



13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS



NATAL - RN
18 a 22 de outubro de 2015

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DO COMPÓSITO COM CARBONATO DE CÁLCIO NANO E MICROPARTICULADO EM POLIPROPILENO PARTE 1: PROPRIEDADES MECÂNICAS

Juliano M. Barbosa^{1*}(D), Adhemar C. R. Filho²

¹ Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos – SP / Cromex S/A – barbosa_jm@yahoo.com.br
Av. Professor Celestino Bourroul, 273 CEP 02710-000 Bairro do Limão – São Paulo - SP

² Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos – SP – adhemar@power.ufscar.br

Resumo: Neste trabalho foram determinadas e comparadas as propriedades Mecânicas dos compósitos de polipropileno contendo carbonatos de cálcio microparticulado e nanoparticulado. Os compósitos foram preparados com a incorporação da carga em PP homopolímero, com compatibilizante de PP enxertado com anidrido maleico, em extrusora duplarrosca, gerando concentrados de CaCO₃. Posteriormente, diluídos em polipropileno homopolímero, em quatro concentrações diferentes. A condição ótima de processamento foi 500rpm de rotação de rosca e 10kg/h de vazão da extrusora, como determinado anteriormente, avaliando-se a influência da concentração da carga nos resultados dos ensaios, bem como o tamanho da partícula. Nesta condição, a resistência ao impacto do nanoparticulado aumentou de 4,60 KJ/m² para 4,96 KJ/m² na concentração de 10% de CaCO₃. Já para a resistência à tração na força máxima, somente 0,5% de CaCO₃ nanoparticulado passou de 32,8 MPa para 35,2 MPa. Comparando-se os resultados encontrados pode-se concluir que o compósito nanoparticulado possui propriedades interessantes e superiores ao microparticulado, dependendo de sua concentração.

Palavras-chave: Polipropileno, carbonato de cálcio, nanocompósito, cargas minerais, propriedades mecânicas.

Study of properties of compound with nanoparticulate and microparticulate calcium carbonate in polypropylene – Part 1: Mechanical Properties

Abstract: In this paper were determined and compared the mechanical properties of polypropylene composites containing microparticulate and nanoparticulate calcium carbonate. To prepare the composites, the filler was incorporated into homopolymer PP, with add of compatibilizer PP grafted with maleic anhydride in a twin-screw extruder, producing concentrates of calcium carbonate. Were subsequently diluted in PP, in four different concentrations. The best condition was screw speed of 500rpm and 10kg/h flow of the extruder, as previously determined, evaluated the influence of the concentration of filler on the test results, as well as the particle size. In this condition, the Impact Resistance of nanoparticulate increased from 4.60 KJ/m² to 4.96 KJ/m² at a concentration of 10% CaCO₃. As for the Tensile Strength, only 0.50% of CaCO₃ nanoparticulate increased from 32.8 MPa to 35.2 MPa. Comparing the results we can conclude that the composite nanoparticulate has interesting properties and superior to the microparticle, depending on its concentration.

Keywords: Polypropylene, calcium carbonate, nanocomposite, mineral filler, mechanical properties.

Introdução

Na modificação das propriedades dos polímeros pode-se recorrer ao Princípio da Ação Combinada, isto é, a obtenção de um material multifásico que possua uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação das propriedades dos materiais individualmente, com isso, podemos obter uma

determinada classe de materiais chamada de compósito. Em adição, as fases constituintes devem ser quimicamente distintas e separadas por uma interface [1].

Um tipo de compósito muito utilizado é formado pela incorporação de cargas minerais em uma matriz polimérica, que são aditivos sólidos, adicionadas para conferir ou melhorar propriedades do polímero. Sua utilização muitas vezes está associada à diminuição do custo do artigo polimérico, contudo, este não é mais o único propósito da utilização de cargas ou o mais importante aspecto em formulações de materiais compósitos. Trabalhos experimentais indicam significativas melhoras nas propriedades mecânicas, tais como, módulo de tração e flexão resistência ao impacto, bem como excelente propriedade de barreira, retardância a chama e resistência à distorção térmica e deformação [2].

Visando este avanço, a aplicação das cargas minerais, tem evoluído constantemente, para atender esta necessidade, com isso despontam as nanopartículas, cargas condutivas, cargas com superfície modificada, cargas compatibilizadas, cargas de reforço de baixo custo, dentre outras [2].

Comumente utiliza-se CaCO_3 com tamanho médio de partícula da ordem de 1 a $50\mu\text{m}$, obtendo-se determinadas propriedades. Atualmente, encontra-se CaCO_3 precipitados (*nano precipitated calcium carbonate* – NPCC), com tamanhos de partícula da ordem de 20 a 100nm. A utilização destas nanopartículas confere propriedades diferenciadas e superiores, quando comparadas à mesma carga com tamanho de partícula micrométrica. Isso se deve aos fenômenos de superfície, isto é, quanto menor o tamanho de partícula, maior será sua área superficial, o que possibilita uma maior interação entre a carga e a matriz polimérica, gerando assim propriedades superiores. [3]. Estes desenvolvimentos conferem melhor desempenho aos materiais poliméricos, contudo o custo desta qualidade ainda é alto para a maioria das aplicações, o que direciona sua aplicação para mercados específicos [2].

O objetivo deste estudo é determinar e comparar as propriedades Mecânicas dos compósitos de polipropileno e carbonatos de cálcio com diferentes tamanhos de partícula e concentrações [3].

Experimental

Preparação dos concentrados

Na preparação dos concentrados foram utilizados dois tipos de CaCO_3 com tamanhos de partícula diferentes, isto é, um com tamanho micrométrico, da ordem de $1,7\mu\text{m}$ e outro nanométrico, com tamanho médio de 40nm. O veículo utilizado foi um PP homopolímero e a compatibilização foi realizada por PP-g-MA. As composições do microcompósito (MC) e do nanocompósito (NC) são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição dos concentrados

	PPh	CaCO_3 micro	CaCO_3 nano	PP-g-Ma
MC	70%	20%	-	10%
NC	70%	-	20%	10%
Branco	100%	-	-	-

O processamento foi realizado em extrusora dupla-rosca co-rotacional com $L/D = 40$ e 25mm de diâmetro, com rotação (ω) de 500rpm e vazão de alimentação (ϕ) de 10kg/h. O perfil de temperatura da extrusora foi 140-160-180-180 e 200 no cabeçote.

Diluição dos concentrados

Após a preparação dos concentrados, os mesmos foram diluídos em polipropileno homopolímero com índice de fluidez de 10g/10minutos (230 °C / 2,16 kg), conforme Tabela 2.

Tabela 2 – Composição dos diluídos

Amostras	PP Homo (%)	MC (%)	NC (%)	Branco (%)
M_500_10_0,5	97,5	2,5	-	-
M_500_10_1,5	92,5	7,5	-	-
M_500_10_5,0	75,0	25,0	-	-
M_500_10_10,0	50,0	50,0	-	-
N_500_10_0,5	97,5	-	2,5	-
N_500_10_1,5	92,5	-	7,5	-
N_500_10_5,0	75,0	-	25,0	-
N_500_10_10,0	50,0	-	50,0	-
B_500_10_0,5	97,78	-	-	2,22
B_500_10_1,5	93,33	-	-	6,67
B_500_10_5,0	77,78	-	-	22,22
B_500_10_10,0	55,56	-	-	44,44

Com base no teor de CaCO₃ dos concentrados e de cada diluição, o teor final de CaCO₃ é apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Teor Final de CaCO₃

Teor de Concentrado adicionado (%)	Teor de CaCO₃ no concentrado (%)	Teor de CaCO₃ nos compósitos (%)
2,5	20,0	0,5
7,5	20,0	1,5
25,0	20,0	5,0
50,0	20,0	10,0

A diluição do Branco foi calculada de forma a manter a mesma proporção de PP-g-Ma e PP homopolímero presente em cada respectiva diluição dos compósitos. O processamento foi realizado na mesma extrusora dupla-rosca, mantendo-se os mesmos parâmetros.

Preparação dos corpos de prova

Os corpos-de-prova foram preparados por moldagem por injeção, na injetora Pavan Zannete modelo NFN 150P a 220°C e 70 bar de pressão de injeção. A temperatura do molde foi de 23 ± 2 °C e o tempo de resfriamento de 35 segundos [3].

Determinação das Propriedades Mecânicas

A resistência à tração dos materiais, provavelmente é a propriedade mais comumente determinada. É caracterizada pela aplicação de uma força que irá tracionar o material gerando uma variação no seu comprimento original. Posteriormente estas características apresentadas de maneira gráfica plotadas em um sistema de Tensão (σ) versus Deformação (ϵ) [1]. O ensaio foi realizado segundo a norma ASTM D638-99 nos corpos-de-prova moldados por injeção foram ensaiados para determinação do Módulo Elástico, Resistência a Tração e Alongamento dos compósitos [4].

A resistência ao impacto é uma das propriedades mais requisitadas para a especificação do comportamento mecânico de polímeros, principalmente os compósitos. O ensaio foi realizado segundo a ASTM D256-97 com o objetivo de verificar se as cargas minerais modificaram a resistência ao impacto do polímero [6].

Resultados e Discussão

A primeira propriedade avaliada foi a Resistência ao Impacto. Os valores obtidos para as amostras preparadas com velocidade de alimentação de 10kg/h e 500 rpm de rotação, apresentaram valores equivalentes, tanto para o nano quanto microparticulado.

Observando-se a variável concentração de CaCO_3 , pode-se verificar que no compósito microparticulado a propriedade se manteve praticamente estável com o aumento da concentração de carbonato de cálcio, contudo para o compósito nanoparticulado, observa-se uma tendência de aumento da resistência ao impacto com o aumento da concentração de carbonato de cálcio, como verificado na Fig. 1.

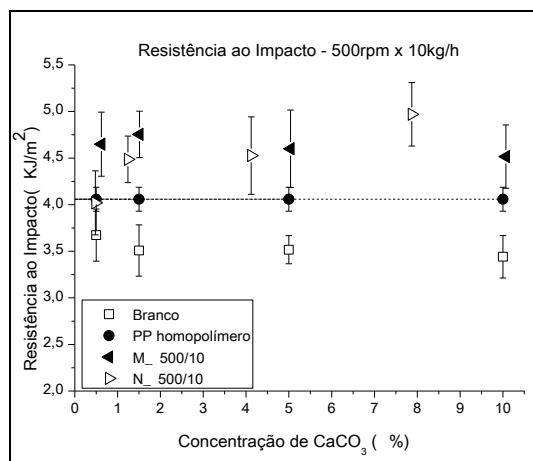


Figura 1 – Resistência ao Impacto

Como estudado por Eiras [6], Yang e colaboradores [7] e Huang e colaboradores [8] a adição de CaCO_3 nanoparticulado aumenta a resistência ao impacto do compósito em relação a PP homopolímero.

Determinou-se também as propriedades sob Tração, na qual foram medidos Resistência à Tração e Deformação, ambos na Força máxima. Para isso, o ensaio foi realizado com célula de carga de 5KN e velocidades de 50 mm/min. Os resultados de Resistência à Tração na F_{\max} para o compósito nanoparticulado foram superiores ao microparticulado e ficaram bem próximos aos valores encontrados por YANG e colaboradores [7]. Para a Deformação na F_{\max} o microparticulado apresentou forte tendência de redução do valor de deformação com o aumento da concentração de CaCO_3 , contudo esta tendência é menos acentuada para o nanoparticulado. Os valores são observados nas Fig. 2 e Fig. 3, respectivamente.

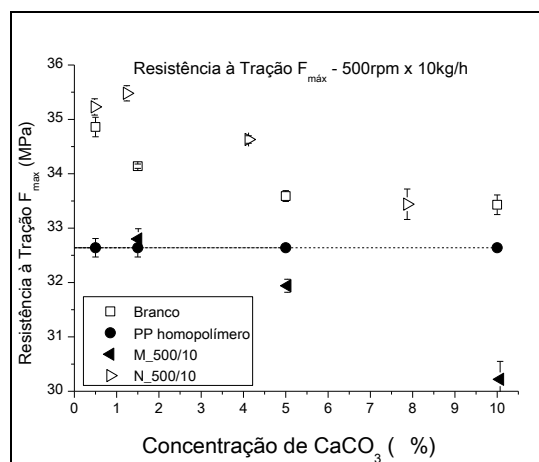


Figura 2 – Resistência à Tração na F_{\max}

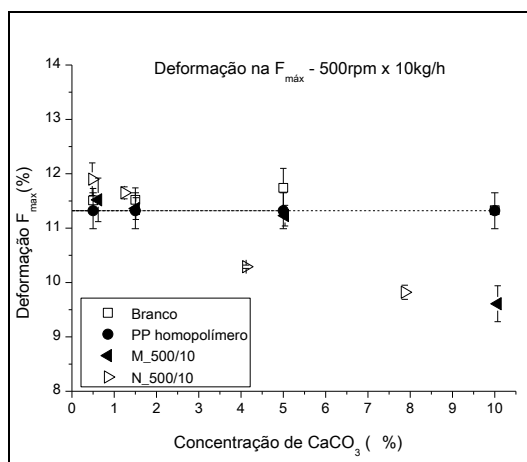


Figura 3 – Deformação na F_{\max}

Conclusões

O estudo das propriedades dos compósitos, preparados com carbonato de cálcio nano e microparticulado em polipropileno, mostraram que a condição de processamento com 10kg/h de vazão da extrusora e rotação de 500rpm foram satisfatórias para a preparação do compósito.

Nesta condição, a Resistência ao Impacto do nanoparticulado aumentou em 7,8% em comparação ao microparticulado, passando de 4,60 KJ/m² para 4,96 KJ/m² na concentração de 10% de CaCO₃ e 22,4% em relação ao PP homopolímero que foi de 4,06 KJ/m²;

Já para a Resistência à Tração na força máxima, somente 0,5% de CaCO₃ nanoparticulado gerou um aumento de 7,3% em relação ao microparticulado, passando de 32,8 MPa para 35,2 MPa. Comparando com o PP homopolímero, o ganho foi de 7,9%;

Quanto a Deformação na força máxima, foram mantidos valores similares para o nano e microparticulado, com destaque para a concentração de 0,5% de nanoparticulado que aumentou em 5,1% com relação ao PP homopolímero;

Comparando-se os resultados encontrados pode-se concluir que o compósito nanoparticulado apresentou propriedades interessantes e superiores ao microparticulado, dependendo de sua concentração.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio da empresa Cromex S.A. e da Universidade Federal de São Carlos.

Referências Bibliográficas

1. W. D. Callister; *Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução*; Editora LTC; Rio de Janeiro, 2002.
2. G. Wypych; "Handbook of Fillers"; Plastics Design Library; New York, 1999.
3. J. M. Barbosa, Dissertação de Mestrado, UFSCAR, 2011.
4. ASTM D638-99 – "Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics"; West Conshohocken, 1999
5. ASTM D256-97 – "Standard Test Method for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics"; West Conshohocken, 1997
6. D. Eiras; "Tenacificação de polipropileno com nanopartículas de carbonato de cálcio"; 2009. 110p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, 2009.
7. YANG, K.; YANG, Q.; LI, G.; SUN, Y.; FENG, D.; "Morphology and mechanical properties of polypropylene/calcium carbonate nanocomposites"; Material Letters, v.60, p.805-809, 2006
8. HUANG, Z.; LIN, Z.; CAI, Z.; MAI, K.; "Physical and Mechanical properties of nano-CaCO₃/PP composites modified with acrylic acid"; Plastics, Rubbers and Composites; v. 33; n. 8; p. 343-351; 2004