



13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS



NATAL - RN  
18 a 22 de outubro de 2015

## Nanocompósitos de Polipropileno/Argila Montmorilonita: investigação dos efeitos da foto-oxidação na exposição ambiental

Luiz G.H. Komatsu<sup>1</sup>(M), Washington L. Oliani<sup>1</sup>(D), Ademar B. Lugao<sup>1</sup>(D) e Duclerc F. Parra<sup>1</sup>(D)\*

<sup>1</sup>Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN-SP, [dfparra@ipen.br](mailto:dfparra@ipen.br)

**Resumo** Este trabalho consiste no estudo da degradação foto-oxidativa de nanocompósitos de polipropileno/montmorilonita com duas formulações distintas. As amostras foram ensaiadas em meio ambiente próximo ao laboratório de polímeros do IPEN, sendo esta simulação realizada por um período de 1 ano. A estabilidade à degradação foto-oxidativa foi avaliada por Infravermelho pela Transformada de Fourier (FT-IR) onde obteve-se o índice de carbonila, Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e ensaios mecânicos. A amostra com maior concentração de argila montmorilonita (MMT) demonstrou maior processo de oxidação com 1 ano de exposição em comparação com a amostra de menor concentração, que por sua vez, demonstrou maior estabilidade com 1 ano de exposição. Constatou-se na amostra com maior teor de carga, uma melhor propriedade de barreira, devido à ocupação dos espaços da região amorfa pela argila montmorilonita. Devido à exposição ao meio ambiente, todas as amostras apresentaram grande intensidade na formação de “trincas superficiais” e conseqüente degradação, ocasionando a diminuição das propriedades mecânicas.

**Palavras-chave:** *Nanocompositos, Montmorillonite, polipropileno, fotooxidação.*

### *Polypropylene/Montmorillonite clay nanocomposites: Investigation of environmental effects on photo-oxidation*

**Abstract:** This work consists on the study of photo-oxidative degradation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites in two distinct formulations. The samples were tested in the environment of polymer laboratory of IPEN. The ageing assay was made per 1 year. The photo-oxidation stability was evaluated by carbonyl index, Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Mechanical Tests. The sample with higher concentration of montmorillonite (MMT) showed higher oxidation process after one year in comparison with the sample with lower concentration which showed higher stability after one year. It was found in the samples with higher MMT concentration, better thermal stability due to filled porous with MMT in the amorphous region. In the environmental exposition, all the samples have showed higher intensity of "superficial cracks" and consequent degradation, causing the diminution of mechanical properties. In this work are discussed those observed effects.

**Keywords:** *Nanocomposites, Montmorillonite, polypropylene, photo-oxidation.*

### **Introdução**

Devido à importância comercial dos nanocompósitos poliméricos, a sua durabilidade é um parâmetro chave a ser considerado, devido a sua interação com diferentes fatores ambientais (calor, umidade, UV, agentes poluentes etc.) que contribuem para a degradação. A foto-oxidação é um dos elementos mais relevantes e seus efeitos em polímeros puros e alterados por outros meio, como radiação, já foram objeto de diversos estudos [1, 2].

Similar ao polipropileno (PP), os danos foto-oxidativos nos nanocompósitos de poliolefinas/argila montmorilonita em aplicações que requerem a ação ambiental foram publicados diversos trabalhos, onde foi claramente relatado que a presença de partículas de argila causam uma alta instabilidade na degradação foto-oxidativa destes nanocompósitos poliméricos, comparados com os polímeros

puros. A existência de impurezas metálicas nas partículas de argila pode acelerar as reações de quebra de cadeias. A existência de elementos estruturais na argila como, Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> e também a degradação térmica do modificador orgânico da montmorilonita acelera o processo de foto-oxidação dos nanocompósitos [3].

Os corpos de prova deste trabalho foram expostos ao envelhecimento ambiental pelo período de um ano. O objetivo deste trabalho é estudar o envelhecimento ambiental dos nanocompositos de polipropileno com argila MMT.

## Experimental

Para a síntese do polipropileno modificado utilizou-se o polipropileno isotático (iPP) em grãos da Braskem, que foi inserido em um recipiente plástico e adicionado de gás acetileno, sendo posteriormente irradiado utilizando-se fonte gama de <sup>60</sup>Co na dose de 12, 5kGy. A irradiação em presença de acetileno possibilita a obtenção de ramificações de cadeia. Para o nanocompósito de polipropileno/montmorilonita, foi utilizado a montmorilonita comercial, Cloisite 20A da Southern Clays e como agente de acoplamento o anidrido maleico da Chemtura (USA). Duas amostras de nanocompositos, NC1 e NC2, contendo diferentes concentrações de argila, foram processadas em uma extrusora com dupla rosca da marca Thermo Haake Polymer Lab. As temperaturas das 6 zonas de aquecimento foram de 170 a 190 °C, com velocidade de processamento de 80 rpm. As formulações obtidas estão representadas na Tabela 1.

**Tabela 1-** Formulações das amostras de HMSPP irradiadas na dose de 12,5 kGy

Amostras	PP-g-AM (%)	Cloisite 20A (%)
H1	-	-
NC1	3	5
NC2	3	10

Os corpos de prova foram obtidos por termo-prensagem à temperatura de 190°C e pressão de 80 bar. Estes corpos de prova foram montados em suporte para exposição ambiental, cujo período de simulação foi de Janeiro a Dezembro de 2012.

### *Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)*

Foi realizada no equipamento 822 Mettler-Toledo, sob atmosfera de nitrogênio de 50 mL min<sup>-1</sup> a uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, nas temperaturas de -50 a 280 °C, mantendo-se em 280 °C durante 5 minutos e de 280 a -50 °C a uma taxa de resfriamento de 10 °C min<sup>-1</sup> e de -50 até 280 °C a taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. As amostras de polímeros, cerca de 8 - 12 mg, foram colocadas em cápsula de alumínio. A cristalinidade foi calculada segundo a Eq.1:

$$X_c = P \times \frac{\Delta H_f \times 100}{\Delta H_0} \quad (1)$$

Onde  $\Delta H$  é a entalpia de fusão da amostra e  $\Delta H_0$  é a entalpia de fusão do PP 100% cristalino,  $\Delta H_0 = 209$  J/g [4,5] e o P é a quantidade de PP na amostra.

### *Espectroscopia Transformada de Fourier (FT-IR)*

Espectroscopia no Infravermelho foi realizada utilizando-se o equipamento Thermo Scientific (Nicolet 6700) e acessório de refletância total atenuada (ATR) Smart Orbit Diamond, na faixa de comprimento de onda de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>.

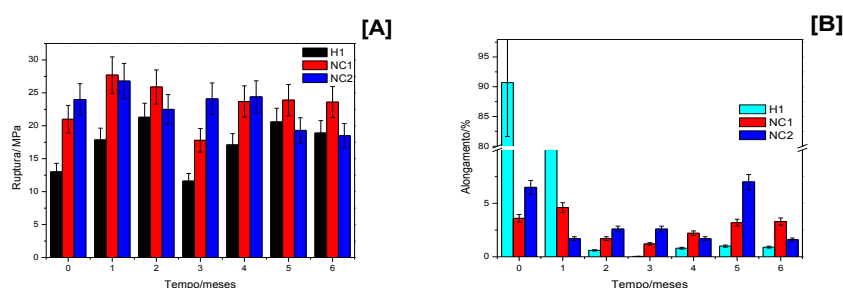
### Fluorescência de Raios-X (FRX)

A análise foi realizada em amostra de Cloisite 20 A no equipamento Rigaku Fluorescence X-ray, modelo RIX.

### Resultados e Discussão

A análise de fluorescência de Raio-X identificou a presença de SiO<sub>2</sub> (43,0%); Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (16,8%) e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3,6%) entre outros elementos (<1%).

Como resultado do processo de irradiação a amostra apresentou por modificação física, um leve amarelamento, e quando misturada a MMT há a mudança de cor para marrom claro (NC1) e marrom escuro (NC2) conforme o aumento de concentração. Porém com o processo de envelhecimento ambiental, todas as amostras esbranquiçaram, mudando a cor, com ocorrência e formação de trincas na superfície das amostras. Na Fig. 1, pode-se observar o efeito da degradação nas propriedades mecânicas.



**Figura 1:** Tensão na ruptura e alongamento das amostras antes e depois da exposição ambiental

Nas amostras NC1 e NC2 é interessante observar o efeito da adição de MMT interferindo diretamente na tensão de ruptura sendo mais alta que a H1, Fig. 1(A), porém a MMT afeta o alongamento em que há a diminuição por conta da quantidade de MMT, Fig. 1(B). Com o passar do tempo a amostra passa a perder estas propriedades devido ao processo de oxidação que é potencializado pela presença de íons metálicos [3], porém, é interessante notar que a amostra NC1 demonstrou melhor estabilidade com o tempo. Este resultado pode ser atribuído ao efeito barreira da MMT impedindo a entrada de oxigênio para o interior da amostra. O efeito barreira pode ser observado pelo resultado obtido no índice de carbonila (IC) que foi calculado pela razão das áreas: Abs 1720 cm<sup>-1</sup>/Abs 2720cm<sup>-1</sup> do espectro de infravermelho [2], Tabela 2.

**Tabela 2:** Índice de carbonila das amostras envelhecidas por (3 e 12 meses)

Tempo/ meses	H1	NC1	NC2
3	1,65	1,35	1,47
12	2,63	1,77	1,24

Mesmo com a intensa formação de trincas na superfície, como resultado visual do processo da quimio-cristalização, [6] esta intensa formação de trincas faz com que aumente a área de contato do polímero com o oxigênio que é mais rapidamente consumido na superfície da amostra. Porém, mesmo com o efeito barreira da MMT existe a degradação das cadeias poliméricas dos nanocompósitos, o que ocasiona a diminuição da temperatura de fusão secundária ( $T_{m2}$ ) devido a cisões de cadeias e no aumento da cristalinidade, conforme constatado na tabela 3.

**Tabela 3:** Propriedades térmicas das amostras com 12 meses de exposição ambiental

Tempo(meses)/amostra	Tm2			Xc		
	H1	NC1	NC2	H1	NC1	NC2
Zero	159,9	160,5	162,9	46,1	43,2	43,5
3	159,6	160,0	160,3	42,3	45,5	49,3
6	153,4	156,0	156,1	45,5	45,2	47,8
12	152,5	156,5	162,3	46,8	45,3	50,7

Esse aumento de cristalinidade deve-se à deposição de segmentos moleculares liberados na interface de cristais pre existentes que se cristalizam portanto nas extremidades da fase cristalina, dando origem a quimicristalização [6].

### Conclusões

Baseado nos resultados obtidos, a adição de MMT alterou significativamente as propriedades mecânicas em termos de tensão de ruptura e alongamento nas amostras NC1 e NC2, enquanto que no índice de carbonila ficou evidente o efeito barreira da argila impedindo a penetração do oxigênio para o interior da amostra NC2. Nas propriedades térmicas, todas as amostras demonstraram um processo de cisão de cadeias e juntamente um aumento da cristalinidade.

### Agradecimentos

Os autores agradecem a Capes, CNPQ e a FAPESP pelo apoio financeiro. À Braskem, Chemtura, Southern Clays pelas amostras de Polipropileno, anidrido maleico e Argila Montmorillonita (Cloisite 20 A), respectivamente. Aos Técnicos Nelson R. Bueno e Eleosmar Gasparin pelo suporte técnico.

### Referências Bibliográficas

- 1- G. Kandilioti; A. Elenis; K.A. Macchiarola; V.G. Gregoriou *Appl. Spec.*. 2006, 60, 1285.
- 2- L.G.H. Komatsu; W.L. Oliani; A.B. Lugao; D.F. Parra *Rad. Phys. Chem.* 2014, 97, 233.
- 3- S. Aslanzadeh; R.S. Rahbar; M. Nazi *Chin. J. Polym. Sci.*, 2014, 32, 609.
- 4- J. Brandrup; E. H. Immergut; E. A. Grulke *Polymer Handbook*. Wiley Interscience; 1999, vol. 1
- 5- Mark, J. E. Crystallization kinetics of polymer, in *Physical Properties of Polymers Handbook*, Springer, Cincinnati - USA, 639, 2007.
- 6- M.S. Rabello; J.R. White *Polym.* 1997, 38, 6379.