

INVESTIGAÇÃO DA ADIÇÃO DE DIFERENTES CARGAS DE ARGILA (CLOISITE 20A) NA MATRIZ DE POLIPROPILENO COM ALTA RESISTÊNCIA DO FUNDIDO

L. G. H. Komatsu^{1*}, W. L. Oliani¹, A. B. Lugão¹, D. F. Parra¹
¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN – SP)
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242
CEP 05508-000 São Paulo – SP-Brasil
*luizkomatsu@gmail.com

RESUMO

Este trabalho consiste no estudo do nanocompósito de polipropileno com argila Cloisite 20 A, que foi obtido com diferentes cargas, utilizando-se o polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-g-MA) como agente de acoplamento. O polipropileno com alta resistência do fundido (HMS-PP) é uma nova matriz polimérica que foi sintetizada por irradiação gama na dose de 12,5 kGy em atmosfera de acetileno. Ao HMS-PP foram adicionadas diferentes cargas de argila: (0,1; 1; 3; 5 e 10%), obtendo-se o nanocompósito de HMS-PP/Argila. As amostras foram processadas em uma extrusora com dupla rosca para homogeneização da argila na matriz HMS-PP. O material extrudado foi granulado e termo-prensado na forma de corpos de prova (gravatinhas). A caracterização das amostras foi realizada por: índice de fluidez (MFI), ensaios mecânicos, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV). Constatou-se que as amostras com argila $\leq 3\%$ apresentaram melhor dispersão da argila causando nucleação no HMSPP.

Palavras-chave: Polipropileno, Nanocompósitos, HMS-PP e Cloisite 20A

INTRODUÇÃO

Nanocompósitos poliméricos contendo argila têm se mostrado uma melhor alternativa aos convencionais compósitos devido ao alto ganho de propriedades mecânicas, térmicas com baixo nível de carga (<5% em massa)⁽¹⁾.

Os nanocompósitos de polipropileno com argila (NCP) podem ser obtidos de três formas: adição da nanocarga no reator juntamente com o monômero e posterior polimerização; a intercalação via solução e o processamento do nanocompósito no estado fundido⁽²⁾.

Devido às oportunidades comerciais em diversas áreas, a produção de NCP tem sido uma área de grande interesse. Alguns trabalhos demonstram que com 5% de carga de argila obteve-se melhoria na estabilidade térmica e nas propriedades mecânicas⁽²⁾.

Para a obtenção do nanocompósito no estado fundido, o material é geralmente

processado utilizando-se uma extrusora de dupla rosca. A movimentação que as roscas da extrusora faz no material auxilia a argila interagir com a matriz polimérica, porém, alguns trabalhos chamam a atenção na utilização de um agente de acoplamento para melhorar a interface de interação do polímero/argila além de auxiliar na esfoliação da argila ⁽³⁾.

Um dos primeiros estudos feitos com o nanocompósito foi a análise da dispersão da argila na matriz. Três fases foram observadas: **fase separada**: quando as cadeias poliméricas não se intercalam às camadas da argila, levando a obtenção de um compósito convencional; **fase intercalada**: quando as cadeias poliméricas são intercaladas entre camada de argila formando uma estrutura multicamada bem ordenada; **fase esfoliada**: onde a argila é uniformemente dispersa em uma matriz polimérica, maximizando as interações polímero/argila ⁽⁴⁾.

O HMSPP é um polipropileno modificado por grafitização, sob radiação ionizante de alta energia. É preparado por irradiação do polipropileno em atmosfera de acetileno que promove reticulação e cisão de cadeias. As propriedades reológicas do HMSPP são únicas, como a alta resistência no estado fundido e a alta resistência elongacional ⁽⁵⁾. Além do HMSPP obtido por irradiação, existem alguns tipos de polipropileno modificados no mercado com os nomes de Profax® pela Basell e Daploy® pela Borealis ⁽⁶⁾.

Este trabalho visa a preparação do polipropileno modificado por radiação (HMSPP) com a adição de diferentes proporções de argila e o estudo das propriedades e da morfologia destes nanocompósitos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados foram: iPP (polipropileno isotático) fabricado pela Braskem. Para a síntese do HMSPP, o iPP em grânulos foi inserido em um recipiente plástico sob atmosfera de gás acetileno e irradiado, utilizando-se uma fonte de ⁶⁰Co (γ) a dose de 12,5 kGy, posteriormente, foi efetuado o tratamento térmico a 90°C para recombinação e eliminação dos radicais livres. A argila utilizada foi a Cloisite 20A da Southern Clay Products e o agente compatibilizante foi o polipropileno grafitizado com anidrido maleico (PP-g-MA) da Polybond 3200 marca Chemtura (EUA).

As formulações estão representadas na tabela1:

Tabela 1- Amostras e legendas

Amostras	Matriz	Dose (kGy)	PP-g-AM (%)	Cloisite 20A (%)
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 processadas e homogeneizadas em um extrusora com dupla rosca (Thermo Haake Polymer Lab.) no laboratório de polímeros do CQMA/IPEN. As temperaturas nas zonas de aquecimento foram de 170 a 190 °C e velocidade operacional de 60 rpm, a mistura do fundido foi processada e posteriormente granulada. As amostras para os testes foram obtidas a partir de termoprensagem a 80 bar e temperatura de 190 °C, com as dimensões correspondentes ao tipo IV, de acordo com ASTM D 638-03^(7,8).

Índice de Fluidez

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

Ensaio Mecânico

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

Espectroscopia no Infravermelho Transformada de Fourier

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

Calorimetria Exploratória Diferencial

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 °C, mantendo-se em 280 °C durante 5 minutos e de 280 a -50 °C a uma taxa de resfriamento de $50 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e de -50 até 280 °C a taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Foram utilizadas amostras de polímero de 8-12 mg e ensaiadas em cápsulas de alumínio.

Microscopia Eletrônica de Varredura

Os corpos de prova foram inseridos em recipiente com nitrogênio líquido e posteriormente fraturadas. As imagens foram feitas no equipamento EDAX Philips modelo XL-30 .

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com a adição de argila a matriz, houve uma diminuição dos valores de índice de fluidez gradativamente até 3% de argila, tabela 2; nas amostras com 5 e 10% de argila houve uma queda bastante alta comparada as demais, devido à quantidade de argila dispersa.

Tabela 2 - Índice de Fluidez

	H1	NC1	NC2	NC3	NC4	NC5
MFI (g/10 min)	6,4	6,1	5,1	4,8	1,9	1

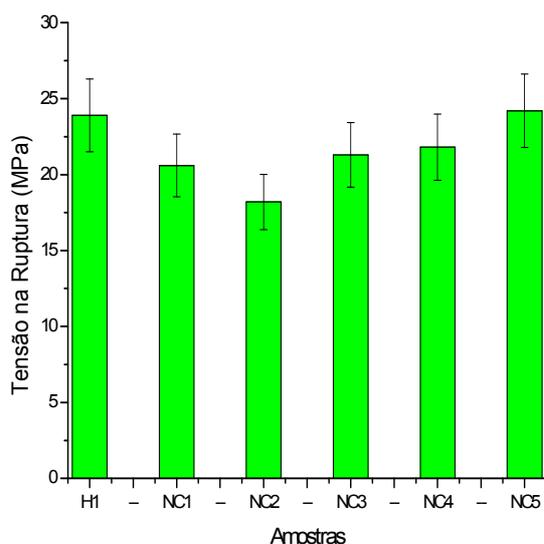


Figura 1 - Tensão de ruptura

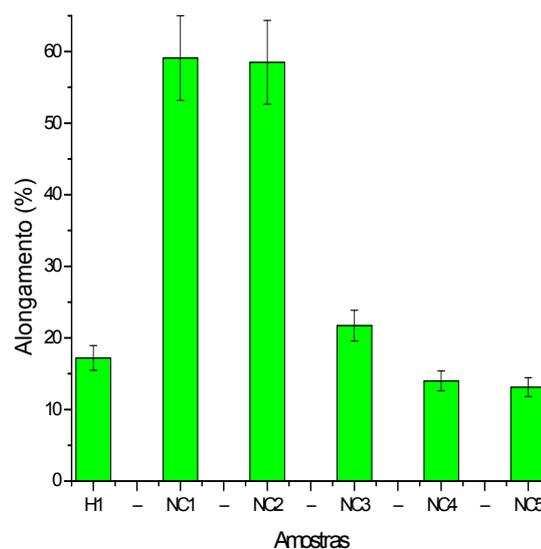


Figura 2 - Alongamento

Na Fig. 1, observou-se uma perda da tensão de ruptura nos níveis de 0,1 a 1% de argila, NC1 a NC2. Por outro lado promoveu-se a propriedade de alongamento. Nas amostras de NC3, NC4 e NC5, houve uma diminuição do alongamento, pois as amostras tenderam a ficar mais rígidas devido a quantidade de argila.

Tabela 3 - Cristalinidade (X_c) e Temperatura de Fusão (T_{m2}) dos polímeros processados

Amostra	X_c (%)	T_{m2} (°C)
H1	46,1	180,5
NC1	49,7	175,8
NC2	48,2	181,9
NC3	47,8	174,3
NC4	43,2	180,4
NC5	41,5	180,3

Na tab. 3, a incorporação da argila demonstrou um leve aumento da cristalinidade devido a dispersão da argila no polímero em comparação entre H1 aos NC1 – NC3. No NC4 e NC5 houve uma diminuição da cristalinidade, por que a argila funcionou como barreira diminuindo a movimentação das cadeias do polímero⁽⁹⁾.

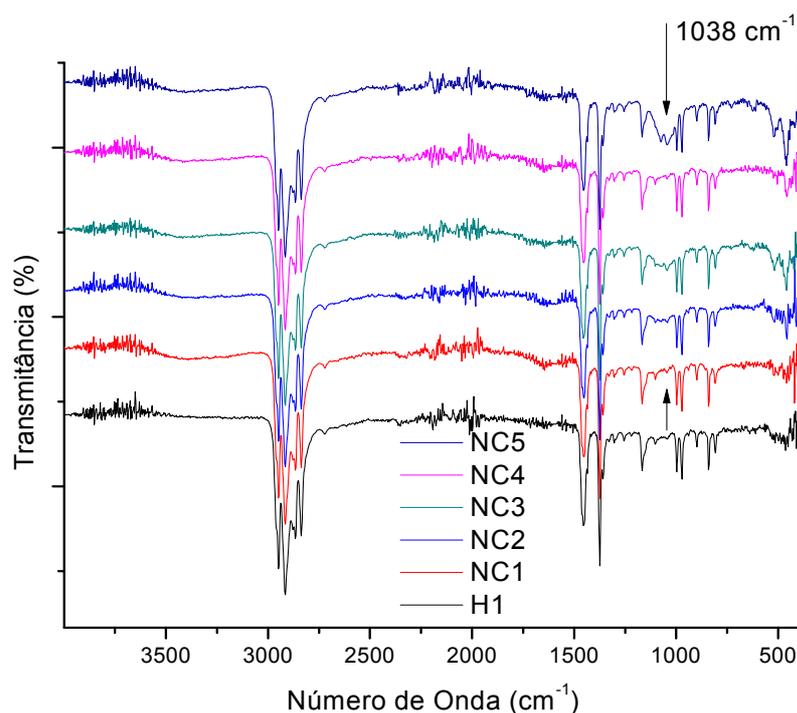


Figura 3 – Espectro do FT-IR

Nos espectros de FT-IR, Fig. 3, o comprimento de onda entre 950-1159 cm⁻¹ é uma vibração característica da sílica⁽¹⁰⁾.

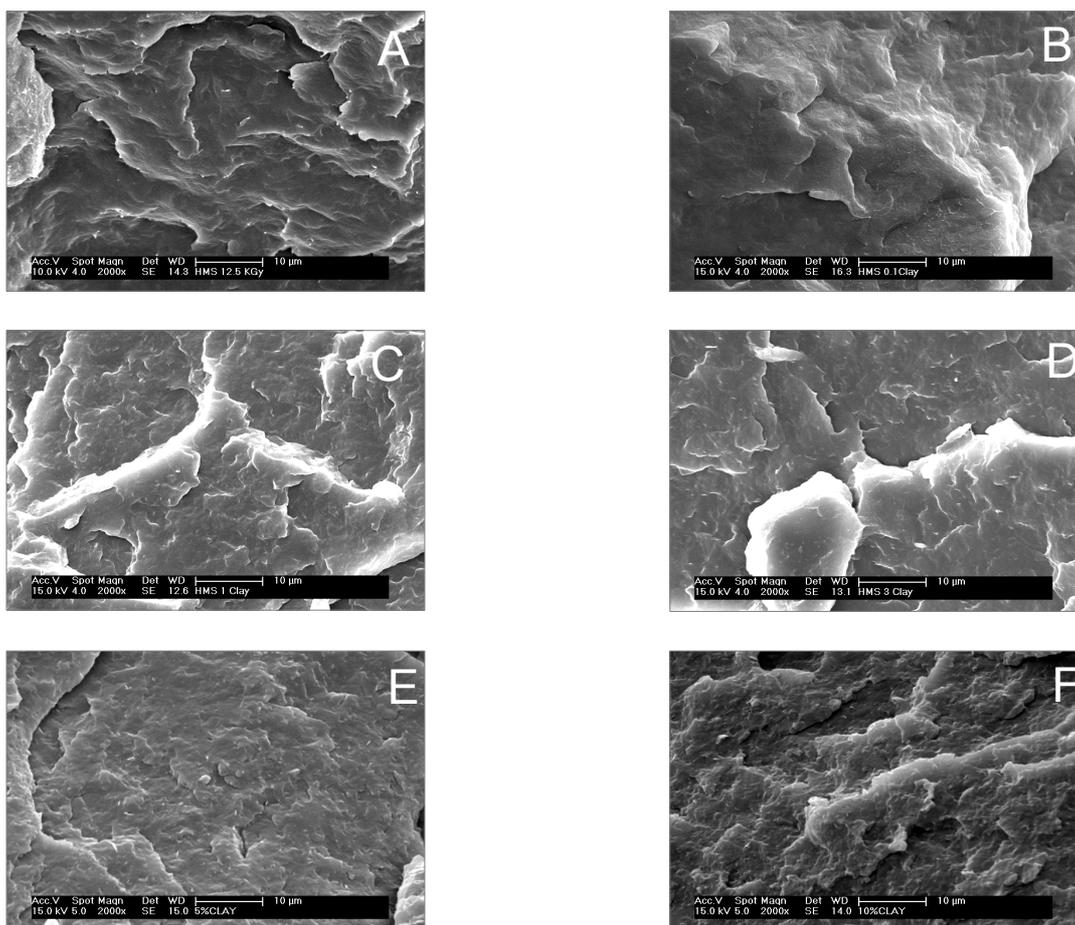


Figura 5 – Imagem de MEV (escala = 10 µm). Legendas das imagens: (A) H1; (B) NC1; (C) NC2, (D) NC3, (E) NC4, (F) NC5.

Nas micrografias, Fig. 5 A – D, verificou-se que houve boa dispersão da argila na matriz, por se tratar de baixas cargas, porém na Fig. 5 E, observou-se ocorrências de aglomerados de argila, e na Fig. 5 F, com uma carga mais alta de argila, a amostra apresenta ocorrência mais intensa de aglomerados.

CONCLUSÃO

A dispersão da argila foi favorecida até o nível de 3% de concentração, a partir do qual ocorre aglomeração. Dois efeitos foram observados nas propriedades: o efeito do agente acoplante que diminui a resistência à tração em vantagem do alongamento mesmo em presença da argila (<3%). Esta propriedade é recuperada com o aumento da concentração de argila (porém com perda de alongamento). Outro efeito é o de nucleação que é observado com baixas concentrações da argila (<3%) e aumenta juntamente com a concentração, porém esse efeito não ocorre a concentrações maiores (>3%) em razão da aglomeração de argila.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPQ pelo apoio financeiro, Braskem, Chemtura, Southern Clay Products, Eleosmar Gasparim pela análise de DSC, Nelson Bueno pelo processamento das amostras e CBE pela irradiação.

REFERÊNCIAS

1. LIAMAZARES, S. R., RIVAS, B. L., PÉREZ, M., SARAZIN, F. P., MALDONADO, A., VENEGAS, C. The Effect of Clay type and of Clay-Masterbatch product in the Preparation of Polypropylene/Clay Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 122, p. 2013-2025, 2011. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.34085/full>, acessado: 5 de setembro de 2012.
2. DIAGNE, M., GUËYE, M., TIDJANI, A. Comparative Photo-Oxidation under Natural and Accelerated Conditions of Polypropylene Nanocomposites Produced by Extrusion and Injection Molding. *Journal of Applied Polymer Science*, DOI 10.1002/app. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.26459/full> acessado: 5 de setembro de 2012.
3. MORELLI, F. C., FILHO, A. R. Nanocompósitos de Polipropileno e Argila Organofílica: Difração de Raio X, Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho e Permeação ao Vapor D'água. *Polímeros*, v. 20, p. 121 – 125, 2010. <http://www.scielo.br/pdf/po/v20n2/aop0542.pdf> acessado : 5 de setembro de 2012.
4. DE PAIVA, L. B., MORALES, A. R., GUIMARÃES, T. R. Propriedades Mecânicas de Nanocompositos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 16, p.136-140, 2006. <http://www.scielo.br/pdf/po/v16n2/a14v16n2.pdf> acessado : 5 de setembro de 2012
5. OLIANI, W. L., PARRA, D. F., LUGAO, A. B. UV stability of HMS-PP (high melt strength polypropylene) obtained by radiation process. *Radiation Physics and Chemistry* , v. 79 , p. 383-387, 2010. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969806X09004344> acessado: 5 de setembro de 2012
6. GOTSIS, A. D., ZEEVENHOVEN, B. L. F. The Effect of Long Chain Branching on the Processability of Polypropylene in Thermoforming. *Polymer Engineering and Science*, v.44, p. 973-981, 2004. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.20089/abstract> acessado: 5 de Setembro de 2012.
7. OLIANI, W. L. Estudo do Comportamento de HMS-PP (Polipropileno com Alta Resistência do Fundido) Sob Condições de Degradação Ambiental e Acelerada. 2008, 175p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, São Paulo. <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-25082009-155558/pt-br.php> acessado: 5 de setembro de 2012.
8. ASTM D 638 – 03 – Standard test method for tensile properties of plastics.
- 9 YUAN, Q., AWATE, S., MISRA, R. D. K. Nonisothermal crystallization behavior of

polypropylene–clay nanocomposites. *European Polymer Journal* vol. 42 p. 1994–2003, 2006. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001430570600098X> acessado: 5 de setembro de 2012.

10. DURMUS, A., WOO, M., KASGOZ, 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. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305707003485> acessado: 5 de setembro de 2012.

INVESTIGATION OF DIVERSES LOADINGS OF CLAY (CLOISITE 20 A) IN THE MATRIX HIGH MELT POLYPROPYLENE

L. G. H. Komatsu^{1*}, W. L. Oliani¹, A. B. Lugão¹, D. F. Parra¹

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN – SP)

Av. Prof. Lineu Prestes, 2242

CEP 05508-000 São Paulo – SP-Brasil

*luizkomatsu@gmail.com

Abstract

This work consists in the study of polypropylene with clay Cloisite 20 A nanocomposite, using polypropylene-grafted maleic anhydride (PP-*g*-MA) as compatibilizer agent. The high melt polypropylene (HMS-PP) is a new polymeric matrix synthesized by gamma irradiation at dose of 12.5 kGy under an atmosphere of acetylene. HMSPP was added 0,1; 1; 3; 5 and 10wt% of clay getting the HMS-PP/Clay nanocomposite. The samples were processed in twin-screw extruder to homogenize the clay in the HMS-PP matrix. The extruded materials were granulated and thermo-pressed in dumbbell samples. The characterization of material was evaluated by: mechanical (elongation and rupture), Melt flow index (MFI), Fourier transformed infrared spectroscopy (FT-IR), Differential scanning Calorimetry (DSC), Scanning electron microscopy (SEM). The results indicated that low clay concentration has better dispersion in the HMS-PP and acts for nucleation effect.

Keywords: Polypropylene, Nanocomposites, HMS-PP and Cloisite 20A