

NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO (HMSPP)/ARGILA MONTMORILONITA: AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS

*L. G. H. Komatsu, W. L. Oliani, A. B. Lugão, D. F. Parra
dfparra@ipen.br*

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN – São Paulo

A avaliação das propriedades dos nanocompósitos de HMSPP (polipropileno com alta resistência do fundido) foi realizada a partir de compósitos nas proporções de 0,1; 1; 3; 5 e 10% de argila Cloisite 20A. O PP-g-AM (polipropileno graftizado com anidrido maleico) foi utilizado como agente compatibilizante. O processamento foi realizado em extrusora com dupla rosca, visando a melhor compatibilização entre os materiais. Nos ensaios mecânicos dos nanocompósitos com maior concentração de argila, 5 e 10% de Cloisite, foi constatado um valor superior nas tensões de ruptura. As propriedades térmicas foram avaliadas utilizando-se os métodos de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), onde foi observado um aumento da temperatura de fusão bem como um aumento da cristalinidade na amostra com 10% de Cloisite. A morfologia foi visualizada na Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Transformada de Fourier (FTIR), onde a amostra com menor concentração de argila, 1% de Cloisite, demonstrou a melhor dispersão da argila no polímero. Verificou-se a intercalação da argila por Difração de Raios-X (DRX) no nanocompósito com 5% de argila.

Palavras-Chave: Polipropileno, HMSPP, Nanocompósitos, Cloisite 20 A

INTRODUÇÃO

Tradicionalmente, os materiais poliméricos tem sido aditivados com compósitos inorgânicos sintéticos ou naturais com o objetivo de aumentar as propriedades, ou simplesmente reduzir o custo. Dentre os potenciais precursores, os que são baseados em argilas e/ou silicatos em camadas têm sido os mais pesquisados, principalmente devido a sua química de intercalação com materiais poliméricos já terem sido objeto de estudo por diversos pesquisadores ⁽¹⁾.

Alguns materiais poliméricos como as poliolefinas, em sua grande maioria, são apolares, resultando em uma excelente resistência química. Embora muitas vezes vantajoso esta natureza apolar é uma desvantagem quando se requer a compatibilidade e adesão em aplicações entre poliolefinas e moléculas polares. A poliolefina mais comum utilizada para compatibilizar é o polipropileno (PP) que é graftizado com o anidrido maleico ⁽²⁾, pois este possui na sua estrutura molecular duas regiões uma polar e outra apolar.

O polipropileno (PP) é um material versátil e seu uso esta diretamente conectado com inúmeros setores de manufatura, na medicina e na indústria de embalagens. Nanocompósito polimérico com argila é um material multifásico orgânico/inorgânico, cuja pesquisa inicial com sucesso foi realizada pela Toyota, constataram-se ganhos significantes nas propriedades mecânicas, resistência a chamas e permeabilidade a gases, relativas ao polímero base, com baixa quantidade de argila ⁽³⁾.

Para este trabalho o HMSPP – *High Melt Strenght Polypropylene*, ou Polipropileno com Alta Resistência do Fundido foi obtido utilizando-se o processo desenvolvido pelo grupo de polímeros do IPEN. Neste processo é utilizado a radiação ionizante sob atmosfera de acetileno, que conduz a diversas mudanças fisico-químicas, algumas delas incluem, cisões e/ou ramificações, oxidação, geração de fragmentos com baixo peso molecular ⁽⁴⁻⁶⁾.

Com o intuito de desenvolvimento do produto e agregar valor ao polipropileno modificado por irradiação (HMSPP), adicionou-se argila organofílica comercial montmorilonita (MMT) via extrusão em diferentes concentrações com a finalidade de estudar as suas propriedades e morfologia deste polímero nanocompósito.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizado o Polipropileno Isotático H603, homopolímero, fabricado pela Braskem e o Polipropileno Grafitzado com Anidrido Maleico (PP-g-MA) (Polybond 3200), da Chemtura (EUA) e argila Cloisite 20A da Southern Clay Products. As amostras de iPP (polipropileno isotático) foram colocados em recipientes plásticos com atmosfera de acetileno e irradiadas em uma fonte de ^{60}Co (gama) na CBE a uma taxa de dose de 5 kGy h^{-1} até atingir $12,5 \text{ kGy}$, a fim de obter o HMSPP. As formulações estão representadas na Tab.1:

Tabela 1: Legendas das Amostras

Amostras	Matriz	Dose (kGy)	PP-g-AM (%)	Cloisite 20A (%)
H0	HMSPP	12,5	-	-
H1	HMSPP	12,5	-	-
NC1	HMSPP	12,5	3	0,1
NC2	HMSPP	12,5	3	1
NC3	HMSPP	12,5	3	3
NC4	HMSPP	12,5	3	5
NC5	HMSPP	12,5	3	10

As amostras foram homogeneizadas em um extrusora com dupla rosca (Thermo Haake Polymer Lab), com excessão da amostra H0. As temperaturas utilizadas foram de 170 a 200 °C, com uma velocidade variando de 30 a 60 rpm, e posteriormente o material foi granulado. As amostras para os testes foram obtidas a partir de termoprensagem a 80 bar e temperatura de 190 °C, com as dimensões correspondentes do tipo IV, de acordo com ASTM D 638-03, como descrito no trabalho de Komatsu et al. ^(5, 6).

Índice de Fluidez

Foi utilizado o equipamento Ceast Italy Melt Flow Modular Line com temperatura de 230 °C e 10 min de ensaio total.

Ensaio Mecânicos

As amostras foram tracionadas em máquina universal de testes EMIC DL 3000 com velocidade de $2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Espectroscopia Transformada de Fourier (FTIR)

Espectroscopia de Infravermelho foi obtido no equipamento Thermo Scientific (Nicolet 6700) Smart Orbit Diamond, com faixa de leitura 400 a 4000 cm^{-1} .

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Foi realizada no equipamento 822 Mettler-Toledo, sob atmosfera de nitrogênio de 50 mL min^{-1} a taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, nas temperaturas de -50 a 280 $^\circ\text{C}$, mantendo-se em 280 $^\circ\text{C}$ durante 5 minutos e de 280 a -50 $^\circ\text{C}$ a taxa de resfriamento de $50 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e de -50 até 280 $^\circ\text{C}$ a taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. As amostras de polímeros cerca de 8-12 mg foram colocadas em recipientes de alumínio. A cristalinidade foi calculada utilizando a Eq. (A).

$$X_c = P \times \frac{\Delta H_f \times 100}{\Delta H_0} \quad (\text{A})$$

Onde: ΔH_f é a entalpia de fusão da amostra, ΔH_0 é a entalpia de fusão da amostra 100% cristalina, no caso do PP foi assumido o valor de 209 kJ kg^{-1} (7,8).

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias foram realizadas no equipamento EDAX Philips modelo XL-30 e as amostras foram recobertas com pó de ouro antes da análise.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tab.2 estão representados os valores de índice de fluidez para os nanocompósitos.

Tabela 2: Índice de Fluidez dos nanocompósitos

	H0	H1	NC1	NC2	NC3	NC4	NC5
MFI/g10min ⁻¹	1,46	6,4	6,1	5,1	4,8	1,9	1

A amostra H1 foi processada, demonstrando que há um alto cisalhamento durante o processamento em extrusora dupla-rosca o que pode ser benéfico para os nanocompósitos, que por sua vez, diminuem a sua fluidez com o aumento da concentração de argila. Este efeito é observado comparando-se as amostras H1 e NC5. Os efeitos da degradação pelo processamento também podem ser observados na Tab.3.

Tabela 3: DSC das amostras de HMSPP e HMSPP com nanoargila

Amostra	$Tm_1/^\circ C$	$X_{C1}/\%$	$Tm_2/^\circ C$	$X_{C2}/\%$
H0	168,1	38,4	160,3	45,5
H1	165,7	41,0	159,9	46,1
NC1	167,6	44,1	159,4	49,7
NC2	166,8	44,0	160,6	48,7
NC3	167,3	42,6	159,2	49,3
NC4	167,7	37,9	160,5	43,2
NC5	164,5	37,9	162,8	43,4

É possível verificar o processo de degradação da amostra de referência H0 e da amostra H1, onde os valores de X_{C1} aumentam devido à formação de cadeias poliméricas menores.

Em alguns estudos foi estabelecido que as nanoargilas modificadas possuem efeito de nucleação na matriz de PP, o que conduz à diminuição do tamanho do esferulito ⁽⁹⁾. Este efeito pode ser visto mais claramente no aumento da cristalinidade X_{C2} das amostras H1 e NC1, onde há um aumento significativo dos valores de X_c , isso continua para as demais amostras até NC3, logo este efeito é melhor visualizado para baixas concentrações de nanoargila.

Nas amostras NC4 e NC5, ocorre o efeito inverso, a cristalinidade, X_{C2} , diminui. Neste caso a nanoargila pode agir como um fator limitante no processo de cristalização bloqueando o aumento do cristal e causando a diminuição do X_c ⁽⁹⁾.

Este aumento da quantidade de argila também foi constatado nos espectros de FTIR, Fig.1, onde com o aumento da quantidade de nanoargila, os picos relativos são mais intensos.

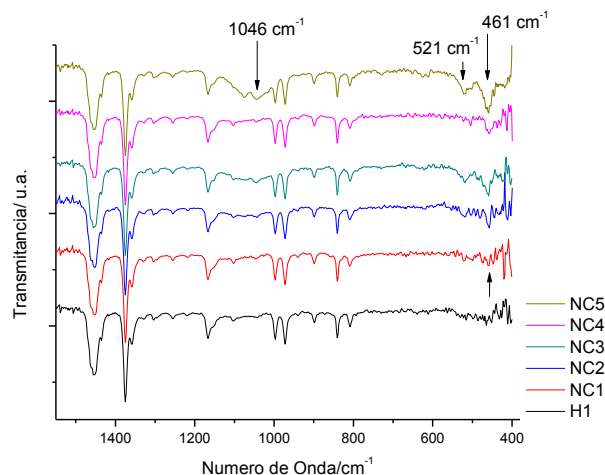


Figura 1: FTIR das amostras HMSPP/Argila

Observa-se que na região do pico de 461 cm^{-1} a intensidade do pico aumenta conforme se aumenta a quantidade de argila. Este pico é atribuído às ligações do tipo Si-O-Si. Já o pico 1046 cm^{-1} relaciona-se a deformação *in-plane* e *out-plane* das cadeias Si-O⁽¹⁰⁾.

A dispersão da argila foi avaliada no MEV após a fratura em nitrogênio líquido, as imagens foram retiradas utilizando-se o aumento de $10\text{ }\mu\text{m}$. É possível notar que na amostra com maior concentração de argila, Fig.6, há a formação de pequenos aglomerados, podendo ser resultantes da fraca adesão do compatibilizante na argila e por consequência à pouca compatibilização com a matriz polimérica, isso também fica evidente na amostra apresentada na Fig.7. Nas amostras Fig.3 a 5, observa-se uma melhor compatibilização da nanoargila na matriz polimérica.

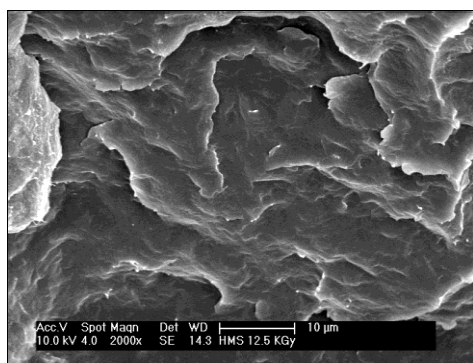


Figura 2 : H1

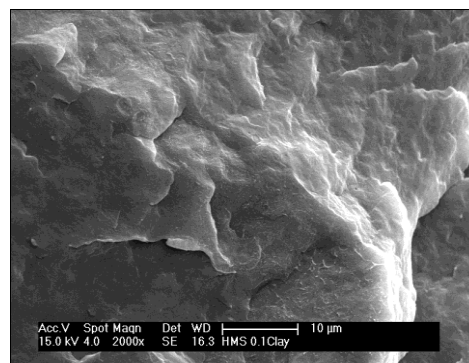


Figura 3 : NC1

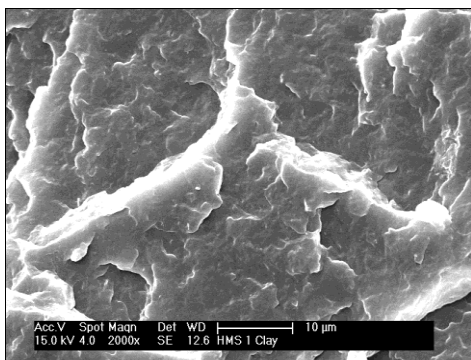


Figura 4 : NC2

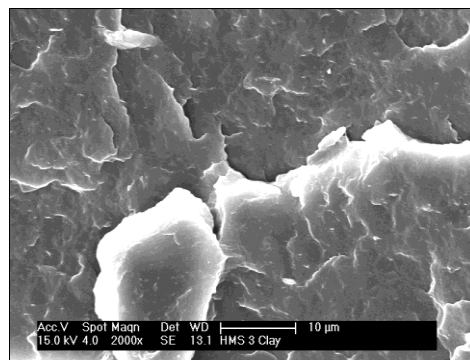


Figura 5 : NC3

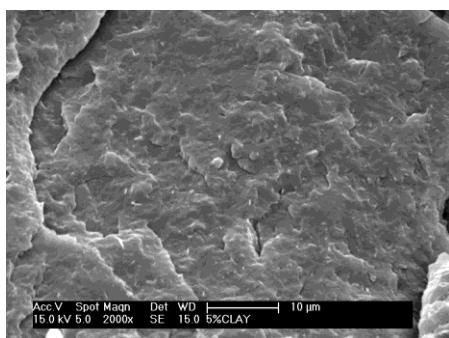


Figura 6 : NC4

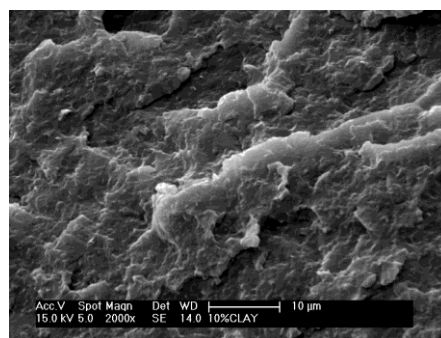


Figura 7 : NC5

Estão evidentes as duas fases, dispersa e intercalada/esfoliada, podem ser vistas no DRX, Tab. 4, porém no caso deste trabalho somente foi possível constatá-las nas amostras NC4 e NC5 devido ao fenômeno de dispersão.

Tabela 4: Valores de distância interlamelar (d_{001} /Å), obtidos por DRX

Amostra	d_{001} (Å)
Cloisite 20 A	24,4
NC4	30,8
NC5	29,7

No caso dos nanocompósitos poliméricos, é assim considerado quando o valor de d_{001} for maior que o da nanoargila pura (d_{001}). Significando que as moléculas de polímero estão intercaladas entre as camadas da nanoargila, indicando que um nanocompósito com fase intercalada foi obtido⁽¹¹⁾.

Observa-se que as amostras com maior quantidade de argila apresentaram maior distanciamento interlamelar, quando comparadas à nanoargila. Entretanto, dependendo do resultado obtido podemos estar observando os valores de um compósito de polipropileno com anidrido maleico

grafitizado. Isto pode ser explicado levando-se em conta dois fatores: a presença do anidrido maleico e seu efeito na carga. Quando o anidrido maleico é adicionado no PP, ou no caso deste trabalho HMSPP, em quantidades altas, o nanocompósito polimérico atua como se fosse uma blenda ⁽¹²⁾. Na Fig. 8B podemos ver os resultados do alongamento nos nanocompósitos.

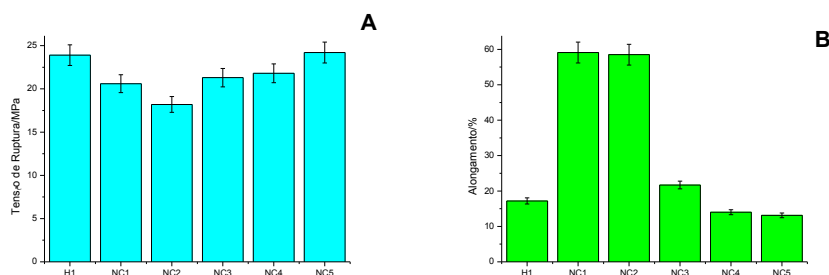


Figura 8: Ensaios mecânicos dos nanocompósitos: (A) Tensão na Ruptura; (B) Alongamento.

É interessante verificar que nas amostras NC1 e NC2 o valor maior de alongamento comparado à amostra H1. Neste trabalho o PP-g-AM possui em sua composição química somente 1% de anidrido maleico, logo o resultado obtido pode ser de uma blenda, e junto a isso existe alguns outros estudos que reportam que a adição de PP-g-AM conduz a uma significativa redução da rigidez do material ⁽¹¹⁾. O mesmo pode ser constatado na Fig. 8A, onde as amostras NC1 e NC2 apresentaram valores de tensão de ruptura mais baixos.

Nas demais amostras, NC3 à NC5, os valores de alongamento e tensão de ruptura comportam-se inversamente, demonstrando que no mesmo nível de agente compatibilizante, acima de 3% de argila esta causa o efeito contrário sobre as propriedades mecânicas.

CONCLUSÕES

A dispersão da argila é favorável até o nível de 3% de concentração, a partir da qual se inicia a formação de aglomerados. Alguns efeitos foram observados nas propriedades: o efeito do agente compatibilizante que diminui a tensão à ruptura em vantagem do alongamento mesmo em presença da argila nas amostras com 0,1 e 1 % de argila. Esta propriedade é recuperada com aumento da concentração de argila, porém com perda de alongamento. Outro efeito é o de nucleação que é observado em baixa concentração da argila

(<3%) onde aumenta juntamente com a concentração, porém esse efeito não ocorre a concentrações maiores (>3%) em razão da aglomeração de argila.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Capes/Proex e ao CNPQ pelas bolsas concedidas. Aos técnicos Nelson Rodrigues Bueno e Eleosmar Gasparin pela extrusão dos materiais e análises de Calorimetria, respectivamente. À Braskem pela amostra de polipropileno isotático; à Chemtura (USA) pela amostra de anidrido maleico e a Southern Clays, pela amostra de nanoargila.

REFERÊNCIAS

1- PAVLIDOU, S., PAPASPYRIDES, C.D. A review on polymer-layered silicates nanocomposites. *Progress in polymer Science*, v. 33, p. 1119- 1198, 2008. Disponível em:

<http://www-sciencedirect-com.ez67.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0079670008000701>
acesso em: 1 de agosto de 2014

2- DIOP, M.F.; TORKELSON, J.M. Maleic anhydride functionalization of polypropylene with suppressed molecular weight reduction via solid-state shear pulverization. *Polymer*, v. 54, p. 4143 – 4154, 2013. Disponível em:

<http://www-sciencedirect-com.ez67.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0032386113005375>
acesso em: 4 de agosto de 2014

3 - MAZROUAA, A.M. Cap. 14. Polypropylene. Intechopen: Croacia. 2012

4 - MANAS, D., MANAS, M., CHVATALOVA, STANEK, M., BEDNARIK, M., MIZERA, A. Effect of low doses beta irradiation on thermal, micro and macro mechanical properties of irradiated polypropylene. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 102, p. 171-177, 2014. Disponível em:

<http://www-sciencedirect-com.ez67.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0969806X14001765>
acesso em: 3 de agosto de 2014

5 - KOMATSU, L. G. H.; OLIANI, W. L.; LUGAO, A. B.; PARRA, D. F., Environmental ageing of irradiated polypropylene/montmorillonite nanocomposites obtained in molten state. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 97, p. 233-238. 2014. Disponível em:

<http://www-sciencedirect-com.ez67.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0969806X13006518>
acesso em: 3 de agosto de 2014

6 - KOMATSU, L. G. H.; OLIANI, W. L.; FERRETO, H. F. R.; LUGAO, A. B.; PARRA, D. F. Effects of environmental ageing on HMS-polypropylene/Cloisite nanocomposites. ***AIP Conference Proceedings*, 1593, 257, 2014.** Disponível em:

<http://web.b.ebscohost.com.ez67.periodicos.capes.gov.br/ehost/detail/detail?sid=49f70aa4-df24-4087-a06e-757d6e15eead%40sessionmgr110&vid=0&hid=118&bdata=Jmxhbm9cHQYnlmc2l0ZT1laG9zdC1saXZl#db=aph&AN=96057000> acesso em: 1 de agosto de 2014

7 - BRANDRUP J.; IMMERGUT, E. H., GRULKE E.A. ***Polymer handbook***, Wiley Interscience: New York, 1999.

8 - MARK, J. E. ***Physical Properties of Polymers Handbook***. Springer: Cincinnati – USA. 2007.

9 - KLINTKOU, R., JENSEN, E.A., CHRISTIANSEN, J. C. Effect of multiple extrusions on the impact properties of polypropylene/clay nanocomposites. ***Journal of Applied Polymer Science*, v. 126, p. 620-630, 2012.** Disponível em:

<http://onlinelibrary-wiley-com.ez67.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1002/app.36639/abstract> acesso em: 2 de agosto de 2014

10 - DURMUS, A., WOO, M., KASGÔZ, A., MACOSKO, C.W., TSAPATSI, M. Intercalated linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites prepared with oxidized polyethylene as a new type compatibilizer: structural, mechanical and barrier properties. ***European Polymer Journal*, v. 43, p. 3737-3749, 2007.** Disponível em:

<http://www-sciencedirect-com.ez67.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0014305707003485>
acesso em: 3 de agosto de 2014

11 – FILHO, F.G.R., MÉLO, T.J.A., RABELLO, M.S., SILVA, S.M.L. Thermal stability of nanocomposites based on polypropylene and bentonite. ***Polymer Degradation and Stability*, v. 80, p. 383-392, 2005.** Disponível em:

<http://www-sciencedirect-com.ez67.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0141391005000042>
acesso em: 3 de agosto de 2014

12 - MORREALE, M., DINTCHEVA, N, Tz., LA MANTIA, F.P. Accelerated weathering of PP based nanocomposites: Effect of the presence of maleic anhydride grafted polypropylene. **Express Polymer Letters**, vol. 7, p. 703 – 715, 2013. Disponível em:

<http://web.b.ebscohost.com.ez67.periodicos.capes.gov.br/ehost/detail/detail?sid=1fc7d890-85a0-46c6-86f9-22d865251346%40sessionmgr112&vid=0&hid=118&bdata=Jmxhbmc9cHQYnlmc2l0ZT1laG9zdC1saXZI#db=aph&AN=88432592> acesso em: 3 de agosto de 2014

MONTMORILLONITE CLAY/POLYPROPYLENE (HMSPP) NANOCOMPOSITES: EVALUATION OF THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES

ABSTRACT

The evaluation of HMSPP (high melt strength polypropylene) properties in nanocomposites was done in composites of 0.1; 1; 3; 5; 10 wt% of Cloisite 20A clay. The PP-g-MA (polypropylene graft maleic anhydride) was the compatibilizer agent in the process of extrusion in twin-screw. Mechanical tests performed in the nanocomposites with higher clay content showed higher values of rupture in 5 and 10 wt% of Cloisite. The thermal properties were evaluate utilizing Calorimetry Diferential Exploratory (DSC) and in the sample of 10 wt% of Cloisite were observed increase of the melting temperature and increase of crystallinity. The morphology was investigated by the Scanning Electron Microscopy (SEM) and Fourier Transformed Infrared (FTIR), in which the sample with lower clay amount, 1 wt% of Cloisite showed better dispersion of the clay. X-Ray Diffraction reported the clay intercalation in the sample with 5 wt% of clay.

Key-words: Polypropylene, HMSPP, Nanocomposites, Cloisite 20A