

15º Congresso Brasileiro de Polímeros  
27 a 31 de outubro de 2019

## POLPA DE ARAMIDA TRATADA COM LÍQUIDOS IÔNICOS IMIDAZÓLICOS INCORPORADAS EM BIO-ESPUMAS RÍGIDAS POLIURETÂNICAS

Eduardo F. Kerche<sup>1\*</sup>, Vinicius D. da Silva<sup>1,2</sup>, Débora K. S. da Conceição<sup>2</sup>, Kauana N. de Almeida<sup>2</sup>, Henri S. Schrekker<sup>2</sup>, Rafael de A. Delucis<sup>3</sup> e Sandro C. Amico<sup>1</sup>

1 – PPGE3M, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500, Porto Alegre, RS;

2 – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500, Porto Alegre, RS;

3 – Centro de Engenharias, Universidade Federal de Pelotas (UFPel), Pelotas, RS.

[\\*\(eduardo.fkerche@gmail.com\)](mailto:eduardo.fkerche@gmail.com)

**Resumo:** A poli-*p*-fenileno-tereftalamida é uma aramida amplamente usada como reforço em compósitos para um ganho em resistência mecânica. No entanto, sua superfície relativamente inerte pode ser um obstáculo para a obtenção de compósitos com melhores propriedades. Neste trabalho, a polpa da aramida (PA) foi tratada com três diferentes líquidos iônicos (LI) imidazólicos (cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio, cloreto de 1-carboximetil-3-metilimidazólio e metanosulfonato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio juntamente com nanotubos de carbono) e incorporada em bioespumas rígidas de poliuretano (PU), utilizando 3 diferentes percentuais em massa (0,1; 0,5 e 1%), com o objetivo de aumentar seu desempenho mecânico. Óleo de mamona e glicerina, em uma proporção de 3:1, foram utilizados como biopoliol, seguindo a metodologia de moldagem por expansão livre, com cura em estufa elétrica a 60 °C por 2 horas e pós-cura em temperatura ambiente por 2 semanas. As espumas finais foram caracterizadas pela determinação da densidade aparente e de propriedades mecânicas em compressão na direção de expansão. A PA tratada com LI mostrou-se eficiente como reforço para o PU, promovendo incrementos significativos na rigidez do material até mesmo mediante a sua incorporação em 0,1%. Em comparação ao polímero puro, também são reportados aumentos de cerca de 50% e 20% no módulo de elasticidade e resistência em compressão, respectivamente. A utilização de LI promoveu uma maior compatibilidade entre matriz e o reforço, aumentando suas propriedades, especialmente o LI baseado no COOH.

**Palavras-chave:** bioespumas rígidas de poliuretano, polpa de aramida, líquido iônico imidazólico, propriedades compressivas, densidade aparente

### *Effect of aramide pulp treated with imidazolium ionic liquids in the mechanical properties of polyurethane rigid bio-foams*

**Abstract:** Poly-*p*-phenyleneterephthalamide is a type of aramid widely used for strengthening of materials. However, the relatively inert surface of this product is an obstacle to obtaining composites with better properties. In this work, aramid pulp (PA), treated with two different imidazolium ionic liquids (LI) (1-*n*-butyl-3-methylimidazolium chloride, 1-carboxymethyl-3-methylimidazolium chloride and 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium methanesulfonate with carbon nanotubes) were incorporated into rigid polyurethane (PU) biofoams, using 3 different mass percentuals of reinforcement (0.1, 0.5 and 1.0%), in order to improve its mechanical performance. Castor oil and glycerin, in a ratio of 3: 1, were used as biopolyol, following the free rise pouring method, with cure in an oven, at 60 °C for 2 hours and post-cure at room temperature for 2 weeks. The final foams were characterized by the determination of apparent density and mechanical compressive properties in the expansion direction. LI-treated PA demonstrated an efficient reinforcement for PU, promoting significant increases in the material stiffness even with 0.1% wt. In comparison to the neat polymer, increases around 50% and 20% in the compressive modulus of elasticity and strength, respectively, are also reported. The use of LI promoted a greater compatibility between matrix and reinforcement, increasing its properties, especially the LI based on COOH.

**Keywords:** biobased polyurethane foams, aramid pulp, imidazolium ionic liquid, compressive properties, apparent density.

### Introdução

Espumas de poliuretano (PU) são materiais de engenharia dominantes em diversas aplicações, como estofados, colchões, isolamento doméstico e industrial entre outros [1]. Dentre estes materiais, os PUs rígidos destacam-se para aplicações estruturais, tais como em painéis sanduíche para isolamento (SIPs), devido ao baixo peso e preço, embora possuam baixa resistência ao cisalhamento, e baixa relação rigidez:peso quando comparados a outros materiais poliméricos celulares, tais como o poliestireno expandido (EPS) ou o policloreto de vinila (PVC) [2,3].

A poli-*p*-fenilenotereftalamida é a aramida mais utilizada para reforçar materiais compósitos e seu tratamento com líquidos iônicos imiazólicos já é relatado como uma técnica que aumenta a rigidez e resistência de materiais como a borracha, promovendo aumentos de aproximadamente 25% em resistência a tração, acompanhados de uma diminuição na deformação de ruptura, que resultou em um maior módulo de elasticidade [4]. A resistência e a estabilidade térmica dessa poliaramida aromática podem ser atribuídas a ligações de hidrogênio intermoleculares entre os grupos carbonila e NH, em combinação com interações aromáticas de empilhamento de ligações  $\pi$ - $\pi$  entre as cadeias de aramida adjacentes, o que promove também, em espumas PU, um refinamento na estrutura celular, além da diminuição do teor de células abertas da espuma, aumentando a estabilidade térmica e resistência a chama do material [5]. Além disso, a utilização de fibra de aramida em espumas PU, limitada a 0,5%, pode promover aumentos nas propriedades mecânicas do material, porém existem poucos trabalhos que investigam esta propriedade para esta combinação de reforço/matriz [6].

O presente estudo visa obter bioespumas de PU reforçadas com polpa de aramida comercial e tratadas superficialmente com 3 diferentes líquidos iônicos (LI) moldadas por expansão livre e avaliar a densidade aparente e propriedades em compressão desse material.

## Experimental

### Tratamento da polpa de aramida

Foram utilizados três tipos diferentes de LI para o tratamento das fibras: cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio ( $C_4MImCl$ ), com 95% de pureza (Fig. 1a), comprado da Sigma-Aldrich (St. Louis, Missouri, USA), metanosulfonato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio ( $C_4MImMeS$ ) (Fig. 1b), o qual foi utilizado juntamente com nanotubos de carbono (NTC), e cloreto de 1-carboximetil-3-metilimidazólio ( $HO_2CC_1MImCl$ ) (Fig. 1c), ambos sintetizados e dotados de dados espectrais de acordo com a literatura [4].

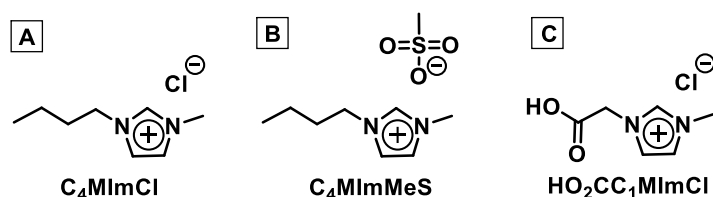


Figura 1: Estruturas químicas dos 3 diferentes LI utilizados para tratamento das fibras.

A polpa de aramida (PA), doada pela Dupont®, foi tratada com soluções etanólicas de LI, gerando três famílias distintas de PA-LI, contendo uma quantidade que correspondeu a (i) 0,5% em massa de  $C_4MImMeS$ /0,5% em massa de NTC, (ii) 1,0% em massa de  $C_4MImCl$  e (iii) 1,0% em massa de  $HO_2CC_1MImCl$  em relação à massa de PA. A PA, imersa na solução de LI, foi colocada em banho ultrassônico a 60 °C por 1 h. Em seguida, a polpa, com LI adsorvido foi seca em estufa a 110 °C durante 12 h. Essa metodologia se repetiu para cada um dos três tipos de tratamentos feitos nas três famílias. Mais informações sobre o tratamento da PA e o efeito sobre a estrutura do produto final podem ser encontradas em trabalhos anteriores do grupo [4,7]. As quantidades % em peso de PA estão relacionadas a quantidade em peso de PU, e as quantidades de LI e NTC são % em peso em relação a massa da PA.

### Síntese e caracterização das bioespumas

Espumas de PU de base vegetal foram preparadas através do método de expansão livre e os ingredientes usados são mostrados na Tabela 1. Como biopolíol, o óleo de mamona e glicerina PA foram utilizados em uma proporção de 3:1 em massa. Foram utilizados como aditivos, água destilada, como agente expensor, catalisador amínico Tegoamin DMEA® e o agente tensoativo Tegostab B8404. Além disso, o etileno glicol foi utilizado para controlar o grau de polimerização. Todas as espumas foram fabricadas com um índice NCO/OH de 1,2 controlado pela adição do MDI polimérico, modelo Isotane DM. Maiores informações sobre a formulação e obtenção das bioespumas podem ser encontrados em um trabalho anterior do grupo [1].

**Tabela 1:** Formulação utilizada para a preparação das bioespumas de PU.

Componente	Fornecedor	Quantidade (partes/grama)
Óleo de Mamona	Ecopol Reciclagem de Polímeros Ltda.	67,5
Glicerina	Dinâmica Química Contemporânea Ltda.	22,5
Extensor de cadeia	Dinâmica Química Contemporânea Ltda.	10,0
Surfactante	Evonik Degussa Brasil Ltda.	2,5
Catalisador	Evonik Degussa Brasil Ltda.	1,78
Água destilada	-	4,0
MDI	Polisystem Indústria e Comércio	197,9

Após 24 h, as espumas foram removidas do molde e pós-curadas em estufa elétrica de laboratório por 2 horas a 60 °C. As espumas foram então condicionadas em ambiente seco e arejado por 2 semanas antes da caracterização. Foram incorporados 3 diferentes teores de PA (0,1; 0,5 e 1,0% em massa total de espuma) comercial (PU/AP) e também para os outros três líquidos iônicos C<sub>4</sub>MImMeS/NTC (PU/AP.MeS/NT), HO<sub>2</sub>CC<sub>1</sub>MImCl (PU/AP.COOH) e C<sub>4</sub>MImCl (PU/AP.Cl) utilizados como tratamento. A densidade aparente foi determinada em 5 amostras por família (dimensões: 50 × 50 × 25 mm, menor dimensão orientada na direção da expansão), com o auxílio de um paquímetro digital (resolução de 0,01 mm) e uma balança analítica (resolução de 0,01 g), de acordo com a ASTM D1622. Então, as mesmas amostras foram testadas sob compressão em uma máquina universal de ensaios (modelo, Instron 3382), a uma velocidade transversal de 2,5 mm.min<sup>-1</sup>, conforme a norma ASTM D1621. Calculou-se o módulo de elasticidade (E<sub>c</sub>) e a resistência à compressão (a 13% de deformação) (σ<sub>c</sub>) segundo as Eqs. 1 e 2, respectivamente.

$$E_c = \frac{C.E}{A.D} \quad (1)$$

$$\sigma_c = \frac{C}{A} \quad (2)$$

Onde: C = carga a 13% de deformação (N); E = espessura do corpo de prova (m); A = área transversal (m); D = deslocamento da máquina (m).

Os dados foram estatisticamente analisados segundo um delineamento experimental fatorial, em que o tratamento e o teor de fibra foram empregados como fatores, em cinco (puro, PU/AP, PU/AP.MeS/NT, PU/AP.COOH e PU/AP.Cl) e quatro níveis (0%, 0,1%, 0,5% e 1%), respectivamente. Antes da aplicação da ANOVA fatorial (Two-Way), os testes de Shapiro-Wilk e Levene foram utilizados para verificação da normalidade dos dados e homocedasticidade das variâncias, respectivamente. Em seguida, as médias foram desdobradas para os fatores isolados mediante testes de Tukey-Kramer em 1 e 5% de significância. Para a visualização das interações entre fatores, foram plotados gráficos de barras.

## Resultados e Discussão

### *Densidade aparente e propriedades mecânicas em compressão das bioespumas*

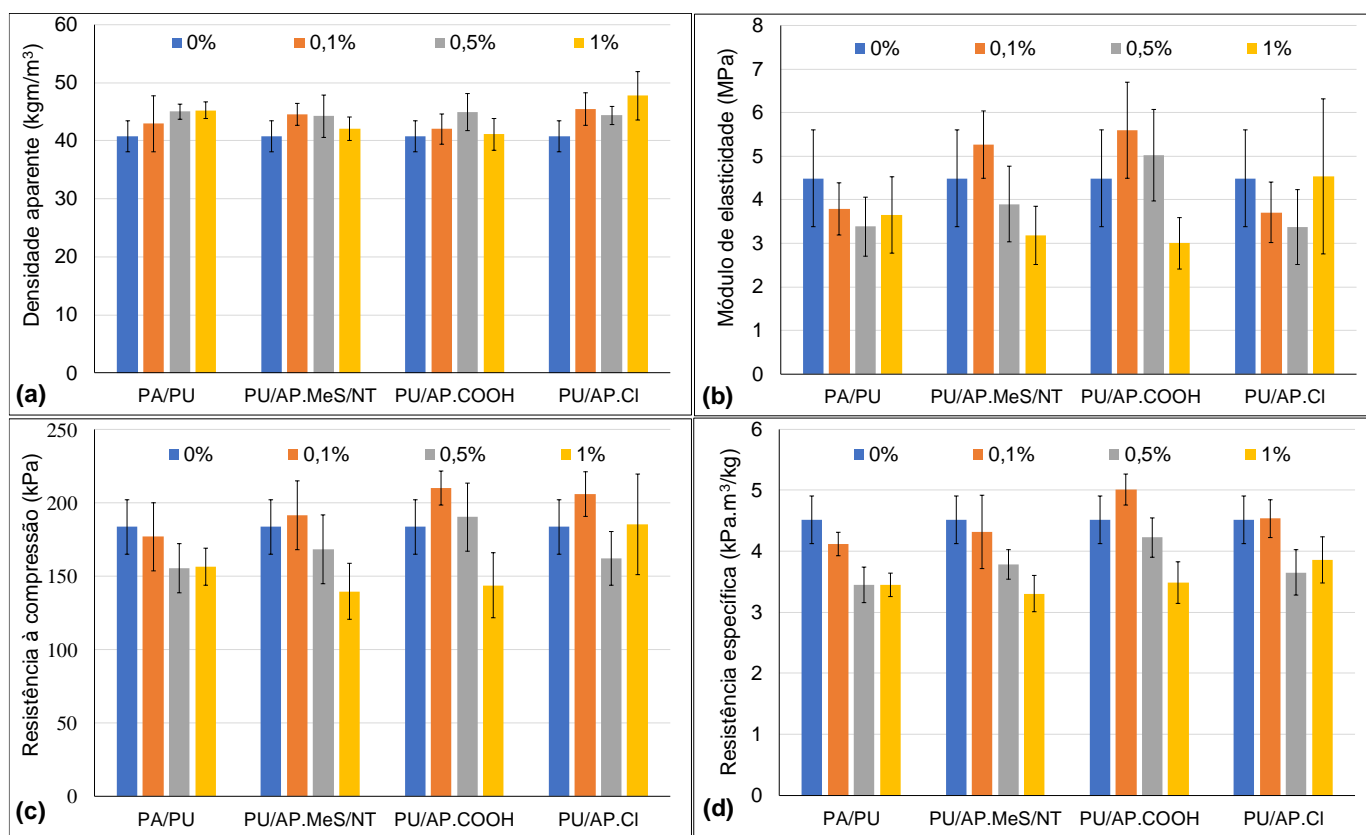
A tabela 2 mostra os resultados da análise estatística para a densidade e propriedades mecânicas das espumas reforçadas, na qual observa-se que as PAs com maior interação com o PU são aquelas tratadas com os LIs HO<sub>2</sub>CC<sub>1</sub>MImCl e C<sub>4</sub>MImCl, ou seja as espumas denominadas por PU/AP.COOH e PU/AP.Cl, respectivamente, já que houve um acréscimo no módulo de elasticidade e resistência à compressão, não levando em consideração o teor de carga empregado, o qual também foi avaliado, tendo um teor ótimo em 0,1%, para propriedades mecânicas em compressão, independente do tratamento utilizado.

**Tabela 2:** Estatísticas descritiva e inferencial para a densidade e propriedades mecânicas das espumas PU.

	Densidade aparente (kg/m <sup>3</sup> )	Módulo de elasticidade (MPa)	Resistência à compressão (kPa)	Resistência específica (kPa.m <sup>3</sup> /kg)
<b>Tratamento da fibra</b>				
Espuma pura	40,71 <sup>±2,65</sup> <b>A</b>	4,49 <sup>±1,11</sup> <b>AB</b>	183,65 <sup>±18,4</sup> <b>B</b>	4,51 <sup>±0,39</sup> <b>B</b>
PU/AP	44,51 <sup>±2,37</sup> <b>B</b>	3,62 <sup>±0,74</sup> <b>A</b>	162,73 <sup>±19,8</sup> <b>A</b>	3,66 <sup>±0,38</sup> <b>A</b>
PU/AP.MeS/NT	43,71 <sup>±2,82</sup> <b>B</b>	4,14 <sup>±1,14</sup> <b>AB</b>	167,56 <sup>±30,0</sup> <b>A</b>	3,82 <sup>±0,56</sup> <b>A</b>
PU/AP.COOH	43,00 <sup>±3,09</sup> <b>AB</b>	4,55 <sup>±1,44</sup> <b>B</b>	181,78 <sup>±33,8</sup> <b>B</b>	4,23 <sup>±0,69</sup> <b>B</b>
PU/AP.Cl	44,86 <sup>±1,85</sup> <b>B</b>	3,76 <sup>±1,10</sup> <b>AB</b>	184,38 <sup>±28,5</sup> <b>B</b>	4,04 <sup>±0,52</sup> <b>AB</b>
F <sub>ESTAT</sub>	5,13**	2,86*	2,78*	6,28**
<b>Teor de reforço</b>				
0%	40,71 <sup>±2,39</sup> <b>A</b>	4,49 <sup>±1,11</sup> <b>AB</b>	183,65 <sup>±18,4</sup> <b>BC</b>	4,51 <sup>±0,39</sup> <b>C</b>
0,1%	43,28 <sup>±2,69</sup> <b>B</b>	4,63 <sup>±1,16</sup> <b>B</b>	197,33 <sup>±21,9</sup> <b>C</b>	4,51 <sup>±0,49</sup> <b>C</b>
0,5%	43,77 <sup>±2,87</sup> <b>B</b>	3,99 <sup>±1,10</sup> <b>AB</b>	170,87 <sup>±24,3</sup> <b>B</b>	3,82 <sup>±0,40</sup> <b>B</b>
1%	44,62 <sup>±2,65</sup> <b>B</b>	3,48 <sup>±1,05</sup> <b>A</b>	153,06 <sup>±25,8</sup> <b>A</b>	3,48 <sup>±0,33</sup> <b>A</b>
F <sub>ESTAT</sub>	5,8**	6,32**	19,81**	19,85**

Onde: Valores sobescritos representam os desvios-padrão dos valores médios; letras em negrito são resultados dos testes de médias pelo método de Tukey-Kramer; F<sub>ESTAT</sub>= estatística de teste; \*= significativo com 5% de probabilidade de erro; \*\*= significativo com 1% de probabilidade de erro.

A Fig. 2 mostra os resultados das mesmas propriedades mostradas na Tabela 2, porém avaliando-se o efeito do teor de fibra juntamente com o tipo de LI utilizado para tratamento da PA. Observou-se que a utilização da PA comercial não promoveu um aumento na rigidez do material, tampouco na resistência, além do decréscimo nessas propriedades com o aumento do teor de reforço. Também observou-se uma tendência a aumento na densidade aparente para as espumas com teor de fibra acima de 0,5%, o qual pode estar associado a interação fraca entre a PA comercial e o PU, causando a densificação, já observada em trabalhos anteriores do grupo para outros tipos de carga [1]. A utilização da PA tratada com C<sub>4</sub>MimCl promoveu o mesmo efeito que a PA comercial no módulo, mesmo já sendo relatado que sua utilização aumenta a desfibrilação da fibra, aumentando a rigidez para outras matrizes [4], porém a resistência máxima à compressão teve acréscimos para o mesmo teor otimizado de reforço, ou seja, 0,1%. Contudo, a utilização da PA tratada com HO<sub>2</sub>CC<sub>1</sub>MimCl promoveu um aumento significativo de cerca de 50% na rigidez e 20% na resistência em relação ao PU puro, não alterando a densidade do material, para aquelas espumas com 0,1% do reforço tratado, este efeito pode estar associado a interação interfacial mais pronunciada entre fibra-matriz, devido aos grupamentos polares do LI e do PU. Existe também a possibilidade de formação de ligação covalente entre o -OH, do grupo funcional ácido carboxílico no LI HO<sub>2</sub>CC<sub>1</sub>MimCl, com o isocianato, e possivelmente também aconteçam interações do tipo ligação de hidrogênio com a PA e com o PU. Apesar deste efeito, uma saturação em 0,5% em massa de reforço é observada, já que acima deste percentual há uma tendência a aumento na densidade e diminuição nas propriedades mecânicas. Um aprimoramento nas propriedades mecânicas pode ser observado também para a espuma PU/AP.MeS/NT 0,1%, provavelmente devido a formação de ligação de hidrogênio entre LI-PA-PU, com o mesmo teor ótimo de 0,1% de reforço, neste caso esta saturação é possivelmente causada pela presença dos NTC os quais podem promover impedimento estérico no sistema reacional, diminuindo a resistência e rigidez para maiores teores. Essa saturação pode ocorrer também devido as interações mais fracas LI-PA-PU, quando comparado aos materiais preparados com o LI HO<sub>2</sub>CC<sub>1</sub>MimCl.



**Figura 2:** Densidade aparente, propriedades mecânicas em compressão e ANOVA para diferentes percentuais de PA em espumas PU.

## Conclusões

O tratamento superficial de PA com LI imidazólicos para aplicação como reforço em bio-espumas rígidas PU, foi realizado com sucesso, aumentando as propriedades mecânicas em compressão para PA com o LI  $\text{HO}_2\text{CC1MImCl}$  e com  $\text{C}_4\text{MImMeS}$ , com um percentual ótimo de reforço de 0,1% em massa. A utilização de NTC juntamente com LI pode ter afetado a formação do PU, restringindo o grau de reforço para 0,1% para PA tratada com  $\text{C}_4\text{MImMeS}$ . Por fim, serão avaliadas em trabalhos futuros do grupo, para aquelas espumas que obtiveram melhores resultados para as propriedades mecânicas, os tipos de interações reforço/matriz existentes no material, a microestrutura celular da espuma, além da investigação quanto a estabilidade térmica e flamabilidade.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES e CNPq pelo apoio financeiro concedido e a Evonik Degussa Brasil Ltda–Americana/SP pelo fornecimento de alguns reagentes utilizados neste trabalho.

## Referências

1. R. de A. Delucis; W. L. E. Magalhães; C. L. Petzhold; S. C. Amico, *J. of Appl. Pol. Sci.* 2018, 135, 45684.
2. R. de A. Delucis; W. L. E. Magalhães; C. L. Petzhold; S. C. Amico, in *Encyclopedia of Polymer Applications*, Munmaya Mishra, Ed 1, United States, 2019, 1, 1-41.
3. J. Nasseh, Barcos, *Métodos Avançados de Construção em composites*, Barracuda, Rio de Janeiro, 2007.
4. V. D. da Silva; M. M. Jacobi; H. S. Schrekker; S. C. Amico, *J. of Appl. Pol. Sci.* 2018, 135(36), 46693.
5. D. Xu; K. Yu; K. Qian, *Polym. Degrad. and Stab.* 2017, 144, 207-220.
6. A. Agrawal; R. Kaur; R. S. Walia, *Europ. Pol. J.* 2017 95, 255–274.
7. V. D. da Silva; M. M. Jacobi; H. S. Schrekker; S. C. Amico, *Polym. Bull.* 2018, 1, 1-12.