

Compozite din polipropilenă și microfibrile celulozice obținute prin tratamente mecano - chimice

DENIS MIHAELA PANAITESCU^{1*}, PETRONELA NECHITA², HORIA IOVU³, MICHAELA DOINA IORGA¹, MARIUS GHIUREA¹, DANIELA SERBAN²

¹INCD Chimie și Petrochimie ICECHIM București, Splaiul Independenței, Nr. 202, 060021, București, România

²SC Cepohart SA Brăila, Str. Al. I. Cuza, Nr. 3, Brăila, România

³Universitatea Politehnică București, Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor, Splaiul Independenței, Nr. 313, 060042, București, România

Some methods for the preparation of cellulose microfibrils and polymer composites with such microfibrils are presented in this paper. Morphological aspects of microfibrils and their dispersion in the polymer matrix are characterized using SEM and optical microscopy. Cellulose microfibrils show a clear reinforcing effect of the polymer matrix as pointed out by mechanical characterization.

Keywords: polymer composites, cellulose microfibrils, mechanical properties

Problemele ecologice și dorința de conservare a calității mediului au determinat creșterea importanței materialelor din surse regenerabile. Compozitele realizate din polimeri și fibre naturale prezintă în același timp proprietăți mecanice bune și impact redus asupra mediului, fiind utile în industria de automobile, construcții de interior și decorări exterioare, medicină, ambalaje etc [1-2].

Sursele de microfibrile celulozice sunt mai ales lemnul, plantele anuale (paiele, trestia de zahăr), bacteriile și cochiliile animalelor marine, ele asigurând o gamă largă de proprietăți pentru micro (nano) fibrilele celulozice [3-4].

Comparativ cu agenții obișnuiți de ranforsare, precum fibrele de sticlă, fibrele celulozice prezintă caracteristici mecanice comparabile (datorită densității mai mici), dar mai slabe decât ale fibrelor de carbon, așa cum se observă în tabelul 1 [5].

Înțelegerea proprietăților acestui tip de fibrile este condiționată de cunoașterea structurii celulozei și a microfibrilelor celulozice. Celuloza din peretele celulei lemnoase este formată din regiuni ordonate, cu grad mare de cristalinitate numite cristalite, în care macromoleculele sunt așezate paralel, întrerupte prin zone în care gradul de orientare este mai puțin ordonat (fig.1 [6]).

Tabelul 1
PROPRIETĂȚILE MECANICE ALE FIBRELOR NATURALE COMPARATIV CU RANFORSANȚI UZUALI [5]

Fibre	Densitate [g/cm ³]	Alungire la rupere [%]	Rezistență la tracțiune [MPa]	Modulul Young [GPa]
Bumbac	1,5-1,6	7,0-8,0	290-600	5,5-12,5
Ln	1,5	2,7-3,2	345-1035	27,6
Ramie	-	3,6-3,8	400-940	61-128
Lemn moale	1,5	-	1000	40
Sticlă E	2,5	2,5	2000-3500	70
Carbon	1,4	1,4-1,8	4000	230

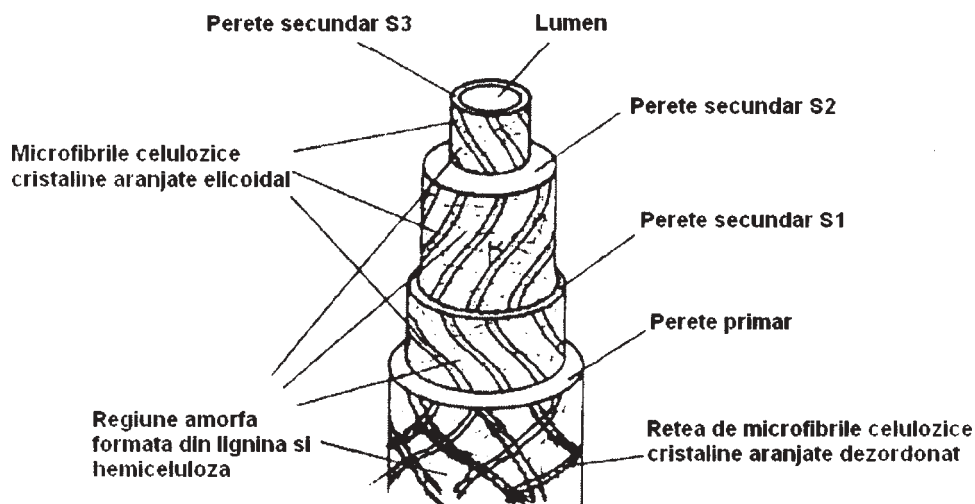


Fig. 1. Structura peretelui celulei lemnoase [6]

* email: panaitescu@icf.ro; Tel.: (+40) 021 316 30 88 / 123

Sursa	Dimensiuni		Factor de formă
	Lungime	Diametru	
Alge marine	Câțiva mm	5 – 20 nm	100
Celuloză bacteriană	300 nm	50 nm	-
Celuloză din lemn	300 nm	10 nm	30
Celuloză din tunicate	1000 – 2000 nm	10 – 20 nm	67 – 100
Celuloză din țesuturi de animale marine	240 nm	10 – 15 nm	15 - 24

Tabelul 2
DIMENSIUNILE
MICROFIBRILELOR DIN DIVERSE
SURSE [7]

Microfibrilele celulozice sunt structuri cristaline cu un diametru de 20 – 100 nm (în funcție de origine) și factor de formă ridicat (tabelul 2) [7].

Metodele de obținere a microfibrilelor celulozice cuprind mai ales procedee mecanice și chimice. Dintre procedeele mecanice, se menționează [8]:

- defibrarea/măcinarea fibrelor în prezența apei în echipamente specifice (holendre, mori conice, rafinoare cu discuri), în mori cu bile sau în mori coloidale;

- omogenizarea la presiune înaltă (150 MPa) și viteze ridicate de forfecare, în echipamente speciale, ulterior măcinării/defibrării în echipamentele menționate sau ulterior aplicării tratamentelor chimice;

- tratamentele cu ultrasunete aplicate mai ales după tratamentele chimice.

Dintre procedeele chimice se menționează [9]:

- extracție în soluții alcaline (NaOH sau KOH);
- hidroliza acidă cu acizi minerali diluați (HCl, HNO₃);
- hidroliza acidă cu acizi concentrați (H₂SO₄);
- hidroliza enzimatică.

Extracția alcalină (NaOH, KOH) conduce la umflarea peretelui celular al fibrelor și la creșterea suprafeței specifice, separând lignina. Are loc însă și o scădere a gradului de polimerizare și de cristalinitate al celulozei [9].

Hidroliza acidă cu acizi minerali diluați (HCl, HNO₃, H₂SO₄) favorizează procesul de co-cristalizare a fragmentelor microcristaline datorită desfacerii legăturilor glucozidice intrafibrilare și creșterii mobilității cristalitelor, care se pot grupa astfel sub forma agregatelor. Se pot obține fragmente de fibre cu lungime de 20 - 100 μm. Dimensiunile microfibrilelor obținute și gradul lor de polimerizare depind de gradul de polimerizare a materialului fibros inițial supus tratamentului chimic, de concentrația acidului mineral, de durata și temperatura procesului, precum și de condițiile de uscare ale fibrilelor obținute [10].

În prezența acizilor concentrați are loc nu numai hidroliza domeniilor amorfe, ci și desfaceră punctelor de contact cristaline dintre microfibrilele parțial hidrolizate. Aplicarea unui tratament mecanic intensiv, ulterior acțiunii chimice, conduce la îndepărtarea de nano-fragmente din structura microfibrilelor celulozice. Aceste nano-fragmente au un diametru de 20 - 40 nm și o lungime de 150 - 300 nm și sunt agregate formate din cristalite cu diametrul de 10 - 12 nm și lungimea de 40 - 60 nm.

În acest articol se prezintă mai multe metode de obținere a microfibrilelor celulozice și a compozitelor formate din aceste microfibrile și polimeri termoplastici. Atât microfibrilele celulozice cât și materialele compozite sunt caracterizate pentru evidențierea unor aspecte morfo-structurale precum și a efectului de ranforsare al microfibrilelor celulozice asupra matricei polimerice în care au fost introduse.

Partea experimentală

Materiale

Polipropilena homopolimer HP 501M (indice de fluiditate IF = 7,5 g/10 min, d = 0,90 g/cm³) de la firma Bassel a fost utilizată ca matrice polimerică pentru

obținerea materialului compozit. Ca agent de compatibilizare s-a folosit o polipropilenă maleinizată tip Polybond 3200 (MA-PP; 1 % anhidridă maleică, IF = 115 g/10 min, d = 0,91g/cm³). Pentru obținerea microfibrilelor celulozice tip S6 s-a utilizat celuloza sulfat înălbătită, din lemn de rășinoase iar pentru obținerea microfibrilelor tip F3 celuloză chimică (alfa celuloză 97%) din rășinoase sudice.

Obținerea microfibrilelor celulozice

Microfibrilele celulozice au fost obținute prin procedee mecanice combinate cu procedee chimice, după cum urmează:

- *Proba S6*- destrămarea în holendru de laborator, umflare în alcalii la temperatura camerei timp de 24 h, extracție cu acizi minerali diluați și extracție alcalină la temperatura de 80°C; după spălare și neutralizare fibrele celulozice au fost supuse unui tratament de hidroliză acidă (H₂SO₄ 20% la temperatura camerei).

- *Proba F3*- destrămarea în holendru de laborator, umflare în alcalii la temperatura camerei timp de 24 h, măcinare în holendru în prezența aditivilor, măcinare în moara coloidală; după spălare și neutralizare fibrele celulozice au fost supuse unui tratament de extracție acidă la cald în prezența acizilor minerali diluați (HCl 1M).

Obținerea compozitelor polimerice

Pentru amestecarea microfibrilelor celulozice cu polipropilena și cu agentul de compatibilizare s-a folosit un Brabender Plasticorder și s-a lucrat în următoarele condiții: temperatură 175-180°C, viteza rotorilor 75 min⁻¹/75min⁻¹, timpul de omogenizare 10 min. Probele folosite pentru măsurătorile mecanice au fost preparate prin presare folosind o presă cu încălzire electrică la temperatura de 190°C timp de 10 min și o forță de 50 kN.

Caracterizarea microfibrilelor celulozice

Microscopie optică

Microfibrilele celulozice obținute conform procedeelelor menționate au fost caracterizate dimensional (lungime, diametru, factor de formă) cu un microscop Magnum T (Medline Anglia), cu cameră foto de înaltă rezoluție și cu soft pentru prelucrarea datelor.

Microscopie electronică

Pentru caracterizarea morfologică a microfibrilelor utilizate la obținerea compozitelor polimerice s-a folosit un microscop electronic cu baleiaj Hitachi S2600N cu sonda Edax.

Caracterizarea compozitelor polimerice

Microscopie optică

Pentru caracterizarea dispersiei microfibrilelor celulozice în matricea de polimer s-a folosit un microscop optic MC 5-A (transmisie) cu cameră video color de înaltă rezoluție cuplat la un calculator PC Pentium IV. Probele vizualizate la acest microscop s-au prezentat sub formă de filme cu grosimea de ~ 80 μm.

Caracterizare mecanică

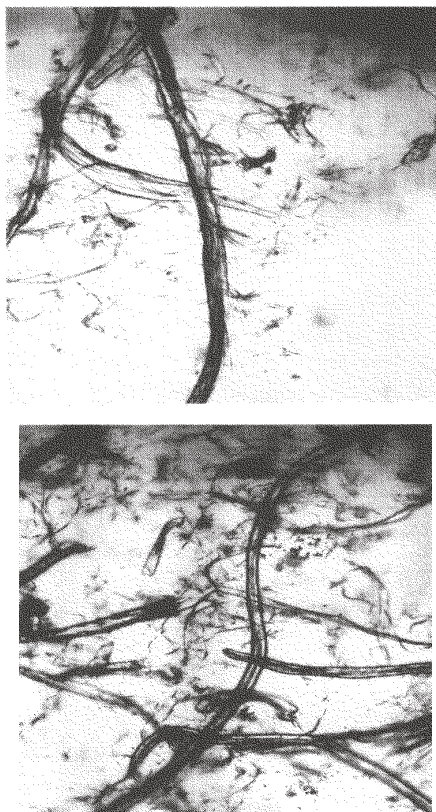
Proprietățile mecanice la tracțiune au fost determinate conform SR EN ISO 527:2000 pe epruvete tip IB cu viteza de încercare de 50 mm/min pentru determinarea rezistenței la tracțiune și 2 mm/min pentru determinarea modului de elasticitate.

Rezultate și discuții

Microfibrile celulozice

În figura 2 se prezintă imaginile obținute cu microscopul optic în cazul unor probe de microfibrile celulozice rezultate în urma unor procese de extracție și măcinare.

Se observă desprinderea microfibrilelor din fibrele inițiale de ~ 70 μm, dimensiunile fiind mai mici în urma măcinării în prezența unor aditivi. Diametrele microfibrilelor sunt în domeniul 4...28 μm iar lungimile sunt mult mai mari, în domeniul 100...800 μm, astfel încât factorul de formă este ~ 25.



a

b

Fig. 2. Fotografii obținute la microscopul optic Magnum T (transmisie), mărire x100, ale microfibrilelor celulozice în urma diverselor tratamente a) fibrele celulozice după extracție alcalină, măcinare în holendru și în moara coloidală, 5 - 28 μm; b) fibrele celulozice după extracție alcalină, măcinare aditivată în holendru și în moara coloidală, 4 - 14 μm

Fotografiile SEM ale microfibrilelor finale tip S6 și F3, folosite pentru realizarea materialelor compozite, rezultate în urma unor tratamente succesive mecano-chimice, sunt prezentate în figurile 3 a și b. În figura 3 a sunt prezentate microfibrilele tip S6 realizate prin tratamente combinate mecanice și chimice, iar în figura 3 b sunt prezentate microfibrilele tip F3 realizate prin tratamente mecanice combinate cu extracție acidă cu acizi minerali diluați.

Se observă desprinderea microfibrilelor cu diametru de 1-2 μm sau submicronic din agregate de dimensiuni mai mari, procesul fiind mult mai avansat în cazul microfibrilelor tip F3. Dacă în cazul probei S6 doar un număr mic de microfibrile cu diametru sub 1 μm este desprins parțial din agregate, în cazul probei F3 numărul

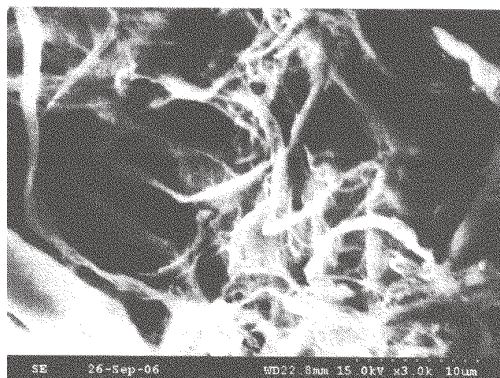


Fig. 3. Fotografii SEM ale microfibrilelor celulozice a) tip S6 mărire x1300; b) tip F3 mărire x 2000

microfibrilelor cu diametre submicronice desprinse total este mult mai mare. Dimensiunile microfibrilelor celulozice tip S6 sunt, în general, în domeniul micronic (diametrul 1...15 μm, lungimea peste 50 μm) iar diametrul microfibrilelor celulozice tip F3 intră în domeniul nano (800...5000 nm), lungimea fiind aceeași ca și la microfibrilele S6.

Compozite din polipropilenă și microfibrile celulozice

În figura 4 se prezintă fotografia unui film de material compozit (polipropilenă și microfibrile tip S6 10%), obținută la microscopul optic MC 5-A, prin transmisie. Se observă dispersia relativ omogenă a microfibrilelor în matricea polimerică, precum și orientarea aleatoare a microfibrilelor pe cele două direcții. Dimensiunile microfibrilelor variază puțin în domeniul 10...15 μm, ceea ce sugerează posibilitatea mărunțirii microfibrilelor în utilajele de prelucrare în timpul obținerii materialului compozit.

În figurile 5-6 se prezintă rezultatele obținute în urma caracterizării la tracțiune a compozitelor conținând polipropilenă și microfibrile celulozice tip S6 în concentrație 0...20%.

Se observă o ușoară creștere a rezistenței la tracțiune cu creșterea concentrației de microfibrile tip S6 în materialul compozit. Variația modului de elasticitate relativ (raportul dintre modulul de elasticitate la tracțiune al compozitului și cel al matricei polimerice) în funcție de concentrația de microfibrile S6 este aproximativ liniară, observându-se un ușor efect de armare prin creșterea de aproape două ori a modului la o concentrație de 20% microfibrile S6 în materialul compozit.

În figurile 7-8 se prezintă rezultatele obținute în urma caracterizării la tracțiune a compozitelor conținând polipropilenă și microfibrile tip F3 în concentrație 0...20%.

Se observă o scădere a rezistenței la tracțiune la o concentrație de 20% microfibrile tip F3 în materialul compozit și o creștere aproximativ liniară a modului de elasticitate relativ cu creșterea concentrației de microfibrile



Fig. 4. Fotografia filmului de compozit PP/S6 obținută cu microscopul optic MC 5-A (x 1000)

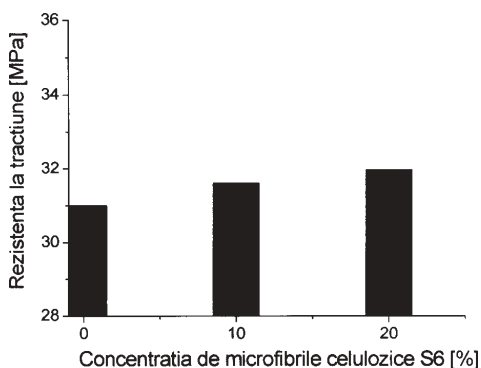


Fig. 5. Variația rezistenței la tracțiune a compozitului PP/S6 cu concentrația de microfibrile

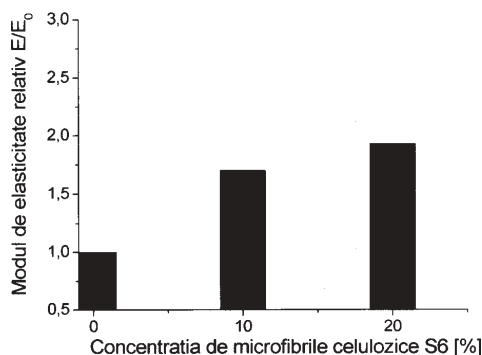


Fig. 6. Variația modului de elasticitate relativ a compozitului PP/S6 cu concentrația de microfibrile

F3 ca și în cazul compozitelor care conțin microfibrile S6. La o concentrație de 20% microfibrile F3 în compozit, modulul de elasticitate relativ practic se triplează comparativ cu materialul care nu conține microfibrile, evidențiindu-se astfel un important efect de armare asupra matricei de polipropilenă.

Concluzii

S-au realizat microfibrile celulozice prin aplicarea unor procedee mecanice (măcinare în holendru și în moara coloidală) combinate cu procedee chimice (extracție alcalină, hidroliză acidă) celulozei sulfat din lemn de rășinoase și, respectiv, celulozei chimice (alfa celuloză 97%) din rășinoase sudice.

Fotografiile SEM ale celor două tipuri de microfibrile folosite pentru realizarea materialelor compozite, rezultate în urma tratamentelor mecano-chimice, pun în evidență desprinderea microfibrilelor cu diametru de 1-2 μm sau chiar submicronic, din agregate de dimensiuni mai mari.

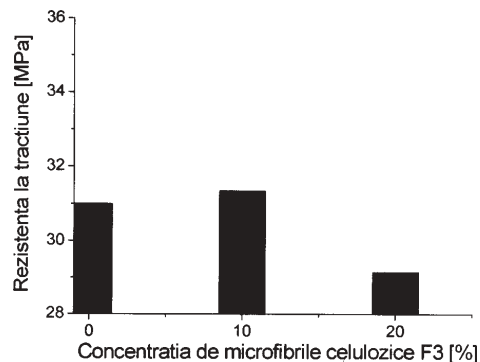


Fig. 7. Variația rezistenței la tracțiune a compozitului PP/F3 cu concentrația de microfibrile

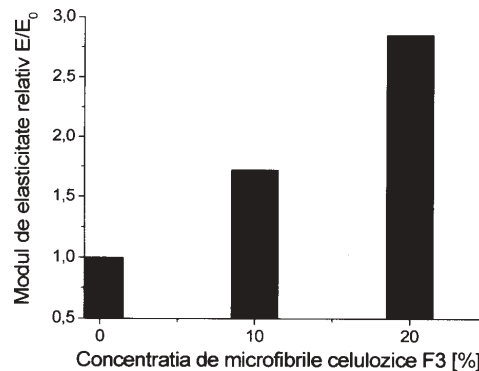


Fig. 8. Variația modului de elasticitate relativ al compozitelor în funcție de concentrația de microfibrile F3

Dimensiunile microfibrilelor celulozice tip S6 sunt în domeniul micronic (diametrul 1...15 μm, lungimea peste 50 μm), diametrul microfibrilelor celulozice tip F3 fiind de ordinul sutimilor de nanometri iar lungimea aceeași ca și la microfibrilele S6.

Procedeul de prelucrare folosit pentru obținerea compozitelor cu matrice termoplastică și microfibrile din cele două tipuri conduce la o dispersie relativ omogenă a microfibrilelor în matricea de polimer. Rezistența la tracțiune a compozitelor realizate variază puțin cu creșterea concentrației de microfibrile tip S6 sau F3 în domeniul testat (0...20%), dar modulul de elasticitate crește semnificativ (de două ori în cazul microfibrilelor S6 și de trei ori în cazul microfibrilelor F3) sugerând un efect de armare important al matricei polimerice.

Bibliografie

- GACITUA, W., BALLERINI, A., ZHANG, J., *Ciencia y tecnología*, **7**, nr. 3, 2005, p. 159
- PETERSSON, L., OKSMAN, K., *Compos. Sci. Technol.* **66**, nr. 13, 2006, p. 2187
- BOTARO, V. R., GANDINI, A., *Cellulose*, **5**, nr. 2, 1998, p. 65
- OKSMAN, K., CLEMONS, C., *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, nr. 9, 1998, p. 1503
- BLEDZKI A., K., GASSAN, J., *Prog. Polym. Sci.* **24**, nr. 2, 1999, p. 221
- GULLICHSEN, J., *Papermaking Science and Technology*, Tappi Press, 2000, p. 20
- BHATNAGAR, A., MOHIMI, M. S., Patent CA 2.437.616, 2005
- NAKAGAITO, A. N., YANO H., *Appl. Phys. A*, **78**, nr. 4, 2004, p. 547
- LINKO, M., *Adv. Biochem. Eng.*, **5**, 1977, p. 25
- MOHAMED, E., MOSTAFA, M., DUFRESNE, A., *Compos. Sci. Technol.*, **65**, nr. 10, 2005, p. 1520

Intrat în redacție: 5.04.2007

