

PROPRIEDADES MECÂNICAS E MORFOLOGIA DE MISTURAS DE POLIPROPILENO E AMIDO TERMOPLÁSTICO

Carlos I. R. de Oliveira^{1*}, Kevin H. Kuroba¹, Vinícius P. de Almeida¹, Marisa C. G. Rocha¹

1 –Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro – IPRJ/UERJ, Nova Friburgo, RJ, carlosivan@iprj.uerj.br

ABSTRACT:

In this study, the morphology and mechanical properties of polypropylene(PP)/cornstarch blends was evaluated. The mixtures were prepared by melt mixing in a co-rotating twin-screw extruder. The starch content was 10, 20 and 30% (mass/mass). The tensile strength of PP showed a very small decrease with the addition of TPS, while the elastic modulus did not suffer any variation. The elongation at break decreased as the starch content increased due to poor interfacial interaction between the hydrophobic PP and hydrophilic starch. The starch incorporated in the PP matrix led to a significant increase in the impact strength of the final material. The scanning electron microscopy confirmed the lack of interfacial interaction between phases in the mixture.

Keywords: Polypropylene, Thermoplastic starch, Blends, Mechanical properties, Morphology

RESUMO:

No presente trabalho, a morfologia e as propriedades mecânicas de misturas PP/amido termoplástico (TPS) foram avaliadas. As misturas foram processadas em extrusora dupla rosca co-rotacional. O teor de amido presente nas misturas foi de 10, 20 e 30% (m/m). A resistência à tração do PP mostrou uma queda muito pequena com a adição do TPS, enquanto o módulo elástico não sofreu variação. O alongamento na ruptura decaiu com o aumento do teor de amido, devido à pobre interação interfacial entre a matriz hidrofóbica e a fase dispersa hidrofílica. A incorporação de amido na matriz de PP conduziu a um aumento significativo na resistência ao impacto do material final. A microscopia eletrônica de varredura confirmou a falta de interação interfacial entre as fases presentes na mistura.

Palavras-chave: Polipropileno, Amido termoplástico, Misturas, Propriedades mecânicas, Morfologia

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, devido à crescente preocupação com a preservação do meio ambiente, um número cada vez maior de trabalhos tem destacado o uso de polímeros derivados de fontes renováveis [1-4]. Esses polímeros representam uma potencial alternativa para solucionar os problemas relacionados ao desperdício de plásticos sintéticos no meio ambiente e, além disso, a substituição, pelo menos parcialmente, de polímeros derivados do petróleo [4].

Entre os diferentes polímeros biodegradáveis derivados de fontes renováveis,

Além disso, o amido apresenta um baixo custo quando comparado a outros polímeros derivados de fontes renováveis, além de ser um polímero termoplástico e biocompatível [5]. No entanto, o desenvolvimento de materiais à base de amido sozinho em substituição a polímeros sintéticos apresenta uma série de desvantagens. A principal delas é a elevada sensibilidade à umidade do amido, o que leva a obtenção de materiais com baixa estabilidade dimensional e baixas propriedades mecânicas [6,7].

O desenvolvimento de misturas ou compósitos entre o amido e diversos polímeros sintéticos é uma alternativa para superar a

hidrofilicidade do amido e melhorar suas propriedades mecânicas. Nas últimas décadas, a mistura de polímeros biodegradáveis, tais como o amido, com polímeros inertes, como as poliolefinas, tem recebido uma considerável atenção como alternativa para a redução de resíduos plásticos acumulados no ambiente [8-10]. O polipropileno (PP) é uma das resinas poliméricas mais utilizadas atualmente em todo o mundo. Devido a sua baixa densidade, boas propriedades térmicas e excelente processabilidade, o PP tem sido utilizado em diferentes aplicações na indústria. Diferentemente de misturas de polietileno/amido, há poucos estudos na literatura sobre misturas de polipropileno com amido [11].

No presente trabalho, misturas PP/amido termoplástico (TPS) foram obtidos em extrusora dupla rosca co-rotacional e avaliados quanto a morfologia e propriedades mecânicas. O teor de amido presente nas misturas foi de 10, 20 e 30% (m/m). Os diferentes materiais obtidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaios de resistência à tração e resistência ao impacto.

Experimental

Materiais

O amido de milho (Amidex 3001) foi fornecido pela Ingredion Brasil Ingredientes Industriais Ltda. (Mogi Guaçu, SP); o polipropileno (PP H501HC), com índice de fluidez (230°C/2,16 kg) de 3,5 g/10 min, foi fornecido pela Braskem; o glicerol P.A. foi fornecido pela Sigma-Aldrich (Duque de Caxias, RJ).

Obtenção do amido termoplástico (TPS)

Pré-misturas de amido de milho e glicerol foram obtidas em um misturador

convencional (Ika Works, Wilmington, NC, USA). O teor de glicerol das pré-misturas foi de 20% (baseado no peso seco do amido). O amido termoplástico (TPS) foi obtido em extrusora monorosca AX Plásticos com um perfil de temperatura de 70/90/90/90°C e velocidade de rotação de 90 rpm.

Processamento das misturas PP/amido termoplástico

O PP puro e as misturas PP/TPS foram processados em extrusora dupla rosca co-rotacional Leistritz ZSE 18 Maxx com perfil de temperatura de 160/170/170/180/180/185/185/190/190/190°C. A velocidade de rotação das roscas durante o processamento foi mantida em 500 rpm. A dosagem do material na zona de alimentação foi de 5 kg/h. As misturas foram processadas com três diferentes teores de amido termoplástico: 10, 20 e 30% (m/m).

Avaliação das propriedades mecânicas de tração

Ensaio de tração das diferentes amostras foram realizados em Máquina Universal de Ensaio Shimadzu AG-X Plus, equipada com garras para tração com distância de 50 mm e célula de carga de 5 kN. A velocidade de afastamento das garras foi de 10 mm/min. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM D638, com corpos de prova do tipo I. Os corpos de prova foram obtidos por injeção.

Resistência ao impacto Izod

Os ensaios de resistência ao impacto Izod foram realizados de acordo com a norma ASTM D256 em máquina tipo pêndulo CEAST 9050. Os corpos de prova foram obtidos por injeção, entalhados e submetidos ao teste de impacto do tipo Izod, empregando-

martelo com energia máxima de 0,5 J. Os corpos de prova foram obtidos por injeção.

Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia da superfície de fratura das misturas foi avaliada em um microscópio eletrônico de varredura HITACHI, modelo TM3000, utilizando-se uma voltagem de aceleração de 15 kV. A superfície das amostras foi recoberta por uma fina camada de ouro em um metalizador.

Resultados e Discussão

Propriedades mecânicas de tração

As propriedades mecânicas em tração do polipropileno e das misturas PP/TPS são apresentadas na Tabela 1. A análise dos dados tabelados mostra uma queda muito pequena nos valores do módulo de Young do PP com a adição do amido termoplástico (TPS). O aumento do teor de amido não alterou de maneira significativa os valores do módulo elástico. Esse resultado pode ser atribuído ao baixo teor de amido adicionado a matriz de PP. Alterações mais significativas nos valores de módulo elástico em misturas de poliolefinas com TPS geralmente são observados quando teores de amido acima de 30% (m/m) estão presentes na mistura [12].

Tabela 1: Propriedades mecânicas de resistência à tração do polipropileno e das misturas PP/TPS processadas em extrusora dupla rosca

Composição	Módulo de Young (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Deformação na ruptura (%)
PP	1267 ± 12	33,5 ± 0,2	388 ± 15
PP/TPS 90:10% (m/m)	1229 ± 8	31,1 ± 0,1	12 ± 1
PP/TPS 80:20% (m/m)	1248 ± 11	30,2 ± 0,3	13 ± 2
PP/TPS 70:30% (m/m)	1218 ± 19	28,1 ± 0,4	7 ± 1

Os resultados obtidos mostraram que houve uma queda muito pequena da resistência à tração do polipropileno com o aumento do teor de TPS, demonstrando que a adição do amido não alterou de forma significativa a resistência mecânica do material final. A mistura PP/TPS com 30% (m/m) de amido mostrou uma queda de apenas 16% dessa propriedade, quando comparada a resistência à tração do polipropileno. As misturas de poliolefinas com amido geralmente apresentam uma queda significativa na resistência à tração com o aumento do teor do polissacarídeo adicionado à mistura. Esse resultado é explicado pela baixa adesão interfacial entre os componentes da mistura, já que as poliolefinas apresentam um caráter hidrofóbico, enquanto o amido possui um forte caráter hidrofílico. Logo, a ação de cargas impostas às misturas, em geral, causa uma ruptura mecânica devido às propriedades fracas de adesão entre os dois componentes da mistura [13].

A Tabela 1 mostra também que o alongamento na ruptura diminuiu significativamente com a adição do amido termoplástico. Esse comportamento pode ser atribuído a falta de adesão interfacial entre as duas fases presentes na mistura. A adição de uma fase imiscível a uma matriz dúctil leva a uma redução significativa no alongamento na ruptura do material final. O alongamento na ruptura é altamente sensível a interação interfacial entre as fases dos componentes da mistura polimérica [13].

Resistência ao impacto Izod

A Fig. 1 apresenta os resultados da resistência ao impacto Izod do polipropileno e das misturas PP/TPS obtidas por extrusão. A resistência ao impacto do polipropileno virgem obtida foi de 25,5 J/m. A resistência ao impacto das misturas PP/TPS aumenta com o aumento do teor de amido adicionado às

misturas.

A mistura PP/TPS obtida com 20% (m/m) de teor de TPS mostrou uma resistência ao impacto de 45,4 J/m, o que corresponde a um aumento de 78% em relação à resistência ao impacto do polipropileno. Com a adição de um maior teor de amido (30% m/m), não foi observada uma variação significativa no valor da resistência ao impacto quando comparada a mistura com 20% do polissacarídeo. Apesar dos resultados da resistência à tração das misturas, principalmente o alongamento na ruptura, indicarem uma provável falta de adesão interfacial entre as fases de PP e amido, os resultados obtidos com a resistência ao impacto Izod mostraram que a fase de TPS leva a um aumento significativo nas propriedades de impacto do polipropileno. Uma avaliação das propriedades dinâmico-mecânicas do polipropileno e das misturas PP/TPS será realizada de modo a avaliar o comportamento viscoelástico dos materiais poliméricos e justificar o aumento da resistência ao impacto com o aumento da concentração de amido termoplástico.

Microscopia eletrônica de varredura

A análise da morfologia e da interação entre as fases de PP e TPS presentes nas misturas foi efetuada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Fig. 2 mostra as micrografias obtidas por MEV para a amostra de PP e para as misturas PP/TPS com aumentos de 1000 vezes.

Micrografias obtidas com menores aumentos (dados não mostrados) mostraram uma dispersão heterogênea da fase de amido pela matriz de PP. Nessas micrografias, a fase dispersa de amido apresenta diâmetros que variam de 10 a 300 μm . As micrografias apresentadas pelas misturas (Fig. 2) mostram características típicas de um compósito

imiscível.

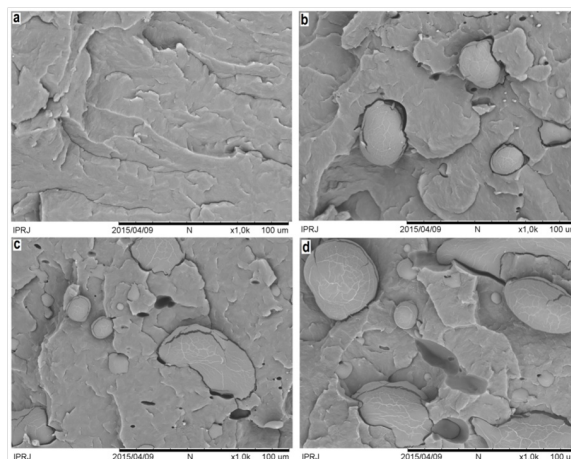


Figura 2: Micrografias obtidas por MEV para a amostra de polipropileno (a) e para as diferentes misturas obtidas por extrusão: PP/TPS 90:10% (b), PP/TPS 80:20% (c) e PP/TPS 70:30% (m/m) (d).

Micrografias obtidas com menores aumentos (dados não mostrados) mostraram uma dispersão heterogênea da fase de amido pela matriz de PP. Nessas micrografias, a fase dispersa de amido apresenta diâmetros que variam de 10 a 300 μm . As micrografias apresentadas pelas misturas (Fig. 2) mostram características típicas de um compósito imiscível. Por meio da observação das micrografias, é possível notar a presença de espaços vazios entre as duas fases, que revelam a ausência de interação entre a fase dispersa e a matriz polimérica. Os resultados obtidos com a análise da morfologia por MEV justificam os resultados encontrados na avaliação do alongamento na ruptura das diferentes misturas PP/TPS. Alguns trabalhos da literatura têm mostrado que a adição de agentes compatibilizantes em misturas de amido com poliolefinas proporciona uma maior interação entre as fases presentes na mistura e, conseqüentemente, melhora as propriedades mecânicas [14].

Conclusões

Os resultados obtidos com a avaliação

das propriedades mecânicas de tração das misturas PP/TPS mostraram uma redução significativa no alongamento na ruptura com a adição do amido termoplástico. A resistência à tração mostrou uma queda muito pequena, assim como o módulo elástico, quando comparados ao polipropileno. A observação desses resultados foi atribuída à concentração da fase dispersa presente na mistura e à pobre adesão interfacial entre o PP hidrofóbico e o amido hidrofílico. A resistência ao impacto Izod do polipropileno sofreu um aumento significativo com a incorporação do TPS. A falta de adesão entre as fases de PP e TPS foi confirmada por microscopia eletrônica de varredura.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) pelo apoio financeiro, a BRASKEM e a Ingredion Brasil Ingredientes Industriais Ltda. pela doação do polipropileno e do amido de milho, respectivamente.

Referências

1. FUKUSHIMA, K., ABBATE, C., TABUANI, D., GENNARI, M., CAMINO, G. (2009). Biodegradation of poly(lactic acid) and its nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 94, 1646-1655. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.07.001
2. OZKOC, G., KEMALOGU, S. (2009) Morphology, biodegradability, mechanical, and thermal properties of nanocomposite films based on PLA and plasticized PLA. *Journal of Applied Polymer Science*, 114, 2481-2487. doi: 10.1002/app.30772
3. NAMPOOTHIRI, K.M., NAIR, N.R., JOHN, R.P. (2010). An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology*, 101, 8493-8501. doi: 10.1016/j.biortech.2010.05.092
4. GAMEZ-PEREZ, J., NASCIMENTO, L., BOU, J. J., FRANCO-URQUIZA, E., SANTANA, O. O., CARRASCO, F., MASPOCH, L. (2011). Influence of crystallinity on the fracture toughness of poly(lactic acid)/montmorillonite nanocomposites prepared by twin-screw extrusion. *Journal of Applied Polymer Science*, 120, 896-905. doi: 10.1002/app.33191
5. ZHANG, Q.-X., YU, Z.-Z., XIE, X.-L., NAITO, K., KAGAWA, Y. (2007). Preparation and crystalline morphology of biodegradable starch/clay nanocomposites. *Polymer*, 48,7193-7200. doi: 10.1016/j.polymer.2007.09.051
6. MAGALHÃES, N. F., ANDRADE, C. T. (2009). Termoplastic corn starch/clay hybrids: effect of clay type and content on physical properties. *Carbohydrate Polymers*, 75, 712-718. doi: 10.1016/j.carbpol.2008.09.020
7. LI, H., HUNEAULT, M. A. (2011). Comparison of sorbitol and glycerol as plasticizers for thermoplastic starch in TPS/PLA blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 119, 2439-2448. doi: 10.1002/app.32956
8. BASTIOLI, C. (1998). Biodegradable Materials – Present situation and future perspectives. *Macromolecular Symposia*, 135, 193-204. doi: 10.1002/masy.19981350122
9. LÖRCKS, J. (1998). Properties and applications of compostable starch-based plastic material. *Polymer Degradation and Stability*, 59,245-249. doi: 10.1016/S0141-

10. RINDLAV-WESTLING, A., GATENHOLM, P. (2003). Surface composition and morphology of starch, amylose, and amylopectin films. *Biomacromolecules*, 4, 166-172. doi: 10.1021/bm0256810

11. FERREIRA, W. H., KHALILI, R. R., JUNIOR, M. J. M. F., ANDRADE, C. T. (2014). Effect of organoclay on blends of individually plasticized thermoplastic starch and polypropylene. *Industrial Crops and Products*, 52, 38-45. doi: 10.16/j.indcrop.2013.10.016

12. OROMIEHIE, A. R., TAHERZADEH IARI, T., RABIEE, A. (2012). Physical and thermal mechanical properties of corn starch/LDPE composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 127, 1128-1134. doi:10.1002/app.37877

13. PEDROSO, A. G., ROSA, D. S. (2005). Effects of compatibilizer PE-g-GMA on the mechanical, thermal and morphological properties of virgin and reprocessed LDPE/corn starch blends. *Polymers for Advanced Technologies*, 16, 310-317. doi:10.1002/pat581