

Compozite termoplastice cu microfibrile celulozice obținute prin tratamente mecanice

DENIS MIHAELA PANAITESCU¹, ILEANA MATASARU², HORIA IOVU³, MARIUS GHIUREA¹, MICHAELA DOINA IORGA¹, PAUL STANESCU³

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

² Institutul Național al Lemnului București, Str. Fabrica de Glucoză, Nr. 7, 020332, București, România

³ Universitatea Politehnică București - Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor București, Str. Polizu, Nr. 1-7, 011061, București, România

Renewable resources has become an important source for micro and nano fibrils preparation. Cellulose microfibrils with 1 - 10 nm diameter were prepared by mechanical treatment of wood fibers. Some properties of cellulose microfibrils and polymer composites with such microfibrils are presented in this paper.

Keywords: polimer composites, microfibrils, cellulose, polypropylene

Posibilitatea înlocuirii compozitelor din polimeri și fibre de sticlă cu materiale compozite celulozice, nedăunătoare mediului și sănătății umane reprezintă un obiectiv important pentru perioada actuală. Abundența materiei prime este un alt avantaj al utilizării umpluturilor celulozice în aplicații industriale, utilizare impulsivă și de presiunea din ce în ce mai mare asupra industriei de a folosi tehnologii ecologice.

Folosirea microfibrilelor celulozice cu diametre submicronice la obținerea de materiale compozite, determină obținerea unor materiale noi, prezentând proprietăți mult îmbunătățite comparativ cu materialele clasice din polimeri și produse celulozice tip făină de lemn, fibre naturale, rumegu^o s.a. Dimensiunile fibrelor celulozice (lungime, diametru, factor de formă) influențează capacitatea de dispersie a acestora în polimer, adeziunea la interfață și caracteristicile compozitului final [1-4].

Compozitele cu microfibrile celulozice sunt intens cercetate în perspectiva realizării unor materiale compozite cu proprietăți similare celor care conțin nanoargile [2]. Premizele sunt încurajatoare deoarece modulul lui Young al microfibrilelor celulozice cristaline, determinat experimental, este de 137 GPa, mai mare decât modulul fibrelor de sticlă (75 GPa), similar kevlarului și mai mare decât al oțelului [5]. Această rigiditate provine din structura cristalină care urmărește un aranjament supramolecular, elicoidal, foarte ordonat.

Unitățile fibrilare care rezultă din asocierea liniară a macromoleculor de celuloză au dimensiuni la nivel *nano* și sunt denumite *microfibrile* [6]. Aceste microfibrile au lățimi de 10-30 nm, grosimi mai mici și lungimi mari, astfel încât factorul de formă depășește valoarea 20. În secțiune transversală sunt constituite din 20-30.000 macromolecule de celuloză. Unitățile fibrilare se pot desface longitudinal, în elemente subfibrilare și lanțuri izolate, prin aplicarea unor tratamente mecanice și chimice. Dimensiunile microfibrilelor depind de sursa de celuloză, tratamentul aplicat și de gradul de defibrare. O imagine extrem de sugestivă a prezenței microfibrilelor de celuloză în lemn și a compoziției acestora este prezentată în figura 1 [6].

Nanostructurarea umpluturii organice se poate realiza printr-un proces mecanic, plecând de la pasta din lemn. Se pot obține structuri fibrilare cu diametre între 20 și 100 nm și cu lungimi de peste 200 nm. Când procesul mecanic este precedat sau urmat de un tratament chimic, se pot obține microfibrile cu diametrul de 5 - 10 nm. Defibrarea

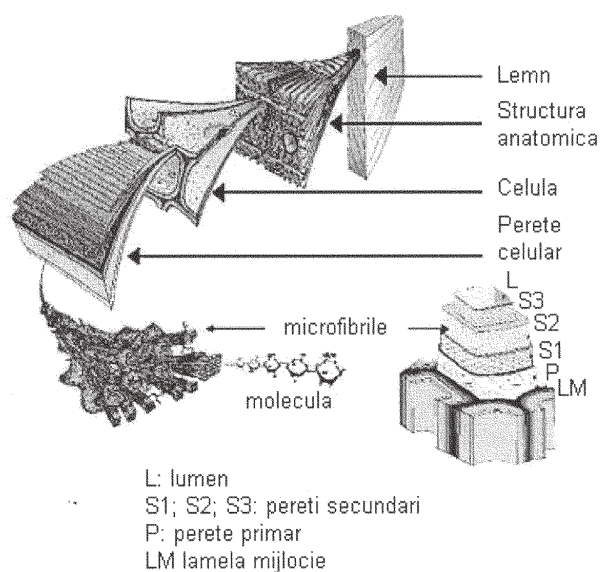


Fig. 1. Structura celulei lemnoase [6]

prin procedeele menționate modifică proprietățile fibrelor și induce o degradare mai mult sau mai puțin avansată a ligninei, mai ales în cazul tratamentului mecano-chimic [7].

În acest articol se prezintă o parte din rezultatele experimentale ale autorilor privitoare la obținerea microfibrilelor celulozice prin tratamente pur mecanice și a compozitelor din polipropilenă și aceste microfibrile, precum și principalele caracteristici mecanice corelate cu aspecte morfologice.

Partea experimentală

Materiale

Polipropilena homopolimer HP 501M (indice de fluiditate IF = 7,5 g/10 min, d = 0,90 g/cm³) a fost utilizată ca matrice polimerică pentru obținerea materialului compozit. S-a folosit ca agent de compatibilizare o polipropilenă maleinizată tip Polybond 3200 (MA-PP; 2,2% anhidridă maleică, IF = 115 g/10 min, d = 0,91g/cm³).

Pentru obținerea microfibrilelor celulozice s-a folosit ca materie primă lemn de mici dimensiuni din exploatare și rămășițe din fabricile de cherestea, în amestec rămoase și foioase. Pasta mecanică s-a obținut prin hidroliza achiilor de lemn în prezența aburului saturat, la presiuni de 0,8-1,2 MPa și temperaturi de 165-170°C. Desprinderea elementelor fibroase din structura peretelui celular s-a

* email: panaitescu@icf.ro; Tel.: 0721067055

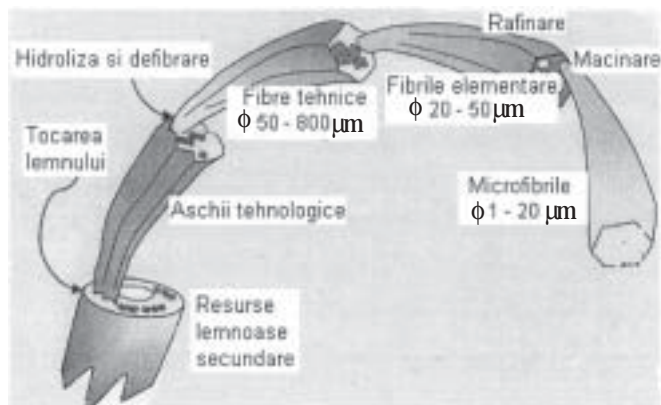


Fig. 2. Fazele prelucrării mecanice pentru obținerea microfibrilelor celulozice

realizat prin acțiunea cuțitelor de pe discurile rotative ale defibratorului. Prin rafinarea pastei defibrat la presiune atmosferică s-a obținut un material fibros cu un procent ridicat de fibrile elementare. Caracteristicile fibrilelor lemnoase din care s-au obținut microfibrile: rezistența maximă la tracțiune $\sigma_{max} = 25 \text{ MPa}$ iar suprafața specifică 10-20 m²/g.

Obținerea microfibrilelor celulozice

Fazele de obținere a microfibrilelor celulozice prin procedee mecanice se prezintă schematic în figura 2. Fibrilele lemnoase rezultate în urma hidrolizei, defibrării și rafinării sunt uscate și condiționate până la masă constantă și apoi măcinate prin trecere de mai multe ori printr-o moară cu bile. Separarea microfibrilelor cu diametre în domeniul 1 - 20 μm se face prin sortarea materialului măcinat folosind site plane cu ochiuri corespunzătoare.

În figura 3 este prezentat gradul de fracționare a elementelor fibroase în funcție de durata de măcinare. Se observă faptul că este necesar un timp relativ mare de mărunțire (~8 h) pentru a se obține ~ 25% material cu dimensiunile în domeniul 1-20 μm. Apare, deci, necesitatea unui număr mai mare de cicluri de mărunțire.

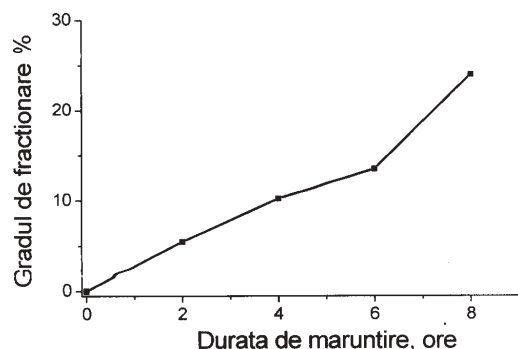


Fig. 3. Curba gradului de fracționare a elementelor fibroase

Pe baza conținutului în componente principale (celuloză, lignină, substanțe extractibile) precum și a procentului de cenușă s-au selectat următoarele probe de microfibrile celulozice (tabelul 1):

Tabelul 1

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A CENUȘII A PROBELOR DE MICROFIBRILE SELECTATE

PROBA	Substanțe extractibile [%]	Celuloză [%]	Lignină [%]	Cenușă [%]
SI	6,63	43,15	19,93	1,88
SII	7,52	44,88	18,78	3,21

Conținutul de celuloză și de lignină se încadrează în valorile normale ale speciilor lemnoase din unele esențe de foioase.

Obținerea compozitelor polimerice

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

Caracterizarea microfibrilelor celulozice

Microscopie optică

Microfibrilele celulozice obținute conform procedurii menționate au fost caracterizate cu un microscop optic, cu procesare electronică a imaginii, MOTIC-DMW B1-223 ASC.

Microscopie electronică

Pentru caracterizarea microfibrilelor folosite la obținerea compozitelor polimerice, s-a folosit un microscop electronic Quanta Scanning Electron Microscope 200.

Determinarea hidroscopicității

Pentru determinarea hidroscopicității microfibrilelor celulozice, probele s-au condiționat într-o atmosferă standard (umiditate 65 ± 5% și temperatura de 20 ± 2°C), până la greutate constantă, prin cântăriri succesive la diverse intervale. Gradul de hidroscopicitate, exprimat în %, s-a calculat ca raport între masa probei după fiecare cântărire și masa sa inițială.

Comportamentul termic

Comportarea termică a microfibrilelor celulozice a fost investigată folosind o termobalanță Kern-MLB 50-3.

Caracterizarea compozitelor polimerice

Microscopie optică

Pentru analizele microscopice 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 IV cu viteza de 50 mm/min pentru determinarea rezistenței la tracțiune și 2 mm/min pentru determinarea modulului de elasticitate.

Rezultate și discuții

Microfibrile celulozice

Se prezintă în figura 4 aspectul microfibrilelor celulozice tip SII determinat prin microscopie optică.

Imaginea din figura 4 arată că microfibrilele celulozice conțin fibrile individuale, fusiforme, cu grosimi de 1 - 10

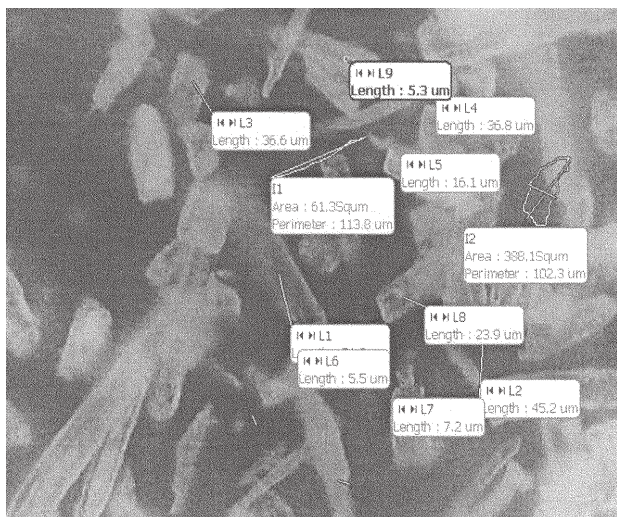


Fig. 4. Imaginea microfibrilor celulozice SII obținută cu microscopul optic

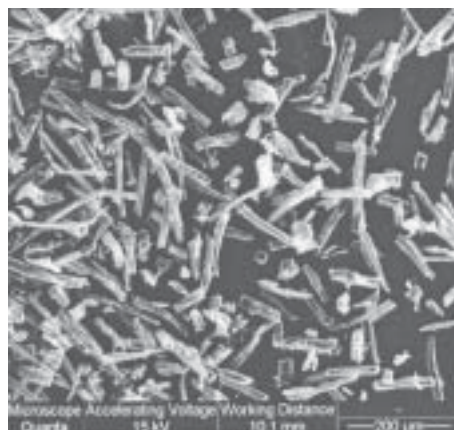
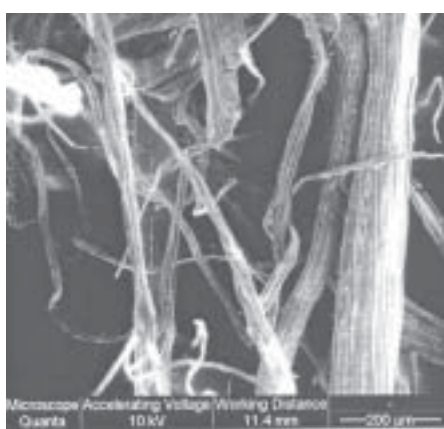


Fig. 5. Fotografiiile SEM ale microfibrilor celulozice tip SI (a) și SII (b)

μm, precum și aglomerări de microfibrile cu grosimi mai mari, cu formă cilindrică, greu de separat folosind sitele plane, oscilante. Factorul de formă al fibrilelor individuale se află în domeniul 10 - 30. În figura 5 sunt prezentate fotografiile SEM ale microfibrilor celulozice SI (a) și SII (b). Se observă dimensiunile diferite ale celor două tipuri de microfibrile realizate prin prelucrare mecanică. Primele (fig. 5 a) prezintă diametre în domeniul 20...100 μm iar cele din proba SII diametre în domeniul 10...20 μm. Microfibrilele SII sunt mult mai uniforme ca diametru și lungime decât lungimea lor este mai mică decât a microfibrilelor SI, deci și factorul de formă mai mic.

Din curba higroscopicității microfibrilelor celulozice, reprezentată în figura 6, se observă că viteza de absorbție a umidității a fost mai mare în primele 24 h, după care

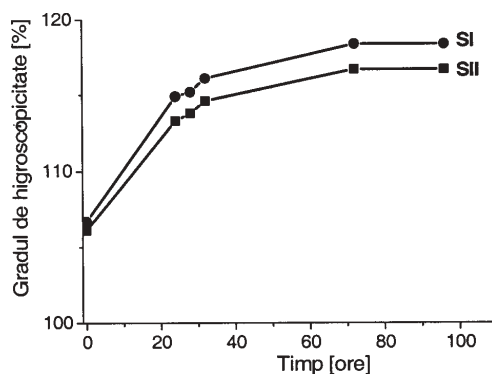


Fig. 6. Curba higroscopicității microfibrilelor celulozice

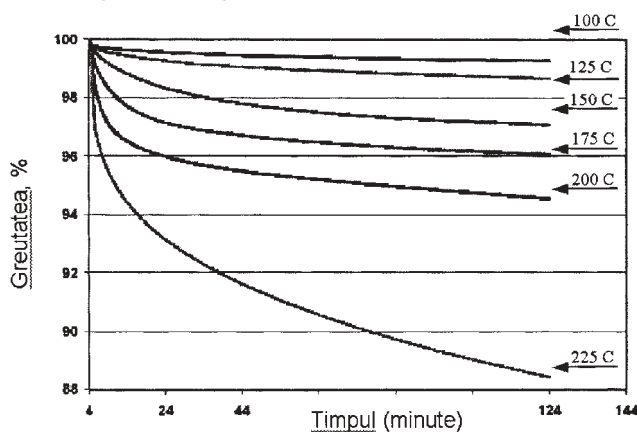


Fig. 7. Termogramele microfibrilelor celulozice (100...225°C)

creșterea este aproape constantă pentru toate perioadele. După ~80 h creșterea devine nesemnificativă.

Pentru a înțelege comportamentul termic al microfibrilelor celulozice în matricea de polimer, a fost folosită metoda termogravimetrică. Termogramele obținute în domeniul 100°C...225°C sunt prezentate în figura 7. Se observă că pierderea în greutate este din ce în ce mai mare odată cu creșterea temperaturii. După o oră, pierderea în greutate la 125°C este cu cca. 0,25% mai mare decât la 100°C, iar la 150°C este mai mare cu 1,50% față de 125°C. La 225°C pierderea în greutate este de aproape 20 de ori mai mare ca la 100°C.

Pierderea în greutate se datorează mai ales descompunerii și volatilizării unor constituenți ai microfibrilelor celulozice care se produc la diferite temperaturi și cu viteze diferite. Cea mai mare viteză de pierdere în greutate se obține între 200°C și 225°C.

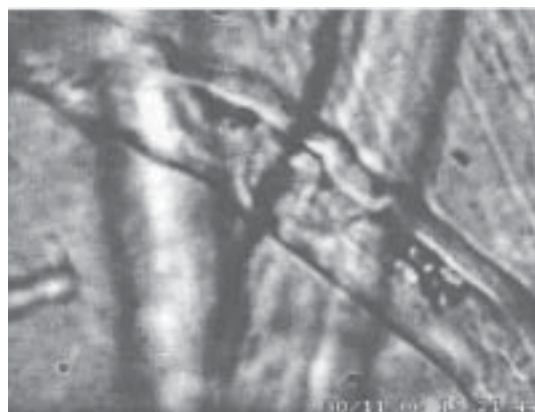


Fig. 8. Fotografia obținută la microscopul optic pentru compozitul PP / SII 10% (x 500)

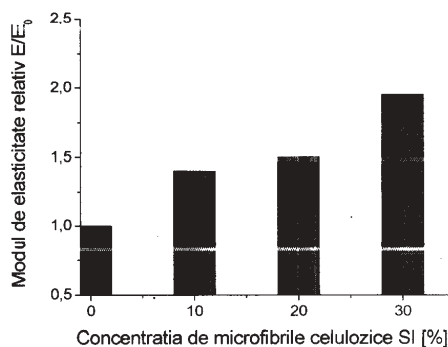
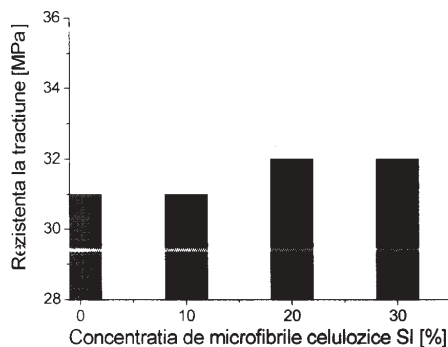


Fig. 9. Variația caracteristicilor mecanice (rezistența la tracțiune și modul de elasticitate relativ) ale compozitelor PP / SI

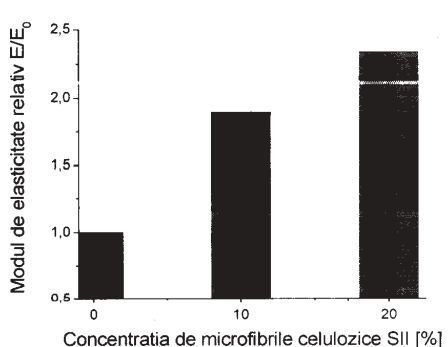
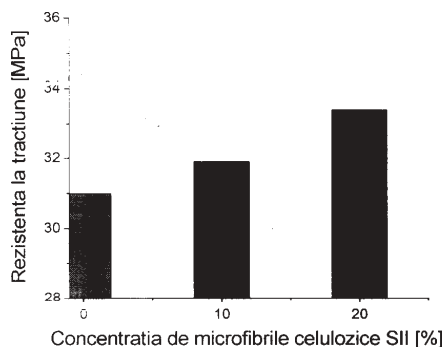


Fig. 10. Variația rezistenței la tracțiune și a modului de elasticitate relativ a compozitelor în funcție de concentrația de microfibrile SII

Compozite din polipropilenă și microfibrile celulozice

În figura 8 se prezintă imaginea obținută la microscopul optic (transmisie) pentru compozitul din polipropilenă și microfibrile tip SII în concentrație de 10%. Se observă dispersia relativ omogenă a microfibrilelor în matricea polimerică precum și orientarea aleatorie pe cele două direcții a microfibrilelor.

Caracterizare mecanică

În figura 9 se prezintă rezultatele obținute în urma caracterizării la tracțiune a compozitelor conținând microfibrile tip SI în concentrație 0...30%.

Se observă că rezistența la tracțiune a materialului compozit se menține practic constantă odată cu creșterea concentrației de microfibrile celulozice tip SI iar modulul de elasticitate crește aproximativ liniar cu creșterea concentrației acestora. Compozitul cu 20% microfibrile tip SI prezintă un modul de elasticitate de 1,5 ori mai mare comparativ cu cel al matricei de polipropilenă.

În figura 10 se prezintă rezultatele obținute în urma solicitării la tracțiune a compozitelor conținând microfibrile tip S II în concentrație 0...20%.

Se observă o creștere aproximativ liniară a rezistenței la tracțiune pentru concentrații de microfibrile în domeniul 0 - 20%. Modulul de elasticitate crește semnificativ odată cu creșterea concentrației de microfibrile celulozice și atinge un factor de 2,5 (factorul de creștere a modului de elasticitate al compozitului față de cel al matricei polimerice) la o concentrație de 20% microfibrile tip SII.

Proprietățile mecanice ale compozitelor cu microfibrile mai fine și mai uniforme ca dimensiuni (PP/SII) sunt superioare celor cu microfibrile mai mari (PP/SI), chiar dacă factorul de formă al acestora este mai mare.

Concluzii

Resursele lemnoase secundare rezultate din exploatarea forestieră și din prelucrări mecanice, pot deveni o sursă importantă de micro și nanofibrile celulozice pentru realizarea unor materiale compozite. Se pot obține

microfibrile cu dimensiuni micronice și submicronice și un factor de formă în domeniul 10 30 prin aplicarea unor prelucrări mecanice unor resurse lemnoase cu fibra scurtă selecționată.

Microfibrilele celulozice conțin fibrile individuale, fusiforme, cu grosimi de 1 - 10 μm, precum și aglomerări de microfibrile cu grosimi mai mari, factorul de formă al fibrilelor individuale fiind în domeniul: 10 - 30. Absorbția de umiditate a microfibrilelor celulozice este mai mare în primele 24 h și se menține constantă după circa 80 h. Pierderea în greutate a microfibrilelor celulozice este din ce în ce mai mare odată cu creșterea temperaturii. După o oră, pierderea în greutate la 225°C este de aproape 20 de ori mai mare ca la 100°C.

Microfibrilele se dispersează relativ omogen în matricea de polipropilenă iar orientarea lor este aleatorie. Proprietățile mecanice ale compozitelor cu matrice polipropilenă și cu microfibrile SI și SII se îmbunătățesc odată cu creșterea concentrației de microfibrile, dar creșterea rezistenței la tracțiune și a modului de elasticitate este diferită în funcție de tipul de microfibrile: proprietățile mecanice ale compozitelor cu microfibrile mai fine și mai uniforme ca dimensiuni (SII) sunt superioare celor cu microfibrile de grosimi mai mari (SI), chiar dacă factorul de formă al acestora este mai mare.

Bibliografie

- BOTARO, V. R., GANDINI, A., Cellulose, 5, 1998, p. 65
- GACITUA, W., BALLERINI, A., ZHANG, J., Ciencia y tecnología, 7, 2005, p. 159
- EICHHORN, S. J., YOUNG, R. J., Yeh, W.-Y. Text. Res. J. 71, 2001, p. 121
- OKSMAN, K., CLEMONS, C., J. Appl. Polym. Sci., 67, 1998, p. 1503
- ORTS, W. J., SHEY, J., IMAM, S. H., GLENN, G. M., GUTTMAN, M. E., J-F Revol. J. Polym. & Environm., 13, 2005, p. 301
- HARRINGTON, J. J., MicroFibril Angle in Wood - IAWA/IUFRO International Workshop, Ed. B.G Butterfield, 1998
- NAKAGAITO, A. N., YANO, H., Appl. Phys. A, Mater. Sci. & Proces., 78, 2004, p. 547

Intrat în redacție: 6.02.2007