

Modificação nas Características da Interface/Interfase em Compósitos de Polipropileno/Fibras de Vidro com Compatibilizante PP-g-MAH e sua Influência nas Propriedades Mecânicas

Paulo E. Lopes e José A. Sousa

Resumo: As propriedades mecânicas de polipropileno (PP) reforçado com fibra de vidro (GF) são fortemente influenciadas pelo tipo e grau de interações interfaciais alcançadas, dependendo da eficiência do agente de acoplagem silano e do compatibilizante interfacial polimérico usado no compósito. Compósitos de PP com 30% de GF tratadas com aminosilano foram preparados usando polipropileno funcionalizado com anidrido maleico (PP-g-MAH) como compatibilizante interfacial para modificar as interações interfaciais fibra-polímero. As superiores propriedades de tração e impacto obtidas nestes compósitos podem ser atribuídas ao tipo de adesão fibra-polímero alcançada por uma interfase espessa e deformável formada pela concentração de PP-g-MAH nesta região. As características dessa interfase foram avaliadas por DMTA (Análise Dinâmico-mecânica) e por MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura).

Palavras-chave: *Compósitos, fibra de vidro, interface/interfase, compatibilizante interfacial, DMTA, propriedades mecânicas.*

Introdução

A eficiência do reforço mecânico em compósitos de termoplásticos com fibras de vidro (FV) depende, entre outros fatores, da preservação do comprimento médio (L_n) da FV durante o seu processamento e, principalmente, da otimização das interações interfaciais polímero-reforço. A preservação do L_n da FV é de suma importância para maximizar o reforçamento de termoplásticos reforçados com fibras de vidro curtas (TPRFVc), segundo o critério de comprimento mínimo crítico da fibra necessário para eficiente transferên-

cia de tensão da matriz para as fibras de reforço^[1]. A adesão interfacial polímero-fibra em TPRFVc é parcialmente assegurada pelo tratamento superficial das FV com agentes de acoplagem (silanos, titanatos, etc.). Em matrizes de termoplásticos apolares (ex. poliolefinas), quimicamente inertes à reação com silanos, a adesão interfacial pode ser incrementada pelo uso de um compatibilizante interfacial, sendo normalmente a mesma matriz polimérica contendo grupos funcionais (anidrido maleico - MAH ou ácido acrílico - AA) que reagem com os grupos organofuncionais (amino, metacrilato, etc.) do

Paulo E. Lopes e José A. Sousa, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP. E-mail: plopes98@hotmail.com e jasousa@power.ufscar.br.

silano empregado, para formar um copolímero graftizado na interface polímero-fibra^[2,3].

O modelo clássico da micromecânica de reforço em compósitos poliméricos estipula que a interface polímero-reforço seja composta de uma camada restrita fina e rígida, de perfeita adesão interfacial ou com altas forças friccionais entre fibra e matriz, para assegurar uma eficiente transferência de tensão^[4]. Na prática, a quantia mínima de silano depositado na superfície da FV resulta numa camada interfacial pouco deformável que, apesar de maximizar as propriedades mecânicas de módulo de rigidez, resistência à tração/flexão e à fluência do compósito, possuem mínima capacidade de relaxar as tensões internas advindas do grande diferencial de contração térmica dos seus componentes, resultando numa queda substancial dos valores de tenacidade e resistência ao impacto (RI) nos compósitos de TPRFVc^[4,5].

Contrapondo a teoria da interface rígida restrita, alguns pesquisadores estipularam outras teorias como a da camada interfacial deformável, onde existe um maior alívio de tensões interfaciais conforme a interface vai aumentando de espessura^[5]. Esta interfase multicamada com características de ductilidade e alta resistência ao cisalhamento interfacial, proporcionaria a relaxação das tensões entre polímero e reforço, principalmente nas extremidades das fibras, e permitindo assim uma transferência efetiva de tensão da matriz para as fibras de reforço e, portanto, resultando num melhor equilíbrio das propriedades de rigidez e tenacidade nos TPRFVc.

Comparando os modelos das teorias da interface rígida restrita e da camada interfacial deformável, acreditamos que as diferenças nas propriedades mecânicas dos compósitos de TPRFVc advêm das características distintas da interface/interfase formada em cada sistema. Entretanto, dados de literatura atual sobre compósitos de PP/FV, apesar de apresentarem propriedades de tenacidade e RI que podem tanto ter seus valores incrementados^[6] como reduzidos^[7] pela ação dos compatibilizantes interfaciais utilizados, não tem demonstrado as possíveis correlações destas propriedades com as características da interface/interfase. Neste sentido, este trabalho teve como finalidade modificar a interface/interfase polímero-reforço em compósitos de polipropileno com FV pré-tratadas com um aminosilano, através do uso de polipropileno funcionalizado com anidrido

maleico (PP-g-MAH) que, formando um copolímero graftizado de PP-g-silano, atuou como um compatibilizante interfacial.

Materiais e Métodos

Foi utilizado um PP homopolímero, Prolen VM6100K (MFI=19,6 g/10min) da Polibrasil, devidamente termoestabilizado pela adição de um antioxidante de fenol estericamente impedido (0,2% Irganox 1010) e estabilizante térmico (0,4% Irgafos 168 - fosfito). As FV curtas utilizadas foram da Vetrotex, tipo P337 ($d_f=13 \mu\text{m}$ e $L_f=4,5 \text{ mm}$), com tratamento superficial de um agente de acoplamento aminosilano. A preparação dos compósitos de PP com 30 % de FV foi efetuada numa extrusora rosca-dupla co-rotacional, ZSK-30 da Werner & Pfleiderer ($L/D = 35$). A seleção do PP e a definição das variáveis de processamento foram estabelecidas num trabalho anterior^[8], onde se buscou características reológicas que propiciassem melhor molhamento e encapsulamento das FV sob condições otimizadas durante o processo de compostagem. O compatibilizante interfacial reativo de PP-g-MAH (com 0,5% de MAH) foi o Polybond 3150 (MFI=50,0 g/10min) da Uniroyal, empregado na concentração de 0-5-15 % em peso do compósito PP/FV30 (correspondendo à 0 %, 0,083 % e 0,25 % em peso de FV), e estas formulações foram denominados de PP/FV30, PP/FV30/MAH5 e PP/FV30/MAH15 respectivamente. Os compósitos foram moldados numa injetora automática Arburg Allrounder 270V/300-120, em condições previamente otimizadas com o objetivo de minimizar a quebra da FV e mantidas constantes para todos os compósitos.

A distribuição de comprimentos da FV foi determinada após a queima de cada amostra, sendo analisada por microscopia ótica com analisador de imagem. Para calcular os valores de comprimentos médios numérico ($L_n = \sum l_i \cdot n_i / \sum l_i$) e ponderado ($L_w = \sum l_i^2 \cdot n_i / \sum l_i \cdot n_i$) da FV e sua dispersão [$\text{Disp} = (L_w - L_n) / L_n$], tanto nas amostras extrudadas como nas injetadas, foi utilizada uma contagem de 500-600 fibras. Para verificar a influência da presença de FV na possível alteração do grau de cristalinidade da matriz de PP, foram realizadas análises por calorimetria diferencial de varredura (DSC) nos compósitos e na matriz de PP (PP controle). A adesão interfacial polímero-

reforço foi verificada qualitativamente por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em superfícies de amostras crio-fraturadas de CP's de tração submetidos a uma tensão prévia de 60% da sua resistência à tração. As propriedades mecânicas dos compósitos foram avaliadas através de ensaios mecânicos padrão (norma ASTM) de tração e resistência ao impacto Izod. Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) foi empregada para avaliar as interações interfaciais polímero-reforço, segundo o método detalhado por Kubát et al^[9], através de ensaios de flexão (viga-dupla engastada) em CP's com recozimento para alívio de tensões internas congeladas.

Resultados e Discussão

Caracterização de Comprimento Médio de Fibras de Vidro

Para verificar qual a influência de PP-g-MAH na preservação das FV e nas propriedades mecânicas dos compósitos de PP/FV, são apresentados comparativamente na Tabela 1 os valores médios de comprimentos L_n e L_w da FV de todos compósitos. Analisando os dados de comprimentos médios da FV desses compósitos, verificamos que a presença do PP-g-MAH proporcionou maiores valores de L_n e L_w da FV e uma distribuição mais estreita dos seus valores, indicando uma melhor mistura dispersiva e distributiva das FV na matriz polimérica. Este mesmo efeito tem sido também constatado em outros trabalhos citados na literatura^[10,11], e pode ser atribuído a um maior grau de molhabilidade e mais eficiente encapsulamento das fibras pela matriz polimérica, advindos da redução na tensão interfacial fibra-polímero com a introdução de grupos polares do PP-g-MAH na matriz apolar de PP. Durante o processo de mistura da FV na matriz de PP, é assumido que os grupos co-reativos de ácidos dicarboxílicos do PP-g-MAH e

os grupos básicos amina do silano, reagem para formar um copolímero graftizado de PP-g-silano. Este copolímero está quimicamente adsorvido à superfície da FV e fisicamente à matriz de PP através da interdifusão e emaranhamentos das cadeias poliméricas e, portanto, melhorando substancialmente a adesão interfacial^[6,12]. O compósito com 5% de PP-g-MAH foi o que desempenhou melhor nesta propriedade, provavelmente em função de se atingir a saturação da superfície da FV.

Comportamento Mecânico dos Compósitos

Os resultados da análise térmica por calorimetria diferencial de varredura (DSC) apresentaram uma variação máxima de 2,6 % no grau de cristalinidade da matriz de PP em relação ao PP controle. Consequentemente, pode-se inferir que as propriedades mecânicas dos compósitos não sofreram influência significativa da pequena alteração ocorrida na cristalinidade da matriz de PP com a presença da FV.

Os dados apresentados na Tabela 2, indicam claramente que a presença do compatibilizante interfacial PP-g-MAH propiciou ganhos substanciais nas propriedades de $\sigma_{m\acute{a}x}$, de resistência ao impacto (RI) e na deformação na ruptura (ϵ_r), porém com pequena redução no módulo de elasticidade (E) mesmo com aumento do L_n da FV. Esta melhoria substancial na $\sigma_{m\acute{a}x}$ e na RI pode ser atribuída aos aumentos no comprimento da FV e na adesão interfacial. Entretanto, nestas condições, o aumento na $\sigma_{m\acute{a}x}$ com queda no E ou com ganho na ϵ_r são constatações aparentemente inconciliáveis dentro da teoria clássica de reforçamento de compósitos poliméricos com fibras de alto módulo e interfaces de monocamadas fortes e rígidas, citada na introdução. Para explicar esta contradição, é necessário considerar a hipótese de que a interface dos compósitos com PP-g-MAH seja composta de uma multicamada interfacial (interfase do copolímero de PP-g-silano) com características de alta resistência

Tabela 1. Comprimentos médios da FV em compósitos de PP/FV30 com e sem PP-g-MAH.

Comprimento	PP/FV30 Só Extrudado	PP/FV30 Injetado	PP/FV30/MAH5 Injetado	PP/FV30/MAH15 Injetado
L_n (μm)	678	499	624	585
L_w (μm)	975	683	761	744
Dispersão	0,44	0,37	0,22	0,27

Tabela 2. Propriedades mecânicas dos compósitos de PP/FV30 sem e com PP-g-MAH.

Compósito	L_n da FV (μm)	$\sigma_{m\acute{a}x}$ (MPa)	E (GPa)	ϵ_r (%)	RI Izod (J/m)
PP/FV30	499	$53,0 \pm 1,1$	$3,7 \pm 0,1$	$2,00 \pm 0,1$	$69,2 \pm 2,5$
PP/FV30/MAH5	624	$81,5 \pm 0,5$	$3,4 \pm 0,1$	$3,78 \pm 0,2$	$102,5 \pm 3,2$
PP/FV30/MAH15	585	$83,8 \pm 0,8$	$3,6 \pm 0,1$	$3,86 \pm 0,2$	$113,7 \pm 2,0$

ao cisalhamento, porém mais deformável. Nestas condições, como E é medido à baixas deformações, a eficiência de transferência de tensão na interface é diminuída possivelmente em função desta interfase deformável e, conseqüentemente, o módulo do compósito será reduzido. Entretanto, se a resistência ao cisalhamento interfacial é elevada com a ação do PP-g-MAH, então tanto a $\sigma_{m\acute{a}x}$ como ϵ_r deverão aumentar, conforme verificado nos resultados apresentados na tabela 2.

A RI do compósito aumentará significativamente em função da redução do efeito concentrador de tensão das FV no compósito com aumento da espessura da interface/interfase formada na presença do copolímero graftizado de PP-g-silano. Neste último caso, existe também a contribuição de maiores energias dissipadas no trabalho de deformação da interfase e da matriz na região próxima à esta e no arrancamento de fibras (de L_n maior) da matriz. Esta observação contrasta com os resultados de Grillo et al^[10] para compósitos de poliamida 6 com FV, onde concluíram que a RI de TPRFVc é uma função predominantemente do L_n da FV.

Comportamento Térmico Dinâmico-Mecânico

O grau de adesão interfacial alcançado nos compósitos de PP/FV foi avaliado em função das características alcançadas na interface fibra-polímero com utilização do compatibilizante interfacial PP-g-MAH, através da análise do espectro de relaxação das propriedades dinâmico-mecânicas, segundo a metodologia recomendada por Kubát^[9] para determinação de um fator comparativo de adesão interfacial "A". Este fator "A" é calculado em função do amortecimento mecânico relativo entre o compósito e a matriz ($\text{Tan } \delta_c / \text{Tan } \delta_m$) e da fração volumétrica de reforço (ϕ_f) numa dada temperatura, onde:

$$A = [(\text{Tan } \delta_c / \text{Tan } \delta_m) / (1 - \phi_f)] - 1$$

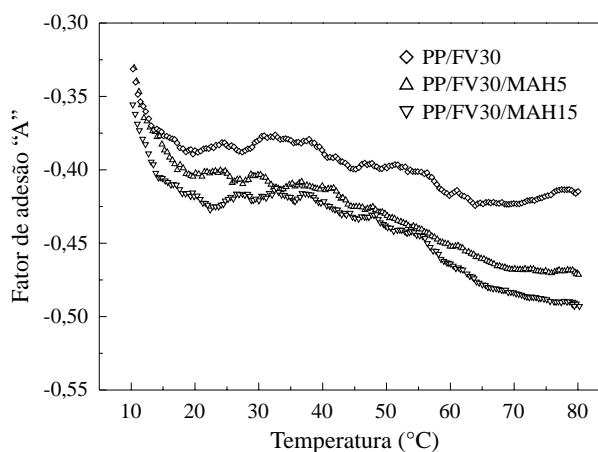


Figura 1. Fator de adesão interfacial "A" em função da temperatura nos compósitos de PP/FV

Segundo Kubát, um baixo valor de "A" significaria um alto grau de interação ou adesão entre as fases constituintes do compósito fibra-interface-matriz. Os valores do Fator "A" obtidos em relação à varredura de temperatura são mostrados nos gráficos da Figura 1. Observa-se que os compósitos de PP/FV com PP-g-MAH forneceram marcadamente desvios mais negativos dos valores de "A" principalmente à temperaturas acima da ambiente, indicando assim uma maior adesão interfacial polímero-reforço nestes compósitos. Verifica-se também uma tendência dos compósitos com PP-g-MAH em aumentar significativamente esta diferença em relação aos compósitos sem compatibilizante interfacial com aumento da temperatura onde ocorre maior relaxação da contração térmica da matriz ao redor das fibras nos compósitos, caracterizando assim a existência de uma camada interfacial mais aderente e deformável.

Morfologia da Interface / Interfase dos Compósitos

Para corroborar as afirmações acima discutidas na interpretação dos resultados obtidos pelas análises dinâmico-mecânicas, comprimentos mé-

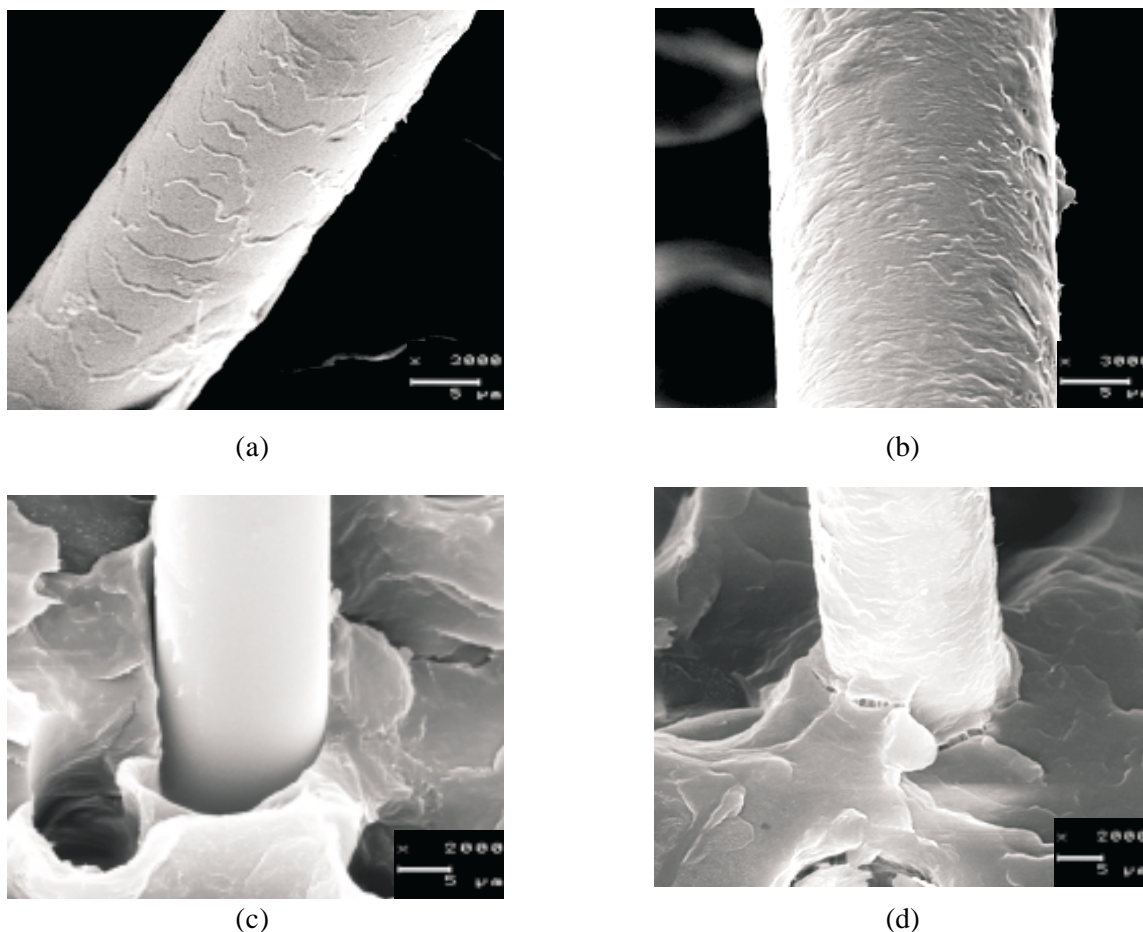


Figura 2. Fotomicrografias MEV de superfícies crio-fraturadas dos compósitos PP/FV30 (a e c) e PP/FV30/MAH5 (b e d) em amostras submetidas a uma tensão prévia de 60% da sua resistência à tração.

dios da fibra e propriedades mecânicas, foram realizadas análises morfológicas por MEV em superfícies crio-fraturadas dos compósitos, exemplificadas por fotomicrografias comparativas na figura 2. Pode-se observar nas fotomicrografias da figura 2 que há uma diferença no tipo e espessura da camada formada pela adesão interfacial polímero-reforço entre os compósitos analisados. O compósito PP/FV30 que somente utilizou um tipo de agente de acoplamento (aminossilano) na superfície da FV, propiciou um pequeno grau de molhamento/adesão da matriz sobre a FV vistos na figura 2a.

Contrastando com a figura 2a, o compósito contendo 5 % de PP-g-MAH visto na figura 2b, formou uma camada interfacial de alta espessura (interfase) com excelente molhabilidade e aderência, que foram confirmadas quando os compósitos foram submetidos a uma tensão prévia de 60 % da sua resistência à tração. Nesta condição, observou-se na superfície de fratura dos compósitos de

PP/FV30 sem compatibilizante interfacial, vazios de arrancamento das fibras da matriz e falta de aderência uma vez vencida as fracas interações interfaciais ocorridas, vistos na figura 2c, enquanto nos compósitos com PP-g-MAH foi verificada uma significativa deformação plástica da matriz e quase nenhum vazio de arrancamento de fibras, onde a presença de PP-g-MAH propiciou uma interface/interfase de características muito mais resistente, levando a observar formação de fibrilas conforme visto na figura 2d. Estas duas observações nos permitem inferir que existe uma interfase distinta de resistência ao cisalhamento interfacial superior, porém de características mais deformáveis, que justifica as propriedades mecânicas obtidas no compósito de PP/FV30 com PP-g-MAH. Novas pesquisas se encontra em andamento com termoplásticos reforçados nesta mesma linha de ação, visando maior elucidação da influência das características da interface/interfase formada em sistemas como PP/FV, através da utilização de di-

versos tipos de promotores de adesão (silanos, compatibilizantes interfaciais, etc.), sempre buscando obter uma camada interfacial mais resistente e deformável nos compósitos, maximizando o seu trinômio de “resistência-rigidez-tenacidade”.

Conclusão

A presença de compatibilizante interfacial PP-g-MAH nos compósitos de PP/FV30 propiciou ganhos substanciais nas propriedades de $\sigma_{m\acute{a}x}$, RI e deformação na ruptura, porém com o módulo de elasticidade mantido praticamente inalterado, mesmo com aumento do L_n da FV. Esta combinação de propriedades é atribuída à presença de uma interface/interfase fibra-polímero multicamada, composta de copolímero de PP-g-silano, com características de alta resistência ao cisalhamento interfacial, porém mais deformável. Estes resultados foram corroborados em DMTA, utilizando um fator de adesão interfacial determinado em função dos valores relativos de amortecimento mecânico do compósito em relação a matriz de PP. As características multicamada da interfase, com superior adesão interfacial na presença do compatibilizante de PP-g-MAH, foram confirmadas na análise morfológica por MEV em superfícies criofraturadas de amostras submetidas à uma tensão prévia.

Agradecimentos

Os autores agradecem à da FINEP/PADCT-2, MCT/PRONEX pelo apoio financeiro, às empresas Polibrasil Polímeros S.A e Companhia Vidraria Santa Marina - Divisão VETROTEX pelo fornecimento dos materiais e ao Centro de Pesquisas e Desenvolvimento (CENPES) da PETROBRAS pela contribuição técnica.

Referências Bibliográficas

1. Maxwell, J. - “The Drive for Plastics: Competing in Performance”, *Plastics and Rubber International*, 8 (2), p. 45-50 (1983).
2. Mader, E. & Frenzel, H. - “Influence of Different Interphases on the Mechanical Properties of Fiber-

Reinforced Polymers”, *Progr. Colloid Polym. Sci.*, 101, p. 199-202 (1996).

3. Roberts, D.H.; Constable, R.C. & Thiruvengada, S. - “Advances in Maleated Polyolefins for Plastics Applications”, *Polym. Eng. & Sci.*, 37, p. 1421-26 (1997).
4. Plueddemann, E. P. - “Silane Coupling Agents”, Plenum Press, New York, p. 79-151 (1991).
5. Erickson, P.W.; Plueddemann, E.P. & Chamis, C.C. - “Interfaces in Polymer Matrix Composites”, in: “Composite Materials”, Broutman, L.J. & Krock, R.H. (Eds.), Academic Press, N.Y., v. 6, p. 2-74 (1974).
6. Constable, R.C. - “Evaluation of Chemically Modified Polypropylene with Various Glass Fiber Types, for Performance Enhancement in Glass Filled Polypropylene”, *SPE ANTEC 1994*, p. 127-130. (1994).
7. Peltonen, P.; Pääkkönen, E.J.; Järvelä, P.K. & Törmälä, P. - “The Influence of Adhesion Promoters on the Properties of Injection Moulded Long-Glass-Fibre Polypropylene” *Plastics, Rubber & Composites Processing & Appl.*, 23, p. 111-126 (1995).
8. Lopes, P. E. & Sousa, J. A. - “Influência das Condições de Processamento nas Propriedades Mecânicas de Compósitos de Polipropileno com Fibras de Vidro”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia da Associação Brasileira de Polímeros (ABPol)*, São Carlos-SP, v.IX (1), Jan/Mar, p. 85-96 (1999).
9. Kubát, J.; Rigdhal, M. & Welander, M. - “Characterization of Interfacial Interaction in High Density Polyethylene Filled with Glass Spheres using Dynamic Mechanical Analysis”. *Journal of Applied Polymer Science*, v.39, p. 1527-1539 (1990).
10. Grillo, J.; Papazoglou, E. & Petrie, S. - “Effects of Polymer Viscoelasticity on Fiberglass Attrition when Compounding Fiberglass Strand on the Co-Rotating Intermeshing Twin Screw Extruder”, *SPE ANTEC 1993*, v.III, p. 3380-3385 (1993).
11. Gupta, V.B.; Mittal, R.K. & Sharma, P.K. - “Some Studies on Glass Fiber-Reinforced Polypropylene. Part II: Mechanical Properties and Their Dependence on Fiber Length, Interfacial Adhesion and Fiber Dispersion”, *Polym. Composites*, 10 (1), p. 16-27 (1989).
12. McLoughlin, K.M. & Elliot, S.J. - “Properties of Glass-Filled Polypropylene, Nylon 6, and Polypropylene/Nylon 6 Alloys Compatibilized Using PP-g-MA”, *SPE ANTEC*, p. 1561-70 (1998).