

COMPÓSITOS DE POLIPROPILENO E FIBRAS DE PET RECICLADO: PREPARAÇÃO EM CÂMARA DE MISTURA COM INJEÇÃO SUBSEQUENTE¹

Amanda Coutinho Campanatt²
Baltus Cornelius Bonse³

Resumo

Foram avaliadas algumas propriedades físicas de compósitos de polipropileno (PP) contendo 10% em massa de fibras de PET reciclado com e sem agente compatibilizante (polipropileno enxertado com anidrido maleico). Foi preparado um concentrado (máster-batch) de polipropileno (PP) com 20% em massa de fibras de PET reciclado em câmara de mistura acoplada a um reômetro de torque Haake. Para a obtenção dos compósitos compatibilizados realizou-se uma mistura simples por tamboreamento do máster triturado, PP e agente compatibilizante, com injeção subsequente. No caso dos compósitos não compatibilizados o compatibilizante não foi adicionado. As propriedades mecânicas foram avaliadas por meio de ensaios de tração, flexão e de impacto. A eficiência da adesão entre a fibra e a matriz do compósito foi analisada por microscópio eletrônico de varredura (MEV). O processo de preparação de um máster-batch na câmara de mistura mostrou ser viável em escala laboratorial, porém a diferença em propriedades entre os compósitos com e sem agente compatibilizante não foi significativa. Análise por MEV mostrou que para a concentração de compatibilizante utilizada não houve melhora significativa na adesão entre a fibra e matriz.

Palavras-chave: Compósitos; Fibras; PET reciclado; Polipropileno.

POLYPROPYLENE RECYCLED PET FIBRES COMPOSITES: PREPARATION IN MIXING CHAMBER AND SUBSEQUENT INJECTION MOLDING

Abstract

Physical properties have been assessed of polypropylene (PP) composite containing 10 wt% recycled PET fibers with and without compatibilizer (maleic anhydride grafted polypropylene). A 20 wt% recycled PET fiber PP based master-batch was prepared in a mixing chamber coupled to a Haake torque rheometer. Compatibilized composites were obtained by mixing ground master-batch, PP and compatibilizer in a tumble mixer, after which injection molding followed. In the case of the non-compatibilized composites no compatibilizer was added. The mechanical properties were assessed by tensile, bending and impact tests. Adhesion efficiency between the fiber and composite matrix was assessed by scanning electron microscope (SEM). The process of preparing a master-batch in the mixing chamber was found to be viable on a laboratory scale, but the difference in properties between the composite with and without compatibilizer was not significant. SEM analysis showed that at the compatibilizer concentration used no significant improvement in adhesion was achieved between fibers and matrix.

Key words: Composites; Fibers; Recycled PET; Polypropylene.

¹ Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Graduando em Engenharia de Materiais pelo Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo, Brasil.

³ Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos; Prof. Dr. do Departamento de Materiais do Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Os compósitos de matriz polimérica reforçados com fibras estão sendo cada vez mais estudados por vários motivos: custo, processamento, reciclabilidade e, principalmente, nas questões onde a densidade do material é importante. Os compósitos conseguem obter grande resistência com a vantagem de ter baixa densidade.⁽¹⁾

O efeito da fibra nas propriedades mecânicas do compósito polimérico é de particular e significativo interesse. Frequentemente se observa que a presença da fibra conduz a um aumento de resistência e módulo de elasticidade do material e, um aumento na dureza, principalmente se a matriz tiver baixa dureza.⁽¹⁾

Estudos feitos com fibras reforçando o polipropileno visam melhorar, principalmente, o módulo elástico do material. Várias fibras foram incorporadas ao polipropileno, como por exemplo, fibra de vidro, carbono, aramida, náilon, PET, entre outras.⁽²⁾

A melhora das propriedades do polipropileno quando é reforçado com PET depende muito da interação entre as interfaces matriz-fibra; quanto maior a interação, melhores serão os resultados, pois assim a matriz consegue transferir as tensões para as fibras sem que elas se desprendam da matriz, fazendo com que haja eficiência no reforço. No caso da fibra de PET reciclado no PP, a utilização de um agente compatibilizante se faz necessário para melhor a interação, pois o PET é polar e o PP é apolar, logo não tem boa interação.⁽²⁾ Entretanto, estes agentes possuem custo elevado devendo ser utilizados em proporções adequadas.

A fibra de PET reciclado apresenta grandes vantagens em relação às outras fibras, como por exemplo, o custo de fabricação, já que o PET reciclado gasta 30% menos energia para a sua produção do que o PET virgem, sem contar a questão ambiental. Elas possuem estrutura bem definida, com baixa densidade e módulo elástico em torno de 2 GPa a 3 GPa, a interface PP/PET pode ser modificada usando compatibilizantes.⁽²⁾ Outra vantagem é na saúde. Fibras podem ser irritantes mecânicos, podem ser perfurantes e cortantes, fazendo com que o manuseio das mesmas apresente alguma dificuldade. Outras fibras, ao serem inaladas podem causar escoriações pulmonares. Fibras de PET não apresentam estes riscos em seu manuseio.

Outro fator muito importante para a obtenção de compósitos com propriedades mecânicas adequadas é o tipo de processamento utilizado na sua preparação, ou seja, para a incorporação das fibras na matriz polimérica. A preparação de compósitos de termoplásticos reforçados com fibras é geralmente um processo de dois estágios.⁽³⁾ O primeiro estágio consiste em misturar as fibras com o polímero, e para alcançar distribuição e impregnação adequadas das fibras utiliza-se comumente uma extrusora dupla-rosca. O segundo estágio é a moldagem das peças, geralmente por meio de injeção. No caso das fibras de PET é indicada a utilização de uma extrusora dupla rosca com alimentação das fibras após a fusão do polímero, ou seja, uma extrusora com dois alimentadores, um para o polímero e outro para as fibras.

Têm sido encontrados poucos trabalhos na literatura que abordam a incorporação de fibras de PET em matriz de polipropileno PP e destes nenhum utilizou extrusora dupla rosca com alimentação das fibras após a fusão do polímero.

Lopez-Manchado e Arroyo⁽⁴⁾ ao estudar o efeito da incorporação de 20% em massa de fibras curtas de PET (6 mm) não modificadas e modificadas com agente de acoplamento em compósitos de PP, preparados em calandra com posterior moldagem por compressão, no comportamento térmico e nas propriedades dinâmico-

mecânicas de PP, descobriram que as fibras funcionam como agente nucleante, aumentando a rigidez de PP.

Os mesmos autores⁽⁵⁾ também investigaram a incorporação de fibras de PET em blendas PP/elastômero usando planejamento experimental rede uniforme Doehlert e mostraram que as fibras funcionam efetivamente como agente de reforço, aumentando significativamente as propriedades de tração e flexão, principalmente para matrizes com teores elevados de copolímero. Mostraram também que uma melhora da adesão na interface matriz-fibra resulta em aumento das propriedades mecânicas do compósito.

Saujanya e Radhakrishnan⁽²⁾ também observaram o efeito nucleante das fibras de PET (comprimento 4-5 mm e teores de 2% a 16,6% em massa) para os esferulitos de PP, porém somente na ausência de agente compatibilizante. Na sua presença não observaram crescimento trans-cristalino de PP na superfície das fibras de PET. A adesão entre as fibras e a matriz também foi melhor na presença do compatibilizante e tanto a resistência ao impacto quanto o módulo em tração dos compósitos, preparados em extrusora mono-rosca com posterior injeção, aumentaram em comparação ao PP puro.

Santos e Pezzin⁽¹⁾ estudaram a incorporação de fibras de PET reciclado, com comprimento de 5 mm, em PP, nas proporções de 3%, 5% e 7% em massa, sem o uso de agente compatibilizante. Os compósitos foram preparados em extrusora mono-rosca com posterior injeção. Chegaram à conclusão que a presença destas fibras em PP pode ser uma maneira eficiente para reciclar o PET, aumentando significativamente as propriedades de impacto de PP. Sugeriram a adição de agente compatibilizante e o uso de uma extrusora dupla rosca com alimentação da fibra após a fusão do polímero para se obter uma melhor homogeneização das fibras na matriz.

O Centro Universitário dispõe de uma extrusora dupla rosca, porém ainda sem um segundo sistema de alimentação própria para as fibras. Portanto, propõe-se como alternativa preparar um concentrado (máster-batch) de PP e fibras em câmara de mistura acoplada a reômetro de torque marca Haake, modelo Reomix 600, com rotores modelo roller 600. A massa obtida da câmara, após seu resfriamento, é triturada, misturada com PP e depois injetada na forma de corpos de prova. Propõem-se dois tipos de mistura antes da injeção: uma mistura simples por tamboreamento e outra intensiva em extrusora dupla rosca co-rotacional. No presente trabalho serão apresentados os resultados obtidos no primeiro caso.

Neste contexto, esse trabalho tem como objetivo geral viabilizar a aplicação de compósitos de PP contendo fibra de PET reciclado, melhorando o seu desempenho. O objetivo específico é estudar a viabilidade do processo de preparo, além das propriedades do compósito com e sem a utilização de agente compatibilizante. Para analisar as propriedades físicas foram feitos ensaios de tração, flexão e impacto, além da análise de fratura através do MEV para estudar a eficiência do agente compatibilizante.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Foi utilizado polipropileno na forma de pellets doado pela empresa Quattor (Mauá, Brasil) sob o código KM 6100, com densidade $0,905 \text{ g/cm}^3$ e índice de fluidez de $3,1 \text{ g/10 min}$ (230°C e $2,16 \text{ kg}$). As fibras de PET reciclado foram adquiridas da empresa São Marino Comércio de Fibras têxteis Ltda, com um comprimento de 10 mm, título de 7 dtex e densidade $1,38 \text{ g/cm}^3$. O compatibilizante utilizado foi o

polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-g-MA), sob o código Polybond 3200 (IF = 110 g/10 min – 190°C e 2,16 kg-, densidade de 0,92 g/cm³), fornecido pela Crompton-Uniroyal Chemical (São Paulo, Brasil).

Para a realização da mistura, as fibras de PET reciclado foram secas em estufa Fanem a 105°C por 6 horas. Preferencialmente, a mistura da fibra na matriz deve ser feita em extrusora dupla rosca equipada com dois alimentadores onde a fibra é alimentada após a fusão do polímero. Na ausência de um segundo sistema de alimentação, em alguns casos é possível alimentar uma mistura do polímero e a fibra no mesmo alimentador, conforme realizado em trabalhos anteriores.⁽⁶⁾ Porém, este método não funciona para as fibras de PET; as mesmas se aglomeram, ficando por cima dos grânulos do PP.

Uma alternativa poderia ser preparar um máster-batch de fibra e a partir deste máster preparar as composições na extrusora dupla rosca. Uma desvantagem desta abordagem é que o polímero passa por três processamentos (preparação do máster, extrusão e injeção). Portanto, propôs-se uma alternativa de misturar a fibra em uma câmara de mistura acoplada a um reômetro Haake. A câmara comporta 50 g de material, portanto foi utilizado em cada mistura 10 g de fibra de PET reciclado e 40 g de PP em forma de pellets, durante 4 minutos, com velocidade do rotor de 80 rpm, em uma temperatura de 200°C. O controle do equipamento foi feito pelo *software* PolySoft Monitor e os dados foram obtidos por meio do PolySoft OS. O compósito obtido (máster batch) foi triturado, para posterior mistura mecânica com o PP e compatibilizante em um misturador em Y.

Foram preparadas duas misturas: uma para ter composição final de 10% de fibra, 86,4% de PP e 3,6% de agente compatibilizante. E outra mistura com 10% de fibra e 90% de PP. As misturas foram alimentadas em injetora Battenfeld para a obtenção dos corpos de prova. As temperaturas das zonas 3, 2, 1, bico e molde foram de 185°C, 190°C, 210°C, 200°C e 50°C, respectivamente. A pressão de injeção foi 750 bar e a de recalque 600 bar.

Após obtenção dos corpos de prova, foi feito o ensaio de tração na máquina de ensaios universal Instron 5565, conforme as normas ASTM D638, utilizando 500 kg de carga e velocidade de ensaio de 5 mm/min. Foi realizado o ensaio de flexão em três pontos segundo a norma ASTM D790 na Instron, sendo a distância entre pontos de 50 mm e a velocidade de ensaio de 1,3 mm/min. Os dados coletados dos ensaios feitos na Instron foram obtidos pelo programa Bluehill.

O ensaio de impacto foi realizado em máquina analógica Charpy VEB Werkstoff Prüfmaschinen Leipzig do Centro Universitário da FEI, conforme a norma ASTM D256, sendo que os corpos de prova tinham entalhe.

Para todos os ensaios foram utilizados no mínimo cinco corpos de prova. Superfícies fraturadas de corpos de prova de tração foram recobertas com ouro e analisadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) CamScan CS3200 LV.

3 RESULTADOS

Os resultados do ensaio de tração são mostrados nas Figuras 1, 2 e 3. A Figura 1 apresenta as médias obtidas das tensões máximas e seus respectivos desvios padrões dos compósitos com e sem agente compatibilizante. A Figura 2 apresenta a deformação até a ruptura.

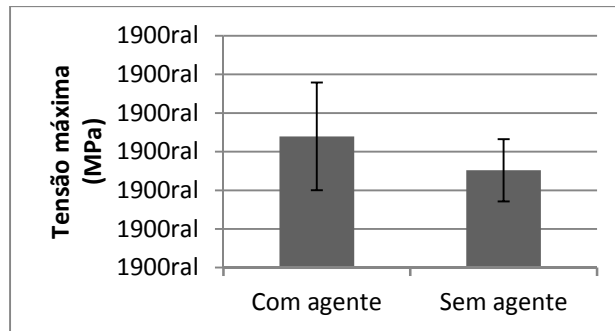


Figura 1. Tensão máxima dos compósitos com e sem agente compatibilizante.

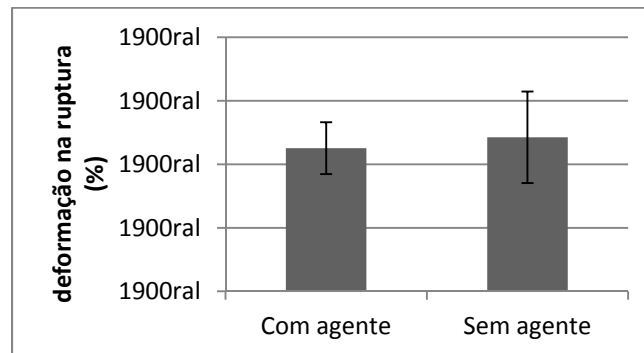


Figura 2. Deformação na ruptura dos compósitos com e sem agente compatibilizante.

A Figura 3 apresenta a média dos módulos de elasticidade do compósito com e sem agente compatibilizante.

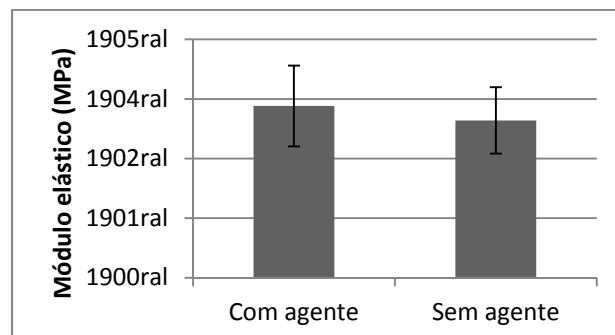


Figura 3. Módulo de elasticidade dos compósitos com e sem agente compatibilizante.

Quanto ao ensaio de flexão, tensões a 2%, assim como os módulos de elasticidade a 0,5% dos compósitos com e sem agente compatibilizante, estão apresentados nas Figuras 4 e 5.

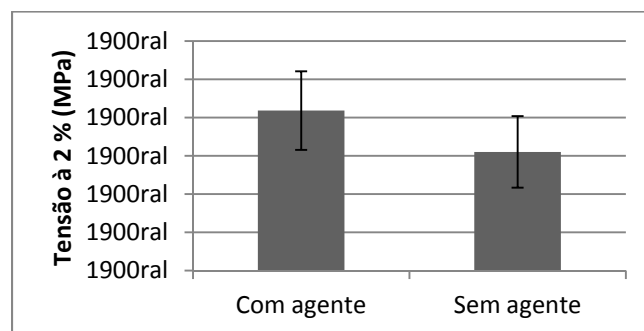


Figura 4. Tensão a 2% dos compósitos com e sem agente compatibilizante.

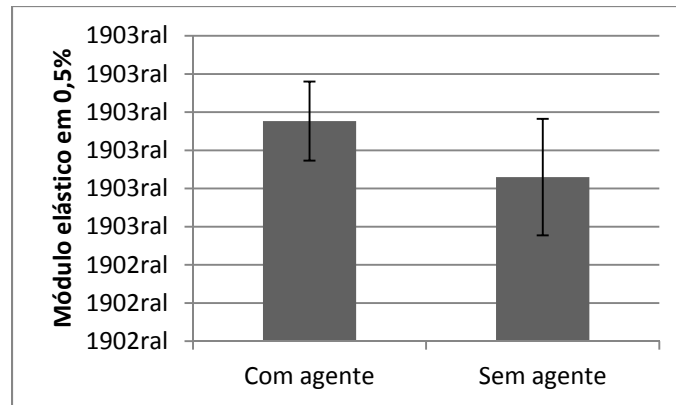


Figura 5. Módulo de elasticidade a 0,5% dos compósitos com e sem agente compatibilizante.

A Figura 6 apresenta as médias com seus respectivos desvios padrões, obtidos por meio do ensaio de impacto.

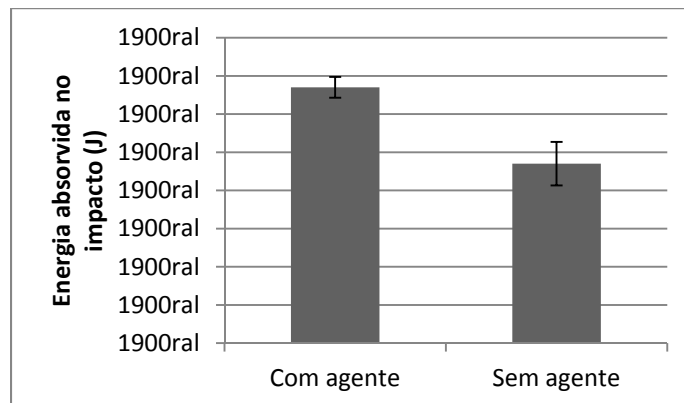


Figura 6. Energia absorvida no impacto dos compósitos com e sem agente compatibilizante.

Os resultados de MEV são apresentados na Figura 7.



Figura 7. micrografias de MEV da superfície fraturada de corpos de prova de tração dos compósitos sem e com agente compatibilizante.

4 DISCUSSÃO

Ao comparar os dados do ensaio de tração do compósito com e sem agente compatibilizante, pode-se perceber que a tensão máxima aumentou, mas não significativamente. Por outro lado, a deformação até a ruptura diminuiu. Esse fato acontece porque o agente compatibilizante tem como função aumentar a aderência na interface fibra e matriz. Como a matriz tem função de transferir a força para fibra, que por sua vez tem elevada resistência, a função do agente é de evitar que a fibra se desprenda da matriz, fazendo assim com que haja eficiência nessa transferência da tensão. A pequena diferença observada pode ser atribuída pelo fato do que o teor de compatibilizante utilizado não resultou em adesão adequada, o que é evidenciada nas micrografias de MEV da Figura 7, referentes às superfícies fraturadas em tração dos compósitos com e sem agente compatibilizante, que mostra que não há diferenças grandes na adesão fibra-matriz. Ambas mostram buracos onde as fibras foram arrancadas, talvez o sem compatibilizante alguns poucos buracos a mais. Nenhuma mostra somente fibras rompidas rente à superfície da matriz e/ou interface fibra-matriz “fechada”.

No ensaio de flexão, as tensões e módulos dos compósitos com agente também aumentaram pouco em relação àqueles sem agente, pelas mesmas razões citadas anteriormente.

Quanto ao ensaio de impacto, a energia absorvida pelo compósito com agente, foi menor do que sem agente, o que geralmente não é esperado, já que o agente compatibilizante melhora a interação das fibras com a matriz. Porém, para alguns sistemas já foi observada uma queda na resistência ao impacto com aumento na concentração de agente compatibilizante.^(6,7) Saujanya e Radhakrishnan⁽²⁾ observaram que um compósito de PP contendo 4% de fibras PET teve sua resistência ao impacto Izod aumentado de 108 J/m para 116 J/m com a adição de 10% de compatibilizante, enquanto que o mesmo compósito contendo 14% de fibras teve essa propriedade diminuído de 123 J/m para 90 J/m com a adição de 10% de compatibilizante. Dependendo do sistema e da interação entre o teor de fibra e o teor de compatibilizante, às vezes na sollicitação em impacto o compatibilizante possui efeito lubrificante na superfície da fibra.⁽⁷⁾

Ao estudar o efeito da cristalinidade que a fibra de PET causa na matriz de polipropileno, alguns autores⁽²⁾ concluíram que a presença do agente compatibilizante polipropileno graftizado com anidrido maleico, aumenta a interação entre matriz e fibra dando melhorias as propriedades mecânicas do compósito, por exemplo, o módulo de elasticidade.

Outros autores⁽³⁾ também observaram que a incorporação de fibra de PET reciclado funciona perfeitamente para reforçar a matriz de polipropileno e que a interação entre fibra e matriz é melhorada com a utilização de agente compatibilizante.

Em outro estudo,⁽⁴⁾ também foi observado o aumento das propriedades mecânicas com a presença da fibra e que a presença do agente compatibilizante aumentou significativamente as propriedades mecânicas, principalmente o módulo elástico.

Outros autores,⁽¹⁾ ao variar a porcentagem de fibra de PET reciclado na matriz de polipropileno (3%, 5% e 7% de fibra), suas propriedades melhoraram, mas não significativamente. Porém, no preparo das amostras, foi observado que composições com 10% ou mais, degradaram no processo de incorporação.

Na maioria dos estudos, assim como o do presente trabalho, o módulo elástico foi a propriedade mecânica que mais foi melhorada pela presença tanto de fibra quanto de agente compatibilizante.

5 CONCLUSÕES

O processo de preparação de um máster de PP contendo fibras de PET reciclado usando-se câmara de mistura e trituração da massa obtida mostrou ser viável em escala laboratorial. A preparação dos compósitos a partir de mistura simples e injeção subsequente resultaram em pouca diferença nas propriedades mecânicas entre os compósitos compatibilizados e não compatibilizados. Com o uso de agente compatibilizante houve ligeiro aumento nas resistências à tração e flexão, módulo em tração e flexão e ligeira diminuição na deformação à ruptura e na resistência ao impacto. Não houve adesão adequada entre as fibras e a matriz de PP, tanto nos compósitos não compatibilizados, como nos compatibilizados. Isso pode ter acontecido por causa da possível degradação do material na estufa ou até pelo fato de não ter passado o máster batch pela extrusora, o material pode não ter sido incorporado como deveria. A quantidade de agente compatibilizante pode ter sido insuficiente para a aderência entre a fibra e a matriz.

Sugere-se, então, que aumente a quantidade de agente compatibilizante, como também passe pela extrusora dupla rosca.

Agradecimentos

Agradecemos à Quattor pela doação do polipropileno. A autora Campanatti agradece ao Centro Universitário da FEI pela bolsa PBIC e à CBMM pelo patrocínio da estadia e viagem.

REFERÊNCIAS

- 1 SANTOS, Palova; PEZZIN, Sérgio H. Mechanical properties of polypropylene reinforced with recycled PET fibres. 2003.
- 2 SAUJANYA, C.; RADHAKRISHNAN, S. Structure development and properties of PET fibre filled PP composites. 2000.
- 3 ARZONDO, L.M.; PEREZ, C.J.; CARELLA, J.M. Injection molding of long sisal fiber-reinforced polypropylene: effects of compatibilizer concentration and viscosity on fiber adhesion and thermal degradation. *Polymer Engineering and Science*, April, 2005.
- 4 LÓPEZ-MACHADO, M. A.; ARROYO, M. Thermal and dynamic mechanical properties of polypropylene and short organic fiber composites. 2000.
- 5 LÓPEZ-MACHADO, M. A.; ARROYO, M. Effect of the incorporation of PET fibers on the properties of thermoplastic elastomer based on PP/ elastomer blends. 2001.
- 6 LEIBEL, N. B; BONSE, B. C. Estudo da utilização de farelo de trigo como alternativa de agente de reforço em termoplásticos. In: 11^o CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 2011, Campos do Jordão. Anais... São Paulo: CBPOL, 2011. 1 CD.
- 7 RANA, A. K.; MANDAL, A.; MITRA, B.C.; JACOBSON, R.; ROWELL, R.; BANERJEE, A. N. Short Jute Fiber-Reinforced Polypropylene Composites: Effect of Compatibilizer. *J Appl Polym Sci*, v. 69, p. 329-338, 1998.