



CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITO DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (HDPE) E FOSFATO DE ZIRCÔNIO LAMELAR.

Adan S. Lino^{2*}, Daniela F. Silva¹, Luis C. Mendes¹

1 – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ – Av. Horácio Macedo, 2.030 . Centro de Tecnologia. Prédio do Bloco J . CEP 21941-598 . Rio de Janeiro . RJ . Brasil

2 – Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho (IBCCF) – Laboratório de Radioisótopos Eduardo Penna Franca – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ – Av. Carlos Chagas Filho, nº 373, Prédio do CCS – Bloco G. CEP 21941-902 Rio de Janeiro, RJ, Brasil – adan@ima.ufrj.br

Resumo: Fosfato de zircônio (ZrP) (2%*m*), sintetizado pelo método de precipitação direta, foi utilizado na preparação de compósito com polietileno de alta densidade (HDPE), através de processamento por extrusão no estado fundido. As técnicas de difratometria de raios-X a alto ângulo (WAXD), análise mecânica de tensão-deformação e microscopia eletrônica de varredura (SEM) foram utilizadas para a caracterização mecânica e morfológica do ZrP, polímero virgem e do compósito. Embora tivesse ocorrido um ligeiro aumento do módulo de elasticidade, as análises de WAXD e SEM mostraram que a intercalação da matriz de HDPE nas galerias da carga não ocorreu, possivelmente devido às lamelas possuírem espaçamento insuficiente para intercalar as cadeias de polímero. Assim, foi formado um microcompósito.

Palavras-chave: *Nanocompósitos, Fosfato de Zircônio, HDPE*

Characterization of composite high density polyethylene and layered zirconium phosphate

Abstract: Zirconium phosphate (ZrP) (2w%), synthesized by direct precipitation method, was used in the preparation of composite with high density polyethylene (HDPE), through extrusion processing in the molten state. Wide angle x-ray diffraction (WAXD), stress-strain mechanical analysis and scanning electron microscopy (SEM) techniques were used for ZrP, neat polymer and composite mechanical and morphologic characterization. Although there was a slight increase in the Young modulus, WAXD and SEM analysis showed that the intercalation of the HDPE matrix in the filler galleries did not occur, probably due to the insufficient lamellae spacing to intercalate the polymer chains. Then, a microcomposite was achieved.

Keywords: *Nanocomposites, Zirconium Phosphate, HDPE.*

Introdução

O uso de enchimentos orgânicos e inorgânicos tornou-se onipresente em sistemas poliméricos. Compósitos poliméricos são produzidos comercialmente em diversas aplicações, tais como artigos esportivos, componentes aeroespaciais, na indústria automobilística, etc. Nos últimos 20 anos, há uma forte ênfase no desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos, onde pelo menos uma das dimensões do material de enchimento é de ordem nanométrica [1].

Alguns dos nanocompósitos que ocorrem na natureza apresentam uma arquitetura molecular e sinergismo perfeito entre os seus componentes. Talvez seguindo esta bioinspiração, os



investigadores começaram por estudar uma forma de reproduzir estas propriedades, tentando aproximar-se do nível de controle da estrutura e propriedades dos compósitos naturais, numa tentativa de obter materiais avançados [2].

As poliolefinas representam aproximadamente 60% da demanda mundial de termoplásticos, onde os polietilenos (PE) se encaixam no patamar dos 40%. O polietileno de alta densidade (HDPE) possui uma elevada cristalinidade, fazendo com que a fusão ocorra em temperaturas elevadas. A linearidade das cadeias e conseqüentemente maior densidade fazem com que a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias sejam mais eficientes [3].

Existe uma grande variedade de materiais lamelares encontrados na natureza que podem ser utilizados na obtenção de nanocompósitos. Eles despertam elevados interesses devido a aspectos relacionados à troca iônica e ao processo de intercalação que ocorre no interior das lamelas.

Os fosfatos de metais tetravalentes apresentam fórmula geral $M(RPO_3)_2$, onde M é um metal tetravalente como o titânio (Ti), zircônio (Zr), háfnio (Hf), germânio (Ge), estanho (Sn), chumbo (Pb) e o tório (Th) e R pode ser um átomo de hidrogênio (H), um grupamento hidroxila (OH) ou um radical orgânico.

Este trabalho teve como objetivo estudar a formação de nanocompósito de HDPE e fosfato de zircônio através da intercalação no estado fundido.

Experimental

Síntese do fosfato de zircônio

O fosfato de zircônio $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ foi sintetizado pelo método de precipitação direta [4]. A mistura de oxiclreto de zircônio e ácido fosfórico (12M), na razão molar de $P/Zr=18$, foi mantida sob agitação e refluxo a $100^\circ C$ por 24 horas, resultando em um gel. O material obtido foi separado por centrifugação e redisperso sucessivas vezes em água deionizada até pH neutro. O



produto da reação foi liofilizado para remoção da água residual, obtendo-se um sólido fino, de coloração branca.

Preparação dos compósitos

Fosfato de zircônio (ZrP), em quantidade fixada de 2 %m, foi misturado ao HDPE e processado no estado fundido em extrusora dupla-rosca contra-rotacional. Para comparação, o polímero puro também foi processado nas mesmas condições. Após o processamento, os materiais foram prensados visando à obtenção de corpos de prova para a caracterização estrutural e mecânica.

Caracterização das amostras

O HDPE, ZrP e o compósito foram submetidos a análise de difratometria de raios X a altos ângulos (WAXD), visando observar as variações nos planos de reflexão; o ensaio de microscopia eletrônica de varredura (SEM) possibilitou o estudo da morfologia e a avaliação da dispersão do fosfato de zircônio na matriz polimérica. Além disso, foi realizado o ensaio de tensão-deformação, segundo a norma ASTM 882, para investigação do módulo elástico, tensão e alongamento no ponto do escoamento, além da tensão e alongamento no ponto de ruptura.

Resultados e Discussão

Difratometria de Raios X

A estrutura cristalina dos materiais foi caracterizada por WAXD. Os difratogramas do fosfato, do HDPE e do HDPE + ZrP são mostrados na Fig. 1. Os ângulos de difração observados para o α ZrP foram ($2\theta=12^\circ$, $2\theta=20,05^\circ$ e $2\theta=25,25^\circ$), com a distância interlamelar de 0,7369 nm (7,4 Å). Para o HDPE, as reflexões foram ($2\theta=22,15^\circ$ e $2\theta=24,55^\circ$). Os valores estão de acordo com os encontrados na literatura [5,6].

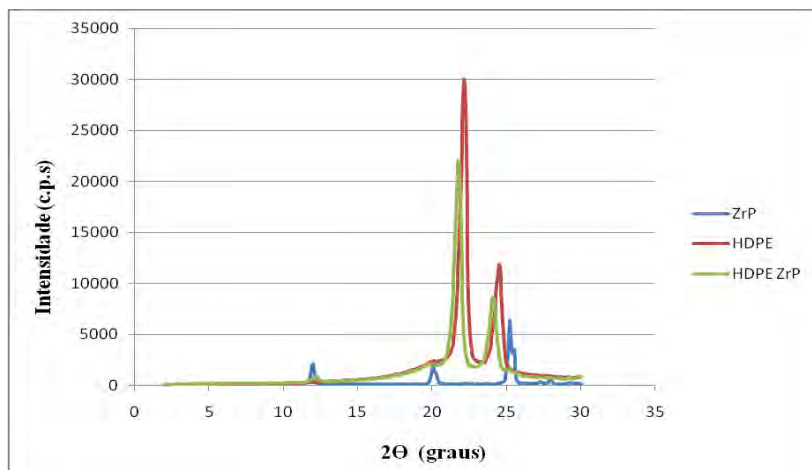


Figura 1: Difratoograma de raios X do fosfato de zircônio (ZrP), do HDPE e do HDPE + ZrP

O deslocamento ou a ausência do pico de difração do ângulo de reflexão $2\theta=12^\circ$ da carga αZrP , indicaria a formação de nanocompósito intercalado ou esfoliado, respectivamente. A reflexão em baixo ângulo do compósito HDPE/ αZrP é similar a posição de reflexão encontrada para o cristal αZrP , havendo um pequeno deslocamento do ângulo de reflexão do αZrP para maior ângulo ($2\theta=12,15^\circ$). Houve uma diminuição no espaçamento interlamelar ($d=0,7278$ nm) que poderia ser atribuída à perda de moléculas de água de hidratação, naturalmente encontradas dentro da cavidade lamelar, causada durante o processamento. Assim, o resultado indicou que não houve a penetração do HDPE nas galerias da carga.

Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Com o objetivo de avaliar a morfologia das amostras, foi feita a análise de SEM do ZrP, HDPE e do compósito HDPE/ZrP, foi feita a fratura criogênica das amostras, a partir do material prensado, sendo a superfície metalizada com uma camada de ouro. As fotomicrografias estão apresentadas na Fig.2.

O ZrP (1) apresentou como partículas de tamanhos variados. O HDPE (2) como material dúctil que manteve a mesma morfologia no compósito (3). Em imagem ampliada (4), o compósito



mostra a carga dispersa na matriz, ressaltando que não houve intercalação do polímero, corroborando o resultado obtido pela análise de WAXD.

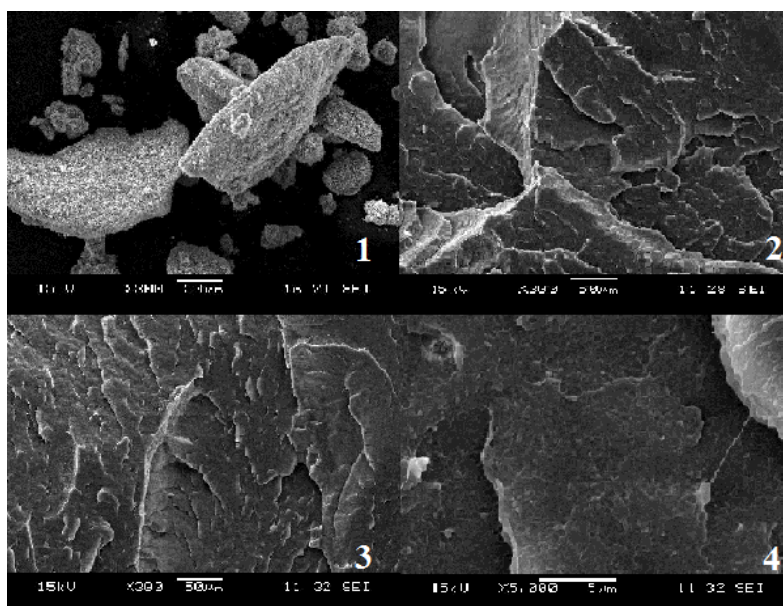


Figura 2: Micrografias de SEM de (1) ZrP ampliado 300X, (2) HDPE ampliado 300X, (3) HDPE/ZrP ampliado 300X, (4) HDPE/ZrP ampliado 5000X

Análise Mecânica

A Tabela 1 mostra os resultados referentes ao ensaio mecânico para HDPE e para o compósito HDPE/ZrP. De acordo com análise, o compósito obtido apresentou pequeno aumento do módulo elástico, uma pequena redução na tensão de ruptura e uma drástica diminuição no alongamento. Em geral, a adição de carga inorgânica em um polímero aumenta o módulo elástico. Segundo a literatura, um nanocompósito esfoliado apresentaria grande aumento do módulo, enquanto que o intercalado apresentaria um pequeno aumento desta propriedade, assim como ocorre em um microcompósito. Em relação ao alongamento na ruptura, o material esfoliado apresentaria uma queda significativa na deformação, enquanto que os materiais intercalado e não-intercalado apresentariam pequena redução no alongamento na ruptura [7]. Os resultados indicaram que



ocorreu a formação de um microcompósito não-intercalado, corroborando as análises de WAXD e SEM

Tabela 1 – Propriedade mecânica do HDPE e do compósito HDPE/ZrP

Propriedade / Amostra	HDPE	HDPE + 2% ZrP
Alongamento na ruptura (%)	1043,85 ± 223,52	216,00 ± 81,79
Tensão na ruptura (MPa)	17,44 ± 0,68	14,54 ± 0,93
Módulo (Mpa)	723,16 ± 134,51	733,19 ± 18,55

Conclusões

Embora tenham sido observadas variações no comportamento mecânico da matriz polietilênica, todas as análises indicaram que não houve intercalação do HDPE nas galerias do ZrP. Assim, foi formado um microcompósito não-intercalado. Para que haja a intercalação deve-se proceder a modificação da carga com a inserção de sais de cadeia longa para aumento do espaço interlamelar, que constitui a seqüência desta pesquisa.

Agradecimentos

Laboratório de Radioisótopos Eduardo Penna Franca (Instituto de Biofísica – CCS – UFRJ)

Referências Bibliográficas

1. F. Hussain; M. Hojjati; M. Okamoto; R.E. Gorga *J. Comp. Mat.* 2006, 40, 17, 1511-1575.
2. A.C.C. Esteves; A.B. Timmons; T. Trindade *Quím. Nova*, 2004, 27, 5, 798-806.
3. F.M.B. Coutinho; I.L. Mello; L.C.S. Maria *Polímeros: Ciência e tecnologia*, 2003, 13, 1, 1-13.
4. G. Alberti; U. Costantino; S. Allullis; N. Tomassini *J. Inorg. Nuc. Chem.* 1978, 40, 1113.
5. C. Trobajo; S. A. Khainakov; A. Espina; J. R. Garcia. *Chem. Mat.* 2000, 12, 1787-1790.
6. S. Cestari, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.
7. M.Alexandre; P. Dubois *Materials. Science and Engineering*, 2000, 28, 1-6.