

COMPORTAMENTO MECÂNICO DE NANOCOMPÓSITO HÍBRIDO DE POLIPROPILENO OBTIDO PELA ADIÇÃO DE ARGILA ESMECTITA E CELULOSE COMO AGENTES DE REFORÇO

D. M. Fermino^{1*}, C. G. Bastos Andrade¹, D. F. Parra², F.R. Valenzuela-Díaz¹

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) – 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. Com a argila tratada obtiveram-se nanocompósitos híbridos de Polipropileno, utilizando-se 1 e 2 % em massa de nanoargila e celulose. Usou-se 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. Os corpos de prova foram preparados pelo processo de moldagem por injeção. Os nanocompósitos e a argila foram caracterizados por difração de raios X (DRX), infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O comportamento mecânico dos nanocompósitos foi avaliado em resistência à tração, flexão e a impacto IZOD. Os nanocompósitos híbridos demonstraram aumento de propriedades mecânicas em comparação à resina pura.

Palavras chave: *Nanocompósitos, Bentonita, Celulose, Polipropileno*

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, as fibras naturais tem sido utilizadas como reforços em compósitos poliméricos devido as suas principais vantagens, como a de serem de fontes renováveis, possuírem baixa densidade, alta resistência específica e grande disponibilidade. Ultimamente, os compósitos poliméricos que contêm materiais de reforço naturais têm recebido atenção substancial, tanto na literatura científica como na indústria^[1]. As fibras vegetais celulósicas podem ser obtidos a partir de diferentes

fontes, dependendo do clima, a localização e disponibilidade. Por outro lado, trabalhar com fibras vegetais é difícil devido à dependência das propriedades mecânicas e químicas, de diferentes variáveis como a espécie, o clima, as matérias-primas do solo, culturas e métodos de extração de fibra. Estas condições mudam para diferentes locais de cultivo, causando má reprodutibilidade das propriedades das fibras e dos compósitos resultantes^[2]. As fibras de celulose são tipicamente reconhecidas por sua aplicabilidade em materiais compósitos amigavelmente ecológicos, apesar do seu potencial de reforço que continua a ser um desafio para aplicações de engenharia^[3, 4].

O polipropileno é um dos polímeros mais importantes devido à sua baixa densidade, baixo custo de produção, flexibilidade de design e reciclagem. É hidrófobo, causando problemas de compatibilidade com agentes de reforço, quando as superfícies polares, como a argila e a celulose são utilizados. A falta de compatibilidade provoca dispersão heterogênea das fibras de celulose na matriz e a fraca adesão interfacial entre a matriz e as cargas. Para resolver este problema, o polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MA) tem sido freqüentemente utilizado como agente compatibilizante para nanocompósitos de polipropileno^[5].

Uma classe importante de nanopartículas inclui as nanoargilas que pertencem ao grupo da esmectita, como montmorilonita. A montmorilonita pertence à família de 2:1 silicatos em camadas, e a sua estrutura tem camadas que são da ordem de 1 nm de espessura^[6]. A montmorilonita é utilizada para preparar nanoargilas, porque tem excelentes propriedades, que incluem alta capacidade de troca de cátions, inchamento, adsorção e uma grande área de superfície^[7]. A intercalação por fusão de um polímero é o método mais atraente devido a sua facilidade de processamento, nenhuma exigência e sem adição de solventes^[8, 9].

Os parâmetros de processamento, como temperatura, tempo de residência e cisalhamento têm efeitos importantes sobre a estrutura dos nanocompósitos resultantes, que, por sua vez, influenciam as propriedades do material processado. As propriedades dos nanocompósitos dependem fortemente do estado de dispersão das argilas, desta forma, uma avaliação da dispersão de argila é importante^[8, 10-11].

É muito importante entender como as condições de processamento têm um grande efeito sobre a estrutura de nanocompósitos durante a mistura por fusão, a fim de estabelecer estratégias de processamento que podem levar a nanocompósitos de polipropileno com argila altamente esfoliada. Há poucas

literaturas em nanocompósitos que discutem a influência das condições de processamento na estrutura dos nanocompósitos resultantes. Um aspecto importante da abordagem de processamento da massa fundida é cumprir uma mistura dispersiva, para quebrar os aglomerados de argila organofílica em camadas individuais [12-18].

Para obter nanocompósitos de polímero/argila, as camadas da argila estão naturalmente na forma de agregados de várias micra, elas necessitam ser separadas e dispersas na matriz de polímero. Quanto mais separadas e dispersas as camadas de argila estiverem, maior será a área de superfície e melhor serão as propriedades do nanocompósito [19].

O objetivo deste trabalho é a obtenção de um nanocompósito híbrido de polipropileno com o uso de argila brasileira e papel descartado para aumentar as propriedades mecânicas deste nanocompósito.

MATERIAIS E MÉTODOS

Tratamento da celulose

Foram recolhidos e desfragmentados 4 kg de papel sulfite descartado de escritório. O papel desfragmentado foi colocado em um recipiente, onde foram adicionados 40 L de água e agitados manualmente por 15 minutos até todo o papel estar imerso em água. Após 24 horas, o papel foi agitado em um misturador a 2800 rpm por 30 minutos. Repetiu-se esse procedimento por mais duas vezes, totalizando 72 horas de imersão em água e 90 minutos de agitação.

Após as 72 horas, a polpa de celulose foi colocada em um saco de tecido e centrifugada na velocidade de 2300 rpm durante 15 minutos, para a retirada do excesso de água. Em seguida, a polpa úmida foi peneirada em uma peneira *mesh* 50, para reduzir o seu tamanho, e secada em estufa a 60 °C por 72 horas, para a sua completa secagem.

A celulose seca foi colocada, em pequenas quantidades, junto ao polipropileno pelo processo de extrusão.

Processo de Extrusão e Injeção dos Corpos de Prova

Foram misturados, manualmente, a argila bentonita “chocolate” tratada industrialmente com o Irganox B215 FF e um agente de acoplamento também conhecido com anidrido maleico (PP-g-MA). Este último na concentração de 3 % para todas as amostras do nanocompósito, para melhorar a adesão da argila com a matriz polimérica. O mesmo procedimento foi realizado com a celulose. O nanocompósito híbrido de polipropileno foi produzido 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 Mapplan Copperion com a faixa de temperatura de 180 °C a 205 °C, com rotação de 800 rpm, para a melhor homogeneidade do nanocompósito, com alimentador manual de material. O material foi resfriado em uma banheira de água (temperatura ambiente) e em seguida foi enviado ao granulador para transformar em grânulos. 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.

Uma injetora foi utilizada na confecção dos corpos de prova para os ensaios 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. Após a injeção dos corpos de prova, o material permaneceu em ambiente climatizado de 23 °C, por 48 h, antes da realização dos ensaios.

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°.

Identificação das Amostras

Na Tabela 1 são apresentados à identificação dos nanocompósitos.

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
PPA 2 %	Polipropileno com 2 % em massa de argila
PPC 1%	Polipropileno com 1 % em massa de celulose
PPC 2%	Polipropileno com 2 % em massa de celulose
PPAC 1%	Polipropileno com 1 % em massa de argila e 1 % em massa de celulose.
PPAC 2%	Polipropileno com 2 % em massa de argila e 2 % em massa de celulose.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Na Figura 1, são apresentados os espectros da argila bentonita sódica e a argila tratada, organofílica.

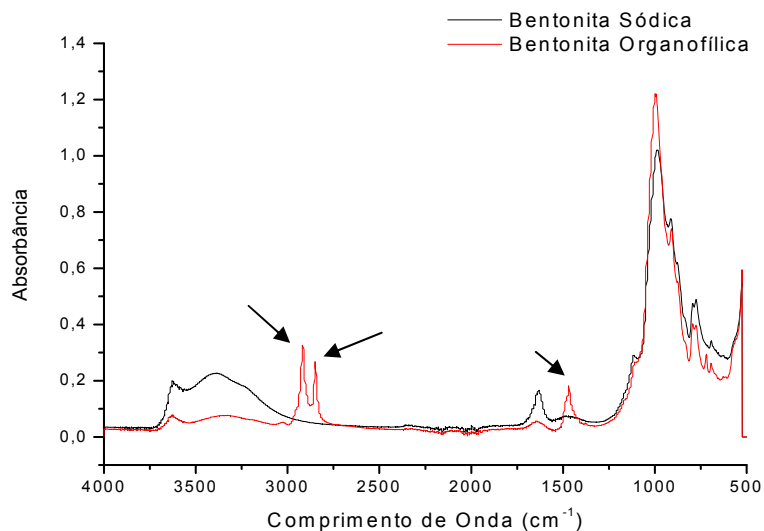


Figura 1 – Espectro de Infravermelho da argila “chocolate”

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) [7, 20].

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 [21].

Difração de raios-X (DRX)

Na Figura 2 são apresentadas as curvas de difração de raios-X dos nanocompósitos. A Tabela 2 apresenta os valores de espaçamento basal obtidos para a argila e os nanocompósitos.

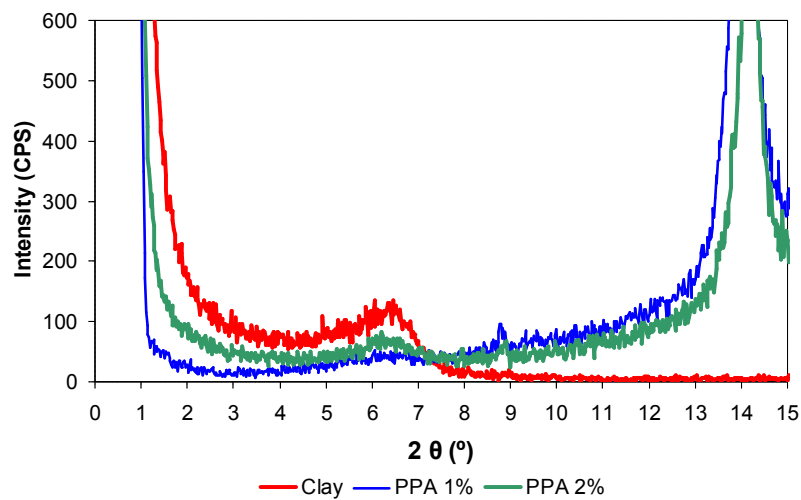


Figura 2 – Curvas de DRX dos nanocompósitos com argila

Tabela 2 - Valores de espaçamento basal obtido a partir das curvas presentes na figura 2.

	d_{001} (Å)
Argila "Chocolate"	13,5
PP	6,2
PP AM	6,3
PPA 1%	14,6
PPA 2%	14,1

A técnica de difração de raio-X foi utilizado para avaliar a eficiência de troca catiônica. Os difratogramas apresentaram aumentos consideráveis nas distâncias interplanares, indicando uma intercalação entre as camadas de argila e as cadeias do polipropileno. Houve um decréscimo na intensidade dos picos da argila nos nanocompósitos em comparação com argila (Figura 2). Esta redução da intensidade

de pico sugere que uma certa quantidade de desorganização das lamelas está presente, indicando que uma estrutura de argila parcialmente esfoliada e intercalada foi obtida.

Ensaio mecânicos

Nas Figuras 3 e 4 são apresentados os resultados de tensão de ruptura (MPa) e alongamento na ruptura (MPa) obtidos pelo ensaio de tração para os nanocompósitos com bentonita “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.

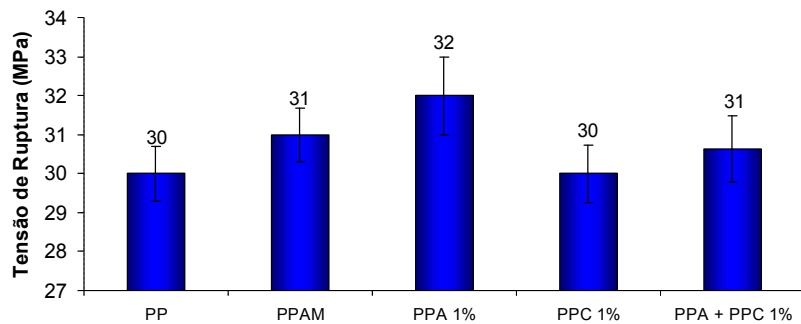


Figura 3 – Ensaio de Tração – Tensão de ruptura (MPa)

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.

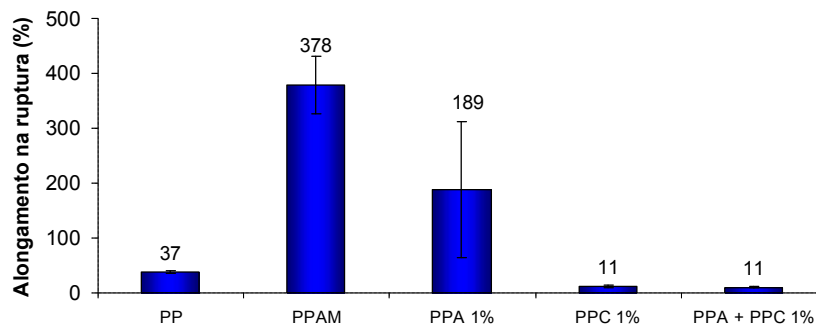


Figura 4 – Ensaio de Tração – Alongamento na ruptura (%)

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 Figura 5 estão apresentados os resultados do ensaio de flexão em três pontos em módulo de Young 0 – 1 % (MPa), para os nanocompósitos de polipropileno.

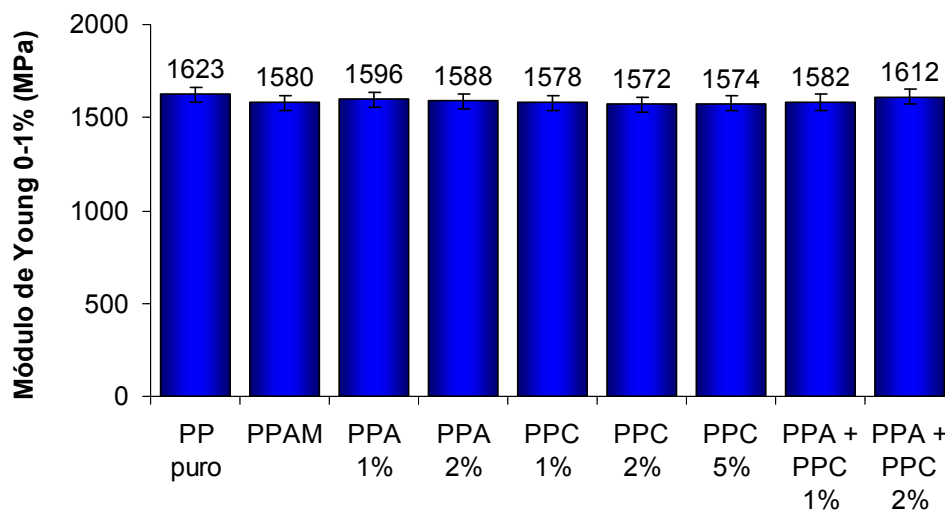


Figura 5 - Ensaio de Flexão – Módulo de Young

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 Figura 6 estão apresentados os resultados de impacto IZOD para os nanocompósitos com argila bentonita “chocolate” e celulose.

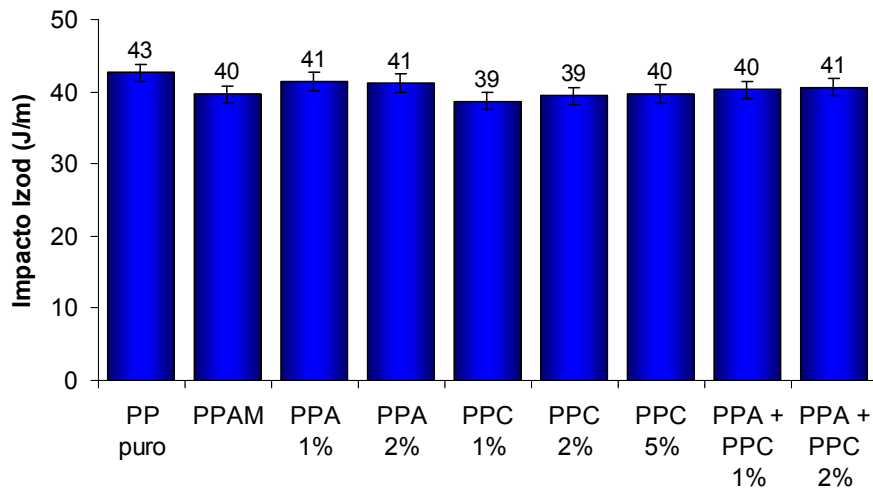


Figura 6 - Ensaio de Impacto IZOD nos nanocompósitos

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 Figuras 7 e 8 são apresentadas micrografias dos nanocompósitos de PPA 1 % e PPAC 1 %, respectivamente. Pelo MEV foi possível observar a distribuição homogênea da argila bentonita “chocolate” adicionado na matriz polimérica. Porém a celulose aglomerou em alguns pontos do material, pois o cisalhamento do processo não foi o suficiente para separar a celulose.

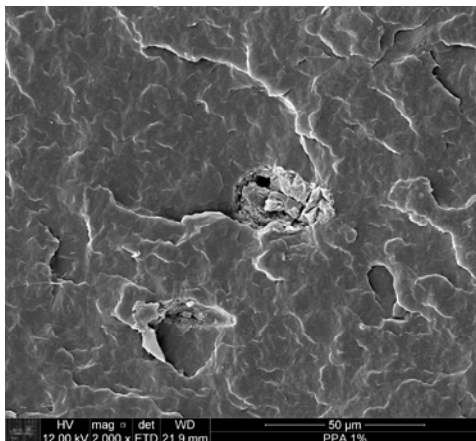


FIGURA 7 – PPA 1 % escala de 50μm

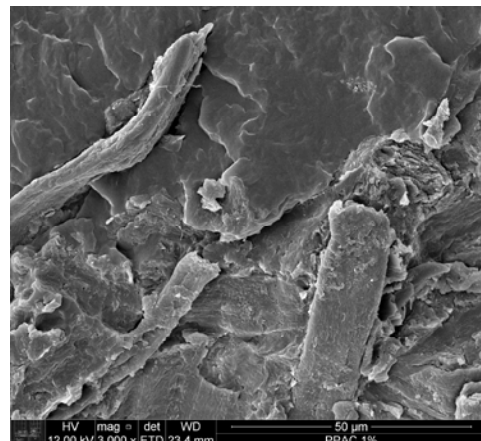


FIGURA 8 – PPAC 1 % escala de 50μm

CONCLUSÃO

Houve formação de nanocompósitos de argila intercalada e parcialmente esfoliada como apresentado no ensaio de difração de raios-X. 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 e formação de aglomerados de celulose na matriz polimérica.

AGRADECIMENTOS

A empresa Reimax Polímeros. A CNPQ e a CAPES pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] CHEN, J., YAN, N., Composites Mechanical properties and dimensional stability of organo-nanoclay modified biofiber polymer composites, *Composites Part B*, v.47, p. 248–254, 2013.
- [2] GADIOLI, R., MORAIS, J. A., WALDMAN, W. R., DE-PAOLI, M. A., The role of lignin in polypropylene composites with semi bleached cellulose fibers: Mechanical properties and its activity as antioxidant, *Polymer Degradation and Stability*, v. 108, p. 23-34, 2014.
- [3] HUBER, T., MUSSIG, J., CURNOW, O., PANG, S., BICKERTON, S., STAIGER, M. P., A critical review of all-cellulose composites, *Journal of Materials Science*, v. 47 (3), p. 1171–1186, 2012.
- [4] SAKURADA, I., NUKUSHINA, Y., ITO, T., Experimental determination of the elastic modulus of crystalline regions in oriented polymers, *Journal of Polymer Science*, v. 57 (165), p. 651-660, 1962.
- [5] IWAMOTO, S., LEE, S. H., ENDO, T., Mechanical properties of polypropylene composites reinforced by surface-coated microfibrillated cellulose, *Composites: Part A*, v. 59, p. 26-29, 2014.
- [6] LADHARI, A., DALY, H. B., BELHADJSALAH, H., COLE, K. C., DENAULT, J., Investigation of water absorption in clay-reinforced polypropylene nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, v. 95 (4), p. 429-439, 2010.

- [7] PAIVA, L. B., MORALES, A. R., DIAZ, F. R. V., Organoclays: properties, preparation and applications, *Applied Clay Science*, v. 42, p. 8-24, 2008.
- [8] FERMINO, D. M., PARRA, D. F., OLIANI, W. L., LUGAO, A. B., DIAZ, F. R. V., HMSPP nanocomposite and Brazilian bentonite properties after gamma radiation exposure. *Radiation Physical and Chemistry*, v. 84, p. 176 – 184, 2013.
- [9] PAVLIDOU, S., PAPASPYRIDES, C. D., A review on polymer-layered silicate nanocomposites, *Progress in Polymer Science*, v. 33, p. 1119–1198, 2008.
- [10] 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.
- [11] XIE, S., HARKIN-JONES, E., SHEN, Y., HORNSBY, P., MCAFEE, M., MCNALLY, M., MCNALLY, R., PATEL, R., BENKREIRA, H., COATES, P., Quantitative characterization of clay dispersion in polypropylene-clay nanocomposites by combined transmission electron microscopy and optical microscopy, *Materials Letters*, v.64 (2), p. 185-188, 2010.
- [12] LERTWIMOLNUN, W., VERGNES, B., Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix, *Polymer*, v. 46 (10), p. 3462–3471, 2005.
- [13] CHO, J., PAUL, D., Nylon 6 nanocomposites by melt compounding, *Polymer*, v. 42 (3), p. 1083-1094, 2001.
- [14] DENNIS, H. R., HUNTER, D. L., CHANG, D., KIM, S., WHITE, J. L., CHO, J. W., PAUL, D. R., Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites, *Polymer*, v. 42 (23), p. 9513-9522, 2001.
- [15] SHAH, R. K., PAUL, D. R., Nylon 6 nanocomposites prepared by a melt mixing masterbatch process, *Polymer*, v. 45 (9), p. 2991–3000, 2004.
- [16] ZHU, L., XANTHOS, M., Effects of process conditions and mixing protocols on structure of extruded polypropylene nanocomposites, *Journal Applied Polymer Science*, v. 93 (4), p. 1891–1899, 2004.
- [17] TREECE, M., ZHANG, W., MOFFITT, R. D., OBERHAUSER, J. P., Twin-screw extrusion of polypropylene-clay nanocomposites: Influence of masterbatch processing, screw rotation mode, and sequence, *Polymer Engineering & Science*, v. 47 (6), p. 898–911, 2007.

- [18] FORNES, T. D., YOON, P. J., KESKKULA, H., PAUL, D. R., Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight, *Polymer*, v. 42 (25), p. 9929-9940, 2001.
- [19] ROUSSEAU, D. D. J., SCLAVONS, M., GODARD, P., MARCHAND-BRYNAERT, J., Carboxylate clays: A model study for polypropylene/clay nanocomposites”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 95 (7), p.1194-1204, 2010.
- [20] 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.
- [21] SHISHAN, W., DINGJUN, J., XIAODONG, O., FEN, W., JIAN, S., *Polymer Engineering Science*, v. 44, p. 2070, 2004.

MECHANICAL BEHAVIOR OF NANOCOMPOSITE POLYPROPYLENE HYBRID BY ADDITION SMECTITE CLAY E CELLULOSE WITH AGENT OF REINFORCEMENT

ABSTRACT

The Brazilian bentonite “chocolate” was submitted an organophilization process used hexadecyl trimethyl ammonium salt. With treatment clay obtained hybrid polypropylene nanocomposites, utilized 1 and 2 % in weight nanoclay and cellulose. 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. Nanocomposites and clay were characterization by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). The mechanical behavior was evaluated by strength, flexural strength and impact tests. The nanocomposites obtained increased mechanical properties in compared polypropylene pristine.

Keywords: *Nanocomposite, Bentonite, Cellulose, Polypropylene*