

ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE UM NANOCOMPÓSITO DE HMS-PP COM UMA BENTONITA BRASILEIRA

D. M. FERMINO.¹; D. F. PARRA.¹; A. B. LUGÃO.¹; W.L. OLIANI¹; F. R.VALENZUELA-DÍAZ.²

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP) – Av. Professor Lineu Prestes, 2252, Cidade Universitária, São Paulo, SP, Caixa Postal 11049, 05422-970 - dmfermino@usp.br

²Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, USP, Av. Prof. Mello Moraes 2463, Cidade Universitária, S. Paulo, SP 05508-900

RESUMO

Este trabalho aborda o estudo do comportamento mecânico do nanocompósito de HMSPP – Polipropileno de Alta Resistência do Fundido (obtido por radiação gama na dose de 12,5 kGy) e uma argila brasileira bentonítica do Estado da Paraíba (PB), conhecida como “Chocolate” com concentração de 5 e 10% em massa e comparação a uma argila americana, Cloisite 20A. Foi utilizado nesse nanocompósito o agente compatibilizante polipropileno graftizado, conhecido como anidrido maleico, (PP-g-AM) com 3% de concentração em massa, através da técnica de intercalação do fundido utilizando uma extrusora de dupla rosca e em seguida os corpos-de-prova foram confeccionados em uma injetora. O comportamento mecânico foi avaliado pelos ensaios de tração, flexão e impacto. A morfologia dos nanocompósitos foi estudada pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As bentonitas organofílicas e os nanocompósitos foram caracterizados por Difração de Raios-X (DRX) e Infravermelho (FTIR).

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

INTRODUÇÃO

Os nanocompósitos 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 a argila organofílica no estado fundido de forma a permitir a intercalação das cadeias de polímero entre as lamelas da argila [1,5].

A adição de níveis mínimos (<10%) de argilas organofílicas melhora as propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e estabilidade dimensional dos nanocompósitos [6,7,8].

A melhoria das propriedades dos nanocompósitos tais como: resistência à tração, compressão, fratura e os aumentos do módulo de Young têm sido relacionados com a dispersão das argilas; o grau de delaminação; o fator de forma da argila; e as interações interfaciais polímero/argila [6,9].

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 [10].

O PP durante o processamento não oferece resistência ao estiramento durante o alongamento do material fundido, a massa fundida do PP sendo alongada ou estirada não resiste e apresenta rupturas indevidas, falta de homogeneidade dimensional, defeitos visíveis durante o processamento. Isto se deve a sua estrutura molecular totalmente linear e às forças de interação moleculares fracas. Essa deficiência acarreta inúmeros problemas em processos de produção que exijam um rápido estiramento da massa polimérica fundida como o escoamento descontrolado durante termoformagem, a instabilidade de bolhas na obtenção de espumas, ocorrência de rasgo na direção de puxamento, formação de rugas e não homogeneidade de espessura [11].

Um novo tipo de PP 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) [12].

O enxerto de longas ramificações através do processo de irradiação, neste polímero 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 ^[12,13].

O objetivo deste trabalho é a fabricação de um nanocompósito com uma bentonita tratada em laboratório em comparação a uma bentonita comercial.

MATERIAIS E MÉTODOS

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

Foi utilizada uma amostra de argila 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.

Logo após, foram adicionados 64 g de sal quartenário de amônio (cloreto de hexadeciltrimetilamônio) persistindo a agitação por mais 20 minutos para a completa diluição do sal na dispersão. Este sal foi utilizado para transformar a argila sódica em argila organofílica.

Após 5 dias, 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. 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 peneirada 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 restantes [12,14]. 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-gMA), com 3% de concentração para todas as amostras do nanocompósito, para melhorar a adesão das argilas com a matriz polimérica.

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 pelotas. Após este processo, o nanocompósito foi enviado a uma estufa a 60°C por 48h, para a secagem completa do material, para serem confeccionados os corpos-de-prova pelo processo de injeção. A injetora marca Battenfeld TM 750/210 foi utilizada na confecção dos corpos-de-prova para os ensaios de tração, flexão, impacto. 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 o tratamento da argila foi utilizado o infravermelho da marca ThermoNicolet modelo 0074-150 MID – FTIR 100 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 por difração de raios-X (DRX) utilizando um difratômetro Philips X'Pert MPD com radiação Cu K α (comprimento de onda 1,5405 Å).

Ensaio Mecânicos

Os ensaios de tração e flexão foram realizados em uma máquina Universal de ensaios Instron, conforme normas ASTM D638 tipo 1 para tração, ASTM D790 para flexão. O ensaio de impacto *IZOD* foi realizado conforme norma ASTM D256.

Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras dos nanocompósitos foram observadas no microscópio eletrônico de varredura Phillips com as amostras fraturadas sem nitrogênio e recobertas com ouro.

Identificação das Amostras

Na Tab. 1 são apresentados à identificação dos nanocompósitos.

Tab. 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 Fig. 1, são apresentados os espectros da argila bentonita sódica e a argila tratada, organofílica.

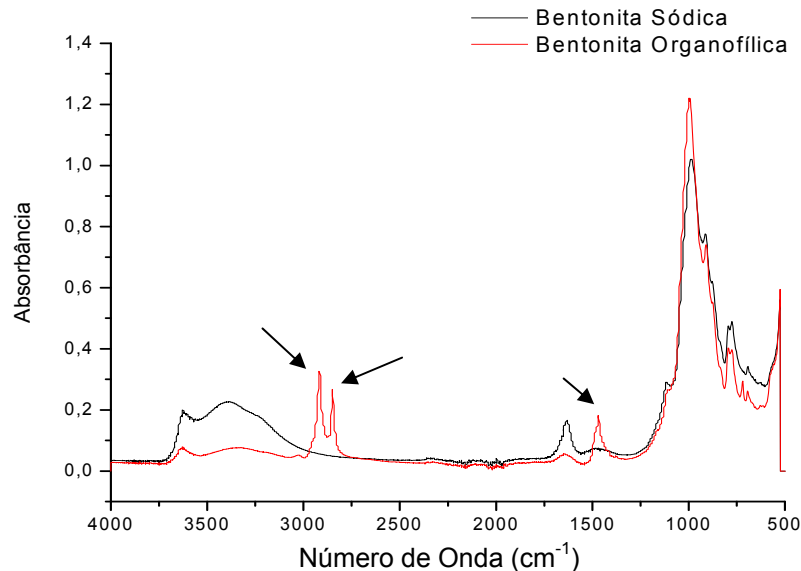


Fig. 1 – Espectro de Infravermelho da argila “chocolate”

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 observados 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 Fig. 2 e 3 são apresentadas as curvas de difração de raios-X dos nanocompósitos. Na Tab. 2 são apresentados os valores de espaçamento basal obtidos para a argila tratada e os nanocompósitos. 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.

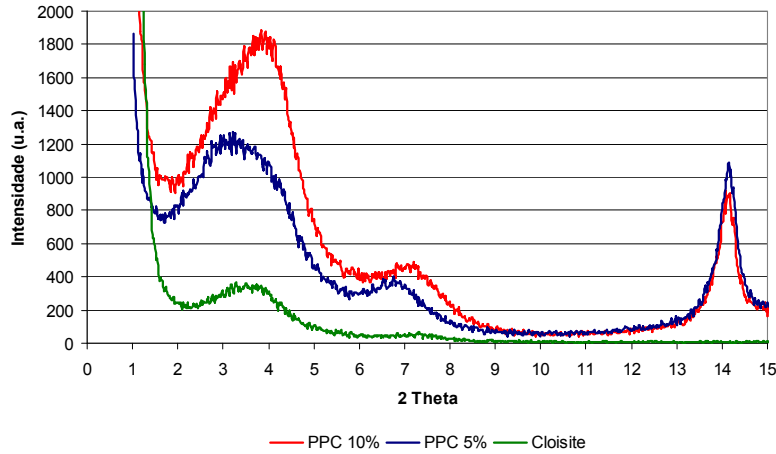


Fig. 2 – Curvas de DRX dos nanocompósitos com argila Cloisite

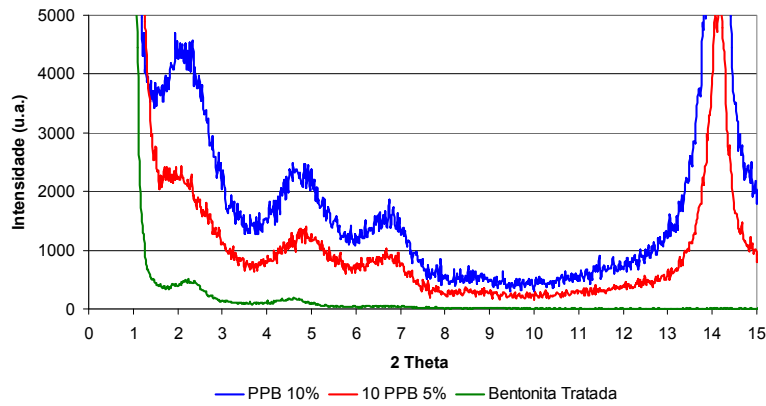


Fig. 3 – Curvas de DRX dos nanocompósitos com argila “chocolate”

Tab. 2 - Valores de espaçamento basais obtidos a partir das curvas presentes na figura 3.

	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

Pelas informações obtidas nos difratogramas Fig. 2 e 3 e Tab. 2 é possível afirmar que houve intercalação do polímero de alta resistência do fundido, na argila, já que se observou aumento expressivo nos valores das distâncias interplanares. Houve diminuição da intensidade dos picos das argilas (Fig. 3 e 4), nos nanocompósitos em relação às argilas puras. Essa redução da intensidade do pico principal sugere uma desorganização das lamelas das argilas presentes nos

nanocompósitos. Não se obtiveram estruturas completamente esfoliadas, pois o aparecimento dos picos (001) indica ao menos um determinado grau de intercalação.

Ensaio Mecânicos

Nas Fig. 4 e 5 são apresentados os valores no ensaio de flexão em três pontos em carga máxima (MPa) e módulo de Young 0 – 1% (MPa), respectivamente, para os nanocompósitos de HMSPP.

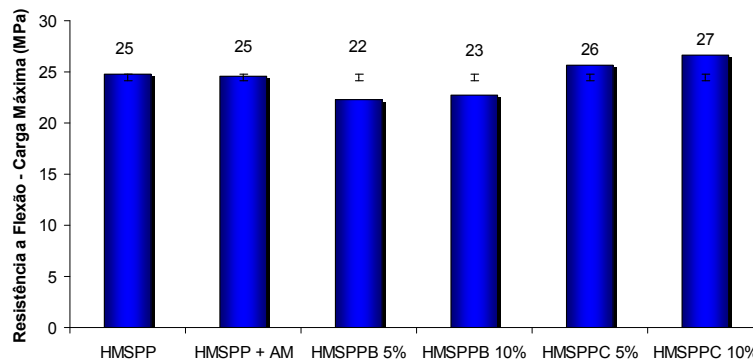


Fig. 4 – Resistência a Flexão – Carga Máxima

Na Fig. 5 os resultados indicam que houve aumento na resistência à flexão na carga máxima, de 9% para o nanocompósito de HMSPPC 10% em relação ao HMSPP. Para o nanocompósito de HMSPPB 10% houve redução de 9% em relação ao HMSPP e de 8% em relação ao nanocompósito de HMSPPC 10%.

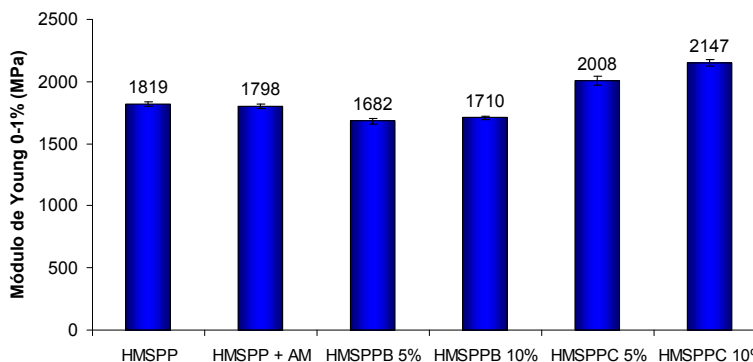


Fig. 5 – Módulo de Young 0-1% (MPa)

Por meio dos resultados é possível observar que, com a adição da argila Cloisite 20A, houve um aumento no módulo de Young em relação aos nanocompósitos com argila tratada em laboratório e o HMSPP, seguindo um

crescimento à medida que a concentração de argila Cloisite 20A aumentou. Isso deve-se ao fato de o nanocompósito com argila Cloisite proporcionar melhor ancoragem em relação ao nanocompósito com argila tratada em laboratório. Houve um aumento de 8% no módulo de Young do nanocompósito de HMSPPC 10% em relação ao HMSPP. No nanocompósito de HMSPPB 10% houve redução de 9% no módulo em relação ao HMSPP. Provavelmente, essa redução ocorreu devido à baixa interação entre a argila e a matriz polimérica, devido à diferença de polaridade. Em relação ao HMSPP e o HMSPP AM houve uma redução de 10% no módulo de Young.

Nas Fig. 6 e 7 são apresentados os valores de tensão de ruptura (MPa) e alongamento na ruptura (MPa) obtidos pelo ensaio de tração para os nanocompósitos com Cloisite 20A e a bentonita tratada em laboratório.

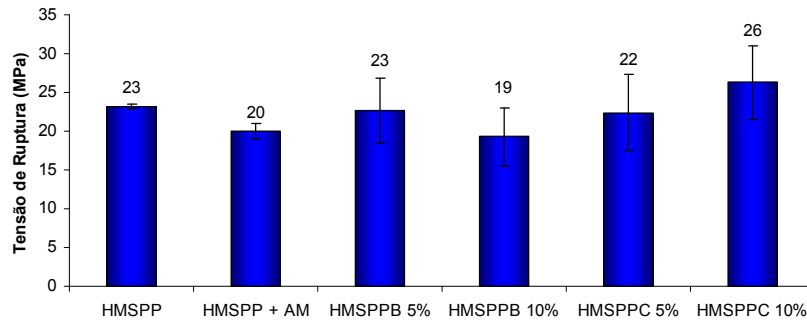


Fig. 6 – Ensaio de Tração - Tensão de ruptura (MPa)

Os valores de tensão de ruptura para os nanocompósitos com argila tratada em laboratório foram próximos aos valores obtidos para os nanocompósitos com a argila Cloisite 20A.

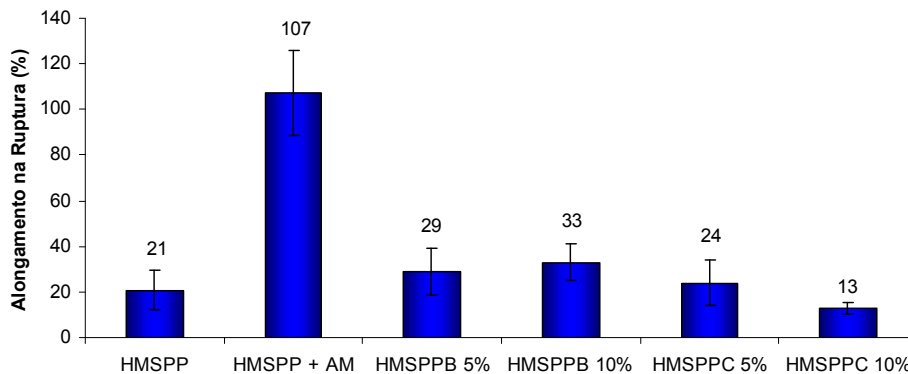


Fig. 7 – Ensaio de Tração – Alongamento na Ruptura (MPa).

Os valores de tensão de ruptura para os nanocompósitos com a argila Cloisite e o HMSPP e HMSPP + AM foram idênticos. Já os valores de tensão de ruptura dos nanocompósitos com argila tratada em laboratório foram um pouco menores em relação aos nanocompósitos e as amostras de HMSPP e HMSPP + AM.

No alongamento na ruptura a amostra de HMSPP com anidrido maléico obteve o maior alongamento em relação às demais amostras. Somente o nanocompósito HMSPPC 10% obteve um menor alongamento em relação as demais amostras, isso deve-se ao fato de quanto menor for o alongamento melhor será a ancoragem entre a argila e o polímero. Os nanocompósitos com Cloisite 20A obtiveram melhor ancoragem da argila no polímero em relação ao nanocompósito com argila tratada em laboratório.

Na Fig. 8 são apresentados os valores de impacto IZOD para os nanocompósitos com argila Cloisite 20A e a bentonita tratada em laboratório.

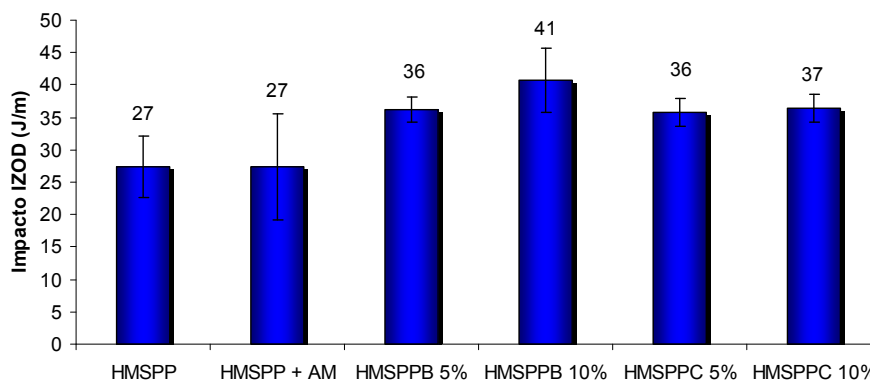


Fig. 8 – Ensaio de Impacto IZOD nos nanocompósitos

Em relação ao HMSPP, o nanocompósito de HMSPPB 10% demonstrou o melhor resultado no ensaio de impacto. Os outros nanocompósitos apresentaram comportamento parecido. Essa melhoria pode ser atribuída à absorção da energia do impacto pela argila e reduzir a propagação de microfissuras^[18].

O HMSPP + AM não alterou propriedades de impacto, em relação ao HMSPP conforme é apresentado neste ensaio.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas Fig. 9 e 10 são apresentadas duas micrografias do nanocompósito de HMSPPB 5% e HMSPPC 10%, respectivamente. Pelo MEV foi possível observar a

distribuição homogênea da argila tratada em laboratório e da argila comercial adicionadas na matriz polimérica.

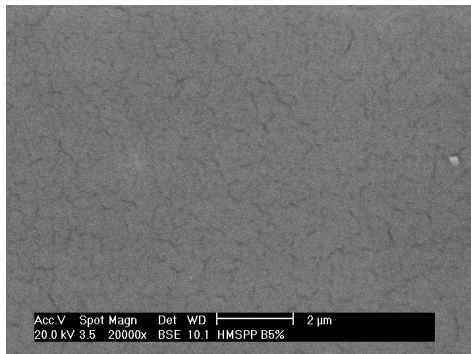


Fig. 9 – HMSPPB 5% - 20000x

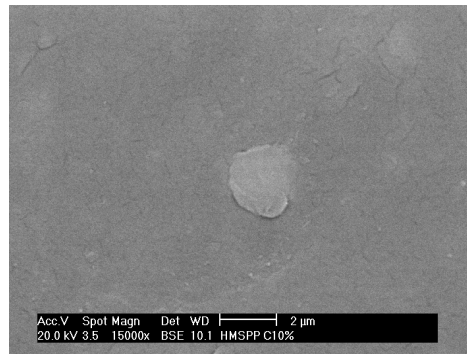


Fig. 10 – HMSPPC 10% - 15000x

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. Obteve-se uma distribuição homogênea das cargas e algumas melhorias discretas nas propriedades mecânicas sendo os nanocompósitos com argila Cloisite com melhores resultados em relação ao nanocompósito com argila tratada em laboratório.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

- [1] MORELLI, Fernanda C.; RUVOLO FILHO, Adhemar. Nanocompósitos de polipropileno e argila organofílica: difração de raio X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e permeação ao vapor d'água. *Polímeros, Ciência e Tecnologia*, vol. 20, nº2, p. 121-125, 2010.
- [2] Alexandre, M. & Dubois, P. – *Mater. Sci. Eng.*, 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*, vol.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. Appl. Polymer Science, 67, p.87, 1998.
- [6] BARBOSA, R. (et al.) Morfologia de Nanocompósitos de Polietileno e Poliamida 6. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 16, nº3, p. 246-251, 2006.
- [7] WANG, S. F. (et. al.) Polymer Degradation Stability, 77, p. 423, 2002.
- [8] GILMAN, J. W., Applied Clay Science, 15, p. 31, 1999.
- [9] KORNMANN, X., “Synthesis and Characterization of Thermoset, Clay Nanocomposites”, Introduction, Lulea Tekniska Universite, 1999.
- [10] SANTOS, Pérsio de Souza, Tecnologia das Argilas, Aplicadas às Argilas Brasileiras. Edgard Blucher, Editora da Universidade de São Paulo, 1975, Volume 1 Fundamentos.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] W.L.Oliani, D.F.Parra, A.B.Lugao. UV stability of HMS-PP (High Melt Strength Polypropylene) obtained by radiation process. Journal Radiation Physics and Chemistry 79 (2010) 383–387.
- [15] L. B. de Paiva, A. R. Morales, F. R. V. Díaz - Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização, Cerâmica 54, p. 213-226, 2008.
- [16] L. B. de Paiva, A. R. Morales, F. R. V. Díaz - Organoclays: Properties, Preparation and Applications. Journal Applied Clay Science 42 (2008) 8–24p.
- [17] W. Shishan, J. Dingjun, O. Xiaodong, W. Fen, S. Jian, Polym. Eng. Sci. 44 (2004) 2070p.

[18] L. B. de Paiva, A. R. Morales, T. R. Guimarães – Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica, Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol.16, nº2, p.136-140, 2006.

ABSTRACT

This work concerns to the study of the mechanical behavior of the nanocomposite HMSPP - Polypropylene High Melt Strength (obtained at a dose of 12.5 kGy) and a bentonite clay Brazilian Paraíba (PB), known as "Chocolate" in concentrations of 5 and 10% by weight, comparison of to one American Clay, Cloisite 20A nanocomposite was done. Agent compatibilizer polypropylene-graft, known as maleic anhydride (PP-g-AM) was added 3% concentration through melt intercalation using a twin-screw extruder and the specimens were prepared by injection process. The mechanical behavior was evaluated by strength, flexural strength and impact tests. The morphology of the nanocomposites was studied by the technique of Scanning Electron Microscopy (SEM), while the organophilic bentonite and nanocomposites were characterized by X-ray diffraction (XRD) and infrared (FTIR).

Keywords: Nanocomposites, Organophilization, Bentonite, HMSPP