# AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE DIFERENTES NANOCARGAS NAS PROPRIEDADES TÉRMICA, MECÂNICA, DINÂMICO MECÂNICA E MORFOLÓGICA DE FILMES DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE

Celso Roman Junior<sup>1,3</sup>, Daiane Romanzini<sup>2</sup>, Rafael Rodrigues Dias<sup>4</sup>, Iaci MirandaPereira<sup>4</sup> e Ademir J. Zattera<sup>1\*</sup>

- 1 Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias (PGEPROTEC), Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, RS, Brasil.
- 2 Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e Tecnologias (PPG-TEM), Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS), Campus Feliz, RS, Brasil.
  - 3 Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS), Campus Caxias do Sul, RS, Brasil.

4 – Centro Tecnológico do Exército, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. <u>ademirjzattera@gmail.com</u>

#### **RESUMO**

Este trabalho avaliou o efeito da adição de nanocargas de carbonato de cálcio, argila e grafeno em filmes poliméricos nas propriedades térmicas, mecânica (resistência à tração), dinâmico mecânica e morfológica. Foram testados filmes de polietileno de alta densidade (PEAD-0) e PEAD contendo 1% de carbonato de cálcio sem anidrido maleico (PEAD-C1) e com anidrido maleico (PEAD-C1An), 1% de argila Cloisite 15A (PEAD-15A1) e 1% de nanoplaquetas de grafeno (PEAD-G1). As amostras foram preparadas em extrusora dupla rosca corrotativa e, na sequência, submetidas a uma extrusora monorrosca para produção de filmes. A espessura dos filmes obtidos foi de aproximadamente 50 µm. De maneira geral, os resultados do MEV-EDS mostraram uma boa dispersão das diferentes nanocargas no PEAD. A análise termogravimétrica apresentou um único evento térmico de perda de massa, com temperatura dos picos de degradação em torno de 475 °C. No entanto, a amostra PEAD-C1An apresentou aumento da estabilidade térmica (482 °C) e a amostra contendo 1% de nanoplaquetas de grafeno apresentou deslocamento para menor temperatura (459 °C), assim como uma maior cristalinidade (62%), quando comparado com as outras amostras (entre 53% e 58%), e o polímero puro (56%). Os resultados para a resistência à tração apresentaram valores superiores ao PEAD-0, para a amostra PEAD-C1, enquanto que as amostras PEAD-C1An e PEAD-15A1 apresentaram valores próximos ao PEAD puro, já a amostra PEAD-G1 apresentou os menores valores, ao contrário dos resultados obtidos via análise dinâmicomecânica. Por fim, pode-se concluir que a escolha do tipo de nanocarga a ser adicionada em filmes de PEAD vai depender da aplicação e das propriedades requeridas. Por exemplo, as nanoplaquetas de grafeno promoveram um aumento na cristalinidade do filme, e aumento do módulo no DMA, no entanto houve uma redução da estabilidade térmica e na resistência à tração.

Palavras-chave: nanocompósitos, argila, grafeno, carbonato de cálcio, polietileno.

# INTRODUÇÃO

Recentemente, há um crescente aumento nos estudos e publicações relacionados a materiais compósitos contendo nanocargas, como por exemplo, poliolefinas reforçadas com silicatos em camadas, nanotubos de carbono, montmorilonita, carbonato de cálcio, entre outros<sup>1-2</sup>. As

nanocargas atuam de maneira diferenciada, pois são incorporadas à matriz em quantidade mássica inferior quando comparada às cargas convencionais. Estas têm como função iniciar a cristalização, agindo como agentes nucleantes, acelerando o processo, reduzindo o tamanho dos cristais formados e controlando as propriedades do polímero<sup>3</sup>.

Uma das nanoargilas mais utilizadas para incorporação em matrizes poliméricas é a montmorilonita (MMT), pertencente a classe das esmectitas, com configuração de camada 2:1, ou seja, apresenta morfologia em lâminas, com 2 camadas tetraédricas e 1 camada octaédrica<sup>4</sup>. A utilização desses argilominerais como cargas formando compósitos híbridos apresenta vantagens como alta resistência química a solventes, propriedade de barreira, resistência mecânica e estabilidade térmica<sup>5-6</sup>. O carbonato de cálcio é uma das cargas inorgânicas mais utilizadas em polímeros termoplásticos para melhorar suas propriedades mecânicas. Quando incorporadas a uma matriz de polietileno (PE), estudos mostraram aumento no módulo de Young com a concentração de carga e diminuição tanto do ponto de escoamento superior quanto do alongamento na ruptura em comparação com o PE puro<sup>7-9</sup>.

Devido às suas excelentes propriedades, o grafeno tem sido empregado e estudado para diversas aplicações, como em área de engenharia e estrutura, energia e tecnologia e inclusive em áreas médicas<sup>10-11</sup>. Em compósitos nanoestruturados, o material aprimora os resultados de resistência mecânica e condutividade elétrica, além de exibir melhor estabilidade térmica e barreira a gases<sup>10</sup>. Desta forma, vários estudos relatam o uso destas nanocargas, no entanto há uma carência de trabalhos avaliando o efeito comparativo da adição nanocargas de carbonato de cálcio, argila e grafeno em filmes poliméricos de PEAD, nas propriedades térmicas (TGA e DSC), mecânica (resistência à tração), dinâmico mecânica (DMA) e morfológica (MEV-EDS).

### **MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **Experimental**

O polietileno de alta densidade (PEAD) BF4810 foi adquirido da Empresa Braskem (Triunfo/RS, Brasil). As nanocargas utilizadas foram: o carbonato de cálcio, fornecido pela empresa Lagos Chemical Industry SA (Arcos city/MG, Brazil), com dimensões menores que 90 nm. As nanoplaquetas de grafeno comercial (NPG) com 6-8 nm de espessura e 25 µm de largura, da empresa Strem Chemicals (Newburyport, EUA), foram utilizadas. E a nanoargila Cloisite 15A foi fornecida pela empresa Southern Clay Products (Gonzales, TX, EUA). O agente de acoplamento utilizado foi o Polybond 3029.

Para a produção dos filmes nanocompósitos, os pellets de PEAD, bem como as nanocargas foram previamente secos em estufa a 60 °C por 12 h. Em seguida, as proporções foram preparadas, e o material foi homogeneizado manualmente. As amostras foram submetidas a uma extrusão em extrusora dupla rosca co-rotante, com a finalidade de mistura e homogeneização (equipamento MH, COR-20-46-LAB), com temperaturas entre 150 e 180 °C, a uma velocidade de rosca de 200 rpm. Um picotador peletizador foi acoplado ao final do processo. Para a produção dos filmes, as amostras secas foram submetidas à extrusão em extrusora monorrosca com acessório para extrusão de filme tipo balão (Seibt Máquinas, ES-35), com zonas de temperatura em 170, 180 e 190 °C, respectivamente, e a velocidade da rosca de 55 rpm.

#### Caraterização

A análise termogravimétrica (Shimadzu, modelo TGA-50) foi realizada a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> com um fluxo de nitrogênio (N<sub>2</sub>) de 50 ml.min<sup>-1</sup>, na faixa de temperatura entre 25 a 900 °C. O ensaio de calorimetria exploratória diferencial (Shimadzu,

modelo DSC-60) foi conduzido a uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C.min<sup>-1</sup> e um fluxo de 50 ml.min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>. Já as propriedades viscoelásticas das amostras foram determinadas por análise dinâmico-mecânica (TA Instrument, modelo Q800), em 1 corpo de prova com dimensões de 35 x 12 x 3 mm, usando um *clamp* de viga dupla (*dual cantilever*), em método não isotérmico, na faixa de temperatura entre -140 °C e 100 °C com taxa de aquecimento de 5°C.min<sup>-1</sup>, frequência de 1 Hz e amplitude de deformação de 0,1%.

Para determinação da resistência à tração (TA Instrument, modelo Q800), os filmes foram cortados em dimensões de 5,3 x 35,0 mm, sendo utilizando o *clamp tension film*. Para o ensaio, o equipamento foi mantido em equilíbrio até 25 °C, em uma isoterma por 1 min. Após, iniciouse uma rampa de 3N.min<sup>-1</sup> até alcançar a carga máxima do equipamento, de 18 N. A análise de MEV-EDS foi realizada em equipamento da marca Tescan, modelo Mira3.

#### RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 mostra os resultados de análise de TGA das amostras estudadas, e a Tabela 2 apresenta os resultados de análise de DSC das amostras estudadas.

Tabela 1: Análise de TGA das amostras.

TWO OTH THE THREE OF TOTAL ON MITTORIAN						
Amostra	$T_{5\% (m/m)} (^{\circ}C)$	T 50% (m/m) (°C)	Resíduo 600 °C (%)	T <sub>pico</sub> (°C)		
PEAD-0	437	471	3,0	476		
PEAD-C1	436	469	3,1	475		
PEAD-C1An	435	475	1,8	482		
PEAD-15A1	434	471	2,7	474		
PEAD-G1	419	456	1,5	460		

Tabela 2: Análise de DSC das amostras.

Amostra	T <sub>início</sub> (°C)	T <sub>final</sub> (°C)	T <sub>fusão</sub> (°C)	Xc (%)
PEAD-0	118	132	129	56,4
PEAD-C1	119	132	129	53,7
PEAD-C1An	120	138	133	53,9
PEAD-15A1	121	138	133	58,6
PEAD-G1	121	137	133	62,1

A análise termogravimétrica apresentou um único evento térmico de perda de massa, com temperatura dos picos de degradação em torno de 475 °C. De uma maneira geral, esperava-se aumento na estabilidade térmica, pelo fato das nanocargas atuarem como barreira no transporte de massa de produtos voláteis <sup>12</sup>. No entanto, esse comportamento não ocorreu para todas as amostras. Para o carbonato de cálcio, quando é adicionado ao polímero, a decomposição térmica pode ser acelerada pela atividade catalítica das nanopartículas assim como ocorre com as argilas, justificando a redução inicial em T <sub>5% (m/m).</sub> No entanto, a atividade catalítica destas partículas não foi verificada no DSC, em que as temperaturas de início e final se mantiveram ou aumentaram com a incorporação das nanocargas.

Mesmo apresentando leve redução no percentual de cristalinidade (Xc), em relação ao polímero puro, a amostra *PEAD-C1An* apresentou aumento na estabilidade térmica, como pode ser visualizado tanto na T 50% (m/m), quanto no deslocamento do pico de degradação para 482 °C. A presença do agente compatibilizante pode ter melhorado as interações presentes entre as cadeias poliméricas e o carbonato de cálcio, e distribuição das nanocargas no material, atuando de maneira mais pronunciada como barreira no transporte de voláteis <sup>12</sup>, e consequente aumento na estabilidade térmica. A amostra contendo 1% de nanoplaquetas de grafeno apresentou deslocamento para menor temperatura (459 °C), ao contrário do esperado, visto que a cristalinidade aumentou (de 56,4 para 62,1%), quando comparado ao PEAD-0. Evgin<sup>13</sup>, ao

adicionar 1.8% de nanoplaquetas de grafeno ao PEAD também encontraram temperaturas de início e pico de degradação 20°C inferiores ao PEAD-0, além disso a maior cristalinidade pode ser justificada em função do potencial de nucleação do grafeno adicionado ao polímero<sup>14</sup>.

Na Figura 1(a) e Figura 1(b), foi possível verificar que a amostra PEAD-0 apresentou menor dissipação de energia quando analisado o módulo de perda, e menor valores para o módulo de armazenamento, na região vítrea. A amostra contendo nanoplaquetas de grafeno e a amostra contendo carbonato de cálcio com anidrido maleico apresentaram comportamento intermediário, enquanto que a amostra contendo carbonato de cálcio e a amostra contendo argila apresentaram os maiores valores. Com o aumento da temperatura, e aproximação da região próxima a temperatura ambiente, as diferenças entre os valores de módulo não são tão expressivas quanto à baixas temperaturas. Além disso, foi possível verificar que os valores de Tg (Figura 2) reportados ficam na faixa de -105 °C a -110 °C, ou seja, as diferentes cargas não foram responsáveis por mudança significativa na temperatura de transição vítrea. Comportamento similar já reportado na literatura<sup>1</sup>.

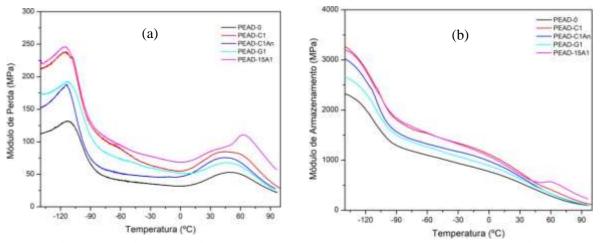


Figura 1: Módulo de perda no DMA (a), e módulo de armazenamento no DMA (b).

Quando analisados os resultados para a resistência à tração (Figura 3), a amostra PEAD-C1 apresentou valores superiores ao PEAD-0, enquanto que as amostras PEAD-C1An e PEAD-15A1 apresentaram valores próximos ao PEAD puro, já a amostra PEAD-G1 apresentou os menores valores.

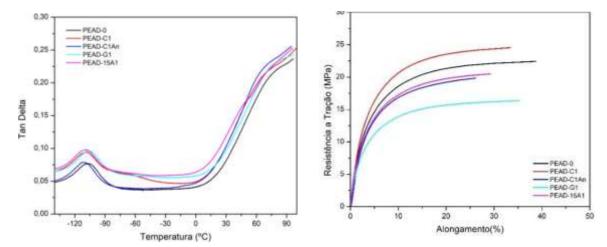


Figura 2: Tan Delta na análise de DMA.

Figura 3: Ensaio de Tração no DMA.

Para complementar, a análise de MEV/EDS realizada nas amostras foi possível verificar nas imagens da Figura 4 (a) e (b) a distribuição do carbonato, na Figura 4(c) a distribuição no silício que faz parte da composição da argila utilizada Cloisite 15A e na Figura 4(d) a distribuição do

enxofre, este como um resíduo do processo de obtenção nas nanoplaquetas de grafeno, que quando obtidos via rota química é utilizado ácido sulfúrico para agitação do grafite e obtenção do grafeno<sup>15</sup>. A partir destas imagens foi possível verificar a boa dispersão das nanocargas na misturas. Olam<sup>16</sup> estudaram misturas similares e encontraram na análise de EDS comportamento semelhante das dispersões das cargas nos seus compósitos.

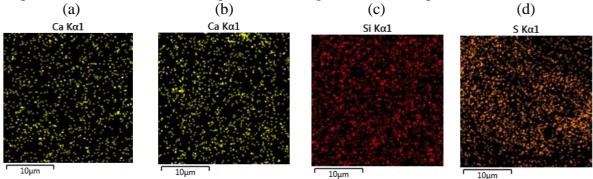


Figura 4: Mapas de imagens de MEV/EDS das amostras PEAD-C1(a), PEAD-C1An(b), PEAD-15A1(c) e PEAD-G1(d).

## **CONCLUSÕES**

O estudo comparativo entre diferentes cargas incorporadas em filmes de PEAD mostraram que, mantendo o mesmo processamento e percentual incorporado, a escolha do tipo a ser incorporado vai depender da aplicação e das propriedades requeridas. Por exemplo, as nanoplaquetas de grafeno promoveram um aumento na cristalinidade do filme, e aumento do módulo no DMA, no entanto houve redução da estabilidade térmica e na resistência à tração. Nesta última análise, o melhor resultado foi encontrado a partir da adição de carbonato de cálcio aumento no módulo de perda e armazenamento, quando comparado com o filme de PEAD. De uma maneira geral, a amostra contendo argila apresentou resultados intermediários. E, por fim, foi possível verificar que a mistura realizada é adequada para uma boa homogeneização das misturas estudadas.

#### **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem a Universidade de Caxias do Sul (UCS), Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS), CTEx-RJ, FAPERGS e CAPES pelo suporte financeiro.

#### REFERÊNCIAS

- 1. BAATTI, A.; ERCHIQUI, F.; GODARD, F.; BUSSIÉRES, D.; BÉBIN, P. DMA analysis, thermal study and morphology of polymethylsilsesquioxane nanoparticles-reinforced HDPE nanocomposite. Journal of Ther. Anal. And Calor., v. 139, p.789-797, 2020.
- 2. BADGAYAN, N. D.; SAHU, S. K.; SAMANTA, S.; SREEKANTH, P. S. Evaluation of Dynamic Mechanical and Thermal Behavior of HDPE Reinforced with MWCNT/h-BNNP: An Attempt to Find Possible Substitute for a Metallic Knee in Transfemoral Prosthesis. Int. Journal of Thermophysics. v, 40, p. 1-20, 2019.
- 3. ROUSSEAUX, D.D.J.; BAUDOUIN, A.C.; DEVAUX, J.; GODARD, P.; SCLAVONS, M. Water-assisted extrusion of polypropylene/clay nanocomposite: A comprehensive study. Polymer, v. 52, p.443-451, 2011.
- 4. ALI J.B.; DANLADI A.; BUKHARI M.M.; MAMZA P.; MOHAMAD Z.B. Effects of Maize-cobs Nanofiber on Mechanical and Morphological Properties of HDPE/ HD-g-MAH / Org-MMT Nanocomposites. SLU Journal of Science and Tech. v. 1, n. 1, p. 24-31, 2020.

- 5. SLAVUTSKY A.M.; BERTUZZI M.A.; ARMADA, M.; Water barrier properties of starch-clay nanocomposite films. Braz J Food Technol, v.15, n. 3, p. 208-218, 2012.
- 6. HONORATO L.R.; RODRIGUES P.F.; SILVA A.A.; MOREIRA L.P. Synergistic effects of organoclay Cloisite 15A on recycled polyethylene terephthalate. v.9, n. 6, p. 13087-13096, 2020.
- 7. LAPCÍK, L.; MANAS, D.; VASINA, D.; LAPCÍKOVA, B.; REZNÍCEK, M.; ZADRAPA, P. High density poly(ethylene)/CaCO3 hollow spheres composites for technical applications. Compos. Parte B Eng., v.113, p.218-224, 2017.
- 8. LA MANTIA, FP; MOREALE, M.; SCAFFARO, R.; TULONE, S. Rheological and Mechanical Behavior of LDPE/Calcium Carbonate Nanocomposites and Microcomposites. Journal Applied Polimer Science, v. 127, p. 2544-2552, 2013.
- 9. ZEBARJAD S.M.; SAJJADI, S.A. On the strain rate sensitivity of
- HDPE/CaCO3nanocomposites. Materials Sci. Eng. A, v. 475, p. 365-367, 2008.
- 10. LAWAL, A. T. Graphene-based nano composites and their applications. A review. Biosensors and Bioelectronics, v. 141, p. 111384, 2019.
- 11. TIAN, W.; LI, W.; YU, W.; LIU, X. A review on lattice defects in graphene: types, generation, effects and regulation. Micromachines, v. 8, n. 5, p. 163, 2017.
- 12. AZEEZ A.A.; RHEE K.Y.; PARK S.J.; HUI D. Epoxy Clay Nanocomposites Processing, Properties and Applications: A Review. Compos. Part B, v.45, p. 308-320, 2013.
- 13. EVGIN, T. et al. Size effects of graphene nanoplateletrs on the properties of high-desnity polyethylene nanocomposites: morphological, thermal, electrical, and mechanical characterization. Beilstein Journal of Nanotchnology, v. 11, p.167-179, 2020.
- 14. LIN, S.; ANWER, M.A.S.; ZHOU, Y.; SINHA, A.; CARSON, L.; NAGUIB, H.E. Evaluation of the thermal, mechanical and dynamic mechanical characteristics of modified graphite nanoplatelets and graphene oxide high-density polyethylene composites. v. 132, p.61-68, 2018.
- 15. DE OLIVEIRA, M.; POLETTO, M.; SEVERO, T. C.; Rota química para produção de óxido de grafeno a partir de oxidação do grafite comercial. Revista Interdis. de Ciência Aplicada. v. 3, n. 6, 2018. 16. OLAM, M.; TOSUN, N. 3D-printed polylactide/hydroxyapatite/titania composite filaments. Materials Chemistry and Physics. v. 276. 2022.

# THERMAL, MECHANICAL, DYNAMIC MECHANICAL AND MORPHOLOGICAL PROPERTIES EVALUATION OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE FILMS NANOCOMPOSITES

#### **ABSTRACT**

This study aimed to evaluate the effect of the addition of calcium carbonate, clay and graphene nanofillers in polymeric films on the thermal (TGA and DSC), mechanical (tensile strength), dynamic mechanical (DMA) and morphological properties (SEM-EDX). The followed samples were studied: neat HDPE (HDPE-0), HDPE containing 1% of calcium carbonate without maleic anhydride (HDPE-C1), with maleic anhydride (HDPE-C1An), with 1% of Cloisite 15A clay (HDPE-15A1) and 1% of graphene nanoplatelets (HDPE-G1). The films thickness were approximately 50 µm. The results of the SEM-EDX showed a good nanofillers dispersion in HDPE. Thermogravimetric analysis showed a main thermal mass loss event, with degradation temperature peaks around 475 °C. However, the HDPE-C1 sample increased thermal stability (482 °C) and the sample containing 1% of graphene nanoplatelets showed lower values (459 °C), as well as a higher crystallinity (62%) when compared with the other samples (between 53% and 58%), and the neat polymer (56%). For tensile strength results, HDPE-C1 showed higher values than HDPE-0, while HDPE-C1An and HDPE-15A1 presented values close to neat HDPE, whereas the HDPE-G1 presented smaller values, in contrast to those found through the DMA analysis. Finally, it can be concluded that the nanofiller can be chosen for use in HDPE films considering the application and the required properties.

**Keywords:** nanocomposites, clay, graphene, calcium carbonate, polyethylene.