



AVALIAÇÃO DO EFEITO DA COMBINAÇÃO DE MONTMORILONITA CLOISITE 30B E NANOPLAQUETAS DE GRAFENO EM MATRIZ DE PEAD SOB COMPRESSÃO DINÂMICA

Vagner Grison^{1*}, Daiane Romanzini², Rafael R. Dias³, Iaci M. Pereira³, Ademir J. Zattera¹, Diego Piazza¹

1 - Área do Conhecimento de Ciências Exatas e Engenharias, Universidade de Caxias do Sul (UCS),

Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130, Caxias do Sul, CEP 95070-560, RS. vgrison2@ucs.br

2 - Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul, Feliz, RS.

3 - Laboratório de Materiais, Centro Tecnológico do Exército (CTEx), Rio de Janeiro, RJ.

RESUMO

Barreiras balísticas requerem elevadas propriedades mecânicas dos materiais para garantir a absorção da energia de impacto associadas à menor massa possível, especialmente quando aplicadas em equipamentos de proteção individual. O desenvolvimento de materiais compósitos poliméricos laminados vem atendendo tais requisitos. Filmes de polietileno de alta densidade (PEAD) tem sido uma opção considerada na composição dos laminados, em substituição ao polietileno balístico, cujas propriedades e desempenho superiores estão associados ao alto custo do material. Para tanto, a adição de nanocargas pode ser considerada uma opção viável para obtenção de melhorias das propriedades mecânicas do polímero sem comprometer questões relacionadas com o processamento. Sendo assim, este trabalho avaliou o efeito da combinação das nanocargas de montmorilonita Cloisite 30B (C30B) e de grafeno (GR) nas propriedades obtidas a partir de ensaio de compressão dinâmica com barra bipartida de Hopkinson do PEAD BF4810 nanoestruturado. Teores em massa de 1%, 3% e 5% de montmorilonita, 0,5%, 1,5% e 2,5% de grafeno, respectivamente, foram utilizados em matriz de PEAD com 2% de agente compatibilizante Polybond 3029 (AM). Nas condições do ensaio dinâmico foi possível avaliar o comportamento da curva tensão-deformação, identificar o limite de escoamento e de resistência à compressão juntamente com as respectivas deformações, calcular o módulo elástico e a tenacidade do material. Dentre os nanocompósitos, o PEAD maleinizado com teor em massa de 3% de C30B e 1,5% de GR apresentou os maiores valores médios de resistência à compressão e tenacidade com base no teste de variância de Tuckey e $IC \leq 95\%$. Ainda assim, não foram observados aumentos significativos de propriedades em relação ao PEAD maleinizado.

Palavras-chave: PEAD, montmorilonita, grafeno, alta taxa de deformação, Hopkinson.

INTRODUÇÃO

A nanoestruturação de polímeros é um recurso que tem sido explorado em vários segmentos da indústria, visando a melhoria de propriedades físicas e químicas sem afetar o processamento⁽¹⁾. Além disso, compósitos híbridos obtidos da combinação de duas ou mais fases de reforço em uma única fase contínua tem se apresentado como uma fonte de pesquisa para melhorias de propriedades mecânicas, balísticas e térmicas⁽²⁾.

Materiais lamelares, tais como a montmorilonita, empregados como reforço em matrizes termoplásticas, tendem a aumentar as propriedades mecânicas e térmicas, comparadas com as dos polímeros puros⁽³⁾. Ensaio de compressão em barra bipartida de Hopkinson foram realizados para avaliar as propriedades mecânicas de PEAD nanoestruturado com montmorilonita Cloisite 20A sob altas taxas de deformação. Neste caso, foi observado um aumento de resistência à compressão, tenacidade e deformação máxima para teores de até 3% em massa de montmorilonita⁽³⁾.

Entretanto, a produção bem-sucedida de nanocompósitos a base de poliolefinas é um desafio pelo fato de não haver grupos polares na sua estrutura, o que dificulta a dispersão homogênea de nanocargas formadas por lâminas de silicato hidrofílicas⁽⁴⁾. Sendo assim, a adição de agentes compatibilizantes tais como o anidrido maleico atuando na interface entre as superfícies orgânicas e inorgânicas é uma opção para aumentar a adesão entre os materiais⁽⁵⁾. A incorporação em estado fundido de montmorilonita Cloisite 30B em matriz de polietileno de ultra alta densidade sem a utilização de agente compatibilizante resultou em propriedades inferiores às do polímero puro em ensaios mecânicos e dinâmico mecânicos⁽⁶⁾. Por outro lado, Brito *et. al*⁽⁷⁾ observaram aumento da adesão carga-matriz e a consequente melhoria das propriedades mecânicas do compósito de polietileno graftizado com anidrido maleico e argila bentonita.

Materiais à base de grafeno têm sido amplamente estudados pois mesmo teores muito baixos podem promover significativo reforço⁽⁸⁻¹⁰⁾. Esse efeito se alinha com demandas comerciais onde são requeridos compósitos multifuncionais de alta qualidade⁽⁸⁾. A dispersão homogênea da carga e a natureza da interface entre a matriz e o reforço são aspectos chave no projeto de compósitos poliméricos a base de grafeno^(9,11) e a incorporação em estado fundido está listada dentre as quatro principais estratégias de preparação de nanocompósitos^(8,9). A resistência mecânica e o módulo de elasticidade apresentam comportamento diretamente proporcional ao teor de grafeno em matriz de PEAD, mas efeito contrário na resistência ao impacto⁽⁸⁾.

Até o presente momento, estudos avaliaram a incorporação de grafeno e montmorilonita Cloisite 20A em matriz de polietileno maleinizado e compararam os efeitos individuais das nanocargas (sistema binário) e da combinação de ambas (sistema ternário) acerca da rigidez do material compósito⁽¹²⁾. E sobre o ensaio de compressão dinâmica em barra bipartida de Hopkinson é utilizado para avaliar o comportamento mecânico de materiais para aplicações balísticas^(13,14), sendo capaz de imprimir taxas de deformação de até 10^4 s^{-1} , que são equivalentes às de projéteis de revólveres⁽³⁾. No ensaio, amostras cilíndricas com razão espessura/diâmetro entre 0,3 e 0,75⁽¹⁵⁾ são submetidas ao impacto compressivo, do qual a energia absorvida é proporcional à taxa de deformação^(13,14). Desta forma, este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da combinação de diferentes teores de nanocargas de montmorilonita Cloisite 30B (C30B) e de grafeno (GR) em PEAD maleinizado nas propriedades obtidas a partir de ensaio de compressão dinâmica com barra bipartida de Hopkinson.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Polietileno de alta densidade PEAD BF4810 foi adquirido da empresa Braskem (Rio de Janeiro, Brasil) com densidade de $0,948 \text{ g.cm}^{-3}$. O grafeno UGZ-1001 foi cedido pela UCSGraphene (Caxias do Sul, Brasil) com área superficial específica de $11,25 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e a argila organofílica montmorilonita Cloisite® 30B foi fornecida por Southern Clay Products (Gonzales, USA) contando com 90% das partículas de tamanho inferior a $13 \text{ }\mu\text{m}$. O agente compatibilizante Polybond 3029 foi adquirido da empresa Addivant (West Lafayette, USA).

Produção dos nanocompósitos

A matriz de PEAD maleinizada com 2% de agente compatibilizante Polybond 3029 (AM) foi nanoestruturada com montmorilonita (C30B) e nanoplaquetas de grafeno (GR). O teor em massa de GR foi estabelecido na proporção 1:2 em relação ao teor de C30B. Assim, os nanocompósitos foram produzidos com os teores C30B1%-GR0,50%, C30B3%-GR1,50% e C30B5%-GR2,50%. Os materiais foram incorporados em estado fundido em reômetro de torque com rotores operando à velocidade de 60 rpm à temperatura de 170° C pelo tempo de 6 min. Na sequência, o material passou por um processo de termoprensagem para a obtenção de placas planas com dimensões nominais de 3 x 80 x 160 mm. A prensa com molde aquecido à temperatura de 180° C submeteu os nanocompósitos a ciclos de compressão por 2 min até a massa acomodar-se e degaseificar, para então submetê-la à pressão de 5 MPa por 8 min. Por fim, um sistema de recirculação de água resfriou o molde à temperatura ambiente por um período de 5 min sob pressão de 5 MPa.

Ensaio de compressão dinâmica

O comportamento do PEAD maleinizado e dos nanocompósitos produzidos foram analisados por ensaio de compressão dinâmica em barra bipartida de Hopkinson no laboratório de materiais do Centro Tecnológico do Exército (CTEx). O equipamento fabricado pela Rel Inc é equipado com o software Sure Pulse, osciloscópio Pico Scope 5000 Series (Pico Technology) e amplificador de sinal 2300 System (Vishay Micro Measurements). Neste estudo, as barras utilizadas são feitas de alumínio 7075-T6 com 19,05 mm de diâmetro. A barra projétil tem 406 mm de comprimento, enquanto as barras incidente e transmissora, 1800 mm. Corpos de prova cilíndricos com $9,81 \pm 0,19$ mm de diâmetro e $3,03 \pm 0,13$ mm de espessura ($E/D = 0,31$) foram obtidos das placas termoformadas em equipamento de corte CNC a jato d'água. Os corpos de prova foram submetidos a taxa de deformação média de 5416 ± 235 s⁻¹.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas de tensão-deformação obtidas com o ensaio de compressão dinâmica permitem a identificação do regime elastoplástico dos materiais com limites de resistência ao escoamento (S_y) e de resistência máxima à compressão (S_u) bem definidos. A região de deformação elástica, que antecede S_y , está representada no detalhe ampliado da Figura 1, na qual foi calculada a rigidez aparente ou o módulo elástico (E) dos materiais sob compressão dinâmica.

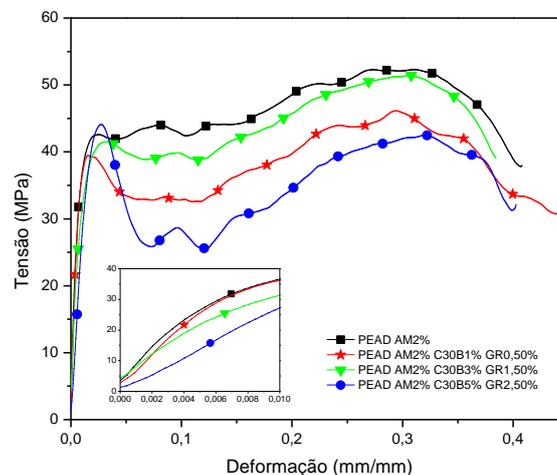


Figura 1: Curvas médias de tensão-deformação dos materiais.

Na região de deformação plástica dos materiais foi observado um comportamento de recuperação que resultou em valores de S_u superiores aos valores de S_y , a exceção do nanocompósito com teor de 5% de C30B. Dentre os nanocompósitos ensaiados, a curva de tensão-deformação do PEAD AM2% C30B3% GR1,50% apresentou valores próximos, mas inferiores ao PEAD maleinizado.

As curvas médias de tensão-deformação representam bem o comportamento dos materiais. Entretanto os valores de S_y e S_u , bem como das respectivas deformações no escoamento (ε_y) e na máxima tensão de compressão (ε_u) foram obtidos individualmente das curvas de cada corpo de prova ensaiado. Com isso, foram calculados os valores médios e desvios referentes ao escoamento e à resistência à compressão, conforme apresenta a Figura 2.

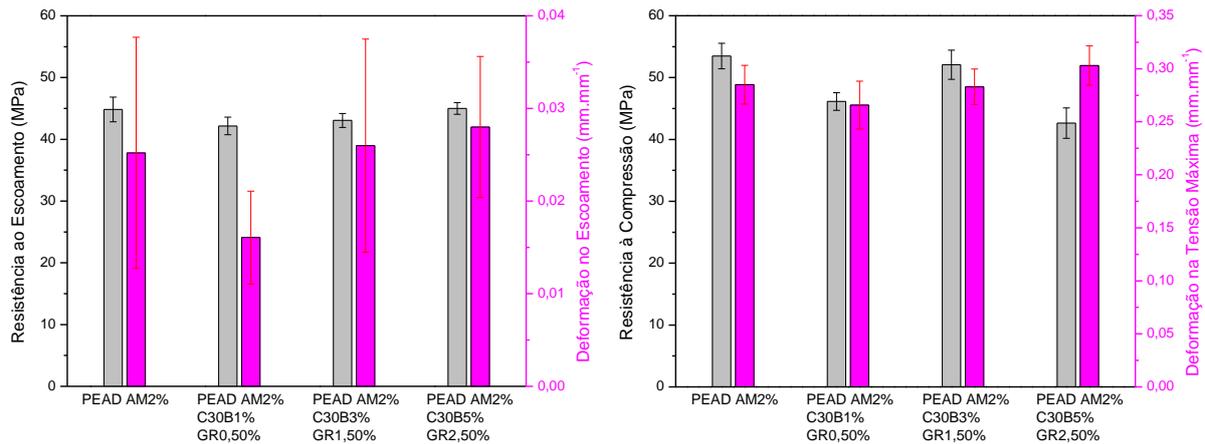


Figura 2: Resistência ao escoamento (S_y) e de resistência à compressão (S_u)

Considerando o PEAD maleinizado como referência, os nanocompósitos com 1% e 5% de C30B apresentaram resultados inferiores de resistência à compressão (S_u). A resistência ao escoamento (S_y) e as deformações ε_y e ε_u não apresentaram variações significativas, com base no teste de Tuckey e intervalo de confiança de 95%.

O módulo de elasticidade (E) calculado na região de deformação elástica e a tenacidade (J) obtida por meio da integração de cada curva tensão-deformação dos materiais ensaiados estão apresentados na Figura 3. Os resultados do ensaio não permitiram identificar uma variação significativa da rigidez dos nanocompósitos em relação ao PEAD maleinizado. Porém, a tenacidade apresentou uma redução média de 13,0% com a incorporação das nanocargas ao polímero, sendo estatisticamente significativa ($IC \leq 95\%$).

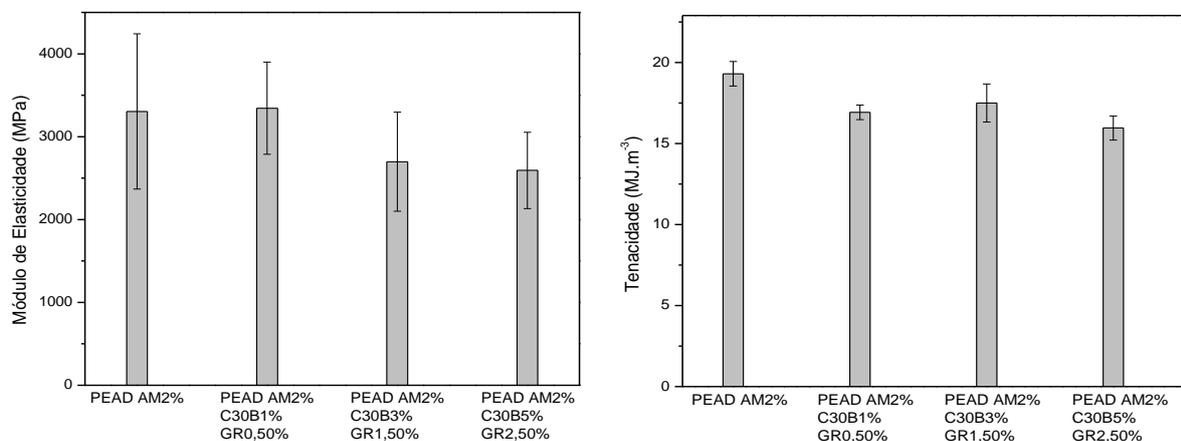


Figura 3: Módulo de elasticidade (E) e tenacidade (J)

CONCLUSÕES

As curvas de tensão-deformação obtidas a partir do ensaio de compressão dinâmica em barra bipartida de Hopkinson permitiram avaliar o comportamento do PEAD maleinizado e com a adição de diferentes teores das cargas de montmorilonita (C30B) e grafeno (GR). Os materiais apresentaram curvas com regime elástico e plástico bem definidas, em que se observa, após o escoamento, um efeito de recuperação do material até atingir seu limite de resistência à compressão. Dentre os nanocompósitos, as melhores propriedades foram obtidas com os teores de 3% de C30B e 1,5% de GR. Mesmo assim, as propriedades mecânicas deste nanocompósito não ficaram semelhantes às do PEAD maleinizado, enquanto os demais teores apresentaram resultados significativamente menores.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES pelo suporte financeiro dado a essa pesquisa, à Universidade de Caxias do Sul e ao UCS Graphene pelo apoio com o fornecimento de materiais, ao Centro Tecnológico do Exército pela infraestrutura disponibilizada, e ao apoio do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS).

REFERÊNCIAS

1. GALPAYA, D.; WANG, M.; LIU, M.; MOTTA, N.; WACLAWIK, E.; YAN, C. Recent advances in fabrication and character. of graphene-polymer nanocomposites. *Graphene*, n. 1, p. 30-49, 2012.
2. JAWAID, M.; SIENGCHIN, S. Hybrid composites: a versatile material for future. *Applied Science and Engineering Progress*, v. 12, n. 4, p. 223, 2019.
3. DIAS, R.R.; ZATTERA, A.J.; PEREIRA, I.M.; SOARES, B.G. Ballistic impact performance of composite laminates based on high-density polyethylene/montmorillonite nanocomposite and aramide fiber. *Polymer Composites*, p. 1-12, 2021.
4. AZIZI, S.; YUNUS, W.M.Z.W.; AHMAD, M. Effect of polyethylene-grafted maleic anhydride on properties of high-density polyethylene and polystyrene blend/layered silicate nanocomposites. *Journal of Reinforced Plastics & Composites*, v. 10, n. 19, p. 1649-1654, 2011.
5. MENGUAL, A.; JUÁREZ, D.; BALART, R.; FERRÁNDIZ, S. PE-g-MA, PP-g-MA and SEBS-g-MA compatibilizers used in material blends. *Procedia Manufacturing*, n. 13, p. 321-326, 2017.
6. DIAS, R.R.; LAVORATTI, A.; PIAZZA, D.; DA SILVA, C.R.; ZATTERA, A.J.; LAGO, R.M.; PATRÍCIO, P.S.O.; PEREIRA, I.M. Effect of molecular structures on static and dynamic compression properties of clay and amphiphilic clay/carbon nanofibers used as fillers in UHMWPE/composites for high-energy-impact loading. *Journal of Applied Polymer Science*, n. 47094, p. 1-14, 2018.
7. BRITO, G.F.; BARBOSA, R.; ITO, E.N. Nanocompósitos de polietileno/argila bentonita nacional: influência da argila e do agente compatibilizante PE-g-MA nas propriedades mecânicas e de inflamabilidade. *Polímeros, Ciência e Tecnologia*, v. 18, n. 2, p. 170-177, 2008.
8. BATISTA, N.L.; HELAL, E.; KURUSU, R.S.; MOGHIMIAN, N.; DEMARQUETTE, N.R.; DAVID, E.; HUBERT, P. Mass-produced graphene-HDPE nanocomposites: thermal, rheological, electrical, and mechanical properties. *Polymer Engineering and Science*, n. 59, p. 675-682, 2019.
9. PAPAGEORGIOU, D.G.; KINLOCH, I.A.; YOUNG, R.J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Progress in Material Science*, n. 90, p. 75-127, 2017.
10. AGUIAR, V.O.; PITA, V.J.R.R.; MARQUES, M.F.V.; SOARES, I.T.; FERREIRA, E.H.M.; OLIVEIRA, M.S.; MONTEIRO, S.N. Ultra-high molecular weight polyethylene nanocomposites reinforced with novel surface chemically modified sonic-exfoliated graphene. *Journal of Materials Research and Technology*, n. 11, p. 1932-1941, 2021.
11. HU, Y.; LIU, T.; DING, J.L.; ZHONG, W.H. Behavior of HDPE and its nanocomposites under static and dynamic compression loadings. *Polymer Composites*, p. 417-425 2013.

12. MEDERIC, P.; RAHMAOUI, F.E.Z.; HOCINE, N.A. Properties of clay/graphene/thermoplastic nanocomposites in relation to their composition: synergetic effect of hybrid nanofillers and role of matrix. *Applied Clay Science*, v. 228, n. 106659, p. 1-11, 2022.
13. GRAZIANO, A.; DIAS, O.A.T.; PETEL, O. High-strain-rate mechanical performance of particle- and fiber-reinforced polymer composites measured with split Hopkinson bar: a review. *Polymer Composites*, n. 42, p. 4932-4948, 2021.
14. ABTEW, M.A.; BOUSSU, F.; BRUNIAUX, P.; LOGHIN, C.; CRISTIAN, I. Ballistic impact mechanisms: a review on textiles and fibre-reinforced composites impact responses. *Composite Structures*, v. 223, n. 110966, p. 1-41, 2019.
15. CHOUHAN, H.; ASIJA, N.; GEBREMESKEL, S.A.; BHATNAGAR, N. Effect of specimen thickness on high strain rate properties of kevlar/polypropylene composite. *Procedia Engineering*, n. 173, p. 694-701, 2017.

EVALUATION OF THE EFFECT OF MONTMORILLONITE CLOISITE 30B AND GRAPHENE NANOPATES COMBINATION ON HDPE MATRIX UNDER DYNAMIC COMPRESSION

ABSTRACT

Ballistic barriers require high mechanical properties to ensure the absorption of impact energy associated with the lowest mass, especially when applied to personal protective equipment. The development of laminated polymeric composite materials has been achieved these requirements. High density polyethylene (HDPE) films have been considered an option in the laminates composition, replacing ballistic polyethylene, whose higher properties and performance are associated with the elevated cost of the material. Therefore, the addition of nanofillers can be considered a viable option to obtain improvements in the mechanical properties of the polymer without compromising processing-related issues. Therefore, this work evaluated the effect of the combination of montmorillonite Cloisite 30B (C30B) and graphene (GR) on the properties obtained from a split-Hopkinson pressure bar test for nanostructured HDPE BF4810. Mass contents of 1%, 3% and 5% of montmorillonite, 0.5%, 1.5% and 2.5% of graphene, respectively, were used in HDPE matrix with 2% of Polybond 3029 (AM). Under the dynamic test conditions, it was possible to evaluate the behavior of the stress-strain curve, identify the yield point and compressive strength together with the respective deformations, and calculate the elastic modulus and toughness of the material. The nanocomposite with 3% C30B and 1.5% GR showed the highest average values of compressive strength and toughness based on Tuckey's test of variance and $CI \leq 95\%$. Even so, no significant increases in properties were observed in relation to maleinized HDPE.

Keywords: HDPE, montmorillonite, graphene, High Strain Rate, Split Hopkinson Bar.