

Epitaxia Aumenta Aderência Interfacial em Polímeros de Impacto

H. -J. Kestenbach*, J. Loos e J. Petermann

Resumo: Uma classe importante de compósitos poliméricos são os chamados polímeros de impacto onde uma segunda fase borrachosa é distribuída numa matriz termoplástica com o objetivo de melhorar as propriedades de impacto. Investigou-se neste trabalho condições de cristalinidade e a aderência interfacial resultante entre as diversas fases que participam da microestrutura de polímeros de PP (polipropileno) tenacificados pela adição de copolímero EPR (elastômero etileno-propileno). Corpos de prova em forma de sanduíche matriz-borracha-matriz foram preparados para determinar quantitativamente as forças de aderência em ensaios mecânicos especiais. Fases cristalinas e condições de epitaxia foram examinadas no microscópio eletrônico de transmissão. Foram encontradas melhores propriedades de aderência quando o PP puro foi substituído por um copolímero de PP como substrato no sanduíche. Neste caso, condições de homoepitaxia entre as fases cristalinas PP da matriz e PP da borracha devem ter contribuído ao melhor desempenho nos ensaios mecânicos.

Palavras-chave: Polímeros de impacto, aderência interfacial, cristalização epitaxial, compatibilização, morfologia de polímeros.

INTRODUÇÃO

As propriedades mecânicas de blendas multifásicas frequentemente dependem das condições de aderência que se estabelecem nas interfaces entre fases diferentes. Um método comum para melhorar a aderência é a adição em pequena quantidade de polímeros que servem como compatibilizantes. No entanto, boas condições de aderência podem existir também quando macromoléculas de diferentes fases cristalinas se encontram na interface em orientações específicas, conhecidas como condições de epitaxia. Acredita-se que tais condições podem resultar em melhores propriedades em diversos sistemas de polímeros [1].

Entre vários materiais utilizados comercialmente na produção de polímeros de impacto, condições propícias de cristalinidade poderiam ser previstas para o sistema PP + copolímero EP. Neste caso, partículas de EPR (fase elastomérica formada por copolímero EP) são adicionadas para aumentar a tenacidade do PP. Devido à semelhança química,

eventos de cristalização epitaxial em função de sequência particular dos monômeros E e P ao longo das cadeias poderiam ser aproveitados para aumentar a aderência nas interfaces. O objetivo do presente trabalho portanto foi a busca de condições de epitaxia entre diversos copolímeros EP, e entre estes e PP. Os polímeros foram obtidos pelo fracionamento de polímero de impacto a partir de solução.

MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Um método simples foi desenvolvido na TUHH (Universidade Técnica de Hamburg-Harburg) para investigar a epitaxia entre polímero semicristalinos. Primeiro, preparava-se um substrato orientado, em forma de filme fino através da técnica de Petermann e Gohil [2], daquele material que mostrasse a maior temperatura de fusão. Em seguida, depositava-se neste substrato um filme fino segundo material. O conjunto era colocado em

H. -J. Kestenbach* — Departamento de Engenharia de Materiais — Universidade Federal de São Carlos, J. Loos e J. Petermann — Arbeitsbereich Kunststoffe — Technische Universität Hamburg-Harburg (mandar correspondência para*)

uma estufa numa temperatura intermediária de maneira que o segundo polímero pudesse fundir em cima do primeiro e recristalizar em condições de epitaxia durante o resfriamento. Finalmente, determinava-se a orientação cristalina das duas camadas por difração de elétrons no microscópio eletrônico de transmissão. Se o depósito recristalizasse em forma de filme orientado, existiriam condições de epitaxia. Na ausência delas, esperava-se a recristalização em orientações aleatórias.

Em particular, dois copolímeros EP em forma de borracha (denominados borrachas A e B em seguida) foram depositados em cima de dois substrato, um dos quais preparado a partir de PP puro e o outro a partir de PP copolímero (com etileno como segundo monômero na cadeia). Tratamentos térmicos foram realizados em diversas temperaturas, de acordo com os picos múltiplos de fusão determinados por calorimetria diferencial de varredura (DSC). Utilizou-se nestes ensaios um equipamento Heraeus TA 500S, operando a uma taxa de aquecimento de 10K/min. Condições de epitaxia (segundo filme orientado) ou não (segundo filme sem orientação preferencial) foram analisados através de difratogramas de elétrons, e através de estrutura lamelar observada no microscópio eletrônico e revelada em campo claro pelo contraste de defocalização.

Ensaio mecânicos de descolamento ("peel tests") foram realizados para medir as forças de aderência interfacial. Para isto, corpos de prova com dimensões "macroscópicas" foram preparados através de uma variante de método de Petermann e Gohil, Fig.1. Nesta variante, dois filmes orientados e grossos do material "substrato" foram obtidos pelo empilhamento de camadas finas sucessivas de polímero num rolo giratório até a espessura desejada, seguido por presagem a quente. Entre os dois filmes de substrato foi colocado o material "depósito" (borracha A ou borracha B), em forma de filme fino. Este sanduíche finalmente recebeu um tratamento térmico em prensa a quente para permitir a fusão do filme de borracha e sua recristalização em condições ou não de epitaxia durante o resfriamento.

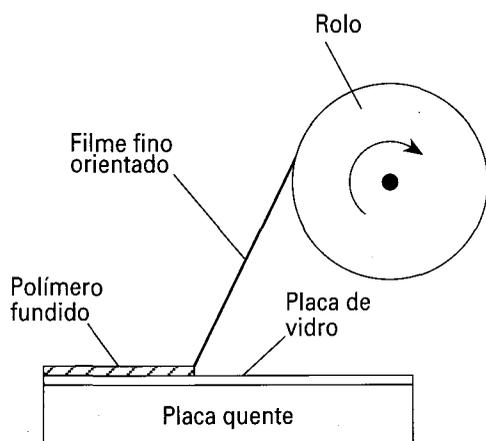


Fig. 1 – Preparação de filmes orientados com dimensões macroscópicas para ensaios mecânicos conforme variante do método de Petermann e Gohil.

RESULTADO DISCUSSÃO

Os primeiros resultados se referem à caracterização térmica e estrutural dos materiais de estudo. Análise por DSC forneceu o comportamento de fusão, Fig. 2. Destacam-se as temperaturas de 167 e 141°C para a fusão dos materiais de substrato, e o comportamento mais complexo (dois picos de fusão) no caso das borrachas. Observa-se também que, nas combinações PP+B e copolímero +B, o substrato poderia suportar a fusão praticamente completa do filme de borracha, enquanto apenas um dos componentes da borracha podia ser fundido em cima do substrato na combinação copolímero +A, e a fusão completa do segundo componente também seria difícil no caso da combinação PP+A.

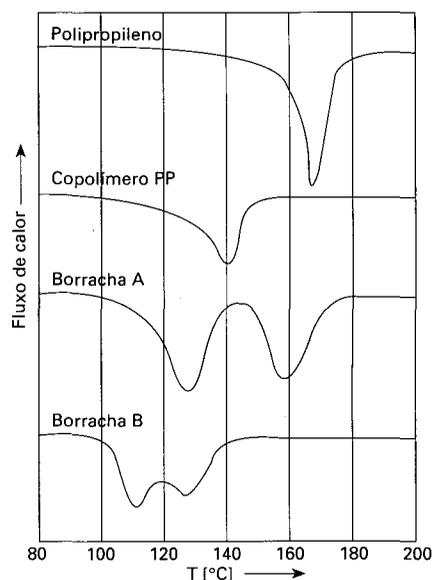


Fig. 2 – Comportamento térmico dos materiais utilizados como "substrato" ou "depósito" durante a fusão em ensaios de DSC.

A Fig. 3 apresenta um exemplo da morfologia orientada dos materiais dos materiais do substrato. Pelos difratogramas, o PP puro e o PP copolímero possuíram a mesma estrutura e orientação cristalina, caracterizada pelo alinhamento das macromoléculas no sentido paralelo (e portanto das lamelas no sentido perpendicular) à direção do estiramento do filme.

Filmes não orientados das borrachas A e B foram preparados pela evaporação do solvente na superfície de ácido fosfórico e não pelo método Petermann/Gohil. A microscopia eletrônica de ambos os materiais revelou uma estrutura complexa, como já esperada com base nos resultados de DSC. A fase principal cristalina nos dois casos podia ser identificada como PP, Fig. 4. A presença de PP se manifesta nesta figura pela morfologia "cruzada" das lamelas, Fig. 4(a), aspecto característico do PP e resultado do seu crescimento cristalino em condições de "homoepitaxia". O fenômeno tem sido amplamente estudado e explicado pelo alinhamento de cadeias laterais metílicas em paralelo com as cadeias principais de car-

bono, devido à quase-coincidência dos parâmetros c e a da estrutura monoclinica [3]. A preponderância do PP se manifestava também nos difratogramas que apresentavam arcos de maior intensidade para as reflexões 110, 040 e 130 do PP.

Na Fig. 4(a), outras lamelas isoladas podem ser observadas, destacadas por sua maior espessura e orientação aleatória. Acredita-se que essas lamelas representam a fase PE, aparentemente em maior quantidade e segregada nas regiões mais espessas da borracha B, e apenas na forma de "impurezas" na borracha A. A presença de polietileno no entanto não podia ser confirmada nos difratogramas, devido à superposição do anel 110 do PE com os anéis 111 e 041 do PP. Mais informações a respeito da estrutura foram encontradas nas fotografias em campo escuro, Fig. 4(b), onde se revelaram de maneira distinta as regiões semicristalinas (mais claras na figura) e amorfas (mais escuras). Comparação entre campo claro e campo escuro no caso da borracha B sugeriu a segregação das lamelas de PE junto às regiões amorfas (fase elastomérica).

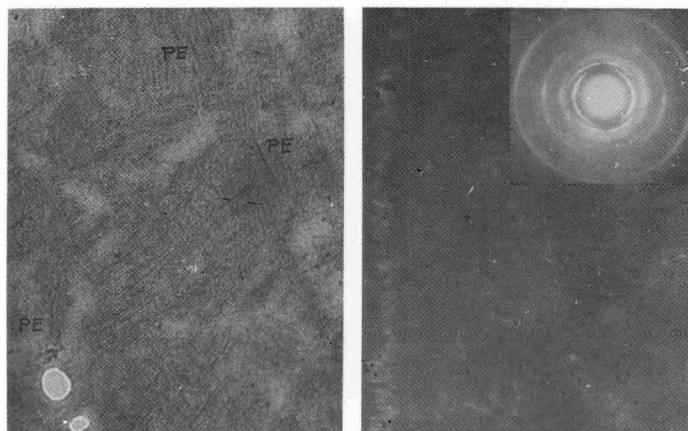


Fig. 4 – Fase cristalina nas borrachas EPR utilizadas como material de "depósito". Em (a), contraste por defocalização em campo claro da borracha A, aumento 70.000 X. Em (b), campo escuro revelando regiões cristalinas e amorfas da borracha B, aumento 27.000 X.

A predominância da fase PP em todos os materiais investigados dificultou o estudo das relações de epitaxia, uma vez que re-orientação dos filmes fundidos durante o resfriamento seria controlada principalmente pela homoepitaxia do PP e muito menos por uma eventual epitaxia entre PP e PE[4]. Interessantemente, nenhuma das duas borrachas exibiu qualquer tendência de homoepitaxia quando o substrato foi formado por PP puro, fato que deve estar relacionado com diferentes estruturas químicas das fases "PP puro" do substrato e "PP modificado" do depósito. Um exemplo deste comportamento pode ser visto no difratograma da Fig. 5(a), onde a permanência de anéis da fase PP comprova que a cristalização do filme borrachoso durante o resfriamento ocorreu em orientações aleatórias.

Um comportamento mais diferenciado foi observado quando o PP puro foi substituído pelo PP copolímero como material de substrato. No caso da borracha B, o resultado dependia da temperatura do tratamento térmico. Nas amostras tratadas a 140°C, a ausência de anéis da fase de PP indicava recristalização em condições de epitaxia, Fig. 5(b), enquanto orientações aleatórias de PP se destacaram nas amostras tratadas a 125°C, Fig. 5(c). Tais resultados estão de acordo com o comportamento térmico da borracha B, Fig. 2, indicando ainda que o primeiro pico nesta figura (a 114°C) pertence à fase PE e o segundo, apesar da temperatura de apenas 135°C, à uma fase modificada de PP.

Menos definidas se apresentaram as condições de epitaxia no caso de borracha A, provavelmente devido à fusão apenas parcial em temperaturas que não podiam ultrapassar a 140°C, Fig. 2. Neste caso, tratamentos térmicos foram realizados a 135°C, com os seguintes resultados:

- Permanência de orientações aleatórias no difratograma, representadas pelos anéis principais 110, 040 e 130 do PP, Fig. 5(d).
- Coexistência da morfologia cruzada de lamelas (homoepitaxia do PP), exibindo orientação alinhada em re-

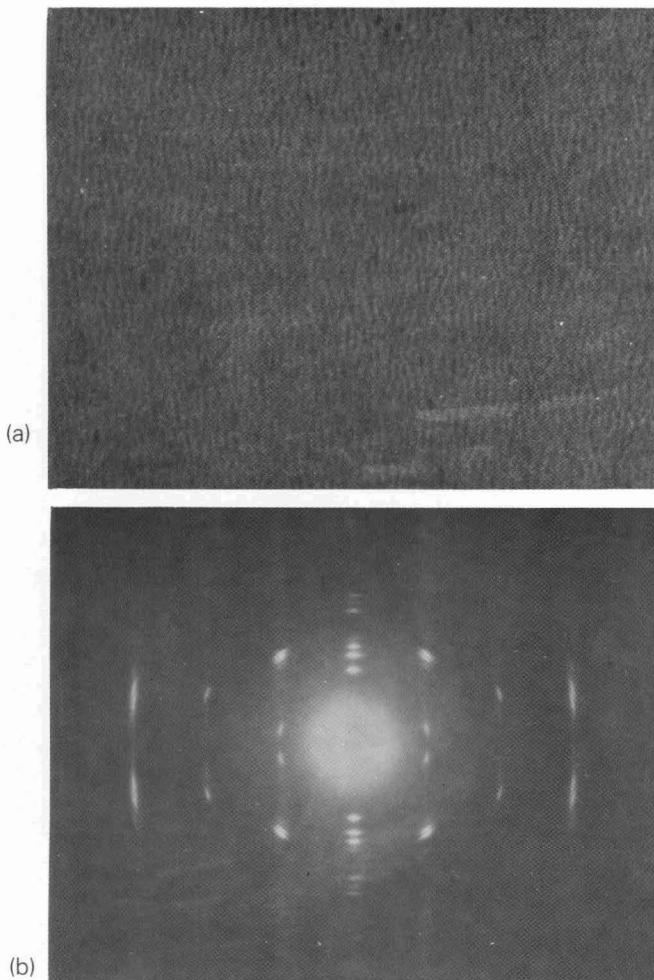


Fig. 3 – Substrato orientado de filme de PP copolímero preparado pelo método de Petermann e Gohil. Campo claro com contraste de defocalização em (a), aumento de 50.000 X. Difratograma de elétrons mostrando orientação do eixo molecular em (b).

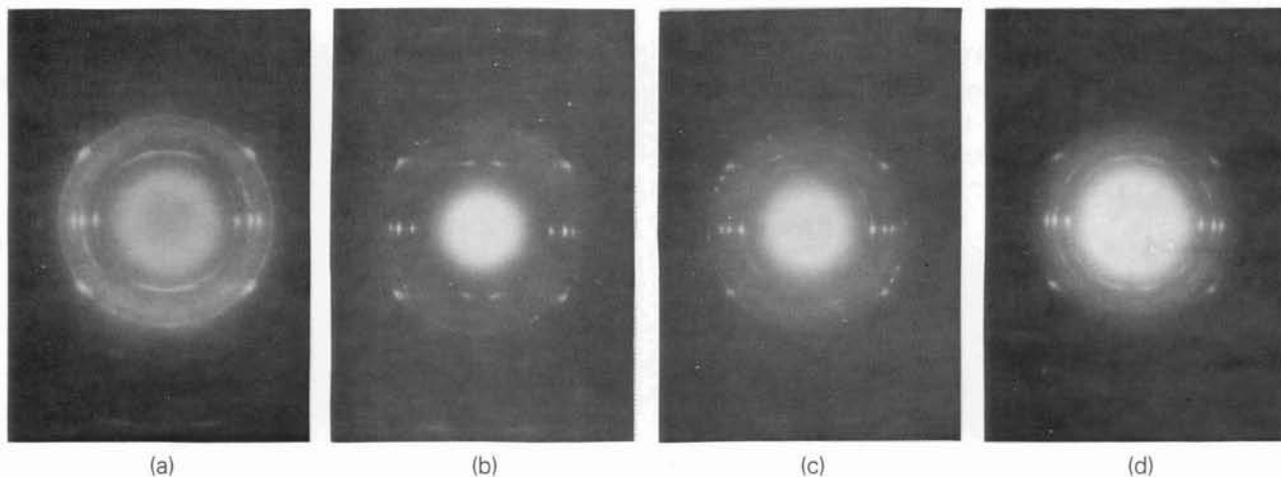


Fig. 5 – Orientação cristalina das camadas de borrachas fundidas e recristalizadas em cima dos substratos orientados. Em (a), substrato PP com borrachas B após 160°C. Em (b) e (c), substrato de PP copolímero com borracha B após 140 e após 125°C, respectivamente. Em (d), borracha A após tratamento térmico de 135°C com substrato de PP copolímero.

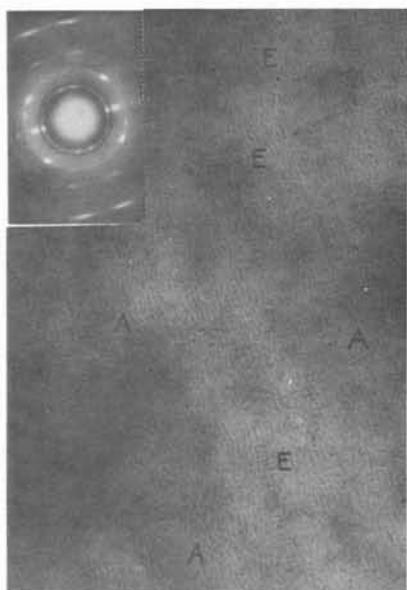


Fig. 6 – Campo claro com detalhes da morfologia lamelar do conjunto borracha A/PP copolímero após tratamento térmico a 135°C. Regiões com cristalização em condições de epitaxia marcadas por "E", outras com cristalização em orientações aleatórias marcadas por "A". Aumento de 75.000 X. Difrátograma de elétrons apresenta uma fase cristalina de PP com e uma outra sem a orientação preferencial do substrato.

lação ao substrato orientado, com outras regiões de orientação aleatória de lamela, Fig. 6.

Uma interpretação coerente destas observações poderia associar a morfologia das lamelas cruzadas com o primeiro de fusão no DSC da borracha A, Fig. 2, enquanto as lamelas de orientação aleatória e a presença de anéis no difratograma representariam uma segunda fase de PP com temperatura de fusão mais elevada.

A presença ou não de epitaxia, segundo os ensaios mecânicos, teve forte efeito sobre as forças de aderência en-

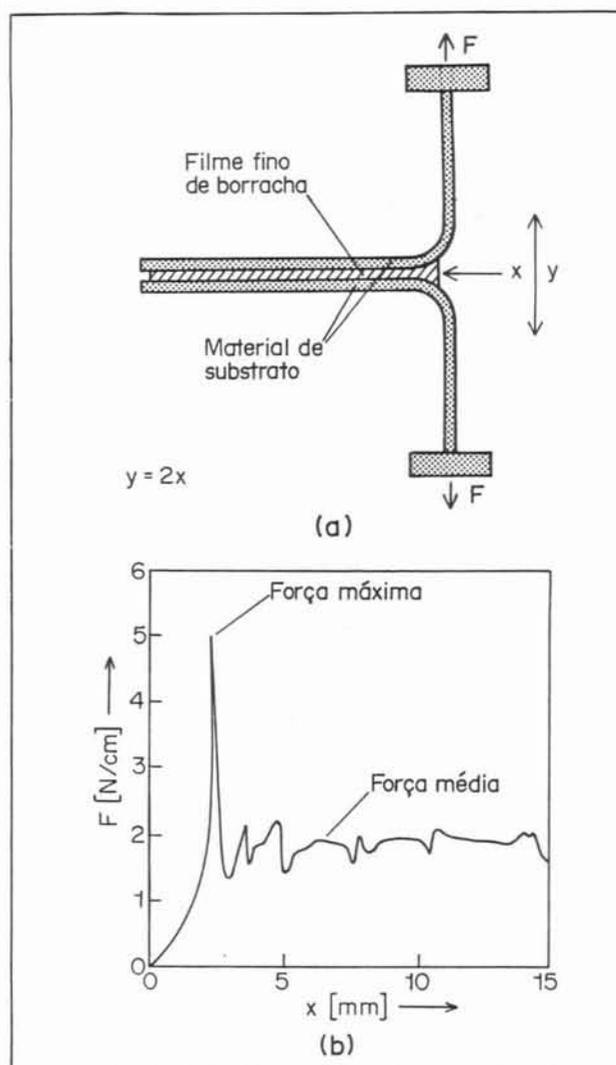


Fig. 7 – Apresentação esquemática do corpo de prova tipo sanduíche no início do ensaio de descolamento ("peel Test") em (a), resultado típico em forma de gráfico da força em função da posição x de descolamento momentâneo em (b)

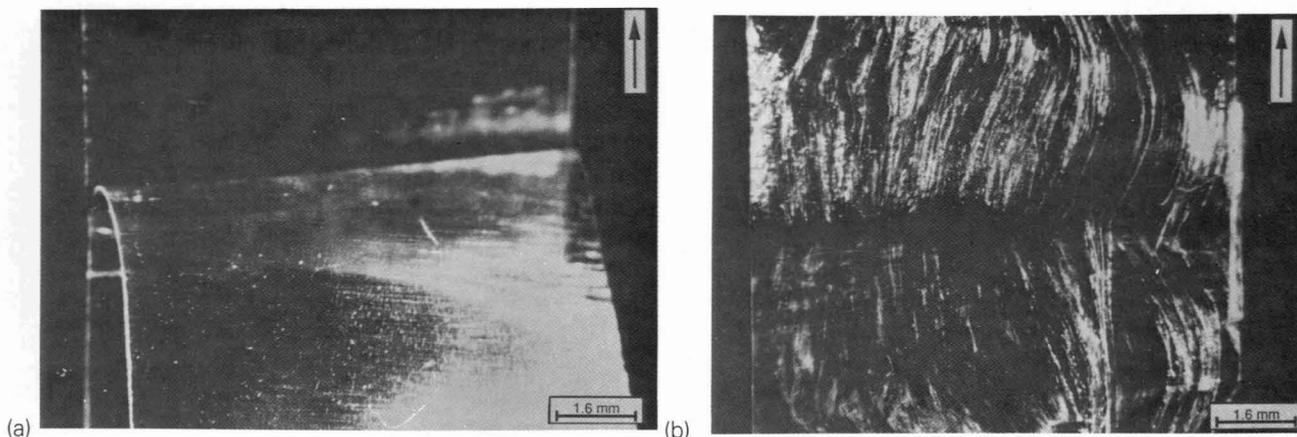


Fig. 8 – Aspectos característicos do corpo de prova tipo sanduiche antes (a) e durante (b) o ensaio de descolamento (“peel test”).

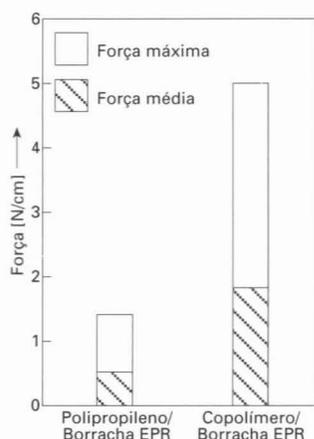


Fig. 9 – Resultados típicos dos ensaios de descolamento (“peel testes”), com valores médios de 10 ensaios para cada combinação substrato/borracha

tre borracha e material de substrato. Os princípios de ensaios de descolamento (“Peel test”) e o comportamento da camada borrachosa durante o ensaio podem ser observados nas Figs. 7 e 8. Uma característica constante foi a maneira altamente irregular com que a borracha se separou do substrato, Fig. 8, justificando o comportamento igualmente irregular apresentado pelo sanduíche no ensaio mecânico, Fig. 7. Valores representativos do nível máximo e do nível médio de aderência, determinados a partir de 10 ensaios para cada tipo de sanduíche, são mostrado na Fig. 9. Nenhuma diferença significativa foi encontrada entre o comportamento das borrachas A e B. Por outro lado, observa-se na Fig. 9 que os níveis de aderência aumentaram por um fator de três quando o PP puro foi substituído pelo PP copolímero como material substrato. Este aumento, de acordo com as observações no microscópio eletrônico, pode ser associado às condições de homoepitaxia da fase modificada de PP que estava presente tanto nas borrachas EPR como no PP copolímero, mas não no PP puro. A mesma fase

aparentemente, deve ter sido responsável pelos picos de fusão que apareceram nas curvas DSC da Fig. 2 no intervalo aproximado de 130 a 140°C.

CONCLUSÕES

Condições de epitaxia podem aumentar a aderência interfacial em polímeros de impacto. Demonstrou-se no presente trabalho que tais condições podem ser estabelecidas numa matriz de PP copolímero tenacificada por borracha EPR. Neste sistema, observou-se um aumento das forças de aderência por um fator de três.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP pela concessão de uma bolsa de pós-doutoramento a H — J.K., Proc. Nº 91/0114-5.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – B. G. GROSS e J. PETERMANN, J. Mater. Sci 19, 105 (1984).
- 2 – J. PETERMANN e R. M. GOHIL, J. Mater. Sci. 14, 2260 (1979).
- 3 – B. LOTZ e J. C. WITTMANN, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 24, 1541 (1986).
- 4 – J. PETERMANN, G. BROZA, U. RIECKE e A. KAWAGUCHI, J. Mater. Sci. 22, 1477 (1987).

Recebido em 11 de agosto de 1993
Aprovado em 25 de agosto de 1993