

Preparação de Fibras de Polipropileno Modificadas com Grupos Mercaptan e sua Utilização em Compósitos com Resina Epoxídica

Rita C. L. Dutra, Bluma G. Soares, Vera L. Lourenço e Milton F. Diniz

Resumo: Fibras de polipropileno modificadas com grupos mercaptan foram desenvolvidas através de processo de extrusão/fiação de misturas contendo PP e EVA modificado com grupos mercaptan (EVASH). A superfície destas fibras foi analisada por espectroscopia foto-eletrônica de raios-X (XPS), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, utilizando-se a técnica de refletância difusa (DRIFTS), tensão superficial e microscopia eletrônica de varredura. A partir destas técnicas, chegou-se à conclusão que o componente polar (EVASH) se situa próximo à superfície da fibra. A utilização destas fibras em compósitos com resina epoxídica resultou em aumento considerável da resistência ao impacto e da temperatura de transição vítrea do material, indicando boa adesão interfacial matriz-fibra. Estas interações foram comprovadas por análise dinâmico-mecânicas.

Palavras-chave: *Fibra de polipropileno, grupos mercaptan, análise superficial, copolímeros de EVA, resina epoxídica, compósitos.*

Introdução

Fibras de polipropileno constituem importantes candidatas à produção de compósitos devido ao seu baixo custo, boa resistência à abrasão, baixa absorção de umidade e baixa densidade, entre outras propriedades.^[1] Por outro lado, a falta de sítios ativos, a alta cristalinidade e a inércia química limitam a sua utilização em importantes campos tecnológicos, tais como, o desenvolvimento de compósitos com resina epoxídica. A melhora das propriedades mecânicas destes materiais está ligada diretamente, entre outros fatores, à adesão interfacial fibra - matriz.^[2] A capacidade adesiva de fibras de poliolefinas

(como polipropileno e polietileno) tem sido alcançada através de modificações químicas na superfície.^[3-6] Vários tratamentos, geralmente de natureza oxidativa, têm sido adotados, tais como, oxidação química^[3] tratamento com plasma e reações orgânicas clássicas^[3-6]. Outro método versátil, capaz de introduzir grupos funcionais ativos à superfície destas fibras envolve a utilização de um segundo componente polimérico polar, durante a preparação da fibra^[7-11]. Alguns trabalhos na literatura incluem a adição de polímeros líquido-cristalinos^[7-10] ou poli(acetato de vinila)^[11].

Considerando a importância do assunto em questão, iniciamos recentemente estudos sobre a

preparação de fibras de PP modificadas com pequena quantidade de EVA modificado com grupos mercaptan^[12]. Este copolímero funcionalizado, denominado poli(etileno-co-acetato de vinila-co-mercaptoacetato de vinila), (EVASH), tem sido bastante utilizado em nosso grupo de pesquisa como agente compatibilizante reativo de várias misturas poliméricas^[13-16].

O objetivo deste trabalho é discutir algumas propriedades destas fibras modificadas, bem como estudar o seu efeito como modificador de impacto em matrizes epoxídicas. Uma vez que grupos mercaptan são capazes de reagir com grupos epóxido, a sua presença na superfície da fibra deverá ocasionar uma substancial melhora na adesão interfacial matriz-fibra.

Experimental

Materiais

Polipropileno isotático (PPH206) (índice de fluidez = 22g/10min a 230°C; massa molecular ponderal média = 240.000 mol/g) foi fornecido pela OPP Petroquímica S/A, Triunfo, RGS. Copolímero de etileno - acetato de vinila (EVA) contendo 18% de acetato de vinila (índice de fluidez = 6,4g/10min a 80°C) foi fornecido pela Petroquímica Triunfo S/A, Triunfo, RGS. Resina epoxídica (CY260), à base de éter diglicidila de bisfenol A (DGEBA) (massa molecular numérico média PPH206) (índice de fluidez = 22g/10min a

230°C; massa molecular ponderal média = 360 mol/g; equivalente epoxídico = 189,5 eq/g), bem como o agente de cura poliamino - amida (HY561) foram cedidos pela Ciba Geigy Química, S/A.

Preparação e caracterização de EVASH

A funcionalização de EVA foi realizada através da reação de transesterificação de EVA com ácido mercaptoacético (AMA), segundo técnica descrita na literatura^[17-18]. A reação foi conduzida, dissolvendo-se 10g de EVA em 100ml de tolueno. Uma quantidade pré-estabelecida de ácido mercaptoacético (ver Tabela 1) foi, então, adicionada, sendo o meio reacional aquecido sob refluxo e agitação magnética, utilizando-se atmosfera de nitrogênio. Após a reação, o produto foi lavado com metanol e seco em dessecador a vácuo.

A quantidade de grupos mercaptoacetato incorporados ao copolímero de EVA foi determinada através de titulação coulométrica em titulador Coulomat 702 da Ströhlein Instruments. Para a calibração do aparelho foi utilizado sulfato ferroso hepta-hidratado. Espectros no infravermelho foram obtidos em espectrômetro com transformada de Fourier (FTIR) modelo 1750 da Perkin-Elmer. O desenvolvimento da metodologia de análise por FTIR foi descrito em trabalho anterior^[18]. As condições de análise foram: resolução 4 cm⁻¹, ganho 1; região espectral: 4000 a 500 cm⁻¹; número de varreduras: 40. As amostras foram preparadas para análise quantitativa sob a forma de pastilha de brometo de potássio (KBr) (10:400 mg). A banda analítica utilizada para a de-

Tabela 1. Resultados relacionados à transesterificação de EVA com ácido mercaptoacético ^A

Exp. n°	Teor de VA no EVA mol%	Teor de AMA mol%	Tempo h	Teor de enxofre		Eficiência ^B %
				% em peso	mol %	
A1	0,21	0,10	5	0,65	0,020	20,0
A2	0,21	0,19	5	0,68	0,021	11,0
A3	0,21	0,23	5	0,62	0,019	8,3
A5	0,21	0,23	20	0,70	0,024	10,4
A8	0,32	0,10	5	0,57	0,018	18,3
A9	0,32	0,20	5	0,66	0,021	10,7
A11	0,32	0,92	5	1,35	0,042	4,5
A12	0,47	0,20	5	2,01	0,063	32,0
A13	0,47	1,01	5	3,14	0,098	9,7

^A EVA=100g; tolueno=100ml; temperatura=110°C

^B eficiência de incorporação determinada em relação ao conteúdo inicial de ácido adicionado ao meio reacional

terminação de grupos mercaptoacetato em EVASH foi 1736 cm^{-1} , relacionada à absorção em 720 cm^{-1} para a correção de espessura.

Preparação das fibras de PP e PP-EVASH

A técnica utilizada para a fabricação das fibras foi descrita em trabalho anterior^[12]. PP e misturas de PP/EVA ou PP/EVASH foram fundidos em câmara de extrusora do tipo pistão Rexroth ($D = 32,5 \text{ mm}$, $l = 200 \text{ mm}$ e $l/D = 6,15$), à temperatura de 190°C . O filamento extrusado foi estirado, utilizando-se duas bobinas. A primeira bobina trabalhava a 60rpm. A velocidade da segunda bobina foi ajustada de forma a obter uma razão de estiramento de cerca de 400%.

Preparação dos compósitos

A metodologia para a preparação dos compósitos foi adaptada de técnicas adotadas na Divisão de Materiais (AMR) do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE), para compósitos contendo fibras de carbono. Para a fabricação dos compósitos, as fibras foram bobinadas em cartucho de papelão com 83mm de diâmetro externo e 200mm de comprimento.

Estes cartuchos possuíam uma ranhura de 5mm de largura e 140mm de comprimento. A quantidade de fibra por bobina era de 7g. Antes da retirada das fibras das bobinas, colocou-se uma certa quantidade da mistura de resina epoxídica e o agente de cura sobre a porção de fibra que se localizava na ranhura da bobina. As extremidades do cartucho foram fechadas com rolha de borracha. Uma das rolhas continha um orifício por onde se aplicou vácuo para forçar a penetração da resina em todas as camadas de fibra. As fibras fixadas com a resina epoxídica, foram retiradas dos cartuchos, cortando a resina e as fibras localizadas na ranhura.

O conjunto de fibras retirado de cada cartucho foi impregnado com a mistura de resina epoxídica e endurecedor (100:26 phr). As fibras foram dispostas em camadas até se alcançar uma espessura de 5mm. O laminado obtido foi envolvido em papel absorvente, tecido de nylon, plástico perfurado e plástico de vedação. O laminado foi então levado à autoclave, onde foi primeiramente aplicado vácuo para eliminar possíveis bolhas formadas durante o processo de impregnação e, também, ex-

cesso de resina existente nas camadas de absorventes. Aplicou-se, então, uma pressão de 350 KPa e temperatura de 120°C durante 2 h.

Determinação da quantidade de fibra no compósito

A determinação da quantidade de fibra no compósito foi feita através de análise termogravimétrica (TG) em equipamento Du Pont TA 9900, sob o fluxo de argônio de 100ml/min, com velocidade de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ da temperatura ambiente até 800°C ^[17]. As curvas de TGA da resina epoxídica curada e das fibras utilizadas nos compósitos foram comparadas. Como pode ser observado na Figura 1, a decomposição da resina se inicia antes das fibras. Entretanto, à 450°C , quando inicia a decomposição da fibra, a resina ainda não sofreu completa decomposição. Para a determinação da quantidade de fibra no compósito, foram desenvolvidos cálculos levando em conta a sobreposição das curvas. Através desta metodologia concluiu-se que os compósitos continham cerca de 40-45% em massa de fibra.

Ensaio de Tração das fibras

As propriedades de tração dos monofilamentos das fibras foram medidas em máquina de ensaios Instron modelo 1130, utilizando-se célula de carga de 500g, fundo de escala de 200g, velocidade de registro de 100 mm/min, comprimento entre as

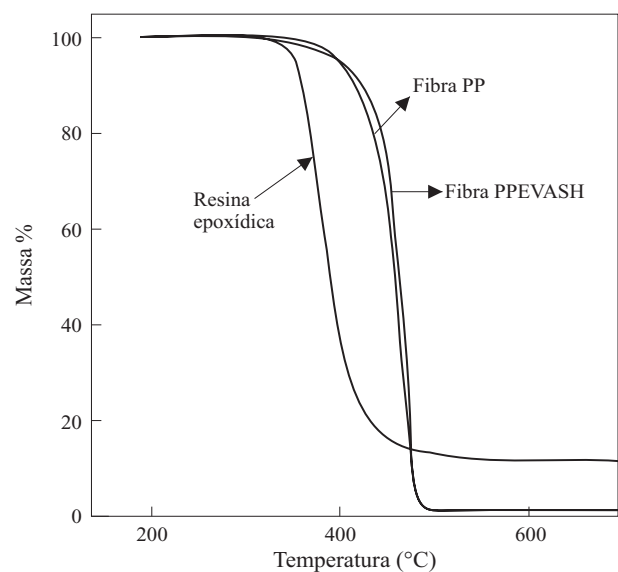


Figura 1. Termogramas de decomposição (TGA) de resina epoxídica, fibra de PP e fibra de PPEVASH.

garras de 10mm, e velocidade de garras de 25mm/min. As amostras foram preparadas de acordo com método ASTM D-3379. Todos os resultados constituem uma média de pelo menos 10 medidas.

Caracterização das fibras

Medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) das fibras foram realizadas em um equipamento Du Pont TA 9900, sob fluxo de nitrogênio de 100ml/min. O primeiro aquecimento foi realizado a uma velocidade de 10°C/min de 25°C a 200°C, sendo mantido nesta temperatura durante 10min. Em seguida, foi esfriado a -70°C e aquecido novamente, utilizando sempre a mesma velocidade de 10°C/min.

A determinação da estabilidade térmica das fibras foi feita em equipamento Du Pont TA 9900 com o módulo termogravimétrico TGA-951, sob o fluxo de argônio de 100ml/min, com velocidade de 10°C/min da temperatura ambiente até 800°C.

A avaliação da energia superficial das fibras foi feita segundo metodologia ASTM D2578. Esta metodologia consiste basicamente em verificar a molhabilidade da superfície dos materiais sólidos por meio de soluções de água destilada e etanol absoluto, com tensões superficiais conhecidas. O líquido molhará a superfície do material sólido se a sua tensão superficial for menor ou igual a do sólido^[19]. Cada líquido foi aplicado em diversos pontos da superfície da fibra para uma melhor avaliação da molhabilidade.

Análises de microscopia eletrônica de varredura (SEM) foram realizadas em microscópio JEOL JSM5300. As amostras dos materiais extrusados a partir do plastômetro de extrusão Tinus Olsen UE-4-78 (MFI) foram imersas em nitrogênio líquido durante cerca de 5 min, e fraturadas no sentido transversal ao fluxo de extrusão, sendo as superfícies da fratura recobertas com uma fina camada de ouro. Foi utilizada uma potência de 15 KV e ampliação de 100 e 400 vezes. No caso dos compósitos, a fratura após ensaio de impacto foi analisada por microscopia eletrônica de varredura.

Espectros de infravermelho com transformada de Fourier das fibras modificadas foram obti-

dos em espectrômetro Perkin-Elmer 1750, com acessório de refletância difusa (DRIFTS) para análise de superfície, segundo as seguintes condições: região espectral 4000 a 500 cm⁻¹, resolução 4 cm⁻¹, ganho 4 e número de varreduras 200.

Testes e caracterização dos compósitos

Resistência ao impacto (método Charpy) dos compósitos foi determinada em um aparelho para ensaios de impacto EMIC A1C-1, a uma velocidade de 3,45 m/s, utilizando-se pêndulos com energias nominais de 2.7 e 5.4 J. As medidas foram realizadas segundo metodologia ASTM D256, usando amostras não entalhadas 60 x 10 x 5mm, com as fibras dispostas no sentido transversal à força aplicada.

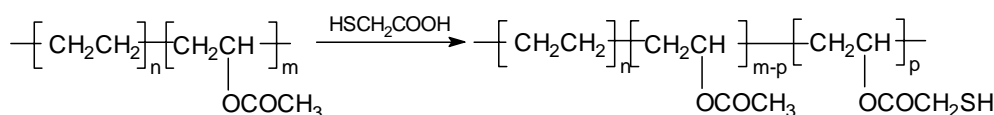
Análise dinâmico-mecânica (DMA) foi realizada em um equipamento Du Pont TA 9900, utilizando-se modo de flexão, frequência ressonante, velocidade de aquecimento de 5°C/min, dentro de uma faixa de 25 a 200°C.

Resultados e discussão

Síntese e caracterização de EVASH

Os vários trabalhos desenvolvidos pelo nosso grupo de pesquisa envolvendo EVA modificado com grupos mercaptan, utilizaram o produto da reação de esterificação direta de EVA hidrolisado com ácido mercapto-acético^[20-21]. Este material, denominado EVALSH, contém sempre alguma porção de grupos hidroxila não esterificados e, talvez, devido a estas características, a produção de fibras de PP contendo tais polímeros funcionalizados foi inviável. Estas dificuldades nos levaram ao estudo da reação de transesterificação entre EVA e o ácido mercapto-acético. A substituição ocorre através de reações de acidólise, de acordo com o esquema 1.

Este tipo de reação já foi proposto em diversas reações de transesterificação envolvendo poliésteres, policarbonato, etc^[22]. Os resultados das reações, em função da natureza do copolímero de EVA, do



Esquema 1

teor de AMA e do tempo de reação, são indicados na Tabela 1. Ao contrário da esterificação direta, a incorporação do AMA aumentou muito pouco com o aumento da concentração inicial de AMA. O aumento do tempo de reação também não ocasionou variação considerável no valor de AMA incorporado no copolímero de EVA (ver Exp. N^o A3 e A5). Segundo a literatura, o AMA é sujeito a reações de auto-esterificação, produzindo ácido tioglicolil tioglicólico (HSCH₂COSCH₂COOH), politioglicolídeo [HS(CH₂COS)_nCH₂COOH] e 1,4-ditioglicolídeo^[23]. Estas reações competem com a transesterificação entre os grupos acetato da cadeia de EVA e os grupos mercaptoacetato, e são favorecidas a concentrações mais altas de AMA. A presença destas reações secundárias pode ser um dos fatores que limitam o teor de incorporação dos grupos mercaptoacetato nas cadeias de EVA, diminuindo a eficiência da incorporação com o aumento da concentração do ácido. Melhores valores de incorporação de ácido foram encontrados com a utilização de EVA com 40% de acetato de vinila (Exp. n^o A12 e A13), provavelmente devido à maior concentração de acetato no copolímero e à maior solubilidade deste em tolueno. Mesmo neste caso, a eficiência de incorporação diminuiu com o aumento da concentração inicial de ácido.

A titulação coulométrica utilizada neste trabalho, fornece o conteúdo de enxofre total no material. Para confirmar se todo o enxofre existente no polímero funcionalizado está na forma de grupos mercaptan, o polímero correspondente à amostra A13 foi submetido também à dosagem específica de grupos mercaptan. Este método envolve a reação dos grupos mercaptan com iodo e posterior dosagem do iodo

não reagido, com solução padrão de tiosulfato de sódio. Através deste método, foi encontrado um valor de grupos SH correspondente a $3,21 \pm 0,2\%$, sendo similar àquele encontrado através da titulação coulométrica ($3,14 \pm 0,27\%$). Estes resultados indicam que praticamente todo enxofre contido na cadeia de EVA encontra-se sob a forma de grupos mercaptan, descartando a possibilidade de incorporação de dímeros, trímero e etc. do ácido mercaptoacético.

Preparação e propriedades das fibras de PP modificadas

As propriedades mecânicas, bem como o grau de cristalinidade e tensão superficial de fibras de PP modificadas com EVA ou EVASH são apresentadas na Tabela 2. Para estas misturas foram escolhidos EVA contendo 18% de acetato de vinila e a amostra de EVASH contendo 20,0 mmol de SH/100g (amostra A1). A adição de pequena quantidade de EVA18 resultou em um aumento no módulo elástico da fibra e decréscimo na deformação elástica, indicando uma ação reforçante deste copolímero. Os dados de deformação elástica foram obtidos a partir da curva de tensão-deformação. A deformação elástica (ϵ) é expressa em função do comprimento original (L_0) do corpo de prova.

L = comprimento do corpo de prova no ponto de escoamento.

Os melhores resultados foram obtidos com a adição de 2% de EVA. Comportamento semelhante

Tabela 2. Propriedades de fibras de PP modificadas com EVA ou EVASH

PP	Componentes da fibra phr		σ_B MPa	Módulo elástico GPa	Deformação elástica %	Tensão superficial dyn/cm	Grau de cristalinidade %
	EVA18	EVASH (A1)					
100	-	-	454	0,86	26	34	54
100	1	-	375	1,14	21	34	54
100	2	-	431	2,17	11	34	53
100	5	-	210	1,31	16	34	49
100	-	1	447	2,06	18	34	54
100	-	2	235	0,88	18	37	53
100	-	5	318	1,27	14	39	50

foi encontrado em fibras compostas de misturas envolvendo PP/polímero líquido-cristalino (LCP)^[7-9]. A adição de EVASH resultou também em aumento no módulo elástico enquanto que a tensão na ruptura apresentou, de um modo geral, um ligeiro decréscimo.

O grau de cristalinidade do PP nas fibras foi calculado a partir da relação entre as entalpias de fusão das fibras e do PP granulado, sendo que o grau de cristalinidade do PP granulado é de 51,6%, segundo dados do fornecedor. Estes dados foram obtidos a partir de análise por DSC, sendo utilizada a fusão no segundo aquecimento^[24]. Os dados da segunda fusão permitem melhor caracterização do material, pois elimina o efeito de resfriamento não controlado na preparação dos granulados. Para todas as amostras de fibras analisadas bem como para os granulados de PP, foram determinadas a temperatura e entalpia de fusão, após resfriamento controlado. A determinação foi feita em triplicata. A adição de EVA ou EVASH diminuiu o grau de cristalinidade das fibras.

Análise superficial das fibras de PP modificadas com EVASH

O objetivo principal da modificação de fibras de PP com EVASH é aumentar a capacidade de adesão destas fibras e com isto melhorar o desem-

penho mecânico de compósitos que as utilizam. Para que estes objetivos sejam atingidos, é necessário que os grupos polares do componente modificador da fibra de PP esteja situado na superfície. Várias análises superficiais foram, então, realizadas com este fim.

Medidas de tensão superficial revelaram que as fibras preparadas a partir de misturas com EVASH apresentaram energia superficial superior à da fibra de PP (ver Tabela 2). Estes resultados sugerem que o componente EVASH, polar, esteja situado na superfície da fibra. Análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) destas fibras, publicadas em artigo anterior, revelaram entretanto que a superfície era constituída praticamente de PP^[12]. Considerando que a técnica de XPS possui um poder de penetração de no máximo 50Å, resolvemos utilizar outras técnicas de análise, baseadas principalmente em espectroscopia no infravermelho. Para tanto, foram utilizadas técnicas de refletância difusa (DRIFTS), que permitem um grau de penetração maior. De fato, os espectros de fibras de PP/EVASH, apresentados na Figura 2, revelam a presença de EVASH na superfície das fibras modificadas. As absorções a 1740 e 1260 cm⁻¹ estão presentes nos espectros das fibras modificadas, sendo que a intensidade destas bandas aumenta com o aumento da concentração de EVASH na fibra. As diferenças en-

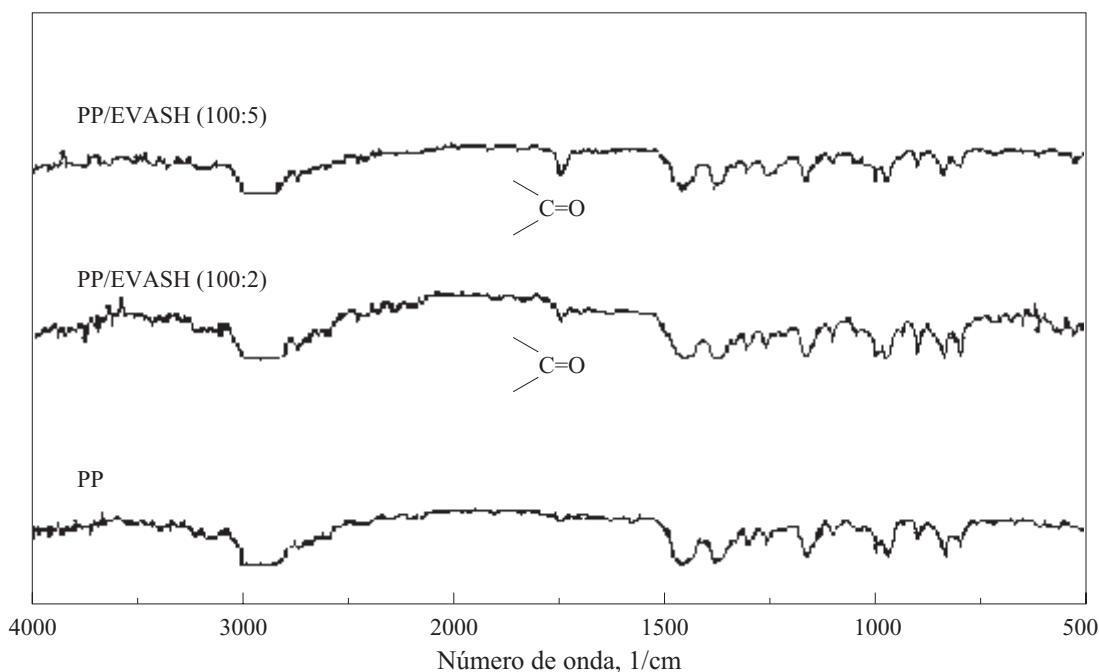


Figura 2. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier utilizando-se a técnica de refletância difusa das fibras PP, PP/EVASH (100:5 phr) e PP/EVASH (100:2 phr)

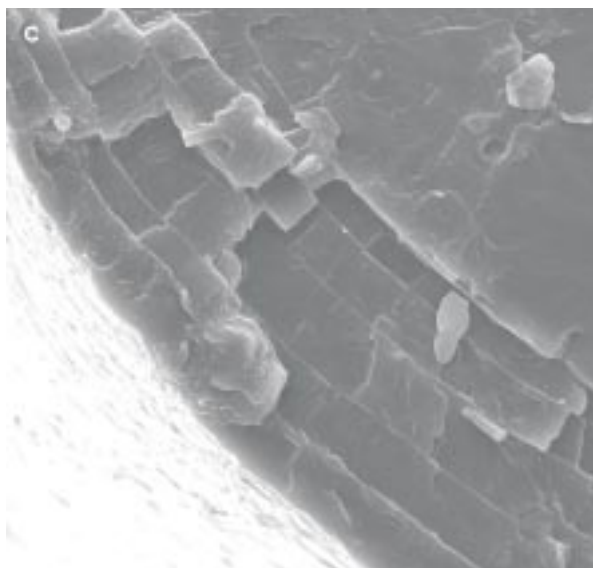
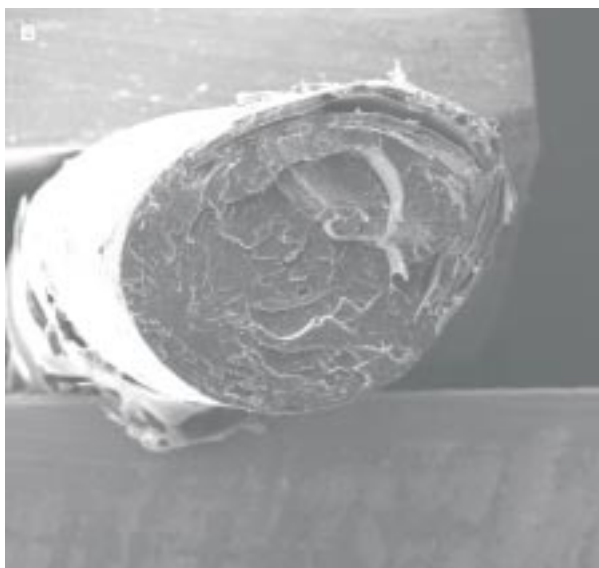
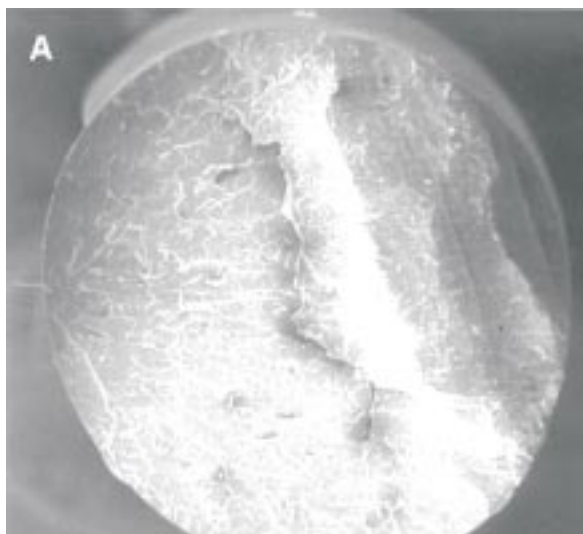


Figura 3. Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura das fibras (A) PP (ampliação de 100x), (B) PP/EVASH(A5) (100:5 phr) (ampliação de 100x) e (C) PP/EVASH(A5) (100:5 phr) (ampliação de 400x)

contradas entre os métodos de análise de superfície utilizados, podem ser atribuídas aos diferentes graus de penetração das técnicas. A técnica DRIFTS é capaz de detectar componentes situados a uma espessura maior do que a técnica de XPS, da ordem de alguns microns^[25].

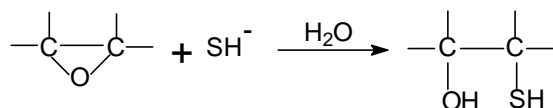
As fotografias relacionadas à microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura das fibras de PP e PP/EVASH são ilustradas na Figura 3. Observa-se, no segundo caso (Fig. 3b), a presença de morfologia em camadas, inexistentes na fibra de PP. Estas camadas são melhor visualizadas na Figura 3c (com ampliação maior – 400x) e su-

gerem uma morfologia do tipo revestimento - núcleo, similar àquela encontrada por Xiao para fibras compostas de PP/poli(acetato de vinila)^[11]. Os resultados obtidos a partir da técnica de DRIFTS associados àqueles obtidos por tensão superficial e microscopia eletrônica de varredura permitem assumir que o componente EVASH esteja localizado bem próximo à superfície da fibra.

Preparação de compósitos contendo resina epoxidica reforçada com fibras de PP ou PP/EVASH

A proximidade dos grupos mercaptan na superfície das fibras de PP modificadas com EVASH po-

deria favorecer a adesão interfacial fibra - matriz epoxídica, devido à facilidade de reação entre grupos mercaptan e grupos epóxido da matriz. Esta reação é mais rápida em presença de uma base devido à formação de ânion mercapteto (RS⁻). Como o agente de cura utilizado na preparação da resina epoxídica é do tipo amínico, ou seja, uma base, durante o processo de cura, os grupos mercaptan podem ser transformados no ânion correspondente, facilitando o ataque ao grupo epóxido, segundo a reação abaixo^[26].



Desta forma, resolvemos preparar alguns compósitos envolvendo estas fibras e estudar o seu desempenho mecânico. Para tanto, foi utilizada a fibra de PP contendo 5phr de EVASH devido à maior quantidade do componente polar na superfície, evidenciada por técnicas de DRIFTS. Os resultados envolvendo a resistência ao impacto, temperatura de transição vítrea e tan δ dos compósitos são listados na Tabela 3. Os valores de temperatura de transição vítrea foram determinados a partir do ponto máximo da curva de tan δ obtida através da análise de DMA.

O compósito preparado com fibra de PP modificada com EVASH apresentou um aumento significativo das propriedades de impacto, indicando uma forte adesão interfacial fibra-matriz, atribuída à presença dos grupos mercaptan próximos à superfície da fibra modificada. Embora estas interações resultem em um decréscimo da mobilidade das cadeias de resina epoxídica próximas à

Tabela 3. Resistência ao impacto e propriedades dinâmico-mecânicas de compósitos de resina epoxídica-fibra de PP ou PP/EVASH

Compósito	Resistência ao impacto J/m	Tg, °C	tan δ
resina epoxídica	—	82.25 \pm 0.29	1,34
epoxi/fibra PP	259 \pm 38	103.3 \pm 1.92	0,34
epoxi/fibra PP-EVASH	951 \pm 48	130.98 \pm 3.77	0,26

interface, acredita-se que adesão entre os componentes associada à característica dúctil da fibra facilitem a transferência de tensão entre a matriz e as fibras. Neste caso, o material consegue absorver maior energia antes da fratura.

Os valores de temperatura de transição vítrea, Tg, dos compósitos foram superiores àquele da matriz epoxídica não reforçada. Quando fibra e matriz apresentam boa adesão interfacial, a mobilidade das cadeias localizadas na interface tende a diminuir^[27]. Este comportamento afeta substancialmente a temperatura de transição vítrea e tan δ . No caso do compósito fibra de PP/ resina epoxídica, o aumento na Tg e o decréscimo de tan δ podem ser atribuídos às restrições da mobilidade molecular na interface como conseqüência das diferenças entre os coeficientes de expansão térmica dos componentes, uma vez que a natureza apolar da fibra de PP não favorece boas interações com a matriz epoxídica. Fenômeno semelhante foi encontrado por Dong e Gauvin em estudos envolvendo compósitos de fibra de carbono/resina epoxídica^[27]. Por outro lado, compósitos constituídos por fibra de PP modificada apresentaram maiores valores de Tg, indicando um aumento da adesão interfacial. Os valores de tan δ estão em

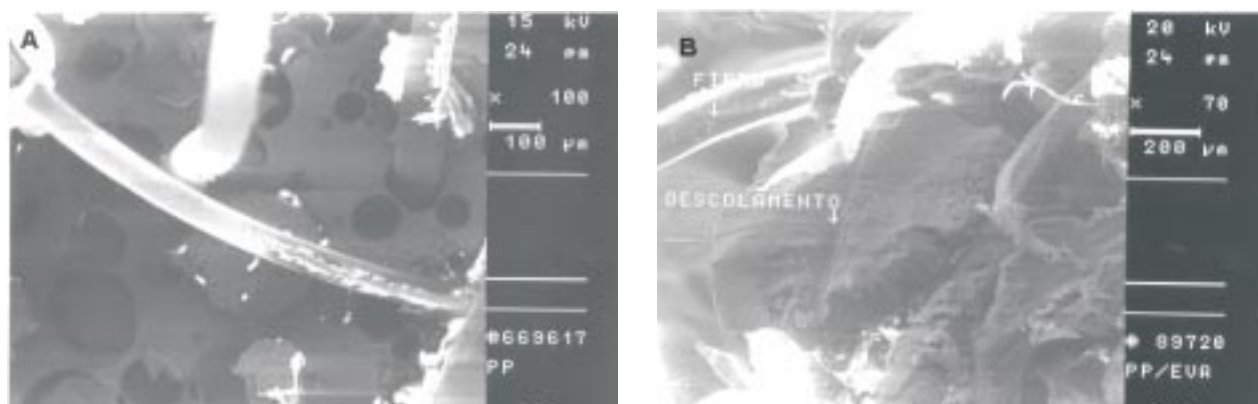


Figura 4. Microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura dos compósitos constituídos de (A) epoxi-PP e (B) epoxi-PPEVASH (fotografia publicada no J. Applied Polymer Science 73, 69-73 (1999); autorização a ser solicitada a John Wiley & Sons)

concordância com o comportamento da temperatura de transição vítrea. De fato, estes valores diminuem consideravelmente nos compósitos em relação à matriz pura, sendo que em compósitos contendo fibra de PP modificada o decréscimo é ainda maior, indicando decréscimo na mobilidade da interface fibra-matriz.

A adesão interfacial fibra – matriz pode ser melhor observada através de microscopia eletrônica de varredura da fratura dos compósitos. Na Figura 4 são apresentadas estas micrografias onde se pode observar uma melhor adesão no caso de fibra de PPEVASH (Fig. 4b). Compósitos contendo fibras de PP apresentam deslocamento considerável das fibras durante o teste de impacto. Este deslocamento não é considerável nos compósitos envolvendo fibras de PP modificadas, sugerindo adesão interfacial fibra-matriz.

Estabilidade térmica dos compósitos envolvendo fibras de PP

A Figura 5 apresenta as curvas de degradação térmica da matriz epoxídica pura ou reforçada com fibras de PP ou PP/EVASH. Observa-se que a presença da fibra de PP ocasiona um acréscimo na estabilidade térmica do material (curva B). A temperatura onde inicia a degradação do compósito contendo fibras de PP/EVASH é ainda maior, indicando um aumento da estabilidade térmica. Sabe-se que a degradação ocorre, principalmente, através de mecanismo via radical livre. Desta forma, os grupos mercaptan na fibra modificada podem estar atuando como captadores destes radicais,

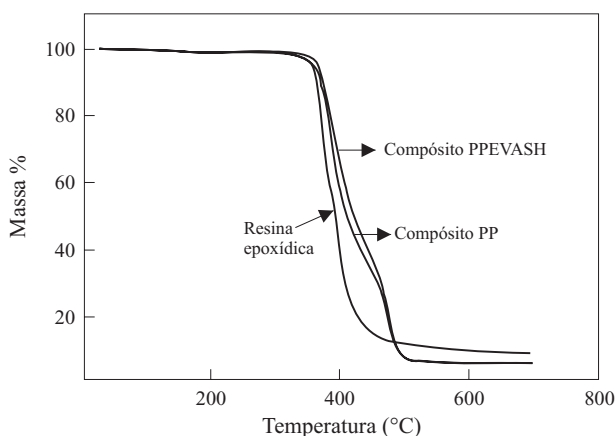


Figura 5. Termogramas de decomposição (TGA) de (A) resina epoxídica e de seus compósitos com (B) fibra de PP e (C) fibras de PP/EVASH

retardando assim, a degradação da cadeia principal. Resultados semelhantes foram encontrados por Jansen e Soares, em estudos envolvendo estabilidade térmica de misturas de borracha natural e EVA na presença de EVASH^[28].

Conclusões

Fibras de PP modificadas com copolímero de EVA ou EVASH apresentam maiores valores de módulo elástico do que as fibras de PP puras, sugerindo uma ação reforçante destes componentes. Medidas de tensão superficial associadas às análises de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia no infravermelho utilizando-se a técnica DRIFTS, sugerem que o componente polar, EVASH, esteja localizado próximo à superfície da fibra modificada. A presença destes grupos mercaptan contribui para o aumento na adesão interfacial em compósitos constituídos por resina epoxídica, como matriz polimérica, devido à facilidade de reação entre os grupos funcionais existentes tanto na matriz como na fibra. De fato, compósitos preparados com fibras de PP modificadas com EVASH apresentaram valores de resistência ao impacto superiores, quando comparados àqueles obtidos com fibras de PP não modificadas. Além disso, a temperatura de transição vítrea destes compósitos foi deslocada para valores mais altos. Estes resultados indicam que os grupos mercaptan situados próximo à superfície da fibra de PP conferem uma boa adesão interfacial ao compósito. Além dos excelentes resultados relativos à resistência ao impacto e aumento da temperatura de transição vítrea, a maior estabilidade térmica alcançada nos compósitos com fibras de PP/EVASH confere a estes materiais boas aplicações tecnológicas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES, PADCT/CNPq (Proc. nº 620132/98-1) e CTA pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

1. Raman, R., Srivastava, J., Man-made Textiles in India, September, 440 (1987)

2. Folkers, M. J., Short Fibre Reinforced Thermoplastics, Wiley, New York, (1982)
3. Penn, L. S., Hang, H., Polym. Adv. Technol., 5, 809 (1994)
4. Brown, J. R., Chappell, P. J. C., Mathys, Z., J. Mater. Sci., 27, 3167 (1992)
5. Li, Z. F., Netravali, A. N., J. Appl. Polym. Sci., 44, 333 (1992)
6. Kill, G., Hunter, D. H., McIntyre, N., J. Polym. Sci., Chem. Ed., 34, 2299 (1996)
7. Qin, Y., J. Appl. Polym. Sci., 54, 873 (1994)
8. Qin, Y., Brydon, D. L., Mather, R. R., Wardman, R. H., Polymer, 34, 3597 (1993)
9. Heino, M. T., Vainio, T. P., Seppala, J. V., Polymers & Polym. Composites, 1, 439 (1993)
10. Postema, A. R., Fennis, P. J., Macromol. Symp., 102, 399 (1996)
11. Xiao, W., J. Appl. Polym. Sci., 52, 1023 (1994)
12. Dutra, R. C. L., Soares, B. G., Gorelova, M. M., Silva, J. L. G., Lourenço, V. L., Ferreira, G. E., J. Appl. Polym. Sci., 66, 2243 (1997)
13. Jansen, P., Amorim, M., Gomes, A. S., Soares, B. G., J. Appl. Polym. Sci., 58, 101 (1995)
14. Jansen, P., Gomes, A. S., Soares, B. G., J. Appl. Polym. Sci., 61, 591 (1996)
15. Jansen, P., Silva, E. F., Gomes, A. S., Soares, B. G., Macromol. Reports, A32, 655 (1995)
16. Silva, E. F., Soares, B. G., J. Appl. Polym. Sci., 60, 1687 (1996)
17. Dutra, R. C. L., Tese de Doutorado, "Modificação de fibras de polipropileno com EVA funcionalizado", Instituto de Macromoléculas, UFRJ, Rio de Janeiro, (1997).
18. Dutra, R. C. L., Soares, B. G., . Polymer Bull., 41, 61 (1998)
19. Fourche, G., Polym. Eng. Sci., 35, 968 (1995)
20. Dutra, R. C. L., Lourenço, V. L.; Diniz, M. F.; Azevedo, M. F. P., Barbosa, R. V., Soares, B. G., Polymer Bull., 36, 593 (1996)
21. Barbosa, R. V., Soares, B. G., Gomes, A. S., J. Appl. Polym. Sci., 47, 1411 (1993)
22. Porter, R. S., Wang, L. H., Polymer, 33, 2019 (1992)
23. Gershon, S. D., Rieger, M. M., "Thioglycolic acid" in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, eds. H. F. Mark, J. J. Mocketta Jr., D. R. Othmer, New York, 20, 198 (1969)
24. Cheng, C.Y. – ANTEC 98 – 106(1995)
25. Yang, C. Q., Applied Spectroscopy, 45, 102 (1991)
26. Neville, K., Lee, H. - Handbook of epoxy resins, Mc. Graw-Hill Book Company, New York, (1967); March, J., Advanced Organic Chemistry – Reactions, Mechanisms and Structure, 4th Edition, John Wiley & Sons, New York, 1992
27. Dong, S., Gauvin, R., Polym. Composites, 14, 414 (1993)
28. Jansen, P., Soares, B. G., Polym. Degrad. Stability, 52, 95 (1996)

Recebido: 26/11/98
Aprovado: 16/07/99