura sem peróxido

	VTES(%)	f(mol%)	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn
PP	0	0	83.860	654.457	2.192.778	7,8
PPp	0	0	39.703	119.362	300.405	3
PP-g-VS1	1	0,07	48.506	165.190	567.362	3,4
PP-g-VS2	2	0,14	60.317	270.905	950.047	4,5
PP-g-VS3	3	0,21	62.944	297.791	977.366	4,7
PP-g-VS4	5	0,34	37.029	169.240	496.179	4,5
PP-g-VS5	7	0,48	37.654	174.395	668.337	4,6

Nas reações contendo 5% e 7% de VTES ocorreu diminuição acentuada dos pesos moleculares Mn, Mw e Mz, resultando inferiores aos produtos com menor concentração de VTES. No entanto, verifica-se que o teor de silano no produto final aumentou. Sob uma grande concentração de VTES, pode haver grande incidência de incorporação no período inicial do processamento, e posteriormente ocorrer quebra dessas cadeias funcionalizadas, por forças de cisalhamento, resultando em produtos funcionalizados com peso molecular inferior. Observa-se que Mw e Mz são superiores aos do PP processado puro, o que justifica o torque também superior (figura 4.6). No entanto, com os experimentos realizados neste trabalho não é possível inferir conclusivamente sobre este comportamento.

- **Influência do peróxido:**

As curvas de torque de produtos funcionalizados em câmara de mistura na presença de 0.1% de peróxido, em comparação com a curva do PP processado

puro, são apresentadas na figura 4.7.

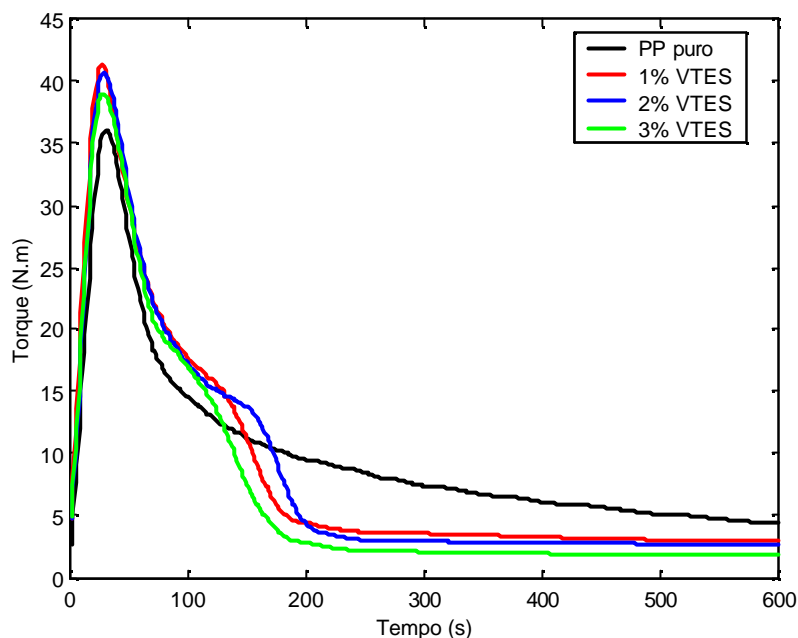


Figura 4.7: Comparativo das curvas de torque de produtos funcionalizados em câmara de mistura, na presença de 0.1% de DCP. **PPp:** Polipropileno HS901 processado puro; **PP-g-VS7:** 1% VTES; **PP-g-VS8:** 2% VTES; **PP-g-VS9:** 3% VTES.

É possível observar que no momento em que foram adicionados os reagentes DCP e VTES (120 a 200s), ocorreu queda acentuada do torque, por causa da presença do peróxido que provoca aumento da concentração de radicais livres e proporciona o aumento da ocorrência de reações de cisão β . O valor final do torque diminuiu com o aumento da concentração de VTES, devido ao efeito de plastificação do escoamento pelas moléculas que não reagiram, num comportamento semelhante àquele dos produtos sem peróxido discutido anteriormente (tabela 4.1).

A análise de peso molecular por GPC dos produtos contendo peróxido não foi possível devido a problemas técnicos no equipamento. A análise posterior destes produtos poderia apresentar desvios porque os radicais não foram neutralizados, estando assim passíveis de ocorrer degradação durante o armazenamento.

Através do estudo de funcionalização na câmara de mistura foi possível verificar que a reação de VTES com o PP no estado fundido pode ocorrer na ausência de iniciador, devido aos radicais gerados pela ação mecânica dos rotores da câmara. Analisando o conjunto de dados disponível pode-se concluir que na menor concentração de VTES estudada (1% em massa), pode ser vantajosa a reação sem peróxido, pois ela gera produtos com maior peso molecular e com grau de funcionalização da mesma ordem de grandeza da reação com iniciador, e com pouca perda na conversão em relação à concentração de VTES. Este é um resultado de interesse particular, pois diminui a ocorrência da degradação do polímero e pode resultar em produtos com melhores propriedades mecânicas.

4.1.2 Funcionalização na extrusora WP44

Foi estudada a reação de funcionalização do polipropileno H803 com viniltriétoxissilano na extrusora reativa WP44. A concentração de VTES utilizada na reação variou de 1 a 5% em relação à massa do polímero e o peróxido foi estudado nas concentrações de 0; 0,1 e 0,2%.

Estas reações de funcionalização na extrusora reativa WP44 foram realizadas anteriormente às reações em câmara de mistura, quando ainda não havia sido evidenciada a ocorrência de reação na ausência de peróxido. A amostra PP-g-VS13 foi a primeira evidência de que a reação seria possível nessas condições.

A ênfase desta etapa está em analisar o comportamento destas reações pelo processo de extrusão reativa e também o efeito do aumento da concentração de peróxido.

4.1.2.1 Grau de funcionalização

Na tabela 4.3 são apresentados o índice de funcionalização, grau de funcionalização mássico e molar e a conversão de reações na extrusora WP44. A reação realizada na ausência de peróxido apresenta um grau de funcionalização de 0,34% em massa, o que indica que a reação do VTES com PP sem iniciador

também ocorre por extrusão reativa. Aumentando a concentração de peróxido para 0,1% e mantendo constante a concentração de VTES (1%) não resultou em aumento significativo no grau de funcionalização, resultando 0,35% em massa. Este resultado é idêntico àquele observado na câmara de mistura. Observa-se ainda que o aumento da concentração de peróxido de 0,1 para 0,2% em massa resultou em aumento de pequena ordem no grau de funcionalização, para todas as concentrações de VTES estudadas.

Tabela 4.3: Índice de funcionalização, Índice de fluidez, Grau de funcionalização e conversão de produtos funcionalizados na extrusora WP44 (500rpm, 15Kg/h, T: 175-200-210-220-230°C)

Amostra	DCP (%)	VTES (%)	A1/A2	IF (dg/min)	f (mol%)	F (g%)	Conversão (%)
H803	0	0	0,6	0,2	-	-	-
PP-g-VS13	0	1	1	3	0,07	0,34	33,8
PP-g-VS14*	0,1	1	1,1	17	0,08	0,35	35,0
PP-g-VS15	0,1	1	1,1	32	0,08	0,35	35,2
PP-g-VS16	0,1	2	2,2	31	0,15	0,68	33,8
PP-g-VS17	0,1	5	7,1	28	0,49	2,15	43,0
PP-g-VS18	0,2	1	1,3	68	0,09	0,40	40,1
PP-g-VS19	0,2	2	2,3	76	0,16	0,71	35,4
PP-g-VS20	0,2	5	7,4	65	0,51	2,24	44,8

* Amostra processada a 250rpm;

O índice de fluidez dos produtos aumentou sensivelmente com a concentração de peróxido. Conforme já foi discutido anteriormente, o iniciador provoca a formação de maior concentração de radicais livres, o que favorece a degradação de cadeias e, em menor escala, o grau de funcionalização.

O processo de obtenção das amostras PP-g-VS14 e PP-g-VS15 difere-se pela velocidade de rotação do parafuso da extrusora: 250 e 500rpm respectivamente. Este parâmetro influencia na taxa de cisalhamento aplicada pelo parafuso sobre o polímero. Quanto maior a velocidade, maior a taxa de cisalhamento, o que resulta em maior degradação do polímero no processamento.

Isto se expressa no resultado do índice de fluidez. A maior velocidade do parafuso ocasionou aumento mais acentuado no índice de fluidez do produto. O grau de funcionalização nos dois casos resultou na mesma ordem de grandeza.

O que se pode concluir é que o aumento da concentração de radicais livres no meio reacional, tanto pela concentração de peróxido como pela ação mecânica, resulta no aumento acentuado da ocorrência de cisão β , mas não afeta significativamente a incorporação do VTES. Com o auxílio da análise de pesos moleculares (tabela 4.4) podemos inferir mais conclusões acerca deste comportamento.

Tabela 4.4: Pesos moleculares de produtos funcionalizados na extrusora WP44

Amostra	Peróxido (%)	VTES (%)	Mn $\times 10^{-3}$ Dalton	Mw $\times 10^{-3}$ Dalton	Mw/Mn
H803	-	-	150	800	5,3
-	0,1	-	63	165	2,6
PP-g-VS13	-	1	106	283	2,7
PP-g-VS15	0,1	1	65	168	2,6
PP-g-VS16	0,1	2	-	-	-
PP-g-VS17	0,1	5	69	171	2,5
PP-g-VS18	0,2	1	55	136	2,5
PP-g-VS19	0,2	2	55	133	2,5
PP-g-VS20	0,2	5	56	135	2,4

O PP H803 apresenta pesos moleculares $M_n = 150 \times 10^3$ e $M_w = 800 \times 10^3$. Em presença de 0,1% de peróxido, sem VTES, ocorre diminuição dos pesos moleculares e também do índice de polidispersão. Nos produtos funcionalizados, o aumento da concentração de peróxido ocasionou aumento da degradação, ou seja, produtos com peso molecular inferior. No entanto, dada uma concentração de iniciador, a variação da concentração de VTES não exerce influência decisiva sobre o peso molecular do produto. Conforme o mecanismo da reação do PP com VTES por via radicalar (figura 2.4), as cadeias que sofreram cisão podem reagir posteriormente com o VTES, originando cadeias de menor peso molecular

funcionalizadas. Este caminho pode ser favorecido pela presença de peróxido, o que explica o fato de a incorporação de VTES não ser determinante no peso molecular dos produtos com peróxido.

4.1.2.2 Propriedades térmicas e mecânicas dos polímeros funcionalizados

Na figura 4.8 estão os termogramas de fusão e de cristalização do PP H803. Pelo termograma de fusão, observa-se a formação de dois tipos de cristais neste polímero. A β nucleação é favorecida quando o polipropileno apresenta alto peso molecular. A este tipo de cristal está associado o pico de fusão a 149,4°C. O outro pico em 165°C é o cristal α , que é a formação cristalina comum a todos os polipropilenos isotáticos. O aquecimento promove a conversão da forma β em cristais da forma α [Lieberman, 1988].

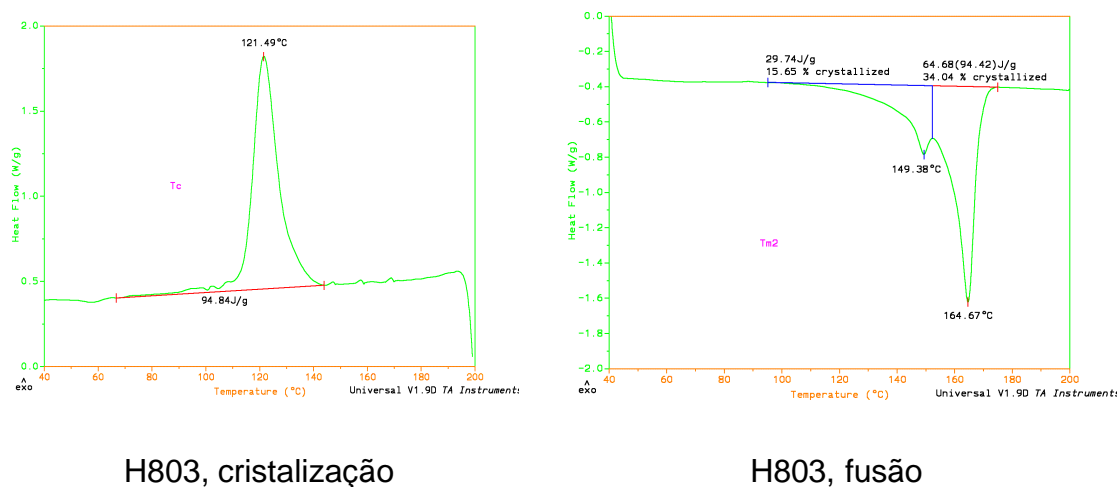


Figura 4.8: Termogramas de cristalização e fusão do polipropileno (H803) utilizado nas reações de funcionalização na extrusora WP44.

A tabela 4.5 apresenta propriedades térmicas das amostras funcionalizadas por extrusora reativa WP44. Observa-se o desaparecimento do pico de fusão dos cristais β nas amostras funcionalizadas. Também verifica-se que há um aumento significativo no grau de cristalinidade. Isto está relacionado com a diminuição do

peso molecular do polímero submetido a extrusão, tanto nas amostras com e sem peróxido. Cadeias com menor peso molecular possuem maior mobilidade, o que favorece a formação dos cristais.

Tabela 4.5: Propriedades térmicas de produtos funcionalizados na extrusora WP44

Amostra	DCP (%)	VTES (%)	Tm2 (°C)	Tc (°C)	Crist. (%)
H803	-	-	149 / 165	121	15 / 30
PP-g-VS13	0	1	164	120	53,6
PP-g-VS14*	0,1	1	163	121	55,2
PP-g-VS15	0,1	1	162	120	51,8
PP-g-VS16	0,1	2	162	120	52,7
PP-g-VS17	0,1	5	162	119	55,6
PP-g-VS18	0,2	1	161	119	55,1
PP-g-VS19	0,2	2	161	120	53,4
PP-g-VS20	0,2	5	161	117	50,0

Amostra processada a 250rpm

O aumento da concentração de VTES não ocasiona variações significativas nas propriedades térmicas dos produtos funcionalizados. As temperaturas de fusão e cristalização tendem a diminuir com o aumento da concentração de peróxido, provavelmente devido à ocorrência de degradação. De um modo geral, a modificação do PP com VTES não alterou significativamente as propriedades térmicas do polipropileno.

Na tabela 4.6 são apresentadas as propriedades mecânicas dos produtos funcionalizados na extrusora WP44.

Tabela 4.6: Propriedades mecânicas de produtos funcionalizados na extrusora WP44

Amostra	DCP (%)	VTES (%)	Módulo Flexão Gpa	Tensão máxima Mpa	Deformação %
H803	-	-	1,3 (+/- 0,07)	35 (+/- 3,5)	23,0
PP-g-VS13	0,0	1,0	1,2 (+/- 0,06)	33 (+/- 3,3)	21,0
PP-g-VS15	0,1	1,0	1,1 (+/- 0,05)	32 (+/- 3,2)	21,0
PP-g-VS16	0,1	2,0	1,1 (+/- 0,05)	31 (+/- 3,1)	21,0
PP-g-VS17	0,1	5,0	1,0 (+/- 0,05)	30 (+/- 3,0)	22,0
PP-g-VS18	0,2	1,0	1,1 (+/- 0,05)	31 (+/- 3,1)	20,0
PP-g-VS19	0,2	2,0	1,1 (+/- 0,05)	32 (+/- 3,2)	20,0
PP-g-VS20	0,2	5,0	0,9 (+/- 0,04)	30 (+/- 3,0)	23,0

O PP puro (H803) apresenta maior módulo de flexão e resistência à tensão do que os produtos funcionalizados. Isto é decorrente do fato de o PP H803 ser um polímero de alto peso molecular, o que lhe confere boa resistência à tração. No entanto não há diferença significativa destas propriedades quando variou a concentração de VTES nem de peróxido.

As propriedades mecânicas dos produtos funcionalizados são comparáveis aos valores apresentados pelos “grades” de polipropilenos comerciais (tabela 2.1), o que indica que a performance mecânica do polímero não é significativamente alterada pela reação de funcionalização.

4.1.3 Comparação entre a reação na câmara de mistura e na extrusora WP44

O processamento por extrusão (contínuo) diferencia-se da câmara de mistura (batelada) por uma série de características inerentes ao processo. Parâmetros do processamento tais como a velocidade de rotação do parafuso, taxa de alimentação e perfil de temperatura exercem influência efetiva sobre o grau de funcionalização e sobre as propriedades reológicas do produto.

Na tabela 4.7 é apresentado o grau de funcionalização de amostras com as mesmas concentrações de peróxido e de VTES, da câmara de mistura e da extrusora WP44.

Tabela 4.7: Grau de funcionalização em extrusora e câmara de mistura

DCP %	VTES %	Extrusão		Câmara	
		A1/A2 adim.	F g%	A1/A2 adim.	F g%
0	1	1	0,34	1,64	0,51
0,1	1	1,1	0,35	1,9	0,58
0,1	2	2,2	0,68	3,54	1,08
0,1	5	7,1	2,15	8,74	2,63

Apesar de, para composições equivalentes, os valores absolutos do grau de funcionalização obtidos na extrusora serem inferiores aos da câmara de mistura, a influência da concentração de VTES e do peróxido são semelhantes nos dois processos.

Entre os parâmetros que influenciam na diferença de grau de funcionalização da câmara e da extrusora estão o tempo total de reação e a qualidade da mistura no processamento. Na câmara de mistura, após a adição de reagentes, o processamento dura 7 minutos. Cada fração da massa processada na câmara de mistura apresenta o mesmo tempo de residência. Esta é uma característica inerente ao processo por batelada. No processo por extrusão reativa (contínuo) o que ocorre é uma distribuição de tempos de residência em torno de um valor médio. Embora não tenha sido efetuado um experimento para determinar a distribuição do tempo de residência na extrusora, estima-se que seja inferior a 5 minutos, pela observação do tempo de purga, ou seja, o tempo entre o início da adição de polímero no bocal de alimentação e a saída da massa fundida na matriz. O tempo total de reação tem influência sobre a conversão total do produto.

Quanto à qualidade da mistura, há zonas do parafuso que promovem uma mistura mais eficiente da massa fundida com os reagentes. São as zonas de selagem. Nestas zonas o elemento do parafuso é do tipo amassador, que se caracteriza por apresentar ângulo da borda perpendicular ao eixo do parafuso (figura 3.2). Deste modo, o transporte da massa fundida não é promovido pela hélice do parafuso, mas sim, pela admissão de massa da zona anterior do leito que faz com que a massa que já se encontra nesta região seja expulsa para a próxima zona do

leito, e assim sucessivamente. Nesta região, a cavidade entre a superfície do parafuso e a parede do canhão encontra-se completamente preenchida de polímero, e é onde ocorre a melhor mistura de reagentes com o polímero no leito da extrusora. Porém, a mistura nesta zona caracteriza-se por promover o contato de frações de massa fundida com tempos de residência distintos, ou seja, uma fração de polímero que foi admitida há menos tempo no leito da extrusora mistura-se com uma fração que foi admitida há mais tempo. Em outras palavras pode-se dizer que são misturadas entre si frações de polímero que apresentam diferentes graus de funcionalização. Deste modo, o grau de funcionalidade final de produtos obtidos por extrusão reativa não é da mesma ordem da câmara de mistura.

Estas características do processamento explicam também as diferenças de conversão das reações na câmara de mistura e extrusora, mostradas no gráfico de barras da figura 4.9, onde se observa que a conversão das reações em câmara de mistura, na presença de 0,1% de peróxido foi superior a conversão das reações por extrusão reativa, até mesmo com 0,2% de peróxido.

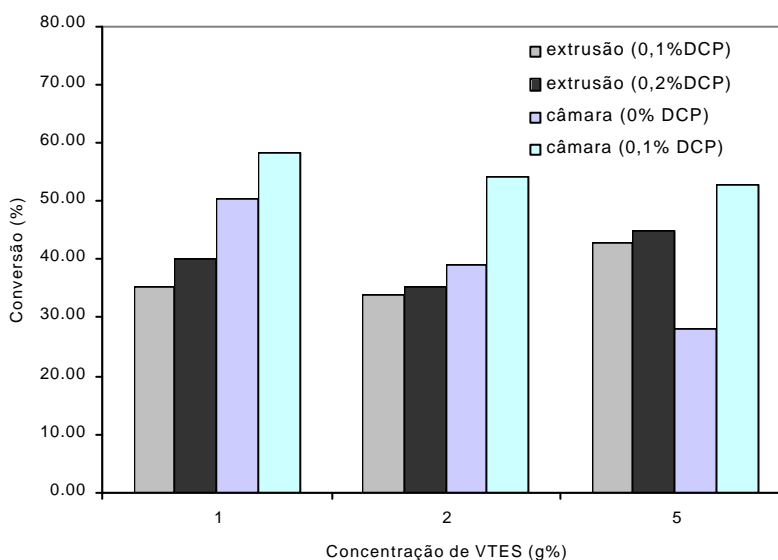


Figura 4.9: Conversão de VTES nas reações de funcionalização na câmara de mistura e extrusora reativa.

O que se pode concluir deste estudo da funcionalização de PP com VTES por câmara de mistura e extrusão reativa é que estes processos com alta taxa de cisalhamento viabilizam a funcionalização sem a utilização de iniciador, o que origina produtos com maior peso molecular devido à menor incidência de reação de degradação. Os produtos funcionalizados apresentam boas propriedades mecânicas e térmicas, o que viabiliza a utilização destes como matriz em compósitos com cargas inorgânicas.

A utilização de peróxido aumenta a degradação, o que pode ser favorável em termos de redução da viscosidade do produto. Além disso, favorece o aumento do grau de funcionalização.

4.2 Compósitos de PP com Fibra de vidro

Esta etapa do trabalho tem por objetivo verificar os efeitos da utilização do agente de acoplamento VTES nas propriedades mecânicas, morfológicas e reológicas de compósitos de PP com fibra de vidro.

A extrusora WP44 foi aplicada num estudo preliminar a fim de determinar as principais variáveis envolvidas no processo. O aprofundamento deste estudo foi realizado na extrusora H25 e câmara de mistura.

4.2.1 Compósitos obtidos na extrusora WP44

Nesta etapa do trabalho foram obtidas as amostras da tabela 4.8. Em todas as amostras foi empregado 20% em massa de fibra de vidro.

A amostra Comp A é um compósito de PP + fibra de vidro sem agente de adesão, a referência com a qual serão comparadas as outras amostras. As amostras B e C contém 2% de VTES, sem peróxido e com 0,1% em massa de peróxido, respectivamente.

Tabela 4.8: Compósitos obtidos na extrusora WP44
(500rpm, 15Kg/h, T=175-200-210-220-230°C)

Amostra	DCP (%)	VTES (%)	Fibra vidro (%)	IF (dg/min)
Comp A	0	0	20	5,0
Comp B	0	2	20	3,7
Comp C	0,1	2	20	21,0
Comp D*	0	2	20	30,0

* Mistura de PP pré-funcionalizado (0% DCP, 2% VTES) e fibra de vidro (20%g)

A amostra Comp D foi obtida em duas etapas de extrusão. A primeira para se obter um produto funcionalizado, sem peróxido, com 2% de VTES; a segunda para misturar este produto com 20% em massa de fibra de vidro. As variáveis de processamento na extrusora das duas etapas desta amostra foram idênticas àquelas utilizadas na obtenção das outras amostras, conforme descrito na seção de métodos (capítulo 3.3.1.2).

4.2.1.1 Comportamento reológico

O índice de fluidez do compósito de referência (Comp A) resultou em 5dg/min (tabela 4.8). A utilização de 2% de VTES, sem peróxido, resultou no índice de fluidez inferior (3,7 dg/min), ou seja, aumentou a viscosidade.

No entanto, quando foi utilizado 0.1 % de peróxido (Comp C), o índice de fluidez aumentou sensivelmente, e o mesmo aconteceu com a amostra Comp D. O aumento do índice de fluidez destas duas amostras decorreu da maior incidência de degradação (cisão β), embora provocada por razões distintas. A primeira (Comp C) devido à maior concentração de radicais livres ocasionada pelo peróxido, e a segunda pelo fato de a resina ter sido processada duas vezes na extrusora (pré-funcionalização e mistura).

Observou-se ainda que a aparência da amostra Comp D é escurecida, provavelmente decorrente de reações de oxidação, já que durante o processamento não foi utilizado nenhum aditivo antioxidante. Sob este aspecto, a obtenção do compósito em duas etapas mostrou-se desfavorável se comparada ao método de mistura direta.

A diminuição do índice de fluidez da amostra contendo VTES (Comp B) em relação à referência pode ser decorrente de dois fatores. Primeiro o efeito de preservação do peso molecular do produto, pela reação do VTES com o PP, num comportamento semelhante ao que resultou no aumento do torque medido em reações da câmara de mistura (seção 4.1.1.2). O segundo ponto é o fato de grupos VTES promoverem uma interação mais efetiva entre as cadeias do polímero e a superfície da fibra. Se é fraca a interação de natureza físico-química entre as superfícies (polar / apolar), ocorre deslizamento livre na interface. No entanto, se a presença de grupos polares na matriz promove a interação com grupos da superfície da fibra de vidro, então o deslizamento entre estas superfícies é dificultado, o que pode resultar no aumento da viscosidade do sistema [Han, 1981].

O índice de fluidez é uma medida fácil e rápida que permite estimar a capacidade de um fluido de escoar através de uma matriz capilar, sob condições específicas. Porém, um experimento mais representativo desta natureza é a reometria capilar, através da qual a viscosidade pode ser obtida sob taxas de deformação variáveis. As curvas de viscosidade obtidas por reometria capilar são apresentadas na figura 4.10. Como era de se esperar, a viscosidade é afetada de maneira inversa ao índice de fluidez, ou seja, produtos com maior índice de fluidez apresentam menor viscosidade. O compósito Comp B, obtido com 2% de VTES sem peróxido apresentou viscosidade superior ao compósito sem agente de adesão em todas as taxas de deformação aplicadas.

Na figura 4.11 são apresentadas as curvas de viscosidade complexa obtidas em testes oscilatórios no reômetro de pratos paralelos. Este teste permite avaliar o comportamento reológico dos compósitos sob taxas de deformação inferiores às daquelas do reômetro capilar. Um fenômeno importante que se observa comparando as curvas de viscosidade complexa é que a diferença entre as viscosidades dos produtos torna-se mais acentuada na medida em que diminui a frequência do teste (menor taxa de deformação). Durante o teste, o fluido se encontra no estado fundido e seu comportamento é visco-elástico. O polímero fundido em repouso apresenta as

cadeias emaranhadas umas às outras, pois nesta condição as cadeias encontram-se na conformação de novelo aleatório. Quando uma tensão oscilatória de baixa frequência é aplicada sobre a matriz fundida as cadeias do polímero têm seu escoamento dificultado pelos entrelaçamentos. Quanto maior o peso molecular destas cadeias, maior será este efeito de entrelaçamento. Assim, a baixas frequências, há uma diferença acentuada entre as amostras com menor peso molecular (Comp C e Comp D) e as amostras com maior peso molecular (Comp A e Comp B). O mesmo fenômeno pode explicar a maior viscosidade do produto que contém apenas VTES (Comp B), pois, conforme já foi explicado na etapa de funcionalização por câmara de mistura, o produto funcionalizado com VTES na ausência de peróxido apresenta peso molecular superior ao produto não funcionalizado. Além disso, a melhor adesão na interface fibra / matriz, promovida pelo agente de acoplamento VTES, permite que as forças viscosas da matriz sejam transferidas mais eficientemente para a fibra de vidro. Este fenômeno deve também contribuir para o aumento da viscosidade global do sistema.

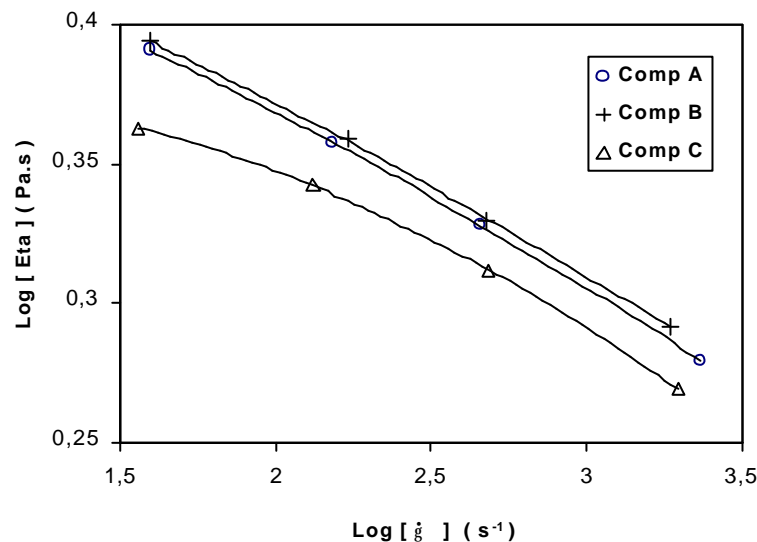


Figura 4.10: Viscosidade de compósitos de PP contendo 20% de fibra de vidro. Curvas obtidas por reometria capilar. **Comp A:** sem peróxido e sem VTES; **Comp B:** 0% peróxido e 2% VTES; **Comp C:** 0.1% de peróxido e 2% VTES.

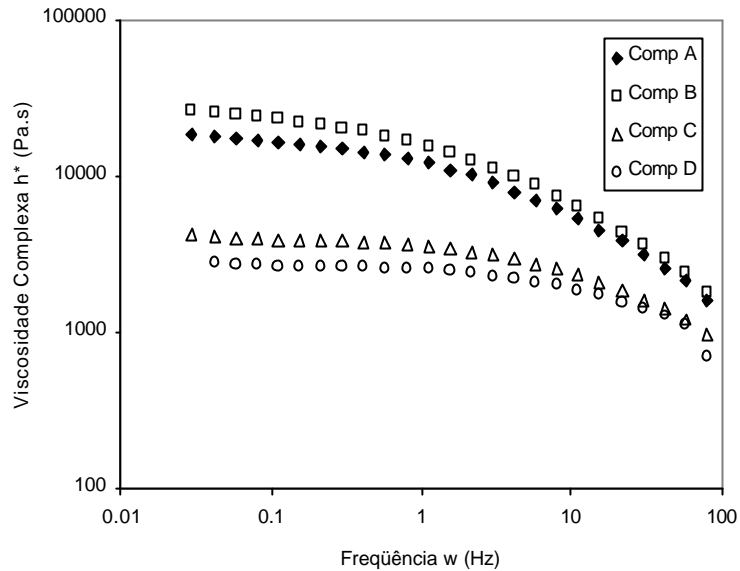
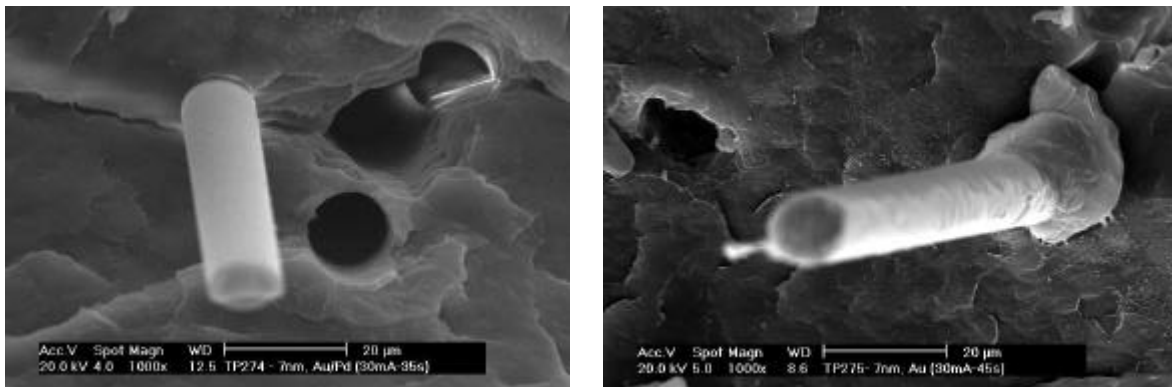


Figura 4.11: Viscosidade de compósitos de PP e 20% de fibra de vidro. Curvas obtidas em reômetro de pratos paralelos, teste oscilatório. **Comp A:** sem peróxido e sem VTES; **Comp B:** 0% peróxido e 2% VTES; **Comp C:** 0.1% de peróxido e 2% VTES

4.2.1.2 Morfologia

A interação entre a fibra e a resina, promovida pelo agente VTES, pode ser observada nas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, na figura 4.12. Estas fotos foram obtidas após fratura frágil de corpos de prova dos compósitos. No compósito em que não foi aplicado agente de acoplamento, a superfície da fibra de vidro encontra-se completamente livre de polímero.

No entanto, na amostra que contém 2% de VTES a fibra de vidro encontra-se completamente recoberta por uma camada de polímero, o que evidencia a capacidade do VTES de promover a adesão na interface matriz/fibra.



a) PP + 20% Fibra de vidro

b) PP + 20% Fibra de vidro com 2% VTES

Figura 4.12: Morfologia de compósitos obtidos na extrusora WP44 (ampliação: 1000 vezes)

4.2.1.3 Propriedades mecânicas

Na tabela 4.9 são apresentadas as propriedades mecânicas dos compósitos obtidos na extrusora WP44.

Tabela 4.9: Propriedades mecânicas de compósitos da extrusora WP44 (PP + 20% Fibra de vidro)

Amostra	VTES (%)	Peróxido (%)	Módulo flexão (+/- 5% GPa)	Tensão Máxima (+/- 10% MPa)	Elongação ruptura (%)	Res. Impacto IZOD (23°C) (+/- 4.3 J/m)	Res. Impacto IZOD (-20°C) (+/- 4.3 J/m)
Comp A	0	0	3,0	48	8	39	36
Comp B	2	0	3,0	50	8	52	44
Comp C	2	0,1	2,7	50	7	47	43
Comp D*	2	0	3,0	52	7	43	36

* Mistura de PP pré-funcionalizado (0% DCP, 2% VTES) e fibra de vidro (20%g)

O módulo de flexão diminuiu em presença de 0.1% de peróxido. Com relação à tensão máxima, apesar de os valores da tabela apresentarem uma tendência ao aumento desta propriedade com a presença de VTES, as variações medidas estão dentro da margem de erro do teste, não permitindo afirmar que esta tendência seja significativa.

A energia absorvida no impacto, medida no teste de pêndulo de IZOD, aumentou significativamente na presença de VTES. O compósito Comp A, sem peróxido e sem VTES, tem valor de resistência ao impacto de 39 J/m a 23 °C e 36 J/m a -20 °C. Em presença de 2% de VTES o aumento na resistência ao impacto foi de até 33% (52 N/m) a 23°C e 22% (44N/m) a -20°C. Quando foi empregado 0,1 % de peróxido também houve aumento desta propriedade, embora com menor intensidade devido ao decréscimo de peso molecular. O aumento da energia absorvida no impacto pode ser decorrente da melhora da adesão na interface, que promove o aumento da energia de ligação entre as superfícies. Assim, aumenta a energia dissipada no descolamento das superfícies durante a fratura [Thomason, 1997].

4.2.2 Compósitos obtidos na extrusora H25

4.2.2.1 Testes para o estabelecimento das condições de processamento

Um estudo sistemático das condições de processamento de compósitos de PP HS901 com fibra de vidro na extrusora H25 foi realizado. Três condições diferentes de processamento foram estudadas. A análise destes produtos foi qualitativa através de observações diretas, tais como oxidação (amarelamento) e estabilidade do fio extrudado, e também teste do índice de fluidez, posterior ao processamento.

As condições de processamento estudadas são apresentadas na tabela 4.10. Inicialmente foi utilizado um sistema de dosagem de líquidos para a adição de reagentes (VTES e DCP) numa zona da extrusora posterior a fusão do polímero (condição I). Com base nas observações da processabilidade destes produtos, que serão discutidas a seguir, foram desenvolvidas então as condições II e III.

Tabela 4.10: Condições de processamento dos produtos da extrusora reativa H25

Condição	I	II	III
Perfil de temperatura	180 /180 /190 200 / 200 / 200	180 /180 / 190 200 / 200 / 200	170 / 170 / 170 180 / 180 / 190
Rotação	90rpm	130rpm	90 rpm
Taxa mássica	2,1 g/min	4 g/min	6 g/min
Dosagem de reagentes	Dosador líquidos	Dosador líquidos	Pré Impregnação

- **Extrusão com dosagem de reagentes líquidos e extração de solvente por vácuo (Condição I e II)**

A proposta inicial destas reações na extrusora H25 foi de utilizar o sistema de adição de reagentes no leito da extrusora através de um dosador de líquidos adaptado após a zona de fusão do polímero, valendo-se também de um sistema de vácuo para eliminar o excesso de reagentes / voláteis na última zona do leito da extrusora (figura 3.4a).

Normalmente a extrusora de duplo parafuso opera com o leito (cavidade entre o parafuso e a parede do cilindro) semi-preenchido de polímero, ao contrário da extrusora de parafuso simples, que sempre opera com o leito completamente preenchido. A fração de preenchimento do leito pela massa de polímero é determinada pela relação entre: a) taxa de material adicionado no leito e b) capacidade de transporte do parafuso (dada a velocidade de rotação). Uma vez que se escolha a velocidade de rotação do parafuso, é possível variar a taxa de adição de polímero na extrusora, variando assim a fração de preenchimento do leito (desde vazio até completamente preenchido). Um dos parâmetros limitantes para a taxa mássica no processo de extrusão reativa é o preenchimento da zona de vácuo. Se o preenchimento desta zona for alto, pode ocorrer obstrução do orifício da saída de vácuo com polímero fundido, o que inviabiliza a continuidade do processo.

Inicialmente foi testado o processamento do polímero (PP HS901) com a fibra de vidro (20%) sem a adição de reagentes (amostra AI). A velocidade do parafuso foi ajustada em 90 rpm. Neste caso, a taxa mássica que melhor satisfizes a condição de preenchimento da zona de vácuo foi de aproximadamente 2,1g/min (condição I, tabela 4.10). Em seguida foram adaptados os sistemas de adição de reagentes e vácuo. Uma amostra foi processada adicionando uma solução contendo 50g/l de VTES em metiletilcetona. A taxa de alimentação média de líquido foi 0,32ml/min. A concentração final de VTES na reação foi 0,76% em massa (amostra BI).

Observou-se que o produto processado apresentava baixa viscosidade, impossibilitando a formação de fio. Além disso, o material sofreu alta oxidação (amarelamento). O índice de fluidez dos produtos AI e BI, bem como o do polipropileno estão na tabela 4.11.

Tabela 4.11: Compósitos obtidos em etapas preliminares na extrusora H25

Amostra	VTES(g%)	FV (g%)	IF (dg/min)
PP	0	0	0.3
AI	0	20	80
BI	0,76	20	>>100
All	0	20	>>100
BII	0,12	20	83

Observa-se pelo índice de fluidez que o material sofreu acentuada degradação durante o processamento. A amostra BI apresentou índice de fluidez muito alto, impossibilitando a medida segundo as normas para este teste. O produto obtido foi descartado, e buscou-se uma nova condição de processamento.

A velocidade de rotação do parafuso foi aumentada para 130rpm, na tentativa de diminuir o tempo de residência do material no leito da extrusora (condição II, tabela 4.10). A taxa mássica de polímero foi ajustada em 4g/min. As amostras All e BII (tabela 4.11) foram obtidas nesta nova condição de processamento. Observou-se que a amostra contendo VTES (BII) apresentou um índice de fluidez inferior ao

daquela sem VTES, o que indica a ocorrência de reação deste agente com o polímero. No entanto, estes produtos também apresentaram alto grau de oxidação e o índice de fluidez também se encontra em um patamar bastante elevado, o que sugere a ocorrência de degradação acentuada da matriz.

A análise do grau de funcionalização destas amostras de compósitos por espectroscopia no infravermelho é inviável devido à presença da fibra de vidro. A transmitância do infravermelho em um filme deste material seria muito pequena devido à refração provocada pelas fibras de vidro. O uso de solvente para separar a fibra do polímero funcionalizado exigiria a escolha de um solvente adequado para evitar a separação das cadeias funcionalizadas que estariam interagindo por forças físico/químicas com a superfície da fibra de vidro.

Conforme já foi explicado anteriormente, o fator determinante do ponto de operação na extrusão reativa é evitar o acúmulo da massa fundida na saída de vácuo para uma dada velocidade de rotação do parafuso. Isto ocasiona a necessidade de operar com uma baixa taxa de alimentação de polímero, e também, conseqüentemente, baixa taxa de dosagem de líquidos. Sob as condições de processamento descritas acima (condições I e II), a taxa de dosagem de líquidos foi tão baixa que o dosador disponível apresentou grande imprecisão, dificultando a estabilização da dosagem.

Por exemplo, na condição I, em que a rotação do parafuso foi ajustada em 90rpm, a taxa mássica de polímero ficou em 2,1g/min. Desta maneira, a taxa de adição da solução foi de 0,4 mL/min. Na prática, durante os 20 minutos de processamento, observou-se variação da taxa de dosagem de 0,2 até 0,5 mL/min. Conseqüentemente, o produto processado deve apresentar distribuição não homogênea na concentração de VTES.

Outro parâmetro importante a ser discutido é o fato de que polímero utilizado não contém nenhum aditivo anti-oxidante/anti-degradação. A utilização destes aditivos ocasionaria a neutralização dos radicais livres, inibindo a ocorrência de

reação do polímero com o VTES. Desta forma, o polipropileno está suscetível à ocorrência de oxidação se exposto ao oxigênio sob alta temperatura. No sistema de vácuo utilizado nestas reações a pressão é controlada através de uma válvula de admissão de ar que se encontra junto ao bocal de saída de voláteis na extrusora. Esta válvula permite o contato direto do polímero fundido com o oxigênio do ar, provocando oxidação do mesmo.

Quando a velocidade do parafuso foi aumentada de 90 para 130rpm, o tempo de residência diminuiu, pois o transporte da massa fundida pelo parafuso é mais rápido. Assim, diminuiu também o tempo de exposição do material processado à alta temperatura do leito. No entanto, a taxa de cisalhamento é maior com o aumento da rotação. Isto também provoca degradação do polímero por ação mecânica. Por este motivo os produtos obtidos nesta nova condição também apresentaram alto índice de fluidez, e instabilidade do fio extrudado.

- **Extrusão com pré-impregnação do polímero com os reagentes**

Frente à inadequação dos aparatos de dosagem de líquido e de vácuo para o sistema em estudo, a alternativa utilizada para obter os compósitos por extrusão foi a pré impregnação do polímero com os reagentes VTES e peróxido (Condição III, tabela 4.10). Esta alternativa tem como vantagens o fechamento das aberturas de adição de líquidos e de vácuo no leito da extrusora (figura 3.4b), diminuindo o contato da massa fundida com o oxigênio do ar durante o processamento. Também foi possível aumentar a taxa de alimentação de polímero para 6,2 g/min, já que não existe mais problema de acúmulo de material na zona de vácuo. Maior taxa de alimentação implica em diminuição do tempo de residência do material no leito da extrusora.

O solvente, que era adicionado em quantidade considerável na adição de líquido, agora é utilizado em pequena quantidade, apenas para facilitar a dispersão dos reagentes durante a pré-impregnação, aproximadamente 2 ml de acetona sobre cada 150g de polímero. Além disso, a temperatura foi diminuída em todas as zonas,

pois a incidência de oxidação da matriz (amarelamento) mostrou-se bastante sensível à temperatura.

As amostras obtidas sob estas condições estão descritas na tabela 4.12. Através dos valores do índice de fluidez é possível verificar que estas condições de processamento resultaram em produtos de melhor qualidade, pois ocasionaram menor incidência de degradação do polímero. O fio extrudado apresentou-se estável e contínuo para todas as amostras. Estas condições de processamento foram adotadas para todas as amostras cujas propriedades serão discutidas a seguir.

Tabela 4.12: Compósitos obtidos na extrusora H25, condição III (PP + 20% fibra de vidro)

Amostra	VTES (%)	LUPEROX (%)	IF (dg/min)
AIII	-	-	3,50
BIII	0,5	-	0,95
CIII	0,8	-	0,90
DIII	1,0	-	0,90
EIII	2,0	-	0,88
FIII	3,5	-	0,69
HIII	0,5	0,1	16,60
I III	0,8	0,1	19,70
JIII	1,0	0,1	17,93
KIII	2,0	0,1	17,40
LIII	3,5	0,1	12,70

4.2.2.2 Análise das amostras obtidas utilizando a técnica de pré-impregnação (Condição III)

- **Índice de fluidez**

A amostra AIII consiste em um compósito de PP puro com 20% de fibra de vidro (referência). O índice de fluidez deste compósito é de 3,5 dg/min. As amostras que contém VTES, sem peróxido, apresentaram índice de fluidez inferior à amostra de referência. A presença do peróxido ocasiona aumento do índice de fluidez devido à maior incidência de reações de quebra de cadeia. No entanto, observa-se que há

uma tendência a diminuir o índice de fluidez dos compósitos conforme aumenta a concentração de VTES, nas duas séries (com e sem peróxido). Esta é uma evidência de que a presença do VTES tem influência no comportamento reológico do sistema. Este efeito pode ter origem na modificação da interface matriz / fibra ou ainda no fato de a reação do VTES com o PP competir com a reação de quebra de cadeia (conforme já foi discutido na etapa de funcionalização). Vale lembrar que a variação no comprimento médio das fibras nestas amostras pode interferir nos resultados do teste de índice de fluidez, já que o orifício da matriz capilar do plastômetro é da mesma ordem de grandeza do comprimento das fibras de vidro.

- **Distribuição de comprimentos das fibras de vidro**

Algumas das amostras processadas na extrusora reativa foram submetidas a análise da distribuição do comprimento das fibras através de microscopia ótica. Foram selecionadas uma amostra com menor e outra com maior concentração de VTES, com e sem peróxido. Também foi analisada a amostra sem peróxido e sem VTES para fins de comparação. A tabela 4.13 apresenta os resultados estatísticos.

Observa-se que o comprimento médio das fibras de vidro diminuiu quando foi adicionado 0,5% de VTES, sem peróxido. Na medida em que a concentração de VTES foi aumentada para 0,8 e 2%, aumentou também o comprimento médio das fibras de vidro.

Tabela 4.13: Comprimento médio das fibras de vidro em compósitos obtidos na extrusora H25 (20% fibra de vidro)

	VTES%	DCP%	Compr. Médio	Desvio Padrão
AIII	0	0	0,324	0,130
BIII	0,5	0	0,236	0,135
CIII	0,8	0	0,324	0,413
EIII	2,0	0	0,370	0,161
HIII	0,5	0,1	0,361	0,155
LIII	3,5	0,1	0,415	0,176

Nas amostras em que foi adicionado 0,1% de peróxido, observa-se que o comprimento médio aumentou significativamente. E neste caso também é possível

verificar que o aumento da concentração de VTES resulta em maior comprimento das fibras.

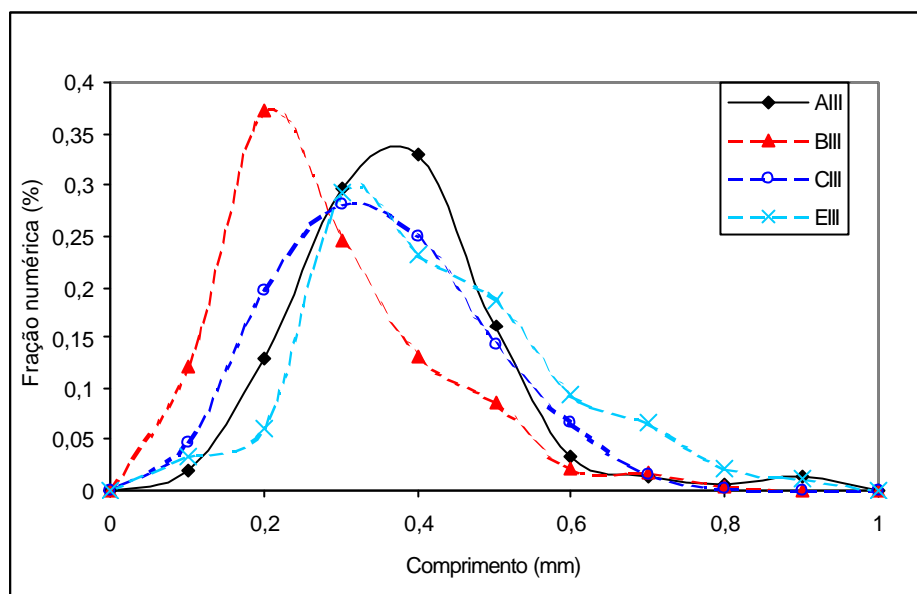
Uma análise mais profunda destes dados estatísticos pode ser feita através dos diagramas de distribuição e cumulativo de comprimentos das fibras nas amostras extrudadas (figuras 4.13 e 4.14). O processamento sem peróxido (figura 4.13) resultou no deslocamento da distribuição de comprimentos das fibras de vidro para valores inferiores ao do compósito de referência (AIII). Já o processamento com peróxido resultou em deslocamento da curva de distribuição para comprimento maior (figura 4.14). Este fenômeno está relacionado com a modificação do comportamento reológico da matriz ocasionado pela presença do VTES e do peróxido.

Durante o processo por extrusão, as fibras de vidro são submetidas a forças de cisalhamento que inevitavelmente ocasionam a fratura destas. Por exemplo, se forem processadas misturas de fibra de vidro com resinas de diferentes viscosidades, sob uma mesma taxa de cisalhamento (ou seja, numa dada condição de velocidade do parafuso), a tensão incidente sobre a fibra de vidro, que está imersa no seio da matriz, será diferenciada. Conseqüentemente, estas fibras podem sofrer maior ou menor incidência de fratura durante o processamento, dependendo da viscosidade do meio.

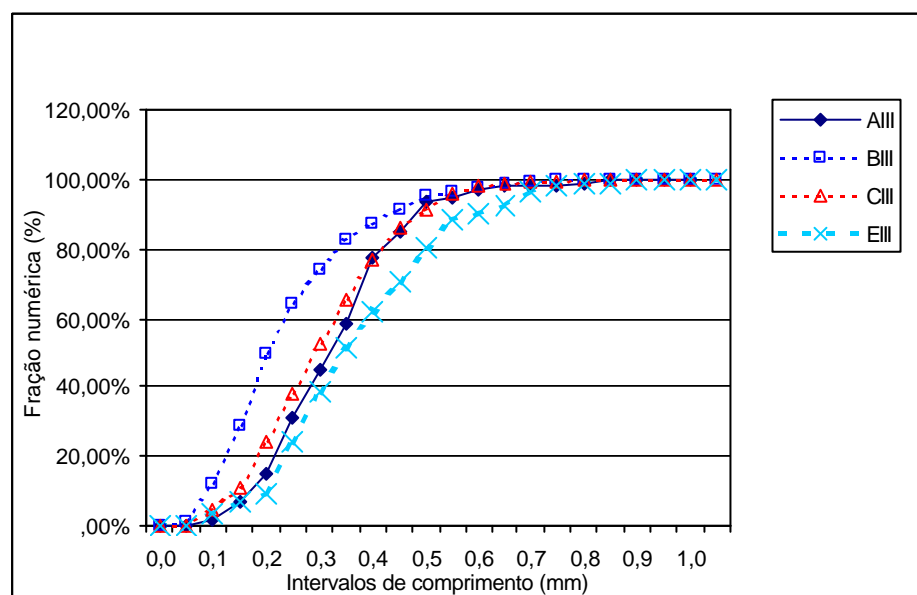
Conforme já foi discutido na etapa de funcionalização do polipropileno, a presença de pequena concentração de VTES durante o processamento sem peróxido, resulta um produto com cadeias poliméricas de maior peso molecular, e conseqüente maior viscosidade. Assim, as fibras de vidro presentes nestas amostras estão sujeitas a tensões de cisalhamento maiores durante o processamento, promovendo aumento da incidência de fraturas. É importante ressaltar que durante o processamento, o VTES que não reagiu com a matriz está livre no meio reativo. Estas moléculas livres promovem o efeito de plastificação do escoamento, fenômeno que foi caracterizado através das curvas de torque obtidas durante a funcionalização em câmara de mistura. Provavelmente este efeito contribui para a preservação do comprimento das fibras de vidro quando aumenta a concentração de VTES.

O peróxido por sua vez aumenta a degradação (cisão β) e diminui a viscosidade da matriz. Deste modo, as fibras de vidro estão sujeitas a tensões menores durante o processamento, o que resulta no deslocamento da distribuição de comprimento das fibras de vidro para valores maiores do que os produtos sem peróxido.

É importante destacar que mesmo em presença de peróxido, o aumento da concentração de VTES ocasionou deslocamento da distribuição de comprimento das fibras de vidro para valores ainda maiores. O VTES age no meio de modo a reduzir a tensão superficial na interface fibra / matriz. Graças à natureza polar do VTES, a afinidade deste grupo com a superfície da fibra de vidro melhora a molhabilidade da superfície, e melhora o encapsulamento da fibra pela matriz durante o processamento [Lopes,1999].

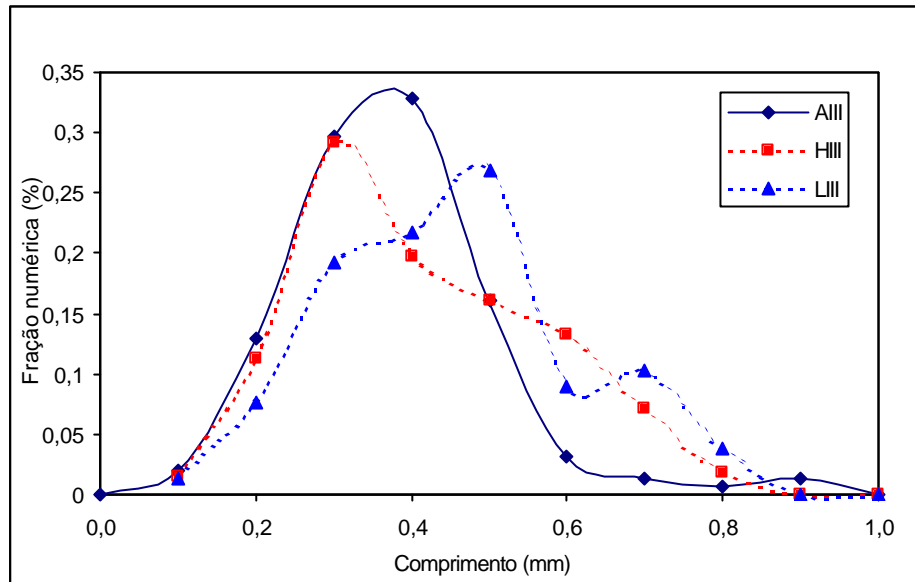


(a)

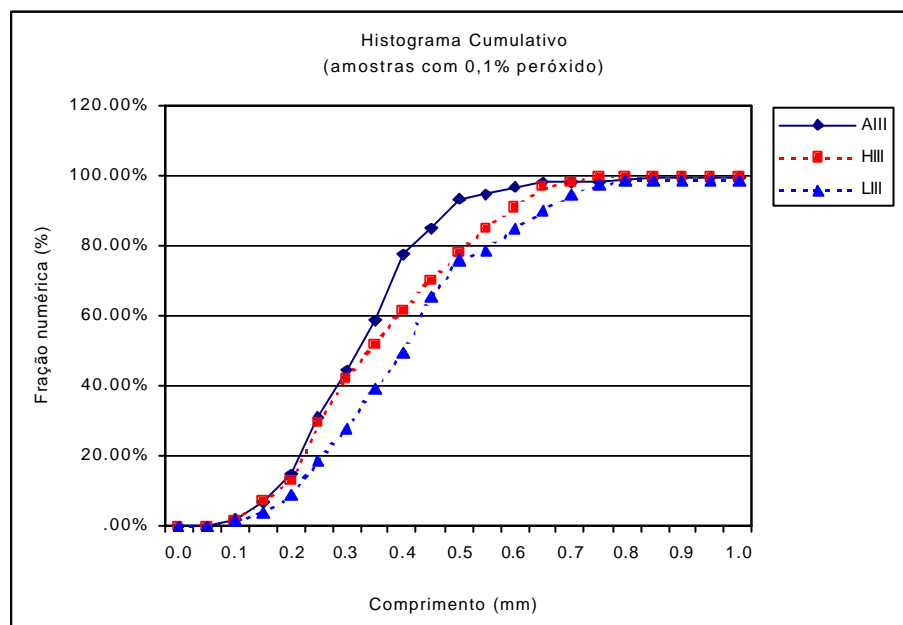


(b)

Figura 4.13: (a) Distribuição e (b) curvas cumulativas de comprimentos das fibras de vidro em compostos da extrusora H25. Amostras sem peróxido. **AIII)** 0% VTES, **BIII)** 0,5% VTES, **CIII)** 0,8% VTES, **EIII)** 2% VTES.



(a)



(b)

Figura 4.14: (a) Distribuição e (b) curvas cumulativas de comprimentos das fibras de vidro em compósitos da extrusora H25. Amostras com peróxido. **AIII)** 0% VTES, **HIII)** 0,5%VTES, **LIII)** 3,5% VTES.

- **Orientação das fibras de vidro**

Além da geometria das fibras de vidro, a orientação tem influência decisiva sobre as propriedades mecânicas e reológicas do material. Os corpos de prova para propriedades mecânicas e de reologia destes compósitos foram obtidos pelo mesmo método de prensagem, conforme descrito no capítulo 3.3.3. Foram obtidas lâminas aproximadamente circulares, com ~1mm de espessura para os corpos de prova de propriedades mecânicas e ~2mm para os corpos de prova de reologia.

Kim and Song [Kim, 1997] observaram por testes em reômetro de pratos paralelos que durante o escoamento de um fluido contendo fibras de vidro curtas, ocorre orientação das fibras de vidro na direção das linhas de fluxo. Este fenômeno pode ter ocorrido durante o processo de prensagem dos corpos de prova, quando o material fundido escoava entre as placas da prensa, em sentido radial, conforme mostra a figura 4.15.

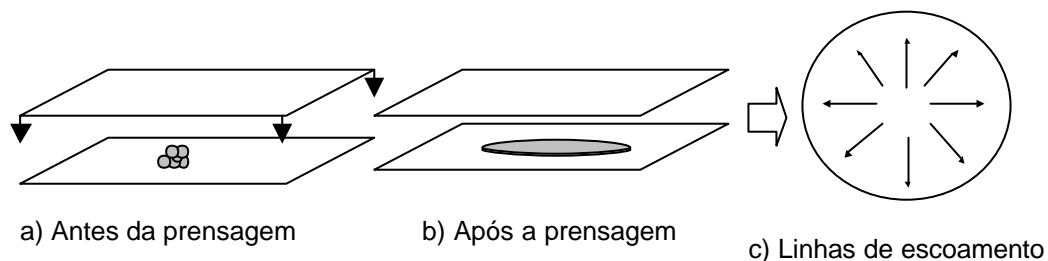


Figura 4.15: Obtenção de lâminas por compressão. **a)** disposição do polímero picado antes da prensagem; **b)** lâmina após a prensagem, e **c)** linhas de escoamento radial durante a prensagem.

Por este motivo, estas lâminas podem apresentar anisotropismo na direção radial, por orientação das fibras, o que influencia sobre as propriedades mecânicas e reológicas.

Lâminas idênticas àquelas de onde foram obtidos corpos de prova para testes de reologia foram submetidas a análise de orientação por microscopia eletrônica de varredura. No entanto, problemas técnicos no microscópio impediram que as

imagens fossem adquiridas com as características necessárias para a análise dos ângulos das fibras.

Conforme descrito no capítulo 3.3.3, esta técnica consiste na obtenção de 2 imagens de cada superfície. A primeira imagem é obtida com o analisador do microscópio posicionado perpendicularmente à superfície. Uma vez obtida esta imagem, marca-se o ponto da amostra onde foi efetuada a primeira micrografia e efetua-se a rotação do analisador, o que ocasiona o afastamento do porta amostras, perdendo-se o campo de visão da imagem. Após este movimento, é preciso deslocar o porta amostras até a região próxima ao analisador para registrar a segunda imagem. Este deslocamento deve ser tal que não ocorra qualquer rotação do porta amostras, para que a segunda imagem esteja perfeitamente alinhada com a primeira, conforme a figura 3.7. Este procedimento é feito sem dificuldades sob condições normais do equipamento. No entanto, quando efetuada esta análise, o microscópio apresentou problemas técnicos que impossibilitaram este procedimento.

A figura 4.16 apresenta as duas imagens analisadas para uma das amostras. Elas foram tratadas no Corel Draw, onde foram marcadas duas fibras de vidro na imagem A (em azul) e também na imagem B.

As duas fotos apresentam a mesma ampliação e estão perfeitamente alinhadas uma com a outra. Nestas condições, a projeção de uma fibra na imagem A deveria estar perfeitamente alinhada com a sua projeção na imagem B, ou seja, suas extremidades deveriam coincidir sobre as linhas tracejadas auxiliares, conforme demonstrado na figura 3.7. Neste caso elas não estão alinhadas justamente porque foi utilizada rotação do porta amostra entre a aquisição da primeira e segunda imagens. Este problema do aparelho tornou impossível o tratamento matemático que possibilitaria obter a distribuição de orientação das fibras.

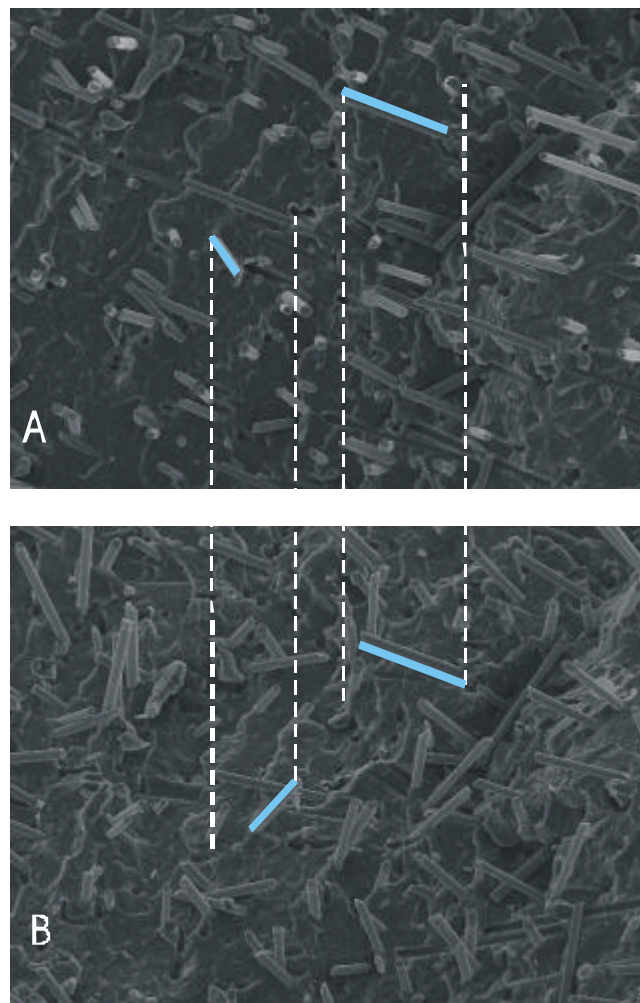


Figura 4.16: Análise por microscopia eletrônica de varredura de superfície fraturada de compósito da extrusora H25 (20% fibra de vidro). **A)** Imagem perpendicular à superfície; **B)** após rotação de 30°.

- **Propriedades mecânicas**

As propriedades mecânicas (módulo de Young e tensão de ruptura) dos produtos obtidos na extrusora H25 estão listadas na tabela 4.14.

Tabela 4.14: Propriedades mecânicas de compósitos obtidos na extrusora H25 (20% Fibra de vidro)

Amostra	VTES/LUP (%)	Módulo		Tensão Máxima	
		Média (Mpa)	D. P. Abs.(Mpa)	Média (Mpa)	D. P. Abs.(Mpa)
AIII	0 / 0	1105	78	28	1,4
BIII	0,5 / 0	873	48	36	0,9
CIII	0,8 / 0	929	65	37	1,1
DIII	1 / 0	1155	77	37	3,4
EIII	2 / 0	1874	189	26	2,4
FIII	5 / 0	1181	146	38	1,3
HIII	0,5 / 0,1	1424	127	36	3,2
IIII	0,8 / 0,1	1022	82	36	1,1
JIII	1 / 0,1	1134	115	36	2,2
KIII	2 / 0,1	1351	153	42	1,3
LIII	5 / 0,1	1365	260	37	3,4

Para testar a significância das diferenças do módulo foi aplicado o teste de confiabilidade de t-Student (Apêndice A). Foi calculado o parâmetro “t” (tabela 4.15) com um grau de confiabilidade de 98%, levando em conta o número de corpos de prova testado para cada amostra. O parâmetro “ t_0 ” é a razão entre a diferença de valores médios (D) e a variância da diferença (SD). Se “ t_0 ” for maior do que t (0,98%), pode-se afirmar com 98% de confiabilidade que a diferença é significativa. As comparações apresentadas na tabela 4.15 levam em conta apenas os casos mais conflitantes no que diz respeito à concentração de VTES. As diferenças no módulo resultaram significativas para praticamente todas as amostras. A diferença não resultou significativa quando são comparadas as amostra BIII e CIII, que são produtos sem peróxido com 0,8% e 1% em massa de VTES. O mesmo aconteceu com as amostras IIII e JIII, cujas concentrações de VTES também são de 0,8 e 1% em massa, respectivamente, em presença de peróxido. Esta pequena diferença na concentração do agente de adesão deve ter resultado em mudança pouco significativa no comportamento reológico durante o processamento e também na performance mecânica do sistema. As amostras KIII e LIII também não têm uma diferença significativa no valor do módulo. No entanto, a amostra LIII apresenta o

maior desvio padrão de todas as amostras (19%), o que diminui muito a confiabilidade deste valor.

Tabela 4.15: Teste de confiabilidade para diferenças nos módulos de compósitos obtidos na extrusora H25

Amostras comparadas		Diferença absoluta entre valores médios (D)	Variância da diferença (SD)	$t_0 = (D / SD)$ (absoluto)	t (0,98%) (absoluto)
AIII	BIII	232,60	39,71	5,85	2,76
BIII	CIII	56,64	34,34	1,64	2,76
CIII	DIII	225,92	37,99	5,94	2,68
DIII	EIII	718,40	75,50	9,50	2,56
AIII	HIII	318,98	55,33	5,46	2,65
HIII	III	386,80	59,40	6,51	2,62
III	JIII	96,75	56,51	1,71	2,62
JIII	KIII	217,26	67,71	3,21	2,62
KIII	LIII	13,65	110,34	0,12	2,68

OBS: As células hachuradas são pontos em que o teste indica diferenças não significativas

O módulo da amostra de referência (AIII) é 1105 MPa. Comparando-se produtos de reações sem peróxido, verifica-se que quando foi adicionado 0,5% de VTES o módulo diminuiu para 872 MPa. Esta propriedade aumentou conforme aumentou a concentração de VTES no produto. Este comportamento parece estar relacionado com o comprimento médio das fibras nestas amostras (tabela 4.13). Produtos de reação com menor concentração de VTES apresentam comprimento médio das fibras inferior ao compósito sem agente de adesão e este valor também aumenta com a concentração de VTES.

Estudos realizados por Fu et al. indicam que o comprimento das fibras não exerce influência pronunciada sobre o módulo de compósitos de PP com fibra de vidro sem agente de adesão [Fu, 2000]. O mesmo foi demonstrado por Thomason em compósitos laminados do tipo GMT (Glass mat thermoplastics) [Thomason-I, 1996]. No entanto, Thomason verificou que o uso de tratamento superficial (não especificado) em fibras de vidro com 4,5mm de comprimento aumentou o módulo para valor superior ao de compósitos com fibras de 6 e 12mm de comprimento, sem

tratamento superficial. Laws indica que se houver boa adesão entre a fibra e a matriz, o módulo sofre influência do aumento do comprimento da fibra [Laws, 1979 citado em Chiu 1991].

Os produtos com peróxido apresentam módulo maior do que os produtos sem peróxido. E nestes produtos também se verifica uma tendência de aumentar o módulo conforme aumenta a concentração de VTES. Conforme a análise de comprimento das fibras, os produtos com peróxido contém fibras mais longas que os produtos sem peróxido.

Pela tabela 4.14 também é possível verificar que a tensão máxima dos compósitos aumentou em presença de VTES. No entanto, esta propriedade não apresenta variação significativa com a concentração de peróxido ou de VTES.

As amostras EIII e HIII apresentam valores de módulo que não condizem com o comportamento descrito acima. Estes valores altos de módulo podem ser decorrentes de orientação das fibras de vidro. Máximos valores de propriedades mecânicas de polímeros reforçados com fibras curtas são obtidos se as fibras estiverem devidamente orientadas no sentido de aplicação da tensão [Kim, 1997]. É possível que durante a confecção dos corpos de prova de propriedades mecânicas tenha ocorrido orientação das fibras de vidro.

Segundo a norma ASTM D882-95a para testes de propriedades mecânicas em filmes e lâminas, quando há suspeita de anisotropismo em um material, dois conjuntos de amostras devem ser preparados: um na direção paralela e outro na direção perpendicular à direção de anisotropia. Este procedimento foi dificultado neste caso porque a direção de anisotropia desta lâmina é variável, no sentido radial da lâmina. Os corpos de prova de propriedades mecânicas foram cortados a partir de uma mesma lâmina, dispostos paralelamente uns em relação aos outros, conforme a figura 4.17.

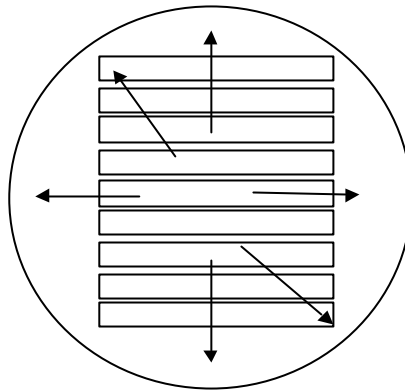


Figura 4.17: Corte dos corpos de prova de propriedades mecânicas a partir da lâmina obtida por compressão. As setas indicam prováveis linhas de orientação das fibras devido ao fluxo do material fundido durante a prensagem.

Os corpos de prova obtidos de um corte mais próximo da borda da lâmina podem apresentar orientação distinta daqueles localizados sobre a região central da lâmina. Por este motivo, os resultados obtidos nos testes de tração x deformação foram tratados como se a orientação das fibras de vidro fosse aleatória na lâmina submetida a teste.

Embora tenha sido desconsiderada a orientação das fibras de vidro no cálculo dos valores médios das propriedades mecânicas, este fenômeno influi sobre os resultados obtidos. Se a distribuição de orientação das fibras é aleatória, o módulo resultante caracteriza-se predominantemente pelo módulo da matriz somada a uma contribuição do módulo das fibras de vidro. No entanto se as fibras estiverem orientadas a contribuição das fibras sobre a resistência mecânica aumenta consideravelmente. Assim, o aumento no valor de módulo apresentado pelas amostras EIII e HIII podem ser decorrentes da orientação das fibras. Vale destacar que a amostra HIII apresentou menor valor de comprimento médio das fibras de vidro entre as amostras com peróxido analisadas, e mesmo assim o módulo resultante foi o maior valor medido entre estas amostras.

Em suma, observando-se os resultados de propriedades mecânicas destes materiais extrudados, conclui-se que:

- O módulo apresentou influência do comprimento das fibras de vidro do produto;
- Sob pequena concentração de VTES (0,5 e 0,8% em massa) é indicada a utilização de peróxido, pois resulta em valores maiores de módulo elástico do que nos produtos sem peróxido;
- O aumento da concentração de VTES promoveu a preservação do comprimento da fibra de vidro resultando em aumento do módulo elástico;
- Para promover o aumento da tensão de ruptura, basta a utilização de pequena concentração de VTES, sem peróxido.
- A utilização de 1% de VTES, sem peróxido, pode ser uma boa condição de obtenção deste compósito, pois já resulta em aumento do módulo e da tensão de ruptura do material, sem ocasionar a degradação que ocorreria em presença de peróxido.
- Considerações mais apuradas podem ser feitas levando em conta análise de orientação das fibras nos corpos de prova.

- **Reologia**

As pastilhas obtidas para testes no reômetro foram submetidas a análise gravimétrica do teor de fibra de vidro. O conteúdo de fibras resultou em 20(+/-1)% em massa, o que indica boa distribuição das fibras durante o processamento e confecção das pastilhas.

Estes compósitos foram submetidos a testes dinâmicos com varredura de frequência em reômetro de pratos paralelos.

Na figura 4.18 são apresentadas as curvas de viscosidade complexa resultantes de cinco varreduras de frequência. As cinco curvas da mesma cor

correspondem às cinco varreduras de frequência para uma dada amostra. A viscosidade diminui da primeira até a quinta varredura, num fenômeno que será discutido posteriormente.

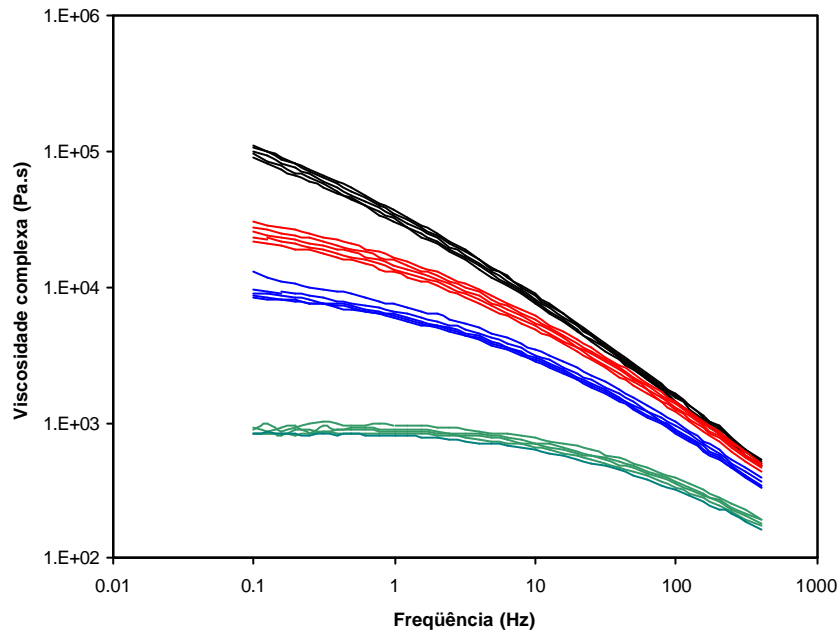


Figura 4.18: Curvas de viscosidade complexa em cinco varreduras de frequência. (—) PP puro; (—) PP + 20% FV; (—) PP + 20% FV + 1% de VTES; (—) PP + 20% FV + 1% VTES + 0.1% peróxido

Observa-se que o polipropileno não processado apresenta alta viscosidade complexa. O processamento do PP com as fibras de vidro por extrusão resultou em um material com viscosidade inferior, devido à ocorrência de degradação da matriz. A diminuição da viscosidade é mais pronunciada em presença de peróxido.

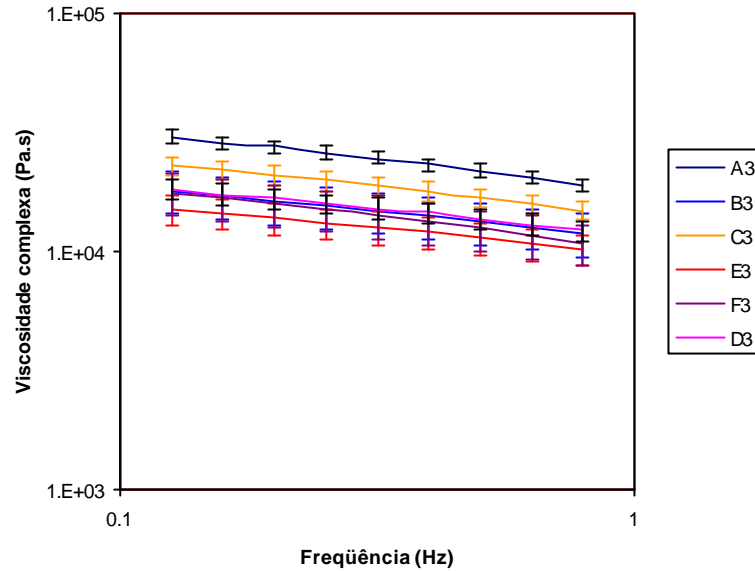
A adição de VTES, sem peróxido, ocasionou diminuição da viscosidade do compósito, num comportamento que não condiz com o resultado obtido pelo índice de fluidez (tabela 4.12, pg. 80). Naquela tabela verifica-se que a presença de VTES nos compósitos ocasionou diminuição do índice de fluidez (logo, aumento da viscosidade). O plastômetro, equipamento usado na medida do índice de fluidez é um reômetro capilar simplificado, onde o material fundido é forçado a fluir através de

um orifício capilar. Nas referências bibliográficas consultadas sempre se verifica coerência entre a viscosidade medida no reômetro capilar e no reômetro de pratos paralelos [Ausias et al. 1992; Han, 1981]. O reômetro capilar fornece a viscosidade sob taxas de deformação mais altas do que o reômetro de pratos paralelos. Seguindo esta lógica, esperava-se que a viscosidade medida no reômetro de pratos paralelos fosse coerente com a medida do índice de fluidez.

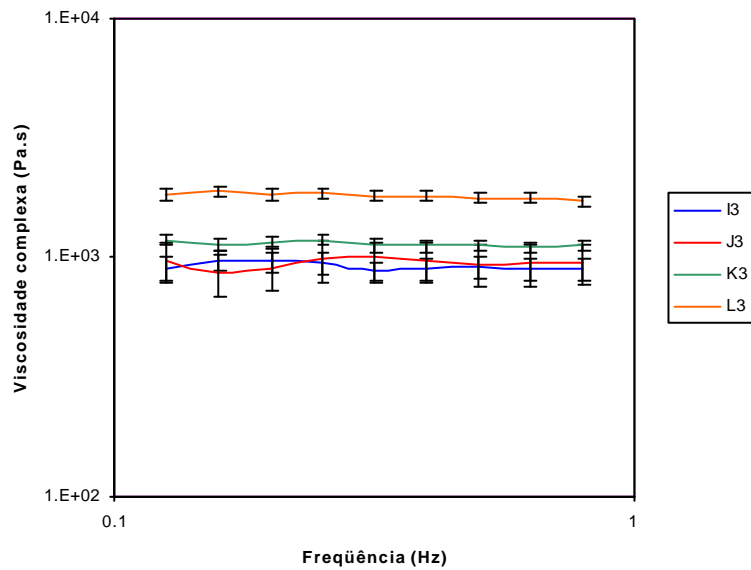
De fato, a viscosidade complexa mostrou-se mais coerente com o índice de fluidez quando comparou-se somente os compósitos obtidos com VTES. Pela tabela 4.12, verifica-se que o índice de fluidez sofreu uma pequena diminuição com o aumento da concentração de VTES nos produtos sem peróxido. Na figura 4.19a verifica-se que as curvas de viscosidade de produtos sem peróxido encontram-se em um patamar e as diferenças de viscosidade não são significativas porque os desvios apresentados nas barras de erro são da mesma ordem de grandeza das diferenças entre amostras.

Também verifica-se por esta figura que a viscosidade de todos os produtos contendo VTES sem peróxido é inferior à viscosidade do compósito sem agente de adesão. Han afirmou que quando o agente promove a adesão da matriz à superfície da fibra, em termos de ligações químicas na interface, deve ocorrer aumento da viscosidade do fluido [Han, 1981]. Vale ressaltar que o VTES promove a adesão na interface, o que pode ser verificado pelas micrografias dos compósitos obtidos na extrusora WP44 e também na próxima seção deste capítulo, nos produtos obtidos na câmara de mistura. No entanto este efeito de adesão observado no estado sólido não parece influenciar na viscosidade medida no reômetro de pratos paralelos.

Nos produtos com peróxido verifica-se que a ordem de grandeza do erro foi bastante inferior e que há uma tendência a aumentar a viscosidade do compósito conforme aumenta a concentração de VTES, em comportamento condizente com o índice de fluidez (tabela 4.12).



(a)



(b)

Figura 4.19: Curvas de viscosidade a baixas freqüências de compósitos de PP contendo 20% de fibra de vidro. **(a)** produtos sem peróxido: **A3:** sem agente de acoplamento. **B3 a F3:** 0.5; 0.8; 1; 2 e 5% de VTES respectivamente. **(b)** produtos com 0.1% de peróxido: **I3 a L3:** 0.8; 1; 2 e 5% de VTES respectivamente.

Com base no que foi discutido acima, conclui-se que a única amostra cujo valor de viscosidade medida no reômetro não é condizente com a medida no plastômetro é a do compósito sem agente de adesão, A3 (PP +20% de fibra de vidro). Cinco corpos de prova desta amostra foram testados, e os resultados indicaram o mesmo comportamento. Este resultado inesperado não tem uma explicação plausível e só pode ser esclarecido após a realização de mais experimentos completos, ou seja, obtenção do produto e testes do índice de fluidez e reologia.

As barras de erros das curvas mostradas na figura 4.19 foram calculadas baseadas na diferença máxima obtida para cada amostra. A tabela 4.16 mostra o cálculo dos erros máximo para cada amostra. Foram tomados como referência os valores de módulo viscoso no ponto de menor frequência, pois estes são os valores mais sujeitos a erros experimentais do reômetro, devido aos baixos valores do torque resultante nestas condições.

Tabela 4.16: Diferenças entre valores máximo e mínimo do módulo viscoso dos compósitos obtidos na extrusora H25

Amostras sem peróxido		Módulo viscoso (G") (freq = 0.1 Hz)		
Amostra	VTES (%)	Menor valor (Pa)	Maior valor(Pa)	Diferença (%)
AIII	-	2916	3073	5
BIII	0,5	1872	2410	22
CIII	0,8	2357	2685	9
DIII	1	1268	1874	32
EIII	2	1065	2307	42
FIII	3,5	1810	3247	44
Amostras com peróxido		Módulo viscoso (G") (freq = 5.01 Hz)		
Amostra	VTES (%)	Menor valor (Pa)	Maior valor(Pa)	Diferença (%)
I III	0,8	3974	4452	12
JIII	1	2685	4829	44
KIII	2	4625	4950	7
LIII	3,5	6440	6651	3

Entre os fatores que podem influenciar neste teste estão o comprimento e a orientação das fibras de vidro no material. Verifica-se que nas amostras sem peróxido o erro nos testes aumenta conforme aumenta a concentração de VTES. A margem de erro chega até 44% em amostra com 3,5% de VTES (FIII). Nesta ordem também aumenta o comprimento médio das fibras de vidro, conforme demonstrado anteriormente. No entanto, os produtos com peróxido apresentam comprimento médio de fibras maior do que os produtos sem peróxido. E nestes produtos a margem de erro foi menor.

Por outro lado, os produtos com peróxido apresentam menor viscosidade, o que facilita o movimento das fibras durante o escoamento. Deste modo pode haver favorecimento, pela baixa viscosidade, para que as fibras se alinhem já na primeira varredura. Assim, as medidas de viscosidade dos produtos com peróxido seriam predominantemente resultantes de escoamento com as fibras já orientadas, o que seria um diferencial em relação aos produtos sem peróxido (com maior viscosidade), onde a orientação seria menos efetiva durante o teste, e os resultados seriam mais dependentes da orientação inicial das fibras no corpo de prova. Isto poderia explicar a menor margem de erro nos produtos com viscosidade inferior (I3 a L3).

Porém, uma avaliação correta do efeito da orientação das fibras na reologia destes produtos só é possível se acompanhada da análise de orientação nos corpos de prova antes e após o teste. Conforme demonstrado anteriormente, esta análise não pôde ser completada. Mesmo assim, acredita-se que perfis de orientação distintos foram obtidos nas pastilhas cortadas a partir das lâminas prensadas, conforme foi discutido neste capítulo. Diferenças desta natureza podem ter contribuído nos grandes desvios observados para os produtos sem peróxido.

A amostra que mostrou maior desenvolvimento de orientação durante o teste no reômetro foi a amostra DIII, cujas curvas são mostradas na figura 4.18. Observa-se que na primeira varredura ocorreu uma diminuição acentuada da viscosidade deste produto. A diminuição da viscosidade nas varreduras subseqüentes é menos pronunciada porque o maior grau de orientação deve ocorrer já durante a primeira

varredura. Este fenômeno foi observado na literatura [Kim, 1997]. Acredita-se que o efeito de orientação foi mais pronunciado nesta amostra porque a amplitude de deformação empregada no teste foi de 7% enquanto que em todas as outras amostras sem peróxido a amplitude foi de 5% e 3% nas amostras com peróxido. Nos produtos contendo peróxido, a medida de viscosidade na faixa de pequenas frequências (onde este fenômeno poderia ser observado) apresenta flutuações devido a baixos valores de torque. Estas flutuações podem ser verificadas na figura 4.18 (curvas verdes).

Nesta mesma figura observa-se que o PP puro também sofre uma diminuição de viscosidade da primeira até a quinta varredura. Isto está relacionado com a degradação da resina durante o teste. No entanto, os compósitos com fibra de vidro apresentam queda mais acentuada da viscosidade, o que indica que o efeito não é decorrente apenas de degradação. Vale lembrar que estas amostras foram todas aditivadas com anti-oxidante durante a confecção dos corpos de prova.

Outro fator que pode exercer influência sobre estes resultados é o que se chama efeito de parede nos testes em reômetro de pratos paralelos. De acordo com Milliken and Powell [citado em Kim, 1997], o *gap*, ou seja, a distância entre os pratos do reômetro deve ser no mínimo três vezes maior do que o comprimento das fibras presentes na amostra. Conforme foi demonstrado anteriormente, o comprimento médio das fibras nestes produtos varia de 0,2 a 0,4mm, e o *gap* utilizado nestes testes foi de 1,8mm. Porém, todas estas amostras apresentam frações de fibras de vidro que chegam até 0,8-0,9 mm de comprimento, o que pode ser verificado nas figuras 4.13 e 4.14.

4.2.3 Compósitos obtidos na câmara de mistura

A tabela 4.17 apresenta os compósitos obtidos na câmara de mistura. O compósito de referência é o A, sem agente de adesão. Nos compósitos B a E foram empregados como agente de adesão polipropilenos funcionalizados na câmara de mistura numa proporção de 40% em massa. O teor de VTES nestes agentes de

adesão está descrito na tabela 4.17. Os compósitos F e G foram obtidos usando VTES como agente de adesão, adicionado diretamente durante a mistura do compósito na câmara.

Conforme foi descrito anteriormente, na câmara de mistura são obtidos aproximadamente 40g de cada amostra. Estas amostras foram submetidas a dois tipos de análise: microscopia eletrônica de varredura e propriedades mecânicas. Devido à quantidade limitada de cada amostra, não foram testados os índices de fluidez.

Além destas análises, houve uma tentativa de obter corpos de prova para análises de reologia em reômetro de pratos paralelos. A técnica empregada para a obtenção de corpos de prova foi termoprensagem, com o auxílio de um molde, sobre o qual o polímero foi fundido e prensado até obter o formato de pequenos discos com 25mm de diâmetro e 2mm de espessura. No entanto, as pastilhas obtidas apresentavam quantidade excessiva de bolhas de ar, tornando inviável a realização desta análise. A quantidade limitada de material impossibilitou a tentativa de outras técnicas de obtenção destes corpos de prova.

As propriedades mecânicas de compósitos obtidos na câmara de mistura são apresentadas na tabela 4.17.

Tabela 4.17: Propriedades mecânicas de compósitos obtidos na câmara de mistura (20% Fibra de vidro, 50rpm, 10min, 180°C)

	Pré funcionalizado		Módulo (Mpa)		Tensão máxima (Mpa)	
	Agente (VTES%)	% de A.C.	Média	Desv. Padrão	Média	Desv. Padrão
A	0	0	2359,16	238,32	29,47	3,50
B	PP-g-VS5 (2,68)	40	1695,49	52,93	35,65	3,92
C	PP-g-VS6 (3,2)	40	1835,75	116,30	19,59	2,88
D	PP-g-VS11(3,55)	40	2291,75	226,32	24,12	2,82
E	PP-g-VS12 (5,8)	40	1588,06	115,96	22,80	2,46
	Funcionalização direta					
	VTES (%)	DCP (%)				
F	3,5	0	-	-	-	-
G	5	0	1698,50	311,61	22,22	5,86

Vale ressaltar que este conjunto de amostras foi o primeiro a ser testado na máquina de ensaios adquirida recentemente por este grupo de pesquisa. Durante a execução destas análises, problemas técnicos foram verificados, que influenciam principalmente as medidas de módulo destas amostras. A natureza destes problemas provém de deslocamentos indesejados nas conexões das garras durante a realização do teste, provocando oscilações na curva de tensão x deformação. No entanto os desvios padrões das medidas foram inferiores a 10%, o que é um valor aceitável.

O compósito A é uma simples mistura de PP com fibra de vidro, sem agente de acoplamento. O valor de módulo deste compósito obtido na câmara de mistura resultou em 2359 MPa. Este valor é mais do que duas vezes superior ao módulo da mesma mistura obtida por extrusão (amostra AIII, módulo = 1105MPa, tabela 4.14). Este é um resultado inesperado, pois os outros compósitos da câmara de mistura apresentaram valores de módulo da mesma ordem de grandeza daqueles obtidos por extrusão.

O módulo dos compósitos da câmara de mistura apresenta tendência a aumentar conforme aumenta o teor de VTES presente no agente de adesão. Este comportamento é semelhante ao dos produtos obtidos por extrusão. A amostra G, que foi obtida por funcionalização com VTES durante a mistura, apresenta valor de módulo na mesma ordem de grandeza de produtos com agentes de adesão pré-funcionalizados. Não foi possível obter corpos de prova de boa qualidade da amostra F.

O compósito contendo 2,68% de VTES (amostra B, tabela 4.17) apresentou aumento da tensão máxima. Todos os outros produtos da câmara de mistura apresentaram valores baixos desta propriedade. Os desvios padrão da tensão máxima resultaram altos, maiores que 10%. De fato, observou-se que os conjuntos de dados de tensão máxima para estes materiais apresentaram diferenças muito acentuadas. A confiabilidade destes resultados não é boa.

Este fenômeno pode ser decorrente de tensões residuais existentes nos corpos de prova, após a prensagem e corte. Pontos de tensionamento no corpo de prova levam à ocorrência de fratura sob baixos valores de tensão. Os corpos de prova dos produtos da câmara de mistura não foram submetidos ao tratamento térmico descrito na seção 3.3.3 (6hs na estufa a 80°C). Este procedimento só foi efetuado posteriormente, nos corpos de prova dos produtos da extrusora, o que resultou em desvios padrão de 1 a 3% na tensão máxima daqueles materiais (tabela 4.14).

A figura 4.20 apresenta as fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de superfícies criofraturadas do compósitos sem agente de adesão. Observa-se que a superfície da fibra de vidro apresenta-se completamente livre de polímero, o que indica a fraca interação na interface matriz / fibra quando nenhum agente é utilizado.

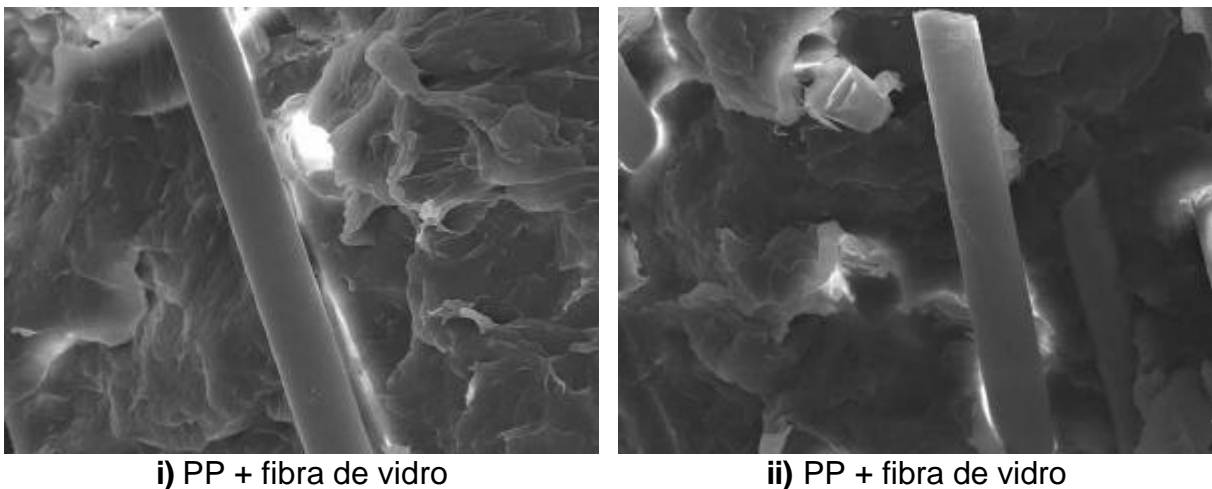


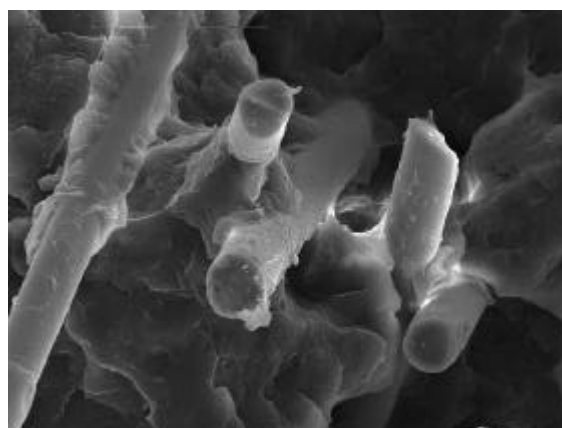
Figura 4.20: Morfologia do compósito sem agente de adesão (amostra A) (ampliação : 1000 vezes)

Nos compósitos em que foi utilizado o agente de adesão (figura 4.21), a superfície da fibra encontra-se recoberta por uma camada de polímero, o que indica que a interação entre a matriz e a fibra é promovida por este agente. Estas figuras também mostram que tanto nos produtos em que o agente de adesão é PP pré

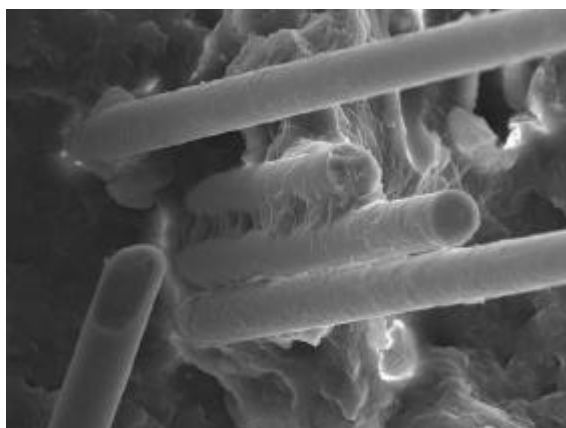
funcionalizado como naqueles em que foi adicionado VTES durante a mistura, ocorreu alto recobrimento da superfície das fibras com polímero. Estas observações da morfologia permitem verificar que o agente VTES promove incisivamente a adesão na interface entre a fibra e a matriz no estado sólido, o que explica o aumento das propriedades mecânicas dos compósitos.



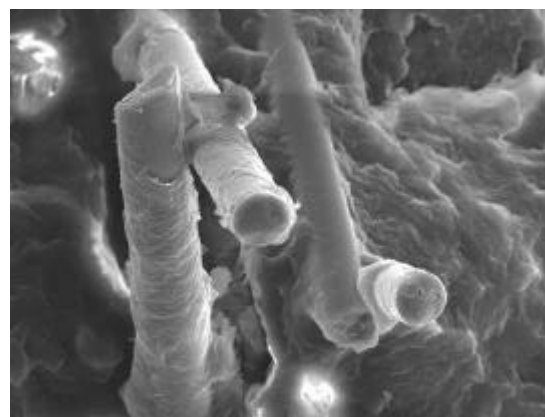
i) Amostra C: PP /PP-g-VS12/FV (40:40:20),
teor de VTES: 3,2%



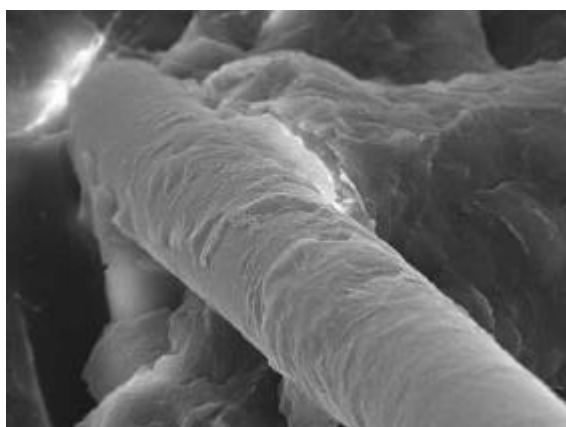
ii) Amostra C: PP /PP-g-VS12/FV (40:40:20),
teor de VTES: 3,2%



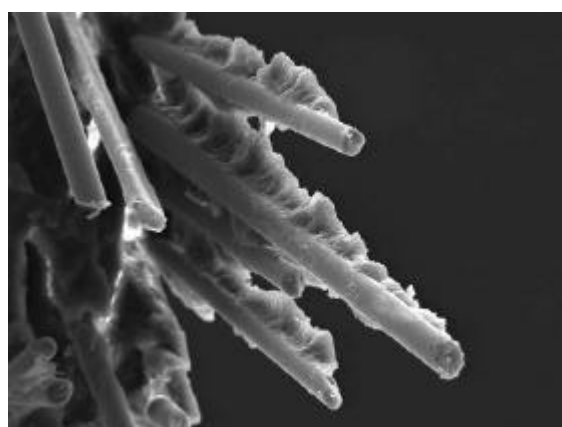
iii) Amostra D: PP /PP-g-VS11/FV
(40:40:20), teor de VTES: 3,5%



iv) Amostra E: PP /PP-g-VS12/FV (40:40:20),
teor de VTES: 5,8%



v) Amostra G: PP / VTES (95:5)



vi) Amostra G: PP / VTES (95:5)

Figura 4.21: Morfologia dos compósitos contendo agente de adesão pré-funcionalizado (i a iv) e adicionado durante a mistura (v e vi) (ampliação: i a iv) 1000x; v) 2000x, vi) 500x.)

Capítulo 5

Conclusão

Neste trabalho foi investigado o comportamento do agente viniltrietoxissilano (VTES) como agente de adesão em compósitos de polipropileno com fibra de vidro. Foi estudada a reação do VTES com a resina em câmara de mistura e por extrusão reativa.

Funcionalização de PP com VTES

O VTES reage com o polipropileno no estado fundido por via radicalar. A reação ocorre mesmo na ausência de iniciador radicalar, através dos radicais livres de origem mecânica resultantes do cisalhamento durante o processamento, tanto por extrusão como por câmara de mistura. A diferença entre os graus de funcionalização com e sem peróxido é pequena nas menores concentrações de VTES estudadas. Isto indica que, para obter baixos graus de funcionalização, pode-se utilizar o processamento sem peróxido. O peróxido favorece o grau de funcionalização, promovendo, no entanto, aumento da incidência de degradação do polímero.

A reação do VTES com o PP modifica o comportamento reológico do sistema. Quando não é adicionado peróxido, a reação do VTES com PP ocasiona preservação do peso molecular do polímero, resultando um produto funcionalizado

cuja viscosidade é maior que a do PP processado puro. A presença de concentrações crescentes de VTES não reagido no meio reacional ocasiona a plastificação do escoamento durante o processamento. A funcionalização na câmara de mistura resultou em graus de funcionalização superiores à extrusora para as mesmas concentrações de peróxido e VTES, devido a características inerentes aos os dois métodos de processamento.

O polipropileno funcionalizado com VTES apresenta boas propriedades térmicas e mecânicas, o que viabiliza a utilização deste material como matriz em compósitos com fibras de vidro.

Compósitos de PP com fibra de vidro

No estudo preliminar efetuado com uso da extrusora WP44, verificou-se que o VTES promoveu a adesão na interface entre o polímero e a carga, favorecendo o recobrimento da superfície da fibra de vidro com polímero. Isto ocasionou aumento da viscosidade do material fundido e também aumento da resistência ao impacto de IZOD dos produtos obtidos na

Na extrusora H25, o método de pré-impregnação da resina com VTES e peróxido mostrou-se mais adequado, pois permitiu operar a extrusora sem aberturas no cilindro, aumentando a taxa de processamento e deste modo diminuindo o tempo de residência. O produto assim obtido sofreu degradação pouco intensa, originando um fio estável e contínuo e baixo índice de fluidez.

O processamento de compósitos de fibras curtas por extrusão provocou diminuição do comprimento médio das fibras. Este comportamento está relacionado com o comportamento reológico do sistema durante o processamento. Em síntese, quando o polímero fundido apresenta maior viscosidade, a ocorrência de fratura das fibras é mais intensa. A presença de concentrações crescentes de VTES contribui para a preservação do comprimento das fibras porque promove a molhabilidade das

mesmas pela resina durante o processamento.

O módulo dos produtos extrudados apresentou forte influência do comprimento das fibras. A tensão de ruptura aumentou na presença de pequena concentração de VTES. No entanto esta propriedade não apresentou variação significativa com o aumento da concentração do agente de adesão.

A utilização de 1% de VTES, sem peróxido, pode ser uma boa condição de obtenção de compósito de PP com fibra de vidro por extrusão, pois resulta em aumento do módulo e da tensão de ruptura do material, sem ocasionar a degradação que ocorreria em presença de peróxido. No entanto, sob menores concentrações de VTES (0,5 a 0,8%) é aconselhável a utilização de peróxido, pois diminui a incidência de fratura das fibras durante o processamento resultando em maior módulo elástico do que o produto sem peróxido.

A caracterização da orientação das fibras nas lâminas submetidas a testes de reologia e propriedades mecânicas não foi conclusiva devido a problemas técnicos do microscópio eletrônico de varredura.

O agente de adesão VTES modifica o comportamento reológico dos compósitos. No entanto, a análise no reômetro é influenciada do comprimento médio e da orientação das fibras de vidro. Há uma tendência em aumentar a viscosidade dos compósitos conforme aumenta a concentração de VTES. Efeito da modificação do perfil de orientação das fibras de vidro durante o teste no reômetro pode ser observado quando se utiliza maior amplitude no teste dinâmico. No entanto estes resultados devem ser acompanhados da correta caracterização do perfil inicial e final de orientação nos corpos de prova submetidos a teste.

Compósitos obtidos na câmara de mistura, empregando-se como agente de adesão polipropileno funcionalizado com VTES apresentaram aumento do módulo elástico conforme aumentou o teor de VTES na mistura. A adição de VTES durante a obtenção do compósito não resultou em diferença significativa nas propriedades

mecânicas em comparação ao compósito em que foi utilizado agente pré-funcionalizado. A análise morfológica indica que em ambos os casos a adesão na interface é incisivamente promovida pelo VTES.

Perspectivas de continuidade

- Aprofundar o estudo do efeito de reações de VTES sobre o peso molecular do polipropileno, a fim de caracterizar o comportamento das reações com maior concentração de VTES na ausência de iniciador;
- Estudar a cinética da reação, e também verificar a influência da difusão do VTES no polímero fundido sobre o grau de funcionalização;
- Avaliar o efeito de aditivos antioxidantes/antidegradantes na reação e na obtenção de compósitos com VTES;
- Estudar a obtenção de compósitos por extrusão reativa, utilizando um sistema de dosagem de líquidos e vácuo melhor dimensionado;
- Aprofundar o estudo do comportamento reológico dos compósitos de PP com fibra de vidro, comparando resultados do reômetro capilar e de pratos paralelos e também realizar testes do tipo *creep* no reômetro de pratos paralelos para analisar o comportamento da viscosidade dos compósitos no estado transiente de escoamento;
- Concluir a análise de distribuição de orientação das fibras nas lâminas de onde se obteve os corpos de prova de propriedades mecânicas e reologia. Caracterizar a orientação das amostras do reômetro antes e após o teste, a fim de verificar o desenvolvimento de orientação das fibras durante o teste;
- Variar a concentração de fibras nos compósitos e analisar o efeito desta variável no produto em termos de propriedades mecânicas reológicas, comprimento de fibras e orientação.

Bibliografia

- [Adur, 1992]: Adur, A.M.; *SPI National Plastics Exposition Conference*, (1992), citado em [Qiu, 1998]
- [Aglietto, 1992]: Aglietto, M.; Bertani, R.; Ruggeri, G.; Ciardelli, F.; *Makromol. Chem.*, 193(1992)179
- [Aglietto, 1993]: Aglietto, M.; Ruggeri, G.; Luppichini, E.; D'Alessio, A.; Benedetti, E.; *Materials Eng.*, 4(2) (1993)253
- [Ausias et al.; 1992]: Ausias, G.; Agassant, J.F.; Vincent, M.; *J. Rheol.*, 36(4) (1992) 525
- [Avérous, 1997]: Avérous, L.; Quantin, J. C.; Crespy, A.; *Polymer Eng. Sci.*, 37(2) (1997) 329
- [Barbosa, 2000]: Barbosa, S. E.; Kenny, J.M.; *Polym. Eng. Sci.*,40 (2000) 11
- [Becraft, 1992]: Becraft, M.L.; Metzner, A.B.; *J. Rheol.*, 36(1)(1992)143
- [Berger, 1999]: Berger M.; Jonischkeit, W.; Klemm, K.; Terwyen, H.; *Kunststoffe*, 88 (1998). Tradução em *Plástico Industrial* – Maio 1999, pg 18.
- [Berglund, 1995]: Berglund, L.A.; Ericson, M.L.; “Glass mat reinforced PP” in: *Polypropylene: structure, blends and composites*, Editor J. Karger-Kocsis, Chapman and Hall, London, (1995), Chap 3.5. Citado em [Thomason-I 1996].

- [Beyer, 1995]: Beyer, G.; *Intern Polym. Sci.*; 22(1995)39
- [Bigg, 1995]: Bigg, D.M; "Manufacturing methods for long fibre reinforced polypropylene sheets and laminates" in: *Polypropylene: structure, blends and composites*, (Editor J. Karger-Kocsis), Chapman and Hall, London, (1995), Chap 3.7. Citado em [Thomason-I 1996].
- [Bright, 1978]: Bright, P.F.; Crowson, R.J.; Folkes, M.J.; *J. Mat. Sci.*, 13 (1978) 2497
- [Brown, 1988]: Brown, S. B.; Orlando, C. M.; "Reactive Extrusion" in *Encyclopedia of Polymer Science & Engineering*, 2^o Ed., John Willey & Sons, Inc, New York, 14(1988)169
- [Cartasegna, 1986]: Cartasegna, S.; *Rubber Chem. and Technol.*, 59(1986)722
- [Chen, 1996]: Chen, L.F.; Xie, H.Q.; Baker, W.E.; *Polym. Eng. Sci...* 36(12) (1996) 1594
- [Chiang, 1982]: Chiang, C. Koenig, J. K.; *Journal of Polymer Sci.*, 20(1982) 2135
- [Chiang, 1988]: Chiang, W.Y., Yang, W.D.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 35(3) (1988) 807
- [Chiu, 1991]: Chiu, W.; Lu, H.; Chang, C.; *J. Appl. Polym. Sci.* 43 (1991) 1335
- [Chodák, 1995]; Chodák, I.; *Prog. Polym. Sci.*, 28 (1995) 1165
- [Citovický, 1983]: Citovický, P.; Mikulasová, D.; Chrástová, V.; Mejzlik, J.; Majer, J.; *Die Angew. Chem.*, 117(1983)131
- [Constable, 1982]: Constable, R.C.; Adur, A.M.; *ANTEC* (1991) 1892, citado em [Qiu, 1998]
- [Cottrell, 1964]: Cottrell, A.H.; *Proc. Roy. Soc.*, A282 (1964) 2
- [Cox, 1952]: Cox, H.L.; *Brit. J. Appl. Phys.*, 3 (1952) 72, citado em [Thomason I, 1996]
- [Czarnecki, 1980]: Czarnecki, L.; White, J.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 25 (1980) 1217
- [Daijo, 1990]: Daijo, K.; Kazumi, I.; *JP Patent 160852 A2* (1990)

-
- [Demjén, 1998]:** Demjén, Z.; Pukánszky, B.; Nagy Jr, J.; *Composites Part A*, 29A (1998) 323
- [Demjén, 1999]:** Demjén, Z.; Pukánszky, B.; Nagy Jr, J.; *Polymer*, 40(1999)1763
- [Denault, 1988]:** Denault, J.; Vu-Khanh, T.; *Polymer Composites*, 9(5)(1988)360
- [Denault, 1992]:** Denault, J.; Vu-Khanh, T.; Tailor, D.; Low, A.; *ANTEC* (1992) 788
- [DiBenedetto, 2001]:** DiBenedetto, A. T.; *Materials Sci. and Eng.*; A302 (2001) 74
- [Feller, 1996]:** Feller, J.F.; Chaner5t, B.; Guyot, A.; Spitzer, R.; Wagner, H.D.; Gerard, J.F.; *J. Adhesion*, 58 (1996) 299
- [Freire,1994]:** Freire, E; Monteiro, E. E. C.; Cyrino, J. C. R.; *Polímeros : Ciência e Tecnologia*, jul/set (1994) pg.25
- [Fu, 2000]:** Fu, S.-Y.; Lauke, B.; Mäder, E.; Yue, C.-Y.; Hu, X.; *Composites: Part A*, 31A (2000) 1117
- [Fujimoto, 1980]:** Fujimoto, I.; Isshiki, S.; Kurita, Y.; Sato, Y.; *US Patent 4228225* (1980)
- [Gaceva, 2001]:** Gaceva, B-, G.; Janevski, A.; Mäder, E.; *Polymer*, 42 (2001) 4409
- [Gaylord, 1983]:** Gaylord, N.G.; Mishra, M.K.; *J. Polym. Sci.: Polym. Let. Ed.*, 21(1983)23
- [Greco, 1987]:** Greco, R. Maglio, G.; Musto, P. V.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 33 (1987) 2513
- [Ide, 1974]:** Ide, F.; Hasegawa, A.; Ueda, M.; *J. Appl. Polym. Sci.* 18(1974)963
- [Han, 1981]:** Han, C.D.; Van den Weghe, T.; Shete, P.; Haw, J.R.; *Polym. Eng. Sci.*, 21 (1981) 1961
- [Han,1984]:** Han, C.D.; Kwack, T.H.; Luo, H.L.; *J. Appl. Polym. Sci.*,29(1984)2599
- [Hine, 1997]:** Hine, P.J.; Tsui, S.-W.; Coates, P.D.; Ward, I.M.; Duckett, R.A.; *Composites Part A*, 28A (1997) 949

- [Ho, 1993]: Ho, R.M.; Su, A.C.; Wu, C.H.; Chen, S.I.; *Polymer*, 34(15) (1993) 3624
- [Katamura, 1994]: Katamura, K.; *JP Patent 271619 A2* (1994)
- [Kelly, 1965]: Kelly, A.; Tyson, W.R.; *J. Mech Phys. Solids*, 13 (1965) 329
- [Kim,1997]: Kim, J. K.; Song, J. H. *J. Rheol*, 41 (1997) 1061
- [Krudder, 1988]: Kruder, G.; "Extrusion" in "*Encyclopedia of Polymer Science & Engineering*", 2º Ed., John Willey & Sons, Inc, New York, 6 (1988) 571
- [Kuchiki, 1993]: Kuchiki, J.; *JP Patent 112694 A2* (1993)
- [Laws, 1979]: Laws, N.; McLaughlin, R.; *J. Mech. Phys, Solids*,27 (1979) 1
- [Lee, 1999]: Lee, N.-J.; Jang, J.; *Composites Part A*, 30A (1999)815
- [Lieberman, 1988]: Lieberman, R. B.; Barbe, P. C.; "Propylene Polymers" in "*Encyclopedia of Polymer Science & Engineering*", 2º Ed., John Willey & Sons, Inc, NY, 13 (1988) 531
- [Liu, 1993]: 1. Liu, N.C.; Xie, H.Q.; Baker, W.E.; *Polymer*, 34(22) (1993)4680
- [Lopes, 1999]: Lopes, P.E.; Sousa, J.A.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Jan/Mar (1999) 85
- [Mäder, 2001]: Mäder, E.; Moos, E.; Karger-Kocsis, J.; *Composites Part A*, 32A (2001)631
- [Mano, 1991]: Mano, E.B.; *Polímeros como materiais de engenharia*, Edgar Bkucher Ltda., São Paulo (1991)
- [Metzner, 1985]: Metzner, A.B.; *J. Rheology*, 29(6) (1985) 739
- [Moad, 1999]: Moad G.; *Prog. Polym. Sci*, 24 (1999) 81
- [Minoura, 1969]: Minoura, Y.; Ueda, M.; Mizunuma, S.; Oba, M.; *J. Appl. Polym. Sci.* 13(1969)pp.1625

- [Nachtigall, 1998]: Nachtigall, S.M.B.; Félix, A.H.O.; Ojeda, T.F.M.; Mauler, R.S.M.; *Polímeros – Ciência e Tecnologia – ABPol/Brasil*, VIII(4) (1998) 69
- [Nachtigall, 1999]: Nachtigall, S.M.B.; Stedille, A.F.; Félix, A.H.O.; Mauler, R.S.M.; *Journal of Applied Polymer Science*, 72(10) (1999) 1313
- [Pabedinskas, 1994]: Pabedinskas, A.; Cluett, W.R.; Balke, S.T.; *Polym Eng. Sci.* , 34(7) (1994) 598
- [Palmlöf, 1991]: Palmlöf, M.; Hjertberg, T.; Sultan, B.-Å; *J. Appl. Polym. Sci.* 42 (1991) 1193
- [Plueddeman, 1982]: Plueddeman, E.P.; *Silane Coupling Agents*; Plenum Press, New York, (1982)
- [Preston, 1970]: Preston, J.A.; Davis, C.J.; *US Patent 3505279* (1970)
- [Poole, 1979]: Poole, M.J.; *US Patent 4136132* (1979)
- [Qiu, 1999]: Qiu, N.; Mai, K.; Zang, H.; *J. Appl. Polym Sci*, 71 (1999) 1537
- [Ramsteiner, 1981]: Ramsteiner, F.; *Composites*, 12 (1981) 65
- [Rengarajan, 1990]: Rengarajan, R.; Parameswaran, V.R.; Lee, S.; Vicic, M.; Rinaldi, P.; *Polymer*, 31(9) (1990) 1703
- [Rezende, 2000]: Rezende, M.C.; Botelho, E.C.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 10(2) (2000) E6
- [Romero,1993]: Romero, M.; Domard, A.; Petit, D.; *Polymer*, 34(14) (1993) 3004
- [Ruggeri, 1983]: Ruggeri, G.; Aglietto, M.; Petragnani, A.; Ciardelli, F.; *Eur. Polym. J.* 19(1983)863
- [Scott, 1972]: Scott, H.G.; *US Patent 3646155* (1972)
- [Shearer, 1997]: Shearer, G.; Tzoganakis, C.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 65 (1997) 439
- [Schellenberg, 1985]: Schellenberg, J.; Hamann, B.; Kaltmasser, H.; *Ang. Makromol. Chem.*, 130 (1985) 99

-
- [Schwartz, 1984]: Schwartz, M. M.; *Composite materials handbook*, McGraw-Hill Book Company, (1984) 1
- [Sen, 1992]: Sen, A. K.; Mukherjee, B.; Bhattacharyya, A. S.; De, P. P.; Bhowmick, A. K.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 44 (1992) 1153
- [Swarbrick, 1978]: Swarbrick, P.; Green, W. J.; Maillefer, C.; *US Patent 4117195* (1978)
- [Tedesco, 2002]: Tedesco, A.; Barbosa, R. V.; Nachtigall, S.M.B.; Mauler, R.S.; *Polymer testing*, 21 (2002) 11
- [Thomason-I, 1996]: Thomason, J.L; Vlug, M.A.; *Composites Part A*, 27A (1996) 477
- [Thomason-II, 1996]: Thomason, J.L; Vlug, M.A.; *Composites Part A*, 27A (1996) 555
- [Thomason-III, 1996]: Thomason, J.L; Vlug, M.A.; *Composites Part A*, 27A (1996) 1075
- [Thomason, 1997]: Thomason, J.L; Vlug, M.A.; *Composites Part A*, 28A (1997) 277
- [Triacca, 1993]: Triacca, V.J.; Gloor, P.E.; Zhu, S.; Hrymak, A.N.; Hamielec, A.E.; *Polym. Eng. Sci.* , 33(8) (1993) 445
- [Tucker, 1994]: Tucker, C.L.; *J. Rheol.*, 31 (1987) 751
- [Tzoganakis, 1988]: Tzoganakis, C.; Vlachopoulos, J.; Mamielec, A.E.; *Polym. Eng. Sci.*, 28(3), (1988) 170
- [Vu-Khanh, 1991]: Vu-Khanh, T.; Denault, J.; Habib, P.; Low, A.; *Compos. Sci. Technol.* , 40 (1991) 423

Apêndice A

Teste de hipótese t-Student

Sejam duas amostras A e B submetidas a teste de uma dada propriedade, tendo sido testados N_i corpos de prova de cada amostra. O valor médio de cada conjunto de dados é M_i . Por definição temos:

Graus de liberdade (v):

$$v_i = N_i - 1 \quad (\text{A-1})$$

Variância amostral:

$$S_i^2 = \frac{\sum (x_i - M_i)^2}{v_i} \quad (\text{A-2})$$

Variância para múltiplos conjuntos de dados:

$$S_x^2 = \frac{\sum S_i^2 \cdot v_i}{\sum v_i} \quad (\text{A-3})$$

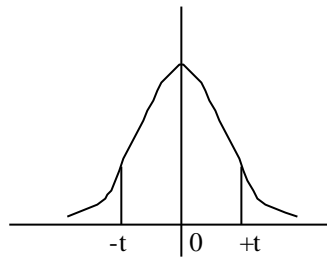
Variância da diferença:

$$SD = S_x^2 (1/N_A + 1/N_B) \quad (\text{A-4})$$

Os conjuntos de dados A e B podem ser representados por uma distribuição de t-Student, onde a densidade de probabilidade é dada por:

$$p = F(x|v) = \int_{-\infty}^x \frac{\Gamma\left(\frac{v+1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{v}{2}\right)} \frac{1}{\sqrt{v\pi}} \frac{1}{\left(1 + \frac{t^2}{v}\right)^{\frac{v+1}{2}}} dt \tag{A-5}$$

e representa a curva mostrada a seguir.



A área total sob a curva corresponde a probabilidade máxima, $p=1$.

A um dado valor de probabilidade p corresponde um valor t , tal que

$$t = F^{-1}(p | v) = \{x : F(t | v) = p\} \tag{A-6}$$

É possível verificar a significância da diferença entre os valores médios das duas amostras através de um teste de hipótese. A hipótese nula é $M_A = M_B$, ou seja, os valores médios das amostras A e B são iguais, e as duas amostras pertencem à idênticas distribuições de t-Student.

Para efetuar o teste de hipótese, calcula-se o parâmetro $t(p | v_A+v_B)$, onde p é o grau de confiabilidade (por exemplo, $p=0,98$; grau de confiabilidade de 98%).

Calcula-se também o parâmetro t_0 , dado pela razão entre a diferença entre as médias (D) e a variância da diferença (SD):

$$t_0 = D / SD \tag{A-7}$$

Se $t_0 \geq t$; a hipótese nula é falsa, ou seja, a diferença entre M_A e M_B é significativa com grau confiabilidade p .

Se $t_0 < t$, a hipótese nula é verdadeira, ou seja, a diferença não é significativa.