



VI CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA
VI NATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING
18 a 21 de agosto de 2010 – Campina Grande – Paraíba - Brasil
August 18 – 21, 2010 – Campina Grande – Paraíba – Brazil

INFLUÊNCIA DO TIPO DE PERÓXIDOS NO POLIPROPILENO MALEATADO OBTIDO POR EXTRUSÃO REATIVA NO DESEMPENHO DE COMPÓSITOS POLIPROPILENO/SERRAGEM

Ernani Trombetta, ernani.trombetta@renault.com¹
Thais Flores-Sahagun, tsydenstricker@gmail.com¹
Kestur Satyarayana, kgs_satya@yahoo.co.in²

¹UFPR/Departamento de Engenharia Mecânica, Caixa Postal 19011, CEP 81531-990, Curitiba, PR

²Acharya R&D Center, Acharya Institutes, Soladevanahalli, Hesaraghatta Road, Bangalore-560 090, India – Professor visitante UFPR

Resumo: Desde os últimos anos vem se observando a utilização de recursos renováveis, produtos que possam ser recicláveis e a redução do peso dos componentes na indústria automobilística. As fibras naturais desempenham um papel importante nesta estratégia e o Brasil está cada vez mais aplicando as tecnologias que empregam polímeros reforçados por fibras vegetais. A decisão de qual tipo de fibra a ser utilizada depende das propriedades do reforço e também da sua disponibilidade nas várias regiões do país. Neste contexto, busca-se no Paraná a aplicação de fibras de madeira (serragem) como reforços em produtos de matriz de polipropileno (PP). Estes compósitos devem ser compatibilizados para melhorar a adesão fibra/matriz (serragem/PP) e é comum o uso de polipropileno maleatado (PPMA), material não produzido no Brasil. Neste trabalho estão sendo avaliadas as propriedades de PPMA produzido via extrusão reativa com diferentes teores de peróxido de benzoíla e peróxido dicumila na presença de anidrido maleico. Os compósitos, preparados foram caracterizados através de ensaios mecânicos, térmicos e por microscopia eletrônica de varredura. Primeiramente fabricou-se através de extrusão reativa amostras de PPMA com o uso de diferentes tipos de peróxido orgânico e 0,5% p/p de anidrido maleico: F2 (zero % p/p de peróxido); F4 (0,5% peróxido dicumila) e F8 (0,5% peróxido benzoíla). Estas amostras processadas uma ou duas vezes foram analisadas através de espectroscopia na região do infra-vermelho com transformada de Fourier (FTIR), índice de Fluidez (IF), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise termogravimétrica (TGA). Em seguida a serragem foi revestida com os compatibilizantes preparados ou com um PPMA comercial e a mínima quantidade de PP que permitisse a extrusão. Esta fibra revestida foi usada na preparação de compósitos contendo na sua formulação final 20% p/p de serragem e 10% das distintas amostras de PPMA. Posteriormente foram feitas análise das propriedades mecânicas (tração, flexão, impacto) de corpos de prova dos compósitos injetados. O melhor compósito foi selecionado para substituir um PP reforçado com talco utilizado atualmente em uma peça denominada grade de extrator de ar em um veículo de montadora instalada no Paraná.

Palavras-chave: Compósitos, Fibras naturais, Anidrido Maleico, Polipropileno maleatado, extrusão reativa

1. INTRODUÇÃO

Compósitos poliméricos (também denominados plásticos reforçados) são materiais formados por uma fase matricial de material polimérico e uma fase de reforço (fase descontínua, normalmente uma fibra). Entre as vantagens dos compósitos poliméricos estão: baixo peso, resistência à corrosão e propriedades mecânicas adequadas, se o material for selecionado de forma correta (Agarwal et al, 1980).

Segundo (Joseph, 1999; Kokta, 1990; Kuruvilla, 1995; Beckermann, 2008) o maior desafio na produção de compósitos reforçados por fibras vegetais que apresentem bom desempenho mecânico é o desenvolvimento de adesão na interface fibra/matriz. Devido à incompatibilidade da madeira, material polar, com as poliolefinas (Polipropileno – PP e polietileno-PE), materiais apolares, é necessário promover a adesão na interface plástico-madeira no compósito através da modificação das fibras, da matriz ou do uso de um agente de acoplamento (Markovich, 2002).

Segundo vários autores (Migneault, 2009; Sheng, 2008; Sun, 1996) os aspectos importantes na produção de compósitos de matriz termoplástica e fibras lignocelulósicas incluem características das fibras tais como, razão de aspecto e tamanho de fibra, tipo e quantidade de compatibilizante utilizado, tipo e duração do processamento e peso molecular da matriz e do compatibilizante polimérico, quando usado.

Neste trabalho serão usadas fibras de madeira de pinus pois este material é muito abundante no Paraná. O pó de madeira é a forma mais comum encontrada nas misturas com termoplásticos (Sanadi, 1999; Stark, 2003). Estima-se que

aproximadamente 3015 empresas no Brasil utilizam pinus nos seus processos produtivos, concentrando-se nos seguintes produtos: indústria de madeira serrada com 48%, celulose e papel com 29%, painéis – compensados, chapas duras e MDF– com 18% (Revista da Madeira, 2005). O resíduo de serragem proveniente da produção destes materiais pode ser aproveitado na produção de compósitos de baixo custo, bom desempenho e interessantes em relação ao aspecto ambiental já que as fibras lignocelulósicas provêm de fonte renovável e são biodegradáveis.

A indústria automobilística tem contribuído nos últimos anos com as políticas energéticas e com a segurança de meio ambiente através da utilização de materiais mais leves como os plásticos e os compósitos poliméricos. Neste trabalho o objetivo é buscar um compósito PP/serragem que possa substituir o compósito PP/talco em uma peça do setor automobilístico.

Atualmente no Brasil não há a produção comercial de poliolefinas maleatadas, materiais considerados compatibilizantes eficientes para os compósitos poliolefinas/serragem. É objetivo deste trabalho a produção de PPMA através de extrusão reativa. Vários mecanismos para a reação de modificação de fibras vegetais com polipropileno e polietileno maleatado são propostos na literatura (Beckermann, 2008; Lei, 2007; Qiu, 1984; Coutinho, 1997). Esses polímeros modificados (PPMA e PEMA) servem também para melhorar a dispersão das fibras hidrofílicas na matriz hidrofóbica quando usados como revestimentos da serragem antes da sua incorporação à matriz.

Neste trabalho serão preparados compósitos PP/serragem compatibilizados por PPMA comercial ou produzido por extrusão reativa. Os compatibilizantes preparados com 0,5% p/p de anidrido maleico e na presença ou não de dois diferentes peróxidos orgânicos serão caracterizados por FTIR, terão seus índices de fluidez avaliados e a serragem será revestida com PPMA/PP em etapa anterior à preparação de compósitos contendo 20% p/p de fibras. Propriedades térmicas de polímeros e fibras revestidas ou não serão analisadas através de TGA e DSC. Os compósitos serão avaliados quanto a propriedades mecânicas em ensaios de tração, impacto e flexão e também, quanto à absorção de água.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiais

O polipropileno utilizado neste estudo tem o nome comercial de PP H503, do fabricante Brasken, fornecido pela distribuidora SASIL, e será denominado neste estudo de PP. De acordo com o fabricante, este possui um índice de fluidez 3,5 g/10min. As fibras de madeira utilizadas foram adquiridas na empresa Centeri de origem de Pinus Eliotti, mesh 60 e foram secas a 60 °C durante 24h antes de serem usadas. O Anidrido maléico foi cedido gentilmente pela empresa Carbomafra especialidades químicas. Seu índice de pureza é de 99%. O mesmo apresenta-se sob a forma de pastilhas sólidas. Para os estudos o mesmo foi moído para transformá-lo em pó. Foram utilizados os peróxidos de dicumila (DCP); pureza de 99,9% adquirido na empresa Avec Rubber e peróxido de dibenzoila (BP); pureza de 75% adquirido na empresa Pharmachemical, como agentes para melhorar a adesão interfacial da matriz com a fibra. Também foi cedido pela empresa DuPont, para o estudo, o polipropileno maleatado disponível para comercialização (Fusabond MZ-109D).

2.2 – Caracterização da serragem

A serragem foi caracterizada através da distribuição de tamanhos de fibras e através da sua composição química, de acordo com normas TAPPI para determinação de extrativos (TAPPI 204 cm-97 e TAPPI 264 cm 97), solubilidade em água quente e fria e solubilidade em NaOH (TAPPI 207 om-99), celulose e hemicelulose (TAPPI T203 cm-99), lignina (TAPPI 222 om-02), cinzas (TAPPI 211 0m22) e umidade.

2.3 - Fabricação Polipropileno Maleatado (PPMA)

Amostras de polipropileno maleatado (PPMA) foram preparadas com 0,5 %p/p de anidrido maleico na presença ou não de dois diferentes peróxidos (DPC ou BP), também nas concentrações de 0,5%p/p, conforme apresentado na tab. (1). Utilizou-se uma extrusora monorosca EMT 25, L/D=30, com rotações de 40 a 50rpm (em função da qualidade do material resultante) e com perfil de temperatura nas 4 zonas de aquecimento, com mínimo de 160°C e máximo de 195°C, também ajustados em função da processabilidade do material.

Tabela 1. Denominação dos materiais

Denominação	PP (% p/p)	Anidrido Maleico (%p/p)	Peróxido Dicumila (%p/p)	Peróxido Dibenzoila (%p/p)
F2	99,5	0,5	---	---
F4	99,0	0,5	0,5	---
F8	99,0	0,5	---	0,5
F1 (PPMA comercial)	Não informado	0,57	Não informado	Não informado

2.4 Revestimento das fibras de madeira (serragem)

A serragem foi revestida com todas as amostras de PPMA da Tabela 1 na proporção de 40% p/p de serragem, 40% p/p de PP e 20% p/p de PPMA (F2, F4, F8 ou F1). Utilizou-se a mesma extrusora para realizar o revestimento das fibras e a fabricação dos compósitos. Antes da extrusão, os materiais foram misturados em um saco plástico, visando ter uma maior uniformidade na distribuição dos mesmos. As condições de extrusão (rotação e perfis de temperatura T1, T2, T3 e Cabeçote (TC)) utilizadas foram as seguintes:

Revestimento com F2 : (28rpm, T1 a TC = 168 °C)

Revestimento com F4 : (28rpm, T1 a TC = 163 °C)

Revestimento com F8: (28rpm, T1= T2 =163°C, T3= TC = 165 °C)

Revestimento com F1: (28rpm, T1= T2 =T3=163°C, TC = 165 °C)

2.5 Fabricação dos compósitos

Os compósitos foram preparados com as fibras revestidas de forma que na sua composição final contivessem 20% p/p de serragem, 10% p/p de PPMA e 70% p/p de PP. As condições de extrusão utilizadas foram

F2R2E7C1 : (28rpm, T1 a TC = 168 °C)

F4R2E2C1 : (28rpm, T1= T2 =163°C, T3= TC = 165 °C)

F8R2E2C1: (28rpm, T1 a TC = 163 °C)

F1E2C2: (28rpm, T1= T2 =T3=163°C, TC = 165 °C)

F0C1 : (35rpm, T1 a TC = 170 °C)

2.6 MFI

O índice de fluidez dos diversos PPMA foram determinados a 230 ° C e uma carga de 2,16 kg, usando o MI-3P, EQUO31 instrumento DSM, seguindo a norma ASTM D1238.

2.7 FTIR

Com a fabricação dos diversos PPMA, realizou-se a caracterização química (espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier-FTIR), O FTIR foi realizado em modelo 370-DTGS, Ponte Golden Gate com cristal de monoreflexão de diamante, fabricante Nicolet Avatar.

2.8 Análise térmica (DSC e TGA) do PPMA

Análises de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) foram realizadas em um instrumento Toledo Metler (Modelo 822e) na faixa de 40 a 550 ° C a taxa de aquecimento de 10 ° C / min em atmosfera de nitrogênio. Análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um instrumento Toledo Metler (Modelo SDTA 851) com taxa de aquecimento de 20 ° C / min. Neste caso, dois ambientes foram utilizados: atmosfera de nitrogênio (50mL/min) na faixa de 40 a 600 ° C e ar (50 mL / min) na faixa de 600 a 800 ° C e, finalmente, as amostras foram mantidas a 800 ° C por 10 minutos adicionais.

2.9 Propriedades mecânicas dos compósitos

2.9.1. Ensaio de tração

O ensaio de tração foi realizado no laboratório de materiais da Renault do Brasil S.A em uma máquina Emic DL2000, célula Trd 23, extensômetro Trd 15. Os ensaios foram feitos conforme a norma ASTM 638M (Tipo I) e os corpos de prova foram tracionados a uma velocidade de 5 mm/min. Os valores de alongamento foram medidos através de extensômetro de 80,0 mm. Para cada compósito avaliado, foram ensaiados dez corpos-de-prova.

2.9.2. Ensaio de flexão

Os ensaios de flexão também foram realizados no laboratório de materiais da Renault do Brasil S.A utilizando a mesma máquina de ensaio de tração (Emic DL2000, célula Trd 23), mas com o dispositivo de flexão. Os ensaios foram feitos conforme a norma ASTM D790 e os corpos de prova foram flexionados a uma velocidade de 13,4 mm/min. Foram ensaiados dez corpos de prova, para cada compósito avaliado.

2.9.3. Ensaio de impacto

Os ensaios de impacto foram realizados no laboratório da empresa Peguform do Brasil, em uma máquina de Impacto EMIC, AIC 1, segundo a norma ASTM D256. As condições de realização foram a 23 °C, 50% umidade

relativa, com os corpos de prova acondicionados nestas condições por 48 hs. O método do teste foi o tipo A, com pêndulo de 2,7 J, a 150° de inclinação em relação ao CdP na vertical. Os corpos de prova possuíam comprimento de 64 mm, largura= 12,7 mm e espessura= 3,2 mm. Os corpos-de-prova não foram entalhados devido à sua baixa tenacidade. Os resultados encontrados são a média de dez corpos-de-prova para cada compósito. O tipo de fratura era do tipo C, ou seja, com quebra completa.

2.10 Densidade

A determinação da densidade relativa aparente dos compósitos foi realizada segundo norma ASTM D792-00 (método por deslocamento de água). Os corpos-de-prova utilizados nesses ensaios foram corpos-de-prova injetados para a caracterização mecânica, com espessura, largura e comprimento iguais (cdp p/ impacto). Utilizou-se no estudo pipeta graduada, uma balança de precisão décimo de miligrama e água desmineralizada. Também realizou-se a medição da densidade para os diferentes PPMA.

2.11 Absorção de umidade

A partir da norma ASTM D570-95, realizou-se a medição da absorção de água dos corpos de prova dos diferentes compósitos. Foi medido a massa na condição inicial, após 24hs, após 1, 2 e 3 semanas.

2.12 Análise microscópica (MEV)

Superfícies de fratura do corpos de prova de ensaios de tração foram inspecionadas através da microscopia eletrônica de varredura após recobrimento com ouro em um equipamento JEOL modelo JSM6360 LV a 15KV e 0,65a .

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A serragem de Pinus usada neste estudo apresentou uma densidade de 0,374 g/cm³ e uma distribuição granulométrica onde 39,3% das fibras apresentaram tamanhos entre 40 e 60mesh, 27,2% das fibras apresentaram tamanhos maior que mesh 40 e 33,5% apresentaram tamanhos menor que mesh 60. A Tab. (2) mostra a composição das fibras de madeira que depende da idade da planta, do tipo de solo, do clima e das condições de análise (Satyarayana & Wypch, 2007).

Tabela 2 – Composição química da serragem de Pinus

Componente	Valor e desvio padrão (%)
Umidade	8.49 ± 0.17
Teor de cinzas	0.25 ± 0.01
Solubilidade em água fria	2.83 ± 0.54
Solubilidade em água quente	3.48 ± 0.26
Solubilidade em NaOH 1%	15.00 ± 1.24
Extractivos em Etanol / Tolueno	5.71 ± 0.15
Extrativos totais	6.71 ± 0.07
Lignin insolúvel	28.98 ± 0.01
Cellulose total (holocelulose)	64.06 ± 0.01
α-Cellulose	59.45 ± 0.37
hemicelulose	4.1 ± 0.37

Foram preparadas amostras de PPMA via extrusão reativa na presença ou não de um peróxido orgânico e anidrido maleico (F2, F4 e F8) e foi adquirido um PPMA comercial (F1) para comparação de resultados. Conforme mostrado no item Materiais e Métodos, utilizou-se condições de extrusão um pouco diferentes para cada amostra de PPMA já que em função da qualidade do extrudado, esses ajustes foram necessários. As temperaturas de extrusão foram selecionadas também em função do ponto de ebulição do anidrido maleico que é 202°C e do fato que os materiais lignocelulósicos sofrem degradação térmica durante o processamento e portanto, a extrusão deve ser feita com as temperaturas mais baixas possíveis .

As análises de FTIR foram realizadas visando identificar grupos químicos característicos das amostras de polipropileno e polipropileno maleatado. Analisando os espectros da Fig. (1) das amostras de PP, F2R2, F4R2, F8R2 e do PPMA comercial é possível identificar as bandas características de CH₃ em 2962 ± 10 cm⁻¹ (estiramento C-H simétrico e assimétrico) e em 1450 ± 20 cm⁻¹ (deformação assimétrica C-H), características de CH₂ em 2926 ± 5 cm⁻¹ (vibração assimétrica de átomos de H) e 2853 ± 5 cm⁻¹ (vibração simétrica de átomos de H do polipropileno. Pode ser observado que as amostras que foram preparadas na presença de peróxidos (F4R2,F8R2 e provavelmente F1) não apresentam bandas na região típica de peróxidos aromáticos, ou seja, 1805-1780 cm⁻¹ (estiramento assimétrico de C=O) e 1794-1769 cm⁻¹(estiramento simétrico de C=O), mostrando que todo peróxido foi reagido. Apenas as amostras

F2R2 e F1 apresentam bandas (fracas) na região da carbonila do anidrido que estaria ligado ao PP na faixa de 1770-1750 cm⁻¹ (estiramento simétrico de C=O), o que pode sugerir que efetivamente o PP foi modificado. Finalmente, nenhuma amostra apresentou bandas típicas de anidrido maleico (1793 cm⁻¹, forte e 1871 cm⁻¹, média) sugerindo que não houve anidrido residual não reagido nas amostras. Com estes dados, o F2 foi selecionado como compatibilizante para a preparação das fibras revestidas e dos compósitos.

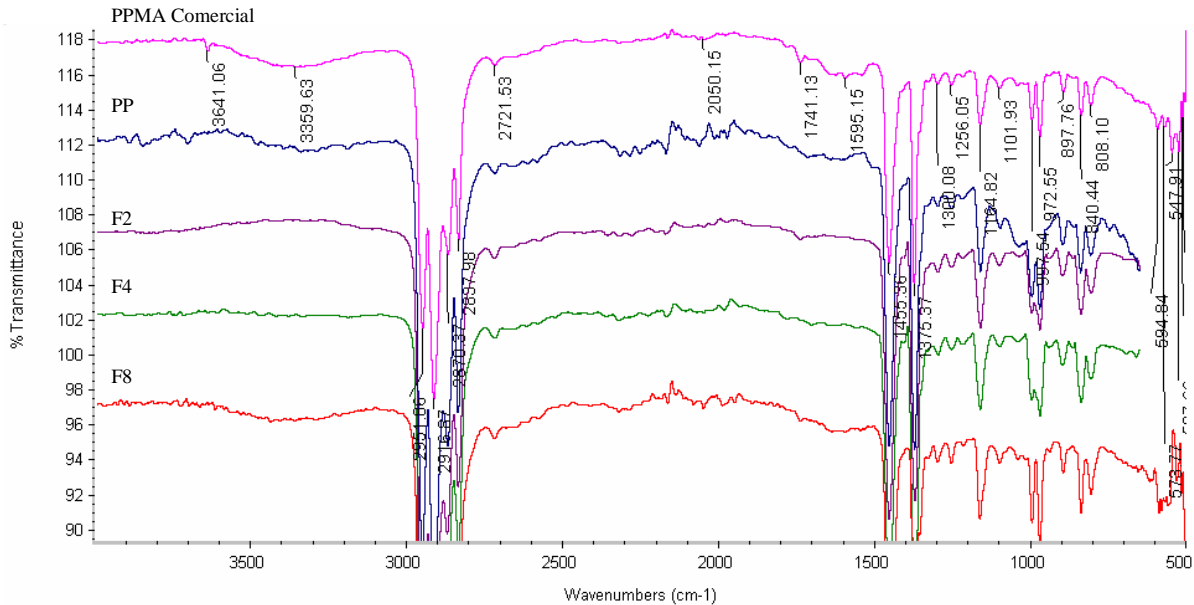


Figura 1 – Comparação dos espectros (PPMA Comercial (F1), PP, F2, F4 e F8)

Foi feito o revestimento da serragem com amostras de PPMA e a mínima quantidade necessária de PP que permitisse a extrusão do material. O objetivo do revestimento das fibras foi assegurar uma melhor dispersão da serragem na matriz de PP durante a preparação dos compósitos e também, garantir que o compatibilizante estivesse próximo da serragem para atuar com maior eficiência na interface fibra/matriz, aumentando a adesão das fibras hidrofílicas na matriz hidrofóbica.

A Tabela (3) apresenta resultados de índice de fluidez e de DSC de amostras de PP e de PPMA. Quando o peso molecular é menor, o índice de fluidez aumenta e o polímero pode cristalizar mais facilmente. Assim, a entalpia de fusão aumenta em módulo em relação ao PP não modificado pela ação da extrusão reativa. Pode ser verificado que as amostras de PPMA F2 e F8 não tiveram uma redução tão pronunciada de peso molecular como a amostra F4. O processamento e a extrusão reativa causam redução do peso molecular devido à geração de radicais livres que resultam na cisão das cadeias poliméricas. O PPMA comercial (F1) apresenta uma temperatura de fusão mais baixa e um ombro que pode ser uma perturbação cristalina da sua estrutura.

Tabela 3 – Dados de DSC dos compatibilizantes

Amostra	Temperatura fusão- T _m (°C)	Entalpia de fusão (J/g)	Índice de Fluidez (g/10min)
PP	170.9	- 81.43	3,2
F2	167.6	- 94.79	5,6
F4	171.2	- 92.26	54,8
F8	172,8	-54,55	6,6
F1 (PPMA Comercial)	162,0/168,3	-52,13/- 51,30	54,0

A Tabela (4) mostra dados de TGA de algumas amostras. A análise termogravimétrica mostra que com a extrusão reativa, o início da degradação térmica do PPMA (476 °C) ocorre 5 °C acima do início da degradação térmica do PP (471 °C). Esse resultado ressalta a provável maior cristalinidade das amostras de F2, F4 e F8 em relação ao PP pois como apresentam menor peso molecular, podem empacotar mais facilmente na estrutura. O TGA da serragem mostra uma perda de massa de 13,6% a 97,1 °C referente à perda de água e nas faixas de 200-290 °C, 280-500 °C e 513-563 °C degradação de hemicelulose, lignina e celulose respectivamente. Uma perda de massa de 70,1% é iniciada a 365,7 °C e é completada a 625,7 °C e a degradação térmica é máxima a 382,9 °C(lignina) e a 628,6 °C (celulose).

Antes de ter sido feito o revestimento das fibras de madeira com 10% p/p de PPMA (F2) para a preparação dos compósitos, amostras de serragem (40% p/p) foram revestidas com 5% p/p do compatibilizante e 55% de PP. O TGA

mostrou que em relação a fibras revestidas apenas com PP, o revestimento da serragem com PP/PPMA reduziu a estabilidade térmica. Este resultado sugere a presença de resíduos de reagentes no PPMA (não verificada no FTIR) ou que a quantidade de PPMA foi insuficiente para aumentar a adesão da interface serragem/PP. Assim, como a extrusora utilizada não permitia o uso de um maior tempo de residência para garantir que todo reagente usado durante a modificação do PP de fato reagisse, foi feito o reprocessamento do compatibilizante F2 que ficou designado como F2R2. Ainda, para garantir que a quantidade de PPMA fosse suficiente para aumentar a adesão serragem/PP, aumentou-se a quantidade de compatibilizante durante o revestimento das fibras para 10% p/p. Desta forma, as fibras revestidas usadas na preparação dos compósitos foram feitas com 20% de F2, F4 ou F8 reprocessados, 40% de serragem e 40% de PP. A serragem também foi revestida com o PPMA comercial para comparação de resultados.

Tabela 4. Dados de TGA de amostras estudadas

Amostras	Materiais (%)	Início da degradação (°C)	Pico (°C)	Perda de massa (%)
PP	PP comercial	471	477	98,3
F2	0.5 MAH + PP	476		100
F4	0.5MAH + 0.5DCUP + PP	476		100
F8	0.5MAH + 0.5 BENZ + PP	476		100
F1	PPMA comercial-	460		99,1
PP + serragem	40% de serragem + 60% PP	390/490		39,4/61,1
Serragem revestida	55% PP + 5% F8 + 40% serragem	396/480		27,9/72,0
Serragem revestida	55% PP + 5% F2 + 40% serragem	360/484		47,3/47,3

A Tabela (5) mostra resultados de ensaios de tração, impacto e flexão de alguns compósitos preparados com 20% p/p de serragem previamente revestida com o PPMA/PP em matriz de PP. Foi observado que os corpos de prova injetados apresentaram vazios na região da fratura indicando que a injeção não foi ideal. Desta forma, as propriedades mecânicas apresentadas consideraram uma área do corpo de prova que continha vazios e portanto, os valores reais são maiores que os mostrados. Considerando os desvios padrões, o compósito preparado com o PPMA F4 apresentou o melhor desempenho em tração (34,0 MPa), seguido do compósito preparado sem adição de PPMA. O compósito preparado sem PPMA (F0C1) apresentou melhor resultado nos testes de impacto. A adição de fibra podem aumentar a resistência ao impacto por dois mecanismos de dissipação de energia: 1. As fibras podem ser arrancadas (pull-out) da matriz e dissipar energia durante a fricção mecânica. Ao mesmo tempo, o seu arrancamento previne a concentração de tensão nas áreas ao longo da fibra; 2. As fibras dissipam energia durante o processo de descolagem(dewetting) tendendo a cessar a propagação da trinca. As fibras também tendem a reduzir a resistência ao impacto por outros dois mecanismos: 1. Reduzem drasticamente o alongamento até a ruptura e assim podem reduzir a área sobre a curva tensão-deformação; 2. A concentração de tensão ocorre nas extremidades das fibras, áreas de adesão fraca e regiões onde as fibras se tocam. Assim, dependendo da natureza do compósito e do tipo do teste de impacto, as fibras podem diminuir ou aumentar a resistência ao impacto (Nielsen, 1974). O compósito que apresentou melhor resultado em ensaio de flexão foi o F4R2C1 seguido pelo compósito F2R2C1. Estes resultados sugerem que os vazios dos corpos de prova (15 a 20% da superfície de fratura) alteraram muito as análises, o que pode ser verificado também pelos desvios padrões distintos e algumas vezes elevados.

Tabela 5 – Dados de propriedades mecânicas de alguns compósitos

Amostra	Resistência à tração (MPa)	Resistência ao impacto (KJ/mol)	Resistência à flexão (MPa)	Módulo em flexão (MPa)
F2R2C1	30,4 ± 0,8	15,9 ± 2,7	32,0 ± 0,9	752,1 ± 25,6
F4R2C1	30,8 ± 3,2	15,8 ± 1,8	33,2 ± 2,0	741,0 ± 62,8
F8R2C1	27,2 ± 1,2	12,9 ± 2,7	30,5 ± 1,2	679,0 ± 32,1
F1E2C2(com PPMA comercial)	29,7 ± 1,4	14,1 ± 2,9	31,2 ± 1,6	729,0 ± 48,4
F0C1(sem PPMA)	29,6 ± 2,4	15,6 ± 4,1	31,9 ± 1,0	731,0 ± 27,1

Com o objetivo de verificar a homogeneidade dos compósitos em relação à dispersão de fibras na matriz, foram medidas as densidades dos compósitos e comparadas às densidades teóricas calculadas pela expressão (1):

$$\rho_{\text{compósito}} = 0,20\rho_{\text{serragem}} + 0,10\rho_{\text{PPMA}} + 0,7\rho_{\text{PP}} \quad (1)$$

$$\text{onde } \rho_{\text{PP}} = 0,905 \text{ g/cm}^3, \rho_{\text{serragem}} = 0,374 \text{ g/cm}^3 \text{ e } \rho_{\text{PPMA comercial}} = 0,908 \text{ g/cm}^3$$

A Tabela (6) mostra as densidades teórica e experimental dos compósitos da Tab. (5). Pode ser observado que a densidade teórica de todos os compósitos é menor que a medida indicando que os materiais têm menos que 20% de

serragem na sua composição. Como foi comentado, os corpos de prova injetados apresentaram vazios e como o ar é mais leve que o PP e do que a serragem, a tendência seria a densidade diminuir e não aumentar, reforçando a hipótese que de fato, o material contém menos que 20% de serragem.

Tabela 6 – Densidade teórica e experimental dos compósitos da Tabela 5

Amostra	Observação	Densidade teórica (g/cm ³)	Densidade medida (g/cm ³)
F2R2E7C1	PPMA preparado com 0,5% anidrido maleico	0,956	0,779
F4R2E2C1	PPMA preparado com 0,5% anidrido maleico + 0,5 peróxido dicumila	0,914	0,795
F8R2E2C1	PPMA preparado com 0,5% anidrido maleico + 0,5% peróxido de benzofla	0,920	0,792
F1E2C2	PPMA comercial	0,914	0,799
F0C1	Sem PPMA	0,929	0,799

As micrografias de MEV das Figuras 2 a 6 mostram a imagem de topo das superfícies fraturadas após ensaio de tração. A imagem do compósito F0C1 apresenta uma distribuição de fibras não homogênea e há fibras de madeira aparentemente soltas, sem adesão à matriz de PP. O compósito F1E2C2 mostra a superfície de fratura onde as fibras de madeira estão mais homogêneamente distribuídas e mais aderidas à matriz, mas são evidentes os vazios. O compósito F2R2E7C1 mostra os vazios na superfície de fratura, uma distribuição mais homogênea de fibras e maior adesão das fibras à matriz de PP. Este resultado sugere que o revestimento prévio da serragem com polímero facilita a dispersão das fibras no PP e que F2R2 desempenhou sua função de promover a adesão fibras/PP. O compósito F4R2E2C1 mostra uma superfície de fratura com vazios e há uma região quase sem fibras. O compósito F8R2E2C1 teve poucos vazios e também uma distribuição homogênea com boa adesão a matriz.

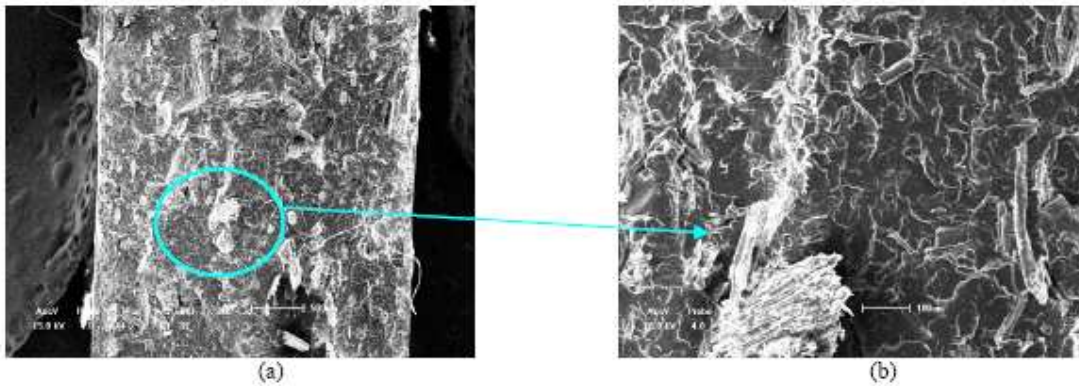


Figura 2 – MEV para F0C1 (sem agente acoplamento); 44x (a); 200x (b).

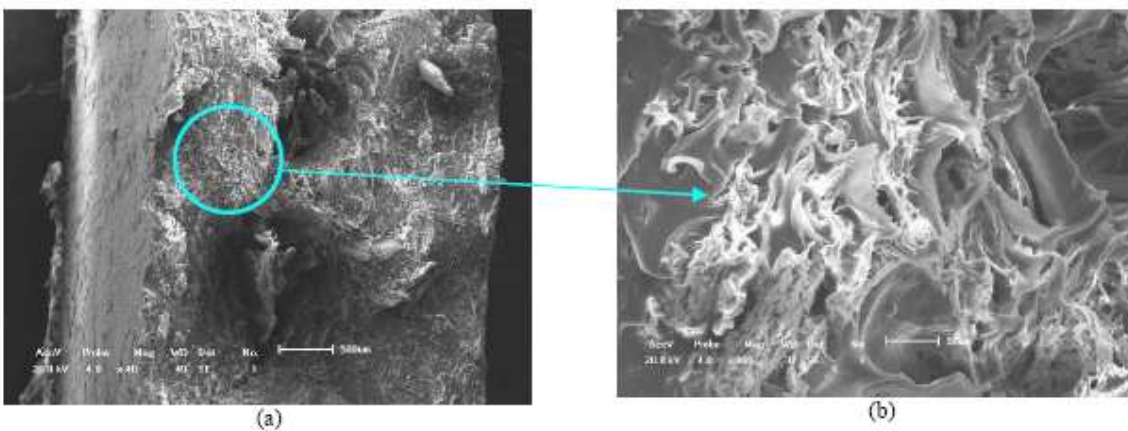


Figura 3 – MEV para F1E2C2 (com PPMA comercial); 44x (a); 200x (b).

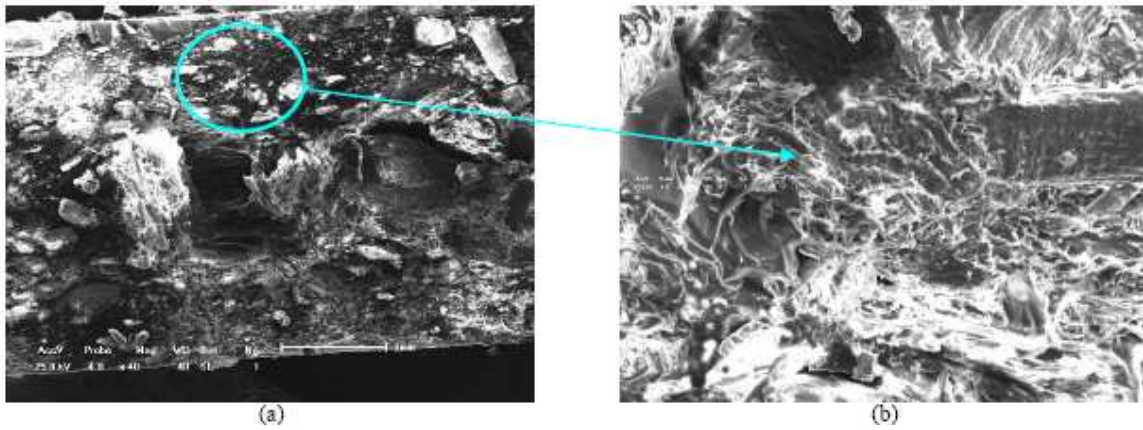


Figura 4 – MEV para F2R2E7C1, 40x (a); 200x (b).

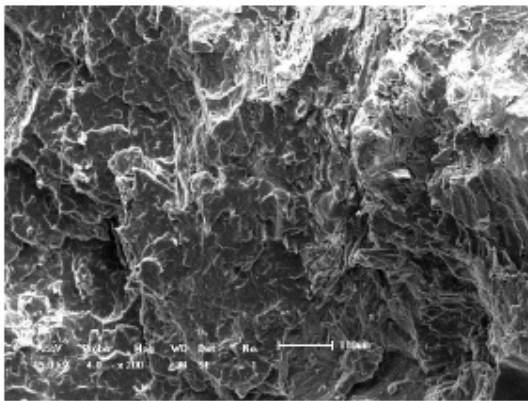


Figura 5 – MEV (200x) para F4R2E2C1

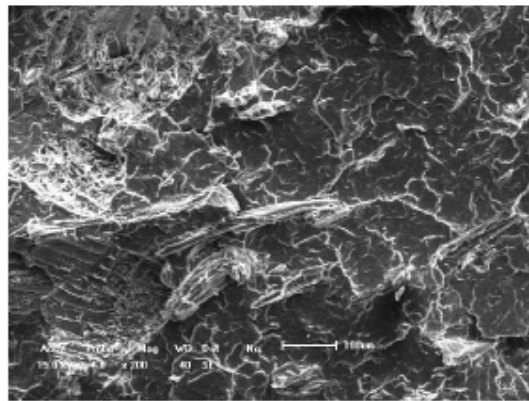


Figura 6 – MEV (200x) para F8R2E2C1

Foi realizada uma análise de absorção de água dos compósitos pois um dos problemas de compósitos reforçados com fibras lignocelulósicas é a tendência de ocorrer uma grande absorção de água pelas fibras, o que representa uma desvantagem destes materiais. Como vemos na fig.(7), verificou-se comportamentos diferentes para os distintos compósitos. O compósito sem agente de acoplamento (sem PPMA) se estabilizou antes que os demais embora tenha sido o segundo em termos de maior absorção de água. O compósito F8R2E2C1 foi o que absorveu mais água. O material que absorveu menos água foi o F4R2E2C1 seguido do F2R2E7C1 e do F1E2C2. No entanto, é preciso ressaltar que os corpos de prova imersos em água continham vazios que aumentam a absorção de água e assim, estes resultados podem estar alterados.

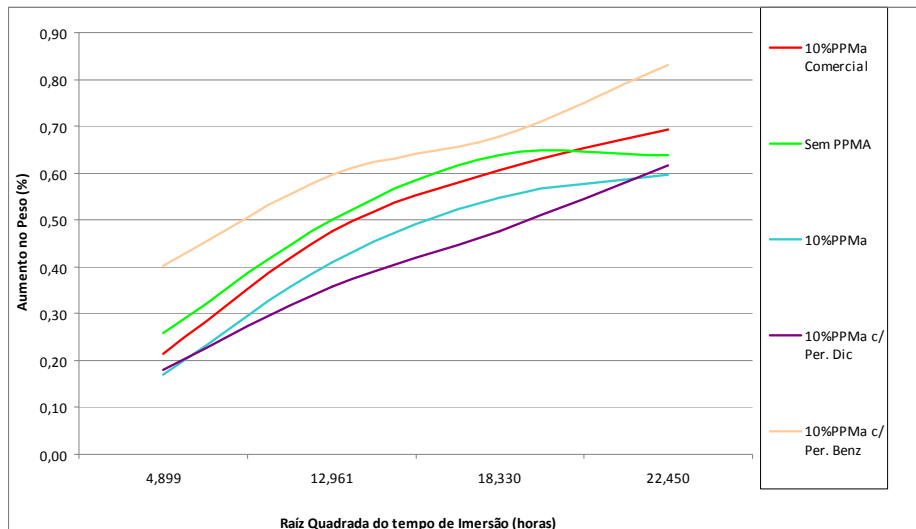


Figura 7. Absorção de água pelos compósitos

4. CONCLUSÃO

De acordo com o FTIR o material obtido através de extrusão reativa de PP na presença de 0,5% p/p de anidrido maleico (F2R2) apresenta bandas típicas de PPMA, da mesma forma que o PPMA comercial. Os materiais obtidos na presença de peróxido dicumila (0,5%) p/p ou peróxido de benzoíla (0,5%) p/p e 0,5% p/p de anidrido maleico (F4R2 e F8R2 respectivamente) não apresentaram bandas características de PPMA. A extrusão reativa em todos os casos resultou em polímeros de mais baixo peso molecular, verificado através do índice de fluidez que aumentou. Os compósitos produzidos através de extrusão com serragem previamente revestidas com PP/PPMA não apresentaram indícios de degradação térmica pois não foi observada alteração de cor ou cheiro. No entanto, os corpos de prova injetados apresentaram vazios que mascararam os resultados mecânicos de tração, impacto e flexão. O MEV mostrou que a homogeneidade dos compósitos que de fato tiveram a adição de PPMA (F2R2E7C1 e F1E2C2) foi melhor e que nesses materiais houve adesão das fibras à matriz de PP. Aparentemente o compósito F2R2E7C1 é o mais adequado para substituir o compósito PP/talco usado na injeção de uma peça automotiva. No entanto, devido aos problemas da presença de vazios nos corpos de prova, novos corpos de prova serão preparados por compressão para definição final da seleção do melhor material para substituir o compósito PP/talco. Finalmente, compósitos contendo 30 e 35% p/p de fibras revestidas serão preparados também por compressão para melhor avaliar o potencial de reforço das fibras revestidas previamente com PP/PPMA nos compósitos.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq e da Fundação Araucária e agradecem o apoio técnico do Sr. Diego Zamoner, Douglas Castro e Srta. Paola Costa da Renault do Brasil Laboratório de materiais. Os autores agradecem também ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR e o aluno Lucas Pereira dos Santos e Alcenir Pablo que ajudaram na parte experimental deste trabalho. Os autores agradecem também a Sociesc, Tupy pela disponibilização da injetora para a confecção dos corpos de prova.

6. REFERÊNCIAS

- Agarwal, B. D. and Broutman, L. J., 1980, "Analysis and Performance of Fiber Composites". John Wiley & Sons, ed., New York, USA.
- Beckermann, G.W. and Pickering, K.L., 2008, "Engineering and evaluation of hemp fibre reinforced polypropylene composites: Fibre treatment and matrix modification", Composites: Part A.
- Coutinho, F.M.B., Costa, T.H.S. and Carvalho, D.L., 1997, "Polipropileno em compósitos de fibra de madeira: efeito do tratamento e condições de mistura nas propriedades mecânicas", Journal of Applied Polymer Science, vol. 65, pp 1227-1235.
- Joseph, K., Medeiros, E. S. and Carvalho, L. H., 1999, "Compósitos de Matriz Poliéster Reforçados por Fibras Curtas de Sisal". Polímeros: Ciência e Tecnologia. out./dez., p.136-141.
- Kokta, B.V., Maldas D., Daneault C. and Beland P., 1990, "Composites of polyvinylchloride-wood fibers. I. effect of isocyanate as a bonding agent". Polymer-Plastics Technology and Engineering 29(1-2):87-118.
- Kuruville, J. and Sabu, T., 1995, "Effect of ageing on the physical and mechanical properties of sisal-fiber-reinforced polyethylene composites", Composites Science and Technology, Volume 53, Issue 1, Pages 99-110.
- Lei, Y. and Woo, K., 2007, "Influence of Nanoclay on Properties of HDPE/Wood Composites", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 106, 3958-3966.
- Markovich, N.E., Aranguren, M.I. and Reboredo, M.M., 2002, "Some aspects related to the processing of Natural Fiber", Polymer Composites. In: Natural Polymers e Composites, 4º, São Pedro. Anais.
- Migneault, S., Koubaa, A., Erchiqui, F., Chaala, A., Englund, K. and Wolcott, M.P., 2009, "Effects of processing method and fibre size on the structure and properties of wood-plastic composites", Composites Part A, 40(1):80-85.
- Nielsen, L.E., 1974, "Mechanical properties of polymers and composites", Volumes 1 & 2(Book), New York, Marcel Dekker, Inc., Vol. 1, 267 p.; vol. 2, 314 p.
- Qiu, W., Endo, T. and Hirotsu, T., 2005, "A novel technique for preparing of maleic anhydride grafted polyolefins", European Polymer Journal, vol. 41, p. 1979-1984.
- Revista da madeira – Edição nº89 – Abril 2005
- Sanadi, A.R.; Caulfield, D.F.; Jacobson, R.E., 1997, "Agrofiber thermoplastic composites, paper and composites from Agro-Based Resources". Eds. Rowell, R. M, Young, R.A.; Rowell, J.K. Cap. 12, p. 377-401, Lewis Publishers.
- Sanadi, A.R., Caulfield D.F; Stark N. M. and Clemons C.G., 1999, "Thermal and mechanical analysis of lignocellulosic polypropylene composites". Fifth International Conference on Woodfiber-Plastic Composites. May 26-27.
- Satyanarayana, K. G. and Wypych, F., 2007, "Characterization of natural fibers"(Chapter 1), In: Fakirov, S., Bhattacharya, D. (Eds), Engineering Biopolymers: Homopolymers, Blends and Composites. (ISBN 978-1-56990-405-3). Hanser Publishers, Munich, pp. 3-48.
- Sheng, B.R., Xie, B. Li B.-H., Feng, W. Y., J.-M. and Yang, M.-B., 2008, " Influences of molecular weight and crystalline structure on fracture behavior of controlled-rheology-polypropylene prepared by reactive extrusion". Polymer Degradation and Stability 93, p.225-232.

- Stark, N. M. and Rowlands, R. E., 2003, "Effects of wood fiber characteristics on mechanical properties of wood/polypropylene composites". Wood and Fiber Science, v.35, n.2, p.167-74.
- Sun, Y.J., Hu, G.H., Lamba, M. and Kotlar, H. K., 2006, "In situ compatibilization of polypropylene and poly(butylene terephthalate) polymer blends by one-step reactive extrusion". Polymer Vol. 37,n. 18, p. 4119-4127.

DIREITOS AUTORAIS

INFLUENCE OF TYPE OF PEROXIDES IN MALEATED POLYPROPYLENE OBTAINED BY REACTIVE EXTRUSION IN THE PERFORMANCE OF POLYPROPYLENE / SAWDUST COMPOSITE

Ernani Trombetta, ernani.trombetta@renault.com¹

Thais Flores-Sahagun, tsydenstricker@gmail.com¹

Kestur Satyarayana, kgs_satva@yahoo.co.in²

¹UFPR, Caixa Postal 19011, CEP 81531-990, 210, CEP 81531-970, Curitiba,PR

² Acharya R&D Center, Acharya Institutes, Soladevanahalli, Hesaraghatta Road, Bangalore-560 090, India –

Abstract: During the last few years, the world has been witnessing the use of renewable resources, products that can be recycled and also reducing the weight of the components in the automotive industry. Natural fibers play an important role in this strategy and Brazil has been increasingly applying the technologies that employ polymer reinforced by such fibers. The selection of type of fiber to be used depends on the properties of the reinforcement as well as their availability at various regions of the country. In this context, in Parana, wood fibers (sawdust) as reinforcement in the polypropylene (PP) matrix is being explored. In such composites, improvement of fiber / matrix adhesion (sawdust / PP) is obtained generally using polypropylene maleate (PPMA), which is currently not produced in Brazil. Accordingly, in the present study PPMA was produced via reactive extrusion with different amounts of dicumyl peroxide and benzoyl peroxide in the presence of maleic anhydride and its properties were evaluated. The sawdust was also coated with prepared compatibilizers or the commercial PPMA using minimum amount of PP to allow the extrusion. Then, composites of PP-PPMA-saw dust as well as that of coated fiber [20% w / w of sawdust and 10% of the different samples of PPMA] prepared by injection molding were characterized for mechanical (tensile, flexural, impact) and thermal properties (Differential Scanning Calorimetry-DSC and thermogravimetric analysis-TGA), chemical structure by Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), Melt Flow Index (MFI), while morphology was studied using scanning electron microscope (SEM). Finally, the best composite found by this characterization was chosen to replace currently used PP reinforced with talc composite automotive component.

Key words: Composites, Natural Fibers, Maleic Anydrid, Maleated Polypropylene, Reactive Extrusion