

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO/ARGILA BENTONÍTICA ORGANOFÍLICA

Carlos Ivan Ribeiro de Oliveira¹, Marisa Cristina Guimarães Rocha¹, Jessica Verly¹, Ana Lúcia Nazareth da Silva², Luiz Carlos Bertolino³
carlosivanr@gmail.com

¹Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua Bonfim 25, Bloco 5, Vila Amélia, 28625-570, Nova Friburgo, RJ, ²Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Centro de Tecnologia, Bloco J, 21945-970, Rio de Janeiro, RJ, ³Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/MCTI, Rio de Janeiro, RJ.

RESUMO

Nos últimos anos, nanocompósitos polímero/argila têm sido muito estudados, principalmente devido às inúmeras vantagens desses materiais quando comparados aos compósitos convencionais. Dentre as diferentes argilas utilizadas para a preparação de nanocompósitos, as argilas bentoníticas têm sido muito utilizadas. O presente projeto tem como objetivo obter nanocompósitos de polipropileno (PP)/argila bentonítica organofílica, fazendo uso de argilas oriundas do município de Cubati, Paraíba. A caracterização estrutural dos compósitos indicou uma provável intercalação de parte das cadeias do PP entre as lamelas da argila, devido aos deslocamentos dos picos para ângulos de 2θ inferiores. Com relação às propriedades mecânicas, os compósitos apresentaram valores de resistência ao impacto um pouco inferiores a resistência ao impacto do polipropileno. Ensaio de resistência à tração mostraram que a adição da argila não altera o módulo de Young e a tensão máxima dos compósitos. Por outro lado, a deformação na ruptura aumentou com a adição da carga.

Palavras-chave: polipropileno, argila bentonítica, nanocompósitos poliméricos, compatibilizantes, propriedades mecânicas

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, nanocompósitos polímero/argila organofílica têm sido muito estudados, principalmente devido às inúmeras vantagens desses materiais quando comparados aos compósitos convencionais ⁽¹⁾. Os nanocompósitos polímero/argila constituem uma classe de materiais nos quais a fase inorgânica está dispersa na matriz polimérica em nível nanométrico. Essa classe de materiais começou a ser estudada na década de 80 pelo laboratório de Pesquisa da Toyota com o desenvolvimento de nanocompósitos de poliamida e argila ⁽²⁾.

Dentre as diferentes argilas utilizadas atualmente para o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos, as argilas bentoníticas têm sido muito usadas principalmente por apresentarem características que possibilitam a obtenção de partículas em escala nanométrica, por possuírem uma razão de aspecto bastante elevada e também devido a sua disponibilidade no Brasil ⁽³⁾. Bentonitas são rochas constituídas essencialmente por um ou mais argilominerais do grupo das esmectitas (principalmente montmorilonita) ⁽⁴⁾. São argilas de granulação muito fina, com alta capacidade de adsorção, alto teor de matéria coloidal e grande possibilidade de ativação.

Para melhorar a interação com o polímero, as argilas bentoníticas precisam ser modificadas organicamente, fazendo com que a argila de hidrofílica se torne organofílica. Dentre os diferentes processos utilizados para a obtenção de argilas bentoníticas organofílicas, a utilização de sais quaternários de amônio contendo cadeias com diferentes estruturas, tem sido um dos métodos mais utilizados ⁽⁵⁾. A presença de cátions orgânicos entre as lamelas da argila esmectítica diminui a tensão superficial dessas argilas e melhora sua compatibilidade com matrizes poliméricas ⁽⁶⁾.

A maioria das matrizes poliméricas utilizada na preparação de nanocompósitos é apolar, o que na maioria dos casos, dificulta a obtenção de nanocompósitos. Isso ocorre devido à ausência de grupos polares na cadeia desses polímeros capazes de interagir com grupos polares presentes nas superfícies das argilas usadas como cargas. O polipropileno é um exemplo de polímero apolar que vem sendo muito utilizado nos últimos anos na preparação de nanocompósitos ^(7,8). Diversas pesquisas vêm sendo realizadas nos últimos anos com o objetivo de avaliar o uso de polipropileno graftizado com grupos polares, como anidrido maleico e ácido acrílico, em nanocompósitos polipropileno/argila organofílica ^(9,10).

No presente trabalho, nanocompósitos de polipropileno/argila bentonítica organofílica foram obtidos em extrusora dupla rosca co-rotacional e avaliados quanto a caracterização estrutural e propriedades mecânicas. O teor de argila presente nos compósitos foi de 3% (m/m). Os diferentes materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios X a médio ângulo, ensaios de resistência à tração e resistência ao impacto.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

O polipropileno (PP H501HC), com índice de fluidez (230°C/2,16kg) de 3,5 g/10 min foi fornecido pela BRASKEM. O polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MA), Polybond 3200, com índice de fluidez de 109 g/10 min (190°C/2,16 kg) foi fornecido pela Chemtura Indústria Química do Brasil Ltda. A argila utilizada no presente estudo foi uma argila bentonítica proveniente da região de Pedra Lavada, localizada no município de Cubati, PB. A argila foi modificada com sal quaternário de amônio, cloreto de cetiltrimetilamônio, em trabalho anterior realizado pelo nosso grupo ⁽¹¹⁾.

Preparação dos nanocompósitos

Antes da preparação das misturas, amostras de polipropileno e da argila modificada organicamente foram secas em estufa a 60°C durante um período de 12 horas. Após secagem, os materiais foram misturados manualmente em concentrações pré-determinadas (Tab. 1).

Tabela 1 – Composição das amostras

Experimento	Proporção dos componentes (%)		
	PP	PP-g-MA	Argila
PP	100	-	-
PP/Argila 97/3	97	-	3
PP/PPMA/Argila	92	5	3
PP/PPMA	95	-	5

Foram obtidos compósitos PP/argila sem e com a adição de 5% em peso do compatibilizante. O teor de argila presente nos compósitos foi de 3% (m/m). Também foi obtida uma mistura de polipropileno com o compatibilizante sem a presença da argila. O PP puro e os compósitos foram processados em extrusora dupla rosca co-rotacional TECK TRIL, modelo DCT-20 com perfil de temperatura de 90/120/160/180/180/190/190/200/200/210°C. A velocidade de rotação das roscas durante o processamento foi mantida em 500 rpm.

Difração de raios X a médio ângulo (WAXD)

A análise estrutural dos compósitos foi realizada por difração de raios X a médio ângulo (WAXD) utilizando difratômetro Ultima IV com varredura 2θ na faixa de $0,9$ a 10° , com radiação $\text{CuK}\alpha$ $1,54 \text{ \AA}$, potência no tubo de 40 kV e corrente de 20 mA . Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, com velocidade de varredura de $1^\circ(2\theta)/\text{min}$. Os valores de espaçamentos basais apresentados para os diferentes materiais foram calculados a partir da equação de Bragg.

Avaliação das propriedades mecânicas de tração

Ensaio de tração das diferentes amostras foram realizados em Máquina Universal de Ensaio Shimadzu AG-X Plus, equipada com garras para tração com distância de 50 mm e célula de carga de 5 kN . A velocidade de afastamento das garras foi de 20 mm/min . Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM D638, com corpos de prova do tipo I. Os corpos de prova foram obtidos por injeção.

Resistência ao impacto Izod

Os ensaios de resistência ao impacto Izod foram realizados de acordo com a norma ASTM D256 em máquina tipo pêndulo CEAST 9050. Os corpos de prova foram obtidos por injeção, entalhados e submetidos ao teste de impacto do tipo Izod, empregando-se martelo com energia máxima de $0,5 \text{ J}$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difração de raios X a médio ângulo (WAXD)

Na Fig. 1 são apresentados os difratogramas de raios X dos nanocompósitos PP/Argila e PP/PP-g-MA/Argila, além do difratograma da argila bentonítica organofílica. Os valores dos ângulos de difração e seus respectivos espaçamentos basais da argila modificada organicamente e dos compósitos são mostrados na Tab. 2.

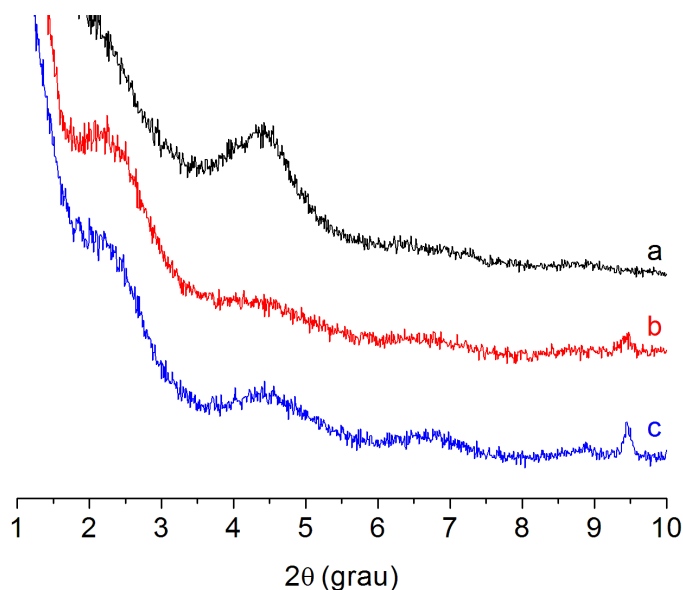


Figura 1 – Difratomogramas de raios X da argila organofílica (a), do compósito PP/Argila (b) e do compósito PP/PPMA/Argila (c)

Tabela 2 – Valores dos ângulos de difração e seus respectivos espaçamentos basais da argila organofílica e dos nanocompósitos obtidos

Amostra	2 θ (°)	Distância interplanar (Å)
Argila organofílica	4,42	20,00
PP/Argila	2,24	39,40
	4,50	19,61
	6,77	13,04
PP/PPMA/Argila	2,49	35,44
	4,44	19,88
	6,65	13,28

A argila bentonítica organofílica apresenta um pico de difração característico em 4,42° (2 θ), que corresponde a uma distância interplanar basal de 20,00 Å do plano difratográfico 001. A distância interplanar basal observada para a amostra PP/Argila é de 39,40 Å. Esse aumento no espaçamento d_{001} pode ser atribuído a uma parcial intercalação das cadeias do polipropileno entre as camadas da argila modificada organicamente. Um segundo pico de difração foi observado em torno de 4,50° (2 θ) e corresponde a uma distância interplanar basal de 19,61 Å. Esse valor de distância interplanar é muito próximo do valor observado para a argila organofílica (Tab. 2), o que pode indicar que algumas camadas da argila não foram intercaladas pelas cadeias

do PP. O difratograma dessa amostra ainda apresenta um terceiro pico de difração correspondente a uma distância interplanar basal de 13,04 Å ($2\theta = 6,77^\circ$), que pode ser devido a uma incompleta troca catiônica e alguma MMT residual. Resultados semelhantes foram observados por Araújo e colaboradores ⁽¹²⁾ na caracterização por difração de raios X de nanocompósitos de polietileno de alta densidade e argila bentonítica modificada organicamente.

O difratograma de raios X do nanocompósito de PP com 3% (m/m) da organoargila e 5% (m/m) do compatibilizante (PP-g-MA) mostra um pico de difração em $2,49^\circ$, correspondente a uma distância interplanar basal de 35,44 Å. Esse aumento do espaçamento d_{001} pode ser atribuído a intercalação das cadeias do polímero entre as camadas da argila. Um segundo pico de difração é observado em $4,44^\circ$ (2θ), cuja respectiva distância interplanar basal é de 19,88 Å. O difratograma dessa amostra também apresenta um terceiro pico de difração que mostra uma distância interplanar basal de 13,28 Å. Os resultados obtidos com a caracterização por difração de raios X sugerem que os nanocompósitos obtidos são parcialmente intercalados.

Propriedades mecânicas de tração

As propriedades mecânicas em tração do polipropileno e dos nanocompósitos PP/Argila e PP/PP-g-MA/Argila são apresentadas na Tab. 3.

Tabela 3 – Propriedades mecânicas de resistência à tração do PP, dos nanocompósitos PP/PPMA/Argila e da mistura PP/PPMA

Amostra	Módulo de Young (MPa)	Tensão máxima (MPa)	Deformação na ruptura (%)
PP	1384 ± 20	35,26 ± 0,35	13 ± 4
PP/Argila	1370 ± 10	35,46 ± 0,18	37 ± 2
PP/PPMA/Argila	1377 ± 13	36,37 ± 0,21	102 ± 12
PP/PPMA	1354 ± 17	35,35 ± 0,34	252 ± 43

O módulo de Young está associado à rigidez do material. Observa-se que o módulo de elasticidade de todos os sistemas apresentou-se próximo ao do PP puro, levando em consideração os erros experimentais. Logo, a rigidez do polipropileno não foi alterada com a adição da argila organofílica e nem com a

adição do agente compatibilizante. Resultados semelhantes foram obtidos por Rodrigues e colaboradores ⁽³⁾ na avaliação das propriedades mecânicas de nanocompósitos de Polipropileno/Argila bentonítica brasileira. García-López e colaboradores ⁽¹³⁾ também verificaram comportamento similar ao apresentado nesta pesquisa.

A resistência à tração da amostra PP/PPMA/Argila apresentou um ligeiro aumento dessa propriedade quando comparado ao polipropileno puro. Esse aumento pode ser devido à melhor dispersão da argila pela matriz de PP com a adição do agente compatibilizante. As outras amostras obtidas não mostraram uma alteração da resistência à tração em comparação à resistência à tração do polipropileno. A observação desse comportamento é importante uma vez que a propriedade de resistência à tração da matriz polimérica não foi deteriorada. Alguns trabalhos desenvolvidos em nanocompósitos PP/argila organofílica mostraram valores de resistência à tração semelhantes aos obtidos neste trabalho.

A Tab. 3 mostra que ambas as amostras de nanocompósitos obtidos apresentam um aumento significativo da deformação na ruptura quando comparados ao PP puro. Esse aumento foi ainda mais significativo com a adição do agente compatibilizante ao nanocompósito PP/Argila. Resultados semelhantes foram obtidos por Rodrigues e colaboradores ⁽³⁾. Esses pesquisadores verificaram que a adição da argila ao polipropileno em todos os sistemas estudados proporcionou um aumento no alongamento na ruptura. Segundo os autores, os tactóides formados pela intercalação de moléculas do polímero entre as camadas da argila são delaminados durante o processo de deformação sob tração após o limite de escoamento. Esse mecanismo provavelmente colabora para o aumento da ductilidade do material. O aumento da deformação na ruptura obtido no presente trabalho também pode ser devido a um provável efeito plastificante do agente compatibilizante nas cadeias do polipropileno. A mistura PP/PPMA obtida com a adição de 5% (m/m) do PP-g-MA apresentou um valor de deformação na ruptura de 252% (Tab. 3).

Resistência ao impacto Izod

O comportamento mecânico dos nanocompósitos PP/PP-g-MA/Argila também foi avaliado através da resistência ao impacto Izod. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente (23°C). A resistência ao impacto dos diferentes materiais obtidos é apresentada na Fig. 2.

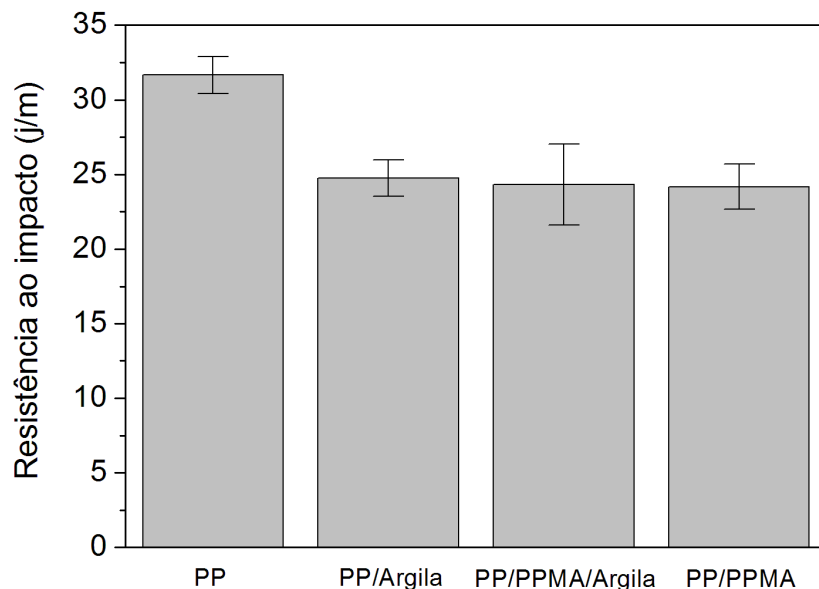


Figura 2 – Resistência ao impacto Izod do PP, dos nanocompósitos PP/PPMA/Argila e da mistura PP/PPMA

A resistência ao impacto do polipropileno obtida foi de 31,7 J/m. Os nanocompósitos e a mistura PP/PP-g-MA apresentaram valores de resistência ao impacto um pouco inferiores a resistência ao impacto do polipropileno. A resistência ao impacto de termoplásticos geralmente é diminuída com a incorporação de cargas inorgânicas.

Cavalcanti e colaboradores ⁽⁹⁾ avaliaram a resistência ao impacto de nanocompósitos de polipropileno e argila bentonítica organofílica processadas em extrusora dupla rosca com a adição do copolímero de etileno-metacrilato de glicidila (E-GMA) como agente compatibilizante. Os autores observaram valores de resistência ao impacto dos compósitos semelhantes à resistência ao impacto do polipropileno virgem. Em outro trabalho da literatura, os autores também não observaram melhorias na resistência ao impacto com a incorporação de uma argila montmorilonita organofílica comercial no polipropileno. Alguns compósitos foram processados com a adição do

polipropileno graftizado com anidrido maleico como agente compatibilizante e também não mostraram um aumento nessa propriedade mecânica ⁽¹⁴⁾. A resistência ao impacto da poliolefina pode aumentar com a adição de um agente compatibilizante e de uma argila organofílica, possivelmente devido à modificação da morfologia da matriz. Porém isto não é sempre observado ⁽¹⁴⁾.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no presente trabalho evidenciaram que há uma parcial intercalação das cadeias do polipropileno nas camadas da argila. O módulo de Young e a resistência à tração não foram afetadas significativamente com a adição da argila e do agente compatibilizante. Entretanto, há um significativo aumento da deformação na ruptura e da ductilidade do polipropileno quando esses componentes foram adicionados à matriz. A resistência ao impacto Izod diminui com a adição da argila e do compatibilizante. Esses resultados mostram que a argila bentonítica brasileira pode ser utilizada como carga para preparação de nanocompósitos de polipropileno.

REFERÊNCIAS

1. MORELLI, F. C.; FILHO, A. R. Nanocompósitos de polipropileno e argila orgnofílica: difração de raios X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e permeação ao vapor d'água. **Polímeros**, v. 20, nº 2, p. 121-125, 2010.
2. ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v. 28, p. 1-63, 2000.
3. RODRIGUES, A. W.; BRASILEIRO, M. I.; ARAÚJO, W. D.; ARAÚJO, E. M.; NEVES, G. N.; MELO, T. J. A. Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/argila bentonita brasileira: I tratamento da argila e influência de compatibilizantes polares nas propriedades mecânicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, nº 3, p. 219-227, 2007.
4. MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização física-mineralógica. **Cerâmica**, v.55, p.163-169, 2009.
5. GOMES, E. V. D.; VISCONTE, L. L. Y.; PACHECO, E. B. A. V. Processo de organofilização de vermiculita brasileira com cloreto de cetiltrimetilamônio. **Cerâmica**, v. 56, p. 44-48, 2010.

6. BARBOSA, R.; ARAUJO, E. M.; MELO, T. J. A.; ITO, E. N. Comparison of flammability behavior of polyethylene/Brazilian clay nanocomposites and polyethylene/flame retardants. **Materials Letters**, v. 61, p. 2575-2578, 2007.
7. SHARMA, S. K.; NAYAK, S. K. Surface modified clay/polypropylene (PP) nanocomposites: Effect on physico-mechanical, thermal and morphological properties. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p. 132-138, 2009.
8. SANTOS, K. S.; DEMORI, R.; MAULER, R. S.; LIBERMAN, S. A.; OVIEDO, M. A. S. The influence of screw configurations and feed mode on the dispersion of organoclay on PP. **Polímeros**, v. 23, nº 2, p. 175-181, 2013.
9. CAVALCANTI, W. S.; BRITO, G. F. B.; AGRAWAL, P.; MÉLO, T. J. A.; NEVES, G. A.; DANTAS, M. M. Purificação e organofilização em escala piloto de argilas bentoníticas com tensoativo não iônico e aplicação em nanocompósitos poliméricos. **Polímeros**, v. 24, nº 4, p. 491-500, 2014.
10. HONG, C. K.; KIM, M. J.; OH, S. H.; LEE, Y. S.; NAH, C. Effects of polypropylene-g-(maleic anhydride/styrene) compatibilizer on mechanical and rheological properties of polypropylene/clay nanocomposites. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 14, p. 236-242, 2008.
11. OLIVEIRA, C. I. R.; ROCHA, M. C. G.; FERREIRA, J. L. A. N. G.; SILVA, A. L. N.; BERTOLINO, L. C. Processo de organofilização de bentonita brasileira para preparação de nanocompósitos poliméricos. In: 13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, Natal, RN, 2015.
12. ARAÚJO, E. M., BARBOSA, R., RODRIGUES, A. W. B., MELO, T. J. A., ITO, E. N. Processing and characterization of polyethylene/Brazilian clay nanocomposites. **Materials Science and Engineering A**, v. 445-446, p. 141-147, 2007.
13. GARCÍA-LÓPES, D., PICAZO, O., MERINO, J. C., PASTOR, J. M. Polypropylene-clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion. **European Polymer Journal**, v. 39, p. 945-950, 2003.
14. PAIVA, L. B., MORALES, A. R., GUIMARÃES, T. R. Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, nº 2, p. 136-140, 2006.

DEVELOPMENT OF POLYPROPYLENE (PP)/BENTONITE ORGANOCLAY NANOCOMPOSITES

ABSTRACT

In recent years, a significant number of studies on polymer/clay nanocomposites has been developed due to the improved properties these materials have compared to those of the conventional composites. Among the various clays used for preparing nanocomposites, the bentonite clays have been the most widely used. In this context, the aim of this work is to develop polypropylene/organoclay nanocomposites based on deposits of bentonite clays recently discovered in Cubati, PB. The composites were prepared in a twin screw extruder. The structural characterization of the produced materials indicated a possible intercalation of the polymer chains between the layers of the organoclay. The results of impact strength showed that the addition of clay as well as the initial addition of clay and compatibilizer decreased the impact strength of polypropylene. The Young's modulus and tensile strength of the polymer were not significantly affected by the filler addition. However, an increase of the elongation at break was observed.

Keywords: polypropylene, bentonite clay, polymer nanocomposites, compatibilizer, mechanical properties