

ANÁLISE TÉRMICA DO NANOCOMPÓSITO DE POLIPROPILENO COM ALTA RESISTÊNCIA DO FUNDIDO E CLOISITE 20 A ENVELHECIDO AMBIENTALMENTE

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

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP),
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242
CEP 05508-000 São Paulo – SP-Brasil
*dfparra@ipen.br

Resumo

O Polipropileno com Alta Resistência do Fundido (HMSPP), é uma matriz polimérica obtida a partir da irradiação gama (γ) sob atmosfera de acetileno. Com o HMSPP, foram obtidos duas formulações de nanocompósitos com Cloisite 20A, com cargas de 5 e 10%, usando-se o Polipropileno grafitizado com Anidrido Maleico (PP-g-MA) como agente de acoplamento. As formulações foram extrudadas, granuladas, termo prensadas em gravatinhas e depois expostas a envelhecimento natural. Foram feitas análises de calorimetria por DSC que mostraram uma alteração na cristalinidade e uma diminuição da temperatura de fusão. Observa-se pela termo gravimetria que a presença da argila promove aumento de estabilidade térmica.

Palavras-chave: Nanocompósitos, HMSPP, Envelhecimento Ambiental

Abstract

The high melt strength polypropylene (HMSPP), a new matrix polymer is obtained from the gamma irradiation (γ) under an atmosphere of acetylene. With HMSPP, were obtained two formulations nanocomposites with Cloisite 20A, load of 5 to 10%, using the polypropylene graphitized with maleic anhydride as a compatibilizer agent. The formulations were extruded, pelletized, term pressed in dumbbell samples and then exposed in a holder and subjected to environmental aging. DSC results showed changes in crystallinity and meltinf temperature. Thermogravimetry showed improvement of stability in composites.

Key-words: Nanocomposites, HMSPP, Environmental Aging

1. INTRODUÇÃO

O objetivo deste trabalho é avaliar os efeitos da degradação ambiental nas propriedades térmicas e mecânicas do nanocompósito de Polipropileno com Alta Resistência do Fundido (HMSPP), uma matriz polimérica obtida a partir da irradiação γ do polipropileno isotático (iPP) com atmosfera de acetileno [1] com Cloisite 20A utilizando o PP-g-MA como agente compatibilizante.

As nano argilas tem sido alvo de grandes discussões, pois, proporcionam melhorias nas propriedades mecânicas e estabilidades térmicas entre outras. [2]

O ensaio de envelhecimento ambiental deve procurar simular as condições reais de uso do polímero a ser ensaiado. Uma das condições importantes para o ensaio de envelhecimento ambiental é a seleção criteriosa do local de exposição e da posição em que a peça vai ser exposta. O local de exposição é selecionado de modo a aperfeiçoar alguns dos tipos de iniciação de degradação [3], como a cisão de cadeias e a oxidação.

2. METODOLOGIA

O iPP (Polipropileno Isotático) tipo H 603 da Braskem foi irradiada com gás acetileno utilizando-se fonte de Co^{60} (γ), cuja dose foi de 12,5 kGy, obtendo-se o HMS-PP. As amostras foram irradiadas na CBE. As formulações do nanocompósito, contendo 5 % e 10% de argila Cloisite 20 A (Southern Clays) e 3% de PP-g-MA,

PolyBond 3200 da Chemtura (USA), foram homogeneizadas em extrusora com dupla rosca (Thermo Haake). O material foi granulado e termos prensados em corpos de prova do tipo IV da norma ASTM D 638-03 [4]. Os corpos de prova foram confeccionados no laboratório de polímeros do IPEN e montados em dispositivo de envelhecimento ambiental.

A análise de DSC foi executada no aparelho Mettler Toledo-DSC822 em programa de $-50-200^{\circ}\text{C}$ com velocidade de aquecimento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$ seguido de resfriamento até 0°C e reaquecimento até 200°C . Análise de TGA em aparelho Mettler Toledo-TGA/851 em programa de aquecimento de $25-650^{\circ}\text{C}$ a taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$. Os Ensaio Mecânicos foram feitos na máquina universal de ensaios EMIC DL3000 com velocidade de deformação de $2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

2. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados da análise calorimétrica das curvas de DSC são mostrados na figura 1.

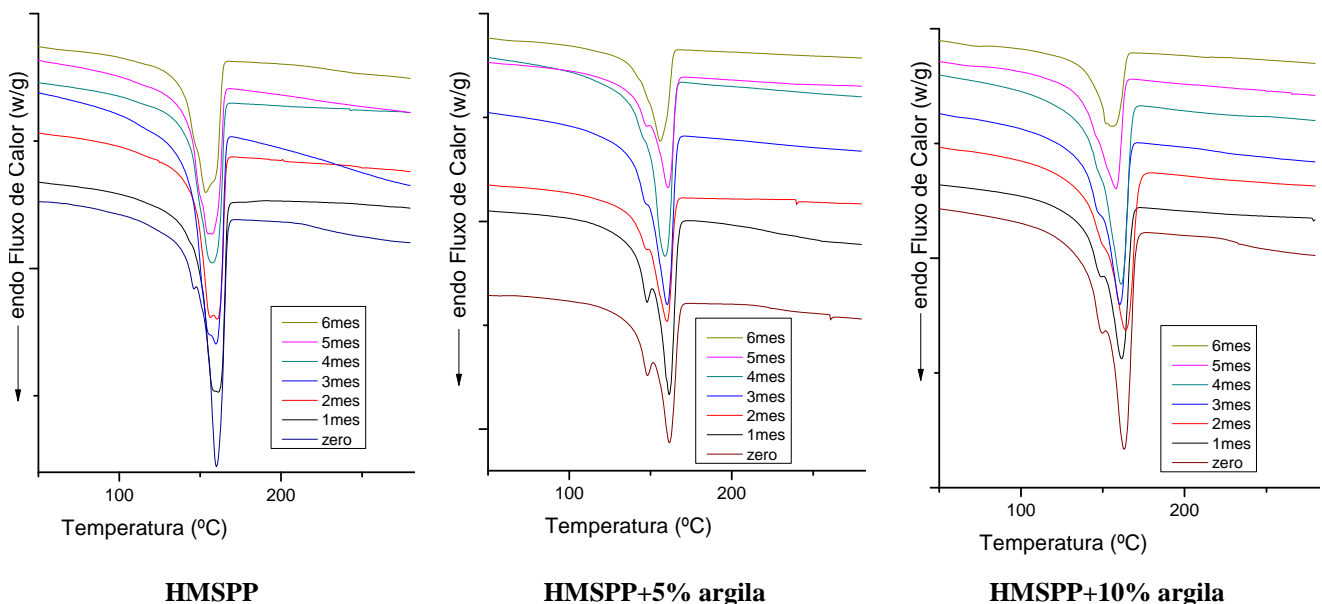


Fig1. Gráficos DSC com destaque na temperatura de fusão

Observa-se que a adição de argila no HMSPP conduz a aumento de ponto de fusão (T_m) na amostra recém preparada (de 160°C para $161,5^{\circ}\text{C}$ com 5% de argila e 160° para $162,8^{\circ}\text{C}$ com 10% de argila). De fato a presença de argila interfere no deslizamento das cadeias macromoleculares aumentando assim a temperatura de fusão. Com o envelhecimento há um deslocamento da T_m devido a mecanismos de cisão de cadeia provocado pelas intempéries, temperatura e radiação solar (HMSPP: 160°C para $153,4^{\circ}\text{C}$, HMSPP+5% argila: $161,5^{\circ}\text{C}$ para 156°C e HMSPP+10% argila: $162,8^{\circ}\text{C}$ para $156,1^{\circ}\text{C}$).

Tabela 1: DSC - X_c (%) Cristalinidade

Tempo	X_c (%)					
	Zero	1 mês	2 mês	3 mês	4 mês	5 mês
Amostra						
HMS 12.5	46	45	45	42	47	48
5% Clay	44	46	50	47	47	47
10% Clay	48	45	46	49	47	52

A cristalinidade, tabela 1, mostra que durante o envelhecimento não houve nenhum aumento ou diminuição de cristalinidade, ocorrem algumas alterações, porém nada que seja significativo.

Na tabela 2 estão registrados os resultados de temperatura de início de decomposição térmica. Observa-se que a adição de argila estabiliza o HMSPP recém obtido, com deslocamento de temperatura de aproximadamente 13-16 °C.

Tabela 2: TGA em nitrogênio - T_{onset} (°C) = Temperatura de início de decomposição

Tempo	T_{onset} (°C)						
	Zero	1 mês	2 mês	3 mês	4 mês	5 mês	6 mês
Amostra							
HMS 12.5	419	336	344	384	388	400	393
5% Clay	433	393	417	411	416	415	315
10% Clay	436	407	424	423	421	402	355

Observa-se que no primeiro mês de envelhecimento há perda de estabilidade mais acentuada no HMSPP em relação aos compósitos, principalmente devido à presença de radicais residuais. Nos períodos seguintes observa-se estabilidade nas amostras de compósito sem evidência de reticulação o que é observado na amostra de HMSPP, pelo aumento da T_{onset} . No sexto mês evidencia-se nos compósitos o fenômeno de cisão de cadeias mais pronunciado que para o HMSPP.

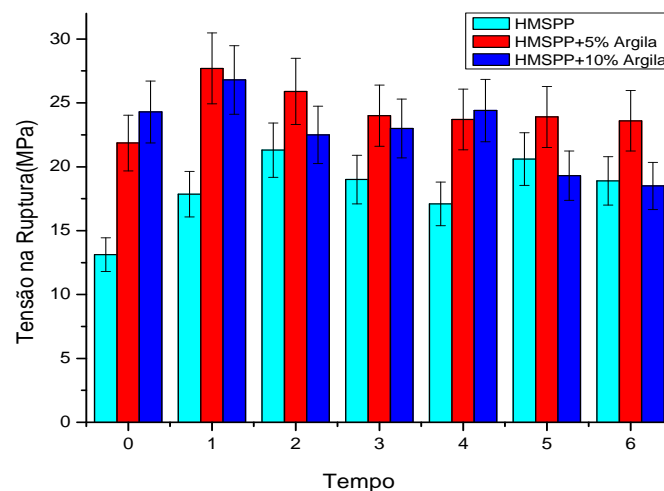


Fig2. Ensaio de Tração

Os resultados do ensaio de tração, Figura 2, demonstram melhor propriedade em razão da adição da argila. A partir do primeiro mês de envelhecimento observa-se a perda de propriedade mecânica o que confirma o mecanismo de cisão de cadeia. No entanto o compósito contendo 5% de argila apresentou uma estabilidade nos últimos períodos o que pode indicar uma satisfatória intercalação do polímero na argila promovendo uma estabilidade. No nanocompósito com 10% de argila, que esta em grande parte apenas dispersa torna o nanocomposito tão frágil quanto o HMSPP sem argila.

3. CONCLUSÕES

A adição de argila no HMSPP melhorou as propriedades mecânicas. Durante o envelhecimento há relativa perda de propriedade, no entanto em 5% de argila há uma estabilidade que deve ser atribuída a possibilidade de intercalação de polímero na argila. Verificou-se a cisão de cadeias pelo deslocamento de temperatura de fusão e temperatura de início de decomposição, sendo o compósito de 5% de argila, nos primeiros 5 meses de envelhecimento, o menos afetado.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

- 1 A. Yoshiga , H. Otaguro , D. F. Parra , L. F. C. P. Lima ,A. B. Lugao . “Controlled degradation and crosslinking of polypropylene induced by gamma radiation and acetylene” *Polym. Bull.* **Vol.63**, pp.397–409 (2009).
- 2 .KOMATSU, L. G. H. ; OLIANI, W. L. ; PARRA , D. F. ; LUGAO, A. B. Study of modified polypropylene nanocomposites by gamma irradiation with addition of Cloisite clay **INAC 2011**
- 3.DE PAOLI , M. A ; Degradação e Estabilização de Polimeros , **ed. Artliber** 2008
- 4 ASTM D 638 – 03 – Standard test method for tensile properties of plastics.