

# OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDS DE PET RECICLADO COM COPOLÍMERO HETEROFÁSICO PP-EP SEM E COM ADIÇÃO DE COMPATIBILIZANTE E/OU ARGILA MONTMORILONITA<sup>1</sup>

Ana Paula Lerbach Quiles<sup>2</sup>  
Adriana Martinelli Catelli de Souza<sup>3</sup>

## Resumo

Neste trabalho, blends de PET reciclado com o copolímero heterofásico PP-EP sem e com adição do copolímero P(E-co-MA-co-GMA) e/ou argila montmorilonita (MMT) foram estudadas. As blends foram obtidas por extrusão e foram caracterizadas quanto às suas propriedades mecânicas (tração e impacto), térmicas (HDT) e morfologia. A adição, tanto em separado quanto simultaneamente, de compatibilizante e de argila promoveram uma diminuição do tamanho da fase dispersa. Análises de difração de raios X (DRX) indicaram que houve incorporação de polímero nas galerias de argila. A adição de argila na blenda resultou num aumento do módulo de elasticidade, resistência à tração e resistência ao impacto. A adição de compatibilizante conferiu ao material maior alongamento na ruptura e também maior resistência ao impacto. A adição simultânea de compatibilizante e argila resultou em uma queda brusca nas propriedades mecânicas. Não foram observadas mudanças significativas nas temperaturas HDT das formulações estudadas.

**Palavras-chave:** Blendas de PET reciclado; Compatibilização; Nanocompósitos.

## OBTAINING AND CHARACTERIZATION OF RECYCLED PET/PP-EP HETEROPHASIC COPOLYMER BLENDS WITH OR WITHOUT COMPATIBILIZER AND/OR MONTMORILLONITE CLAY ADDITION

### Abstract

In this work, recycled PET/PP-EP heterophasic copolymer blends with or without addition of P(E-co-MA-co-GMA) copolymer and/or montmorillonite clay (MMT) were investigated. The blends were obtained by extrusion and were characterized by their morphology, mechanical (tensile and impact) and thermal (HDT) properties. The addition of compatibilizer and clay, either separated or simultaneously, resulted in a decrease of the dispersed phase size. XRD analysis indicated that there was incorporation of polymer in clay galleries. The clay addition resulted in an increase of elastic modulus, impact strength and tensile strength. The compatibilizer addition resulted in an increase of elongation at break and impact resistance. The compatibilizer and clay addition simultaneously resulted in a sharp drop of the mechanical properties. No significant changes in HDT temperatures were noticed.

**Key words:** Recycled PET blends; Compatibilization; Nanocomposites.

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

<sup>2</sup> Aluna de Eng. de Materiais, Centro Universitário da FEI, Brasil; ap\_quiles@hotmail.com.

<sup>3</sup> Profa. Dra., Departamento de Engenharia de Materiais, Centro Universitário da FEI, Brasil; amcsouza@fei.edu.br.

## 1 INTRODUÇÃO

O Poli(tereftalato de etileno) (PET) é um material muito utilizado no cotidiano devido a sua alta resistência mecânica, térmica e química, sua facilidade de moldagem e seu baixo custo. Por esta razão, é um dos plásticos mais reciclados em todo o mundo. No entanto, é sabido que o PET reciclado apresenta propriedades inferiores ao PET virgem e que a mistura com outros materiais, principalmente as poliolefinas, pode ser uma alternativa de melhora nas suas propriedades.<sup>(1-2)</sup> O copolímero PP-EP é uma poliolefina produzida a partir do homopolímero de polipropileno, que é então copolimerizado com etileno. Isso resulta em uma matriz de polipropileno com uma fase dispersa de propileno-etileno. Esta nova fase é elastomérica e devido a isso proporciona um aumento de tenacidade.<sup>(3)</sup>

No entanto, o PET e copolímero PP-EP são imiscíveis, formando materiais multifásicos obtendo-se assim, blendas com propriedades mecânicas pobres. Portanto, uma certa compatibilidade entre os componentes que formam uma blenda é desejável para se ter uma boa adesão entre os componentes. Dois dos mais populares métodos para se obter uma melhor compatibilidade são: i) adição de um copolímero em bloco ou graftizado na mistura; e ii) funcionalização. A adição de um agente compatibilizante resulta na modificação da interface, reduzindo a tensão interfacial entre os componentes da blenda. Essa redução de tensão interfacial promove maior aderência entre as fases, além de promover a estabilização da morfologia pela redução do tamanho da fase dispersa e pela redução da coalescência.<sup>(4-6)</sup>

Cargas de reforço também podem ser adicionadas aos polímeros e tem a função de aumentar a resistência mecânica do material. Ultimamente aplicações de nano partículas em materiais poliméricos vem sendo muito estudadas. Como cargas com dimensões nanométricas possuem uma área superficial maior, é mais fácil dispersá-las na matriz polimérica, melhorando assim sua homogeneidade no compósito. Outra vantagem dos nanocompósitos é que eles são capazes de atingir as mesmas propriedades de rigidez e resistência do que fibras de vidro e reforços minerais convencionais, porém com menor quantidade de material.<sup>(7)</sup>

A argila montmorilonita (MMT) é um exemplo de partícula nanométrica e ela faz parte do grupo dos silicatos unidirecionais e expandem em meio polar. Ela possui folhas finas e irregulares que se auto-organizam formando uma estrutura cristalina. Devido ao fato das ligações entre as camadas da folha serem forte e as forças que unem as diferentes folhas serem fracas, a MMT tem facilidade de se dispersar na matriz polimérica. A MMT pode se organizar de várias maneiras, porém os melhores resultados são obtidos quando suas folhas estão dispersas homogeneamente na matriz polimérica (condição difícil de ser atingida).<sup>(7)</sup>

Recentemente, tem sido reportado na literatura que tanto a argila montmorilonita<sup>(8,9)</sup> como outras nanopartículas<sup>(10)</sup> podem agir como agente compatibilizante em blendas.

O objetivo deste trabalho é estudar a influência da adição de argila montmorilonita e compatibilizante, individualmente e em conjunto, em blendas de PET reciclado com copolímeros de PP-EP. A partir da blenda formada e dos aditivos utilizados, verificar as possíveis alterações na morfologia e nas propriedades mecânicas e térmicas.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Materiais

Os seguintes materiais foram utilizados:

- PET reprocessado fornecido pela empresa Clodam S.A. (neste trabalho chamado de PET);
- copolímero heterofásico PP-EP (EP200K) fornecido pela empresa Quattor (neste trabalho chamado de EP);
- copolímero randômico de etileno: poli(etileno-co-acrilato de metila-co-metacrilato de glicidila) (P(E-co-MA-co-GMA) (Lotader AX8900) produzido pela empresa Arkema e fornecido pela Empresa Midland; e
- argila montmorilonita (MMT) (Cloisite 20A) produzida pela Empresa Southern Clay Minerals e que foi fornecida pela Empresa Buntech Tecnologia de Insumos. A argila Cloisite 20A já é modificada com o sal quaternário de amônio cloreto de dimetil dioctadecil amônio.

### 2.2 Métodos

As misturas foram obtidas utilizando-se uma extrusora de rosca dupla Haake, modelo Rheomix PTW 16, acoplada ao reômetro de torque, modelo Polylab 900. O processamento das blendas foi realizado em duas etapas. Na primeira etapa, o EP foi misturado à argila montmorilonita (A) ou ao compatibilizante (L) ou à mistura Compatibilizante + argila montmorilonita (L+A). O EP puro também foi processado na extrusora para garantir a mesma história termomecânica. Na primeira etapa da obtenção da blenda as temperaturas utilizadas foram sequencialmente 170°C, 175°C, 180°C, 180°C, 190°C e 195°C, a rotação foi de 250 rpm e a alimentação foi de 12%. Na segunda etapa estas formulações foram misturadas ao PET. Na segunda etapa da produção da blenda as condições da extrusora foram temperaturas sequenciais de 240°C, 245°C, 255°C, 260°C, 260°C e 250°C, rotação de 250 rpm e alimentação de 10%. A Tabela 1 mostra a concentração de cada componente utilizado nas diferentes blendas. Antes do processamento a argila foi seca em estufa a 120°C por 24 horas. O PET também foi seco em estufa a 150°C durante 24 horas. As misturas que continham argila também passaram pelo mesmo processo, permanecendo 24 horas a 50°C.

**Tabela 1.** Concentração de cada componente das blendas em cada etapa

Blenda	1° Etapa			2° Etapa	
	EP	A	L	Mistura	PET
1	300 g	-	-	100 g	900 g
2	300 g	90 g	-	130 g	870 g
3	300 g	-	90 g	130 g	870 g
4	300 g	90 g	90 g	160 g	840 g

Os corpos de prova utilizados para caracterização mecânica, térmica e morfológica foram obtidos por injeção com uma temperatura de molde de 60°C. Ensaios de tração foram realizados em aproximadamente dez corpos de prova de cada formulação, com velocidade do travessão de 5 mm/min, utilizando-se uma máquina universal de ensaios Instron 5567, de acordo com a norma ASTM D-638.<sup>(11)</sup> Ensaios

de resistência ao impacto Charpy foram realizados também em dez corpos de prova de cada blenda, utilizando-se corpos de prova com entalhe em V de 2 mm de acordo com a norma ASTM D256-D<sup>(12)</sup> (pendulo de 4J). Ensaio de HDT foram realizados em dois corpos de prova de cada formulação, no equipamento Ceast HDT/Vicat seguindo a norma ASTM 648.<sup>(13)</sup> As análises morfológicas das blendas foram realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura, utilizando o equipamento CamScan CS3200LV. Foram analisados corpos-de-prova fraturados provenientes de ensaios de impacto que, antes da observação, foram recobertos com ouro utilizando-se um *sputter coater* Edwards. A análise do diâmetro da fase dispersa foi realizada através da medida do diâmetro de aproximadamente 800 partículas de cada blenda, utilizando-se um *software* apropriado (Analysis-Olympus).

As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas através do aparelho XRD-7000 Shimadzu. Para isso utilizou-se a radiação K $\alpha$  do tubo de cromo (2,28 Å), uma tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. A varredura foi feita entre ângulos 2  $\theta$  de 2° a 10°, como uma velocidade de 2°/min e um passo de 0,08°. Com o intuito de estudar o possível efeito de orientação das cadeias poliméricas (obtidas durante o processo de injeção) na dispersão da argila na matriz, análises de DRX foram realizadas em duas direções distintas do corpo de prova: longitudinal e transversal ao fluxo de injeção. Oito análises de DRX foram realizadas para cada formulação. Em seguida foram analisados por DRX três filmes finos de cada formulação que contém argila, produzidos a partir de uma prensa hidráulica Bovenau, com temperatura de 240°C e força de 15 ton.

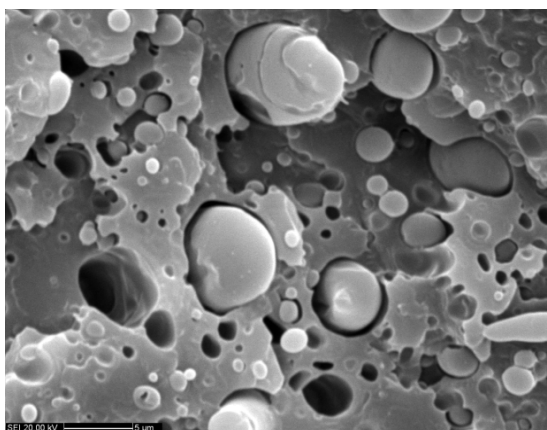
### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura

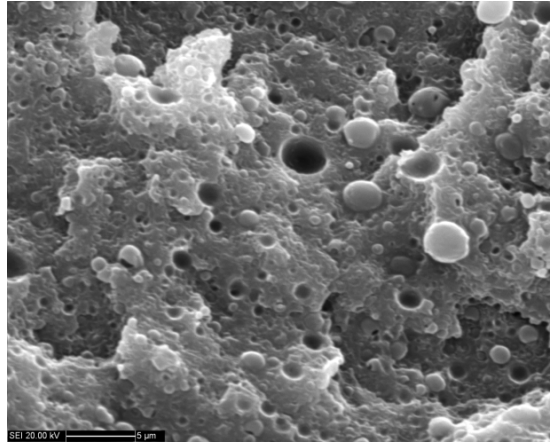
As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura foram utilizadas para estudar a morfologia das blendas. As Figuras 1 a 4 mostram uma das micrografias obtidas de cada formulação. Através de cinco micrografias com 3.000x de aumento fez-se um estudo do tamanho da fase dispersa a partir da média de diâmetros das partículas. A Tabela 2 mostra os resultados das médias obtidas para cada blenda.

**Tabela 2.** Diâmetros médios das partículas dispersas em quatro blendas

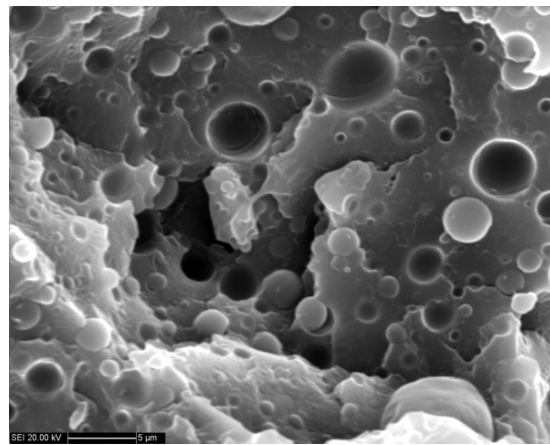
	PET + EP puro	PET + EP + A	PET + EP + L	PET + EP + A + L
<b>Diâmetro médio (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	1,50 $\pm$ 1,24	0,89 $\pm$ 0,46	1,21 $\pm$ 0,80	1,01 $\pm$ 0,66



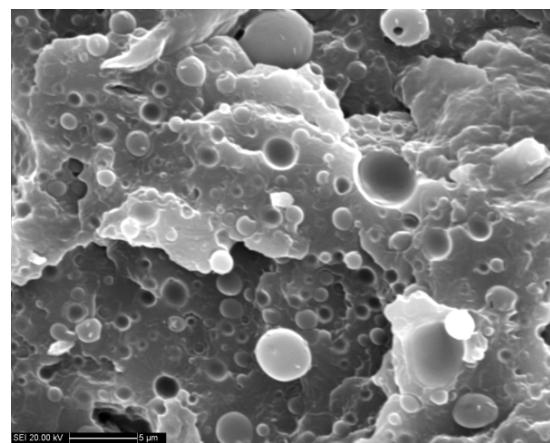
**Figura 1.** Imagem feita no MEV com 3.000x de aumento da blenda PET + EP.



**Figura 2.** Imagem feita no MEV com 3.000x de aumento da blenda PET + EP + A.



**Figura 3.** Imagem feita no MEV com 3.000x de aumento da blenda PET + EP + L.



**Figura 4.** Imagem feita no MEV com 3.000x de aumento da blenda PET + EP + L + A.

Pode-se perceber tanto pelas imagens como pelo diâmetro médio das partículas da fase dispersa que a argila mostrou ser bastante eficiente na diminuição do tamanho da fase dispersa da blenda. A formulação que apresentou menor diâmetro foi a blenda que continha apenas argila adicionada, sendo seguida da formulação com adição simultânea de argila e compatibilizante. Já a blenda sem aditivos apresentou o maior diâmetro e uma visível falta de interação entre as fases (presença de vazios na interface). Estes resultados indicam que tanto a argila como o compatibilizante foram efetivos para melhorar a compatibilidade entre as fases.

### 3.2 Ensaio de Difração de Raios X

As análises de difração de raios x têm o objetivo de estudar como a argila foi dispersa na matriz polimérica. Pelo fato da argila ser constituída por folhas ligadas por forças secundárias, ao serem misturadas com uma matriz polimérica (no caso deste trabalho, uma blenda), por exemplo, as cadeias poliméricas podem penetrar entre essas folhas. Quanto maior a distância entre as folhas (espaçamento basal), mais disperso o material se encontra, favorecendo suas propriedades mecânicas. Essa distância entre folhas é calculada a partir do ângulo  $2\theta$  (referentes ao plano 001 da argila MMT) encontrado através de análises de raios x. A Figura 5 representa um difratograma para cada material estudado. Pode-se observar que houve um deslocamento para valores menores do ângulo  $2\theta$  presente em todas as blendas de PET/EP contendo argila em relação à argila MMT pura, o que evidencia aumento na distância basal, ou seja, a provável intercalação das moléculas poliméricas nas galerias da argila MMT.

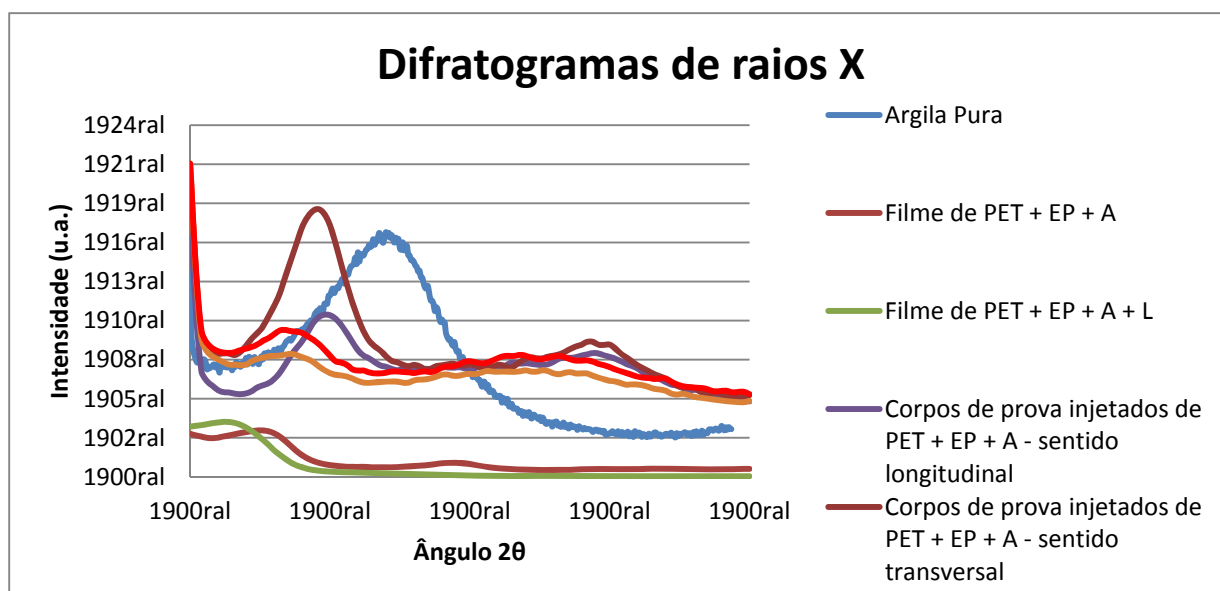


Figura 5. Difratogramas da argila pura e das blendas contendo argila.

A Tabela 3 mostra a média dos ângulos  $2\theta$  encontrados nas análises para cada material e o cálculo do espaçamento basal referentes ao plano 001 da argila MMT. Percebe-se que blendas com compatibilizante resultaram em uma dispersão maior da argila. Os filmes poliméricos foram os que possuíram uma distância maior entre as folhas, provavelmente porque durante sua confecção a dispersão foi ainda mais acentuada. Foram obtidos resultados próximos nas análises transversais e longitudinais dos corpos de prova injetados, indicando que a possível orientação das cadeias poliméricas na direção do fluxo de injeção não promoveram uma maior dispersão da argila na matriz.

**Tabela 3.** Espaçamentos basais obtidos através de difração de raios x

	<b>2 θ (°)</b>	<b>d(001) nm</b>
Argila Pura	4,80	2,72
Filme com argila	3,04 ± 0,11	4,30
Filme com argila e compatibilizante	2,48 ± 0,08	5,27
Corpo de prova injetado com argila - sentido longitudinal	3,94 ± 0,10	3,32
Corpo de prova injetado com argila - sentido transversal	3,90 ± 0,07	3,35
Corpo de prova injetado com argila e compatibilizante - sentido longitudinal	3,54 ± 0,20	3,72
Corpo de prova injetado com argila e compatibilizante - sentido transversal	3,50 ± 0,23	3,74

### 3.3 Ensaios Mecânicos e de Deflexão Térmica

A Tabela 4 mostra os resultados das médias dos ensaios de tração, impacto e de deflexão térmica obtidos para cada blenda estudada neste trabalho. Para efeito de comparação resultados do PET reciclado puro obtidos em outro trabalho<sup>(11)</sup> também são apresentados.

**Tabela 4.** Propriedades mecânicas e térmicas das blendas

	<b>PET</b>	<b>PET + EP</b>	<b>PET + EP + A</b>	<b>PET + EP + L</b>	<b>PET + EP + A + L</b>
Resistência à tração (MPa)	57,9 ± 0,5	46,0 ± 0,5	46,7 ± 0,5	41,5 ± 0,3	38,0 ± 0,2
Deformação na Ruptura (%)	>100	55,7 ± 28,8	36,5 ± 17,0	122,6 ± 34,3	4,9 ± 0,9
Módulo de elasticidade aparente (à 0,3%) (GPa)	2,6 ± 0,2	2,4 ± 0,1	2,8 ± 0,1	2,1 ± 0,1	1,1 ± 0,4
Resistência ao impacto com entalhe (J/m)	17,0 ± 1,7	18,0 ± 0	27,0 ± 0	27,0 ± 0	18,0 ± 0
Resistência ao impacto sem entalhe (J/m)	-	267 ± 0	Não rompeu	Não rompeu	108 ± 0
HDT (°C)	62,0 ± 0	60,1 ± 0,8	60,2 ± 0,3	61,9 ± 0,5	60,8 ± 1,0

Pode-se observar que a adição de EP no PET, mesmo sem a adição de agente compatibilizante e/ou argila MMT, resulta num aumento da resistência ao impacto quando comparado ao PET puro. No entanto, pode-se observar um decréscimo no módulo de elasticidade e resistência à tração das blendas. Este comportamento pode estar relacionado às sequências etileno-propileno presentes no copolímero EP, que contribuem para a sua natureza elastomérica, melhorando a tenacidade do material, porém diminuindo a rigidez deste.<sup>(14)</sup>

No ensaio de tração a adição de somente argila nas blendas PET/EP fez com que a resistência a tração aumentasse, bem como seu módulo de elasticidade aparente. Já a adição de apenas compatibilizante conferiu ao material um grande aumento da deformação final devido as suas propriedades elastoméricas. A formulação que continha compatibilizante e argila fez com que as três propriedades apresentassem uma queda brusca, indicando a possibilidade de algum tipo de interação entre eles. Pode-se perceber que a adição de somente compatibilizante e somente argila conferiram ao material uma resistência ao impacto maior, pois com entalhe a energia

absorvida foi maior e sem entalhe ambas as formulações não romperam. Novamente a interação de compatibilizante com argila mostrou-se prejudicial à propriedade estuda.

Já no ensaio de deflexão térmica as quatro formulações apresentaram valores muito próximos uns dos outros. Devido a isso é possível se afirmar que os aditivos nas porcentagens utilizadas não interferem de forma significativa nesta propriedade.

#### 4 CONCLUSÕES

Através da morfologia das blendas estudadas pelo MEV e pelo fato da formulação com apenas argila ser capaz de aumentar a tensão máxima e o módulo de elasticidade, pode-se afirmar que além da argila montmorilonita atuar como uma carga de reforço (pois aumentou a tensão suportada), esta atua simultaneamente como compatibilizante. Esse resultado se baseia também no ensaio de resistência ao impacto, pois sua capacidade de absorver energia está relacionada à compatibilidade entre os componentes da blenda. Já as análises de difração de Raio-x revelaram que houve incorporação de polímero nas galerias de argila, contribuindo também com os resultados mecânicos.

Apesar da blenda com adição somente de compatibilizante apresentar um diâmetro médio de partícula maior do que da blenda com adição somente de argila, o compatibilizante mostrou-se ser efetivo, pois a resistência ao impacto aumentou da mesma forma do que a argila. A deformação até a ruptura da blenda com adição somente de compatibilizante apresentou um aumento grande. A resistência à tração e o módulo elástico desta blenda diminuíram. Este comportamento pode estar relacionado à natureza elastomérica das sequências de etileno presente no P(E-co-MA-co-GMA).

Por outro lado a adição de argila e compatibilizante simultaneamente fez com que todas as propriedades diminuíssem, mostrando não ser efetiva, mesmo com um tamanho médio de partículas dispersas menor do que a formulação com apenas adição de compatibilizante e o espaçamento basal maior do que blendas com adição apenas de argila. Pode-se afirmar, portanto, que a interação das duas foi prejudicial à blenda estudada.

As análises de HDT mostraram que a adição tanto do compatibilizante como da argila não mudaram significativamente esta propriedade da blenda.

#### Agradecimentos

Ao Centro Universitário da FEI pela bolsa concedida e as empresas Clodam S.A., Quattor, Midland, Buntech, pela doação dos materiais utilizados nesta pesquisa. Aos técnicos de laboratório e aos professores, pelo apoio e dedicação.

#### REFERÊNCIAS

- 1 H. ZHANG, Y. ZHANG, W. GUO, D. XU, C. WU, J. Appl. Polym. Sci., 2008, 109, 3546.
- 2 A. BANHAMIDA, K. MUSTAPHA, S. CIMMINO, C. SILVESTRE, D. DURACCIO, Macromolecular Materials and Engineering, 2009, 294, 122.
- 3 WILLIAM J.K; JAMES.H. H.; JEFFREY. A. M, Handbook of Polypropylene and Polypropilene Composites. New York, USA : Marcel Dekker, 2003, cap. 2, p. 2- 4.
- 4 SOUZA, A.M.C.; DEMARQUETTE, N. R. . Influence of Coalescence and Interfacial Tension on the Morphology of PP/HDPE Compatibilized Blends. Polymer, 2002, 43, 3959-3967, 2002.



- 5 UTRACKI, L.A. Polymer blends handbook, 1. Netherlands: Kluwer Academic, 2002, p. 295-296
- 6 P.C. CIGANA; B.D. FAVIS; R. Jerome J. Appl. Polym. Sci., 1996, 34, 1691.
- 7 CALCAGNO, C.I.W.; Estudo da Morfologia, das condições de cristalização e das propriedades mecânicas de nanocompósitos de PET e PP/PET com montomorilonita, 2007. 121f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química.
- 8 RAY, S.S.; POULIOT, S.; BOUSMINA, M.: “Role of organically modified layered silicate as an active interfacial modifier in immiscible PS/PP blends”. Polymer, 45, p. 8403-8413, 2004.
- 9 RAY, S.S.; BOUSMINA, M.; MAAZOUZ, A.: “Morphology and Properties of organoclay modified PC/PMMA blend, Polym. Eng. Sci., 46 (8), p. 1121-1130, 2006
- 10 MOLDENAERS, P.; VANDEBRIL, S.; VERMANT, J. : Control of morphology and stability of immiscible polymer blends with nanoparticles, Proceedings of Annual European Rheology Conference AERC 2009 - Cardiff - Reino Unido.
- 11 ASTM D-638. *Standard Test Method for Tensile Properties* – American Society for Testing and Materials.
- 12 ASTM D256-D. *Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics* – American Society for Testing and Materials.
- 13 ASTM D648. *Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position* – American Society for Testing and Materials.
- 14 CALDEIRA, C.B. “Estudo comparativo das propriedades mecânicas, térmicas e da morfologia de blendas de PET reciclado/PP e PET reciclado/copolímero PP-EP compatibilizadas ou não”, 2011. 97f. Dissertação de mestrado – Centro Universitário da FEI.