

# 11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011  
Campos do Jordão - SP



## INFLUÊNCIA DO POSS NO PROCESSAMENTO E NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DO PVDF

Johnny N. Martins<sup>1\*</sup>, Taís S. Bassani<sup>1</sup>, Ricardo V. B. Oliveira<sup>1</sup>

1 - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Instituto de Química, Porto Alegre – RS –  
\*johnny.martins@ufrgs.br

**Resumo:** Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) é um importante polímero de engenharia e tem sido extensivamente estudado devido a suas excelentes propriedades macroscópicas. Poliedros oligoméricos silsesquioxanos (POSS) são uma nova classe de nanomateriais híbridos orgânico-inorgânico constituídos por uma gaiola de sílica inorgânica  $R_n(\text{SiO}_{1.5})_n$  revestida por uma coroa de grupos orgânicos funcionais. Neste trabalho nanocompositos de PVDF/POSS com diferentes composições foram preparados através de processamento no estado fundido em uma câmara de mistura. A influência do POSS nas propriedades reológicas foi avaliada através de curvas de fluxo. A viscosidade e a taxa de cisalhamento durante o processamento também foram calculadas. A adição do POSS reduziu a viscosidade a baixas frequências. Entretanto teores de POSS de até 1% não afetaram significativamente a viscosidade durante o processamento. Em concentrações mais altas, a viscosidade foi significativamente reduzida. Esses resultados comprovam que o POSS age como lubrificante neste sistema.

**Palavras-chave:** *Nanocompositos, POSS, PVDF, Curvas de Fluxo, Câmara de Mistura*

### *Influence of POSS on processing and rheological properties of PVDF*

**Abstract:** Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) is an important engineering polymer and has been widely studied because of its excellent macroscopic properties. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) is a new class of organic-inorganic hybrid nanomaterials constituted by an inorganic silica  $R_n(\text{SiO}_{1.5})_n$  surrounded by a corona of functional organic groups. In this work PVDF/POSS nanocomposites with different compositions were obtained through melt blending in a batch mixer. The influence of POSS on rheological properties was analyzed through flow curves. The viscosity and shear rate in the batch mixer were also calculated in order to evaluate the rheological properties during processing. The addition of POSS reduced the viscosity measured at low frequencies. Besides, POSS content up to 1% did not affect significantly the viscosity during processing; however at higher contents it was significantly reduced. These results show that POSS is acting as a lubricant, making the polymer easier to process in the batch mixer.

**Keywords:** *Nanocomposites, POSS, PVDF, Flow Curves, Batch Mixer*

### **Introdução**

O campo da nanotecnologia é uma das áreas de pesquisa que mais cresce atualmente. Dentro desta, os nanocompósitos de matriz polimérica têm despertado a atenção de muitos pesquisadores, gerando assim inúmeros trabalhos científicos [1-2]. Esses materiais possuem potencial para substituir os materiais poliméricos tradicionais em diversas aplicações [3]. O poli(fluoreto de

vinilideno) (PVDF) é um importante polímero de engenharia e tem sido amplamente estudado devido a suas boas propriedades mecânicas, boa resistência química, alta permissividade dielétrica e, principalmente, propriedades piezolétricas [4-5]. A incorporação de cargas inorgânicas ou diferentes nanocargas em uma matriz de PVDF tem sido estudada, com o objetivo de produzir compósitos ou nanocompósitos de alto desempenho. Poliedros oligoméricos silsesquioxanos (POSS) são nanoestruturas híbridas em forma de gaiola poliédrica constituída de átomos de silício e oxigênio, sendo caracterizadas por possuírem uma fórmula geral  $(RSiO_{1,5})_n$  no qual  $R$  é um grupo orgânico e  $n$  um número inteiro [6]. As partículas de POSS são quase equivalentes em tamanho à maioria dos segmentos de um polímero, e, portanto podem exercer efeitos de reforço melhorando assim as propriedades mecânicas do material.

Neste trabalho nanocompósitos de PVDF/POSS, com diferentes composições, foram preparados através de processamento no estado fundido em uma câmara de mistura. A influência do POSS nas propriedades reológicas foi analisada através de medidas de reômetria oscilatória. A viscosidade e a taxa de cisalhamento na câmara de mistura foram calculadas com o objetivo de avaliar as propriedades reológicas durante o processamento.

## Experimental

### *Materiais*

O Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) (Solef 6008 densidade  $1,78 \text{ g cm}^{-3}$ , Índice de Fluidez  $8,0 \text{ g } 10^{-1} \text{ min}^{-1}$  e massa molecular  $340.000 \text{ g mol}^{-1}$ ) foi gentilmente doado pela empresa APTA Resinas na forma de grânulos e foi usado sem tratamento prévio. O poliedro oligomérico silsesquioxano foi adquirido junto à empresa Hybrid Plastics, Inc. A denominação comercial do tipo de poliédro oligomérico usado neste trabalho é *Methacryl POSS Cage mixture* (MA 0735), que será tratado neste trabalho somente como POSS. O poliedro possui massa molecular de  $1.434 \text{ g mol}^{-1}$ , com densidade de  $1,20 \text{ g cm}^{-3}$  e foi adquirido na forma de um líquido viscoso, sendo usado sem tratamento prévio.

### *Preparação dos Nanocompósitos*

Os nanocompósitos foram preparados através de processamento no estado fundido em um reômetro de torque (Haake rheocord) ao qual foi acoplada uma câmara de mistura (Rheomix 600p) utilizando rotores do tipo *roller*. Os experimentos foram conduzidos a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , uma velocidade de rotação dos rotores de  $200 \text{ rpm}$  durante  $10 \text{ minutos}$ . A massa total de material usado nos processamentos foi de  $50 \text{ g}$ . A quantidade de POSS usada foi de  $0$  a  $5\%$  em massa.

### Análises Reológicas – Medidas Dinâmicas

O comportamento reológico dos materiais, no estado fundido, foi analisado em um reômetro oscilatório Anton Parr MCR 101 equipado com uma geometria cone e placa de 25 mm. As medidas foram conduzidas a 200°C, sob atmosfera de nitrogênio, com uma distância entre o cone e a placa de 0,05 mm. O regime viscoelástico linear foi determinado através de um experimento de varredura de tensão. As análises foram conduzidas utilizando varredura de frequência (0,1 a 500 s<sup>-1</sup>), usando uma tensão controlada determinada pelo experimento de varredura de tensão.

### Análises Reológicas – Medidas Rotacionais

As curvas de fluxo foram obtidas em um reômetro oscilatório Anton Parr MCR 101 equipado com uma geometria cone e placa a 200 °C, sob atmosfera de nitrogênio. Os valores de viscosidade dinâmica foram obtidos em taxas de cisalhamento entre 10<sup>-2</sup> to 10<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>.

## Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra os módulos de armazenamento ( $G'$ ) e perda ( $G''$ ) em função da frequência medidos no estado fundido para o PVDF e os nanocompósitos.

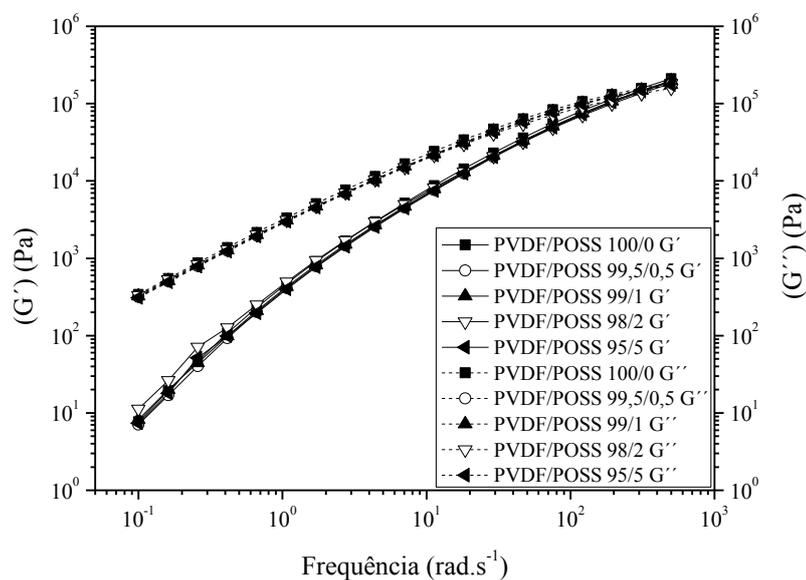


Figura 1 - Módulos de armazenamento e perda em função da frequência para PVDF e os nanocompósitos

Ambos os módulos aumentaram com a frequência, um comportamento normal para polímeros no estado fundido. Somente pequenas mudanças, quase imperceptíveis, nos valores de ambos os módulos foram notados. Os módulos não apresentam região de *plateau* no intervalo de

freqüências analisado, o que evidencia um comportamento de líquido viscoso para os materiais nessas condições.

As curvas de fluxo (viscosidade ( $\eta^*$ ) em função da taxa de cisalhamento) estão ilustradas na Figura 2. Todas as amostras ensaiadas apresentaram um comportamento de fluido Newtoniano até a freqüência de  $1 \text{ s}^{-1}$ . A partir deste valor em diante, passaram a apresentar um comportamento característico de fluido pseudoplástico. A presença do POSS induziu a valores menores de viscosidade em relação ao PVDF puro. Este fato se deve ao efeito lubrificante promovido pelo POSS na matriz polimérica, uma vez que não houve mudança na  $T_g$ , o que caracterizaria o efeito plastificante no sistema.

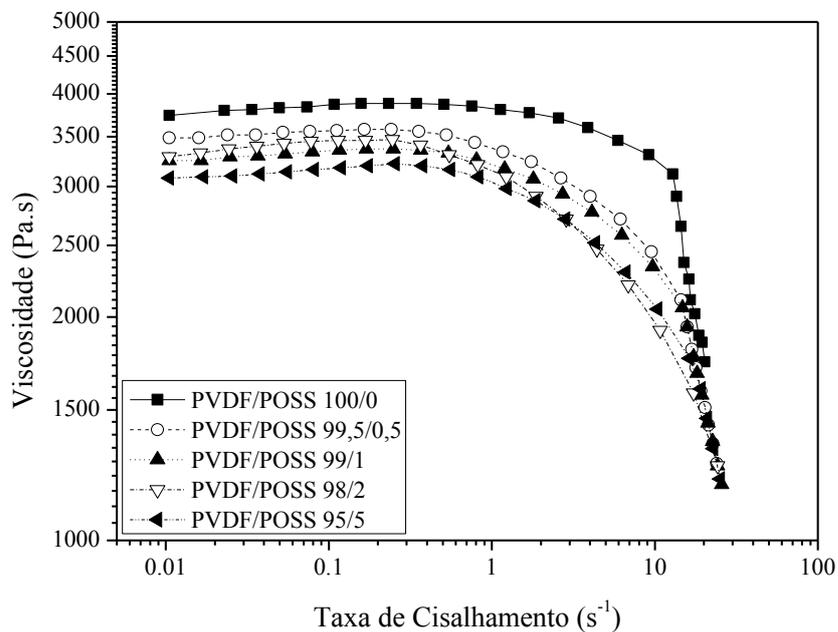


Figura 2 – Curvas de Fluxo para o PVDF e para os nanocompósitos

A região na curva de fluxo onde o material exibe comportamento pseudoplástico pode ser descrita por uma relação de potência de acordo com a Eq. 1:

$$\eta = K \gamma^{n-1} \quad (1)$$

onde  $\eta$  igual à viscosidade,  $\gamma$  é a taxa de cisalhamento,  $K$  é o índice de consistência, e  $n$  é o índice de potência. A Tabela 1 apresenta os valores de  $n$  e  $K$  calculados a partir da Eq. 1, para a região de taxas de cisalhamento de 1 até  $50 \text{ s}^{-1}$  usando o método matemático não-linear através do Algoritmo de Levenberg–Marquardt [7].

Os dados apresentados na Tabela 1 mostram que todas as curvas foram bem ajustadas pela Lei das Potências. Não há diferença significativa para os valores de  $n$  nos nanocompósitos. Os

valores menores que 1 indicam comportamento pseudoplástico como esperado. O aumento na concentração de POSS causou um decréscimo nos valores de  $K$ . Isto está relacionado com a diminuição da viscosidade do sistema causada pela presença do POSS.

Tabela 1 – Parâmetros da Lei de Potências para o PVDF e seus nanocompósitos

Amostra	$K$ (Pa.s)	$n$	$r$
PVDF	32.352	0,14	0,9925
PVDF/POSS 99,5/0,5	19.528	0,14	0,9822
PVDF/POSS 99/1	19.311	0,14	0,9794
PVDF/POSS 98/2	18.648	0,12	0,9796
PVDF/POSS 95/5	17.650	0,13	0,9777

Bousmina e colaboradores [8] propuseram um método para calcular a taxa de cisalhamento ( $\gamma$ ) e a viscosidade ( $\eta$ ) do polímero durante o processamento em câmara de mistura. Esses dois parâmetros foram calculados para o PVDF e os nanocompósitos de acordo com as Eq. 2 e 3.

$$\gamma = \frac{2^{2(1+1/n)} \pi N}{n} \cdot \frac{\beta^{2/n}}{(1+\beta)^{2/n} (\beta^{2/n} - 1)} \quad (2)$$

$$\eta(\gamma) = \frac{2\Gamma}{\pi L (R_e + R_i)^2 (1 + g^{n+1}) \gamma} \quad (3)$$

Onde  $n$  é o expoente da Lei das Potências calculado a partir das medidas de reometria oscilatória.  $N$  é a velocidade dos rotores,  $L$  é o comprimento do rotor,  $g$  é o *gear ratio* (neste caso 2/3),  $R_i$  é o raio interno da câmara,  $R_e$  é o raio externo,  $\beta$  é a relação  $R_e/R_i$  e  $\Gamma$  é o torque estabilizado. No caso de uma câmara de mistura o raio interno efetivo é desconhecido. Uma possível abordagem para superar este problema é o uso de um polímero com uma relação viscosidade/taxa de cisalhamento conhecida (neste trabalho foi usado o PVDF) e calcular o raio interno usando a seguinte Equação.

$$R_i = \frac{R_e}{\left[1 + \frac{4\pi N}{n} (2\pi K L R_e^2 \frac{1 + g^{n+1}}{\Gamma})^{1/n} \right]^{n/2}} \quad (4)$$

O raio interno calculado a partir da Eq. 4 foi de 13,2 mm. A taxa de cisalhamento e a viscosidade calculada a partir das Eq (1) e (2) estão apresentadas na Tabela 2. Para o PVDF puro e os nanocompósitos com 0,5 e 1% de POSS a taxa de cisalhamento e a viscosidade não apresentaram mudanças significativas. Contudo para os nanocompósitos com 2 e 5% de POSS foi observado um

decréscimo na viscosidade juntamente com um aumento na taxa de cisalhamento. Este comportamento era esperado uma vez que o POSS age como lubrificante no sistema tanto nas altas como nas baixas taxas de cisalhamento.

Tabela 2 – Parâmetros de processamento calculados a partir do método teórico

Amostra	Taxa de Cisalhamento, $\dot{\gamma}$ ( $s^{-1}$ )	Viscosidade, $\eta$ (Pa s)
PVDF	135.890	197,1
PVDF/POSS 99,5/0,5	131.805	207,3
PVDF/POSS 99/1	132.696	204,6
PVDF/POSS 98/2	242.240	97,0
PVDF/POSS 95/5	728.513	34,0

### Conclusões

A adição de POSS reduziu a viscosidade medida a baixas frequências. Em altas frequências, o teor de POSS até 1% não afetou significativamente a viscosidade durante o processamento, entretanto, em teores maiores de POSS, a viscosidade foi significativamente reduzida. Estes resultados mostram que o POSS está agindo como lubrificante no PVDF, facilitando assim o processamento no estado fundido em câmara de mistura.

### Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro. A empresa APTA resinas pela doação do PVDF e ao Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul.

### Referências Bibliográficas

1. D.R. Paul, L.M. Robeson *Polymer*. 2008, 49, 3187.
2. J. Wen, G.L Wilkes. *Chem Mater* 1996,8,1667.
3. M. J Kawasumi. *Polym Sci Part A Polym Chem* 2004,42, 819.
4. W.A. Yee, M. Kotaki, Y. Liu, X.H Lu. *Polymer*. 2007, 48, 512.
5. H. Fuan, F. Jintu, L. Sienting. *Polym. Test*. 2008, 27, 964.
6. L.Zheng, A.J Waddon, R.J Farris, E.B Coughlin, *Macromol*. 2002, 35, 2375.
7. D.M. Bates, D.G. Watts, 2007, *Nonlinear Regression Analysis and Its Applications*, John Wiley & Sons, London.
8. M. Bousmina, A. Ait-Kadi, B. J. Faisant, *J. Rheol*. 1999, 43, 415.