



NANOCOMPÓSITOS DE PA6/CACO₃ E DE PA6/ RESÍDUOS DE IONÔMERO SURLYN™/CACO₃: PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS

R. Taveira Jr.¹; A. M. C. Souza^{1*}

1 Centro Universitário FEI, Av. Humberto de Alencar Castelo Branco, 3972, São Bernardo do Campo, São Paulo, 09850-901.

*amcsouza@fei.edu.br

RESUMO

Este trabalho teve o objetivo de estudar a influência da incorporação de nanopartículas de CaCO₃, nas proporções de 1, 3 e 5% em massa, na Poliamida 6 (PA6) pura e na blenda de PA6/rejeitos do ionômero Surlyn™ (80/20), provenientes de uma indústria de embalagens de cosméticos. Os nanocompósitos foram obtidos por extrusão, seguido da injeção dos corpos de prova e caracterizados por ensaios de resistência à flexão, impacto, DSC e HDT. A incorporação de CaCO₃ em PA6 pura resultou num aumento do módulo em flexão, da resistência à flexão e do HDT e numa redução da resistência ao impacto. A incorporação de CaCO₃ na blenda PA6/Surlyn™ além de promover um aumento do módulo em flexão e da resistência à flexão, também resultou num aumento de resistência ao impacto da blenda. A concentração de 1% em massa de CaCO₃ resultou no melhor desempenho mecânico da blenda.

Palavras-Chave: Ionômero Surlyn™, PA6, Blenda polimérica, Nanopartículas de CaCO₃; Tenacidade.

INTRODUÇÃO

A elevada produção de plástico associada a um baixo nível de reciclagem e um descaso no descarte destes materiais, resulta segundo a ONU no maior problema ecológico do século XXI (1). Algumas soluções de engenharia podem auxiliar na resolução deste problema, como por exemplo o desenvolvimento de polímeros biodegradáveis, a viabilização de processos de reciclagem e o reaproveitamento de produtos que seriam diretamente descartados.

Surlyn™ é o nome comercial de um ionômero (copolímero de etileno-ácido metacrílico) que apresenta em sua estrutura cátions de metais como sódio, zinco ou potássio, apresentando fortes interações eletrostáticas entre as cadeias poliméricas. Este material é bastante utilizado em embalagens de cosméticos devido a sua elevada transparência, brilho (2), o que o torna semelhante ao vidro. Seus resíduos de produção não são totalmente reutilizados, devido à perda de suas propriedades estéticas.

Tendo em vista o problema ecológico gerado por este material, estudos foram desenvolvidos no Centro Universitário da FEI com o objetivo de estudar novas blendas, compósitos e nanocompósitos que tenham em sua composição o Surlyn™ e/ou outros resíduos, podendo assim viabilizar a implementação de resíduos industriais em produtos comerciais permitindo assim amenizar os problemas ambientais oriundos destes resíduos (3-6).

No trabalho de Almeida e Souza (3), verificou-se que o Surlyn™ pode ser incorporado à Poliamida 6 (PA6), formando uma blenda com elevada tenacidade. No entanto, esta blenda apresenta um módulo de elasticidade reduzido, o qual acredita-se que pode ser elevado com a incorporação de pequenas quantidades de nano partículas de carbonato de cálcio (CaCO₃).

Portanto, este trabalho teve o objetivo de estudar a influência da incorporação de nanopartículas de CaCO₃, nas proporções de 1, 3 e 5% em massa, na Poliamida 6 (PA6) pura e em uma blenda de PA6 com rejeitos do ionômero Surlyn™, provenientes de uma indústria de embalagens de cosméticos. A blenda utilizada neste trabalho teve sua proporção fixa em 80% em massa de PA6 e 20% de ionômero Surlyn™.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho foram:

- Poliamida 6 Ultramid® B27 (PA6), fornecida pela Basf na forma de grânulos, com densidade de 1,12 a 1,15 g/cm³ e temperatura de fusão de 220 °C;
- Nanopartículas de carbonato de cálcio Socal 312 (CaCO₃), doadas pela Imerys Carbonates, com tamanho médio de partículas de 40 nm a 130 nm e densidade de 2,71 g/l (7);
- Resíduos do processo de moldagem por injeção do ionômero Surlyn™ (*grade* PC2000), doado pela empresa Albéa do Brasil Embalagens Ltda, na forma de resíduos picotados, cuja densidade é de 0,97 g/cm³ (ASTM D2792), índice de fluidez 4,5 g/10min (190 °C/2,16 kg) e temperatura de fusão de 84 °C (ASTM D 3417).

Preparação dos Nanocompósitos

As composições dos nanocompósitos de PA6 estudados são apresentadas na Tabela 1. A proporção de PA6/Surlyn™ foi mantida fixa em 80% em massa de PA6 e 20% de Surlyn™. As proporções de nanopartículas, foram de 1%, 3% e 5% em massa, em relação à massa total do nanocompósito.

Tabela 1 - Composição (% em massa) dos nanocompósitos estudados.

Código	PA6 virgem (%)	CaCO₃ (%)	Resíduos Surlyn™ (%)
PA	100	-	-
PA 1C	99	1	-
PA 3C	97	3	-
PA 5C	95	5	-
PAS	80	-	20
PAS 1C	79	1	20
PAS 3C	77	3	20
PAS 5C	75	5	20

Antes do processo de extrusão, a PA6 foi seca a 100 °C por 24 horas, em estufa a vácuo Vacucell 111 e os resíduos de Surlyn™ e o nanocarbonato de cálcio a 58 °C em uma estufa simples Fanem 520.

Todos os componentes foram misturados simultaneamente, em uma única etapa de processamento, utilizando-se uma extrusora de rosca dupla HAAKE™, modelo Rheomex PTW 16 OS, acoplada ao reômetro de torque, modelo PolyLab 900. As temperaturas ao longo do cilindro variaram de 220 a 240 °C e a velocidade de rotação das roscas foi de 200rpm. O filamento extrudado foi resfriado em água, granulado em picotador da SAGEC e seco à vácuo a 100°C por 12 horas.

Os corpos de prova foram então injetados utilizando uma injetora Battenfeld HM 60/350 (perfil de temperatura no cilindro: 220-265°C; pressão de injeção: 800 bar; temperatura do molde: 50°C).

Caracterização Térmica - DSC e HDT

Os ensaios de DSC foram realizados utilizando o equipamento Q20 da TA Instruments em atmosfera de nitrogênio. As amostras foram retiradas da região central da superfície de fratura dos corpos de prova de impacto. Estas foram

submetidas a aquecimento de 25°C a 250°C com uma taxa de 10°C por minuto. O grau de cristalinidade (X_c) da PA6 foi calculado conforme a Equação 1.

$$\%X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\circ \times \omega} \times 100\% \quad (1)$$

Sendo ΔH_m o calor de fusão da PA6 obtido no ensaio DSC, ΔH_m° o calor de fusão do polímero 100% cristalino de 230J/g para a PA6 (8) e ω a fração em massa de PA6 nos compósitos.

Os ensaios de HDT foram realizados no equipamento HDT-VICAT Ceast Italy, de acordo com a norma ASTM D648-16 método B. Neste ensaio, foram avaliados 5 corpos de prova para cada composição, utilizando uma tensão de flexão de 1,82 MPa, com uma taxa de aquecimento de 2°C/min e distância entre os pontos de fixação igual a $100 \pm 0,5$ mm.

Caracterização Mecânica: Ensaio de Flexão e de Impacto Charpy

Os ensaios de resistência à flexão foram realizados segundo a norma ASTM D790-17, utilizando a máquina universal de ensaios Instron 5567. Foram avaliados 5 corpos de prova por composição. A célula de carga utilizado foi de 5 kN, com velocidade de 1,3 mm/min, distância entre os apoios de 50 mm até romper ou alcançar 5% de deformação.

Para o ensaio de impacto Charpy, os corpos de prova foram, primeiramente, entalhados em um entalhador TMI 22/05, produzindo os entalhes com um ângulo de 45° e 2 mm de profundidade, segundo a norma ASTM D6110-10. O pêndulo utilizado foi o de 5,4 J. Foram ensaiados 5 corpos de prova para cada composição. O equipamento utilizado foi uma máquina de ensaios de impacto modelo Instron Ceast 9050 Italy.

Análise de variância - ANOVA

Os resultados dos ensaios mecânicos e térmicos foram validados por meio de análises de variância ANOVA fator único com repetição.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão apresentados os resultados da caracterização térmica e mecânica dos nanocompósitos obtidos.

DSC

A Tabela 2 apresenta a síntese dos resultados obtidos para os ensaios de DSC durante o 1º aquecimento e a Tabela 3 apresenta a compilação dos dados obtidos por meio de análises ANOVA da porcentagem de cristalinidade.

Tabela 2 - Síntese dos resultados dos ensaios de DSC durante o 1º aquecimento.

AMOSTRA	T _{M1} (°C)	T _{M2} (°C)	ΔH _M (J/G)	X _c (%)
PA PURA	222,6 ± 0,6	214,4 ± 1,8	89,7 ± 8,5	39,0 ± 3,7
PA 1C	223,7 ± 0,8	212,1 ± 1,3	93,4 ± 7,8	41,0 ± 3,4
PA 3C	225,3 ± 1,5	215,6 ± 1,5	91,6 ± 2,7	41,0 ± 1,2
PA 5C	224,1 ± 0,2	214,1 ± 2,7	86,6 ± 5,1	39,6 ± 2,4
PAS	222,5 ± 1,0	213,8 ± 0,7	66,8 ± 6,9	37,2 ± 3,4
PAS 1C	221,8 ± 3,0	211,8 ± 0,7	68,6 ± 5,8	37,8 ± 3,2
PAS 3C	222,7 ± 1,7	210,5 ± 0,2	75,6 ± 2,0	42,7 ± 1,1
PAS 5C	222,6 ± 0,8	209,0 ± 1,0	72,5 ± 2,2	42,0 ± 1,3

Tabela 1 – Análise ANOVA dos valores de porcentagem de cristalinidade obtidos durante o 1º aquecimento.

COMBINAÇÃO AVALIADA	F	VALOR-P	F-CRÍTICO
PA - PA1C - PA3C - PA5C	0,39	0,76	4,07
PA pura - PAS	0,38	0,57	7,71
PAS - PAS1C - PAS3C - PAS5C	3,89	0,06	4,07

A partir da análise ANOVA verificou-se que incorporação de Surlyn™ na PA6 não causou alterações significativas na temperatura de fusão e na cristalinidade do material pois $p > 0,05$, conforme evidenciado na Tabela 3. Comportamento semelhante foi verificado por Almeida e Souza (3).

A análise ANOVA também demonstrou que a incorporação de CaCO₃ na PA6, não promoveu mudanças significativas na cristalinidade da PA6 ($p > 0,05$,

Tabela 3), diferente do que fora observado por exemplo por Molina (9) em amostras de PA6 com 5% de nanopartículas de CaCO₃.

Ensaio de Flexão

As Figuras 1 e 2 apresentam os resultados da resistência à flexão e do módulo em flexão, respectivamente. As Tabelas 4 e 5 apresentam a compilação dos dados obtidos por meio de análises ANOVA da resistência à flexão e do módulo em flexão, respectivamente.

Figura 1 - Resultados da resistência à flexão.

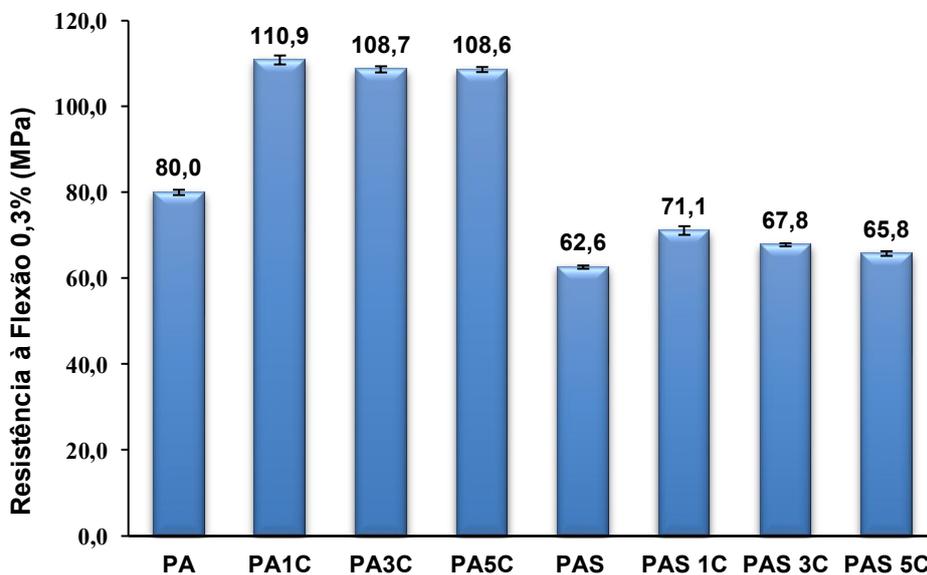


Figura 2 - Resultados do módulo em flexão a 0,3% de deformação.

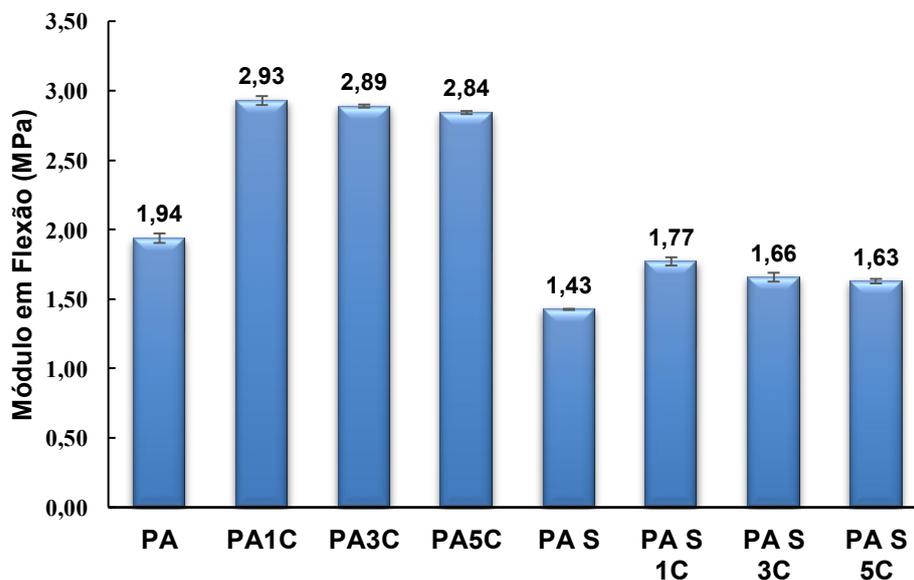


Tabela 4 - Resultados da análise via ANOVA para a resistência à flexão.

COMBINAÇÃO AVALIADA	F	VALOR-P	F-CRÍTICO
PA - PA1C - PA3C - PA5C	1105,93	$8,2 \times 10^{(-11)}$	4,07
PA1C - PA3C - PA5C	13,11	$6,4 \times 10^{(-3)}$	5,14
PAS - PAS 1C - PAS 3C - PAS 5C	113,71	$6,7 \times 10^{(-7)}$	4,07
PAS 1C - PAS 3C - PAS 5C	23,53	$1,4 \times 10^{(-3)}$	5,14

Tabela 2 - Resultados da análise via ANOVA para módulo em flexão.

COMBINAÇÃO AVALIADA	F	VALOR-P	F-CRÍTICO
PA - PA1C - PA3C - PA5C	1123,06	$7,74 \times 10^{(-11)}$	4,07
PA1C - PA3C - PA5C	7,53	0,02	5,14
PAS - PAS 1C - PAS 3C - PAS 5C	96,44	$1,28 \times 10^{(-6)}$	4,07
PAS 1C - PAS 3C - PAS 5C	45,51	$2,37 \times 10^{(-4)}$	5,14

Ao compararmos a PA6 pura com a blenda PA6/S observa-se que o Surlyn™ reduz a resistência máxima à flexão da PA6. Essa observação é suportada pela análise ANOVA, com $p < 0,05$, conforme evidenciado na Tabela 4. Este resultado era esperado uma vez que o Surlyn™ apresenta propriedades inferiores à PA6 quanto à resistência à flexão. Almeida e Souza (3) obtiveram resultados semelhantes.

A adição de CaCO_3 resultou em uma elevação da resistência máxima à flexão, corroborando o trabalho de Teotonio (10), para a PA12, e o trabalho de Molina (9), para concentrações maiores de CaCO_3 . Observa-se que este aumento se deu de forma decrescente com o aumento da concentração do CaCO_3 ($p < 0,05$, Tabela 4). Este comportamento pode estar relacionado à aglomeração das partículas que atuam como concentradores de tensão na matriz e também à presença de ácido graxo na superfície das nanopartículas utilizado para evitar a aglomeração destas.

A amostra contendo 1% de CaCO_3 se destaca entre as demais, apresentando um aumento de 51,12% em relação a PA6 pura e de 24,25% em relação a blenda PA6/Surlyn™ pura.

O mesmo padrão de comportamento foi observado para o módulo em flexão a 0,3%, ou seja, o Surlyn™ promoveu uma redução do módulo da PA6. As nanopartículas promoveram um aumento do módulo da blenda polimérica em

todos os casos, sendo este aumento decrescente com o aumento da concentração de carga nanométrica ($p < 0,05$, Tabela 5).

Os aumentos obtidos com a incorporação de 1% de CaCO_3 na PA6 pura e na blenda polimérica foram de 39% e de 14%, respectivamente.

Ensaio de Impacto Charpy com Entalhe em V

A Figura 3, apresenta os valores de resistência ao impacto Charpy. Os resultados da análise ANOVA são apresentados na Tabela 6.

Figura 3 - Resultados da resistência ao impacto.

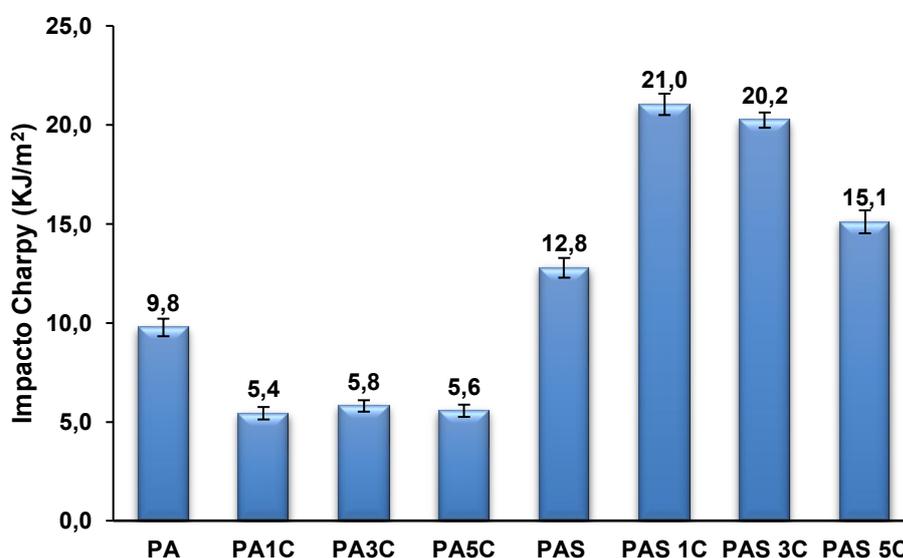


Tabela 4 - Resultados da análise via ANOVA para a resistência ao impacto.

COMBINAÇÃO AVALIADA	F	VALOR-P	F-CRÍTICO
PA1C - PA3C - PA5C	2,27	0,14	3,68
PAS 1C - PAS 3C - PAS 5C	239,83	$4,11 \times 10^{-12}$	3,68

A incorporação de CaCO_3 na PA6 pura resultou em um decréscimo significativo na resistência ao impacto. Não houve diferença significativa entre as composições contendo diferentes concentrações de CaCO_3 ($p > 0,05$ na Tabela 4).

Comparando-se os valores da PA6 pura e da blenda PA6/S, observa-se que o Surlyn™ atua como modificador de impacto da PA6 promovendo um

aumento de 30,94% na resistência ao impacto da PA6. O mesmo fenômeno fora observado no trabalho de Almeida e Souza (3).

A incorporação de 1% de CaCO_3 na blenda PA6/S foi capaz de elevar a resistência ao impacto da blenda em 64,63%. Comparando-se o nanocompósito com a PA6, observa-se um aumento de 215,57%. A resistência ao impacto das blendas decresce de maneira significativa com o aumento da concentração de CaCO_3 ($p < 0,05$ na Tabela 4). Este efeito pode estar relacionado à aglomeração das nanopartículas.

Tendo em vista que o CaCO_3 sozinho não é capaz de promover um aumento na resistência ao impacto da PA6, o aumento da resistência ao impacto observado principalmente na amostra contendo 1% de CaCO_3 em relação a blenda pura pode estar relacionado a um efeito sinérgico entre a nanopartícula e o Surlyn™, que já atuava como modificador de impacto.

Torrecilas e colaboradores (11) constataram que a MMT é capaz de limitar e/ou restringir o fenômeno de coalescência das gotículas de SEBS em uma matriz de polipropileno (PP), uma vez que a nanopartícula forma uma barreira ao se alocar nas redondezas da gotícula elastomérica, o que resulta na redução do tamanho das gotas distribuídas pela matriz. Esta morfologia com menor tamanho de fase dispersa resulta em uma maior resistência ao impacto. Este mesmo fenômeno pode ter ocorrido nas blendas estudadas neste trabalho.

Ensaio de HDT

A Figura 4 apresenta os resultados dos ensaios de HDT. Os resultados da análise ANOVA são apresentados na Tabela 5.

Observa-se que a adição de Surlyn™ não alterou a temperatura de deflexão térmica da PA6, fato comprovado pela análise via ANOVA apresentada na tabela 4 ($p < 0,05$). A adição de nanopartículas de CaCO_3 resultou no aumento significativo do HDT da PA6 pura em todas as concentrações de CaCO_3 ($p < 0,05$, Tabela 4) assim como visto por Duleba e colaboradores (12) que relataram efeitos semelhantes na PA6 contendo outras nanopartículas.

Figura 2 - Resultados do ensaio de HDT.

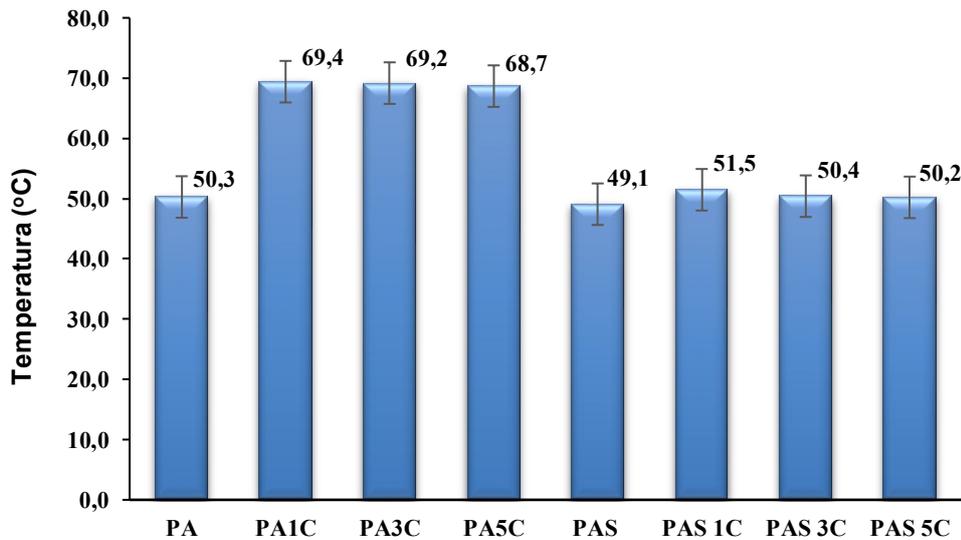


Tabela 5 - Resultados da análise ANOVA para HDT.

COMBINAÇÃO AVALIADA	F	VALOR-P	F-CRÍTICO
PA - PAS	2,34	0,20	7,71
PA1C - PA3C - PA5C	1,16	0,37	5,14
PAS - PAS 1C - PAS 3C - PAS 5C	9,86	$4,6 \times 10^{(-3)}$	4,07
PAS 1C - PAS 3C - PAS 5C	6,39	0,03	5,14

CONCLUSÃO

Com base nos resultados é possível concluir que tanto a incorporação de Surlyn™ como CaCO₃ na PA6 não causou alterações significativas na temperatura de fusão e na cristalinidade desta.

A incorporação de nanopartículas de CaCO₃ na PA6 pura, é capaz de promover o aumento do HDT, da resistência à flexão e do módulo em flexão. No entanto, promove a redução da resistência ao impacto. Estas propriedades com exceção da resistência ao impacto, tendem a reduzir com o aumento da concentração de nanopartículas. Este fenômeno pode estar relacionado à aglomeração das nanopartículas e/ou a presença de ácido graxo na superfície das nanopartículas.

A incorporação de nanopartículas de CaCO₃ na blenda PA6/Surlyn™ é capaz de promover o aumento do HDT, da resistência à flexão e do módulo em

flexão, indicando que as nanopartículas têm capacidade de recuperar as propriedades mecânicas das blendas poliméricas. Também é capaz de promover aumento da resistência ao impacto, o que indica que há um efeito sinérgico das nanopartículas com o Surlyn™. As propriedades avaliadas também tendem a reduzir com o aumento da concentração de nanopartículas.

A blenda contendo 1% de CaCO₃ apresenta o melhor balanço de propriedades, atingindo em diversas situações um desempenho próximo ou equivalente ao da PA6, além de apresentar uma excelente resistência ao impacto, dando indícios de ser capaz de atuar como um produto industrial, visando a diminuição de resíduos industriais de Surlyn™.

AGRADECIMENTOS

Os pesquisadores envolvidos neste trabalho agradecem à Silgan Dispensing pela doação do resíduo de Surlyn™, à Imerys Carbonates pela doação do nano CaCO₃. À FEI, à CAPES-PROAP e ao CNPq pelo apoio financeiro (Processo: 405522/2021-5).

REFERÊNCIAS

1. KOLLURU, S.; THAKUR, A.; TAMAKUWALA, D.; KUMAR, V.V.; RAMAKRISHNA, S.; CHANDRAN, S. Sustainable recycling of polymers: a comprehensive review. POLYMER BULLETIN, v. 81, p. 9569, 2024. <https://doi.org/10.1007/s00289-024-05195-z>
2. PC 2000 Data Sheet – Surlyn PC 2000 Du Pont
3. ALMEIDA, L.J.; SOUZA, A.M.C. Reusing Ionomer Scraps as Impact Modifier in Polyamide 6. JOURNAL OF POLYMER AND THE ENVIRONMENT, v.28, p. 3129, 2020. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01836-2>
4. SOUZA, A.M.C.; BARBOSA, M.F. Reusing Surlyn® Ionomer Scraps in LDPE Blends: Mechanical and Thermal Properties. MATERIALS RESEARCH. v. 26, p. e20230019, 2023. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2023-0019>
5. SILVA, E. C. R. Influência da incorporação de resíduos industriais de ionômero nas propriedades mecânicas do PP copolímero heterofásico. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais). Centro Universitário FEI, São Bernardo do Campo, 2023.
6. AGUIAR JR.J.E.B. Propriedades mecânicas de blendas de PET reciclado/resíduos do ionômero Surlyn®. 23º Congresso Brasileiro de Ciência e

Engenharia de Materiais, realizado de 04 a 08 de novembro de 2020, Foz do Iguaçu, PR.

7. SOLVAY. SpecialChem the material selection platform. SpecialChem, 2019. Disponível em: <<https://polymer-additives.specialchem.com/product/a-solvay-social-312>>.
8. BLAINE, R. L. Polymer heat of fusion, TA instruments, 109. Lukens drive, new castle, DE 19720, USA.
9. MOLINA, L. M. Efeito do tamanho de partícula de carbonato de cálcio em poliamida. Dissertação (mestrado em Engenharia Mecânica). Centro Universitário FEI. São Bernardo do Campo. 2015.
10. TEOTONIO, R. M. D. S. Modificação das propriedades da poliamida 12 pela incorporação de carbonato de cálcio nanoparticulado. Dissertação (mestrado em Engenharia Mecânica). Centro Universitário FEI. São Bernardo do Campo. 2020.
11. Torrecillas, H.V.; Costa, L.C.; Souza, A.M.C. Influence of mixing protocol on the morphology and mechanical properties of PP/SEBS/MMT and P/SEBS/PPgMA/MMT blends. Polymer Testing v. 72, p. 322, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.10.041>
12. DULEBA, B.; SPIŠÁK, E.; GREŠKOVIČ, F. Mechanical Properties of PA6/MMT Polymer Nanocomposites and Prediction Based on Content of Nanofiller. PROEDIA ENGINEERING. v. 96, P. 75, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.12.100>

PA6/CACO₃ AND PA6/SURLYN™/CACO₃ IONOMER WASTE NANOCOMPOSITES: MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES

ABSTRACT

This work aimed to study the influence of the incorporation of CaCO₃ nanoparticles, in proportions of 1, 3, and 5% by mass, in pure Polyamide 6 (PA6) and the blend of PA6/Surlyn™ ionomer waste (80/20) from a cosmetics packaging industry. The nanocomposites were obtained by extrusion, followed by injection of the specimens, and characterized by flexural and impact tests, HDT, and DSC. Incorporating CaCO₃ in pure PA6 increased the flexural modulus, flexural strength, and HDT and reduced the impact strength. Incorporating CaCO₃ in the PA6/Surlyn™ blend, in addition to promoting an increase in the flexural modulus and flexural strength, also increased the impact resistance of the blend. The concentration of 1% by mass of CaCO₃ resulted in the best mechanical performance of the blend.

Key words: Surlyn™ Ionomer, PA6, Polymer Blends, CaCO₃ nanoparticles; Toughness.