

ESTUDO DA FOTO-OXIDAÇÃO EM NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO/ARGILA

Luiz G.H. Komatsu¹, Washington L. Oliani¹, Ademar B. Lugao¹ e Duclerc F. Parra^{1*}

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN-SP (dfparra@ipen.br)

Resumo – A síntese do polipropileno modificado por irradiação gama e acetileno foi realizada pelo grupo de polímeros do IPEN. Neste polipropileno com cadeias longas e ramificadas foi acrescido de argila Cloisite 20A e polipropileno grafítico com anidrido maleico (PP-g-AM). As proporções de argila utilizadas foram de 0,1 e 5 % na mistura por extrusão que foi efetuada utilizando-se uma extrusora com dupla rosca, obtendo-se os nanocompósitos de PP/Cloisite. Os corpos de prova (gravatinhas) foram obtidos por termo-prensagem e depois montados em dispositivo para envelhecimento ambiental. O período de exposição foi de Janeiro a Dezembro de 2012, sendo estudados os efeitos da degradação fotooxidativa e caracterizados por: espectroscopia transformada de Fourier FT-IR e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Constatou-se a presença de grupos carbonílicos a partir do quarto mês de exposição e o efeito de quimiocristalização na amostra de polipropileno modificado por radiação e com 0,1% de argila (NC1).

Palavras-chave: *polipropileno modificado, Cloisite 20 A, envelhecimento ambiental, irradiação gama,*

Introdução

A durabilidade de nanocompósitos poliméricos é de grande importância do ponto de vista de suas aplicações, tais como: tampas de motores, pára-choques de carros, espumas entre outros [1]. O conhecimento do mecanismo e comportamento do envelhecimento destes materiais é de grande importância na pesquisa de antioxidantes e de protetores UV. Nanocompósitos de polipropileno, entretanto, no decorrer dos anos ganharam grande atenção em diversos trabalhos demonstrando um grande interesse no entendimento dos mecanismos de fotodegradação do polipropileno (PP), inclusive relatando o processo de fotodegradação em nanocompósitos de polipropileno [2].

O polipropileno isotático (iPP) é um polímero linear, pode sofrer de cisão de cadeias durante os processos físicos e químicos utilizados na produção e para a aplicação final. Esta linearidade confere ao iPP baixa resistência do fundido, resultando em uma baixa resistência ao estiramento durante o processo de alongação. Estas características limitam o uso do iPP em alguns processos como, na produção de filmes soprados, produção de peças livres de tensões residuais e entre outras. O processo de modificação por irradiação com fonte de ⁶⁰Co em atmosfera de acetileno induz o enxerto de longas ramificações neste polímero conferindo melhorias na sua viscosidade extensional, no estado fundido, resultando no Polipropileno com Alta Resistência do Fundido (HMSPP) [3].

A presença de longas ramificações auxiliou na compatibilização com a argila, entretanto, para poliolefinas apolares é necessário a adição de compatibilizantes contendo grupos polares como o polipropileno grafítico com anidrido maleico, para aumentar a interação do HMSPP na argila [4].

A presença da argila é descrita como sendo um fator que acelera o processo de fotodegradação do PP por mecanismos de absorção de estabilizantes nas lamelas de silicatos e decomposição surfactantes presentes em razão do tratamento da argila [5].

Com a exposição à radiação UV é possível observar mudanças causadas pela fotooxidação que ocorre preferencialmente na superfície do polímero. Isto porque o processo de oxidação é tão rápido que o oxigênio é consumido perto da superfície antes de difundir-se para dentro do material polimérico [6].

Um dos efeitos que pode ser visto durante a análise térmica dos materiais envelhecidos, é o da quimiocristalização [7]. Este efeito está correlacionado com o aumento da cristalinidade devido a quebra da cadeia principal e/ou formação de radicais por radiação. A pequena fração amorfa tende a se rearranjar em uma cadeia grande e ordenada resultando em um material com alta cristalinidade [8].

O objetivo do presente trabalho é estudar o envelhecimento ambiental dos nanocompósitos de polipropileno para o qual os corpos de prova foram expostos ao envelhecimento ambiental pelo período de um ano.

Parte Experimental

Materiais e Métodos

Para a síntese do polipropileno modificado, utilizou-se o polipropileno isotático (iPP) em grãos da Braskem, que foi inserido em um recipiente plástico de 5L, e adicionado de gás acetileno, vazão 50ml/min, sendo posteriormente irradiado, em esteira, utilizando-se fonte gama de ^{60}Co na empresa CBE (Cotia) na taxa de dose de 5kGy h^{-1} . Para o nanocompósito de polipropileno (NCPP), foi utilizado a argila americana Cloisite 20 A da Southern Clays e agente de acoplamento anidrido maleico da Chemtura (USA). As amostras foram processadas em uma extrusora com dupla rosca da marca Thermo Haake Polymer Lab. As temperaturas nas 6 zonas de aquecimento foram de 170 a 190°C cuja com velocidade de processamento foi de 80 rpm. As formulações obtidas estão representadas na Tab. 1:

Tabela 1- Formulações das amostras

Amostras	Matrix	Dose (kGy)	PP-g-AM (%)	Cloisite 20A (%)
H1	HMSPP	12.5	-	-
NC1	HMSPP	12.5	3	0.1
NC2	HMSPP	12.5	3	5

Os corpos de prova foram obtidos por termo-prensagem a 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^{-1} a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, nas temperaturas de -50 a $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, mantendo-se em $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 5 minutos e de 280 a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de resfriamento de $50\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e de -50 até $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ a taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. As amostras de polímeros, cerca de 8 - 12 mg, foram colocadas em cápsula de alumínio. A cristalinidade foi calculada seguindo a Eq.1:

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

Onde ΔH é a entalpia de fusão e ΔH_0 é a entalpia de fusão do PP 100% cristalino, $\Delta H_0 = 209\text{ J/g}$ [9] 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 reflectância total atenuada (ATR) Smart Orbit Diamond, na faixa de comprimento de onda de 400 a 4000 cm^{-1} sendo o número de varreduras de 64.

Resultados e Discussão*Propriedades Térmicas - DSC*

Na Tab. 2 estão representados os valores de média da triplicata da temperatura de fusão secundária (T_{m2}) e a Cristalinidade (X_c)

Tabela 2 – Valores de T_{m2} e X_c dos NCPP

Amostra	Tempo	$T_{m2}(\pm 1^{\circ}\text{C})$			$X_c(\pm 1\%)$		
		Zero	4 meses	12 meses	Zero	4 meses	12 meses
H1		160	157	152	46	47	46
NC1		159	152	154	40	38	46
NC2		162	159	156	44	47	45

Com a exposição ambiental nota-se o decréscimo da temperatura de fusão devido à cisão de cadeias, isso ocorre nas três amostras ensaiadas, e pode ser relacionado à formação de cristais menores e imperfeitos, conduzindo a uma menor temperatura de fusão, T_{m2} .

Uma possível explicação para o aumento da cristalinidade é o efeito de pequenos segmentos gerados pela cisão de cadeias que se cristalizam na fase amorfa como efeito da quimicristalização, devido a isso, verifica-se um aumento mais pronunciado da cristalinidade no NC1 com doze meses de exposição.

Índice de Carbonila - FT-IR

O índice de carbonila, Eq. 2, foi obtido a partir da razão das áreas de 1720 cm⁻¹ (referente a carbonila) e 2720 cm⁻¹, a qual permanece inalterada [7, 10-12]. Os valores calculados estão na Tab.3.

$$I_c = \frac{Abs(1720)}{Abs(2720)} \quad \text{Equação (2)}$$

Tabela 3- Índice de Carbonila

Tempo (Meses)	H1	NC1	NC2
1	0.74	0	1.36
2	0.58	0.12	1.26
3	3.58	0.23	2.42
4	5.68	0.31	4.50
5	11.61	0.33	5.48
6	18.71	0.34	12.88
12	19.19	18.55	24.17

O NC1 demonstrou uma maior estabilidade com o envelhecimento do que comparado com as demais amostras, este fato pode estar relacionado com uma melhor dispersão da argila no polímero promovendo a propriedade de barreira mediante oxigênio até o sexto mês, período referente do tempo de indução a oxidação deste nanocompósito. Nas amostras H1 e NC2 verifica-se um aumento progressivo dos valores de índice de carbonila. Com doze meses de exposição o NC1 demonstrou um grande aumento na degradação que pode estar relacionado a fatores como o consumo de aditivos estabilizantes, difusão de oxigênio para o produto, presença de impurezas metálicas, porém atinge o mesmo nível de oxidação da amostra H1 ausente de argila. O nanocompósito com 5% de argila apresentou o maior grau de oxidação nas condições de envelhecimento empregadas neste estudo,

Conclusão

Com os valores de índice de carbonila, a amostra que apresentou melhor estabilidade até o sexto mês foi a NC1, o que pode indicar a ocorrência de uma melhor dispersão da argila no polímero, entretanto com doze meses de exposição, todas as amostras apresentaram um índice de carbonila elevado particularmente o nanocompósito com 5% de argila. O decréscimo na temperatura de fusão das três amostras indica a ocorrência de processo de cisão que é particularmente acompanhado de quimicristalização na amostra NC1.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro, Braskem, Southern Clays, Chemtura (USA), Elosmar Gasparin pela análise de DSC, Nelson R. Bueno pela extrusão das amostras e CBE/Embrarad.

Referências

1. F. Hussain; M. Hojjati; M. Okamoto; R. E. Gorga. *Journal of Composite Materials*, 2007, 40, 1511.
2. J. Li; R. Yang; J. Yu; Y. Liu. *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 93, 84.
3. H. Otaguro; B. W. H. Artel; D. F. Parra; E. C. L. Cardoso; L. F. C. P. Lima; A. B. Lugao. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2004, 14,99
4. D. M. Fermino; D. F. Parra; W. L. Oliani; A. B. Lugao; F. R. V. Diaz. *Radiation Physics and Chemistry*, 2012, 84, 176.
5. Z. Dominkovics; J. Hári; E. Fekete; B. Pukánsky, *Polymer Degradation and Stability*, 96(2011) 581-587
6. W. L. Oliani; D. F. Parra; A. B. Lugao. *Radiation Physics and Chemistry*, 2010, 79, 383.
7. M. S. Rabello; J. R. White. *Polymer*. 1997, 38, 6379.
8. D. E. Mouzakis; G. Kandilioti; A. Elenis; V. G. Gregoriou. *Journal of Macromolecular Science A*, 2006, 259, 43.
9. J. Brandrup; E. H. Immergut; E. A. Grulke. *Polymer Handbook*. Wiley Interscience; 1999, vol. 1.
10. C. Deshmane, Q Yuan , R. S. Perkins, R. D. K. Misra. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 458, 150.
11. A. C. Babetto; S. V. Canevarolo. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2000, 10, 90.
12. G. J. M. Fechine; J. A. B. Santos; M. S. Rabello. *Química Nova*, 2006, 29, 674.