



13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS



CARACTERIZAÇÃO DINÂMICO-MECÂNICA DE COMPÓSITOS RESINA POLIÉSTER/CELULOSE MICROCRISTALINA MODIFICADA COM 3-METACRILOXIPROPILTRIMETOXISILANO

Alessandra Lavoratti¹ (M)*, Lisete C. Scienza² e Ademir J. Zattera¹

1 - Universidade de Caxias do Sul – UCS, Caxias do Sul – RS, alelvt@gmail.com

2 – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre – RS

Resumo: A celulose é o polímero natural mais abundante no mundo, com uma produção anual de biomassa estimada em 7.10^{10} t/ano. Recentemente, o desenvolvimento de materiais compósitos com reforço derivado da celulose, como a celulose microcristalina, vem ganhando destaque devido a características interessantes, tais como boas propriedades mecânicas, alta rigidez e baixo custo. Na aplicação em polímeros, entretanto, a celulose encontra algumas limitações. A principal delas é a incompatibilidade com as matrizes poliméricas, que são geralmente apolares, em contraste com a polaridade da celulose. Para tanto, a modificação da superfície das fibras com agentes de acoplamento silanos é uma alternativa. O presente estudo tem como objetivo avaliar a influência da modificação da superfície da celulose microcristalina (CMC) com 3-metacriloxipropiltrióxissilano (MPS) nas propriedades dinâmico-mecânicas dos compósitos. Foi utilizada CMC comercial sem tratamento e tratada com MPS em uma proporção de 1 mL MPS: 1 g CMC. A CMC e a CMC-MPS foram adicionadas à resina poliéster em concentrações de 0,5%, 1% e 2% (g/g). Os compósitos foram preparados por *casting* da resina em moldes de borracha de silicone. A cura dos compósitos foi feita *in situ* por 24 h à temperatura ambiente. A pós-cura foi feita em duas etapas: 6 h a 80 °C e 2 h a 120 °C. As modificações químicas na superfície da CMC e da CMC-MPS foram avaliadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e por análise dinâmico-mecânica (DMA). A superfície da CMC foi alterada com sucesso, evidenciado pelo surgimento dos picos em 1713 cm^{-1} e 1633 cm^{-1} , relacionados com o grupo funcional do MPS. O módulo de armazenamento aumentou para todos os compósitos CMC-MPS e o tan delta diminuiu para todos os compósitos, sendo que os menores valores foram encontrados para todos os compósitos CMC-MPS, indicando menor mobilidade das cadeias poliméricas e melhor adesão. A temperatura de transição vítrea foi alterada para maiores valores no compósito CMC-MPS 0,5%, evidenciando, também, melhor adesão promovida pela funcionalização da superfície da CMC com MPS.

Palavras-chave: *compósitos, resina poliéster, celulose microcristalina, silano.*

Dynamic-mechanical characterization of polyester resin/microcrystalline cellulose treated with 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane

Abstract: Cellulose is the most abundant natural polymer on Earth, with an estimated production of 7.10^{10} t/year. Recently, the development of composite materials with cellulose-based reinforcements, such as microcrystalline cellulose, has been gaining attention due to its interesting characteristics, such as good mechanical properties, high rigidity and low cost. In polymer applications, however, cellulose has limitations. The main one is the incompatibility with polymer matrices, generally non-polar, in contrast with the polarity of cellulose. As such, surface modification of the fibers with silane coupling agents is an alternative. The present study aims to evaluate the influence of the modification of microcrystalline cellulose (CMC) with 3-methacryloxypropyltriethoxysilane (MPS) on the dynamic-mechanical properties of composites. Commercial CMC were used as received and treated with MPS in a proportion of 1 mL MPS : 1 g CMC. CMC and CMC-MPS were added to polyester resin in concentrations of 0.5, 1 and 2 wt%. The composites were prepared by resin casting in silicone rubber molds. Curing of the composites was performed *in situ* at room temperature. Post-curing was done in two steps: 6 h at 80 °C and 2 h at 120 °C. The chemical modifications on the surface of CMC and CMC-MPS were evaluated by infrared spectroscopy with Fourier transform (FTIR) and by dynamic-mechanical analysis (DMA). The surface of CMC was successfully altered, evidenced by the appearance of 1713 cm^{-1} and 1633 cm^{-1} bands related to the functional group of MPS. Storage modulus increased for all CMC-MPS composites. Tan delta peak height decreased for all composites, with the lowest peaks found for all CMC-MPS

composites, indicating lower polymer chain mobility and better adhesion. Glass transition temperature was slightly altered to higher values in the CMC-MPS 0.5% composite, evidencing better adhesion promoted by the functionalization of the CMC surface with MPS.

Keywords: *composites, polyester resin, microcrystalline cellulose, silane.*

Introdução

Materiais compósitos consistem numa importante classe de materiais que apresentam propriedades diferenciadas dos materiais que os constituem, podendo associar características interessantes como bom desempenho mecânico e peso reduzido. Atualmente, derivados de fibras lignocelulósicas vêm ganhando destaque como cargas de reforço em compósitos poliméricos. Entretanto, as fibras celulósicas possuem uma variabilidade dimensional que não é desejável em compósitos. Assim, materiais derivados dessas fibras, como a celulose microcristalina, por exemplo, vêm sendo estudados como alternativa às fibras, mas com as mesmas vantagens: boas propriedades mecânicas específicas, baixa densidade e biodegradabilidade [1-2]. A celulose é um polímero natural cujo monômero é composto por dois anéis anidroglicose unidos por ligações β -1,4-D-glicosídicas, cujas cadeias poliméricas são unidas por ligações de hidrogênio entre as hidroxilas adjacentes e por forças de van der Waals. Durante a biossíntese, as interações intermoleculares de van der Waals e os átomos de oxigênio das moléculas adjacentes promovem o empilhamento paralelo de múltiplas cadeias de celulose, formando regiões ordenadas (cristalinas) e desordenadas (amorfas). Essas características dão estabilidade à celulose, bem como rigidez no sentido axial [3,4].

A aplicação da celulose microcristalina em compósitos, no entanto, tem uma principal limitação: as matrizes poliméricas, em geral, são apolares. A celulose, no entanto, é rica em grupos hidroxila na sua superfície, fazendo deste material um reforço essencialmente polar [5]. Assim, faz-se a modificação da superfície das fibrilas a fim de funcionalizar a celulose com um agente de acoplamento adequado que seja compatível com o polímero aplicado. Agentes de acoplamento tais como os silanos, por exemplo, são alguns dos mais utilizados para hidrofobizar e funcionalizar a superfície da celulose, promovendo melhor adesão entre o reforço e a matriz polimérica [6,7].

Este estudo tem como objetivo funcionalizar a superfície da celulose microcristalina com 3-metacriloxipropiltrimetoxissilano para utilização como carga de reforço em resina poliéster e avaliar o efeito da funcionalização nas propriedades dinâmico-mecânicas dos compósitos obtidos.

Experimental

Materiais

A celulose microcristalina (CMC) foi obtida da Sigma Aldrich, com tamanho de partícula de 20 μ m. O silano utilizado para modificar a superfície foi o 3-metacriloxipropiltrimetoxissilano (MPS), fornecido pela Sigma Aldrich. O álcool etílico 96 °G foi adquirido da Simoquímica (Caxias do Sul, RS). Etanol P.A. (98%) e ácido acético glacial foram adquiridos da Vetec. A resina utilizada foi a resina poliéster ortoftálica insaturada, fornecida pela Elekeiroz (Várzea Paulista, SP). O peróxido de metiletilcetona (MEKP), comercializado com o nome de Butanox LPT, fornecido pela Disfibra (Caxias do Sul, RS), foi utilizado como iniciador do processo de reticulação. Como catalisador, foi utilizada a dimetilnilina (DMA), fornecida pela Disfibra (Caxias do Sul, RS).

Métodos

A CMC foi utilizada da forma como foi recebida. Parte da CMC (10 g) foi levada à estufa a 50 °C por 24 h para remover a umidade remanescente antes da produção dos compósitos. Outros 10 g de CMC foram modificados com o silano MPS. Para realizar a silanização, foi preparada uma solução de 1 L de etanol/água na proporção de 80:20 (v/v). A essa solução foi adicionado o ácido acético

glacial gota-a-gota até atingir pH entre 4-5. Adicionou-se o MPS e a solução foi agitada por 1 h em agitador magnético à temperatura ambiente. A CMC foi adicionada na proporção de 1 mL MPS: 1 g CMC. A suspensão foi mantida sob agitação, sem aquecimento, por 72 h e então levada à estufa a 120 °C por 4 h para a cura do silano. As partículas permaneceram em estufa por 24 h a 50 °C até a evaporação da solução.

A CMC e a CMC-MPS foram adicionadas a 100 g de resina poliéster nas proporções de 0,5%, 1% e 2% (g/g) e mantidas sob agitação mecânica por 30 min a 1500 rpm. As misturas foram levadas à estufa a vácuo, sem aquecimento, com vácuo de 0,4 bar, para remoção das bolhas resultantes do processo de agitação. Em seguida, foi adicionado 1% de MEKP (g/g) e 0,1% (g/g) de catalisador DMA. Os compósitos foram moldados por *casting* em moldes de borracha de silicone e curados *in situ* por 24 h à temperatura ambiente. Foram feitas duas etapas de pós-cura: a primeira a 80 °C por 6 h e a segunda a 120 °C por 2 h.

As modificações na superfície da CMC/CMC-MPS foram avaliadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), pela técnica de refletância total atenuada (ATR), em uma faixa de número de onda de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . A análise dinâmico-mecânica (DMA) foi feita com corpos de prova de 35 x 10 x 4 mm^3 em um dispositivo *clamp single/dual cantilever*, em uma faixa de temperatura de 30 °C a 190 °C, com taxa de aquecimento de 3 °C/min, amplitude de deformação de 0,1% e frequência de 1 Hz.

Resultados e Discussão

A Fig. 1 apresenta os espectros FTIR obtidos para a CMC e a CMC modificada com MPS.

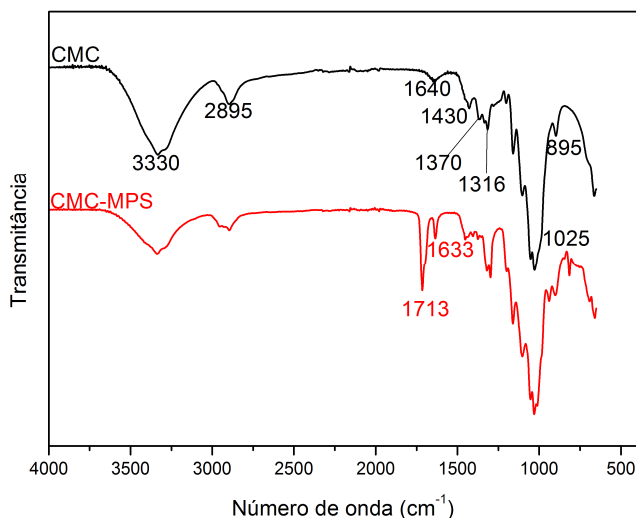


Figura 1 – Espectro FTIR-ATR da CMC e da CMC-MPS

Na CMC observa-se uma banda em 3330 cm^{-1} que é atribuída à vibração de estiramento da ligação O-H da celulose e da água remanescente nas amostras. O pico em 2895 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação C-H da celulose. Em 1640 cm^{-1} há a vibração de flexão da ligação O-H da água absorvida. O pico em 1430 cm^{-1} está relacionado com a flexão da ligação simétrica dos grupos CH_2 , e os picos em 1370 cm^{-1} e 1316 cm^{-1} são referentes à vibração de flexão dos grupos C-H e C-O dos anéis aromáticos dos polissacarídeos constituintes da celulose. O pico em 1025 cm^{-1} está associado à vibração de estiramento das ligações dos grupos C-O e O-H, pertencentes aos polissacarídeos. Finalmente, o pico em 895 cm^{-1} relaciona-se com as ligações β -glicosídicas entre os monossacarídeos da celulose [8,9]. Para a CMC-MPS, há o surgimento das bandas em

1713 cm^{-1} e 1633 cm^{-1} , referentes à vibração de estiramento das ligações C=O e C=C da parte acrílica do grupo funcional da molécula do MPS [6,10], evidenciando que a grafitização do silano na superfície da CMC foi realizada com sucesso.

Na Fig. 2 são mostrados os resultados obtidos para o módulo de armazenamento dos compósitos obtidos através da análise dinâmico-mecânica. A incorporação de 0,5% de CMC nos compósitos aumenta o módulo de armazenamento na região elástica em aproximadamente 21% em relação à resina pura. Ao adicionar 0,5% de CMC-MPS, esse aumento foi de 38,6%, o que pode ser relacionado com a restrição do movimento das cadeias poliméricas imposta pelo reforço, aumentando a transferência de tensão na interface e melhorando a adesão [1,11].

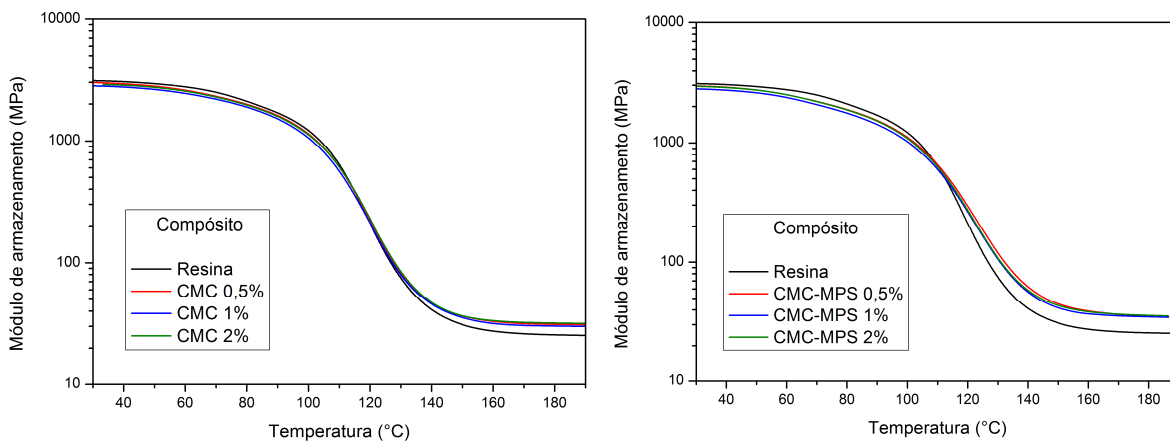


Figura 2 – Módulo de armazenamento (E') dos compósitos

A Fig. 3 apresenta as curvas de amortecimento (tan delta) dos compósitos estudados.

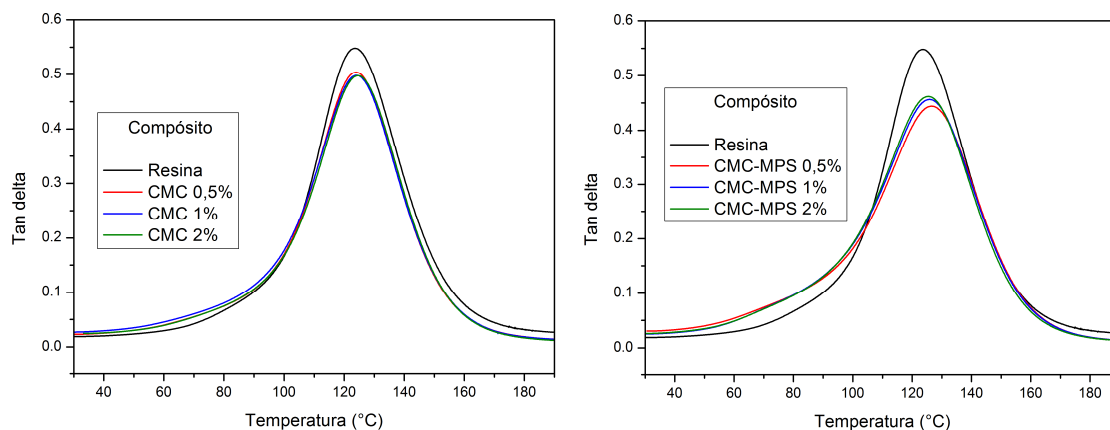


Figura 3 – Curvas do termo de amortecimento (tan delta) dos compósitos

Em todos os compósitos a incorporação de reforço à resina diminui o tan delta em relação ao polímero puro devido à adição de um reforço rígido, o qual restringe o movimento livre das moléculas durante a transição vítrea [2]. Nos compósitos CMC-MPS o tan delta é ainda menor. Nesse caso, a silanização da CMC promoveu uma menor dissipação de energia, e conseqüentemente, melhor adesão interfacial [11].

Os valores da temperatura de transição vítrea (T_g) e do tan delta obtidos a partir da análise de DMA são apresentados na Tabela 1. A maior T_g encontrada foi para o compósito CMC-MPS 0,5% em

relação à resina pura, o que denota que a silanização promoveu melhor interação entre o reforço e a matriz, devido à maior restrição das cadeias imposta pela CMC-MPS [2].

Tabela 1 – Temperatura de transição vítrea (T_g) e tan delta dos compósitos

Compósito	T_g (°C)	Altura do pico tan delta
CMC 0,5 %	124,2	0,491
CMC 1 %	124,1	0,486
CMC 2 %	124,8	0,486
CMC-MPS 0,5%	126,4	0,429
CMC-MPS 1%	125,7	0,441
CMC-MPS 2%	124,8	0,447

*Resina pura: $T_g = 123,5$ °C; altura do pico tan delta = 0,548.

Conclusões

Foi possível realizar a funcionalização da superfície da CMC com MPS. O módulo de armazenamento aumenta 14,5% no compósito CMC-MPS-0,5% em relação ao compósito CMC-0,5%, evidenciando melhor adesão carga/matriz. A T_g aumentou no compósito CMC-MPS 0,5%, o que indica que apenas uma pequena concentração de CMC funcionalizada com silano é suficiente para melhorar a adesão interfacial em compósitos de resina poliéster. Além disso, as propriedades dinâmico-mecânicas dos compósitos não são alteradas significativamente quando um teor de reforço maior é utilizado.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul (LPOL) pelos ensaios realizados, e a FAPERGS pela concessão da bolsa.

Referências Bibliográficas

1. J. Lu; P. Askeland; L.T. Drzal. *Polymer*. 2008, 49, 1285-1296.
2. C.J. Chirayil; L. Matthew; P.A. Hassan; M. Mozetic; S. Thomas. *Int. J. Biol. Macromol.* 2014, 69, 274-281.
3. W. Chen; H. Yu; Y. Liu. *Carbohydr. Polym.* 2011, 86, 453-461.
4. R.J. Moon; A. Martini; J. Nairn; J. Simonsen; J. Youngblood. *Chem. Soc. Rev.* 2011, 40, 3941-3994.
5. A. Ashori; M. Babae; M. Jonoobi; Y. Hamzeh. *Carbohydr. Polym.* 2014, 102, 369-375.
6. Es-haghi; S.M. Mirabedini.; M. Imani; R.R. Farnood. *Colloid Surface A.* 2014, 447, 71-80.
7. Y. Xie; C.A.S. Hill; Z. Xiao; H. Millitz; C. Mai. *Compos. Part A.* 2010, 41, 806-819.
8. I.M. Rosa; J.M. Kenny; M. Maniruzzaman; M. Moniruzzaman; M. Monti; D. Puglia; C. Santulli; F. Sarasini. *Compos. Sci. Technol.* 2011, 71, 246-254.
9. F. Jiang; Y.L. Hsieh. *Carbohydr. Polym.* 2013, 95, 32-40.
10. B. Ly; W. Thielemans; A. Dufresne; D. Chaussy; M.N. Belgacem. *Compos. Sci. Technol.* 2008, 68, 3193-3201.
11. D. Romanzini; A. Lavoratti; H.L. Ornaghi Jr.; S.C. Amico; A.J. Zattera. *Mater. Design.* 2013, 47, 9-15.