



COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO DE ALTO IMPACTO REFORÇADOS COM SÍLICA FUNCIONALIZADA¹

Suellem Barbosa Cordeiro²
Maria de Fátima Vieira Marques³

Resumo

O polipropileno heterofásico é considerado um material grande interesse industrial devido a sua boa relação rigidez / resistência ao impacto. No entanto, para maiores aplicações faz-se necessário melhorar ainda mais sua rigidez sem prejudicar a resistência ao impacto, tendo em vista que a melhora de uma destas propriedades compromete a outra. Nesse sentido, esse trabalho tem como objetivo a formação de compósitos de polipropileno de alto impacto (hiPP) e sílica funcionalizada com organo-silano, em mini extrusora promovendo reticulação da matriz polimérica, e deste modo, conferir boas propriedades mecânicas aos materiais. Para isso, foram avaliados os efeitos da adição desta carga nas propriedades térmicas e mecânicas dos materiais, através das análises termogravimétrica (TGA), dinâmico-mecânicas (DMA), microscopia eletrônica de varredura (SEM), além do comportamento desses compósitos após processamento, através de extração em hexano. A adesão entre a sílica modificada e hiPP foi confirmada pelo estudo morfológico. Entretanto, o aumento da adição de carga, diminuiu a temperatura de transição vítrea (tg) da matriz de polipropileno isotático (iPP).

Palavras-chave: Polipropileno heterofásico; Sílica; Compósitos de polipropileno.

HIGH IMPACT POLYPROPYLENE COMPOSITE REINFORCED WITH FUNCTIONALIZED SILICA

Abstract

Heterophasic polypropylene material is considered of great industrial interest due to its high stiffness / impact resistance balance. However, for broader application it is necessary to further improve its rigidity without sacrificing impact resistance, although the improvement of one of these properties generally compromises the other. Thus, this work aims at the prepare composites of high impact polypropylene (HIPP) and silica functionalized with organo-silane, in a mini-extruder promoting crosslinking of the polymer matrix, and thus providing good mechanical properties of materials. In this way, we have evaluated the effect of increasing the load content on thermal and mechanical properties of this material by thermogravimetric analysis (TGA), dynamic mechanical (DMA), scanning electron microscopy (SEM), and the behavior of these composites after processing, through extraction in hexane. The adhesion between the modified silica and hiPP was confirmed by morphological study. The increasing amount of load has decreased the glass transition temperature (tg) of the polypropylene matrix.

Key words: Impact copolymer polypropylene; Heterophasic polypropylene; Silica; Polypropylene composites.

¹ Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Mestranda - IMA-UFRJ.

³ Professor Associado - IMA-UFRJ (IMA-UFRJ).



1 INTRODUÇÃO

O polipropileno de alto impacto (hiPP), também chamado de polipropileno heterofásico, é um polímero de alta tecnologia, largamente utilizado em moldagem por injeção de partes de automóvel, embalagens rígidas, peças técnicas, recobrimentos de tubos, dentre outros.^(1, 2)

Este polímero é formado por uma matriz de polipropileno isotático (iPP) no qual um copolímero elastomérico (EPR) está finamente disperso, apresentando muito maior resistência ao impacto a baixas temperaturas que o homopolímero de polipropileno, porém com menores rigidez, módulo, densidade e temperatura de transição vítrea. Para aplicações ainda mais amplas como um material de alto desempenho, o balanço rigidez / resistência ao impacto deste material deve ser melhorado.⁽³⁾

O copolímero hiPP é considerado um material complexo, produzido por meio de dois reatores em série, onde no primeiro são sintetizadas partículas de iPP (matriz) usando um catalisador Ziegler-Natta na polimerização de propileno. Estas partículas são transferidas, após separação do excesso de monômero, ao segundo reator, onde a fase elastomérica (EPR) é produzida na matriz de iPP através da adição do monômero etileno a este reator. Assim, no segundo reator a razão propileno/etileno é controlada.

Entretanto, apesar de ser uma produção de maior custo, sua síntese é realizada em reatores de polimerização, pois a mistura desses polímeros em uma extrusora, por exemplo, não permitiria a formação das cadeias contendo seqüências de iPP e EPR, que atuam como agente compatibilizante entre as fases imiscíveis de iPP e EPR. Sua formação só é possível, pois algumas cadeias do homopolímero produzido no primeiro reator permanecem vivas, ao entrar em contato com o monômero etileno, no segundo reator.⁽⁴⁾

Para melhorar ainda mais as propriedades desse polímero, alguns pesquisadores desenvolveram materiais à base de hiPP contendo aditivos inorgânicos, tais como talco, benzoato de sódio⁽⁵⁾ e uma combinação de estearato de cálcio e ácido pimélico⁽⁶⁾ apresentando efeito nucleante na matriz polimérica, melhorando assim a propriedade de resistência ao impacto comparado ao polímero puro. Entretanto, ainda existem poucos trabalhos relacionados diretamente com o reforço de polipropileno heterofásico devido à dificuldade em se manter a elevada resistência ao impacto e, por este motivo, essa área ainda necessita de atenção.

O presente trabalho tem como objetivo a formação de compósitos de polipropileno de alto impacto (hiPP) e sílica funcionalizada com organo-silano, em diferentes proporções, para melhorar as propriedades químicas, térmicas e mecânicas deste material.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Materiais

Polipropileno de alto impacto hiPP – *Grade* EP 240N, gentilmente cedido em forma de *pellets* pela empresa Quattor S.A.; Sílica - 28916 ZEOSII 175 GR PREMIUM – Procedência: Rhodia Brasil; Xileno e etanol - Vetec Química Fina Ltda.; Hexano - Petroflex S.A.; DBTL - fornecido pela indústria química Miracema - Nuodex (LIOCAT 119); viniltrimetóxi silano 97% (VTMS) e peróxido de dicumila (DCP) – Sigma-Aldrich; Irganox 1076 – Doado pela RioPol.



2.2 Métodos

2.2.1 Tratamento superficial da sílica

Foram tratados termicamente 20 g de sílica (seca a 120°C em estufa por 24 horas e resfriada ao dessecador). Adicionou-se então VTMS e o catalisador DBTL. O produto formado foi então lavado com 50 mL de xileno e etanol em excesso.

2.2.2 Preparação dos compósitos de polipropileno/sílica

A sílica previamente tratada foi misturada a uma matriz de polipropileno comercial e pequenas quantidades de DCP, em uma mini-extrusora dupla-rosca (Haake Minilab Compounder), no modo contra-rotacional. O processamento foi realizado durante 15 minutos a 180 °C em velocidade de rotação da rosca de 40 rpm, com alimentação manual. Para fins de comparação, também foi preparado o compósito com sílica não tratada. A massa total de amostra na extrusora foi de 5 gramas. Foi adicionada uma quantidade constante de antioxidante Irganox 1076 nas amostras processadas.

A Tabela 1 apresenta as condições de preparação das amostras extrusadas com adição de diferentes teores de sílica pura (amostra A) e modificada com VTMS.

2.2.3 Caracterização dos materiais

A modificação na matriz de hiPP foi avaliada através da determinação do teor de extraíveis em hexano. Este solvente é capaz de solubilizar a fração de copolímero de etileno-propileno (EPR) presente no hiPP. Cerca de 1 g de hiPP e dos compósitos foram submetidos à extração sob refluxo em hexano em erlenmeyer durante 6 horas em sistema de extração com placa de aquecimento HPM6 Basic IKA Labortechnik, onde a fração insolúvel da amostra foi, posteriormente, seca em estufa à vácuo a 60 °C até massa constante. A fração de polímero solúvel foi determinada pela razão entre a massa da fração solúvel e a do polímero inicial, descontando-se o teor de sílica adicionada.

A estabilidade térmica das amostras, bem como a do hiPP foi avaliada por análise termogravimétrica (TGA) em analisador térmico (TGA) - TA Instruments - série Q - modelo Q 500. Essa análise envolve a medida da variação de massa da amostra em função da temperatura, para a determinação das temperaturas de degradação (T_{onset} e $T_{máx}$), bem como da massa final após o aquecimento. A T_{onset} foi calculada e corresponde ao início da degradação. As amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente até 700°C com taxa de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio. A $T_{máx}$ corresponde à temperatura de máxima velocidade de degradação e foi observada como um pico na derivada DTG.

As superfícies das amostras criofraturadas após imersão em nitrogênio líquido por 50 minutos foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) através do microscópio eletrônico de varredura SEI modelo Quanta 200.

Foram realizadas análises dinâmico-mecânicas dos compósitos preparados, tendo sido conduzidas com aparelho analisador dinâmico-mecânico TA Q800, com taxa de aquecimento de 10°C/minuto na faixa de -40°C a 140° C. Os corpos de prova foram moídos após a extrusão e preparados em prensa hidráulica a 200°C por 15 minutos em pressão de 10.000 psi. Os corpos de prova possuíam dimensão de 20 x 15 x 3mm. As medidas foram realizadas no modo de deformação *singlecantilever*.



Tabela 1. Amostras contendo sílica e hiPP

Amostras	Sílica modificada (% m/m)	DCP (% m/m)
hiPP puro	-	-
A*	10	-
B	10	-
C	30	-
D	10	0,50
E	30	0,50
F ₁	20	0,25
F ₂	20	0,25

* Amostra A: Compósito preparado com sílica sem modificação química

3 RESULTADOS

Foram realizadas análises termogravimétricas do hiPP puro, da amostra A e dos compósitos B e C, com o intuito de se observar o efeito da modificação na superfície da sílica no comportamento térmico dos compósitos e comparador ao do polímero puro. Os perfis de degradação estão apresentados na Figura 1 e os resultados obtidos foram mostrados na Tabela 2. Nota-se uma diminuição da temperatura de degradação do hiPP com a adição da sílica não tratada e, por outro lado, um crescente aumento nos compósitos contendo 10% e 30% de sílica quimicamente tratada. Interessante notar que o teor de sílica no compósito contendo a carga não tratada é elevado e este resultado pode ser devido à má dispersão da sílica na matriz de hiPP.

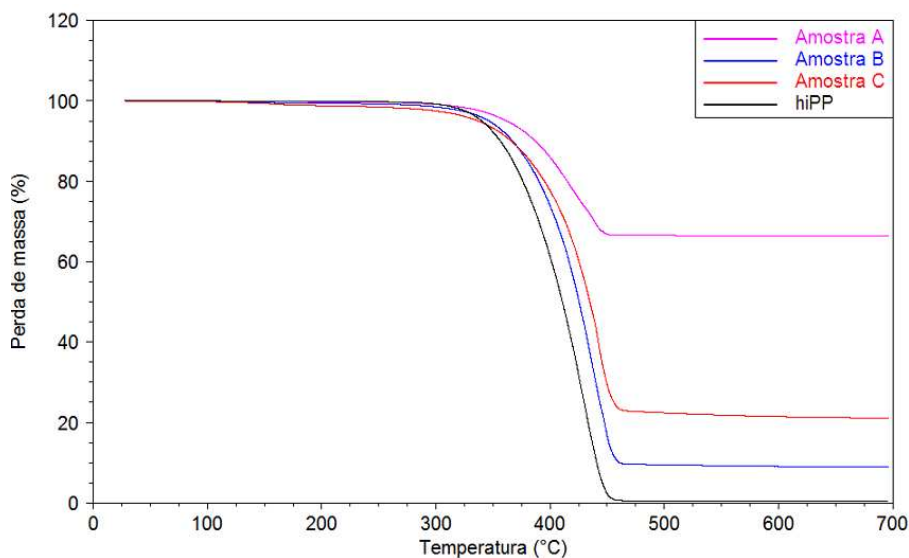


Figura 1. Análise térmica do polímero hiPP e dos compósitos A, B e C (onde A= 10% sílica não modificada; B e C = 10% e 30% de sílica modificada, respectivamente)

**Tabela 2.** Análise termogravimétrica (TGA) do hiPP e dos compósitos contendo sílica

Amostras	Temperatura inicial de degradação T_{onset} (°C)	Temperatura máxima de degradação T_{max} (°C)	Perda de massa total (%)
hiPP <i>pellets</i>	377,0	428,8	99,5
A	369,0	437,0	33,5
B	390,4	436,3	91,0
C	397,7	442,8	78,9

Amostras de hiPP puro (*pellets* e polímero extrusado) e dos compósitos B, C, D e E foram mantidas sob refluxo em hexano durante 6 horas para a extração em hexano. Sendo assim, os resultados podem ser observados na Tabela 3.

Tabela 3. Extração em hexano do polímero puro e dos compósitos

Extração em hexano	Amostra					
			Sem DCP		Com DCP	
	-	-	10% sílica	30% sílica	10% sílica	30% sílica
	hiPP (<i>pellets</i>)	hiPP (extrusado)	B	C	D	E
Fração solúvel (%)	3,6	8,0	7,1	9,8	6,1	7,1

Após extrusão, o hiPP puro passa a apresentar maior fração de material solúvel, mostrando que além do elastômero EPR, o hexano extrai polipropileno de massa molar baixa, resultante da degradação parcial do polímero nas condições do processamento. Observa-se também que o maior o teor de sílica no compósito, levou ao maior o teor de extraíveis e que a adição de DPC na extrusão provocou diminuição do teor de material solúvel em hexano.

Foram realizados também, estudos morfológicos desses materiais através de microscopia eletrônica de varredura, SEM. Desta forma, são apresentadas na Figura 2 as micrografias da superfície criofaturada do hiPP puro, da sílica não tratada e da quimicamente tratada.

A superfície da amostra de hiPP apresenta-se levemente rugosa, devido à presença da fase de EPR, contudo não é possível distinguir a fase de PP homopolímero.

Observa-se que a sílica original possui larga distribuição no tamanho de partículas e que o tratamento químico da sílica levou à diminuição do tamanho médio de partículas.

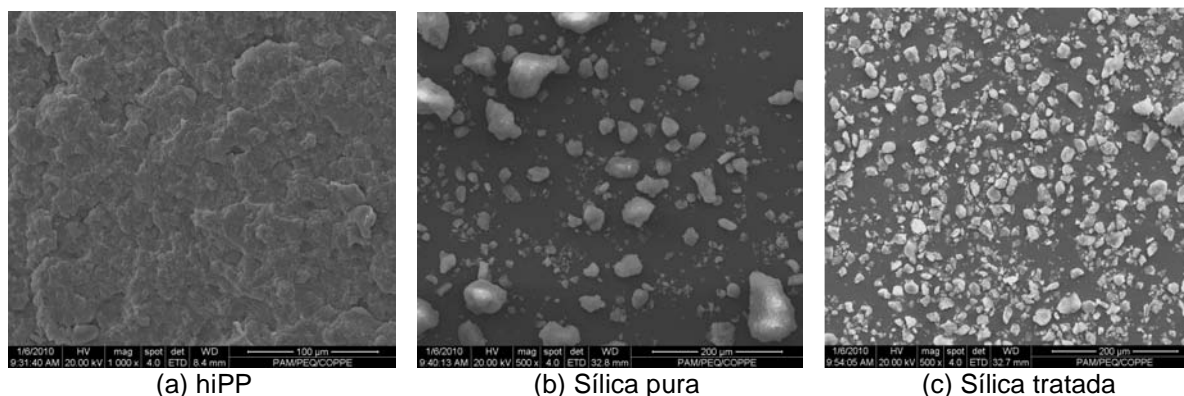


Figura 2. Micrografias de SEM do polímero hiPP, da sílica não tratada e da tratada quimicamente.

Por sua vez, a Figura 3 apresenta as micrografias de SEM das superfícies dos compósitos contendo sílica não tratada (A) e sílica tratada em diferentes teores no compósito (B a F).

Pode-se observar claramente que o compósito de hiPP com sílica não tratada sofreu deformação plástica durante a fratura, indicando a perda de rigidez da matriz. Além disso, nota-se também a presença das partículas de sílica em sua superfície. Por outro lado, nos compósitos com sílica tratada com VTMS é possível observar que houve aumento da sua rigidez, uma vez que a superfície fraturada (Figura 3b) apresentou-se sem deformação, contudo nota-se a presença de partículas de sílica. Com o aumento do teor de sílica tratada no compósito para 30% m/m (Figura 3c), a superfície torna-se mais rugosa e as partículas de sílica podem ser claramente visualizadas soltas sobre a matriz, o que sugere que o carregamento foi muito elevado.

Nas amostras contendo sílica tratada e onde foi adicionada a mesma quantidade de DCP, a que contém somente 10% m/m apresenta superfície muito modificada em relação ao polímero puro ou aos compósitos sem DCP. As partículas de sílica nesta amostra parecem recobertas com polímero, indicando maior compatibilização. A amostra preparada nas mesmas condições, mas que contém 30% m/m de sílica apresenta aparentemente boa adesão entre matriz e carga, porém sua superfície se tornou mais rugosa. Finalmente, a amostra que contém teores intermediários entre sílica e DCP se apresenta mais homogênea, sem a visualização de partículas de sílica em sua superfície ou de deformação plástica. Sua aparência se assemelha a do hiPP original.

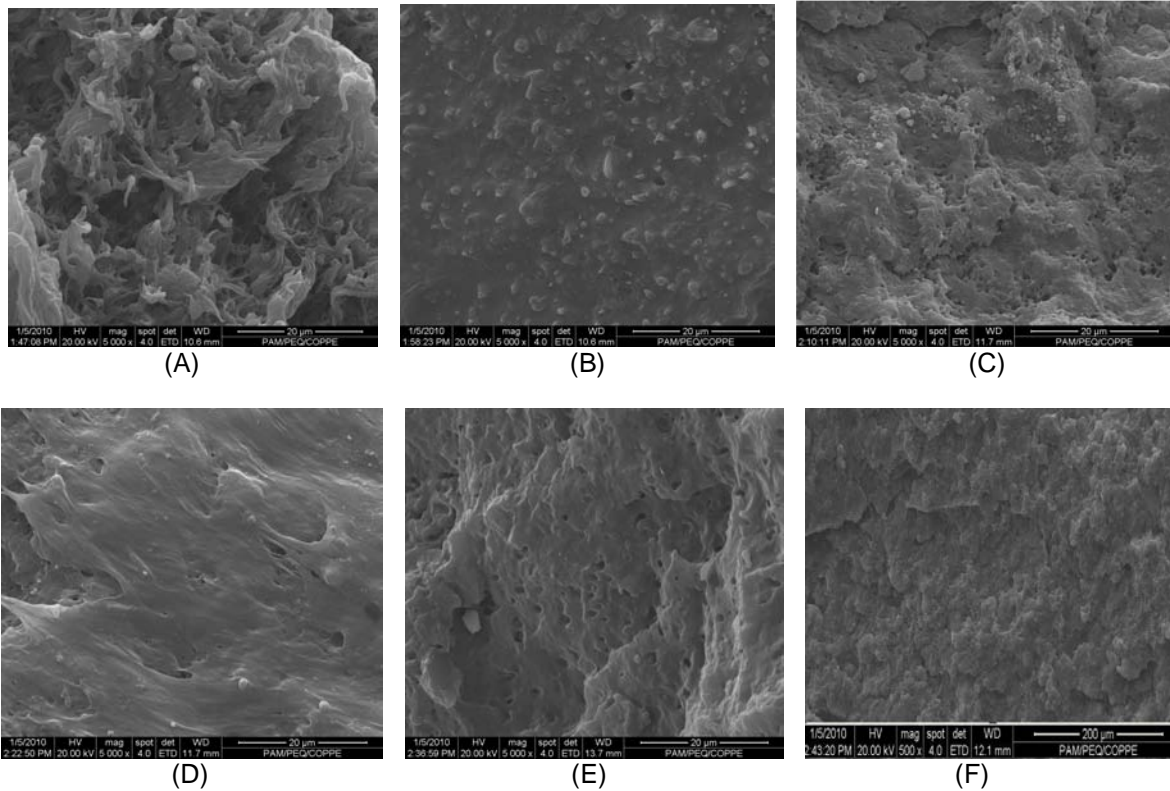


Figura 3. Imagens de SEM dos compostos de hiPP: A (com sílica pura) e B, C, D, E e F (com sílica tratada).

São apresentadas também as micrografias da superfície fraturada da amostra B em diferentes aumentos na Figura 4. Foi observado que a sílica se fixou à superfície do hiPP, como mostra a Figura 4 (C).

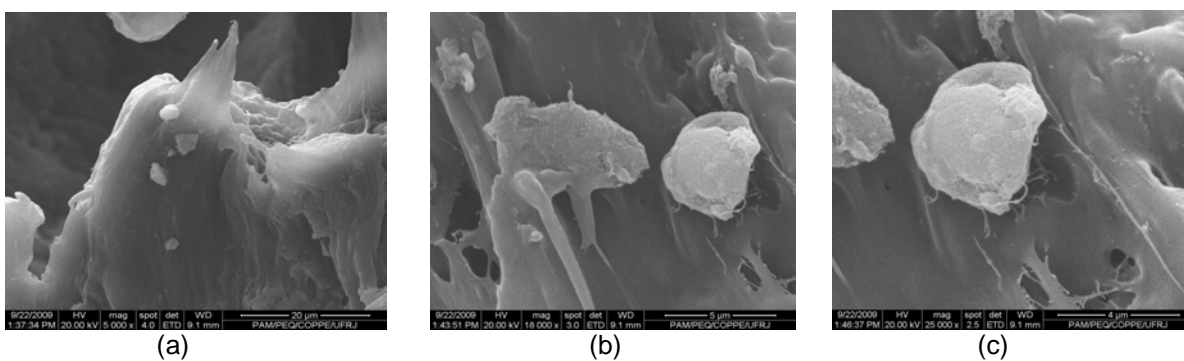


Figura 4. Imagens de SEM do composto B ampliadas: (a) 5.000 x, (b) 18.000 x e (c) 25.000 x.

As respostas das análises dinâmico-mecânicas dos compostos contendo hiPP e sílica foram obtidas e podem ser comparadas com o hiPP puro, conforme mostra a Tabela 4. Nota-se que no composto com sílica não tratada houve um forte decréscimo do módulo E' em relação ao hiPP, e portanto, da rigidez do composto, como havia sido verificado na análise morfológica desses materiais. A adição de sílica tratada recupera o módulo de armazenamento (Amostra B) e aumenta a T_g , indicando a formação de uma interface mais compatibilizada. Por outro lado, a adição de DCP durante a preparação do composto com sílica tratada com VTMS levou ao novo decréscimo do módulo de armazenamento. Nas amostras em



duplicata (F1 e F2), que contém quantidades intermediárias de sílica e VTMS, observa-se um valor de módulo E' semelhante ao da amostra B, sem DCP, porém a T_g aumentou, o que indica que houve maior compatibilidade entre sílica e matriz neste compósito.

Tabela 4. Análise dinâmico-mecânica dos compósitos contendo sílica

Amostras	$E'_{25^\circ\text{C}}$ (MPa)	T_g (E'') ($^\circ\text{C}$)	Tan δ Máximo
hiPP	750	3,46	0,05655
A	150	0,50	0,05722
B	600	1,19	0,05512
C	150	-0,52	0,05088
D	150	1,57	0,05271
E	-	-	-
F1	530	1,26	0,05015
F2	570	1,25	0,05552

Ver condições de preparo na Tabela 1.

4 DISCUSSÃO

Pôde-se observar por meio de análises termogravimétricas (Tabela 3), a importância do tratamento químico na superfície da sílica, que promoveu maior compatibilização com a matriz de hiPP, mesmo sem a adição de DCP na preparação do compósito.

O teor de extraíveis presentes no hiPP e compósitos B, C, D e E (Tabela 2) mostraram que as amostras extrusadas obtiveram maiores teores de extraíveis do que o polímero na forma de *pellets*, ou seja, houve uma diminuição da massa molar das amostras submetidas à extrusão, que possivelmente se dá através da formação de radicais livres. Além disso, vale ressaltar que nas amostras dos compósitos preparados com DCP e que contém diferentes teores de sílica tratada, houve menor extração em hexano, o que indica que a sílica reage com a matriz do polipropileno, fixando parte das cadeias poliméricas em sua superfície.

A Figura 3 mostra mais claramente o efeito da funcionalização da sílica, indicando que a carga se fixou na superfície do hiPP e, além disso, parece estar envolvida com polímero, confirmando a boa adesão entre a carga e o polímero.

As análises dinâmico-mecânicas dos materiais, mostradas na Tabela 4, apresentam os módulos de armazenamento ($E'_{25^\circ\text{C}}$), a T_g calculada através do módulo de perda E'' e os valores de tan delta máximo.

Pode-se observar que a T_g do compósito A (com sílica sem tratamento) diminuiu ($T_g = 0,5^\circ\text{C}$) em relação ao polímero puro ($T_g = 3,5^\circ\text{C}$), possivelmente devido à baixa compatibilidade da sílica com a matriz de hiPP, que aumenta seu volume livre. Ou seja, a sílica interferiu na resposta do material, aumentando a $\tan\delta$, o que possivelmente provoca a diminuição da resistência ao impacto deste compósito com relação ao polímero puro. No compósito B, que possui sílica modificada com VTMS, observa-se uma recuperação do módulo de armazenamento. Por outro lado, nos compósitos com maiores teores de DCP houve queda acentuada em E' . Isso sugere que a concentração de DCP não deve ser tão alta, que deve estar influenciando na massa molar da matriz. Essa afirmação pode ser evidenciada pelos resultados onde tais concentrações são as mais baixas (amostras F), que dentre todos os compósitos, foram os que obtiveram maiores valores de T_g , o que indica maior interação entre a matriz e a sílica.



Pode-se afirmar ainda, que este comportamento mostrou a ocorrência de alterações significativas na matriz e na interface carga-matriz com os diferentes tratamentos químicos na superfície da sílica e com a adição de DCP durante a preparação do compósito.

5 CONCLUSÃO

Este trabalho mostrou que o tratamento químico na superfície da sílica foi importante para a melhoria da compatibilização entre as fases do material. Além disso, a introdução de peróxido de dicumila (DCP) durante o processamento do compósito em mini-estrusora melhorou a adesão interfacial, porém o excesso de DCP diminuiu as propriedades mecânicas da matriz do polipropileno de alto impacto.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES e CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 CHUM, P.S.; SWOGGER, K.W. Olefin polymer technologies- History and recent progress at The Dow Chemical Company. *Progress in polymer science*, v. 33, n. 8, p. 797-819, ago. 2008.
- 2 URDAMPILLETA, I.; GONZÁLES, A.; IRUIN, J.J.; DE LA CAL, J.C.; ASUA, J.M. Morphology of impact polypropylene particles. *Macromolecules*, v. 38, n. 7, p. 2795-2801, fev. 2005.
- 3 DONG, Q.; WANG, X.; FU, Z.; XU, J.; FAN, Z. Regulation of morphology and mechanical properties of polypropylene/poly (ethylene-co-propylene) in reactor alloys by multi-stage sequential polymerization. *Polymer*, v. 48, n. 20, p. 5905-5916, set. 2007.
- 4 CUI, N.; KE, Y.; LU, Z.; WU, C.; HU, Y. Structure and properties of polypropylene alloy in situ blends. *Journal of applied polymer science*, v. 108, n.4, p. 2379-2385, fev. 2008.
- 5 JANG, G.S.; CHO, W.J.; HA, C.S.; KIM, W.; KIM, H.K. Morphology, crystallization behavior and properties of impact-modified polypropylene copolymer with or without sodium benzoate as a nucleating agent. *Colloid & Polymer Science*, v. 280, n. 5, p. 424-431, mai. 2002.
- 6 TROGTORSAK, K.; SUPAPHOL, P.; TANTAYANON, S. Effect of calcium stearate and pimelic acid addition on mechanical properties of heterophasic isotactic polypropylene/ethylene-propylene rubber blend. *Polymer testing*, v. 23, n. 5, p. 533-539, ago. 2004.