



IX International Macromolecular
Colloquium

306628



6º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

IX INTERNATIONAL MACROMOLECULAR COLLOQUIUM

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

Promoção:



Associação Brasileira de Polímeros

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

MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE PE COM VINILSILANO E SUA UTILIZAÇÃO EM COMPÓSITOS PE/FIBRA DE VIDRO



Felipe W. Fabris¹, Raquel S. Mauler², Sônia M. B. Nachtigall^{3*}

¹ Escola de Engenharia, UFRGS – felipewolff@zipmail.com.br; ² Instituto de Química, UFRGS – mauler@if.ufrgs.br;

^{3*} Instituto de Química, UFRGS – nachtiga@if.ufrgs.br.

PE modification with vinylsilane and its use in PE/glass fiber composites

This work deals with the chemical modification of polyethylene accomplished with the appendage of vinyltriethoxysilane to the polymer chains through radical reactions in a mixer chamber. Fourier transformed infrared spectroscopy and Rutherford back-scattering spectrometry were used for product characterization. The effects of vinylsilane and peroxide concentrations were studied. Subsequently, modified polymers were used as coupling agents in glass fiber polyethylene composites. Products were analyzed by scanning electron microscopy and stress strain mechanical tests. It has been observed better mechanical properties as a consequence of the utilization of the silane modified polymer as interfacial coupling agent.

Introdução

O polietileno (PE) é um termoplástico que apresenta excelentes propriedades físicas e químicas, as quais permitem sua ampla utilização em inúmeros artigos domésticos e industriais, tanto moldados quanto na forma de filmes, lâminas, tubos, etc. Atualmente, a técnica de moldagem rotacional vem adquirindo grande importância na indústria por apresentar vantagens com relação às moldagens por sopro ou injeção em termos de simplicidade de processo, baixos custos de equipamento e obtenção de peças moldadas com tensões residuais relativamente baixas⁽¹⁾. De acordo com Throne⁽²⁾, o único material que exibe propriedades mecânicas comparáveis com aqueles obtidos através de moldagem por injeção é o polietileno de baixa densidade (PEBD). Essas propriedades podem ser ainda melhoradas através da incorporação de cargas reforçantes adequadas. A incorporação de cargas aos polímeros tem sido largamente utilizada para melhorar propriedades tais como resistência mecânica e rigidez, visando aplicações específicas⁽³⁾. Com esse propósito, a adesão entre a matriz e o reforço é um parâmetro muito importante na determinação da performance final. No entanto, devido à baixa polaridade das cadeias das poliolefinas de um modo geral, sua adesão com materiais mais polares é muito pequena⁽⁴⁾. Visando diminuir as tensões interfaciais tem sido feita a adição de agentes de acoplamento, os quais permitem transferência mais eficiente de tensões da matriz para o reforço. Os agentes de acoplamento em geral apresentam dupla reatividade, uma vez que possuem grupos capazes de reagir com a resina e grupos capazes de reagir com a superfície das cargas⁽⁵⁾. O mecanismo exato de ligação entre os agentes de acoplamento e a resina ainda é motivo de controvérsia. No caso do PP sabe-se que agentes de acoplamento do tipo silano

apresentam boa adesão com reforços como a fibra de vidro, porém pouca interação com as cadeias poliméricas⁽⁶⁾. Além disso, as pequenas moléculas do agente de acoplamento podem se distribuir de maneira não uniforme no compósito. Para superar essas desvantagens, a modificação química da poliolefina⁽⁷⁾, através da introdução de grupos reativos nas suas cadeias, torna-se, então, uma alternativa interessante.

Muitas das aplicações da fibra de vidro são familiares, como por exemplo, estruturas de barcos e automóveis, silos de armazenagem, tubos plásticos, etc. Atualmente, uma gama de novas aplicações está sendo usada e investigada pela indústria automotiva. Na área de compósitos, desde o início da década de 1950⁽⁸⁾, a fibra de vidro popularizou-se como material de reforço, devido a possibilidade de produção economicamente viável de compósitos; ampla variedade de técnicas de produção; formação de compósitos com tensão específica muito alta; boa inércia química, podendo o compósito ser usado em ambientes corrosivos variados. Entretanto, poucos são os trabalhos relacionados a polietileno reforçado com fibra de vidro⁽⁹⁾. Em rotomoldados, quando se faz simplesmente a mistura física do PE em pó com a fibra de vidro, verifica-se a segregação das fases, sem melhoria nas propriedades mecânicas do termoplástico.

Neste trabalho está sendo estudada a modificação química de PE comercial com viniltriétoxissilano (VTES), e sua posterior utilização em compósitos de PE e fibra de vidro, visando a obtenção de melhores propriedades mecânicas no material.

Experimental

Reagentes: Foi utilizado PEBD Trithene TX 6055 (Petroquímica Triunfo), VTES Silan GF-56

(Wacker), peróxido de dicumila (DCP, Aldrich, pureza: 70%) e fibra de vidro Owens Corning.

Modificação do PE: As reações foram feitas em uma câmara de mistura Haake, modelo Rheomix 600, previamente saturada com argônio, com monitoramento contínuo do torque, a 180 °C, rotores a 50 rpm, 10 minutos. Inicialmente o PE foi introduzido na câmara de mistura e, 2 minutos após o início do processamento, foram adicionados o DCP e o VTES, mantend-se a reação até completar 10 minutos. Os produtos picados foram deixados sob vácuo, a 50 °C, 16 h, para a eliminação do VTES não reagido. Foram obtidos filmes do PE modificado em uma prensa hidráulica Carver, série Monarch, a 180 °C, 2,5 t força, 2 min. Os filmes foram analisados por Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) e por Espectrometria de Retro-espalhamento Rutherford (RBS), para a determinação do grau de funcionalização do polímero. Através dos espectros de absorção no infravermelho foi calculada a razão entre as áreas da banda de absorção em 960cm⁻¹ (A₉₆₀), característica do silano incorporado, e da banda de absorção em 2020 cm⁻¹ (A₂₀₂₀), típica da cadeia de PE.

Preparação dos compósitos: Os compósitos foram preparados na câmara de mistura, a 180 °C, rotores a 50 rpm, com tempos de reação de 5, 10 ou 20 minutos. Após fratura criogênica, amostras dos produtos foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura. Parte do material foi prensado a 160 °C, 1,5 t força, durante 3 minutos, para a obtenção dos corpos de prova para a análise das propriedades mecânicas. Os corpos de prova apresentaram, em média, comprimento de 100 mm, largura de 10 mm e espessura de 0,5 mm, e foram submetidos a testes de tração em uma máquina de ensaios mecânicos Wolpert, modelo D-6700, com célula de carga de 500 N e velocidade de 10mm/min, à temperatura ambiente. Os resultados mostram a média de 10 testes.

Resultados e Discussão

Reações de modificação do PE

Relacionando-se os valores dos graus de funcionalização obtidos por RBS com a razão das áreas (A₉₆₀/A₂₀₂₀) obtidas por FTIR foi montada uma curva de calibração, representada na Fig. 1. Verifica-se que a reta obtida apresenta um bom fator de correlação (0,995), permitindo o cálculo de incorporação absoluta em massa a partir da análise das amostras por espectroscopia no infravermelho. A equação de reta correspondente é:

$$F(\text{g}\%) = 0,56681(A_{960}/A_{2020}).$$

Nas reações de modificação química do PE foram variadas as concentrações VTES e DCP, conforme mostra a Tabela 1.

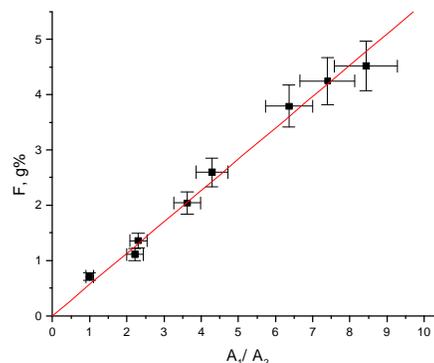


Figura 1: Curva de referência relacionando os valores de RBS (F) e FTIR (A₁/A₂).

Tabela 1: Modificação química do PE com VTES

VTES, g%	DCP, g%	F, g%	Conversão, g%	Torque final, N.m
0	0	0	0	3,2
0	0,1	0	0	4,0
1	0,1	0,71	70,9	4,3
2	0,1	0,92	45,9	4,6
3	0,1	1,36	45,3	4,4
4	0,1	2,08	52,0	4,3
5	0,1	2,04	40,8	4,7
6	0,1	2,44	40,7	4,5
7	0,1	2,38	34,0	4,7
8	0,1	3,24	40,4	4,4
0	0,2	0	0	5,0
1	0,2	0,86	86,1	5,6
2	0,2	1,11	55,5	5,7
3	0,2	1,82	60,1	5,7
4	0,2	2,59	64,9	5,7
5	0,2	2,75	55,1	5,7
6	0,2	3,79	63,2	5,8
7	0,2	4,25	60,7	5,5
8	0,2	4,52	56,5	5,2
4	0	0	0	3,3
4	0,3	2,32	57,9	6,8
4	0,4	2,87	71,7	7,8

Condições: 180°C, 50rpm, 10min

Analisando-se os dados da Tabela 1, verifica-se que a variação na concentração de VTES praticamente não altera o valor do torque final dos sistemas. Esse comportamento sugere que o VTES não influi significativamente em reações como reticulação ou quebra de cadeia. No entanto, um aumento na concentração de DCP resulta em um aumento do torque, especialmente no início da reação, conforme se pode visualizar na Figura 2. Nessa etapa da reação, devido à grande concentração de radicais livres, ocorrem reações de entrecruzamento das cadeias do polietileno⁽¹⁰⁾. Após atingir um máximo, o torque começa a decair lentamente com o tempo, possivelmente pela ocorrência de reações de quebra de cadeia.

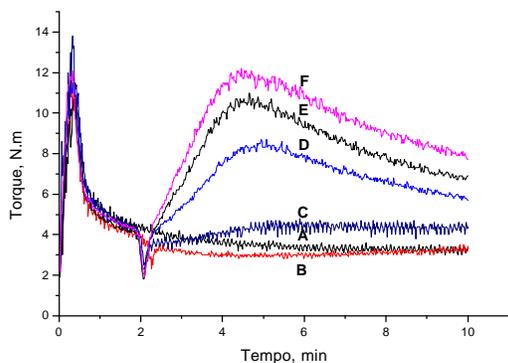


Figura 2: Curvas de torque em função do tempo na modificação do PE com VTES (180°C, 50rpm, 10min): **A** – PE puro ; **B** – PE (4g% VTES) ; **C** – PE (4g% VTES, 0,1g% DCP) ; **D** – PE(4g% VTES, 0,2g% DCP) ; **E** – PE(4g% VTES, 0,3 g% DCP) ; **F** – PE(4g% VTES , 0,4g%DCP)

Os resultados das análises do grau de incorporação de silano podem ser vistos na Fig. 2. Verifica-se que o grau de incorporação de silano às cadeias de PE aumenta com a concentração de silano utilizada e, também, com a concentração de peróxido. Diferente de outros sistemas de modificação de poliolefinas apresentados na literatura, que apresentam um valor limite de incorporação com a concentração de agente modificador (por exemplo, na modificação com anidrido maleico⁽¹¹⁾), dentro do intervalo de concentração de silano utilizado o grau de incorporação foi sempre crescente. Esse resultado mostra a boa reatividade do vinilsilano utilizado e um bom grau de miscibilidade deste reagente no meio reacional, o que leva a elevados graus de conversão, como mostra a Tabela 1.

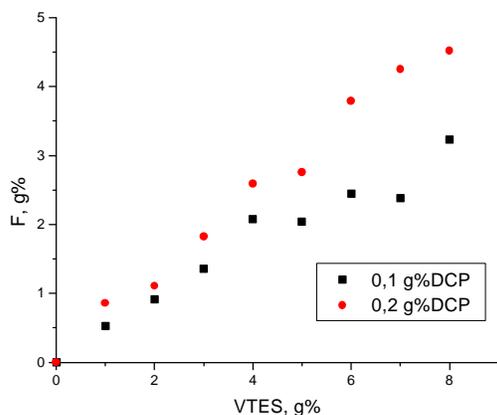


Figura 2: Grau de incorporação de VTES

Compósitos PE/Fibra de vidro

Foram preparados compósitos contendo 20% de fibra de vidro e 80% de PE. O tempo de processamento variou de 5 a 20 minutos. Parte do PE, em alguns sistemas, foi substituído por PE modificado com vinilsilano, com o objetivo de investigar o seu efeito nas propriedades mecânicas e morfológicas dos

materiais. Os agentes interfaciais usados nos compósitos estão representados na Tabela 2.

Tabela 2: Concentrações de VTES nos agentes interfaciais utilizados na preparação dos compósitos.

Identificação	VTES, g%
PE-VTES 1	0,71
PE-VTES 2	1,36
PE-VTES 3	2,04
PE-VTES 4	2,38

A Tabela 3 apresenta a composição e os torques finais dos sistemas preparados com 5 minutos de processamento.

Tabela 3: Torque final dos compósitos.

Agente Interfacial	Massa (g%)	Torque final (N.m)
-	0	4,7
PP-VTES 1	5	8,6
PP-VTES 2	5	-
PP-VTES 3	5	8,8
PP-VTES 4	5	8,8
PP-VTES 1	10	5,0
PP-VTES 2	10	5,1
PP-VTES 3	10	5,0
PP-VTES 4	10	5,0
PP-VTES 4	20	5,3

Condições: 180 °C, 50 rpm, 5 min.

A análise dos testes de tensão/deformação (Fig. 4) mostra que a tensão máxima suportada pelos compósitos que contêm agente interfacial, foi maior que a tensão máxima suportada pelo compósito sem agente interfacial. Esse resultado sugere uma maior interação entre os componentes nos sistemas ternários, devido à presença do PE modificado com silano. Segundo a literatura⁽⁹⁾, as moléculas de alcóxidos reagem com os grupos Si-OH presentes na fibra de vidro, com eliminação de moléculas de álcool, estabelecendo-se assim uma ligação química.

As Fig. 5 e 6 mostram respectivamente as fotomicrografias de um compósito que não contém PE-VTES e de um compósito que contém PE-VTES. Na primeira imagem verifica-se a existência de buracos e de fibras de vidro salientes na superfície. Essas fibras provavelmente não foram rompidas durante o processo de fratura criogênica utilizada na preparação da amostra, indicando a baixa adesão entre a matriz de PE e as fibras. Na segunda imagem também estão presentes buracos e fibras de vidro salientes. Entretanto, nesse sistema, observa-se que algumas fibras apresentam um certo grau de recobrimento de pela matriz, o que não é observado no compósito binário, sugerindo uma maior interação entre esses dois componentes devido à presença do PE-VTES. Além disso, o comprimento das fibras visíveis na superfície neste caso parece ser menor, de uma maneira geral, podendo indicar a ocorrência de maior grau de ruptura das mesmas devido à maior adesão com a matriz.

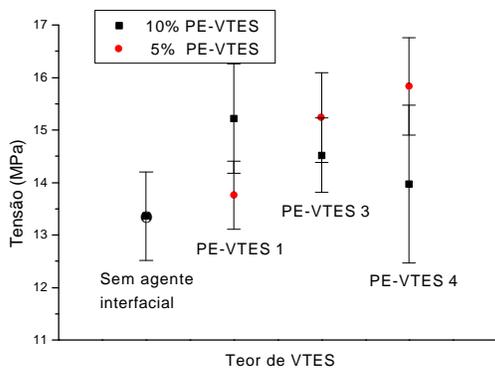


Figura 4: Tensão máxima dos compósitos PEBD/FV.

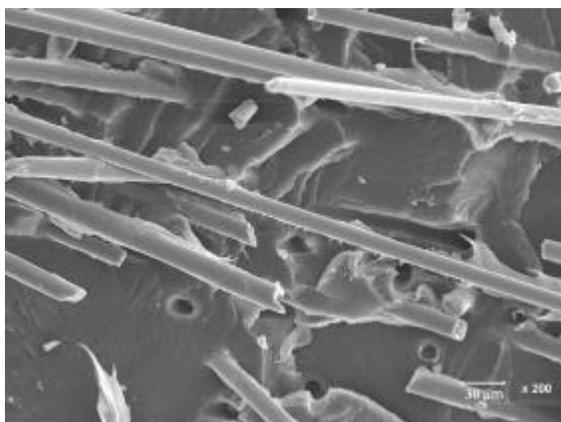


Figura 5: Fotomicrografia da superfície de fratura do compósito PE/Fibra de vidro (80/20)

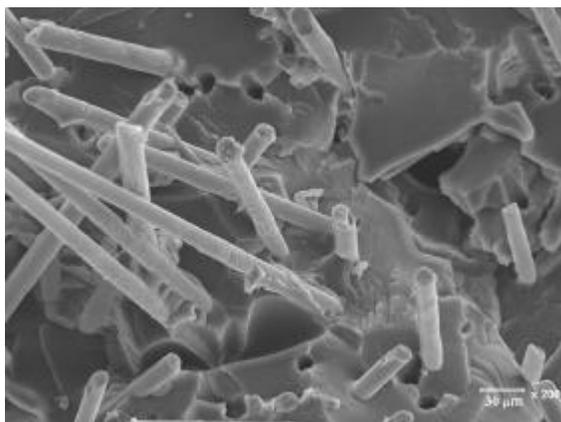


Figura 6: Fotomicrografia da superfície de fratura do compósito PE/PE-VTES 4/Fibra de vidro (60/20/20)

Foi feita uma série de reações com o objetivo de avaliar a influência do tempo de processamento sobre as propriedades mecânicas dos compósitos. A composição dos sistemas e os valores de tensão máxima e deformação máxima são mostrados na Tabela 4. Observa-se uma pequena redução no valor de tensão máxima suportada pelo material à medida que aumenta o tempo de processamento, provavelmente devido à ocorrência de reações de quebra de cadeia.

Tabela 4: Reações com tempos de reação variáveis na câmara de mistura.

Tempo de reação, min	Torque final, N.m	Tensão máxima, MPa	Deformação máxima, %
5	8,9	14,78 ± 0,66	11,42 ± 0,78
10	9,2	13,91 ± 0,72	11,72 ± 0,92
20	7,1	13,28 ± 0,33	10,71 ± 0,56

Condições: 180°C, 50 rpm, 20 g% FV, 10 g% PE-VTES 4.

Conclusões

Verificou-se que o VTES incorpora-se às cadeias de PE na presença de radicais livres, sendo que o grau de incorporação é proporcional às concentrações de VTES e de peróxido utilizadas. Observou-se um aumento no torque dos sistemas quando comparados ao polímero puro, indicando a ocorrência de reações de entrecruzamento nas cadeias do PE.

A utilização do PE modificado com VTES em compósitos PE/Fibra de vidro mostrou uma melhoria nas propriedades de resistência à tensão dos materiais, comparados com o compósito binário, como consequência da ação interfacial do PE-VTES. As análises por microscopia eletrônica de varredura sugerem uma maior interação entre os componentes dos sistemas, considerando a existência de um recobrimento parcial das fibras de vidro com PEBD. As propriedades mecânicas parecem diminuir com o aumento no tempo de processamento dos compósitos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Petroquímica Triunfo pela doação da matéria prima e ao Cnpq e Fapergs pela concessão de bolsa e auxílio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. E. Harkin-Jones; R. J. Crawford *Polym. Eng. and Sci.* 1996, 36(5), 615.
2. J. Throne, *Plastics Processing Engineering*, Marcel Dekker Inc., 1979.
3. J. Denault; T. Vu-Khanh *Polymer composites* 1988, 9(5), 360.
4. S. M. B. Nachtigall; F. C. Stedile; A. H. Felix; R. S. Mauler *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, 72, 1313.
5. C.D. Han; T. Van Den Weghe; P. Shete; J. R. Haw *Polym. Eng. and Sci.* 1981, 21(4), 196.
6. W. Qiu; K. Mai; H. Zeng *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, 71, 1537.
7. M. K. Naqvi; M. S. Choudhary *J. Macromol. Sci. - Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1996, C36(3), 601.
8. R. T. Schwartz; H. S. Schwartz in *Fundamental Aspects of Fiber Reinforced Plastic Composites*, Interscience Publishers, 1958.
9. G. Brendan *Plástico Industrial* 2000, 20, 50.
10. G. Samay; T. Nagy; J. L. White *J. Appl. Polym. Sci.* 1995, 56, 1423.
11. S. M. B. Nachtigall; R. Baumhardt Neto; R. S. Mauler *Polym. Eng. and Sci.* 1999, 39(4), 630.