

INFLUÊNCIA DO TEOR DE NANOARGILAS NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE NANOCOMPÓSITOS DE BLENDA (PP HOMOPOLÍMERO/PP COPOLÍMERO)

CERQUEIRA, Grazielle R.^{1C}; CAMPOS, Diego A. T.^{2D}; SOUZA, Larissa B.^{3C}; UEKI, M. M.⁴

¹ Universidade Federal de Sergipe (UFS), Departamento de Ciências e Engenharia de Materiais (DCEM), São Cristóvão, Sergipe, grazirosendo@hotmail.com

² Universidade Federal de Sergipe (UFS), Departamento de Ciências e Engenharia de Materiais (DCEM), São Cristóvão, Sergipe, laribsouza@gmail.com

³ Universidade Federal de Sergipe (UFS), Departamento de Ciências e Engenharia de Materiais (DCEM), Programa de Pós-Graduação de Ciências e Engenharia de Materiais, São Cristóvão, Sergipe, diego_adalberto@msn.com

⁴ Universidade Federal de Sergipe (UFS), Departamento de Ciências e Engenharia de Materiais (DCEM), São Cristóvão, Sergipe, mm_ueki@yahoo.com.br

RESUMO

Os nanocompósitos referem-se a uma classe de materiais que podem atender a crescente demanda para aplicações avançadas, onde a adição em baixas concentrações de nanocargas pode proporcionar melhorias de propriedades, como: mecânicas e termomecânicas em polímeros semicristalinos. Neste trabalho foram desenvolvidos nanocompósitos de blendas de PP homopolímero e PP copolímero com argilomineral (Cloisite 20A), utilizando como agente compatibilizante o anidrido maléico. Os nanocompósitos foram obtidos pelo método de intercalação no estado fundido, caracterizados quanto às propriedades mecânicas através do ensaio de tração e analisados quanto a estrutura cristalina por meio da técnica de difração de raio-X. As nanocargas interferiram na rigidez da matriz, diminuindo o módulo de elasticidade, enquanto que para a deformação de ruptura verifica-se uma variação na ductilidade com a inserção do argilomineral. Os difratogramas das formulações sugerem intercalação parcial dos nanocompósitos em relação à Cloisite 20A, assim como perda do efeito organofilizante em parte da nanocarga.

PALAVRAS-CHAVE: nanocompósitos, blendas, ensaio de tração, DRX.

1. INTRODUÇÃO

Nanocompósito é uma classe de materiais híbridos composto por uma matriz orgânica e um reforço, na maioria das vezes, inorgânico de dimensões nanométricas. Um dos sistemas de nanocompósitos mais promissores é a mistura de polímeros com argilominerais, onde uma boa dispersão e interação da nanocarga, considerando baixos teores (1 a 10%), com a matriz pode apresentar melhoria nas propriedades mecânicas, térmicas, óticas, de barreiras dentre outras.^[1]

A argila mais empregada em nanocompósitos é a montmorilonita; todavia, sua natureza hidrofílica promove certa incompatibilidade com a matriz polimérica, necessitando de um tratamento químico baseado no aumento do espaço entre as camadas basais (delaminação) geralmente pela adição de íons alquilamônio na dispersão aquosa, tornando-a uma argila organofílica.^[2]

O polipropileno (PP) é um dos polímeros mais utilizados em nanocompósitos atrelado ao seu baixo custo, fácil processabilidade, versatilidade e boa resistência mecânica e química, entre outras vantagens. Sabendo-se da existência do PP homopolímero, há também o PP copolímero heterofásico. O PP homopolímero apresenta baixa resistência ao impacto em baixas temperaturas que é superado pelo PP copolímero, devido a presença de uma fase borrachosa de etileno propileno (EPR) dispersa na matriz de PP homopolímero.^[1,3]

Em vista do crescimento de materiais com aplicações avançadas, a combinação de dois ou mais materiais poliméricos (polímeros e/ou copolímeros), denominadas blendas, mostram-se uma boa alternativa, proporcionando sinergia de propriedade dos materiais envolvidos, além de apresentar menor custo comparado ao desenvolvimento de novos polímeros.^[4]

Diante do exposto, este trabalho tem como finalidade desenvolver nanocompósitos de blendas poliméricas de PP homopolímero e PP copolímero, avaliando a influência da adição de nanocargas argilosas nas propriedades mecânicas e estruturais.

2. METODOLOGIA

Os materiais utilizados na preparação dos nanocompósitos foram: hPP (H604) - polipropileno homopolímero, com índice de fluidez de $1,5 \text{ g } 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ (230°C , 2,16 kg); cPP (CP 741) - polipropileno copolímero heterofásico, com índice de fluidez de $0,89 \text{ g } 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ (230°C , 2,16 kg); ambos comercializados pela Braskem S/A. Como agente compatibilizante foi empregado o PP-g-MA (ARKEMA CA100) - polipropileno modificado com 1% em massa de anidrido maléico. A nanocarga utilizada foi uma argila montmorilonita organicamente modificada de nome comercial Cloisite 20A, fornecida pela Southern Clay Products. As formulações avaliadas foram com 0, 25, 50, 75 e 100% de hPP, onde 0hPP corresponde a 100% de cPP, acrescentando 5% do agente compatibilizante em todas composições e variando o teor de argila em 0, 3 e 5%.

Na preparação dos nanocompósitos adotou-se o método de intercalação no estado fundido, onde as formulações foram processadas em extrusora monorrotasca (Wortex – WEX30), L/D34 a 70 rpm e com perfil de temperaturas de 220°C , 220°C , 210°C , 200°C e 180°C , referentes às cinco zonas de temperatura da extrusora. Já para confecção dos corpos de provas utilizou-se o processo de injeção (Battenfeld-HM45), seguindo as condições de processamento: 1000 bar e 700 bar para pressão de injeção e recalque, respectivamente, vazão de $50 \text{ cm}^3/\text{s}$ e temperatura de dosagem, compressão e alimentação de 200°C , 180°C e 170°C , respectivamente. Para a análise mecânica, o ensaio de tração foi realizado seguindo a norma ASTM D638, em uma máquina universal de ensaio (INSTRON-3367) com velocidade de deslocamento de 5mm/min e célula de carga máxima de 5 kN, para seis réplicas de cada composição. Em relação a avaliação estrutural por difração de raio x (Shimadzu LabX XRD-6000) a varredura empregada foi de $2\theta = 2,0^{\circ}$ a $10,0^{\circ}$, com filamento de $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos como módulo de elasticidade (E), tensão de escoamento (σ_e) e deformação de ruptura (ϵ_r) foram determinadas pelo ensaio de tração, como mostrada na Figura 1.

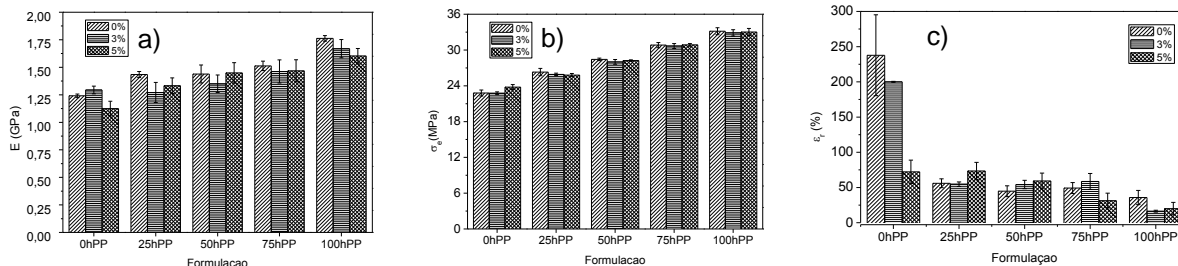


Figura 1: a) módulo de elasticidade, b) tensão de escoamento e c) deformação de ruptura.

Dos resultados obtidos para o módulo de elasticidade (Figura 1a), pode-se observar que os nanocompósitos das blendas estão dentro os valores obtidos para os polímeros puros, ressaltando que os copolímeros possuem menor módulo, comparado ao homopolímero, devido à adição da fase dispersa borrachosa.^[5] Com a adição da organofílica em 3% e 5% identifica-se uma tendência de redução comparando as composições sem nanocargas, destacando uma diminuição de até 11% para as composição 0hPP/5% e 25hPP/3%, e de 9% para 100hPP/5%. Atribui-se a redução no módulo pela formação inevitável de aglomerados das camadas nas amostras estudadas, além da diferença de polaridade da matriz e da argila, na qual pode ter sido comprometida pela ineficiência do agente compatibilizante, ou da organofilização do silicato.^[6] Com relação à tensão de escoamento (Figura 1b), os resultados mostram que as tensões máximas das blendas e nanocompósitos intermediam os resultados encontrados para os polímeros puros, correspondendo ao intervalo de 23 a 33 MPa, equivalentes ao copolímero e homopolímero, respectivamente.

A deformação na ruptura (ϵ_r) das amostras, descritas na Figura 1c, evidenciam que a presença em menor proporção do homopolímero (25hPP/0%) já é suficiente para provocar uma significativa redução na elongação, equivalente a 76% em relação ao copolímero puro (0hPP/0%), na qual é decrescente conforme adiciona-se o homopolímero.^[5] Contudo, com a inserção das nanocargas, apenas foi possível identificar um aumento na elongação para as amostras 50hPP/3% e 75hPP/3% em relação as suas blendas, de modo que alguns estudos evidenciam melhorias na tenacidade quando associado a uma boa dispersão das camadas de silicatos na matriz.^[7] Por outro lado, para as composições com 5% esse aumento apenas manteve-se para as blendas com 25hPP/5% e 50hPP/5%, nas quais contem proporção maior ou igual do copolímero.

Os nanocompósitos, blendas, polímeros e a argila foram analisados por DRX, como exibido na Figura 2 seus respectivos difratogramas, nos quais para melhor análise foram deslocados verticalmente. Uma vez que

foi possível identificar que o espaçamento interlamelar da argila cloisite 20A (001) corresponde a 2,40nm, já o segundo pico encontrado para a carga equivale a uma pequena fração na qual não foi organofilizada, como indica o ângulo em proximidade a argila sem tratamento (MMT). Com relação à redução na intensidade dos picos de difração dos nanocompósitos em relação à própria argila, trata-se da diminuição da concentração da mesma.^[8]

Através do intervalo analisado, percebe-se que todos nanocompósitos estudados exibiram dois picos de difração característicos: um em um ângulo menor e outro maior, comparando-os com a cloisite 20A. Visto que os picos localizados em ângulos menores indicam um aumento no espaçamento interlamelar (3.20nm, 3.32nm, 4.20nm, 3.38nm, 3.32nm e 3.29nm para 100hPP, 50hPP e 0hPP com 5% e 100hPP, 50hPP e 0hPP com 3%, respectivamente) consequentemente parcial intercalação das folhas de argila pelas cadeias poliméricas. Enquanto que para picos com maior ângulo está atrelado a um menor espaçamento (1.96nm, 1.93nm, 2.02nm, 1.94nm, 1.95nm e 1.94nm para 100hPP, 50hPP e 0hPP com 5% e 100hPP, 50hPP e 0hPP com 3%, respectivamente), onde estudos indicam sua relação com a degradação térmica do modificador orgânico (sais quaternários de amônios) para temperaturas próximas a 200°C, o que condiz com o estudado, já que os nanocompósitos foram submetidos a duas operações de processamento (extrusão e moldagem por injeção) com temperatura igual e superior a 200°C.^[8-9]

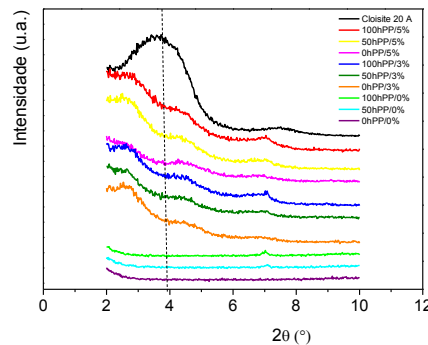


Figura 2: Difratogramas da argila Cloisite 20A, polímeros e seus nanocompósitos.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As nanocargas interferiram na rigidez da matriz, em que em geral houve diminuição no módulo de elasticidade, associada ao fato que a organofilização das camadas da argila foram em parte comprometidas, como mostrou os resultados do DRX. Para a resistência a tração no escoamento não identificou nenhuma alteração relevante. Já para a deformação de ruptura verifica-se a tendência de menor deformação plástica com a diminuição da presença do copolímero. Os difratogramas das formulações sugerem intercalação parcial correspondendo ao aumento da distância interlamelar para o primeiro pico dos nanocompósitos em relação ao da cloisite 20A, e que parte da nanocarga inserida perdeu o efeito organofilizante por degradação do mesmo, fazendo com que diminuísse o espaçamento interlamelar, mostrado no segundo pico dos nanocompósitos.

5. AGRADECIMENTOS

A Southern Clay Products INC pelo fornecimento da argila cloisite 20A.

6. REFERÊNCIAS

1. D. Z. Sanches in Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, Campina Grande, 2007.
2. R. S. Mauler in Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, Campina Grande, 2007.
3. J. E. Langhans, Trabalho de Diplomação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
4. C. B. B. Luna; D. F. Silva; S. K. T. Basílio; E. M. Araújo *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração* 2015, 12, 3.
5. M. Gahleitner; C. Tranninger; P. Doshev *J. of Applied Polymer Science*, 2013, 3030.
6. X. Liu; Q. Wu *Polymer* 2001, 42, 10017.
7. G. Khalaj; M. R. Khalaj; H. R. Ahmadi; R. Leasankhosh *Trend in Food Science e Technology*, 2016, 51, 44.
8. D. Chu; Q. Nguyen; D. G. Baird *Polymer Composites*, 2007, 502.
9. G. Normand; A. Mija; S. Pagnotta; E. Peuvrel-Disdier; B. Vergner *J. of Applied Polymer Science*, 2017, 45053, 5.