

PROPRIEDADES MECÂNICAS DE NANOCOMPÓSITO HÍBRIDO DE POLIPROPILENO COM NANOARGILA E CELULOSE ORIUNDA DE PAPEL RECICLADO

FERMINO, D. M.^{1,2}; OLIANI, W. L.³; PARRA, D. F.³; GOMES, R. V. L.¹; LUGAO, A. B., VALENZUELA-DÍAZ, F. R.¹

¹Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, USP, Av. Prof. Mello Moraes, 2463, Cidade Universitária, São Paulo, SP 05508-030
dmfermino@usp.com.br

²Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT, Av. Prof. Almeida Prado, 532, Butantã, São Paulo, SP 05508-901

³Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN-SP, Av. Professor Lineu Prestes, 2252, Cidade Universitária, São Paulo, SP, 05508-000

RESUMO

Este trabalho aborda o estudo do comportamento mecânico do nanocompósito híbrido de polipropileno com uma argila brasileira bentonítica do Estado da Paraíba (PB), conhecida como “Chocolate” com concentração de 1 e 2% em massa com adição de 1 e 2% de celulose retirada de papel reciclado. Foi utilizado nesse nanocompósito o agente compatibilizante polipropileno graftizado (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).

Palavras chaves: Nanocompósito, polipropileno, nanoargila, celulose.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, vem aumentando as aplicações das fibras vegetais como reforços em compósitos poliméricos por serem de fontes renováveis, possuírem baixas densidades, altas forças específicas e grande disponibilidade. Recentemente, os compósitos poliméricos que contêm cargas naturais, têm recebido uma atenção considerável, tanto na literatura científica como na indústria ⁽¹⁾.

Nanocompósitos poliméricos com argila têm atraído considerável atenção tanto em pesquisa fundamental como na indústria e tem sido considerados a nova geração de materiais compósitos. Os nanocompósitos freqüentemente apresentam excelentes propriedades mecânicas, térmicas e de barreira a gás ⁽²⁻⁶⁾.

O primeiro maior sucesso com nanocompósitos ocorreu quando a Empresa Toyota produziu nylon 6 com nanoargila com melhorias significativas no módulo e na resistência à tração ⁽⁶⁻⁸⁾.

Nanocompositos polimericos são reforçados com pequenas quantidades de nanocargas (nanopartículas). Esses materiais correspondem a uma radical alternativa a polímeros ou blendas reforçados com cargas convencionais. Nos compósitos convencionais, o reforço é da ordem de micrômetros; Para os nanocompósitos, os constituintes são na ordem de nanômetros ^(5,9).

Devido a excelentes propriedades, incluindo a alta capacidade de troca de cátions e a grande área de superfície, a montmorilonita tem sido muito utilizada para preparar nanoargilas ⁽¹⁰⁾. A argila é um material hidrofílico, isso dificulta a esfoliação dentro da matriz polimérica. Para ajudar na esfoliação, o tratamento da superfície das camadas de silicato é fundamental para tornar a superfície mais hidrofóbica ^(5, 11). O tratamento na superfície aumenta o espaço entre as camadas de argila e diminui as forças de atração, facilitando e tornando possível a dispersão da argila no polímero ⁽²⁾.

As camadas de argila podem ser intercaladas ou esfoliadas na matriz polimérica. Nos nanocompósitos intercalados, as camadas de argila ficam unidas em conjuntos (blocos) e a cadeia polimérica fica inserida entre as placas de argila, com espaçamento intercalar fixo. Os nanocompósitos esfoliados são formados quando as camadas individuais de argila estão dispersas aleatoriamente na matriz polimérica ^(5, 8, 12). O processo de intercalação por fusão do polímero é o método mais atrativo devido a fácil processabilidade, a não utilização de solvente e menor custo efetivo ^(5, 13, 14).

No entanto, para polímeros apolares com as poliolefinas, a adição de compatibilizantes contendo grupos apolares, como o copolímero de anidrido maleico graftizado no polipropileno (PP-g-MA) é essencial para aumentar a difusão do polímero dentro das galerias (placas) da argila ^(5,14). As propriedades dos nanocompósitos dependem profundamente do estado da dispersão da argila, portanto a avaliação da dispersão da argila é importante ^(5, 15, 16).

Uma grande variedade de polímeros tem sido utilizada como matrizes na preparação de nanocompósitos com argila; o polipropileno é geralmente utilizado devido a uma atrativa combinação de benefícios como baixo custo, baixa densidade, balanço de propriedades e extenso campo de aplicações ^(17, 18).

O objetivo deste trabalho é obter um nanocompósito híbrido de polipropileno utilizando uma argila brasileira e celulose retirada de papel descartado para aumento das propriedades mecânicas desse nanocompósito.

MATERIAIS E METÓDOS

O polímero utilizado neste trabalho é o polipropileno H606 da empresa Braskem, com índice de fluidez de 2,1 dg.min⁻¹.

A argila bentonita Brasileira “chocolate” do Estado da Paraíba foi utilizada neste trabalho. O sal utilizado para transformar essa argila de sódica a organofílica foi o sal quartenário de amônio de hexadeciltrimetilamônio, comercial.

Foram misturados, manualmente, a argila bentonita “chocolate” com o Irganox B215 FF (uma blenda com 0,2 % de um antioxidante e 0,4 % de Irgafós, estabilizante térmico) da empresa Ciba e polipropileno graftizado (PP-g-MA) da empresa Reimax Polímeros, um agente de acoplamento também conhecido com anidrido maleico. Este último na concentração de 3 % para todas as amostras do nanocompósito, para melhorar a adesão da argila e da celulose com a matriz polimérica. O nanocompósito de polipropileno foi feito adicionando-se a mistura de pó de argila e celulose por incorporação ao polímero em processo de extrusão.

Foi utilizada a extrusora dupla rosca contra rotante American Maplan com a faixa de temperatura de 170 °C a 200 °C, com rotação de 800 rpm, para a melhor homogeneidade do nanocompósito. O material foi resfriado em uma banheira de água (temperatura ambiente) e em seguida foi enviado ao granulador para transformar em péletes. Após este processo, o nanocompósito foi colocado em uma estufa a 60 °C por 48 h, para a secagem completa do material, para serem confeccionados os corpos de prova por processo de injeção.

A injetora marca Battenfeld TM 750/210 foi utilizada na confecção dos corpos de prova para o ensaio de tração, flexão e impacto. A temperatura de injeção do nanocompósito foi de 190°C e a temperatura do molde foi de 60°C, para não promover tensões no nanocompósito. Os corpos de prova foram confeccionados

conforme norma ASTM D638 tipo 1 para tração ^[19], norma ASTM D790-10 para o ensaio de Flexão ^[20] e norma ASTM D256-10 para o ensaio de impacto ^[21].

A identificação dos nanocompósitos está apresentada na Tab. 1.

TABELA 1 – Identificação dos nanocompósitos

Amostra	Identificação
PP	Polipropileno puro
PP AM	Polipropileno com PP-g-MA
PPA 1%	Polipropileno com 1 % em massa de argila “chocolate”
PPC 1%	Polipropileno com 1 % em massa de papel reciclado
PPA 2%	Polipropileno com 2 % em massa de argila “chocolate”
PPC 2%	Polipropileno com 2 % em massa de papel reciclado
PPC 5%	Polipropileno com 5 % em massa de papel reciclado
PPA + PPC 1%	Polipropileno com 1 % em massa de argila “chocolate” e 1% em massa de papel reciclado
PPA + PPC 2%	Polipropileno com 2 % em massa de argila “chocolate” e 2% em massa de papel reciclado

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Fig. 1 e 2 são apresentados os resultados de tensão de ruptura (MPa) e alongamento na ruptura (MPa) obtidos pelo ensaio de tração para os nanocompósitos com nanoargila “chocolate” e celulose.

Por meio dos resultados é possível observar que, o nanocompósito PPA 1 % apresentou aumento de 7 % nos valores de tensão de ruptura em relação ao PP puro. Este resultado demonstra que houve reforço com a adição de nanoargila ao nanocompósito. As amostras restantes apresentaram valores de tensão de ruptura muito próximos.

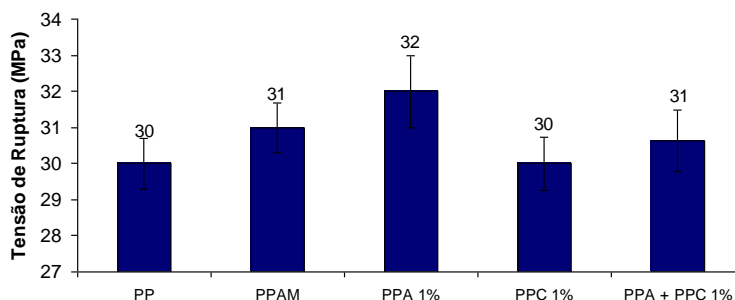


Figura 1 – Ensaio de Tração – Tensão de ruptura (MPa)

No alongamento na ruptura a amostra PP AM obteve o maior alongamento (922 %) em relação ao PP puro, pois a adição de anidrido maleico apresentou um efeito plastificante com o aumento do alongamento.

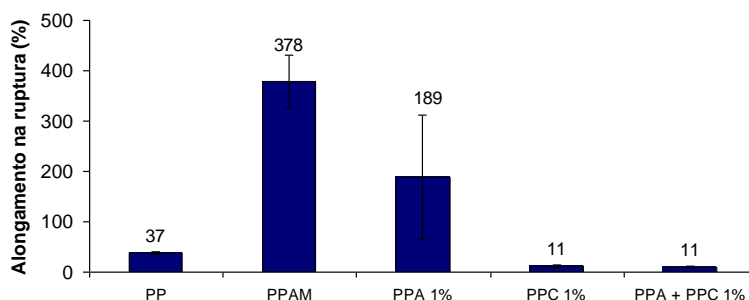


Figura 2 – Ensaio de Tração – Alongamento na ruptura (%)

As amostras PPC 1 % e PPA + PPC 1 % obtiveram redução de 236 % no alongamento em relação ao PP puro. Esta redução está relacionada com a ancoragem da argila e da celulose com a matriz de polipropileno. Quanto melhor a ancoragem entre a argila e a celulose com a matriz polimérica, menor será o alongamento refletindo a restrição da movimentação das cadeias poliméricas.

Para o nanocompósito PPA 1 % houve um aumento de 411% em relação ao PP puro. Isso é atribuído à delaminação da estrutura da argila e a sua anisotropia. A adição do agente compatibilizante é acompanhada de diminuição da massa molar na matriz polimérica e seu efeito na adesão com a estrutura da argila.

Na Fig. 3 estão apresentados os resultados do ensaio de flexão em três pontos em módulo de Young 0 – 1 % (MPa), para os nanocompósitos de polipropileno.

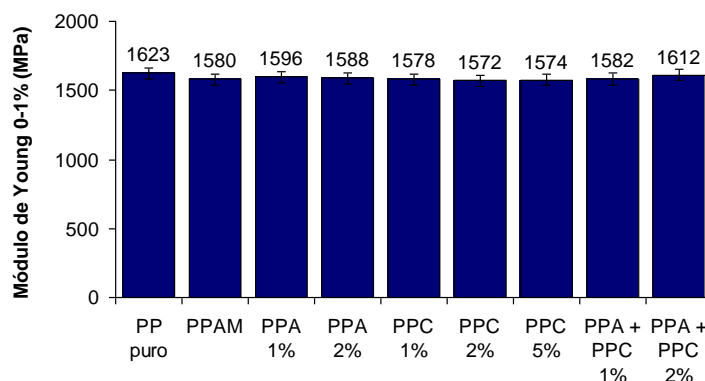


Figura 3 - Ensaio de Flexão – Módulo de Young

A amostra PPC 2 % teve redução de 3 % no módulo em relação ao PP puro. As outras amostras em comparação ao PP puro obtiveram redução inferior a 3 %. Provavelmente essa redução está relacionada em razão da diferença de polaridade entre a argila/celulose e a matriz polimérica.

Na Fig. 4 estão apresentados os resultados de impacto IZOD para os nanocompósitos com argila bentonita “chocolate” e celulose.

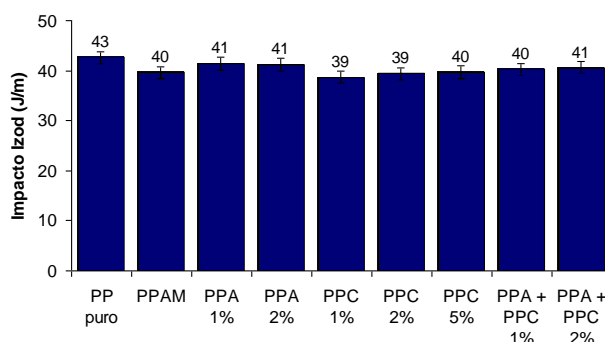


Figura 4 - Ensaio de Impacto IZOD nos nanocompósitos

Todas as amostras apresentaram uma pequena redução na absorção da energia do impacto em relação ao PP puro. As amostras PPC 1 e 2 % apresentaram a maior redução, 10 %. Provavelmente o fraco desempenho em impacto pode estar relacionado com a quantidade de reforço utilizado neste ensaio.

Possivelmente, essa pequena quantidade de carga pode gerar tensões internas na matriz polimérica, gerando microtrincas e reduzindo a capacidade do material absorver a energia do impacto.

Nas Fig. 5 e 6 são apresentadas micrografias do nanocompósito de PPA 1 % PP puro, respectivamente. Pelo MEV foi possível observar a distribuição homogênea da argila bentonita “chocolate” adicionado na matriz polimérica.

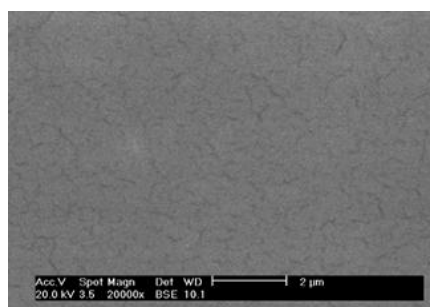


FIGURA 5 – PPA 1 % escala de 2µm

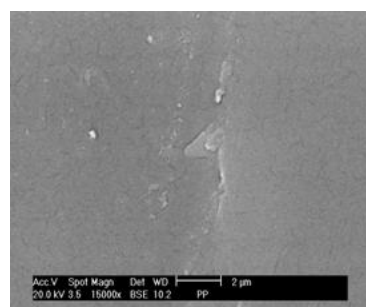


FIGURA 6 – PP Puro escala de 2µm

CONCLUSÕES

No ensaio de tração houve aumento de 7 % nos valores de tensão de ruptura para o nanocompósito de PPA 1 % em relação ao PP puro. Nos ensaios de flexão e impacto houve pequenas reduções no módulo e na absorção da energia de impacto em relação ao PP puro. No ensaio de microscopia foi possível observar a distribuição homogênea da argila na matriz polimérica.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro e a Empresa Reimax Polímeros pela doação dos materiais.

REFERÊNCIAS

1. LINDSTROM, T., BANKE, K., LARSSON, T., et al., Nanoclay plating of cellulosic fiber surfaces. **Journal Applied Polymer Science**, v. 108, p. 887-891, 2008.
2. TOUATI, N., KACI, M., AHOUARI, H. et al. The effect of γ irradiation on the structure and properties of poly(propylene)/clay nanocomposites. **Macromolecules Materials Engineering**, v. 292, p. 1271–1279, 2007.
3. QIN, H., ZHANG, S., LIU., H. et al. Photo-oxidative degradation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. **Polymer**, v. 46, p. 3149-3156, 2005.
4. BERTINI, F., CANETTI, M., AUDISIO, G. et al., Characterization and thermal degradation of polypropylene montmorillonite nanocomposites. **Polymer Degradation. Stability**, v. 91, n° 3, p. 600-605, 2006.
5. FERMINO, D. M., PARRA, D. F., OLIANI, W. L., et al. HMSPP nanocomposite and Brazilian bentonite properties after gamma radiation exposure. **Radiation Physics Chemistry**, v. 84, p. 176–184, 2013.
6. FERMINO, D. M., DA SILVA VALENZUELA, M. D. G., MOURA, E. A. B., et al. (2014) Preparation and Characterization of Polypropylene Nanocomposites with Organoclay and Discarded Bond, in **Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2014** (eds J. S. Carpenter, C. Bai, J.-Y. Hwang, S. Ikhmayies, B. Li, S. N. Monteiro, Z. Peng and M. Zhang), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA.
7. ZURAYK-ABU, R., HARKIN-JONES, E., MCNALLY, T., et al., Biaxial deformation behavior and mechanical properties of a polypropylene/clay nanocomposite. **Composites Science and Technology**, v.69, p.1644–1652, 2009.
8. USUKI, A., KOJIMA, Y., KAWASUMI, M., et al., Synthesis of Nylon 6 –clay hybrid **Journal of Materials Research**, v. 8, n° 5, p.1179-1184, 1993.
9. LADHARI, A., DALY, H. B., BELHADJSALAH, H., et al., Investigation of water absorption in clay-reinforced polypropylene nanocomposites. **Polymer Degradation Stability** v. 95, n°4, p. 429-439, 2010.
10. PAIVA, L. B., MORALES, A. R., DÍAZ, F. R. V., et al., Organoclays: Properties, Preparation and applications. **Journal Applied Clay Science**, v. 42, p. 8–24, 2008a.

11. LERTWIMOLNUN, W., VERGNES, B. Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix. ***Polymer***, v. 46, nº10, p. 3462–3471, 2005.
12. DIAGNE, M., GUEYE, M., VIDAL, L., *et al.*, Thermal stability and fire retardant performance of photo-oxidized nanocomposites of polypropylene-graft-maleic anhydride/clay. ***Polymer Degradation and Stability***, v. 89, nº3, p. 418-426, 2005.
13. PAVLIDOU, S., PAPASPYRIDES, C. D., A review on polymer-layered silicate nanocomposites. ***Progress in Polymer Science***, v. 33, p. 1119–1198, 2008.
14. LETWIMOLNUN, W., VERGNES, B., Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix. ***Polymer*** v. 46, nº10, p. 3462-3471, 2005.
15. RAY, S. S., OKAMOTO, M., Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. ***Progress in Polymer Science***, v. 28, p. 1539–1641, 2003.
16. XIE, S., HARKIN-JONES, SHEN, Y., *et al.*, Quantitative characterization of clay dispersion in polypropylene-clay nanocomposites by combined transmission electron microscopy and optical microscopy. ***Materials Letters***, v. 64, nº2, p. 185–188, 2010.
17. RAMOS FILHO, F. G., MELO, T. J. A., RABELLO, M.S., *et al.*, Thermal stability of nanocomposites based on polypropylene and bentonite. ***Polymer Degradation and Stability***, v. 89, p. 383-392, 2005.
18. HAN, D. H., JANG, J. H., KIM, H. Y., *et al.*, Manufacturing and Foaming of High Melt Viscosity of Polypropylene by Using Electron Beam Radiation Technology. ***Polymer Engineering and Science***, v. 46, nº4, p.431-437, 2006.
- [19] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*, 2010 (**ASTM D638 – 10**).
- [20] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - *Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*, 2010 (**ASTM D790 – 10**).
- [21] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - *Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics*, 2010 (**ASTM D256 – 10**).

MECHANICAL PROPERTIES OF NANOCOMPOSITE HYBRID OF POLYPROPYLENE WITH NANOCLAY AND CELLULOSE RECYCLED PAPER

ABSTRACT

This work concerns the study of the mechanical behavior of hybrid nanocomposite polypropylene with a bentonite clay Brazilian state of Paraíba (PB), known as "Chocolate" with the concentration of 1 and 2 wt % with the addition of 1 and 2 % cellulose withdrawal discarded paper. An agent compatibilizer polypropylene graft (PP-g-AM) was added at a 3% concentration, and the clay was dispersed using the melt intercalation technique using a twin-screw extruder. The specimens were prepared by the injection process. The mechanical behavior was evaluated by strength, flexural strength and impact tests. The morphology of the nanocomposites was studied by Scanning Electron Microscopy (SEM).

Keywords: Nanocomposite, polypropylene, nanoclay, cellulose.