

## **PROPRIEDADES TERMOMECÂNICAS DA POLIAMIDA-6 REFORÇADA COM CELULOSE NANOCRISTALINA TRATADA COM LÍQUIDOS IÓNICOS**

**RODRIGO PASSOS SCHWONKE<sup>1</sup>; ERICK NEI MORAIS<sup>2</sup>; RAFAEL DE AVILA DELUCIS<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Universidade Federal de Pelotas (UFPEL) – [roschwonke@hotmail.com](mailto:roschwonke@hotmail.com)

<sup>2</sup> Universidade Federal de Pelotas (UFPEL) – [moraiserickfb@gmail.com](mailto:moraiserickfb@gmail.com)

<sup>3</sup> Universidade Federal de Pelotas (UFPEL) – [rafael.delucis@ufpel.edu.br](mailto:rafael.delucis@ufpel.edu.br)

### **1. INTRODUÇÃO**

Nos últimos anos, o uso de nanocristais de celulose (CNCs) em matrizes poliméricas, como a poliamida-6 (PA6), tem sido amplamente estudado devido ao seu potencial para melhorar propriedades térmicas dos materiais compósitos. Jalili et al. (2015) e Correia et al. (2013) demonstraram métodos eficientes para o processamento de nanocompósitos, facilitando a aplicação de CNCs em compósitos de PA6. Ainda de acordo com esses autores, materiais celulósicos precisam ser funcionalizados a fim de conferirem propriedades melhoradas à PA6. Isto pois a presença de grupos hidroxila na superfície dos CNC confere a eles um caráter hidrofílico, o que pode resultar em baixa dispersão em matrizes apolares (como a PA6).

A funcionalização dos CNC para alcançar propriedades mecânicas e térmicas melhoradas tem envolvido técnicas como acetilação, esterificação, silanização, amidização e a oxidação (RANA; FROLLINI; THAKUR, 2021). Nessa perspectiva, os líquidos iônicos (LIs) como meio de reação para a funcionalização da CNC poderiam desempenhar um papel importante na melhoria da estabilidade térmica e da compatibilidade do CNC funcionalizado em matrizes poliméricas. O objetivo deste trabalho é investigar o impacto da funcionalização dos CNCs com líquidos iônicos nas propriedades térmicas da PA6, com foco em entender o desempenho térmico e termomecânico dos nanocompósitos obtidos.

### **2. METODOLOGIA**

O nanocristal de celulose (CNC) não é produzido em escala industrial no Brasil e, portanto, foi importado da empresa CelluForce®, localizada em Montreal, Canadá. O líquido iônico foi adquirido na empresa Sigma-Aldrich. O tratamento dos CNCs foi adaptado da metodologia descrita por Kerche et al. (2022). Resumidamente, 1 grama de CNC foi disperso em 100 mL de etanol com o auxílio de um processador ultrassônico de sonda, operando a 60% de amplitude em modo contínuo por 15 minutos, com a solução mantida em banho de gelo para evitar aquecimento excessivo. Em seguida, foi adicionado o líquido iônico 1-hexadecil-3-metilimidazólio (C16) à concentração de 1% em relação à massa de CNC, e a mistura foi submetida a um banho ultrassônico a 50 °C por 30 minutos. Posteriormente, o solvente foi removido utilizando um evaporador rotativo.

A poliamida-6 (PA6) com índice de fluidez de 29,8 cm<sup>3</sup>/10 min (medido a 235 °C/2,16 kg), especificação B300, foi fornecida pela empresa Polyform, Brasil. A PA6 foi seca a 80 °C por 24 horas, e os CNCs foram secos a 40 °C pelo mesmo período, para garantir a remoção de umidade residual antes do processamento. Os compósitos de PA6 com CNC foram preparados por mistura no estado fundido em uma extrusora de rosca simples da marca AX Plásticos, localizada no

Laboratório de Materiais Poliméricos da Universidade Federal de Pelotas (UFPel). O perfil de temperatura utilizado foi de 200 °C na zona 1 e 220°C na zona 2, com temperatura da matriz de 215 °C. A rotação da rosca foi de 41 rpm. As concentrações de CNC na PA6 foram de 1% e 1,5%, gerando pellets extrudados que foram denominados "masterbatches". Após a extrusão, as amostras foram secas por 4 horas a 80 °C e, em seguida, moldadas por injeção a 6 bar, 260 °C, com um tempo de ciclo de 6 segundos, e temperatura do molde a 80 °C, para a confecção dos corpos de prova conforme a norma ASTM D-638, tipo IV. Tal equipamento é pertencente a uma empresa contratada da cidade de Caxias do Sul.

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada utilizando o equipamento TA Instruments modelo Q-50, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 800 °C, em atmosfera de nitrogênio, com aproximadamente 15 mg de cada amostra. As conclusões sobre a TGA foram inferidas com base nos demais resultados experimentais. A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada com o equipamento TA Instruments modelo Q-20, sob atmosfera inerte de nitrogênio a 50 mL.min<sup>-1</sup>. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min, variando de 25 a 250 °C, seguida de uma isoterma de 5 minutos a 250 °C. Aproximadamente 10 mg de cada amostra foram pesados em cadiños de alumínio hermeticamente selados. A análise dinâmico-mecânica (DMA) foi conduzida em um equipamento DMA Q850 (TA Instruments, New Castle, USA), na geometria de duplo engaste (dual cantilever). Os ensaios foram realizados na região linear viscoelástica, com amplitude de 1%, no intervalo de temperatura de -80°C a 180 °C, a uma taxa de aquecimento de 2 °C/min, e frequência de 100 Hz. Corpos de prova prismáticos com dimensões de 35 mm × 10 mm × 3,2 mm foram utilizados para os testes. Todos os equipamentos usados na caracterização dos compósitos são pertencentes ao Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os gráficos de TGA (Análise Termogravimétrica) e DTG (Derivada da Análise Termogravimétrica) apresentaram perfis semelhantes entre as amostras. O principal pico de DTG, que indica a máxima taxa de degradação térmica, ocorreu na faixa de 400 a 550 °C, com o valor máximo de degradação registrado entre 480 e 500 °C. As amostras contendo CNC tratado com líquidos iônicos exibiram um acréscimo de estabilidade térmica até 450 °C em comparação às amostras de PA6 pura e PA6 com CNC não tratado. Esse aumento na estabilidade térmica pode ser atribuído à funcionalização dos CNCs com o líquido iônico 1-hexadecil-3-metilimidazólio.

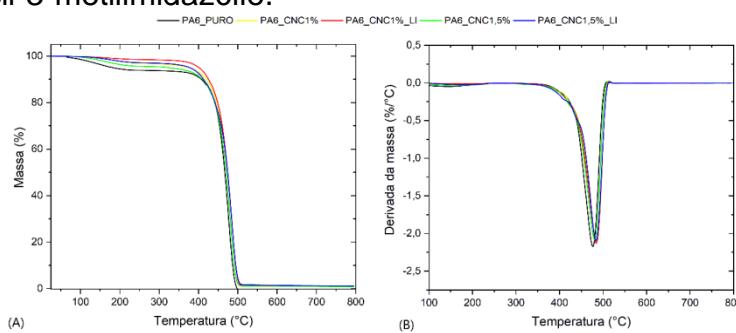


Figura 1 - Curvas termogravimétricas dos compósitos.

Os gráficos de DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura) mostraram um pico proeminente em todas as amostras em aproximadamente 225 °C. Esse pico corresponde à fusão da matriz de poliamida-6 (PA6), que normalmente ocorre nessa faixa de temperatura. A intensidade maior nas amostras com CNC funcionalizado por líquidos iônicos pode ser atribuída a uma mudança na cristalinidade ou à formação de fases interfaciais entre os CNCs e a matriz de PA6. A interação dos líquidos iônicos com os CNCs pode alterar a organização cristalina da matriz, resultando em uma maior absorção de calor durante a fusão.

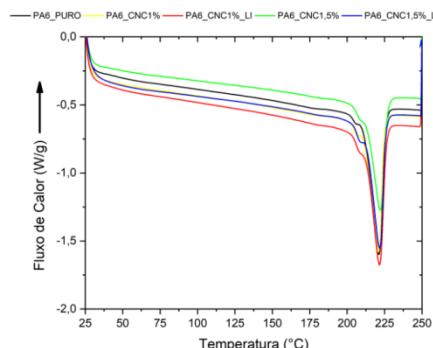


Figura 2 - Gráficos de calorimetria diferencia de varredura dos compósitos.

O gráfico de Módulo de Armazenamento ( $E'$ ) sobre a Temperatura apresentaram um formato semelhante, com uma redução moderada de -80 °C a 20 °C, seguida por uma diminuição mais acentuada até cerca de 60 °C, e, em seguida, uma nova redução em uma taxa moderada. As amostras contendo CNC não tratado (PA6+1%CNC e PA6+1,5%CNC) não exibiram mudanças aparentes no comportamento de  $E'$  em comparação à PA6 pura. Por outro lado, as amostras com líquido iônico (LI) apresentaram valores de  $E'$  superiores em comparação às demais, com PA6+1%CNC+LI mostrando superioridade até 20 °C e PA6+1,5%CNC+LI mantendo valores elevados até 120 °C. Esse resultado pode ser atribuído ao aumento da compatibilidade entre os CNCs e a matriz de PA6 devido à presença do líquido iônico 1-hexadecil-3-metilimidazólio.

O gráfico de Tan δ todas as amostras exibiram um comportamento trimodal, com picos proeminentes. O pico em -40 °C está associado à mobilidade de segmentos secundários da cadeia. O pico em 60 °C corresponde à transição vítreo ( $T_g$ ) da PA6, o pico em 110 °C pode estar relacionado à recristalização parcial ou à mobilidade de outras partes da estrutura do polímero. As amostras contendo CNCs tratados com líquidos iônicos mostraram um ombro proeminente em torno de 20 °C. Esse fenômeno pode estar relacionado à interação entre os grupos do líquido iônico e a matriz polimérica, criando uma nova fase interfacial com mobilidade distinta, indicando a existência de uma transição intermediária que pode refletir um aumento na rigidez interfacial devido à melhor compatibilização dos CNCs funcionalizados, sugerindo que a adição de CNCs funcionalizados com líquidos iônicos pode melhorar o desempenho viscoelástico dos compósitos.

Algo pertinente a ser mencionado é que esse ombro também apareceu na amostra PA6 com 1,5% de CNC não tratado. No entanto, essa amostra foi a única moldada em Porto Alegre, diferentemente das demais que foram moldadas em Caxias. Portanto, parece que esse comportamento distinto pode ser explicado pela diferença no processamento.

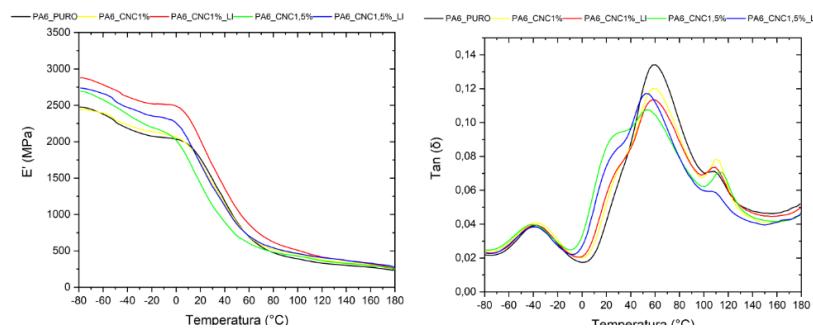


Figura 3 - Gráficos de análise dinâmico mecânica dos compósitos.

#### 4. CONCLUSÕES

Os resultados demonstraram que a funcionalização dos nanocristais de celulose (CNCs) com o líquido iônico 1-hexadecil-3-metilimidazólio aumentou a estabilidade térmica dos compósitos de PA6 até 450 °C e melhorou a compatibilidade entre os CNCs e a matriz polimérica, refletida em maiores valores de módulo de armazenamento ( $E'$ ) e na presença de uma nova fase interfacial observada nos gráficos de  $\tan \delta$ . A modificação também influenciou a cristalinidade da matriz, como evidenciado pelos gráficos de DSC, que apresentaram maior absorção de calor nas amostras com CNCs funcionalizados. O desempenho viscoelástico superior das amostras com CNCs tratados em relação às amostras de PA6 pura e PA6 com CNCs não tratados sugere que a adição de líquidos iônicos pode ser uma estratégia eficaz para aprimorar as propriedades mecânicas e térmicas de compósitos de PA6. Em etapas posteriores do projeto, visar-se-á o uso desses novos materiais como liners em vasos de pressão para a contenção de gases como o GNV e o H<sub>2</sub>.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CORREIA, V. C.; GUILHOTO, M. R.; MATTOSO, L. H. C.; et al. Improved thermal stability of cellulose nanocrystals through their nanocomposites with polyamide 6. **Cellulose**, Amsterdam, v. 20, n. 4, p. 1891-1904, 2013. DOI: 10.1007/s10570-013-0132-z.
- JALILI, M.; TORABI, S.; LEE, S. K.; et al. Effective methods for processing nanocomposites: Enhancing the thermal stability of cellulose and its use in PA6 composites. **Polymer Composites**, New York, v. 36, n. 9, p. 1680-1690, 2015. DOI: 10.1002/pc.22872.
- OBERLINTNER, A.; LIKOZAR, B.; NOVAK, U. Cellulose functionalization for improved mechanical and thermal properties of polymer composites. **Composites Science and Technology**, New York, v. 212, p. 1-10, 2021.
- RANA, S.; FROLLINI, E.; THAKUR, V. K. Cellulose nanocrystals functionalization for improving mechanical and thermal properties of composites: Advances in surface modification techniques. **Carbohydrate Polymers**, New York, v. 259, p. 117709, 2021.