

COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE NANOCOMPÓSITO DE HMSPP (POLIPROPILENO COM ALTA RESISTÊNCIA DO FUNDIDO) OBTIDO PELA ADIÇÃO DE ARGILA “CHOCOLATE” ORGANOFILIZADA COMO AGENTE DE REFORÇO

D. M. FERMINO.¹; D. F. PARRA.²; A. B. LUGÃO.²; F. R. VALENZUELA-DÍAZ.¹

¹Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, USP, Av. Prof. Mello Moraes 2463, Cidade Universitária, S. Paulo, SP 05508-900. dmfermino@usp.com.br;

²Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP) – Centro de Química e Meio Ambiente – Av. Professor Lineu Prestes, 2252, Cidade Universitária, São Paulo, SP, Caixa Postal 11049, 05422-970

RESUMO

A bentonita brasileira “chocolate” foi submetida a um processo de organofilização utilizando-se o sal cloreto de hexadecil trimetil amônio. Tanto a argila sódica como a tratada foram caracterizadas por técnicas de difração de Raios X (DRX) e espectroscopia no infravermelho (IV). Com a argila tratada obtiveram-se nanocompósitos HMSPP – Polipropileno de Alta Resistência do Fundido, utilizando-se 5 e 10% em massa de nanopartículas e o agente compatibilizante polipropileno graftizado, conhecido como anidrido maleíco, (PP-g-AM) a 3% de concentração em massa. Os nanocompósitos foram processados, através da técnica de intercalação do fundido utilizando-se uma extrusora dupla rosca. Em seguida os corpos de prova foram confeccionados por injeção. Compararam-se os resultados com os obtidos utilizando-se a argila organofílica comercial Cloisite 20A. A resposta reológica dos nanocompósitos foi avaliada por Reometria de Placas Paralelas, por meio do ensaio de cisalhamento oscilatório com pequenas amplitudes, conhecido pela sigla COPA. Por meio deste ensaio, foi possível correlacionar, a provável estrutura do nanocompósito em estudo.

Palavras chave: *Nanocompósitos, Reologia, Organofilização, HMSPP*

INTRODUÇÃO

Os nanocompósitos poliméricos constituem uma classe de materiais formados por híbridos orgânicos e inorgânicos, nos quais sua fase inorgânica está dispersa em nível nanométrico. Essa classe de materiais começou a ser estudada na década de 1980 pelo laboratório de pesquisa da Toyota com o desenvolvimento de nanocompósitos de poliamida e argila [1,2,3,4].

Um dos métodos de processamento de nanocompósito é o de intercalação do estado fundido. Neste caso, o polímero é misturado com argila organofílica no estado fundido de forma a permitir a intercalação das cadeias de polímero entre as lamelas da argila [1,5].

Os argilominerais do grupo da montmorilonita (montmorilonita propriamente dita, beidelita, nontronita, volconscoíta, saponita, sauconita, hectorita) são constituídos por duas folhas de silicato tetraédricas, com uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas [6].

Um novo tipo de polipropileno foi sintetizado com estrutura molecular modificada e características reológicas únicas, maior viscosidade elongacional e maior resistência do fundido (maior força tênsil), denominado polipropileno de alta resistência do fundido, ou, High Melt Strenght Polypropylene (HMSPP) [7-8].

A enxertia de longas ramificações neste polímero pelo processo de irradiação confere melhorias na sua viscosidade extensional, no estado fundido, resultando no HMSPP. O aumento da resistência do fundido e da extensibilidade do polímero fundido se deve ao aumento da densidade de emaranhamento das macromoléculas. Este emaranhamento pode ser resultado da presença e da quantidade de ramificações na cadeia, da polidispersividade do material e da reticulação entre cadeias [8-10].

Para a avaliação do comportamento reológico, um ensaio é muito utilizado para a caracterização no regime de viscoelasticidade linear. Este ensaio é o de cisalhamento oscilatório com pequenas amplitudes, conhecido pela sigla COPA. Por este ensaio é possível analisar algumas propriedades dos materiais, como a viscosidade complexa (η^*), módulo de armazenamento (G' – associado ao armazenamento de energia em cada ciclo) e módulo de perda (G'' - associado à dissipação de energia em cada ciclo) em função da frequência de oscilação [11, 12].

Na teoria, a morfologia e a resposta reológica de um nanocompósito no momento de um ensaio de COPA, podem ser representadas como microcompósito, nanocompósito intercalado e nanocompósito esfoliado [11, 12].

No microcompósito (Figura 1) há uma pequena variação na viscosidade e nos valores dos módulos G' e G'' . O material se comporta como um polímero puro. As camadas de argila sobre a matriz polimérica não influenciam nas propriedades reológicas [11, 12-13].

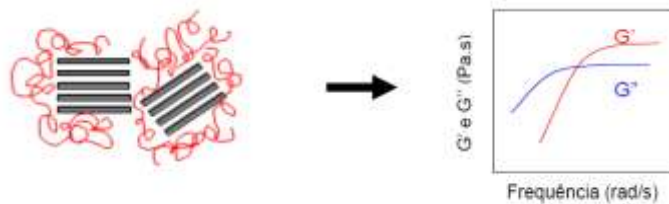


Figura 1 – Resposta reológica de COPA para a estrutura de microcompósito.

No nanocompósito intercalado (Figura 2) há a elevação da viscosidade, promovendo uma mudança na inclinação na curva do módulo G' , que no início era igual a 2, para valores próximos a 1. Os tactóides impedem os movimentos de outros tactóides e camadas individuais [11, 12-13].

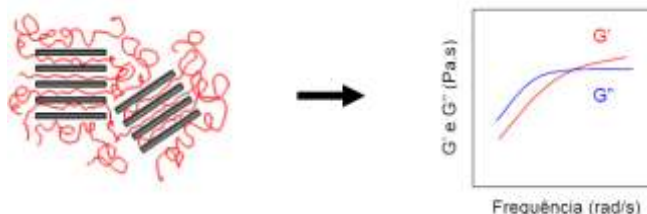


Figura 2 – Resposta reológica de COPA para a estrutura de nanocompósito intercalado

No nanocompósito esfoliado (Figura 3), com a alta dispersão e a afinidade química da argila com o polímero, quanto maior o número de partículas de argila, menores são os valores das inclinações das curvas de G' e G'' , que tendem a zero, resultando na resposta pseudossólida, isto é, em um sólido real o valor do módulo de G' é várias ordens de magnitude maior do que G'' [11, 12-13].

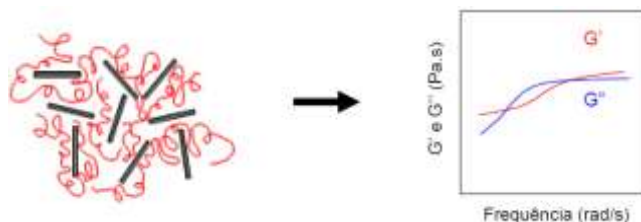


Figura 3 – Resposta reológica de COPA para a estrutura de nanocompósito esfoliado

O objetivo deste trabalho é a obtenção de um nanocompósito com uma bentonita tratada em laboratório em comparação a uma bentonita comercial e o estudo do seu comportamento reológico.

MATERIAIS E MÉTODOS

Argila Bentonita “Chocolate” do Estado da Paraíba Tratada em laboratório

Para este trabalho foi utilizada uma amostra de argila bentonita Chocolate proveniente do estado da Paraíba. A amostra, comercial e transformada industrialmente à forma sódica, foi utilizada seca e moída, passando na malha ABNT 200 (abertura 0,075mm). Em um béquer com capacidade de 2L, foram adicionados 960 g de água destilada e 40 g de argila bentonita. A adição foi efetuada utilizando-se agitação mecânica concomitante ^[11].

Logo após, foram adicionados 64 g de sal quartenário de amônio (cloreto de hexadecil trimetil amônio) e persistiu a agitação por mais 20 minutos para a completa diluição do sal na dispersão (argila + sal + água) ^[11]. Este sal quartenário de amônio foi utilizado para transformar a argila sódica em argila organofílica.

Em seguida, o béquer foi recoberto por um filme de PVC e permaneceu deste modo por 5 dias. Após esse tempo, a argila estava decantada no fundo do béquer e a dispersão (água + argila + sal) foi retirada e a argila foi lavada com 1 litro de água destilada, para a retirada do sal que não reagiu no processo de organofilização. Após a lavagem, a argila permaneceu por 3 dias para a completa decantação, antes do processo de secagem ^[11]. No processo de secagem, foi utilizada uma estufa à 60°C por 52 horas.

A argila organofílica foi moída em um moinho de facas rotativas para a obtenção do pó da argila que em seguida foi peneirado em uma peneira ABNT 150. Uma amostra de argila organofílica Cloisite 20A da empresa (Southern Clay Products Inc.) foi peneirada na mesma peneira que a argila tratada em laboratório.

HMS-PP

O HMS-PP utilizado para a realização do estudo foi produzido pela parceria EMBRARAD/CBE/IPEN, com índice de fluidez de 2,2g/10min. O índice de fluidez do material de partida era de 1,5 g/10min.

Para a obtenção do HMSPP, foram utilizadas embalagens plásticas com válvula, no qual foram adicionados aproximadamente 1,5 kg, em cada embalagem, de polipropileno H603 da empresa Braskem. Após a adição de polipropileno nas embalagens, foi realizado a purga com acetileno na forma gasosa e foi agitada a

embalagem manualmente. Em seguida, a válvula foi aberta para a saída do acetileno e este foi adicionado novamente. Esta purga foi realizada para a retirada do oxigênio da embalagem, na qual foi irradiada na dose de 12,5 kGy em uma fonte de ^{60}Co na empresa EMBRARAD no município de Cotia no Estado de São Paulo.

A irradiação foi realizada em um irradiador de fonte de cobalto (^{60}Co), à temperatura ambiente. Após o processo de irradiação, as embalagens foram colocadas em estufa por 1 hora na temperatura de 90°C, para recombinação dos radicais residuais (radicais livres que não se recombinaram durante o processo de irradiação) [8,10]. Foi utilizado o agente de acoplamento Polibond 3200 (Chemtura), com concentração de 3% em massa em todas as amostras, exceto a amostra pura.

Processo de Extrusão e Injeção dos Corpos de Prova

Foram misturados, manualmente, a argila bentonita “chocolate” tratada no laboratório e a argila bentonita Cloisite 20A com o Irganox B215 FF (uma blenda com 0,2% de um antioxidante de fenol estericamente impedido e 0,4% de Irgafós, um estabilizante térmico) da empresa Ciba e o Polibond 3200 (da empresa Chemtura) um agente de acoplamento, também conhecido com anidrido maléico (PP-g-MA), com 3% de concentração para todas as amostras do nanocompósito, para melhorar a adesão das argilas com a matriz polimérica [11].

Foi utilizada a extrusora dupla rosca Werner Pfleiderer com a faixa de temperatura de 180°C a 200°C, com rotação de 600rpm, para a melhor homogeneidade do nanocompósito, com alimentador automático de material. O material foi resfriado em uma banheira de água (temperatura ambiente) e em seguida foi enviado ao granulador marca BGM para transformar em pellets. Após este processo, o nanocompósito foi enviado a uma estufa a 60°C por 48h, para a secagem completa do material, para serem confeccionados corpos de prova pelo processo de injeção [11].

A injetora marca Battenfeld TM 750/210 foi utilizada na confecção dos corpos de prova para os ensaios de DRX, FTIR e reologia. A temperatura de injeção do nanocompósito foi de 190°C e a temperatura do molde foi de 60°C.

Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Para analisar a argila tratada foi utilizado o aparelho da marca ThermoNicolet 6700 FTIR Espectrometer com o acessório ATR, com varredura utilizada de 4000 cm^{-1} a 500 cm^{-1} , pelo método de reflectância.

Difração de raios-X (DRX)

A amostra de argila tratada e as amostras do nanocompósito foram analisadas utilizando um difratômetro Phillips X' Pert MPD com tubo de radiação Cu K α (comprimento de onda 1,5405 Å), com faixa angular de 2 Θ , com passo contínuo de 0,001°.

Ensaio de Reologia

Para a análise do comportamento reológico dos nanocompósitos foi utilizado o reômetro de placas paralelas, Anton Paar MCR 501 com geometria de 25 mm de diâmetro. Foi usada a faixa de frequência angular de 0,01 Hz a 300 Hz com deformação de 5 % e abertura de 1 mm, conforme norma ASTM D4440-07 ^[14]. As amostras dos nanocompósitos foram inseridas entre as placas paralelas e aquecidas retirando-se o excesso após 10 min obtendo-se 1 mm de espessura, iniciando-se então o ensaio.

Identificação das Amostras

Na Tabela 1 são apresentados à identificação dos nanocompósitos.

Tabela 1 – Identificação dos nanocompósitos

Amostra	Identificação
HMSPP	HMSPP puro
HMSPP AM	HMSPP com anidrido maléico
HMSPP B 5%	HMSPP com 5 % em peso de bentonita “chocolate”
HMSPP B 10%	HMSPP com 10 % em peso de bentonita “chocolate”
HMSPP C 5%	HMSPP com 5 % em peso de Cloisite 20A
HMSPP C 10%	HMSPP com 10 % em peso de Cloisite 20A

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Na Figura 4, são apresentados os espectros da argila bentonita sódica e a argila tratada, organofílica.

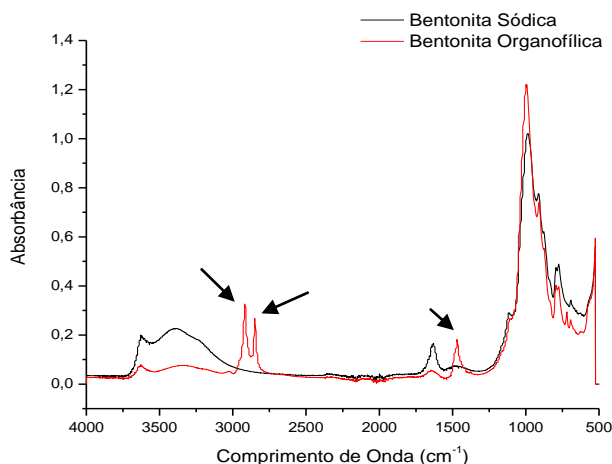


Figura 4 – Espectro de Infravermelho da argila “chocolate”

No espectro da argila organofílica foi observado o aparecimento de bandas de absorção nas regiões de 2917 cm^{-1} e 2849 cm^{-1} que correspondem aos estiramentos assimétricos e simétricos das ligações C-H (dos grupos CH_3 e CH_2) [15, 16].

Também foram observadas bandas nas regiões de 1468 cm^{-1} que corresponde a deformações angulares do grupo metileno e estiramentos da ligação N-H, respectivamente, indicando que os cátions de amônio foram intercalados entre as galerias da montmorilonita [17].

Difração de raios-X (DRX)

Nas Figuras 5 e 6 são apresentadas as curvas de difração de raios-X dos nanocompósitos. A Tabela 2 apresenta os valores de espaçamento basal obtidos para a argila tratada e os nanocompósitos.

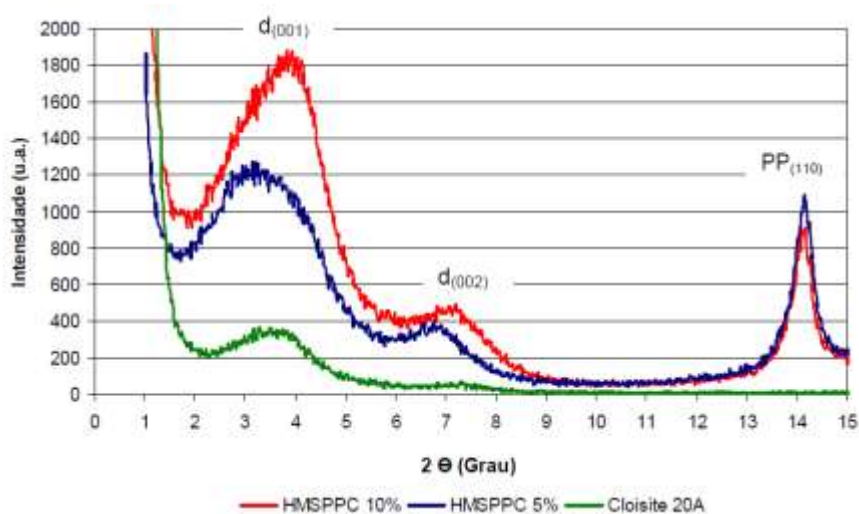


Figura 5 – Curvas de DRX dos nanocompósitos com argila Cloisite

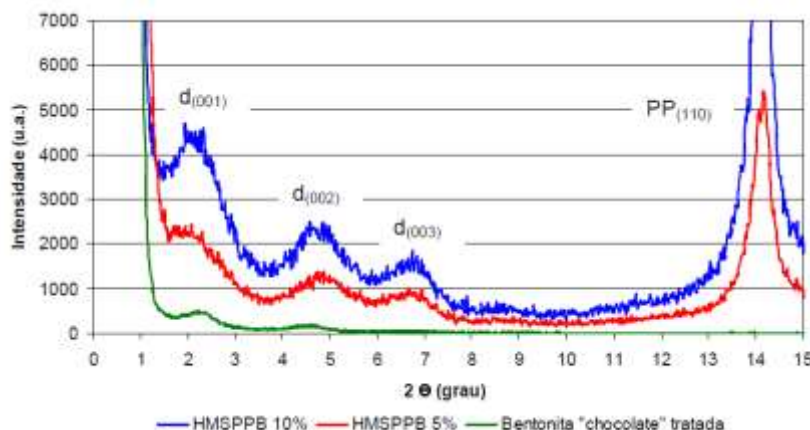


Figura 6 – Curvas de DRX dos nanocompósitos com argila “chocolate”

Tabela 2 - Valores de espaçamento basal obtidos a partir das curvas presentes nas figuras 5 e 6.

	d_{001} (Å)
Argila “chocolate” tratada	37,4
Argila Cloisite 20A	24,4
HMSPPB 5%	44,7
HMSPPB 10%	43,9
HMSPPC 5%	28,0
HMSPPC 10%	22,6

Os ensaios de DRX servem de avaliação para a eficiência de troca catiônica. O sal utilizado aumentou o espaçamento basal da argila tratada em laboratório evidenciando a efetivação da troca.

Pelas informações obtidas nos difratogramas Figuras 5 e 6 e Tabela 2 é possível afirmar que houve intercalação da argila no polímero de alta resistência do fundido, já que se observou aumento expressivo nos valores das distâncias interplanares^[11] (a amostra HMSPPC10 não apresentou aumento mas também não colapsou para valores em torno de 10 Å, indicando a intercalação). Não se obtiveram estruturas completamente esfoliadas, pois o aparecimento dos picos referentes ao plano (001) indica ao menos um determinado grau de intercalação^[11].

Ensaio de reologia

Na Figura 7 são apresentados os resultados de viscosidade complexa, segundo o ensaio de COPA para os nanocompósitos de HMSPP na temperatura de 200 °C. Na Figura 8 são apresentados os resultados de G' (módulo de armazenamento) e G'' (módulo de perda) obtidos do ensaio de COPA para os nanocompósitos de HMSPP na temperatura de 200 °C.

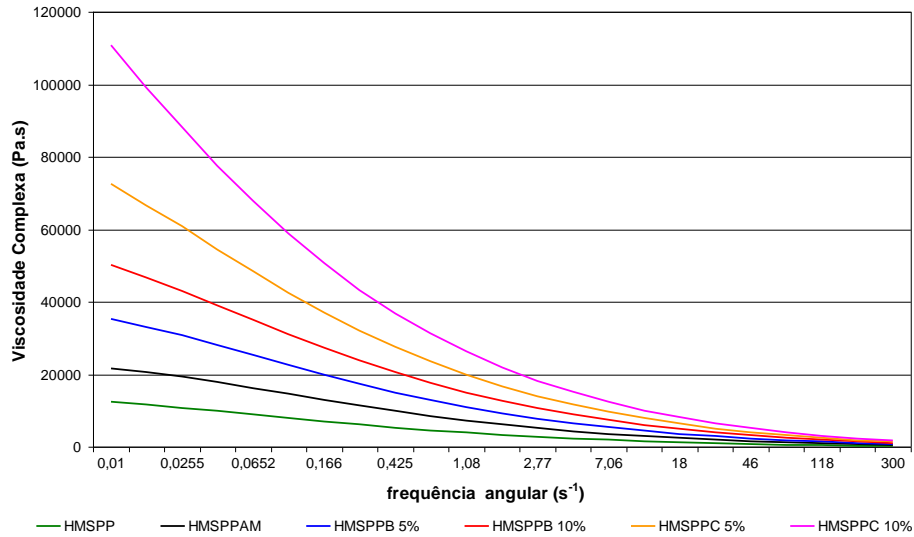


Figura 7 – Viscosidade complexa para os nanocompósitos de HMSPP na temperatura de 200 °C com 5 % de deformação.

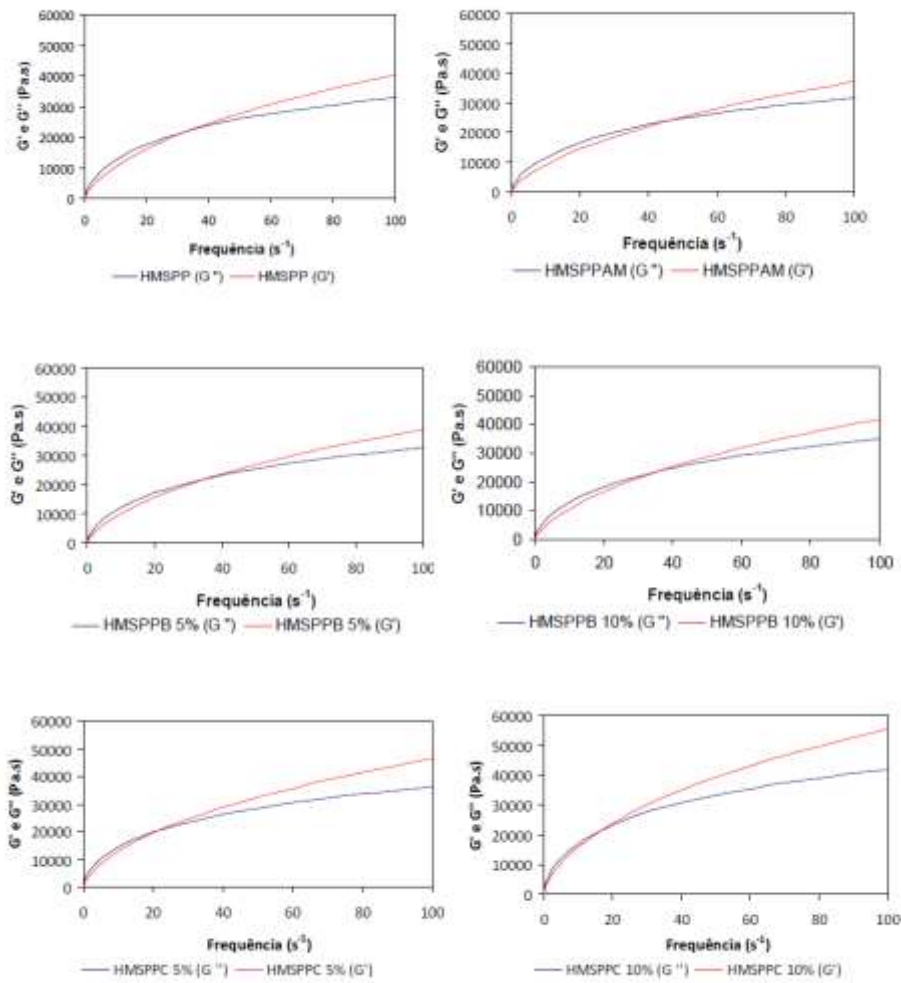


Figura 8 - Ensaio de COPA dos nanocompósitos de HMSPP a 200 °C, com 5 % de deformação.

Com a adição das argilas ao HMSPP houve um aumento da viscosidade complexa à medida que a concentração de argila aumentou. Provavelmente esse aumento de viscosidade, em baixas frequências, é devido à incorporação da argila ao polímero formando uma estrutura tridimensional. Em altas frequências, os nanocompósitos apresentam viscosidade muito próxima à do HMSPP puro, devido ao alinhamento preferencial das camadas de argila e das moléculas do polímero ^[11].

Na Figura 8 os valores de G' (linhas vermelhas) ultrapassam os valores de G'' (linhas azuis) em baixas frequências para as amostras de HMSPPC 5 % e 10 %, este comportamento indica que a separação entre as placas da argila aumentou com a concentração de argila.

Na teoria, o microcompósito deveria apresentar uma pequena variação na viscosidade e nos módulos G' e G'' . Porém, este fato não foi observado para os nanocompósitos em estudo, pois houve aumento na viscosidade complexa de todos os nanocompósitos de HMSPP com a adição das argilas (argila “chocolate” e Cloisite 20A) e uma variação pequena nos módulos G' e G'' ^[11].

Para ser um nanocompósito intercalado, em materiais não reticulados, deveria haver a elevação da viscosidade com uma mudança na inclinação na curva de G' . Para o caso do HMSPP a mudança na inclinação na curva de G' é discretamente observada pelo deslocamento do ponto de cruzamento entre as curvas G' e G'' para a direita ^[11].

Como o HMSPP é um material reticulado por intermédio da irradiação que promove a inserção de ramificações no material polimérico, ocorre que aparentemente também se promove um aumento da resistência do fundido do polipropileno ^[11].

Segundo Yoshiga *et al.* (2009) ^[11,18], a viscosidade complexa do HMSPP é maior em baixa frequência e menor em alta frequência em relação ao polipropileno puro, pois é um comportamento típico de polímeros com ramificações de cadeia longa. As propriedades reológicas dependem das reações que ocorrem durante o processo de irradiação (degradação por cisão de cadeias, ramificações e ligações cruzadas). Devido a essas reações pode haver comportamentos distintos nas propriedades reológicas dos materiais irradiados.

Provavelmente, com essa modificação por irradiação e com a adição de argila houve essa resposta reológica, pois não se pode concluir se realmente é um

microcompósito ou um nanocompósito intercalado somente por este ensaio. Porém os resultados do DRX comprovaram ser de um nanocompósito intercalado ^[11].

CONCLUSÃO

O tratamento da argila sódica em organofílica em laboratório foi bem sucedido conforme o resultado do ensaio de FTIR e houve a formação de nanocompósitos com argilas intercaladas, conforme ensaio de DRX.

No ensaio de reologia, houve aumento da viscosidade complexa de todas as amostras do nanocompósito de HMSPP. Houveram pequenas modificações no módulo de G' e G'' para os nanocompósitos. Somente com esses resultados de reologia não podemos afirmar se tratar de microcompósito ou nanocompósito intercalado, pois os critérios de ambos não foram completamente atendidos.

AGRADECIMENTOS

As empresas Quattor e Embrarad/CBE. A CNEN pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] MORELLI, Fernanda C.; RUVOLO FILHO, Adhemar. Nanocompósitos de polipropileno e argila organofílica: difração de raios X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e permeação ao vapor d'água. *Polímeros, Ciência e Tecnologia*, v. 20, nº2, p. 121-125, 2010.
- [2] ALEXANDRE, M., DUBOIS, P., *Materials Science Engineering*, v. 28, p. 1-63, 2000.
- [3] RODRIGUES, A., BRASILEIRO, M. I., ARAUJO, W.D., ARAUJO, E.M., NEVES, G.A. MELO, T.J.A., *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.17, p. 219, 2007.
- [4] PAVLIDOU, S., PAPASPYRIDES, S. D., *Progr. Polymer Sci.*, 33, p.1119, 2008.
- [5] HASEGAWA, N., KAWASUMI, M., KATO, M., USUKI, M. J., *Applied. Polymer Science*, 67, p. 87, 1998.
- [6] SANTOS, Pérsio de Souza, *Tecnologia das Argilas, Aplicadas às Argilas Brasileiras*. Edgard Blucher, Editora da Universidade de São Paulo, 1975, Volume 1 Fundamentos.
- [7] OLIANI, W. L. *Estudo do Comportamento de HMS-PP (Polipropileno com Alta Resistência do Fundido Sob Condições de Degradação Ambiental e Acelerada*.

2008, 175 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN / SP, São Paulo.

[8] LUGÃO, A.B.; *Estudos da Síntese por Irradiação, da Estrutura e do Mecanismo de Formação de Polipropileno com Alta Resistência do Fundido*. 2004, 213 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN / SP, São Paulo.

[9] CHUNXIA, H. (et al.) Linear Viscoelastic Characterization of High-Melt-Strength Polypropylenes over a Broad Range of Frequencies. Disponível em: http://www.rheofuture.de/papers2002/110902_ca_01.pdf. Acesso em: 24/07/2010.

[10] OLIANI, W. L., PARRA, D. F., LUGAO, A. B. UV stability of HMS-PP (High Melt Strength Polypropylene) obtained by radiation process. *Journal Radiation Physics and Chemistry*, v. 79, p. 383-387, 2010.

[11] FERMINO, D. M., *Estudo das Propriedades Mecânicas, Reológicas e Térmicas de Nanocompósito de HMS-PP (Polipropileno com Alta Resistência do Fundido) Com Uma Bentonita Brasileira*. 2011. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

[12] COELHO, C. P. D., *Obtenção e Caracterização de Nanocompósitos de Poliestireno e Argilas Esmeclíticas*. 2008. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

[13] KRISHNAMOORTI, R., GIANNELIS, E. P., Rheology of end-Tethered Polymer Layered Silicate Nanocomposites. *Macromolecules*, v. 30, p. 4097- 4102, 1997.

[14] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - Standard Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical Properties Melt Rheology, 2008 (ASTM D4440 – 08).

[15] PAIVA, L. B., MORALES, A. R., VALENZUELA-DÍAZ, F. R., Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização, *Cerâmica* 54, p. 213-226, 2008.

[16] PAIVA, L. B., MORALES, A. R., VALENZUELA-DÍAZ, F. R., Organoclays: Properties, Preparation and Applications. *Journal Applied Clay Science* v. 42, p. 8–24, 2008.

[17] SHISHAN, W., DINGJUN, J., XIAODONG, O., FEN, W., JIAN, S., *Polymer Engineering Science*, v. 44, p. 2070, 2004.

[18] YOSHIGA, A., OTAGURO, H., PARRA, D.F., *et al.* Controlled degradation and crosslinking of polypropylene induced by gamma radiation and acetylene. *Polymer Bulletin*, v. 63, p. 397-409, 2009.