



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
ENGENHARIA DE MATERIAIS



---

## ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

# INFLUÊNCIA DO AGENTE DE ACOPLAMENTO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS PP/FV

Giordano Pierozan Bernardes

181913

Orientador: Profa. Dra. Maria Madalena Camargo Forte

Co-orientador: Msc. Eng. Rogério Massanori Sakahara

Julho de 2014

## **DEDICATÓRIA**

A Deus e à minha família, João Carlos, Elisete e Guilherme Bernardes, Eliane Bernardes e Ricardo Maestri por serem a base de tudo e me apoiarem para superar mais esse desafio.

## **AGRADECIMENTOS**

- Aos meus amigos de infância e adolescência pelo apoio e pelas palavras de conforto, reflexões e lições, que tem contribuído muito para o meu aprimoramento;
- Aos professores Ruth Marlene Campomanes Santana, Sandro Campos Amico e Leandro Rosa Camacho, pelos ensinamentos durante a Iniciação Científica, muito mais do que o conhecimento técnico, pelo convívio social e profissional;
- À professora Maria Madalena Camargo Forte, pelo apoio na realização deste trabalho e por ter me recebido de braços abertos como mais um novo aluno;
- Ao doutorando Mauro Ricardo Silva Silveira e à mestranda Katiandry Rossini Gatti por todo apoio, atenção e tempo dedicado aos projetos durante minhas bolsas de Iniciação Científica;
- Aos pesquisadores Rogério Sakahara, Ana Paula de Azeredo, Antônio Carlos Quental, pelo apoio, dedicação e incentivo na realização deste trabalho vinculado às minhas atividades no período de estágio na Braskem S.A;
- Aos analistas dos Laboratórios do Centro de Inovação Tecnológica da Braskem pelo apoio nas análises, paciência e dedicação durante todo meu período de estágio;
- Ao meu líder Fábio Lamon, pelo incentivo e apoio na realização deste desafio;

## **EPIGRAFE**

‘(...) It is a most satisfying feeling to reach the end of a task with a feeling of ‘duty fulfilled’ and receive the accolades and respect of our colleagues. The admiration of the people we love. To hear our name spoken with pride. The pride of having seen obstacles, the opportunity of growth...the price of having seen life’s ups and downs and winning.

The pride of being a winner who did not give up fundamental values. (...)’

Autor Desconhecido

## RESUMO

A influência da natureza do agente de acoplamento (AA) e como a mesma afeta as propriedades mecânicas do compósito polipropileno/fibra de vidro (PP/FV) foram alvo de estudo neste trabalho. Os compósitos de PP/FV foram processados em uma extrusora dupla rosca e posteriormente injetados para a obtenção dos corpos de prova para caracterizações das propriedades mecânicas (resistência ao impacto Izod, resistência à flexão e resistência à tração), térmicas ( $T_m$ ,  $T_c$  e  $T_g$ ), dinâmicas ( $E'$  e  $E''$ ) e morfológicas. A FV atuou como agente de nucleação, deslocando o pico de cristalização para uma temperatura superior, tendo efeito sinérgico com o AA. Independente do teor de AA utilizado observou-se melhora considerável nas propriedades mecânicas com o uso de FV e AA. O compósito PP/FV com 2% de PP-g-AM se mostrou o melhor dentre os avaliados. Os compósitos de PP/FV/EPDM-g-AM, mesmo em níveis muito baixos do AA elastomérico, apresentaram decréscimo nas propriedades mecânicas, mesmo com melhora na tenacidade, a qual ainda apresentou desempenho inferior à apresentada pelos compósitos PP/FV com PP-g-AM.

Palavras-chave: compósito polipropileno/fibra de vidro; agente de acoplamento; sinérgico; PP-g-AM; EPDM-g-AM.

## **ABSTRACT**

In this work, the influence of a coupling agent (AA) nature influence and how it affects polypropylene/fiberglass (PP/FV) composite mechanical properties were evaluated. PP/FV composites were processed in a twin screw extruder and injected to produce specimens for characterization of their mechanical (Izod impact strength, flexural strength and tensile strength), thermal ( $T_m$ ,  $T_c$  and  $T_g$ ) and dynamics properties ( $E'$  and  $E''$ ) and morphology. FV acted as a nucleating agent, shifting crystallization peak to higher temperature synergistically with the AA. Regardless the content used, the mechanical properties improved with AA and FV. The best composite PP/FV was the one with 2% of PP-g-AM. PP/FV/EPDM-g-AM composites, even at very low levels of AA elastomeric, decreased composite mechanical properties, whereas improved the tenacity, which one was still lower in comparison to the PP/FV composite with PP-g-AM.

Keywords: polypropylene/fiberglass composite; coupling agent; synergistically; PP-g-AM; EPDM-g-AM.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	7
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	9
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	10
3.1 Compósitos Poliméricos .....	10
3.1.1 Interface e Mecanismos de Adesão.....	13
3.2 Comportamento térmico de polímeros.....	16
3.3 Comportamento viscoelástico de polímeros .....	18
3.4 Compósitos de Polipropileno.....	21
3.4.1 PP reforçado com carga mineral .....	22
3.4.2 PP reforçado de alta performance .....	23
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	25
4.1 Materiais .....	25
4.2 Metodologia.....	25
4.2.1 Preparação dos compósitos de PP por extrusão .....	26
4.2.2 Injeção dos compósitos .....	27
4.3 Caracterização.....	27
4.3.1 Ensaio de Impacto.....	27
4.3.2 Ensaio de Flexão.....	28
4.3.3 Ensaio de Tração.....	28
4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	28
4.3.5 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).....	29
4.3.6 Análise Dinâmico-Mecânica por Varredura de Temperatura (DMA-TS) .....	30
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	31
5.1 Características morfológicas dos compósitos de PP/FV .....	32
5.2 Avaliação da Resistência ao Impacto dos compósitos de PP/FV.....	36
5.3 Resistência dos compósitos de PP/FV sob flexão.....	39
5.4 Resistência dos compósitos de PP/FV sob tração.....	41
5.5 Avaliação do comportamento térmico dos compósitos de PP/FV .....	44
5.6 Avaliação do comportamento viscoelástico dos compósitos de PP/FV.....	49
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	53
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	54
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	55

## 1. INTRODUÇÃO

O polipropileno (PP) é um dos materiais poliméricos termoplásticos *commodities* de uso geral mais importante devido a sua versatilidade e por apresentar baixa densidade, fácil processabilidade e baixo custo. No entanto, por apresentar baixa tenacidade à fratura e resistência mecânica, o uso do PP o limita como material de engenharia (1). Para tal, o PP comumente é modificado com outros compostos, visando aumentar o desempenho do material quanto ao seu módulo e tenacidade através de blendas com elastômeros (por ex.: PP/EPDM) ou adição reforço (fibroso ou particulado). (2)

No desenvolvimento de PP reforçado (ou compósito) para melhoria das propriedades mecânicas, destacam-se a otimização da interação na interface reforço-matriz pelo uso de agentes de acoplamento e/ou otimização do tamanho, distribuição e percentual de reforço utilizado.

As propriedades diversificadas do PP, como resistência química a muitos solventes orgânicos (3), boa transparência e boa estabilidade dimensional (4), fazem com que o PP seja um polímero ideal para obtenção de compósitos termoplásticos, especialmente compósitos tendo fibra de vidro (FV) como reforço. A adição de FV à matriz de PP melhora consideravelmente as propriedades mecânicas (tensão e resistência ao impacto) devido à rigidez da fibra (5). Contudo, devido à diferença na natureza química entre o PP (apolar, com predomínio de forças de Van der Waals) e o reforço fibroso (polar, com predomínio de forças como dipolo-dipolo e ligação de H), o desempenho mecânico do compósito PP/FV é pouco satisfatório, em virtude da baixa adesão entre os componentes. Como solução para este problema, a FV durante o processamento recebe um recobrimento de *sizings*, a fim de aumentar a compatibilidade entre Matriz (M) e Fibra (F) e promover maior interação química na interface. Destacam-se como principais agentes de acoplamento (AA) para compósitos de PP polipropileno e polietileno (PE) graftizados com anidrido maleico (PP-g-AM e PE-g-AM) (6), polipropileno e polietileno graftizados com ácido acrílico (PP-g-AA e PE-g-AA) (7) e etileno-propileno dieno graftizado com anidrido maleico (EPDM-g-AM) (8).

Tendo em vista a importância da seleção correta do AA para melhoria no desempenho mecânico de compósitos de polipropileno, a meta deste trabalho é a avaliar o uso de diferentes AA em compósito de PP reforçado com fibra de vidro. Para tal, foram utilizados três teores de



PP-g-AM e EPDM-g-AM a fim de avaliar qual AA é mais eficiente e em que formulação há a excelência em propriedades mecânicas.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivos Gerais**

Determinar o melhor tipo e teor do agente de acoplamento (AA) em compósitos de PP com fibra de vidro visando melhor desempenho mecânico.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- i. Correlacionar a morfologia da superfície de fratura do compósito com o tipo de AA e o arrancamento (*pull-out*) das fibras;
- ii. Avaliar a influência do tipo de AA no arrancamento das fibras;
- iii. Avaliar o efeito do AA como agente de nucleação;

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão bibliográfica faz uma abordagem sobre materiais compósitos termoplásticos quanto à classificação destes; o papel da interface nas propriedades mecânicas; o comportamento viscoelástico e térmico dos polímeros e as propriedades dos compósitos de polipropileno (PP) com fibra de vidro (FV).

#### 3.1 Compósitos Poliméricos

Os materiais compósitos (ou, simplesmente, compósitos) surgiram como uma solução multidisciplinar de engenharia no final da metade do século passado. Os desafios ao se trabalhar com esse material eram ter baixo o custo de produção, gerar um material mais leve e com maior resistência mecânica. Para tanto, foi necessário reunir os conhecimentos de projeto, metalurgia, materiais cerâmicos e poliméricos e processamento para o desenvolvimento de compósitos (9).

Embora os compósitos, em um primeiro momento, pareçam materiais de alta tecnologia, estes se constituem de uma ampla classe de materiais usuais, como utensílios domésticos, esportivos e no mobiliário (10). A produção de bens como foguetes, próteses, veículos de Fórmula 1, plataformas petrolíferas e raquetes são exemplos do uso de materiais avançados e de alto desempenho que levaram ao desenvolvimento de materiais compósitos (11).

Um material compósito é uma combinação de materiais distintos em composição ou forma, os quais permanecem unidos e mantem suas identidades e propriedades. Um desses materiais é denominado matriz, que pode ser polimérica, metálica ou cerâmica, geralmente em maior percentagem mássica, enquanto o outro é denominado o reforço, podendo ser sintético (*whiskers*, fibras, partículas) ou natural (fibras), responsável pela possível melhoria do módulo elástico da matriz. Devido à junção de materiais distintos, a qualidade da interface, assim como sua resistência, possui papel fundamental quando sob sollicitação mecânica e transferência de carga do reforço para a matriz (4).

Baseado no tipo de matriz, os materiais compósitos podem ser classificados em três tipos:

a) Compósitos de Matriz Polimérica (PMC): se subdividem em matrizes termoplásticas, termorrígidas e elastoméricas. Os principais polímeros ou matrizes termoplásticas são o polipropileno (PP), polietileno (PE), policloreto de vinila (PVC), poli(éter-éter-cetona) (PEEK), polimetacrilato de metila (PMMA), poliamida (PA) e policarbonato (PC).

Os principais polímeros ou matrizes termofixas são o epóxi, PU (poliuretano), éster-vinílico, poliimidas, BMI (Bismaleimida) e furanos. Em relação aos elastômeros ou matrizes elastoméricas, destaca-se o EPDM.

b) Compósitos de Matriz Metálica (MMC): destacam-se as matrizes de Alumínio, Magnésio, Titânio, Aço e de Tungstênio;

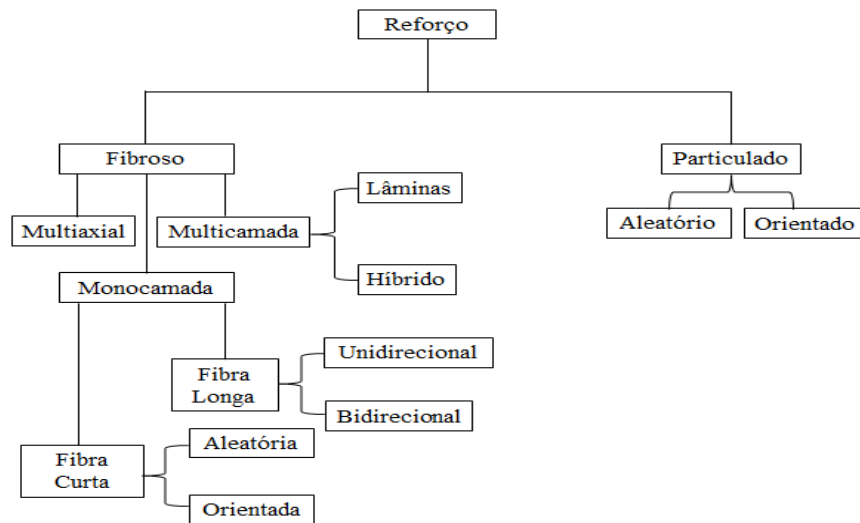
c) Compósitos de Matriz Cerâmica (CMC): destacam-se as matrizes de concreto, vidro (base cal de soda) e Óxido de Alumínio.

Baseado na natureza do reforço, um material compósito pode ser dividido em dois tipos:

a) Compósitos à base de reforço natural: destacam-se as fibras de bananeira, cânhamo, côco, juta, rami, bambu, entre outras;

b) Compósitos à base de reforço sintético: destacam-se fibras de vidro, fibras poliméricas, fibras de alumina e fibras de carbeto de silício (SiC);

Os materiais compósitos podem ser classificados de acordo com o reforço utilizado, conforme mostrado na Figura 1.



**Figura 1.** Classificação de materiais compósitos quanto ao tipo de reforço. Modificado de (12).

As fibras sintéticas são as mais utilizadas em compósitos poliméricos por apresentarem excelentes propriedades mecânicas e químicas como alta resistência à tração e grande inércia química, aliados a baixa densidade e baixo custo. Dentre os reforços fibrosos sintéticos, destacam-se as fibras de vidro (FV), de carbono (FC), de aramida (FA), de polietileno, de carbeto de silício (SiC), de boro (FB) e de alumina ( $Al_2O_3$ ).

A fibra de vidro é o principal reforço sintético utilizado na fabricação de compósitos. As principais razões são devidas ao baixo custo, alta resistência à tração, boa resistência química e propriedades mecânicas razoáveis (13). Sua composição química é majoritariamente sílica ( $SiO_2$ ) com frações secundárias de alumina ( $Al_2O_3$ ), óxido de cálcio (CaO) e, em menor proporção, óxidos de sódio ( $Na_2O$ ), de potássio ( $K_2O$ ) e de boro ( $B_2O_3$ ).

A classificação do tamanho da FV é dada pela relação entre o comprimento da fibra ( $L_f$ ) e o diâmetro da fibra ( $D_f$ ), conhecida como Razão de Aspecto (*Aspect Ratio*) (AR), conforme visto na Equação 1, e estas se dividem em FV curtas ou longas.

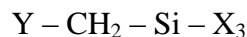
$$AR = \frac{L_f}{D_f} \quad \text{Equação 1}$$

As fibras com AR entre 20-60 são consideradas fibras curtas (ou descontínuas), possuindo comprimento entre 0,2 a 25 mm (14), enquanto fibras com AR entre 200-500 são consideradas fibras longas (ou contínuas). Baseado na composição química da FV, sua

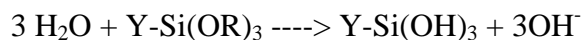
aplicação no produto final pode variar entre isolante (*E-glass*), proteger contra ambientes corrosivos (*C-glass*) ou ainda para suportar maiores temperaturas (*S-glass*).

As fibras são recobertas com material de acabamento (*sizing*) após a etapa de fiação e, dependendo da aplicação a que se destinam, outros revestimentos são adicionados, como materiais lubrificantes e agentes de acoplamento (organossilanos, os quais promovem adesão química entre a matriz polimérica e a fibra) (15). Embora o processo seja feito em condições ótimas, deve-se salientar que o *sizing* não é uniformemente distribuído ao longo da superfície da fibra, ficando concentrado em regiões na forma de gotículas (16).

Os organossilanos (OS) são compósitos inorgânicos essenciais na adesão entre FV-matriz polimérica justamente por formarem uma ligação estável entre os materiais inorgânicos e orgânicos e entre reforços particulados ou fibrosos (17). Dessa forma, a transferência de carga da fibra para a matriz é mais efetiva se comparado a uma fibra que não possua OS (18). Sua estrutura genérica é ilustrada na reação que segue, onde os grupamentos Y possuem afinidade com a matriz polimérica e os X com a FV.



Através da reação de hidrólise, os grupamentos X (como, por exemplo, métoxi (-OCH<sub>3</sub>) ou etóxi (-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)) podem se condensar e formar o grupamento silanol (-SiOH), formando, dessa forma, ligações covalentes mais estáveis com os grupamentos óxidos pertencentes ao vidro (19), conforme ilustrado na reação abaixo.



### 3.1.1 Interface e Mecanismos de Adesão

Uma interface sólida pode ser compreendida como uma porção de camadas de átomos que separam dois sólidos intimamente ligados entre si, onde as propriedades diferem consideravelmente daquelas encontradas no *bulk* (20). Tal conceito pode ser extrapolado para qualquer tipo de interface entre dois meios (e.g.: sólido-líquido).

A interface tem efeito significativo nas propriedades mecânicas dos compósitos. Para maior resistência mecânica, tenacidade e estabilidade no ambiente de uso, a transferência de carga da fibra para a matriz deve ser planejada levando-se em conta fatores como orientação da fibra, tipo de compatibilizante utilizado e qualidade da interface (19, 21). A dosagem de *sizing* durante o processamento e incorporação deste entre a matriz e o reforço (15) assim como as condições de processamento (e.g.: taxa de resfriamento) (18) também afetam o desempenho do compósito. Com base nesses critérios há quatro cenários possíveis de interação entre o reforço e a matriz (17):

i) Sem adesão na interface: a menor tensão aplicada na matriz é o suficiente para causar seu descolamento da superfície da fibra (*pull-out*), gerando vazios no processo. Consequentemente, a transferência de tensão fibra/matriz seria nula. (22)

ii) Fraca adesão na interface: a resistência mecânica no compósito é baixa e só é atingida pela fricção entre as fibras. A resistência à fratura do material aumenta à custa da diminuição do Módulo Elástico e da Resistência à Tração do material;

iii) Adesão muito intensa na interface: ocorre quando a resistência na interface é maior que a resistência mecânica do reforço. Devido a esse excesso, o material terá uma menor deformação na ruptura, levando, consequentemente, a uma menor tenacidade. Pelo fato do material ter uma adesão muito intensa, a falha é do tipo catastrófico, ocorrendo em pontos frágeis na interface.

iv) Adesão intensa na interface: nesse nível de adesão, o compósito possui tenacidade adequada para suportar a transferência de carga. A propagação da trinca na fratura gera falhas em múltiplos pontos, em contraste com o item 'iii'.

A fim de compreender como a interface afeta o desempenho do compósito, deve-se entender como ocorre a ligação na interface entre a fibra e a matriz. Entre os diferentes tipos de ligação, destacam-se dois: mecânica e química.

A ligação mecânica (*mechanical bonding*) envolve, basicamente, ancoramento mecânico na interface (12). Nesse tipo de adesão, a temperatura a qual a matriz fundida é exposta no processamento influencia significativamente o recobrimento das fibras: como as cadeias possuem mais liberdade devido ao desentrelaçamento provocado pela temperatura, a

difusão permite que as cadeias preencham reentrâncias nas fibras e na superfície destas, permitindo, assim, melhor adesão mecânica. Em geral, esse tipo de adesão é mais fraca do que a ligação química, somente sendo eficiente quando os esforços mecânicos são aplicados na direção paralela da interface; alternativamente, tratamento superficial da fibra ou modificação química da matriz promovem melhor ancoramento da fibra pela matriz (17).

A ligação química (*chemical bonding*) é a mais estudada no campo teórico da adesão (12). Processos como transporte atômico/molecular ou difusão são considerados como ligação química. A formação de um compósito na interface ou de solução sólida também se enquadra nesse tipo de ligação. Por abranger uma quantidade maior de casos, a ligação química se divide, ainda, em dois segmentos: ligação por dissolução (*dissolution bonding*) e ligação por reação (*reaction bonding*) (17).

i) Ligação por dissolução (*dissolution bonding*): nessa situação, a interação entre os componentes ocorre na escala eletrônica. Como a interação é de curto alcance, a superfície deve ser devidamente preparada e as impurezas retiradas para que a ligação seja efetiva. Eventuais contaminações na superfície das fibras e gases aprisionados na matriz durante o processamento (especialmente para MMC (*Metallic Matrix Composite* – Compósito de Matriz Metálica) tenderão a impedir o devido contato entre os componentes, afetando a efetividade da ligação.

ii) Ligação por reação (*reaction bonding*): em contrapartida com a ligação por dissolução, a ligação por reação ocorre quando há o transporte de moléculas, íons ou átomos de um ou ambos componentes do compósito para a interface. Exemplos desse tipo de ligação por transporte difusivo se encontram em sistemas como fibra de vidro/polímero, metal/metálico, metal/cerâmico e cerâmico/cerâmico.

Assim sendo, a ligação química dar-se-á quando houver uma boa compatibilidade entre os grupamentos químicos da matriz e os da fibra. PMC (*Polymeric Matrix Composite* – Compósito de Matriz Polimérica) cujas matrizes são poliolefinas geralmente não possuem boa compatibilidade com reforços fibrosos, especialmente como a fibra de vidro. A solução usual para tal deficiência é o uso de AA especialmente do tipo silânico, o qual serve como ‘ponte’ entre o reforço e a matriz: por possuir em sua estrutura química uma terminação apolar (a qual se ligará à matriz poliolefínica) e uma polar (a qual se ligará ao reforço), o AA permite que



haja maior adesão entre fibra-matriz. Como a resistência da ligação química é também função da quantidade de ‘pontes’ que ocorrem na interface, o uso do AA combinados podem promover efeito sinérgico no material.

### 3.2 Comportamento térmico de polímeros

Os polímeros se comportam diferentemente com a mudança de temperatura, a qual influencia em seu comportamento mecânico. Ao se projetar um componente polimérico, tem-se que levar em conta três temperaturas características dos polímeros; a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) e, para polímeros semicristalinos, a temperatura de cristalização ( $T_c$ ).

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é definida como a temperatura média da faixa de temperatura na qual se observa o movimento de segmentos moleculares da cadeia principal devido ao ganho de energia térmica (23). Em temperaturas abaixo da  $T_g$ , as cadeias se encontram “congeladas”, ou seja, não há mobilidade, tornando o material rígido ou duro, apresentando pouca deformação (semelhante a um vidro) (24). Para termoplásticos amorfos, como PMMA, PC ou poliestireno (PS), a  $T_g$  delimita a temperatura de uso, acima da qual o material perde a rigidez, o que o torna inviável para uso como material estrutural.

Entre os diversos fatores que afetam os valores da  $T_g$  e os valores da  $T_m$ , podem-se destacar dois: flexibilidade da cadeia principal e interação entre as cadeias (25).

a) Flexibilidade da cadeia principal: esse fator pode ser pensado como a ‘rigidez de sistemas bloco-mola acoplados’: quanto mais rígida a mola (ou seja, a força das ligações entre átomo-átomo ou átomo-grupamento), menos o bloco oscilará. De forma análoga, para um polímero que contenha ligações do tipo  $-C-C-$  ou  $-C-O-$ , é esperado que este possua mais flexibilidade na cadeia principal se comparado a um polímero que tenha ligações do tipo  $-C=C-$  ou  $-C-(C_6H_4)-$ , justamente pelo fato das ligações C-C e C-O possuírem menor energia de ligação.

A possibilidade de rotação das moléculas também é influenciada pela flexibilidade da cadeia principal. Essa rotação é diretamente relacionada com a quantidade de volume livre ( $V_f$ ) específico do material (diferença entre o volume específico total menos o volume do

empacotamento). Quanto menor for o valor de  $V_f$ , devido, por exemplo, à presença de grupos laterais volumosos, maior será o valor da  $T_g$ .

b) Interação entre as cadeias: a interação entre as cadeias poliméricas deve ser encarada como a atuação das forças secundárias no interior do material, como forças do tipo dipolo-dipolo, dipolo induzido, ligações de Hidrogênio e forças de Van der Waals, sendo acentuadas principalmente pela presença de grupos laterais polares (e.g.:  $-Cl$  em um PVC).

A  $T_m$  denota a temperatura na qual o domínio cristalino do polímero se desfaz, tornando o material amorfo. A  $T_m$ , diferentemente de cerâmicos e metais, ocorre em uma faixa e não em um valor único devido à presença de cristais com diferentes tamanhos e perfeições, o que faz com que a estrutura gradativamente seja fundida. Para temperaturas acima desse valor, o polímero pode escoar, comportando-se como um fluido viscoso (26).

Da mesma forma que a  $T_g$ , a  $T_m$  também é influenciada por fatores estruturais do polímero, destacando-se, principalmente, dois: presença de grupamentos polares na estrutura da cadeia principal e o tamanho do cristal (26).

a) Presença de grupamentos polares na cadeia: a flexibilidade da cadeia e a intensidade das forças de interação são fatores que influem na faixa da temperatura de fusão do polímero, a qual pode ser determinada pela equação da Energia Livre de Gibbs (Equação 2).

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \text{Equação 2}$$

Quando o polímero semicristalino é submetido à transição de fase de sólido para o líquido no estado fundido, os termos  $\Delta H$  e  $\Delta S$  correspondem a  $\Delta H_m$  e  $\Delta S_m$ , respectivamente, a intensidade das forças de interação e da flexibilidade das cadeias.

Quando  $T = T_t$  (onde 't' indica uma transição de estado do polímero, como transição vítrea ('g'), cristalização ('c') ou fusão ('m')), o termo  $\Delta G$  se torna nulo, a equação 2 é reescrita na forma dada pela Equação 3.

$$T_t = \frac{\Delta H_t}{\Delta S_t} \quad \text{Equação 3}$$

Dessa forma, quanto mais intensas forem as forças de interação (ou seja, grupos laterais muito polares, como aminas, carbonilas, nitrilas, os quais farão as cadeias interagirem), maior será os valores de  $\Delta H_t$  e  $T_t$ . Da mesma forma para a cadeia principal,

quanto mais rígida a mesma for, menor será a flexibilidade desta, fazendo com que o valor de  $\Delta S_f$  seja menor.

b) Tamanho do cristalito: cristais grandes e bem ordenados de um polímero semicristalino X, por terem uma estrutura mais estável e mais coesa, precisarão de mais energia para afastar os átomos uns dos outros e desfazer a estrutura, comparado a cristais pequenos desse mesmo polímero.

A temperatura de cristalização ( $T_c$ ) é uma temperatura de valor intermediário ao de  $T_g$  e  $T_m$ . O polímero no estado fundido só conseguirá iniciar o processo de cristalização ao vencer a barreira energética deste processo. Quando os primeiros núcleos atingirem um tamanho mínimo (dito crítico), o processo de nucleação (e posterior crescimento dos cristais) se inicia. (25).

Para que o polímero possa ser cristalizável, há alguns fatores relacionados à estrutura nas cadeias e nos grupos laterais que devem ser atendidos. (27)

- i) Simetria da cadeia;
- ii) Presença de grupos laterais pequenos;
- iii) Apenas um grupo lateral ligado a um átomo da cadeia principal;
- iv) Estereoespecificidade;
- v) Taxa de resfriamento;

### 3.3 Comportamento viscoelástico de polímeros

Polímeros são definidos como materiais viscoelásticos, cuja resposta frente a uma solicitação mecânica é dependente da frequência e da temperatura (26). Essa definição é devida a um comportamento bastante peculiar como material de engenharia, por combinar características de um sólido elástico (ou seja, Hookiano) e de um líquido viscoso.

Ao contrário de um material cerâmico ou um material metálico, ao se aplicar uma tensão cíclica  $\sigma(t)$  em um polímero ideal, a resposta a essa solicitação – ou seja, uma

deformação  $\gamma(t)$  – é instantânea. Para ilustrar como o polímero ideal se comporta, pode-se modelar a tensão (Equação 4) e a deformação (Equação 5) como funções trigonométricas, cujos valores são tempo-dependentes:

$$\sigma(t) = \sigma_o * \text{sen}(\omega * t) \quad \text{Equação 4}$$

$$\gamma(t) = \gamma_o * \text{sen}(\omega * t) \quad \text{Equação 5}$$

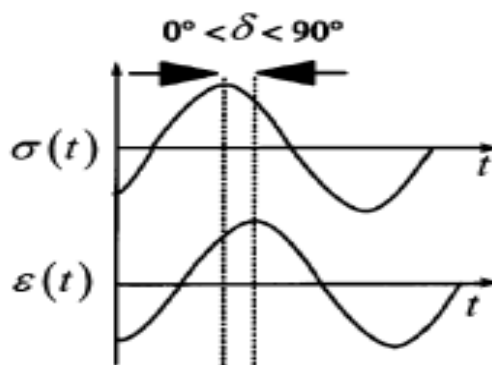
Onde  $\sigma_o$  e  $\gamma_o$  correspondem aos máximos de tensão e deformação e  $\omega$  corresponde à frequência angular.

Na prática, o tempo de resposta entre o material ser tensionado e a deformação correspondente diferem por um ângulo  $\delta$  (ângulo de fase) (entre 0 a  $\frac{\pi}{2}$ ), característica da viscoelasticidade dos polímeros (28). Dessa forma, as equações 6 e 7 devem ser reescritas de forma a prever o ‘atraso’ do material em responder ao esforço aplicado. Logo, tem-se:

$$\sigma(t) = \sigma_o * \text{sen}(\omega * t) * \cos(\delta) + \sigma_o * \cos(\omega * t) * \text{sen}(\delta) \quad \text{Equação 6}$$

$$\gamma(t) = \gamma_o * \text{sen}(\omega * t) \quad \text{Equação 7}$$

Para ilustrar a diferença de fase entre a tensão e a deformação, a Figura 2 mostra as funções senoidais defasadas pelo ângulo  $\delta$ .



**Figura 2.** Representação da resposta dinâmica da tensão ( $\sigma$ ) e da deformação ( $\gamma$ ) em função do tempo. Modificado de (28).

Uma análise mais detalhada da última equação gerada leva a observação do fenômeno da viscoelasticidade em polímeros: o primeiro termo na soma remete à componente em fase com

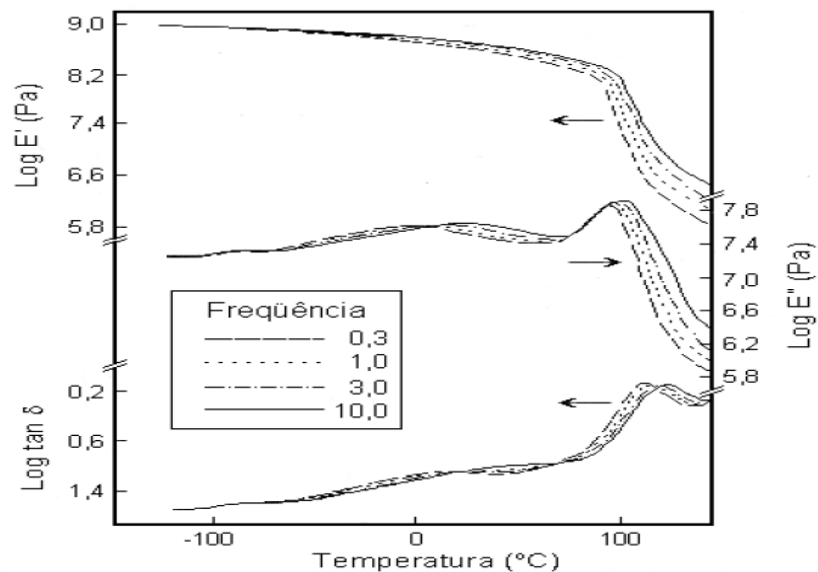
a deformação, a qual está relacionada com a energia armazenada elasticamente ( $E'$ ); em contrapartida, o segundo termo está defasado em  $\frac{\pi}{2}$  da deformação, o qual se relaciona aos efeitos de viscosidade (energia dissipada) ( $E''$ ) (29).

A razão entre ambos os módulos gera uma grandeza denominada tangente de perda  $\tan(\delta)$ , dada pela Equação 8.

$$\tan(\delta) = \frac{E''}{E'} \quad \text{Equação 8}$$

Essa grandeza pode ser compreendida como a razão entre os efeitos de viscosidade e de elasticidade do polímero (fricção interna ou amortecimento). Logo, é esperado que, para polímeros muito rígidos, o valor de  $\tan(\delta)$  seja pequeno, enquanto que para polímeros mais flexíveis, o contrário ocorre.

A variação dos módulos  $E'$  e  $E''$  com a temperatura e a razão entre estes ( $\tan(\delta)$ ) são geralmente determinados por DMA (*Dynamical Mechanical Analysis* ou Análise Dinâmico-Mecânica). Tanto a frequência como a temperatura afetam a resposta do material quando solicitado. A Figura 3 ilustra a influência da variação dos módulos com a temperatura para diferentes frequências de ensaio.



**Figura 3.** Curva de DMA para diferentes frequências de análise. Modificado de (30).

Alterações no comportamento do material indicam mudança do estado vítreo para o borrachoso e a  $T_g$  pode ser determinada a partir da descontinuidade na curva  $\log E'$  versus temperatura, como o máximo do pico na curva  $\log E''$  ou  $\log \tan (\delta)$  versus temperatura.

### 3.4 Compósitos de Polipropileno

Os homopolímeros e copolímeros, quando carregados com grande percentual de carga, quando misturados com outros polímeros (na forma de blendas) ou com quantidades significativas de um aditivo tem suas propriedades mecânicas (principalmente impacto, flexão e tração) alteradas consideravelmente e custo de produção reduzido (30). Esses materiais, conforme sua composição, são denominados compósitos termoplásticos (ou plásticos reforçados), mantendo sua capacidade de ser moldado pela ação do calor. Destacam-se entre estes materiais os compostos e compósitos à base de polipropileno (PP), poliamidas (PA 6, PA 66), policloreto de vinila (PVC) e o copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA).

O PP se destaca entre polímeros termoplásticos por apresentar características versáteis, como excelentes propriedades mecânicas, baixo custo, ótima processabilidade (31), alta resistência ao impacto e alta temperatura de deflexão térmica (4). Contudo, para aplicações onde se fazem necessárias propriedades mecânicas excelentes, é necessária a adição de aditivos, como cargas e reforços para atender às exigências de projeto. Baseado no tipo de aditivo, carga ou reforço adicionado, os compósitos de PP são divididos em seis principais categorias (30).

- i) PP reforçado com carga mineral (e.g.s.: talco e  $\text{CaCO}_3$ );
- ii) PP reforçado de alta performance (e.g.s.: mica e fibra de vidro);
- iii) PP com alto impacto (e.g.: copolímero de PP + carga mineral + elastômero);
- iv) PP retardante de chama (e.g.:  $\text{SbO}_3$  + Compósito organohalogenado);
- v) PP com Alta Resistência do Fundido (PP com ramificações longas introduzidas);
- vi) TPV's (Termoplásticos Vulcanizáveis);

### 3.4.1 PP reforçado com carga mineral

A adição de carga mineral no polipropileno, inicialmente, como carga de enchimento, conferiu ao compósito de PP ganhos em termos de performance e flexibilidade em termos de fabricação (e.x.s.: extrusão por perfis, extrusão convencional e termoformagem). Destacam-se principalmente como cargas minerais talco e carbonato de cálcio.

O talco é o reforço mineral inorgânico mais utilizado como carga no PP. Inicialmente, sua aplicação visava baixar o custo de produção (32) e, posteriormente, passou a ser utilizado como reforço, visando melhoria de propriedades mecânicas e térmicas. A adição de talco na matriz de PP causa um aumento de propriedades como módulo elástico, resistência à tração e à flexão, maior resistência ao risco, menor coeficiente de expansão térmica, maior HDT (*Heat Deflection Temperature* – Temperatura de Deflexão Térmica) (33), melhor moldabilidade (e, conseqüentemente, menor encolhimento na moldagem) (34). Graças a essa gama de propriedades, é possível a aplicação desse compósito em conexões sem junta (*jointless connection*) e componentes ‘zero-gap’, como para-choques de carro, por exemplo.

Sua principal desvantagem em termos de uso reside na origem de sua extração: baseado na localização da jazida, o talco pode apresentar tanto caráter hidrofóbico quanto hidrofílico. Logo, um componente à base de PP com talco hidrofílico fica sujeito à absorção de água, danificando a estética do componente.

O carbonato de cálcio é, também, extremamente atrativo como reforço, tendo maior diversidade de aplicações comparadas ao talco. As quantidades utilizadas geralmente ficam em torno de 20 a 40% em massa no compósito.

A principal diferença dos compósitos de PP/carbonato de cálcio para os compósitos de PP/talco está em um maior valor de tenacidade ao impacto (36) e pouco decréscimo do módulo. Em relação ao PP puro, há um considerável ganho de rigidez, estabilidade dimensional e nas propriedades térmicas (36). A aplicação de carbonato de cálcio permite que o PP com carbonato de cálcio possa ser utilizado para produção de canos de esgoto e itens para jardinagem, por exemplo.

A Tabela 1 mostra os valores de propriedades de compósitos de PP com talco e carbonato de cálcio, onde se pode verificar a influência destas cargas nas propriedades físicas, mecânicas e térmicas dos mesmos.

**Tabela 1.** Propriedades mecânicas de PP reforçado por carga mineral.

Material	Teor de reforço (%)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Módulo de Flexão (MPa)	Resistência à Tração (MPa)	Resistência ao Impacto Izod 23°C (J/m)	HDT 0,445 MPa (°C)	Dureza Rockwell R
PP	0	0,9	1650	35	43	97	99
PP + talco (máxima rigidez)	40	1,24	2900	29	27	127	99
PP + CaCO <sub>3</sub> (alta rigidez)	40	1,24	2200	26	32	105	94
PP + CaCO <sub>3</sub> especial (rigidez/alto impacto)	40	1,22	2070	23	59	100	-

**Modificado:** (30)

Apesar da melhoria de algumas propriedades mecânicas, o uso de cargas minerais apresenta algumas limitações inerentes ao processo como a de altas quantidades tornar o sistema pobremente disperso, levando a menores propriedades mecânicas. A solução utilizada na fabricação de compósitos é o uso de agentes de acoplamento, os quais melhoram a compatibilidade entre a matriz e o reforço assim como a dispersão das partículas no polímero fundido.

#### 3.4.2 PP reforçado de alta performance

Compósitos de PP de alta performance são reforçados principalmente por mica e por fibra de vidro. A diferença entre estes compósitos de PP está principalmente no nível dos valores das propriedades mecânicas alcançadas, muito superiores as de PP com talco ou com carbonato de cálcio.

A mica é uma designação genérica para minerais à base de aluminossilicato de potássio hidratados. Seu aspecto pode ser na forma de lâminas ou também na forma de chapas muito delgadas, possuindo A.R entre 50-100. Devido às suas excelentes propriedades mecânicas, elétricas e térmicas, possui vasta aplicação como reforço em matrizes poliméricas, principalmente para poliésteres, poliamidas, epóxis e poliuretanas. (37)



A Tabela 2 mostra os valores das propriedades mecânicas e térmicas de compósitos de PP reforçados por carga mineral e mica (compósitos de alta performance).

**Tabela 2.** Quadro comparativo entre compósitos de PP com carga mineral e com reforço particulado para compósitos de alto desempenho.

Propriedade	Norma ASTM	PP puro	PP com mica (sem tratamento)	PP com mica (com tratamento)	PP com talco	PP com carbonato de cálcio
Módulo Elástico (MPa)	D790	1500	6400	7600	4700	2900
Resistência à Tração (MPa)	D638	32	28	43	30	19
Impacto Izod 23°C (Entalhado) (J/m)	D256A	31	32	35	24	40
HDT 1,820 MPa (°C)	D648	56	89	108	78	84

Fonte: (30)

A utilização de mica no PP aumenta significativamente o valor da temperatura de HDT praticamente em 100% se comparado ao PP. Esse aumento permite que *grades* de PP com mica sejam utilizados na indústria automotiva em componentes como baterias e suporte para ventoinhas.

As fibras de vidro (FV) se destacam como principal reforço utilizado em compósitos seja de PP ou de outra matriz termoplástica. As razões se devem ao baixo custo, excelentes propriedades de isolamento, alta resistência à radiação e alta resistência mecânica (37). Entre os diferentes tipos de FV utilizadas, destaca-se o tipo E, devido a maiores valores de alongamento na ruptura (comparado com as outras FV), tempo de vida em fadiga e resistência à corrosão (4).

Conforme mencionado no item 3.1, as FV são usualmente revestidas com silanos e/ou lubrificantes para evitar a quebra e para melhorar a adesão entre fibra e matriz. O uso de agentes de acoplamento também é uma prática bastante difundida, destacando-se principalmente *grades* à base de graftização com anidrido maleico ou ácido acrílico. O aumento na adesão, por exemplo, de um compósito de FV com PP maleatado comparado a um PP puro chega a valores de 50% para o mesmo teor de fibra de vidro, demonstrando a influência do agente de acoplamento (37).

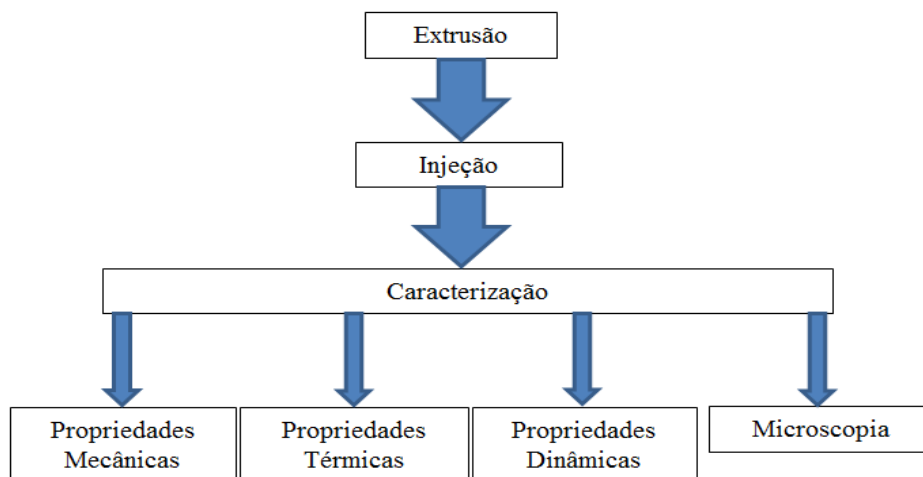
## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

Para a produção dos compósitos neste trabalho, foi utilizado como matriz PP homopolímero H301, com índice de fluidez (IF) de 10g/10min (230°C/2,16kg) fornecido pela Braskem. A fibra de vidro (FV) curta utilizada foi do tipo *E-glass*, comprimento inicial de 4,5 mm, diâmetro inicial de 10 µm e tensão de ruptura da ordem de 10 GPa fornecida pela CPIC. Os AA PP-g-AM (1,0% de anidrido maleico em massa) e EPDM-g-AM (0,5% de anidrido maleico em massa) utilizados possuem IF 115g/10min (190°C/2,16kg) e 0,14g/10min (190°C/2,16kg), respectivamente e foram fornecidos pela Chemtura Brasil.

### 4.2 Metodologia

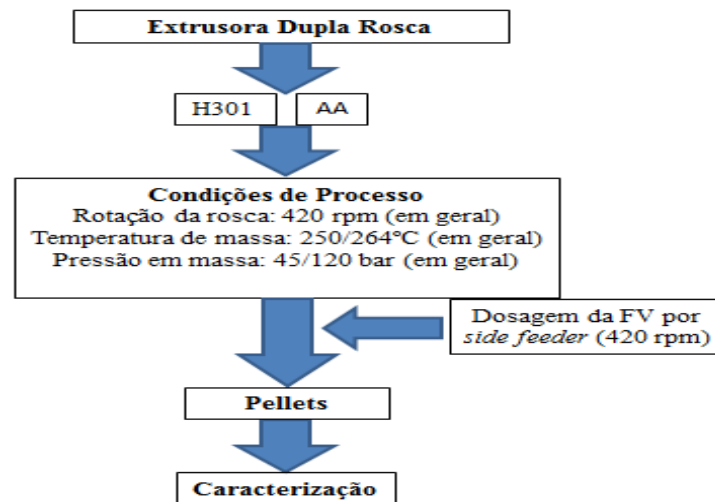
Os compósitos de PP foram obtidos por extrusão e os corpos de prova foram obtidos por injeção. A caracterização dos compósitos de PP foi realizada conforme o fluxograma mostrado na Figura 4.



**Figura 4.** Fluxograma de caracterização dos compósitos de PP/FV.

#### 4.2.1 Preparação dos compósitos de PP por extrusão

Os compósitos de PP+FV foram preparados em extrusora dupla rosca ZSK 26 corrotante, conforme o fluxograma mostrado na Figura 5. O diâmetro da rosca era 26 mm, e o L/D de 40, tendo razão  $D_i/D_o$  de 1,55, com produção de 30 kg/h (com produção máxima de 100 kg/h). Com o intuito de causar menos fragmentação na Fibra de Vidro durante o processo, e, conseqüentemente, evitar perda nas propriedades dos compósitos, utilizou-se um alimentador lateral (*side feeder*) na zona 9 da extrusora, utilizando uma rotação fixa de 420 rpm.



**Figura 5.** Rota de extrusão dos compósitos de PP/FV.

A Tabela 3 elucida os principais parâmetros de processamento utilizados na preparação das amostras de PP com 30%FV.

**Tabela 3.** Parâmetros de processamento dos compósitos de PP/FV.

Amostra	Perfil de Temperatura (°C)	$T_{matriz}$ (°C)	$T_{massa}$ (°C)	$P_{massa}$ (bar)	Rotação da rosca (RPM)
H301+30%FV			253/261	48/131	650
H301+30%FV+0,5%PP-g-AM			250/264	36/100	420
H301+30%FV+1,0%PP-g-AM	195/215/225		254/264	38/115	420
H301+30%FV+2,0%PP-g-AM	230/235/240	285	253/262	49/130	650
H301+30%FV+0,5%EPDM-g-AM	245/245/250		256/264	46/115	420
H301+30%FV+1,0%EPDM-g-AM			258/264	47/112	420
H301+30%FV+2,0%EPDM-g-AM			258/264	47/120	420

#### 4.2.2 Injeção dos compósitos

A injeção dos compósitos para obtenção dos corpos de prova para os ensaios de tração, flexão e impacto Izod foi feita em uma injetora Arburg seguindo as normas ASTM D3641-12 e ASTM D4101-10 (39, 40). A Tabela 4 explicita as condições de injeção utilizadas para as amostras.

**Tabela 4.** Condições de injeção dos compósitos.

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
Colchão (cm <sup>3</sup> )	2,5	t <sub>Recalque</sub> (s)	15
Comutação (cm <sup>3</sup> )	6	V <sub>dosagem</sub> (cm <sup>3</sup> )	32,5
P <sub>Injeção</sub> (bar)	540-580	Vazão (cm <sup>3</sup> /s)	17
P <sub>Recalque</sub> (bar)	340-380	T <sub>massa</sub> (°C)	220
t <sub>Injeção</sub> (s)	1,8	T <sub>molde</sub> (°C)	60

### 4.3 Caracterização

#### 4.3.1 Ensaio de Impacto

A determinação da resistência ao impacto das amostras foi feita através do ensaio de impacto Izod nas temperaturas de -20°C e 23°C de acordo com a norma ASTM D256-5A (41). Para tanto, utilizou-se um equipamento Ceast modelo Resil Impactor e o martelo de 4,0 J. As dimensões utilizadas para os CP foram 12,7 x 65 x 3,14mm.

Dependendo do tipo de quebra que ocorre no CP após a queda do martelo, o tipo de quebra pode ser classificado como:

- i) *Complete break* (C) (Quebra completa): CP é totalmente fraturado, gerando duas peças;
- ii) *Hinge break* (H) (Quebra na forma de uma dobradiça): CP fratura completamente; contudo, não há separação em duas peças como visto no tipo ‘C’: há a geração de uma ‘dobradiça’ (*hinge*) que une as duas porções;

- iii) *Partial break* (P) (Quebra parcial): na quebra do tipo ‘P’ o intervalo de fratura é inferior a 90% da distância entre o vértice entalhado e o lado oposto ao entalhe; logo, o CP não consegue ser partido em dois e tampouco é unido por uma ‘dobradiça’;
- iv) *Non-break* (NB) (Sem quebra): quando o CP apresenta fratura inferior a 90%;

#### 4.3.2 Ensaio de Flexão

A determinação do módulo de flexão e da resistência à flexão dos compósitos foi obtida através da execução do ensaio de flexão em um equipamento Instron 4204 de acordo com a ASTM D790-07 (42) na condição A pelo método de 3 pontos. Todas as amostras foram testadas na taxa de deformação de 0,01 mm/mm/min, mantendo a distância (*span*) de 51,2 mm entre os apoios e utilizando uma célula de carga de 1 kN. As dimensões utilizadas para os CP foram, respectivamente, 128,8 x 12,8 x 3,16mm.

#### 4.3.3 Ensaio de Tração

O ensaio de tração foi realizado de acordo com a ASTM D638-10 (43) na temperatura de 23°C com velocidade de tracionamento de 5 mm/min em um equipamento Instron 5381 e com uma célula de carga de 5 kN. O tipo de corpo de prova utilizado foi o tipo I (165 x 19 x 3,2mm) e a distância entre as garras foi de 115 mm. Informações como Módulo Elástico Secante 1%, Alongamento na Ruptura, Tensão de Escoamento e Tensão de Ruptura foram obtidos através dos resultados do ensaio.

#### 4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A superfície de fratura das amostras submetidas ao ensaio de impacto Izod (Temperatura: 23°C; Energia do Martelo: 4,0 J) foi inspecionada em um MEV, modelo Hitachi TM-1000, aplicando-se uma tensão de aceleração de 15 keV e utilizando-se um detector de BSE (*Back Scattering Electrons* – Elétrons Retroespalhados). A região de

observação é a de fratura frágil, oposta ao entalhe do CP do ensaio de impacto Izod evitando a influência do resfriamento da parede do molde e seu contato com a mistura no estado fundido por não serem representativas do todo. As magnificações utilizadas para a obtenção de todas as imagens foram 150x e 500x, por permitirem melhor visualização da superfície de fratura e do descolamento das fibras da matriz, respectivamente.

#### 4.3.5 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

A técnica de Calorimetria Diferencial Exploratória (*Differential Scanning Calorimetry*) foi empregada para determinar se o teor de AA e a sua natureza influenciam em as propriedades térmicas como temperatura de fusão ( $T_m$ ) e temperatura de cristalização ( $T_c$ ) utilizando um calorímetro Q1000 TA Instruments. Para a calibração do aparelho, utilizou-se o elemento químico Índio (Temperatura de Fusão: 156,61°C; Entalpia molar de fusão: 3263 J/mol). Todas as análises investigadas foram realizadas em atmosfera de gás nitrogênio e panelas padrões de Alumínio, seguindo as ASTM D3418-12, E794-06 e E793-06 (44-46).

As medidas de calorimetria foram realizadas utilizando 5-7 mg de cada amostra na seguinte programação de temperatura:

- i. Primeiro aquecimento: visando eliminar o histórico térmico (e, também, qualquer influência do processamento), aqueceu-se a amostra a partir de -20°C até 200°C, durante o qual se determinou a  $T_{m1}$ . Ao atingir esta temperatura, o sistema foi mantido em isoterma por 5 minutos;
- ii. Resfriamento: visando a determinação da ( $T_c$ ), o sistema foi resfriado de 200°C até -20°C. Ao atingir esta temperatura, o sistema foi mantido em isoterma por 5 minutos;
- iii. Segundo aquecimento: objetivando a determinação da  $T_m$  da amostra, o sistema foi novamente aquecido de -20°C até 200°C e, ao atingir esta temperatura, manteve-se em isoterma por 5 minutos.

Para a determinação correta de cristalinidade, entalpia de fusão e de cristalização, os valores obtidos através desse ensaio foram multiplicados por um fator de  $\frac{1}{0,7}$ , de forma a desconsiderar as porções de 30%FV nas amostras e considerar apenas a porção referente à matriz e ao AA.

#### 4.2.6 Análise Dinâmico-Mecânica por Varredura de Temperatura (DMA-TS)

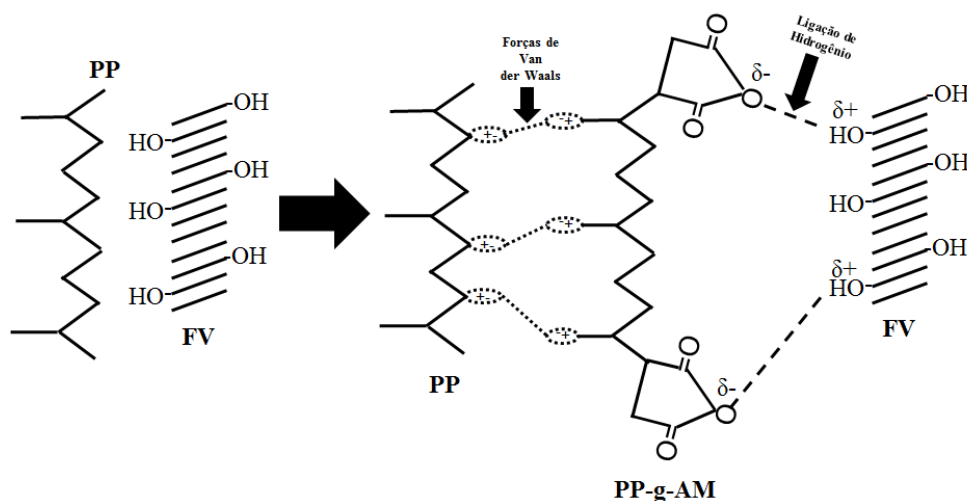
Os valores dos módulos  $E'$ ,  $E''$  e  $T_g$  foram obtidos a partir da Análise Dinâmico-Mecânica por Varredura de Temperatura (*Dynamic Mechanic Analysis by Temperature Sweeping* - DMA-TS) utilizando um equipamento DMA Q800. O espectro de DMA-TS foi obtido utilizando uma amplitude de 100 $\mu$ m em um intervalo de temperatura de (-50 a 100°C). Para as análises de DMA-TS foram utilizadas as ASTM E1640-13, D4092-07 e D4065-12 (47-49). Os corpos de prova tinham dimensão média de 18,070 x 12,910 x 3,15mm.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A incorporação do agente de acoplamento em compósitos gera novo tipo de interação na interface matriz e fibra, melhorando a transferência de carga da fibra para a matriz e reduz o percentual de arrancamento das fibras (*pull-out*). A justificativa para o uso de AA é a baixa interação existente entre a FV e a matriz de PP, mesmo com tratamento por *sizing*, ou a baixa adesão entre reforço e matriz.

Foram utilizados dois agentes de acoplamento neste trabalho, um à base de polipropileno e outro à base de EPDM. Ambos os polímeros foram modificados com anidrido maleico através de graftização, contendo em sua estrutura, portanto, grupos carbonila e éter, os quais fazem interação do tipo ligação de hidrogênio com os grupos hidroxilas presentes na sílica ou fibra de vidro. Por outro lado, um dos AA avaliados possui total interação com a matriz por ser polipropileno e o outro, embora seja também uma poliolefina, é um elastômero e possui menor afinidade com a matriz de PP.

A Figura 6 mostra o esquema de modificação da interface através do uso de AA. Nesta imagem, a presença de PP-g-AM gera novas ligações entre a matriz e o reforço através de interação química.



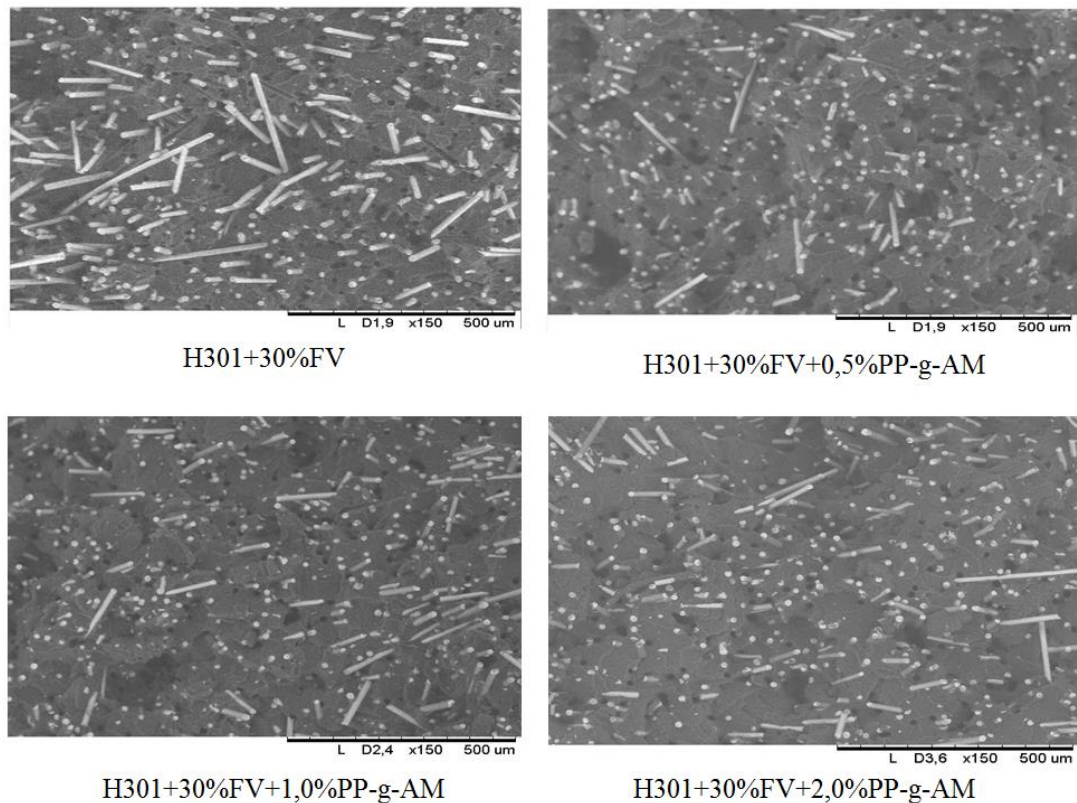
**Figura 6.** Esquema simplificado da interação química entre a matriz de PP e a FV na interface através das ligações de Hidrogênio e das forças de Van der Waals.



A interface é o local onde ocorre a transferência de esforços da fibra para a matriz, exercendo grande influência no comportamento mecânico do compósito. Uma vez que haja suficiente e adequado acoplamento entre a FV e a matriz de PP, não ocorrerá facilmente a falha do material se comparada à falha do compósito sem AA. Desta forma, devido à maior interação entre fibra e matriz, os valores de resistência ao impacto, resistência à tração e resistência à flexão variam com o teor de AA adicionado ao compósito.

### **5.1 Características morfológicas dos compósitos de PP/FV**

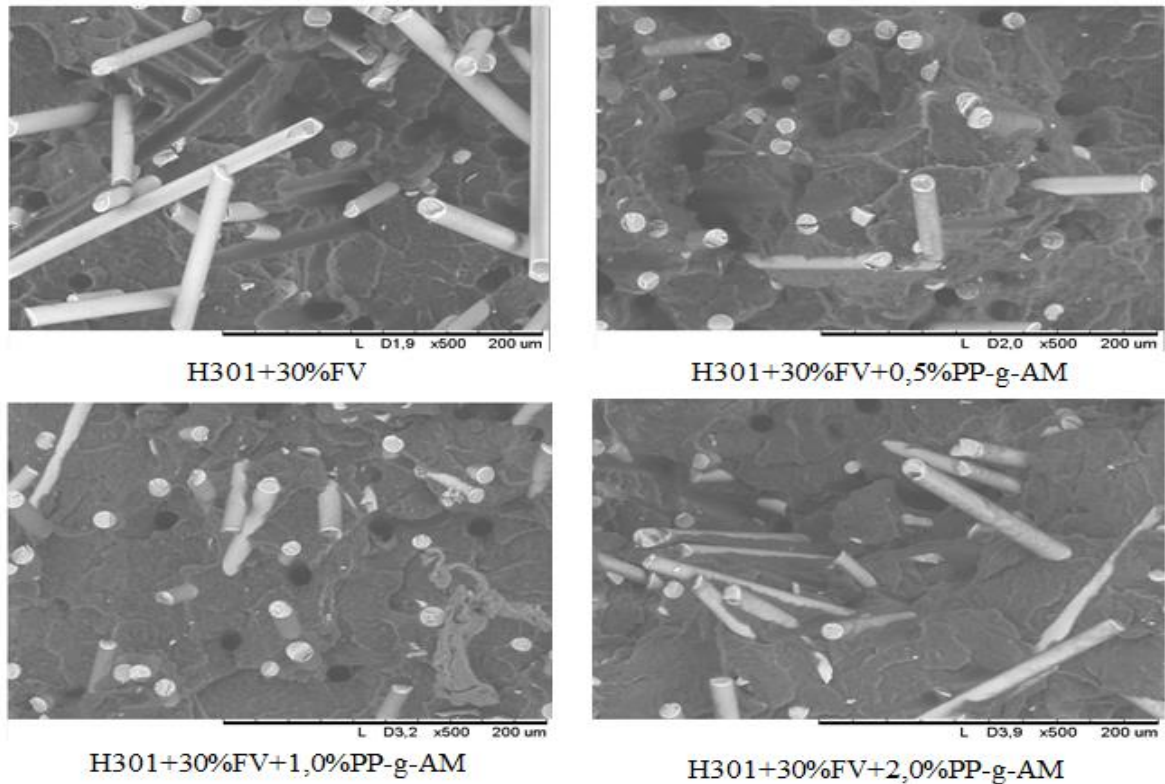
A análise morfológica permite avaliar informações relevantes para o desenvolvimento de novos materiais, como dispersão de cargas na matriz, detecção dos domínios e quão eficiente é a incorporação do reforço na matriz, no caso de compósitos. A correlação da morfologia e as propriedades do material possibilitam prever o desempenho do material durante o uso. A Figura 7 mostra micrografias de MEV dos compósitos de PP/FV/PP-g-AM, nas quais se observa a morfologia da superfície de fratura dos compósitos modificados com PP-g-AM (polipropileno graftizado com anidrido maleico). Observa-se que o compósito puro (H301+30%FV) apresenta algumas fibras intactas, com pouco ou nenhuma aderência na matriz de polipropileno, visto que estas se mantêm limpas ou não mostram restos da matriz de PP aderidas nas mesmas.



**Figura 7.** Micrografias de MEV da superfície de fratura dos compósitos PP/FV/PP-g-AM (150x).

A adição de PP-g-AM ao compósito de PP diminui o percentual de arrancamento das fibras (regiões com orifício preto) e este diminui com o aumento do teor de AA, indicando este melhora a interação entre o reforço e a matriz. Tal observação permite inferir que os compósitos com maior teor deste AA terão melhor desempenho mecânico na tração, flexão e impacto.

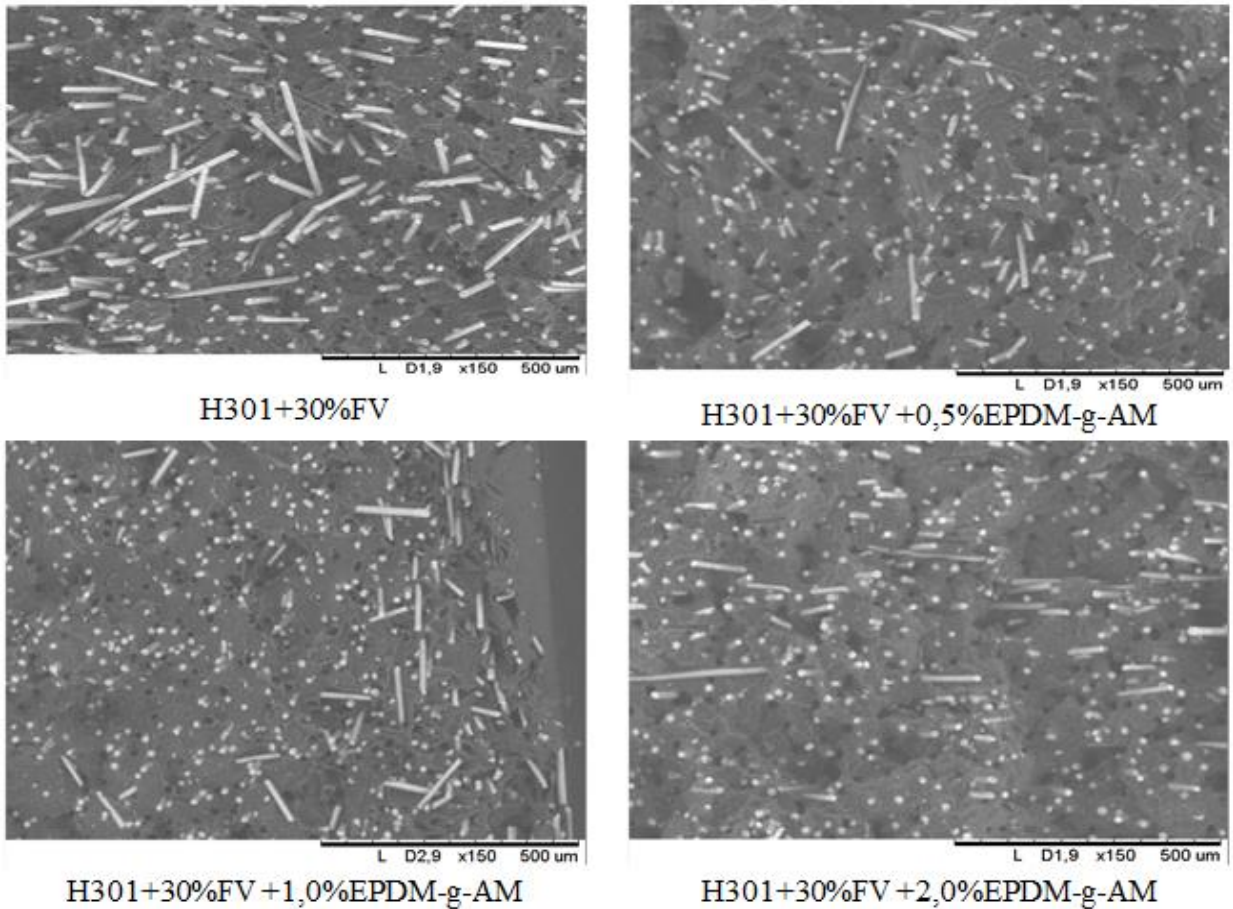
A Figura 8 mostra micrografias de MEV dos compósitos de PP/FV/PP-g-AM com aumento de 500x. Nestas se visualizam a adesão gerada entre a fibra e a matriz. O compósito puro apresenta pouca adesão entre a fibra e a matriz, sendo as FV majoritariamente aderidas mecanicamente à matriz. Em contrapartida, a adição de PP-g-AM ao compósito gera a formação de uma camada fina na superfície do reforço (vista pelo recobrimento deste), indicando a existência de adesão interfacial mais intensa à medida que o teor do compatibilizante aumenta.



**Figura 8.** Micrografia de MEV dos compósitos PP/FV/PP-g-AM ilustrando a adesão interfacial entre matriz e reforço (500x).

A Figura 9 mostra micrografias de MEV dos compósitos PP/FV/EPDM-g-AM. A superfície de fratura do compósito foi alterada quando se adicionou EPDM-g-AM como agente compatibilizante. Observa-se que o aumento do teor do AA no compósito, ao contrário do PP-g-AM, desfavorece a interação na interface entre reforço e matriz, provocando um maior arrancamento do reforço quando o material sofre fratura, visto pelo aumento do número

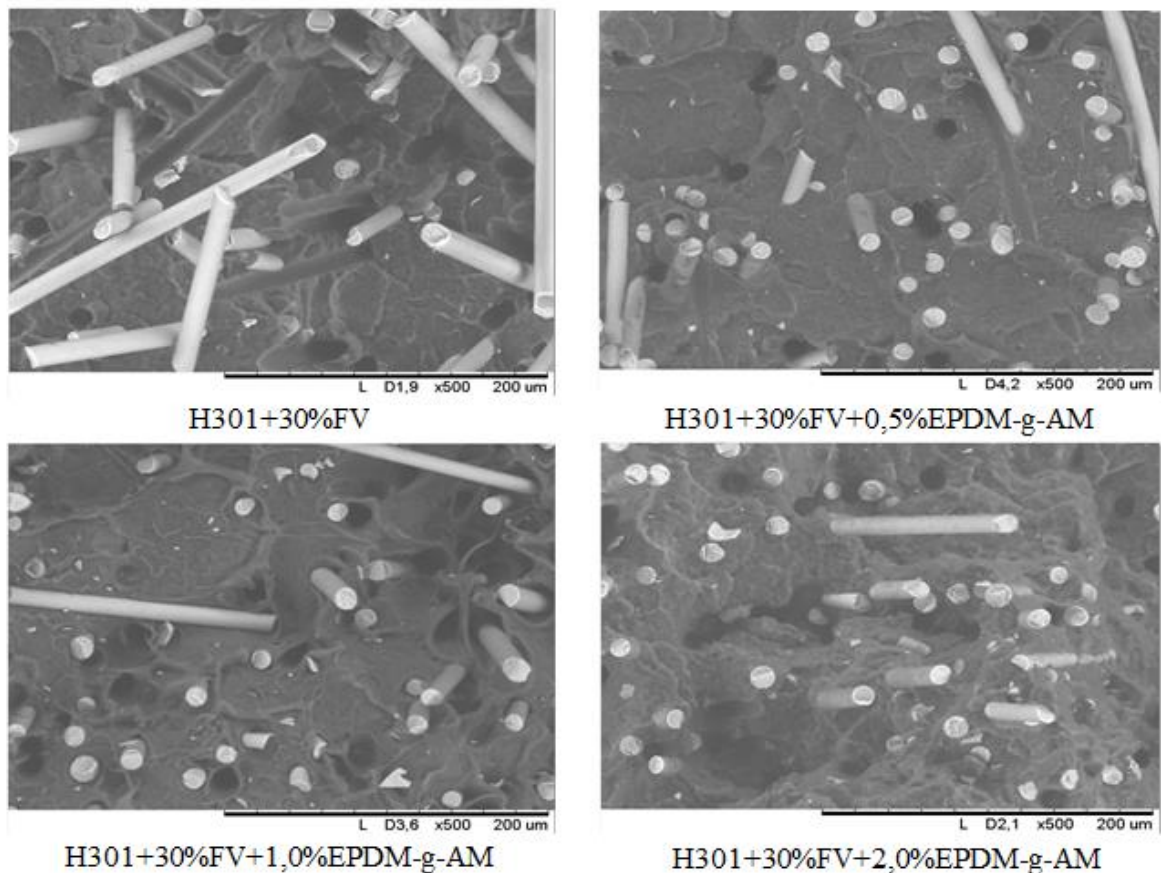
de cavidades na matriz ou aumento do *pull-out*.



**Figura 9.** Micrografias de MEV da superfície de fratura dos compósitos PP/FV/EPDM-g-AM (150x).

Em relação à integridade do reforço após a fratura, o compósito puro apresenta menor destruição das fibras comparada aos modificados com EPDM-g-AM, indicando que, embora haja baixa adesão entre reforço e matriz pela diferença de natureza química, há indícios de ancoramento da fibra na matriz, favorecendo sua integridade.

A Figura 10 mostra micrografias de MEV dos compósitos PP/FV/EPDM-g-AM. É possível visualizar a influência do EPDM-g-AM na adesão entre matriz e reforço. Pode-se observar que na ausência de AA, o reforço está pouco aderido na matriz, mas principalmente ancorado mecanicamente por esta.



**Figura 10.** Micrografia de MEV dos compósitos PP/FV/EPDM-g-AM ilustrando a adesão interfacial entre matriz e reforço (500x).

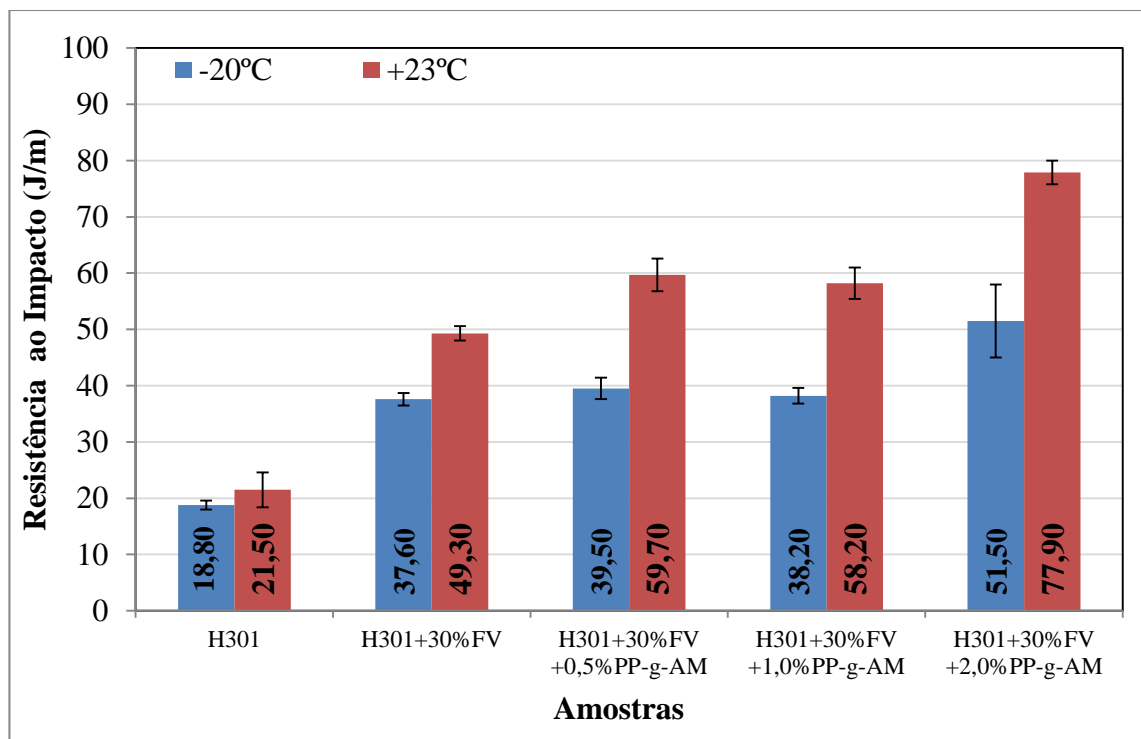
A formação de uma camada fina da matriz sobre o reforço pode ser usada como apontamento do grau de adesão entre os componentes. O aumento no teor de EPDM-g-AM com intenção de promover maior interação na interface matriz/reforço mostrou pouco eficácia conforme apontado na Figura 10. Observa-se que há grande formação de vazios com o aumento do teor, especialmente para o compósito contendo 2,0%EPDM-g-AM.

## 5.2 Avaliação da Resistência ao Impacto dos compósitos de PP/FV

O reforço da fibra de vidro na matriz de polipropileno, além de melhorar propriedades como resistência à tração e à flexão (6), tem como benefício adicional aumentar a tenacidade ou o valor da resistência ao impacto do polímero (50). Dessa forma, é esperado aumento significativo em termos de resistência ao impacto, visto que o reforço aumenta a transferência de esforço mecânico para a fibra. A fim de precisar o quão eficiente foi a incorporação desse

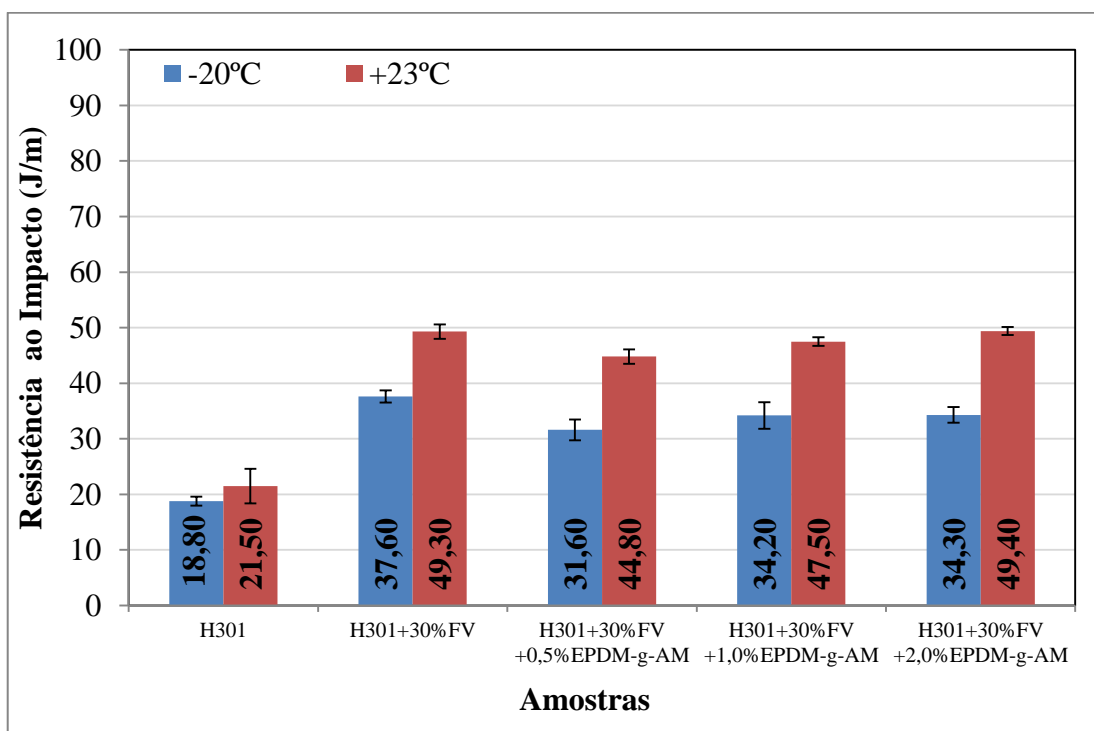
reforço à matriz e de que forma a adição de AA influenciou na resistência ao impacto, realizaram-se ensaios de Resistência ao Impacto Izod a  $-20^{\circ}\text{C}$ , com o objetivo de prever o comportamento da falha em temperatura abaixo da  $T_g$  e a  $+23^{\circ}\text{C}$ , com o objetivo de prever o comportamento do material em temperatura ambiente.

A presença de PP-g-AM no compósito promoveu melhora significativa na resistência ao impacto comparada a matriz pura e ao compósito sem AA na condição de  $+23^{\circ}\text{C}$ , conforme pode ser visualizado na Figura 11. Os compósitos contendo 0,5% e 1,0% deste AA apresentam valores próximos, sugerindo que teores de 0,5% a 1,0% não afetam esta propriedade. Em contrapartida, a amostra contendo 2,0% PP-g-AM apresentou maior tenacidade entre as modificadas, melhorando em aproximadamente 60% a resistência ao impacto do compósito puro, possivelmente pela maior interação promovida por este compatibilizante entre o reforço e a matriz. Para a temperatura de ensaio inferior ao da  $T_g$  da matriz, a adição de teores inferiores a 1,0% PP-g-AM não favorece uma melhor resistência à propagação da trinca, possivelmente pela baixa quantidade de ligações geradas por este AA.



**Figura 11.** Resistência ao impacto Izod dos compósitos PP/FV em função do teor de PP-g-AM a  $-20^{\circ}\text{C}$  e a  $+23^{\circ}\text{C}$ .

A expectativa de uso de EPDM-g-AM como agente de acoplamento no compósito PP/FV era promover um aumento na resistência ao impacto (51) em ambas as temperaturas de ensaio. Blendas poliméricas de PP/EPDM são utilizadas na fabricação de componentes no segmento automobilístico (52) que necessitam ter alta resistência ao impacto. A adição de baixos teores busca alcançar um compromisso entre as propriedades mecânicas, com pouco decréscimo da resistência à tração e módulo elástico (53). A Figura 12 mostra a variação do impacto Izod a -20 e +23°C em função do teor de EPDM-g-AM.

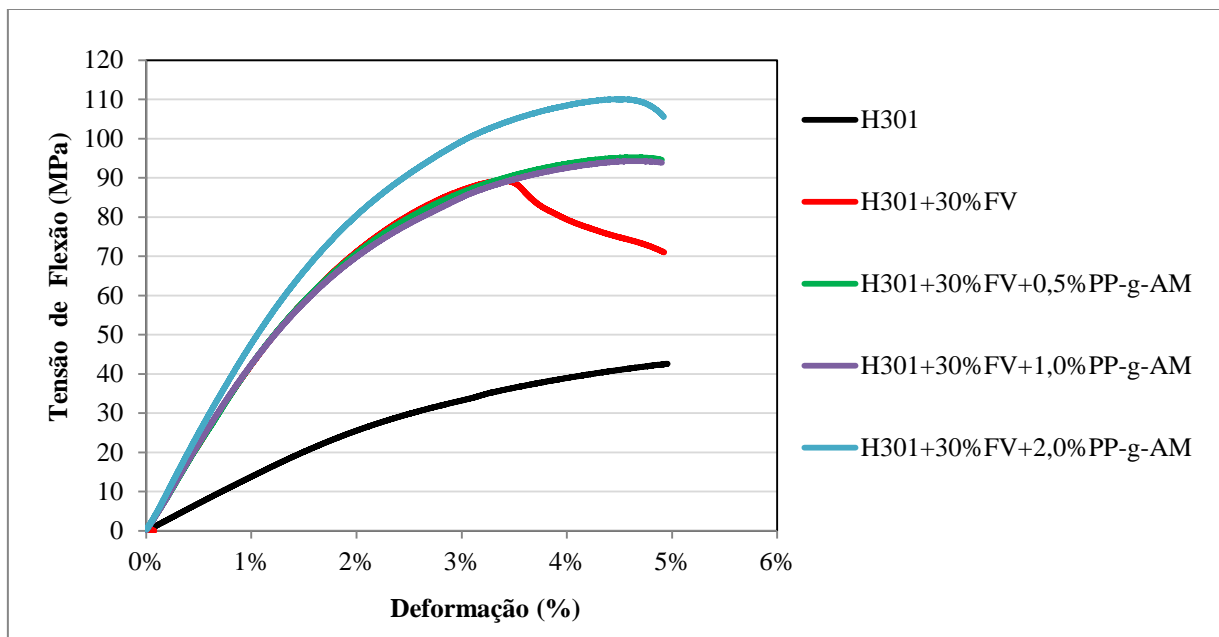


**Figura 12.** Resistência ao impacto Izod dos compósitos PP/FV em função do teor de EPDM-g-AM a -20°C e 23°C.

Os teores testados 0,5, 1,0 e 2,0% de EPDM-g-AM mostram que a incorporação deste AA diminui a resistência ao impacto (RI) do compósito PP/FV nas duas temperaturas de ensaio, se comparados aos valores encontrados para o compósito H301+30%FV sem AA. Este comportamento não esperado pode ser atribuído a dois fatores, um à provável baixa compatibilidade entre a matriz de polipropileno e o AA e o outro relacionado ao reforço/AA. Desta forma, pode-se supor que o reforço está enrijecendo o componente elastomérico, aumentando a incompatibilidade deste AA com a matriz.

### 5.3 Resistência dos compósitos de PP/FV sob flexão

A Figura 13 mostra as curvas de tensão de flexão versus deformação dos diferentes compósitos H301+30%FV com PP-g-AM. Pode-se observar que a adição do reforço FV à matriz de PP aumenta consideravelmente a resistência à flexão (RF) do polímero, gerando um aumento de 67% no módulo de flexão do PP puro. Nota-se que a FV modifica o comportamento mecânico do compósito, favorecendo o escoamento, não observado na matriz de PP, seguido de queda na resistência à flexão. Tal comportamento pode ser atribuído à fraca ou nula interação entre a matriz e a FV, o que pode gerar vazios e fácil descolamento da fibra. A adição do compatibilizante leva à formação de ligações do tipo ponte de hidrogênio com o reforço e interação de Van der Waals com a matriz, o que evita o escoamento.



**Figura 13.** Curvas de tensão de flexão versus deformação dos compósitos PP/FV/PP-g-AM.

A adição de PP-g-AM no compósito PP/FV restringe o fenômeno do escoamento observado no compósito H301+30%FV, devido à interação química na interface reforço e fibra, conforme a Figura 13 ilustra. Observa-se que com 0,5% e 1,0% deste AA não há diferença notável no comportamento do material na flexão para as amostras avaliadas, conforme pode ser visto pelos valores de tensão e módulo na Tabela 5, somente com teores superiores a 1,0%. A pouca diferença dos valores de tensão e módulo em relação ao

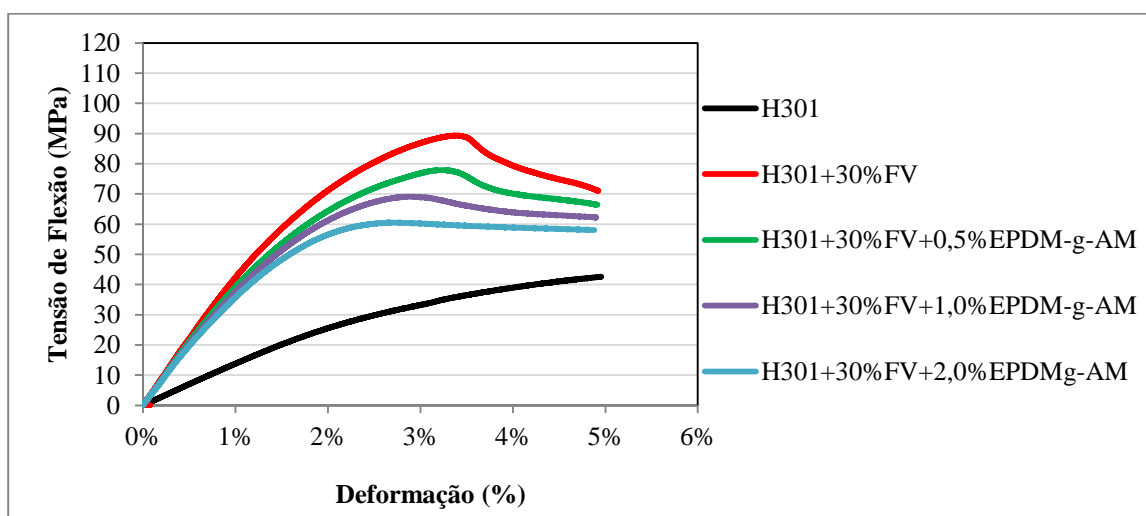


compósito H301+30%FV pode ser atribuída a pouca quantidade do AA e a influência deste nas possíveis ligações entre o reforço e a matriz.

**Tabela 5.** Resistência e módulo de flexão para os compósitos PP/FV/PP-g-AM.

Amostra	Resistência à Flexão (MPa)	Módulo de Flexão (1% Secante) (MPa)
H301	42,31±0,26	1363±14
H301+30%FV	88,83±0,45	4240±12
H301+30%FV+0,5%PP-g-AM	95,54±0,28	4267±42
H301+30%FV+1,0%PP-g-AM	94,41±0,37	4228±19
H301+30%FV+2,0%PP-g-AM	109,60±0,41	4763±20

A Figura 14 mostra as curvas de tensão versus deformação dos compósitos de PP/FV com o agente de acoplamento à base de EPDM-g-AM. A presença de EPDM-g-AM causa um decréscimo da resistência do compósito em teores até 1,0%, não inibindo o fenômeno de escoamento apresentado pelo compósito PP/FV. Tal comportamento pode ser atribuído à mesma razão que o uso deste AA diminuiu a resistência ao impacto do compósito puro, ou seja, há incompatibilidade entre a matriz de PP e as cadeias de EPDM-g-AM e maior interação com o reforço.



**Figura 14.** Curvas de tensão de flexão versus deformação para os compósitos PP/FV/EPDM-g-AM.

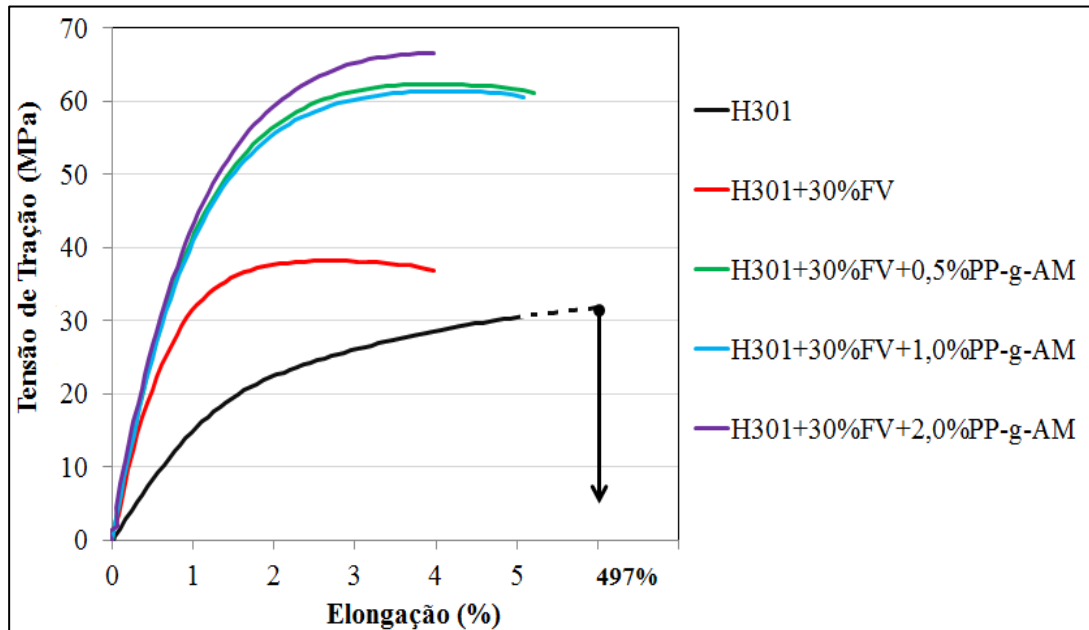
De acordo com os valores de resistência à flexão (RF) e módulo (Tabela 6), a adição do EPDM-g-AM gerou decréscimo do módulo na flexão e da RF dos compósitos à medida que o teor deste aumenta. Tal decréscimo dos valores das propriedades é esperado tendo em vista a maior deformação viscosa do elastômero se comparado ao comportamento viscoso do PP na temperatura do teste, cuja  $T_g$  (5°C) é bem superior ao do EPDM (-50°C). Pode-se inferir, através destes resultados, que um maior teor deste compatibilizante elastomérico tornará a resposta à flexão do compósito semelhante ao da matriz pura. Apesar de desfavorecer uma tenacificação da matriz do PP por ser um elastômero, no compósito, devido à presença do reforço, este AA prejudica o desempenho do material por não promover uma interação entre matriz-reforço.

**Tabela 6.** Resistência e módulo de flexão para os compósitos PP/FV/EPDM-g-AM.

Amostra	Resistência à Flexão (MPa)	Módulo de Flexão (1% Secante) (MPa)
H301	42,31±0,26	1363±14
H301+30%FV	88,83±0,45	4240±12
H301+30%FV+0,5%EPDM-g-AM	77,64±0,29	3900±19
H301+30%FV+1,0%EPDM-g-AM	69,36±0,46	3774±30
H301+30%FV+2,0%EPDM-g-AM	60,35±0,19	3552±22

#### 5.4 Resistência dos compósitos de PP/FV sob tração

A adição de FV no polipropileno gera um aumento no módulo elástico e uma diminuição considerável da elongação na ruptura, como pode ser observado nas curvas de tensão versus elongação na Figura 15. A diminuição da capacidade de deformação elástica da matriz é devida à restrição do estiramento das cadeias pela presença do reforço, dificultando o alinhamento destas na direção da sollicitação.



**Figura 15.** Curvas de tensão de tração versus alongamento para os compósitos PP/FV/PP-g-AM.

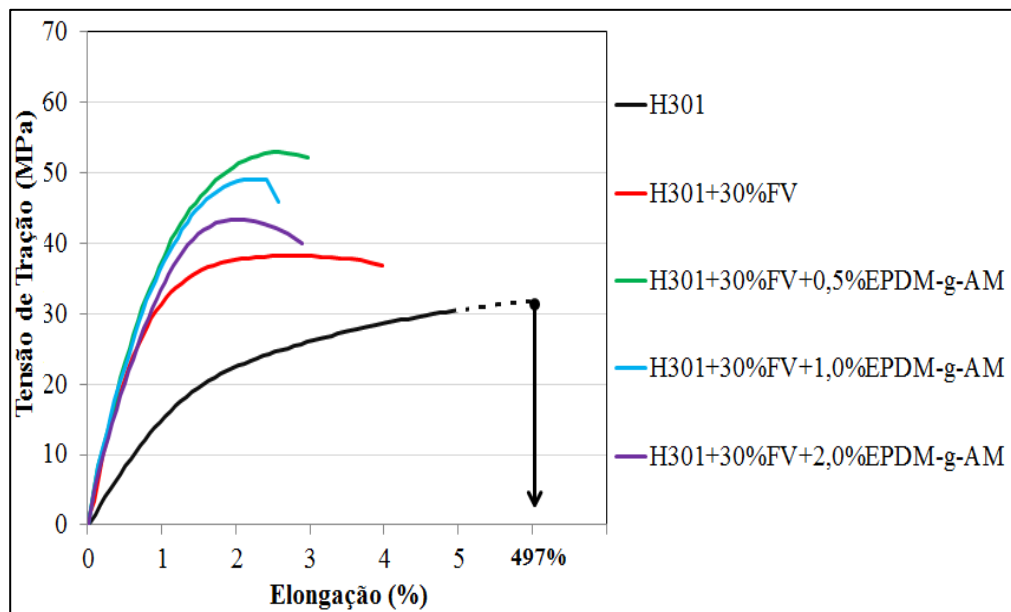
O comportamento em tração dos compósitos modificados com PP-g-AM se assemelha ao observado quando avaliados sob flexão. Compósitos com teores 0,5% e 1,0%PP-g-AM apresentaram valores de módulo elástico, resistência ao escoamento e à ruptura muito próximos, conforme pode ser observado na Tabela 7. Tal resultado sugere que o comportamento destas amostras é semelhante quanto às ligações formadas entre o reforço e a matriz. Em contrapartida, o teor de 2,0%PP-g-AM causa um aumento da tensão de ruptura do material próximo a 100% se comparado ao compósito puro sem AA, acompanhado da redução do alongamento na ruptura. O aumento significativo da resistência do compósito PP/FV com este AA pode ser explicado pelo fato do AA ser igualmente um PP e ter interação total com a matriz de PP.

**Tabela 7.** Valores das propriedades na tração dos compósitos PP/FV/PP-g-AM.

Amostra	Tensão de Escoamento (MPa)	Elongação na ruptura (%)	Resistência à Tração (MPa)	Módulo Elástico (1% secante) (MPa)
H301*	33,7±0,2	491±57,5	19,6±1,0	1484±15,4
H301+30%FV	33,26±0,1	4±0,2	38,1±0,2	3142±37,4
H301+30%FV+0,5%PP-g-AM	55,5±0,1	6±0,3	53,7±0,8	3589±13,6
H301+30%FV+1,0%PP-g-AM	55,0±0,3	6±0,2	53,3±0,5	3563±50,0
H301+30%FV+2,0%PP-g-AM	56±0,2	4±0,2	66,4±0,3	3806±59,9

\*Os reais valores foram ajustados para o intervalo de comparação;

A adição de EPDM-g-AM ao compósito PP/FV apresentou um efeito contrário ao do PP-g-AM, causando um pequeno decréscimo na resistência à tração e na elongação na ruptura, em função do aumento deste no compósito. Assim como o AA à base de PP, houve um aumento da resistência do compósito com a adição do componente elastomérico (Figura 16); contudo, o efeito foi contrário: maior teor de EPDM-g-AM no compósito promoveu menor resistência à tração do material.

**Figura 16.** Curvas de tensão de tração versus elongação para os compósitos PP/FV/EPDM-g-AM.

A menor interação entre a fibra e o AA diminui a capacidade de alongação do material e este entra em colapso antes do compósito sem AA. A Tabela 8 mostra os valores das propriedades na tração do compósito PP/FV/EPDM-g-AM, verificando-se que o AA diminui a capacidade de alongação do compósito, mas aumentando a rigidez do material.

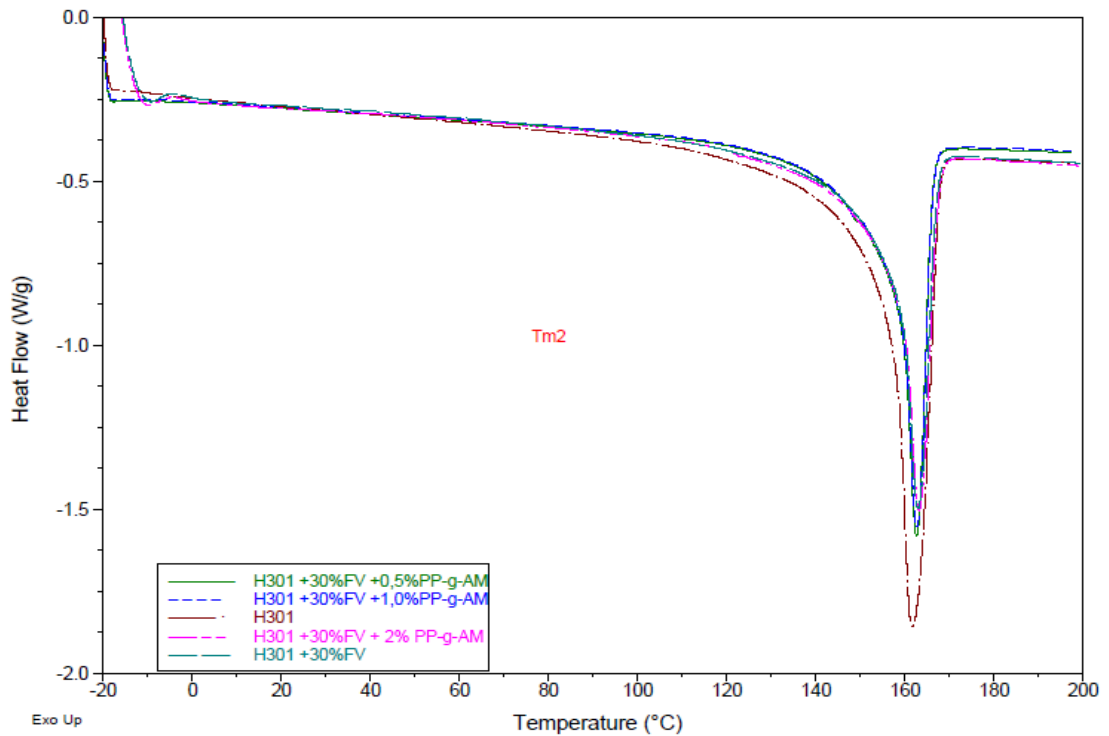
**Tabela 8.** Valores das propriedades na tração os compósitos PP/FV/EPDM-g-AM.

Amostra	Tensão de Escoamento (MPa)	Elongação na ruptura (%)	Resistência à Tração (MPa)	Módulo Elástico (1% secante) (MPa)
H301*	33,7±0,2	497±57,5	19,6±1,0	1484±15,4
H301+30%FV	33,26±0,1	4±0,2	38,1±0,2	3142±37,4
H301+30%FV+0,5%EPDM-g-AM	47,2±0,4	3±0,1	45,4±0,4	3389±44,6
H301+30%FV+1,0%EPDM-g-AM	44,5±0,1	3±0,3	40,1±2,1	3191±96,3
H301+30%FV+2,0%EPDM-g-AM	39,0±0,1	4±0,7	32,2±1,8	2882±65,8

\*Os reais valores das propriedades foram ajustados para o intervalo de comparação;

### 5.5 Avaliação do comportamento térmico dos compósitos de PP/FV

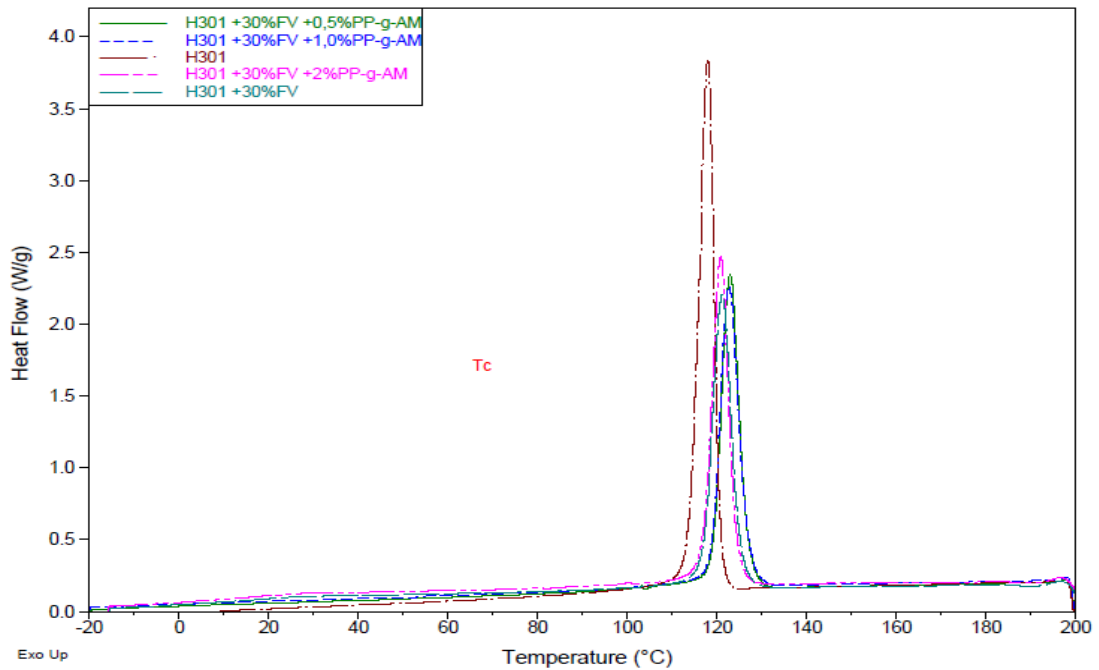
As propriedades de tração e flexão, assim como a resistência ao impacto, de polímeros semi-cristalinos e compósitos termoplásticos semi-cristalinos são fortemente influenciadas pela fração cristalina. Para avaliar o efeito do AA no comportamento térmico dos compósitos PP/FV/AA, estes foram avaliados por DSC. As Figuras 17 e 19 mostram curvas endotérmicas, enquanto que as Figuras 18 e 20 mostram curvas exotérmicas dos compósitos PP/FV/AA. A presença de FV na matriz de PP, embora acarrete diminuição nas áreas dos picos endotérmicos (ou de fusão), não muda comparativamente o percentual de cristalinidade da matriz de PP, bem como não gera alteração da temperatura de fusão do PP (Figura 17).



**Figura 17.** Curvas endotérmicas de DSC dos compósitos PP/FV/PP-g-AM.

Verifica-se que a presença de PP-g-AM no compósito restringe ou estreita o pico de fusão do domínio cristalino do PP, mantendo inalterada a temperatura de fusão máxima dos compósitos avaliados em torno de 162°C.

Observa-se que a adição de FV no polipropileno tem efeito na cristalização deste, uma vez que o pico de cristalização sofre um deslocamento para temperaturas superiores (Figura 18). Assim, a FV atua como um agente nucleante no PP, favorecendo o crescimento dos cristalitos.



**Figura 18.** Influência do PP-g-AM na cristalização não isotérmica dos compósitos PP/FV.

Observa-se que o agente de acoplamento PP-g-AM no compósito apresenta sinergia com a FV, uma vez que ocorre um deslocamento do pico de cristalização para temperaturas levemente superiores. Há pouca influência do teor de AA na cristalização do PP. De acordo com a Equação 3 (vide seção 3.2), o fato da  $T_c$  aumentar devido à atuação sinérgica da FV e AA mostra que o AA interage com ambos matriz e reforço, ocorrendo igualmente nucleação heterogênea (54,55).

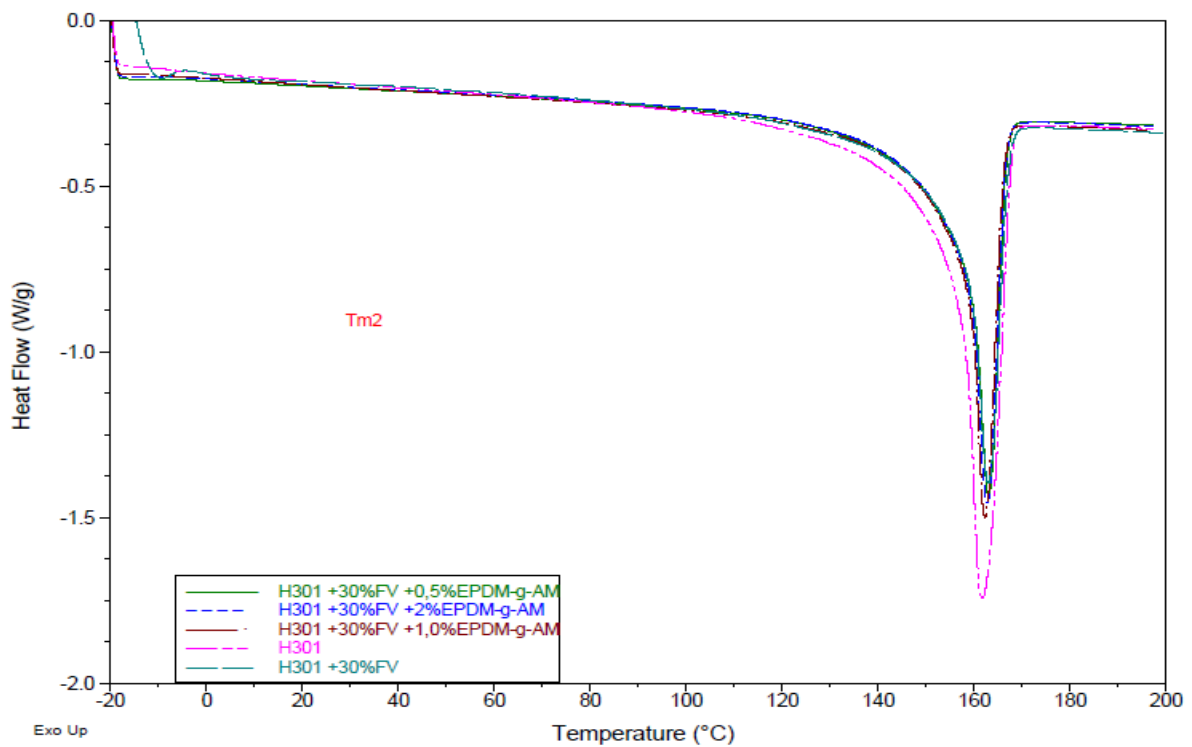
A Tabela 9 mostra os valores das temperaturas de transição térmica dos compósitos PP/FV, calor de fusão e cristalização ( $\Delta H_m$  e  $\Delta H_c$ ), assim como o percentual de cristalinidade ( $X_c$ ).

**Tabela 9.** Resultados das propriedades térmicas dos compósitos contendo EPDM-g-AM.

Material	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)
H301	115	163	97	104	55
H301+30%FV	121	162	100	107	57
H301+30%+0,5%PP-g-AM	123	163	103	106	56
H301+30%+1,0%PP-g-AM	123	162	101	105	56
H301+30%+2,0%PP-g-AM	121	162	101	107	57

Verifica-se que a adição de FV e do AA não altera o grau de cristalinidade do polipropileno, apesar destes, juntos, atuarem como agente de nucleação. Observa-se que há um aumento da  $T_c$  do PP, de 115°C para 121°C (variação de 6°C), em decorrência da FV e um acréscimo de até 2°C desta com o uso do agente de acoplamento PP-g-AM.

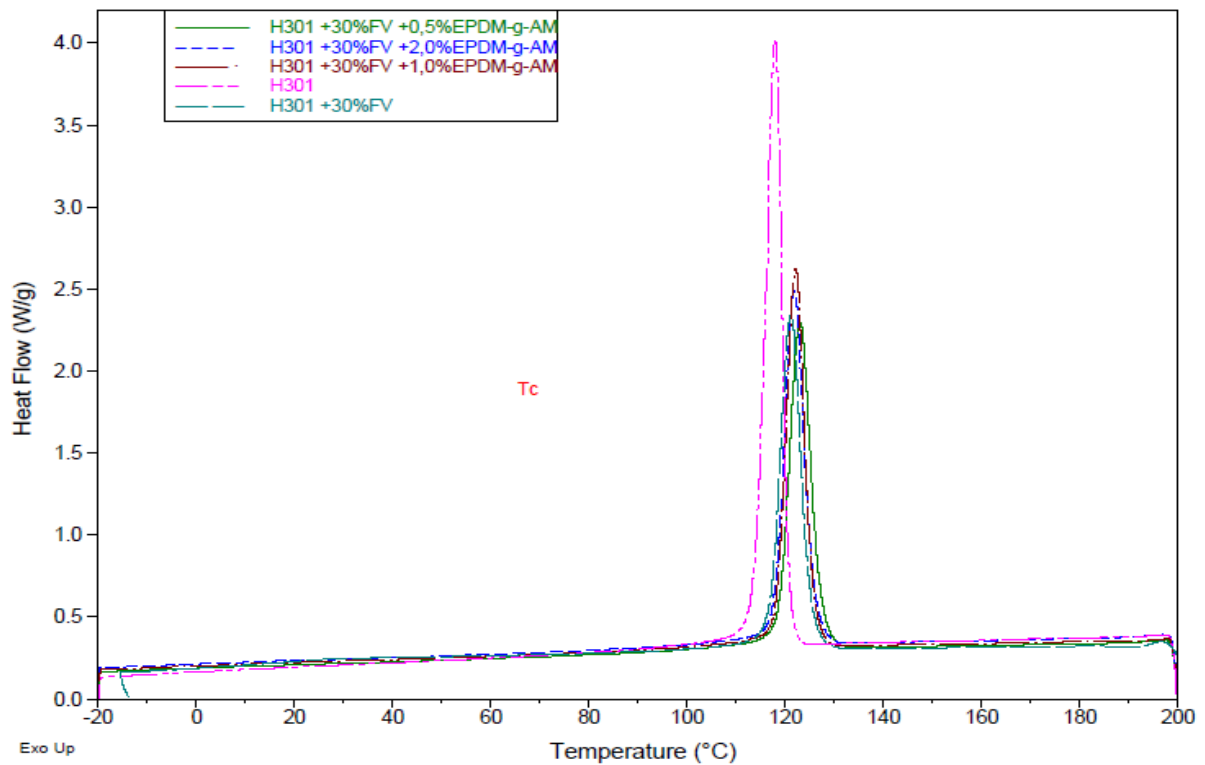
Analogamente à adição de PP-g-AM, a adição de EPDM-g-AM ao compósito PP/FV não gerou alteração na área da curva de fusão, conforme a Figura 19 ilustra. Assim, este AA não restringe a destruição do domínio cristalino da matriz, mantendo o valor do pico de fusão máximo constante, em torno de 162°C.



**Figura 19.** Curvas endotérmicas de DSC dos compósitos PP/FV/EPDM-g-AM.

A presença de EPDM-g-AM como agente de nucleação teve efeito semelhante ao uso do PP-g-AM, com atuação sinérgica junto à fibra de vidro na cristalização do polipropileno. O aumento do teor deste AA elastomérico pouco influenciou na mudança da temperatura de cristalização, sugerindo que o teor deste não influencia diretamente no valor da  $T_c$  do compósito PP/FV, conforme pode ser observado na Figura 20.





**Figura 20.** Influência do EPDM-g-AM na cristalização não isotérmica dos compósitos PP/FV.

Verifica-se que a adição de FV e deste AA também não gera alteração no percentual de cristalinidade do PP. Observa-se que o incremento na temperatura de cristalização pela atuação sinérgica deste AA com a FV na cristalização do PP foi muito próximo ao encontrado para os valores de PP-g-AM, sugerindo que, entre estes AA avaliados, o tipo utilizado não há influencia diretamente a  $T_c$  do compósito PP/FV.

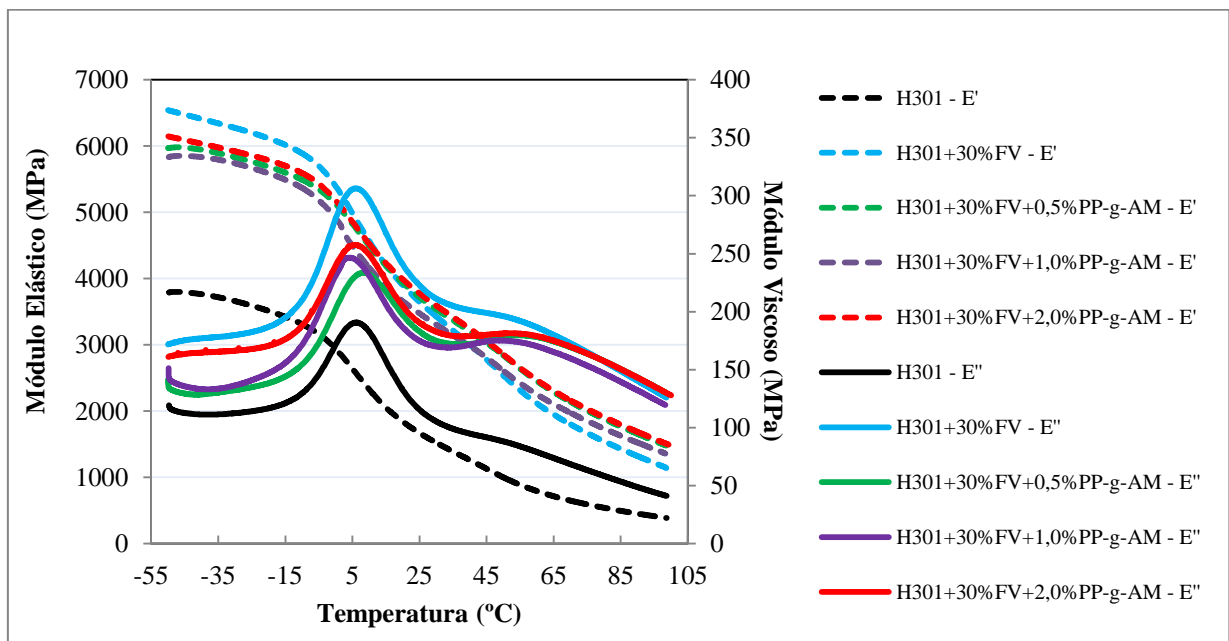
**Tabela 10.** Resultados das propriedades térmicas dos compósitos contendo EPDM-g-AM.

Material	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)
H301	115	163	97	104	55
H301+30%FV	121	162	100	107	57
H301+30%FV+0,5%EPDM-g-AM	123	163	101	105	56
H301+30%FV+1,0%EPDM-g-AM	122	162	102	104	55
H301+30%FV+2,0%EPDM-g-AM	122	163	104	105	55

## 5.6 Avaliação do comportamento viscoelástico dos compósitos de PP/FV

A resposta viscoelástica do polipropileno é significativamente afetada pela adição de fibra de vidro neste, em especial pelo aumento considerável de módulo elástico ( $E'$ ), como podem ser visto nas Figuras 21 e 22. O aumento significativo do módulo do compósito se deve ao alto módulo e rigidez da FV. Por outro lado, a adição do AA, por favorecer uma maior intervenção da FV com a matriz do PP decresce o módulo viscoso ( $E''$ ). Como consequência, há uma diminuição do  $\tan \delta$ , o que mostra que o material assume um comportamento de sólido mais elástico.

A adição de PP-g-AM em baixos teores atenua o efeito viscoso ( $E''$ ) do compósito PP/FV, conforme pode ser visto na Figura 21, com o aumento do teor no compósito, possivelmente por efeito de plastificação pela baixa massa molar deste AA. Com o aumento do PP-g-AM, observa-se um aumento gradual no valor de  $E'$ , conforme observado na Tabela 11.



**Figura 21.** Variação de  $E'$  e  $E''$  em função da temperatura para os compósitos PP/FV/PP-g-AM.

De acordo com os resultados encontrados na Figura 21, a adição de PP-g-AM em baixos teores atenua o efeito viscoso ( $E''$ ) do compósito. A adição de 0,5%PP-g-AM causa

diminuição no módulo viscoso, o que pode ocorrer por efeito de plastificação pelo baixo peso molecular do PP graftizado, como mostra a Tabela 11. Com o aumento do teor deste AA, observa-se aumento do  $E''$ , provavelmente, pelo aumento da interação entre PP e FV, o que causa restrição do movimento das cadeias.

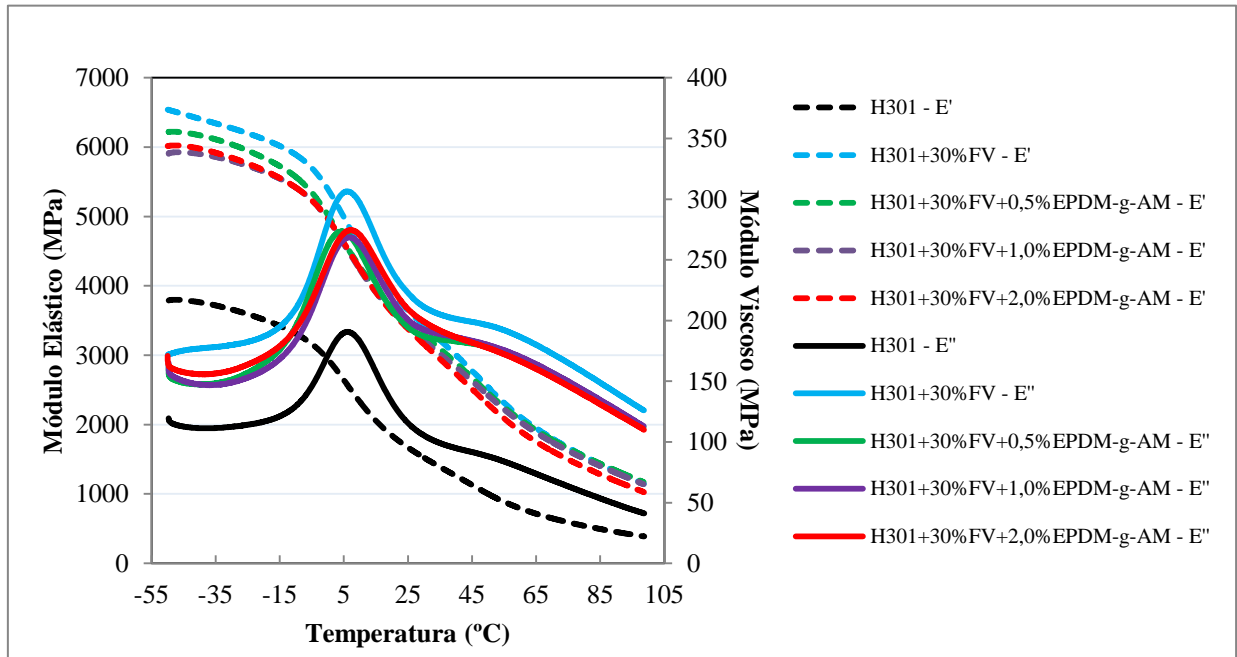
Ao longo de toda a faixa de temperatura avaliada, os compósitos possuem praticamente o mesmo valor de Módulo Elástico. Observa-se que a amostra H301+30%FV apresenta maior valor de  $E'$  em baixas temperaturas, ou seja, porém, mostra-se mais sensível ao escoamento ou deformação viscosa do que os compósitos com AA. Com o aumento da temperatura, acima de 50°C, os valores de  $E'$  se igualam, não havendo efeito do reforço na deformação do material. Uma explicação para tal fenômeno pode ser explicado pela ausência do AA, ou seja, a falta de ligação entre PP e FV, o que torna o compósito mais suscetível à temperatura. Pode-se dizer que o movimento das cadeias pela ação da temperatura nos compósitos com AA torna-se mais restrito, aumentando, dessa forma, o valor de  $E'$  acima da  $T_g$ .

A Tabela 11 mostra os valores de  $E'$ ,  $E''$  a 23°C, assim como os valores de  $T_g$  dos compósitos. Observa-se que a presença do reforço e do PP-g-AM pouco afetou a transição vítrea do polipropileno. Este fato pode ser comprovado pela proximidade dos valores obtidos e pela inalteração da temperatura do pico máximo de  $E''$  (Figura 21).

**Tabela 11.** Módulos  $E'$  e  $E''$  a 23°C e  $T_g$  dos compósitos PP/FV/PP-g-AM.

Amostra	Módulo Elástico ( $E'$ ) (23°C)	Módulo Viscoso ( $E''$ ) (23°C)	$T_g$ (°C) ( $E''$ )
H301	1735	121,3	6
H301+30%FV	3742	228,9	5,8
H301+30%FV+0,5%PP-g-AM	3801	187,7	8,2
H301+30%FV+1,0%PP-g-AM	3544	178,6	4,4
H301+30%FV+2,0%PP-g-AM	3859	195,6	5,6

O uso de EPDM-g-AM como AA igualmente aumentos os valores de  $E''$  em relação ao compósito PP/FV sem AA, conforme pode ser visto na Figura 22. Este aumento já previsto de  $E''$  em relação ao compósito com PP-g-AM se deve ao fato que o EPDM-g-AM possui maior viscosidade. Observou-se, também, uma queda na rigidez (ou diminuição de  $E'$ ) dos compósitos com o aumento do teor de AA elastomérico.



**Figura 22.** Variação de  $E'$  e  $E''$  em função da temperatura para os compósitos PP/FV/EPDM-g-AM.

Em temperaturas inferiores à temperatura de transição vítrea da matriz, o comportamento elástico destes compósitos é semelhante ao encontrado para os compósitos modificados com PP-g-AM. Para temperaturas superiores à  $T_g$ , verifica-se que todos os compósitos modificados com este AA possuem praticamente o mesmo valor de  $E'$ .

A Tabela 12 mostra os valores dos módulos  $E'$  e  $E''$  na temperatura de 23°C. A adição do AA elastomérico ao compósito puro não gerou alteração na transição vítrea. Este comportamento também é observado quando do uso de PP-g-AM como agente de acoplamento.

**Tabela 12.** Módulos  $E'$  e  $E''$  a  $23^{\circ}\text{C}$  e  $T_g$  dos compósitos PP/FV/EPDM-g-AM.

Amostra	Módulo Elástico ( $E'$ ) ( $23^{\circ}\text{C}$ )	Módulo Viscoso ( $E''$ ) ( $23^{\circ}\text{C}$ )	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) ( $E''$ )
H301	1735	121,3	6,0
H301+30%FV	3742	228,9	5,8
H301+30%FV+0,5%EPDM-g-AM	3574	199,6	5,2
H301+30%FV+1,0% EPDM-g-AM	3497	206,3	6,3
H301+30%FV+2,0% EPDM-g-AM	3470	215,5	7,4

Conclui-se que, dentre as amostras avaliadas visando maior rigidez, o compósito contendo 2,0%PP-g-AM possui melhor desempenho.

## 6. CONCLUSÕES

O tipo de agente de acoplamento utilizado influenciou consideravelmente as propriedades mecânicas do compósito PP/FV, devido à natureza deste e a interação com a matriz de PP, comprovado pela morfologia da superfície de fratura. A utilização de PP-g-AM, por ser em PP, mostrou-se ser mais eficiente no incremento das propriedades mecânicas, principalmente quando utilizado 2,0% do mesmo. Por ser da mesma natureza química que o polipropileno, o PP-g-AM promoveu uma maior adesão entre a matriz e o reforço. A utilização de EPDM-g-AM visando tenacificar o compósito, dado a natureza elastomérica do AA, teve menor influência, visto a menor performance das propriedades mecânicas à medida que o teor deste foi acrescido no compósito.

A temperatura de cristalização do polipropileno foi deslocada para temperaturas superiores a do polímero puro, o que mostra que a FV atua como agente de nucleação. A presença do AA, independente da natureza e teor, apresentou efeito sinérgico na cristalização do PP puro dado ao novo incremento na  $T_c$ . Os valores de temperatura de fusão para todas as amostras, assim como cristalização, se mantiveram inalterados, não se observando influência da FV e tampouco do AA, no tamanho e perfeição dos cristalitos.

As propriedades dinâmico-mecânicas em temperaturas superiores a 40°C apontaram que o uso de AA tem igual desempenho que o compósito puro, independente da natureza do AA avaliado.

## **7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- i. Avaliar a influência do processo de preparação dos compósitos PP/FV/AA com relação à ordem de adição dos componentes durante a extrusão;
- ii. Avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e viscoelásticas de compósitos PP/FV com o uso mútuo de PP-g-AM e EPDM-g-AM;
- iii. Avaliar a influência da temperatura de injeção nas propriedades mecânicas dos compósitos utilizados nesse trabalho.

## REFERÊNCIAS

1. COSTA, H.M. et al. **Analysis and optimization of polypropylene (PP)/ethylene-propylene-diene monomer (EPDM)/scrap rubber tire (SRT) mixtures using RSM methodology.** Polymer Testing, v. 29, n. 5, p. 572-578, 2010;
2. OKSMAN, K. e CLEMONS, C. **Mechanical properties and morphology of impact modified Polypropylene-Wood Flour composites.** Journal of Applied Polymer Science, v. 67, p. 1503-1513, 1998;
3. KRYLOVA, V. et al. **Ag<sub>2</sub>S deposited on oxidized polypropylene as composite material for solar light absorption.** Applied Surface Science, v. 301, p. 134-141, 2014;
4. SHUBHRA, Q.T.H e ALAM, A.K.M.M. **Effect of gamma radiation on the mechanical properties of natural silk fiber and synthetic E-glass fiber reinforced polypropylene composites: A comparative study.** Radiation Physics and Chemistry, v. 80, n. 11, p. 1228-1232, 2011;
5. RAHMAN, N.A. et al. **Glass Fiber and Nanoclay Reinforced Polypropylene Composites: Morphological, Thermal and Mechanical Properties.** Sains Malaysiana, v. 42, n. 4, p. 537-546, 2013;
6. LI, L; LI, B. e TANG, F. **Influence of maleic anhydride-grafted EPDM and flame retardant on interfacial interaction of glass fiber reinforced PA-66.** European Polymer Journal, v. 43, n. 6, p. 2604-2611, 2007;
7. LIN, Z. et al. **Crystallization and melting behavior of polypropylene in  $\beta$ -PP/polyamide 6 blends containing PP-g-MA.** Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 19, n. 2, p. 692-697, 2013;
8. CHOW, W.S. et al. **Effect of maleic anhydride-grafted ethylene-propylene rubber on the mechanical, rheological and morphological properties of organoclay reinforced polyamide 6/polypropylene nanocomposites.** European Polymer Journal, v. 41, n. 4, p. 687-696, 2005;



9. ETCHEVERRY, M. et al. **Chemical anchorage of polypropylene onto glass fibers: Effect on adhesion and mechanical properties of their composites.** International Journal of Adhesion & Adhesives, n. 43, p. 26-31, 2013;
10. ETCHEVERRY, M. e BARBOSA, S.E. **Glass Fiber Reinforced Polypropylene Mechanical Properties Enhancement by Adhesion Improvement.** Materials, v. 5, p. 1084-1113, 2012;
11. FRANCO-MARQUÈS, E. et al. **Influence of coupling agents in the preparation of polypropylene composites reinforced with recycled fibers.** Chemical Engineering Journal, v. 166, n. 3, p. 1170-1178, 2011;
12. NETO, F.L.; PARDINI, L.C. **Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia.** 1ª edição. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 2006, p. 12;
13. BATES, P.J. et al. **Shear strength and meltdown behavior of reinforced polypropylene assemblies made by resistance welding.** Composites: Part A, v. 40, n. 1, p. 28-35, 2009;
14. MADER, E. et al. **Influence of an optimized interphase on the properties of polypropylene/glass fibre composites.** Composites Part A, v. 27, n. 9, p. 907-912, 1996;
15. THOMASON, J.L e SCHOOLENBERG, G.E. **An investigation of glass fibre/polypropylene interface strength and its effect on composite properties.** Composites, v. 25, n. 3, p. 197-203, 1994;
16. CONZATTI, L. et al. **Wool fibres functionalised with a silane-based coupling agent for reinforced polypropylene composites.** Composites: Part A, v. 61, p. 51-59, 2014;
17. CHAWLA, K.K. **Composite Materials: Science and Engineering.** 3<sup>rd</sup> edition. London: Springer – Verlag, 2013, p. 174-177;
18. RIJSDIJK, H.A.; CONTANT, M. e PEIJIS, A.A.J.M. **Continuous glass-fibre-reinforced polypropylene composites: I. Influence of maleic-anhydride-modified polypropylene on mechanical properties.** Composites Science and Technology, v.48, n. 1, p. 161-172, 1993;

19. GAO, S-L. e MADER, E. **Characterisation of interfase nanoscale property variations in glass fibre reinforced polypropylene and epoxy resin composites.** Composites: Part A, v. 33, n. 4, p. 559-576, 2002;
20. VICKERMAN, J.C. e GILMORE, I.S. **Surface Analysis The Principal Techniques.** 2<sup>nd</sup> edition. United Kingdom: John Wiley & Sons, 2009, p. 2;
21. MARTIN, N. et al. **Influence of the degree of retting of flax fibers on the tensile properties of single fibers and short fiber/polypropylene composites.** Industrial Crops and Products, v. 49, p. 755-767, 2013;
22. AMICO, S. Disponível em <<http://www.ufrgs.br/lapol/compositos>>. Acessado em: 02 de abril de 2014;
23. CANEVAROLO JR, S.V. **Ciência dos Polímeros Um texto básico para tecnólogos e engenheiros.** 3<sup>a</sup> edição. São Carlos: Artliber Editora, 2010, p. 149;
24. KUMAR, A. e GUPTA, R.K. **Fundamentals of Polymer Engineering.** 2<sup>nd</sup> edition. New York: Marcel Dekker Inc, 2003, p. 47-48;
25. SPERLING, L.H. **Introduction to Physical Polymer Science.** 4<sup>th</sup> edition. New Jersey: John Wiley & Sons Inc. Publication, 2006, p. 160, 305-306;
26. WANG, Y. et al. **Dynamic mechanical analysis and dynamics Infrared linear dichroism study of the frequency-dependent viscoelastic behavior of a poly(ester urethane).** Vibrational Spectroscopy, v. 42, n. 1, p. 74-77, 2006;
27. VAN DER VEGT, A.K. **From Plastics to Polymers.** Internet edition. Netherlands: DUP Blue Print, 2002, p. 59-62;
28. POLICARPO, H.; NEVES, M.M. e MAIA, N.M.M. **On a hybrid analytical-experimental technique to assess the storage modulus of resilient materials using symbolic computation.** Journal of Symbolic Computation, v. 61-62, p. 31-52, 2014;
29. CHANG, M.C.O.; THOMAS, D.A. e SPERLING, L.H. Journal of Applied Polymer Science, v. 73, 1999;

30. PASQUINI, N. **Polypropylene Handbook**. 2<sup>nd</sup> edition. USA: Hanser, 2005, p. 326-331, 336, 345, 347;
31. WANG, X. et al. **Antioxidant behavior of a novel sulfur-bearing hindered phenolic antioxidant with a high molecular weight in polypropylene**. *Polymer Degradation and Stability*, v. 98, n. 9, p. 1945-1951, 2013;
32. DÍEZ-GUTIÉRREZ, S. et al. **Dynamic mechanical analysis of injection-moulded discs of polypropylene and untreated and silane-treated talc-filled polypropylene composites**. *Polymer*, v. 40, n. 19, p. 5345-5353, 1999;
33. WANG, K. et al. **Effect of talc content on the degradation of re-extruded polypropylene/talc composites**. *Polymer Degradation and Stability*, v. 98, n. 7, p. 1275-1286, 2013;
34. ZHU, Y.D. et al. **Dispersion characterisation of CaCO<sub>3</sub> particles in PP/CaCO<sub>3</sub> composites**. *Composites: Part A*, v. 60, p. 38-43, 2014;
35. KISS, A. FEKETE, E. e PUKÁNSZKY. **Aggregation of CaCO<sub>3</sub> particles in PP composites: Effect of surface coating**. *Composites Science and Technology*, v. 67, n. 7-8, p. 1574-1583, 2007;
36. GAN, D. et al. **Mechanical properties and morphologies of poly(ether ketone ketone)/glass fibers/mica ternary composites**. *Materials Letters*, v. 51, n. 2, p. 120-124, 2001;
37. QUANYAO, Z. et al. **Dynamic Mechanical and Thermal Properties of Cross-linked Polystyrene/Glass Fiber Composites**. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater*, v. 25, n. 5, p. 780-784, 2010;
38. RUSSO, P. et al. **Flexural and impact response of woven glass fiber fabric/polypropylene composites**. *Composites: Part B*, v. 54, p. 415-421, 2013;
39. ASTM D3641-12: **Standard Practice for Injection Molding Test Specimens of Thermoplastic Molding and Extrusion Materials**;
40. ASTM D4101-10: **Standard Specification for Polypropylene Injection and Extrusion Materials**;

41. **ASTM D256-5A: Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics;**
42. **ASTM D790-07: Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials;**
43. **ASTM D638-10: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics;**
44. **ASTM D3418-12: Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry;**
45. **ASTM E794-06: Standard Test Method for Melting And Crystallization Temperatures By Thermal Analysis;**
46. **ASTM E793-06: Standard Test Method for Enthalpies of Fusion and Crystallization by Differential Scanning Calorimetry;**
47. **ASTM E1640-13: Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperature By Dynamic Mechanical Analysis;**
48. **ASTM D4092-07: Standard Terminology for Plastics: Dynamic Mechanical Properties;**
49. **ASTM D4065-12: Standard Practice for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: Determination and Report of Procedures;**
50. **WANG, C. et al. Phase morphology and toughening mechanism of polyamide 6/EPDM-g-MA blends obtained via dynamic packing injection molding. Polymer, v. 47, n. 9, p. 3197-3206, 2006;**
51. **STELESCU, D.M. et al. Structural characteristics of some high density polyethylene/EPDM blends. Polymer Testing, v. 32, n. 2, p. 187-196, 2013;**
52. **YIN, B. et al. Largely improved impact toughness of PA6/EPDM-g-MA/HDPE ternary blends: The role of core-shell particles formed in melt processing on preventing micro-crack propagation. Polymer, v. 54, n. 7, p. 1938-1947, 2013;**

53. JIANG, X.; ZHANG, Y. e ZHANG, Y. **Study of dynamically cured PP/MAH-g-EPDM/epoxy blends.** Polymer Testing, v. 23, n. 3, p. 259-266, 2004;
54. IROH, J.O e BERRY, J.P. **Heterogeneous nucleation of short glass fibre-polypropylene composites.** Polymer, v. 34, n. 22, p. 4747-4751, 1993;
55. ARROYO, M.; ZITZUMBO, R. e AVALOS, F. **Composites based on PP/EPDM blends and aramida short fibers. Morphology/behavior relationship.** Polymer, v. 41, n. 16, p. 6351-6359, 2000;