



ANÁLISE DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS, FÍSICAS E MECÂNICAS DE COMPÓSITOS DE PP/EPDM/TALCO FUNCIONALIZADOS COM POLIPROPILENO GRAFTIZADO COM ANIDRIDO MALEICO

Leticia C. Pittol^{1*}, Carlos Eduardo Avelleda², Ruth M. C. Santana¹

1 - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre RS
leticia.pittol@ufrgs.br

2 - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul - IFRS

Resumo: A técnica de modificação química dos polímeros comerciais tem sido uma alternativa aos tratamentos convencionais, como flambagem e tratamento corona, visando à funcionalização da superfície dos polímeros poliolefinicos para contornar os problemas de adesão com outros substratos, sem que ocorram mudanças na sua estrutura e nas suas propriedades. Nesse sentido, este trabalho avaliou se a adição do polipropileno graftizado com anidrido maleico (PPgAM), como agente funcionalizante do compósito PP/EPDM/talco, ocasionou alguma mudança nas propriedades térmicas, físicas e mecânicas do compósito termoplástico. Os compósitos PP/EPDM/talco com proporção mássica 65:25:10 e adição de 0,1,3 e 5 per de PPgAM foram misturados em câmara de mistura e os corpos de prova foram moldados por injeção. Os resultados mostraram que a adição do agente funcionalizante atuou também como agente compatibilizante e de acoplamento entre os componentes do compósito, promovendo uma melhor interação entre as fases PP/EPDM e PP/talco. Essa melhora na interação promoveu uma diminuição do índice de fluidez e um aumento na cristalinidade e na resistência ao impacto.

Palavras-chave: *compósitos termoplásticos, funcionalização, PPgAM, cristalinidade, índice de fluidez, resistência ao impacto.*

Analysis of thermal, physical and mechanical properties of PP/EPDM/talc composites functionalized with polypropylene-graft-maleic anhydride

Abstract: The chemical modification technique of commercial polymers has been an alternative to conventional treatments, such as buckling and corona treatment, aiming at the functionalization of the surface of polyolefin polymers to overcome adhesion problems with other substrates, without causing changes in its structure and properties. In this sense, this work evaluated if the addition of polypropylene-graft-maleic anhydride (PPgMA) as a functionalizing agent of the PP/EPDM/talc composite caused any change in the thermal, physical and mechanical properties of the thermoplastic composite. The composites PP/EPDM/talc with mass proportion 65:25:10 and addition of 0, 1, 3 and 5 phr of PPgMA were blended in the mixing chamber, and the specimens were injection-molded. The results showed that the addition of the functionalizing agent also acted as a compatibilizing and coupling agent between the components of the composite, promoting better interactions between PP/EPDM and PP/talc phases. This enhanced interaction promoted a decrease in melt flow index and an increase in crystallinity and impact resistance.

Keywords: *thermoplastic composites, functionalization, PPgMA, melt flow index, crystallinity, impact resistance.*

Introdução

Em diversas aplicações de materiais poliméricos procura-se a união de dois ou mais componentes para a fabricação do produto final (1), para promover propriedades especiais. Porém, a adesão de materiais em poliolefinas termoplásticas é uma notória fonte de problemas, principalmente em polietileno e polipropileno. Recobrir a superfície de uma poliolefina significa fazer desaparecer uma superfície de baixa energia, estável, fazendo estender-se sobre ela uma outra superfície e, se a outra superfície for de alta energia, resultará em um sistema instável (2).

Para que o espalhamento de um substrato sobre a superfície das poliolefinas se torne mais fácil, faz-se necessária pelo menos um dos três fatores: aumentar a energia superficial do polímero,

reduzir a tensão superficial do substrato ou reduzir a energia interfacial entre o substrato e o polímero. Os tratamentos superficiais em poliolefinas geram grupos polares na sua superfície, aumentando a energia superficial do polímero e facilitando o espalhamento de adesivos ou tintas (2).

A modificação química dos polímeros comerciais existentes se apresenta como uma alternativa muito atrativa para alcançar a funcionalização dos polímeros sem o desenvolvimento de novos processos completos de polimerização. Idealmente, a reação de modificação somente incorpora os grupos funcionais desejáveis na cadeia do polímero sem mudar sua estrutura e propriedades, tais como massa molar, temperatura de fusão e processabilidade.

Para verificar se a modificação química do compósito termoplástico pela adição do agente funcionalizante PPgAM gerou perda de propriedades fundamentais ao emprego do material como produto final, o presente trabalho avaliará a influência do uso do PPgAM nas propriedades térmicas, físicas e mecânicas do compósito termoplástico PP/EPDM/talco, formulação muito utilizada na fabricação de para-choques pela indústria automotiva.

Experimental

Os materiais utilizados neste trabalho foram polipropileno sindiotático (sPP), monômero de etileno-propileno-dieno (EPDM), talco ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) e copolímero de propileno graftizado com anidrido maleico (PPgAM). A preparação dos compósitos termoplásticos tenacificados foi realizada pela adição dos componentes à um misturador Haake Rheomix OS PolyLab, rosca dupla com razão de comprimento/diâmetro (L/D) de 25, com temperatura da massa entre 161 e 196°C e torque máximo de 17,6 N.m., considerando-se tempo de reação de 5 minutos após a adição dos materiais. Na Tabela 1 estão indicadas as composições dos compósitos de PP/EPDM/talco, com e sem adição de agente funcionalizante. Os teores de PP, EPDM e talco se mantiveram constantes em todas as formulações.

Tabela 1: Composição dos compósitos termoplásticos.

Amostra	PP (%m/m)	EPDM (%m/m)	Talco (%m/m)	PPgAM (pcr)
PP0	65	25	10	-
PP1	65	25	10	1
PP3	65	25	10	3
PP5	65	25	10	5

Após a mistura no Haake, os compósitos foram granulados em moinho de facas Retsch SM300, com velocidade das facas de 1000rpm e peneira de 2mm de diâmetro para a injeção de corpos de prova em uma injetora de bancada Thermo Scientific Haake MiniJet II. A temperatura adotada para a moldagem foi de 190°C, com temperatura de molde de 40°C, sob pressão de injeção de 500bar e pressão de recalque de 350bar, com tempo de injeção de 10s. As amostras foram, então, avaliadas quanto às propriedades térmicas, físicas e mecânicas através de ensaios de calorimetria diferencial exploratória (DSC), índice de fluidez (IF) e resistência ao impacto.

Os ensaios de DSC foram realizados em um calorímetro Perkin Elmer DSC 6000, com dois ciclos de aquecimento em atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 20°C/min. No procedimento experimental, a amostra foi submetida a um primeiro aquecimento da temperatura ambiente até 200 °C, resfriada rapidamente até a temperatura ambiente, para determinação da T_C , e novamente aquecida até 200 °C, para a determinação da T_F . A T_C dos compósitos foi calculada utilizando a entalpia de fusão do polipropileno sindiotático 100% cristalino ($\Delta H_F 100\% = 166$ J/g) (3).

Para a determinação do índice de fluidez (IF) das amostras foi utilizado um plastômetro da marca Ceast, de acordo com a norma ASTM D1238-10. Todas as medidas foram realizadas com o mesmo tempo de residência (3 minutos), com temperatura de 230°C e carga de 2,16Kg.

O ensaio de resistência ao impacto foi realizado no equipamento Impactor II, fabricante Ceast, do Lapol, seguindo a norma ASTM D256. Os ensaios foram realizados segundo o método Izod, sem entalhe, à temperatura ambiente, utilizando um pêndulo de 11J. Para cada ensaio foram utilizados cinco corpos de prova, sendo considerado como resultado a média destas cinco medidas.

Resultados e Discussão

A avaliação do comportamento térmico dos compósitos foi realizada por análises de DSC, com o objetivo de verificar o efeito da adição de diferentes concentrações do agente funcionalizante, PPgAM, na temperatura de fusão cristalina (T_F), na temperatura de cristalização (T_C) e na cristalinidade (X_C) dos compósitos de PP/EPDM/talco. Na Tabela 2 estão apresentados os resultados obtidos na análise térmica.

De acordo com a Tabela 2, observa-se que a adição de PPgAM, não causou variação na T_F do material, porém aumentou a entalpia de fusão, indicando portanto aumento na cristalinidade. A presença do PPgAM também não causou alterações significativas na faixa de temperaturas do processo de cristalização dos compósitos, alternado apenas a entalpia de cristalização.

A cristalização atingiu um máximo na amostra PP3, que apresenta 3pcr de agente funcionalizante na sua composição. Este resultado é corroborado pelos eventos observados por Grigoriev et al., 1973 (4), que atribui a formação de cristais grandes e perfeitos à flexibilidade da cadeia das moléculas poliméricas, quando nucleadas por pequenas adições de carga, sendo que teores mais elevados implicariam na nucleação de um número maior de sítios, formando cristais menores e menos perfeitos, ocasionado maior impedimento ao seu crescimento, resultando eventualmente num decréscimo no grau de cristalinidade.

A maior cristalinidade nos compósitos com adição de PPgAM mostra que o agente funcionalizante atuou como compatibilizante e de acoplamento entre os componentes do compósito, e, uma vez que EPDM e talco são agentes nucleantes de PP, favoreceu-se a nucleação dos cristalitos ao aumentar a compatibilidade entre a interface talco/PP e entre a interface EPDM/PP.

Tabela 2: Resultados da análise térmica dos compósitos termoplásticos.

Amostra	Fusão					Cristalização			
	T_{onset} (°C)	T_F (°C)	T_{endset} (°C)	ΔH_F (J/g)	X_C (%)	T_{onset} (°C)	T_C (°C)	T_{endset} (°C)	ΔH_C (J/g)
PP0	148	165	169	55,6	37,2	134	129	125	-51,3
PP1	150	164	168	71,1	47,6	132	128	124	-65,2
PP3	148	165	168	77	51,4	133	128	124	-72,7
PP5	149	165	169	76,7	51,1	133	129	125	-72,5

Avaliou-se o IF das amostras com e sem adição de agente funcionalizante, verificando-se que o aumento das concentrações de PPgAM (0,1, 3 e 5 em pcr) diminuiu o índice de fluidez, como pode ser observado na Fig.1. A diminuição do índice de fluidez sugere uma menor mobilidade das cadeias, indicando um aumento na interação (compatibilidade) entre os componentes do compósito. Se a interação entre as superfícies for fraca, ocorre deslizamento livre na interface. A presença dos grupos polares do PPgAM promove uma interação mais forte entre a superfície do PP com o EPDM e entre a superfície do PP com o talco, dificultando o deslizamento entre as superfícies e resultando em uma diminuição do índice de fluidez. Tal comportamento é corroborado pelos resultados encontrados por Rosa et al., 2007 (5). A Fig. 2 mostra os cortes das amostras PP0 e PP5 no ensaio de IF, sendo nítido o aumento da viscosidade pela diferença no número de frações de amostra.

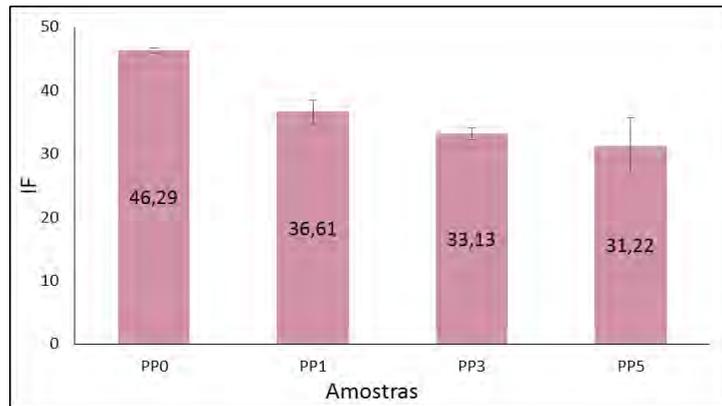


Figura 1: Influência do teor de PPgAM no índice de fluidez dos compósitos termoplásticos.



Figura 2: Cortes das amostras (a) PPO e (b) PP5 durante o ensaio de IF.

Os resultados para resistência ao impacto para as amostras PP0, PP1, PP3 e PP5 são apresentados na Fig. 3. A maior resistência ao impacto foi observada para a amostra PP5 e a menor para a amostra PP0 (sem adição de PPgAM) o que indica, mais uma vez, que a presença de PPgAM favoreceu a interação entre as fases PP/EPDM e PP/talco, aumentando a resistência ao impacto do compósito. Resultado confirma os resultados do IF dos compósitos discutidos acima. O aumento de resistência ao impacto está ligado ao fato de o copolímero graftizado atuar também como agente compatibilizante entre os componentes do compósito. O comportamento mecânico de um compósito é determinado pela contribuição de cada componente, bem como pela morfologia da mistura e pela adesão interfacial. Agentes compatibilizantes aumentam a interação entre as fases do compósito, reduzem a tensão interfacial e estabilizam a morfologia, melhorando as propriedades mecânicas (6).

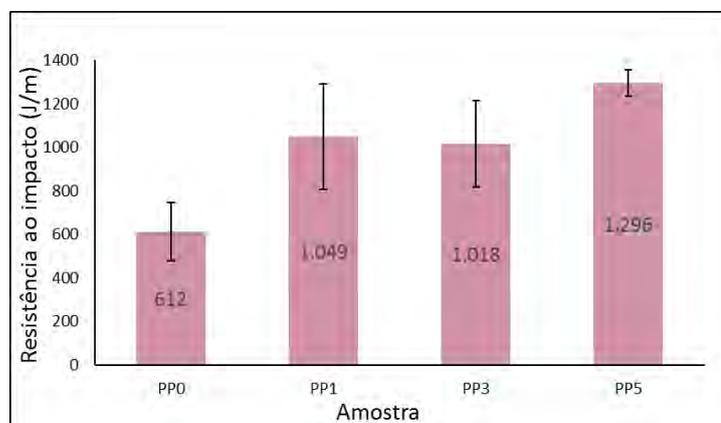


Figura 3: Resistência ao impacto nos compósitos termoplásticos.

Conclusões

As temperaturas de fusão e cristalização do PP nas amostras não sofreram alterações com a funcionalização, porém ocorreram alterações nas entalpias de fusão, modificando o grau de cristalinidade, sendo que a amostra PP3, com 3pcr de agente funcionalizante, apresentou o maior grau de cristalinidade e a amostra PP0, sem adição de agente funcionalizante, o menor. Estes resultados mostraram que o PPgAM além de funcionalizante, atuou como agente compatibilizante e de acoplamento, promovendo uma melhor interação entre as fases PP/EPDM e PP/talco e resultando na diminuição do índice de fluidez e aumento na resistência ao impacto.

Agradecimentos

Agradeço aos meus colegas do Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) da UFRGS pela ajuda e trabalho em equipe, em especial à Andrea Bercini e Bruno Bergel, e à empresa Trinseo pelo fornecimento dos materiais utilizados neste trabalho.

Referências Bibliográficas

1. M.R. da S. Silveira, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
2. F. Galembeck, *Polímeros Ciência e Tecnologia*, vol.1, n.1, p.34-38, 1991.
3. H. Wang; N. Verghese; P. Gulgunje; S. Goshal; S. Kumar, *Polymer*, vol.100, p.259-274, 2016.
4. A. Tynnyi; V. Gordienko; V. Grigoriev, *Sob.Mat.Sci.*, vol.9, p.672, 1973.
5. S.M.L. Rosa, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.
6. M.F. Díaz; N. J. Capiati; S.E. Barbosa, *Polymer*, vol.46, p.6096-6101, 2005.