



COMPATIBILIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE PEAD COM CNC UTILIZANDO POLIÓIS

Guatimosim, T. S.^{1*}; Nascimento, L. J. S.¹; Amico, S. C.¹; Bianchi, O.¹

¹PPGE3M, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, 9500 – Bairro Agronomia, 91501-970, Porto Alegre, Brasil. Porto Alegre, Brasil. tainaguatimosim@gmail.com; lucaas.jn@gmail.com; sandro.amico@ufrgs.br; otavio.bianchi@ufrgs.br.

* Autor para correspondência

RESUMO

Em nanocompósitos, é comum haver dificuldade de compatibilização entre matrizes poliméricas termoplásticas apolares, como o polietileno de alta densidade (PEAD), e reforços de natureza polar, como a celulose nanocristalina (CNC). Uma das alternativas para minimizar esse obstáculo é o uso de compatibilizantes, que facilitam o processo de homogeneização do reforço na matriz. O objetivo deste trabalho foi avaliar a compatibilização entre a matriz de PEAD e CNC utilizando polióis preparados em um misturador termocinético. Foram utilizados polietileno glicol (PEG) e óleo de mamona (OM) como compatibilizantes, e baseou-se em parâmetros de solubilidade Hansen. Propriedades dinâmico-mecânicas e de colorimetria foram avaliadas nos nanocompósitos. Concluindo-se que a utilização de OM ou PEG aumentam a adesão entre a CNC e o PEAD, entre 0-80 °C, indicando que acima de 25 °C ambos os polióis auxiliam na compatibilidade do nanoreforço no polímero. As propriedades de cor não são influenciadas significativamente com adição dos polióis.

Palavras-chave: Nanocristais de celulose, nanocompósitos, compatibilização, polietileno de alta densidade, Hansen.

1. INTRODUÇÃO

Nanocristais de celulose (CNC) são nanomateriais derivados de biomassa estudados para aplicação como reforços em compósitos de matriz polimérica devido ao alto módulo de elasticidade longitudinal (≈ 130 GPa) e baixa densidade, decorrentes principalmente da elevada cristalinidade e das ligações de hidrogênio da sua

estrutura. Outras propriedades incluem renovabilidade, biocompatibilidade, não toxicidade e química de superfície ativa (1–4).

A dispersão eficiente dos CNCs em uma matriz polimérica representa um desafio significativo devido à sua tendência de aglomeração e auto-agregação durante o processamento. Essa aglomeração pode levar a uma perda considerável de propriedades nos materiais resultantes (1,4). De fato, as características hidrofílicas inerentes da nanocelulose foram identificadas levam a graves problemas de aglomeração quando incorporadas diretamente em matrizes poliméricas, mesmo quando se utiliza matrizes poliméricas polares (5).

Estratégias de compatibilização são essenciais para superar essa dificuldade, melhorando a adesão entre os CNCs e a matriz polimérica e garantindo uma dispersão uniforme (2,3,6). A seleção correta de materiais compatíveis é uma etapa fundamental e essencial para obter formulações químicas estáveis e bem-sucedidas (7), sendo este um pré-requisito para a formação de soluções, dispersões ou emulsões, bem como para o processamento de nanocompósitos. Uma opção interessante para essa seleção de candidatos é utilizar parâmetros de solubilidade de Hansen, que auxiliam a escolha de polímeros e aditivos que favoreçam a interação físico-química entre os componentes (8–10).

Uma das estratégias para a compatibilização de CNC e PEAD é usar polióis. Na literatura, o polietileno glicol (PEG) é citado como um agente compatibilizante eficaz, melhorando a dispersão, as propriedades mecânicas, a estabilidade térmica e as propriedades de barreira. A funcionalização de CNCs com PEG aumenta a compatibilidade com polímeros hidrofóbicos pelo aumento da molhabilidade, e também da hidrofiliidade e a biocompatibilidade dos compósitos, tornando-os adequados para diversas aplicações (11,12).

Outro candidato a compatibilizante é um poliol natural, como o óleo de mamona (OM), que possui uma cadeia carbônica e grupos hidroxilas para interagir com partículas hidrofílicas. Shang et al. (13) funcionalizaram CNC com OM por dois métodos diferentes, envolvendo OM com tiol, e empregando diisocianato como agente aglutinante, que resultaram na redução do componente polar da energia de superfície para quase zero. A CNC funcionalizada com OM apresentou boa dispersão em alguns solventes de baixa polaridade.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a compatibilização entre PEAD e CNC utilizando polióis, utilizando parâmetros de solubilidade, medidas dinâmico-mecânicas e avaliações de cor.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foi empregado o polietileno de alta densidade (PEAD) desenvolvido para rotomoldagem (grade HD4601) da Braskem, com densidade de 0.942 g/cm^3 e MFI de 2.0 g/10 min (190°C , 2.16 kg – ASTM D-1238). A celulose nanocristalina (CNC), obtida da CelluForce, possui tamanho de partícula $<150 \text{ nm}$ e densidade entre $0,4 - 0,6 \text{ g/cm}^3$. O PEG, possui massa molar de 1450 g/mol , densidade específica $1,0919 \text{ g/mL}$ a 60°C , e solúvel em água a 25° em $\approx 720 \text{ mg/mL}$. O OM possui número de hidroxila 160 mg.KOH/g , peso molecular 933 g/mol , viscosidade a 25°C de 640 mPa.s e densidade específica $0,961 \text{ g.cm}^{-3}$, obtida da Alpha Química Ltda, Brasil. Para estudo do parâmetro de solubilidade, foram utilizados 35 solventes, como descrito na literatura (9).

2.1. Parâmetro de solubilidade

A CNC, os polióis PEG e o OM foram submetidos à avaliação dos parâmetros de solubilidade de Hansen (HSPs). Para isso, os solutos foram testados em 35 diferentes solventes, utilizando-se uma proporção de 1 mg de soluto para cada 1 mL de solvente. As misturas foram submetidas a um banho ultrassônico por 10 min e, em seguida, deixadas em repouso por 120 h . Após esse período, as soluções foram analisadas, atribuindo-se um valor de 1 para os casos em que houve dissolução e 0 para os que não apresentaram dissolução (9). Os HSPs são formados por forças apolares de dispersão ou dipolo induzido (δ_D), as forças dipolo polares ou permanentes (δ_P) e as ligações de hidrogênio (δ_H) dos solventes são tabeladas e foram retiradas do livro de Hansen (7). Com o auxílio de programação no MATLAB, conforme realizado por Gharagheizi [14], foram calculadas as Distâncias de Energia Relativa (REDs) das misturas e os HSPs específicos da CNC, do PEG e do OM.

2.2. Processamento dos materiais

O processamento dos nanomateriais foi conduzido em misturador termocinético operando a 2640 rpm por um período de 10 min , onde as matérias-primas foram submetidas a altas taxas de cisalhamento. Esse processo resultou em

um aumento significativo da temperatura, atingindo em média 65 °C, e culminou na obtenção de um produto em pó. As formulações finais foram processadas em uma extrusora dupla rosca co-rotante Haake (L/D 25), com controle de temperatura de 135 °C na zona de alimentação, 140 °C na zona de compressão, e 150 °C na zona de dosagem. Posteriormente, o material foi peletizado em um granulador.

Os pellets resultantes foram utilizados para a moldagem por injeção de corpos-de-prova, realizada em uma HAAKE MiniJet II a uma temperatura de 190 °C e pressão de injeção de 4 bar. Os corpos-de-prova obtidos tinham dimensões aproximadas de $58,5 \pm 0,2$ mm de comprimento, $12,3 \pm 0,1$ mm de largura e $3 \pm 0,1$ mm de espessura. Quatro formulações diferentes foram preparadas, como detalhado na Tabela 1.

Tabela 1 – Descrição das formulações estudadas.

Formulação	PEAD	CNC	PEG	OM
PEAD	100%	0%	0%	0%
PEAD5CNC	95%	5%	0%	0%
PEAD5CNC5PEG	90%	5%	5%	0%
PEAD5CNC5OM	90%	5%	0%	5%

2.3. Caracterização dos materiais

As amostras foram caracterizadas quanto às suas propriedades dinâmico-mecânicas e de colorimetria. As propriedades de cor foram avaliadas utilizando um colorímetro Spectro-guide BYK. Para isso, os pellets foram prensados para formar placas finas sob uma temperatura de 150 °C e uma pressão de 3 ton por 2 min.

As propriedades dinâmico-mecânicas foram analisadas com o equipamento Discovery DMA 850, na faixa de temperatura de -80 °C a 100 °C, a uma taxa de aquecimento de 3 °C/min e frequência de 1 Hz. A $\tan(\delta)$ pode dar informações sobre a adesão entre os materiais, e quanto menor o pico do $\tan(\delta)$, maior a adesão (17). Em outras palavras, quanto menor a dissipação de energia provocada por aglomeração, melhor deveria ser a interface. O fator de adesão pode ser calculado pela Eq. (1):

$$A = \frac{1}{(1-\Phi_f)} \frac{\tan(\delta_c)}{\tan(\delta_p)} - 1 \quad (1)$$

Onde Φ_f é a fração volumétrica da carga;

$\tan(\delta_c)$ é a razão entre E''/E' do compósito; e,

$\tan(\delta_p)$ é a razão entre E''/E' do polímero.

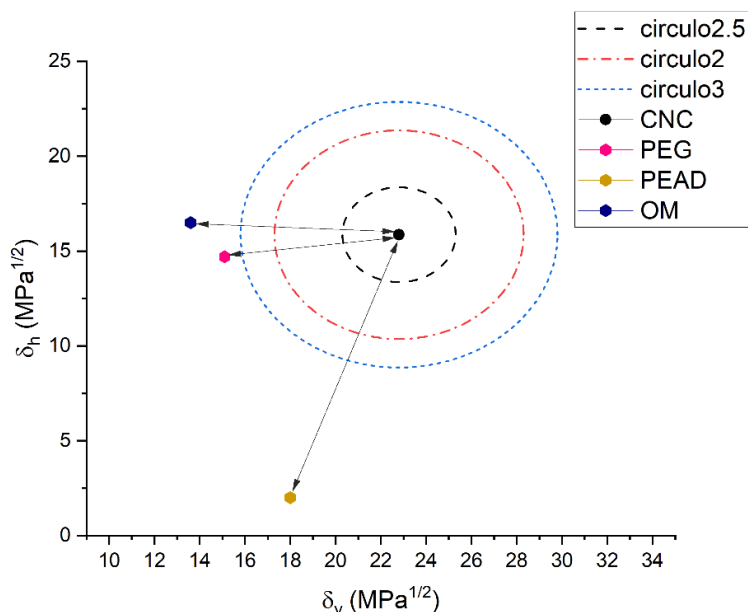
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a seleção de materiais compatíveis que pudessem auxiliar na compatibilização do CNC com a matriz polimérica de PEAD, realizou-se a determinação dos HSPs. Na Figura 1 é apresentado um gráfico bidimensional de Bagley com eixos δ_v e δ_h , no qual δ_h é tabelado pelo livro de Hansen (7) e $(\delta_v = \sqrt{\delta p^2 + \delta d^2})$ (14).

A região de miscibilidade que pode ser definida para sistemas com forças de van der Waals é delimitada por uma distância (D_{12}) de $\approx 2,5 \text{ MPa}^{1/2}$, podendo ser expandida para 5,5 ou 7 $\text{MPa}^{1/2}$ para outros sistemas com ligações de hidrogênio, a partir dessa distância é possível definir qual sistema apresenta maior compatibilidade, afetando significativamente sua dispersão (15).

O gráfico bidimensional mostra distâncias (D_{12}) para os pares CNC-PEG e CNC-OM de $D_{12} = 7,74 \text{ MPa}^{1/2}$ e $D_{12} = 9,51 \text{ MPa}^{1/2}$, respectivamente. Para os pares PEAD-PEG, PEAD-OM e PEAD-CNC, os valores são $D_{12} = 9,45 \text{ MPa}^{1/2}$, $D_{12} = 11,29 \text{ MPa}^{1/2}$ e $D_{12} = 10,93 \text{ MPa}^{1/2}$, respectivamente. Ou seja, quanto mais próximos estiverem, melhor é a compatibilização entre os materiais. Portanto, a utilização do OM e PEG combinados ao CNC e ao PEAD pode ser viável.

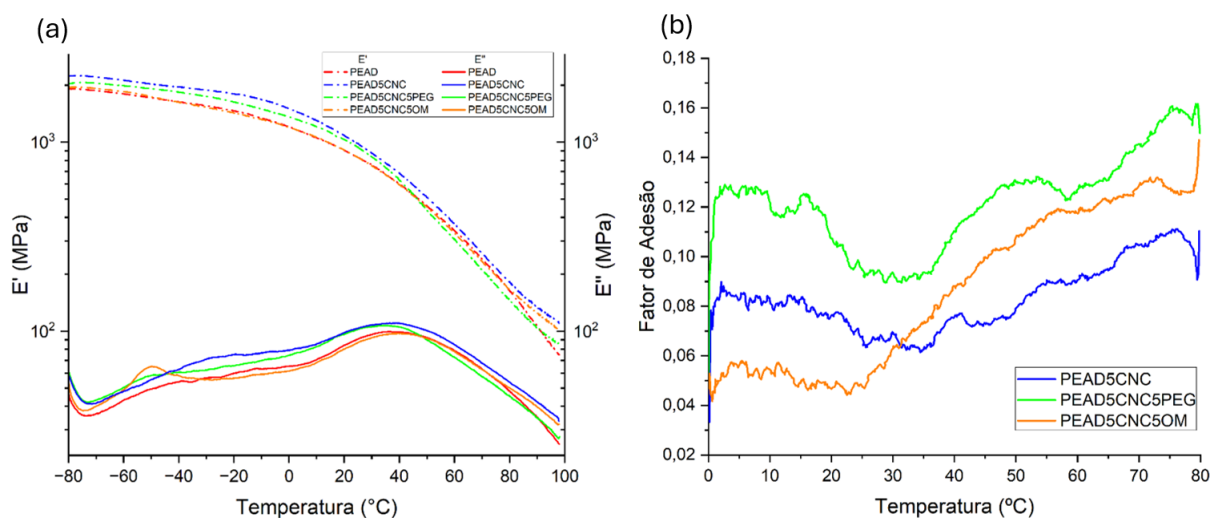
Figura 1 - Gráfico de solubilidade bidimensional.



A Figura 2(a) apresenta módulo de armazenamento (E') e módulo de perda (E'') em função da temperatura. As curvas indicam que todas as amostras possuem

comportamento pseudo-sólido. Observa-se para todas as amostras que o E' diminui com o aumento da temperatura, variando, para o PEAD, de ≈ 2237 MPa em -80 °C para $\approx 75,9$ MPa em 100 °C. Com relação ao E'' , o PEAD apresenta um aumento com o aumento da temperatura, com um pico de $99,3$ MPa a $\approx 35,6$ °C, diminuindo acima dessa temperatura, chegando a $\approx 25,75$ MPa em 100 °C. Todas as amostras apresentam esse comportamento, com picos entre 35 °C e 40 °C, exceto o PEAD5CNC5OM, com um pico de perda em aproximadamente -50 °C, relacionado a um estado sólido ou semi-sólido do OM, pois o seu ponto de congelamento é entre -10 °C e -18 °C (16).

Figura 2 – (a) E' e E'' em função da temperatura; (b) fator de adesão dos compósitos.



A Figura 2(b) apresenta as curvas do fator de adesão na faixa de temperatura entre 0 °C e 80 °C. As curvas demonstram uma tendência de aumento de adesão dos compósitos com o auxílio de ambos os polióis. Entre 0 °C e 25 °C, o PEG apresenta fator de adesão maior que o OM, já acima de 25 °C tanto PEG quanto OM demonstram uma certa efetividade, com fator de adesão maior que o compósito sem compatibilizante (PEAD5CNC). Assim, acima de 25 °C ambos compatibilizantes podem ser utilizados com bons resultados. Esse resultado correlaciona-se com o gráfico de parâmetro de solubilidade (Figura 1), comprovando que a solubilidade com os polióis aproxima a compatibilidade do CNC com o PEAD.

Na literatura, Sapkota *et al.* (18) estudou amostras de PEAD com 10% em peso de CNC processadas no estado fundido e observou um leve amarelamento

comparado ao PEAD puro. Isto foi justificado pelo fato de que os materiais lignocelulósicos iniciam sua degradação térmica em $\approx 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (19). A Figura 3 apresenta as amostras deste estudo e de fato observa-se um leve amarelamento nas amostras com CNC.

A Tabela 2 apresenta os resultados de colorimetria para ΔL (luminosidade), Δa (verde-vermelho), Δb (amarelo-azul), e ΔE (variação de cores total) (20). Vê-se que há pouca diferença nas cores entre as amostras, ou seja, a influência da CNC é limitada em termos de cores quando se utiliza condições adequadas de processamento.

Figura 3 – Aparência das placas finas dos nanocompósitos.

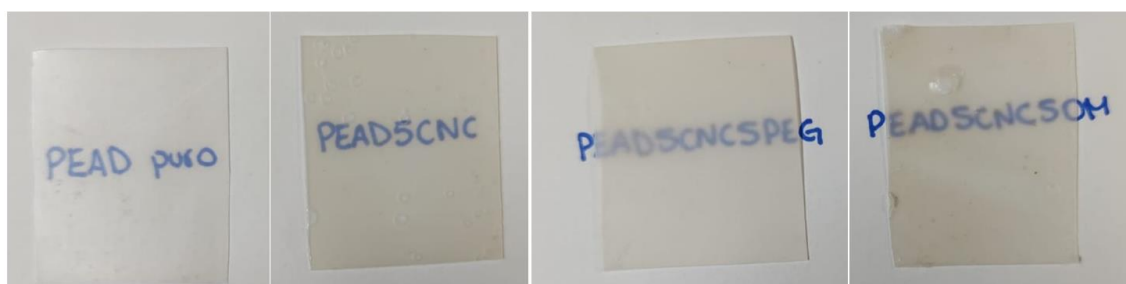


Tabela 2 – Resultados de colorimetria.

Amostra	ΔL	Δa	Δb	ΔE
PEAD	$-11,39 \pm 0,52$	$1,02 \pm 0,57$	$-1,05 \pm 0,52$	$11,51 \pm 0,51$
PEAD5CNC	$-12,15 \pm 0,19$	$0,69 \pm 0,02$	$1,98 \pm 0,22$	$12,33 \pm 0,22$
PEAD5CNC5PEG	$-11,17 \pm 0,26$	$0,73 \pm 0,04$	$2,21 \pm 0,34$	$11,41 \pm 0,31$
PEAD5CNC5OM	$-11,41 \pm 0,92$	$0,91 \pm 0,09$	$2,57 \pm 0,81$	$11,74 \pm 1,02$

4. CONCLUSÃO

A solubilidade dos materiais, calculada a partir dos parâmetros de solubilidade de Hansen, é fundamental na escolha adequada de combinações de materiais. Os HSPs indicaram que os polióis facilitam a compatibilização entre o CNC e o PEAD, o que foi confirmado por análises dinâmico-mecânicas, evidenciando um aumento na adesão entre esses materiais. Também, observou-se um leve amarelamento na amostra de PEAD com a adição do CNC, mas a adição dos compatibilizantes teve efeito limitado na coloração do produto final. Conclui-se, portanto, que ambos os polióis, PEG e OM, são eficazes na melhoria da compatibilização entre CNC, hidrofílico, e PEAD, hidrofóbico, aumentando a adesão interfacial e mitigando dificuldades decorrentes de suas características.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, Brasil) e à FAPERGS (n. 22/2551-0000839-9 - Inova Clusters Tecnológicos) pelo suporte financeiro.

6. REFERÊNCIAS

- (1) WANG, Y.; YU, Z.; DUFRESNE, A.; YE, Z.; LIN, N.; ZHOU, J. Quantitative Analysis of Compatibility and Dispersibility in Nanocellulose-Reinforced Composites: Hansen Solubility and Raman Mapping. *ACS NANO*, v. 15, n. 12, p. 20148–20163, 2021. doi.org/10.1021/acsnano.1c08100.
- (2) CUI, M.; WU, S.; LI, J.; ZHAO, Y.; ZHAI, W.; DAI, K.; LIU, C.; SHEN, C. An ultrasensitive flexible strain sensor based on CNC/CNTs/MXene/TPU fibrous mat for human motion, sound and visually personalized rehabilitation training monitoring. *COMPOSITES SCIENCE AND TECHNOLOGY*, v. 244, n. June, 2023. doi.org/10.1016/j.compscitech.2023.110309.
- (3) LIU, D.; HAN, K.; LYU, Y.; SHI, X. Performance and 4D Printing of Thermoplastic Polyurethane/Cellulose Nanocrystal-Poly(vinyl acetate) Nanocomposites. *ACS APPLIED POLYMER MATERIALS*, v. 6, n. 4, p. 2159–2168, 2024. doi.org/10.1021/acsapm.3c02506.
- (4) DIAS, O. A. T.; KONAR, S.; LEÃO, A. L.; YANG, W.; TJONG, J.; JAFFER, S.; CUI, T.; FILLETTER, T.; SAIN, M. Clean manufacturing of nanocellulose-reinforced hydrophobic flexible substrates. *JOURNAL OF CLEANER PRODUCTION*, v. 293, 2021. doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126141.
- (5) PENG, Y.; GARDNER, D. J.; HAN, Y. Characterization of mechanical and morphological properties of cellulose reinforced polyamide 6 composites. *CELLULOSE*, v. 22, n. 5, p. 3199–3215, 2015. doi.org/10.1007/s10570-015-0723-y.
- (6) MAGUNGA, L.; MAGAGULA, S. I.; MOTLOUNG, M. T.; LEBELO, K.; MOCHANE, M. J. Cellulose Reinforced Polyamide Composites: Effect of Preparation Method on Composite Properties. *CELLULOSE CHEMISTRY AND TECHNOLOGY*, v. 57, n. 9–10, p. 1087–1105, 2023. doi.org/10.35812/CelluloseChemTechnol.2023.57.96.
- (7) HANSEN, C. M. Hansen solubility parameters: a user's handbook. 2. ed., 2007.

- (8) KHEZRI, S.; JAFARI, P.; RAHIMPOUR, E.; JOUYBAN, A. Enhancing the equilibrium solubility of salicylic acid in aqueous media by using polyethylene glycols 200, 400 and 600 as cosolvents: Correlation and dissolution thermodynamics. JOURNAL OF CHEMICAL THERMODYNAMICS, v. 186, n. July, 2023. doi.org/10.1016/j.jct.2023.107135.
- (9) PEREIRA, C. N.; PAIM, L.; CRUZ, J. A.; DALL AGNOL, L.; MAULER, R. S.; BIANCHI, O. Determination of carbon nanoparticle dispersion solubility parameters using the classic Hansen and the DiPEVa method. JOURNAL OF MOLECULAR LIQUIDS, v. 393, 2024. doi.org/10.1016/j.molliq.2023.123540.
- (10) GÅRDEBJER, S.; ANDERSSON, M.; ENGSTRÖM, J.; RESTORP, P.; PERSSON, M.; LARSSON, A. Using Hansen solubility parameters to predict the dispersion of nano-particles in polymeric films. POLYMER CHEMISTRY, v. 7, n. 9, p. 1756–1764, 2016. doi.org/10.1039/c5py01935d.
- (11) GU, M.; JIANG, C.; LIU, D.; PREMPEH, N.; SMALYUKH, I. I. Cellulose Nanocrystal/Poly(ethylene glycol) Composite as an Iridescent Coating on Polymer Substrates: Structure-Color and Interface Adhesion. ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES, v. 8, p. 32565–32573, 2016. doi.org/10.1021/acsami.6b12044.
- (12) YU, H.; WANG, C.; ABDALKARIM, S. Y. H. Cellulose nanocrystals/polyethylene glycol as bifunctional reinforcing/compatibilizing agents in poly (lactic acid) nanofibers for controlling long-term in vitro drug release. CELLULOSE, v. 24, n. 10, p. 4461–4477, 2017. doi.org/10.1007/s10570-017-1431-6.
- (13) SHANG, W.; HUANG, J.; LUO, H.; CHANG, P. R.; FENG, J.; XIE, G. Hydrophobic modification of cellulose nanocrystal via covalently grafting of castor oil. CELLULOSE, v. 20, n. 1, p. 179–190, 2013. doi.org/10.1007/s10570-012-9795-0.
- (14) GHARAGHEIZI, F. New procedure to calculate the Hansen solubility parameters of polymers. JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, v. 103, n. 1, p. 31–36, 2007. doi.org/10.1002/app.23874.
- (15) CORREA, C. A.; RAZZINO, C. A.; HAGE, E. Role of maleated coupling agents on the interface adhesion of polypropylene-wood composites. JOURNAL OF THERMOPLASTIC COMPOSITE MATERIALS, v. 20, n. 3, p. 323–339, 2007. doi.org/10.1177/0892705707078896.
- (16) PEREIRA, C. N.; VEBBER, G. C.; MAULER, R. S.; BIANCHI, O. DiPEVa, an interactive method for adjusting the three-dimensional solubility parameters to surface

tension. JOURNAL OF MOLECULAR LIQUIDS, v. 339, p. 116799, 2021. doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116799.

(17) BIANCHI, O.; CRUZ, J. A.; PAIM, L.; LAVORATTI, A.; AL-MAQDASI, Z.; AMICO, S. C., FERNBERG, P.; JOFFE, R. Rheology, curing and time-dependent behavior of epoxy/carbon nanoparticles systems. JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, v. 141, n. 3, p. 1–12, 2024. doi.org/10.1002/app.54821.

(18) MUTLU, H.; MEIER, M. A. R. Review Article Castor oil as a renewable resource for the chemical industry. EUROPEAN JOURNAL OF LIPID SCIENCE AND TECHNOLOGY, v. 112, p. 10–30, 2010. doi.org/10.1002/ejlt.200900138.

(19) SAPKOTA, J.; NATTERODT, J. C.; SHIROLE, A.; FOSTER, E. J.; WEDER, C. Fabrication and Properties of Polyethylene/Cellulose Nanocrystal Composites. MACROMOLECULAR MATERIALS AND ENGINEERING, v. 302, n. 1, p. 1–6, 2017. https://doi.org/10.1002/mame.201600300.

(20) BENADUCCI, D.; BRANCIFORTI, M. C. Study of the thermal stability and mechanical properties of polyamide 6.6 nanocomposites with cellulose nanofibers. REVISTA MATÉRIA, v. 21, n. 4, p. 898–905, 2016. doi.org/10.1590/S1517-707620160004.0083.

(21) DALL AGNOL, L.; ORNAGHI, H. L.; ERNZEN, J. R.; DIAS, F. T. G.; BIANCHI, O. Production of a sprayable waterborne polyurethane coating with silver nanoparticles for combating SARS-CoV-2. JOURNAL OF COATINGS TECHNOLOGY AND RESEARCH, v. 20, n. 6, p. 1935–1947, 2023. doi.org/10.1007/s11998-023-00788-1.

COMPATIBILIZATION OF PEAD NANOCOMPOSITES WITH CNC USING POLYOLS

ABSTRACT

In the production of nanocomposites, it is common to find difficulties in compatibilizing non-polar thermoplastic polymer matrices, such as high-density polyethylene (HDPE), with polar reinforcements like cellulose nanocrystals (CNC), which hinders their interfacial interaction. One alternative to overcome that is using compatibilizers, which promote homogenization between matrix and reinforcement. This work aimed to evaluate the compatibilization between HDPE and CNC using polyols prepared in a thermokinetic mixer. Polyethylene glycol (PEG) and castor oil (CO) were used as compatibilizers, and the study was aided by Hansen solubility parameters. The dynamic-mechanical and colorimetric properties of the nanocomposites were also characterized. It was observed that both CO and PEG improve the compatibility of CNC with HDPE in the temperature range of 0-80 °C.

Keywords: Cellulose nanocrystals, nanocomposites, compatibilization, high-density polyethylene, Hansen.