

EFEITO DE UMA PRÉ-MISTURA NA MORFOLOGIA DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIPROPILENO MODIFICADOS COM RESINA HIDROCARBÔNICA

Eveline Bischoff*, Susana A. Liberman, Raquel S. Mauler

* Instituto de Química – UFRGS – RS (eve_bischoff@yahoo.com.br)

Resumo– Alcançar um bom nível de dispersão de nanocargas em matrizes poliméricas ainda é um desafio. Sendo assim, neste trabalho foi avaliado o uso de uma resina hidrocarbônica hidrogenada (RHH), de baixo peso molecular, na esfoliação da argila montmorilonita na matriz de polipropileno. Além disso, também foi avaliado o uso de um misturador intensivo na preparação de pré-misturas entre a argila, compatibilizante (PP-g-MA) e RHH antes de serem incorporados ao PP em extrusora dupla rosca. Os nanocompósitos obtidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão, resistência ao impacto Izod, resistência à tração e termogravimetria. Uma maior esfoliação da argila ocorreu nos nanocompósitos em que houve pré-mistura e quando toda a concentração de RHH foi empregada na pré-mistura. Consequentemente, ganhos de até 57% no módulo elástico foram alcançados. A estabilidade térmica dos nanocompósitos foi superior quanto maior foi a concentração de RHH empregada na pré-mistura.

Palavras-chave: Polipropileno – Montmorilonita – Resina Hidrocarbônica – Misturador Intensivo

Introdução

Nos últimos anos, com o desenvolvimento da nanotecnologia, pesquisas acadêmicas estão sendo realizadas em materiais poliméricos com o intuito de incrementar suas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira [1]. Dentre estes materiais poliméricos, o polipropileno destaca-se por apresentar alta versatilidade em termos de propriedades, facilidade de processamento, baixo custo além de ser reciclável [2].

Para a obtenção de nanocompósitos poliméricos, utilizam-se pequenas quantidades de nanocargas (5% ou menos) [3], o que é suficiente para garantir melhores desempenhos quando comparados ao material puro ou aos compósitos convencionais, que necessitam da adição de altos teores de carga.

Uma das nanocargas mais utilizadas na preparação de nanocompósitos poliméricos é a argila montmorilonita (MMT) [4], a qual possui estrutura em multicamadas, capacidade de troca catiônica e elevada razão de aspecto [5]. Entretanto, a MMT antes de ser usada como carga deve ser modificada, pois as argilas apresentam um caráter hidrofílico, sendo incompatíveis com polímeros apolares (caráter hidrofóbico) e quando misturados geram aglomerados de argila. A modificação mais utilizada para argilas é a troca iônica dos cátions presentes dentro das galerias por cátions orgânicos como os sais de amônio quaternário.

Ainda que a troca dos íons entre as camadas das argilas seja realizada, a afinidade com o polímero continua baixa. Sendo assim, torna-se necessário o uso de um compatibilizante cuja finalidade é melhorar a aderência interfacial polímero-argila. No caso do polipropileno, o agente compatibilizante mais empregado é o polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MA) [6].

Apesar dessas modificações, conseguir dispersar as argilas em matrizes poliméricas ainda tem-se mostrado um desafio. Dessa forma, com o objetivo de se obter uma melhor dispersão da argila, na matriz de PP, utilizou-se neste trabalho uma resina hidrocarbônica hidrogenada (RHH). Estas resinas apresentam grande miscibilidade com o PP na fase amorfa [7] e em razão do seu baixo peso molecular [8], possuem baixa viscosidade [9] o que permite que elas atuem como auxiliares de fluxo facilitando o processamento.

O objetivo deste trabalho é avaliar o uso de um misturador intensivo na preparação dos nanocompósitos de polipropileno assim como a influência da RHH na dispersão da argila correlacionando as propriedades finais com a morfologia obtida.

Parte Experimental

Materiais

Para a preparação dos nanocompósitos os seguintes materiais foram utilizados: PP homopolímero IF (230°C/2.16kg): 3,5g/10min fornecido pela Braskem S.A; argila montmorilonita organofílica Cloisite 15-A (CEC: 125 mequiv/100g) da Southern Clay Products; polipropileno funcionalizado comercializado pela Chemtura sob o nome Polybond 3150, com 0,5% em peso de anidrido maleico e com índice de fluidez de 50,0 g/10min (230°C/2,16 kg); Resina hidrocarbônica hidrogenada Regalite R1125, produzida pela Eastman; Antioxidante Irganox B-215 comercializado pela BASF.

Obtenção dos nanocompósitos

Todas as amostras foram processadas em uma extrusora Haake modelo Rheomex PTW16/25 dupla rosca com diâmetro de 16 mm e L/D = 25. O perfil de temperatura da zona do alimentador para a zona da matriz foi de 170, 175, 175, 180, 185, 190 °C, com uma velocidade de 100 rpm. Para evitar a degradação térmica das amostras durante o processamento, um antioxidante foi adicionado às formulações. Com o intuito de melhorar a dispersão da argila e potencializar o uso da RHH, algumas amostras foram previamente misturadas em um misturador intensivo tipo Dryser (MH-100) a uma velocidade de 500 rpm por tempo médio de 20 segundos, antes de serem processadas na extrusora.

Logo após serem processados os nanocompósitos foram granulados em um peletizador (Sagec SG-35) e então, corpos de prova foram injetados na forma de gravata em uma injetora (Battenfeld Plus 350) para realização dos ensaios mecânicos e microscopia eletrônica de transmissão. Para os ensaios de TGA o material foi analisado na forma de filmes finos, obtidos por prensagem em prensa hidráulica (Carver, série Monarch, modelo 3710) a 190°.

Caracterização

A morfologia dos nanocompósitos de PP foi avaliada por microscopia eletrônica de transmissão (MET). As imagens de transmissão foram realizadas em um microscópio do tipo JEOL JEM-1200 Ex II, com tensão de aceleração de 80kV. Para obtenção dos cortes dos nanocompósitos foi utilizada uma câmara criogênica acoplada ao ultramicrotomo RMC CRX e esta foi mantida na temperatura de -80°C. Cortes ultrafinos com espessura de aproximadamente 70nm foram obtidos com o auxílio de uma lâmina de diamante, os quais foram coletados em telas de cobre de 300 mesh.

Ensaio de tração e impacto foram realizados para avaliar as propriedades mecânicas dos nanocompósitos. Os ensaios de tração foram realizados em uma Máquina universal de ensaios Emic, modelo DL 10.000 à uma velocidade de 50 mm/min e comprimento inicial de 50 mm, conforme norma ASTM D 638. Os testes de resistência ao impacto Izod à 23°C foram realizados em uma máquina CEAST, na qual os corpos de prova, em forma de barra com espessura de 3,16 mm e largura de 10 mm com entalhe, foram presos verticalmente pela parte inferior sofrendo um impacto 4J de energia de um pêndulo em forma de martelo.

A estabilidade térmica dos nanocompósitos de PP foi avaliada através de termogravimetria (TGA). As análises de TGA foram realizadas em um equipamento TA modelo QA 50 e foram determinadas as temperaturas de degradação inicial ($T_{10\%}$) e final ($T_{50\%}$) dos nanocompósitos. As amostras foram submetidas a aquecimento de 30°C até 700°C a uma velocidade de aquecimento de 20°C/min sob atmosfera de nitrogênio.

Resultados e Discussão

Uso da Resina Hidrocarbônica Hidrogenada (RHH)

Conforme relatado na literatura, as resinas hidrocarbônicas em concentrações de 5 a 20% alteram diversas propriedades da matriz polimérica, como aumento no módulo elástico, melhores propriedades óticas (transparência e brilho), reduzem a viscosidade do fundido e a permeabilidade a gases e ao vapor d'água [9]. As resinas hidrocarbônicas também poderiam atuar na delaminação das camadas da argila, em razão do seu baixo peso molecular.

Devido a tais características, algumas amostras de PP com RHH foram preparadas em extrusora dupla rosca (Tabela 1) e caracterizadas mecanicamente para avaliar o seu efeito.

Tabela 1: Composição e Módulo elástico do PP, PP/RHH e dos nanocompósitos PP/MMT/RHH.

Amostras	Composições	Módulo elástico (MPa) (% variação)
1	PP	1652±40
2	PP + 5% RHH	2058±59 (24%)
3	PP + 2% C-15A + 2% 3150	2067±12 (25%)
4	PP + 2% C-15A + 2% 3150 + 5%RHH	2170±36 (31%)

A adição da RHH (amostra 2) promoveu um aumento de 24% no módulo elástico quando comparada ao PP puro, confirmando o efeito esperado de aumento na rigidez do polímero. No entanto, quando misturada ao nanocompósito compatibilizado (amostra 4), a RHH praticamente não contribuiu significativamente sobre esta propriedade.

A morfologia dessas amostras pode ser visualizada na Fig. 1. Para os dois nanocompósitos (amostras 3 e 4) ocorreu a presença de estruturas aglomeradas e pouca distribuição das partículas de argila. Esse comportamento mostra

que a RHH (amostra 4) não conseguiu atuar na esfoliação das camadas de argila evidenciando que não ocorreu sinergismo entre os componentes da mistura.

Estes resultados mostraram que a RHH não conseguiu promover os efeitos esperados sobre as propriedades dos nanocompósitos. Dessa forma, ficou evidente a necessidade de outra forma de mistura entre os componentes, antes do processamento em extrusora dupla rosca.

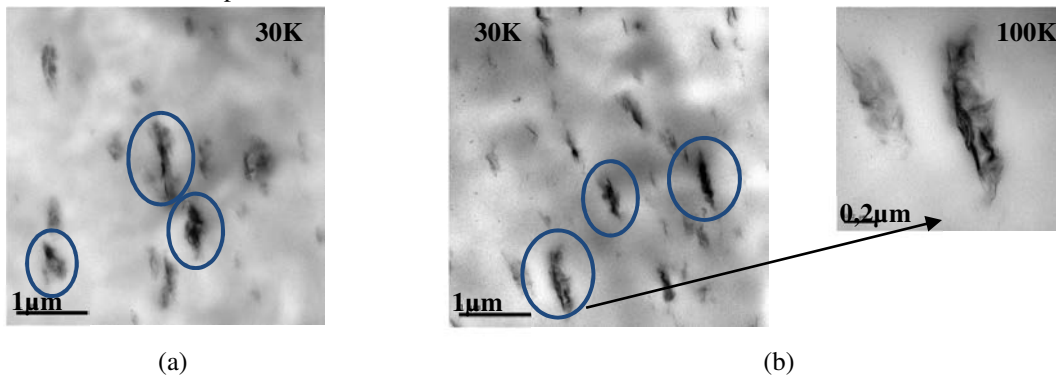


Figura 1: Micrografias de MET: (a) amostra 3 (b) amostra 4

Efeito do uso do misturador intensivo e concentração de RHH

Com o intuito de conseguir sinergia entre os componentes (argila, compatibilizante e RHH), estes foram pré-misturados. Para isso, foi utilizado um misturador intensivo tipo Dryser com altíssimo cisalhamento, capaz de gerar energia térmica suficiente para fundir os componentes sem necessidade de aquecimento da mistura. Em seguida, estas pré-misturas foram processadas na extrusora dupla rosca junto ao PP. O teor de RHH utilizada na pré-mistura também foi avaliado e quando necessário, esta foi adicionada junto ao PP para manter constante a sua concentração final (5%). A composição dessas amostras e os resultados das análises mecânicas e estabilidade térmica podem ser visualizados na Tabela 2.

Tabela 2: Nanocompósitos PP/MMT obtidos com diferentes teores de RHH na pré-mistura e depois processados em extrusora dupla rosca e resultados das análises mecânicas e estabilidade térmica.

Amostras	Misturador intensivo	Extrusora	Módulo elástico (MPa) (% variação)	Impacto Izod (J/m) (% variação)	T _{10%} (°C)	T _{50%} (°C)
1	-	PP	1652±40	45±4	340	392
5	(2% C-15A+2%3150 + 1%RHH)	4% RHH + PP	2411±62 (46%)	20±1 (-55%)	386	425
6	(2% C-15A+2%3150 + 2%RHH)	3% RHH + PP	2567±24 (55%)	19±1 (-58%)	410	430
7	(2% C-15A+2%3150 + 5%RHH)	PP	2589±65 (57%)	18±1 (-60%)	419	433

A morfologia das amostras 5, 6 e 7 são ilustradas na fig. 2. Quando menores teores de RHH são pré-misturados com argila e compatibilizante (amostras 5 e 6) ocorre a presença de estruturas aglomeradas mais densas e uma distribuição não homogênea das partículas de argila na matriz.

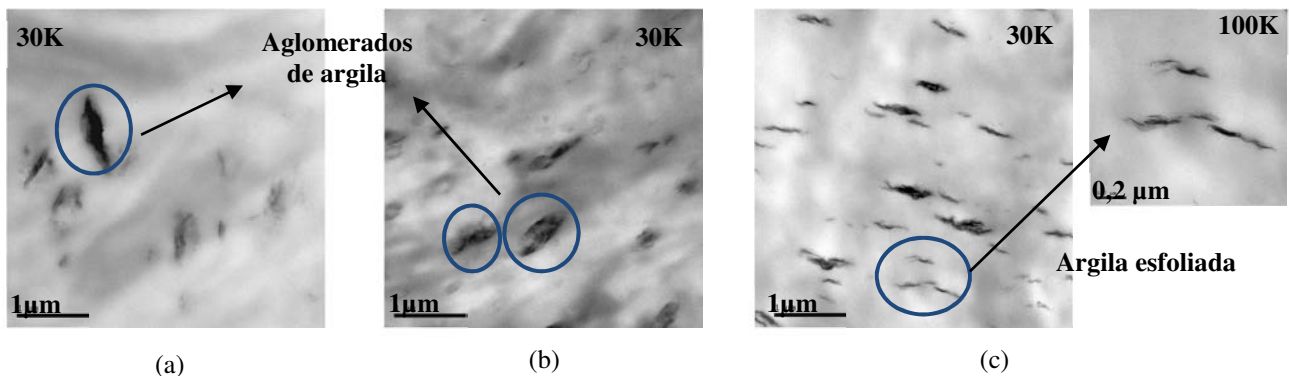


Figura 2: Micrografias de MET (a) amostra 5 (b) amostra 6 (c) amostra 7.

A imagem de MET da amostra 7 apresenta uma morfologia com melhor distribuição das partículas de argila, aglomerados menores e estruturas alongadas. A imagem em maior resolução revela que houve delaminação das camadas de argila pela presença de algumas lamelas individuais. Esse comportamento morfológico mostra que uma interação mais efetiva entre a argila e a RHH ocorre quando esta encontra-se em maior teor na pré-mistura.

O alto cisalhamento, gerado no misturador intensivo, promove o deslizamento entre as camadas de argila o que facilita a penetração das cadeias da resina hidrocarbônica entre estas camadas, levando a um maior grau de esfoliação da argila. Quanto maior for a concentração de RHH na mistura, mais este processo será favorecido.

Os resultados da análise mecânica mostram que independente do teor de RHH utilizada na pré-mistura, incrementos de até 57% no módulo elástico dos nanocompósitos compatibilizados foram alcançados quando comparados ao PP puro. O incremento no módulo elástico, mesmo para as amostras 5 e 6 com distribuição heterogênea das partículas de argila e com a presença de aglomerados, se justifica pela grande miscibilidade que a RHH possui com o PP, aumentando a rigidez de suas cadeias.

Para a amostra 7, conforme ilustram as imagens de MET, as estruturas alongadas auxiliam na retardação do escoamento das cadeias de PP durante o ensaio de tração [10]. Estes resultados mostram que o uso de um misturador intensivo potencializa o efeito da RHH sobre as propriedades do polipropileno, pois ao se comparar com a morfologia da amostra 4 verifica-se uma redução no número de estruturas aglomeradas, além de promover uma distribuição mais homogênea das partículas de argilas na matriz. Consequentemente ocorreu um aumento de mais 26% no módulo elástico.

Com relação as propriedades de impacto, os nanocompósitos ficaram aquém do PP puro como esperado, com queda de até 60%. Esta perda de resistência ao impacto se deve à presença da RHH, que ao aumentar a rigidez das cadeias poliméricas acabam dificultando o seu reordenamento levando a ruptura do material.

As amostras com diferentes teores de RHH na pré-mistura também foram caracterizadas com relação a sua estabilidade térmica (Tabela 2). Os resultados referentes às análises termogravimétricas mostram que ocorreram incrementos na estabilidade térmica dos nanocompósitos obtidos tanto na temperatura inicial de degradação ($T_{10\%}$) quanto na temperatura final de degradação ($T_{50\%}$). Verifica-se que quanto maior o nível de distribuição e dispersão das partículas maior é o aumento da estabilidade térmica.

Conclusão

Os resultados apresentados neste trabalho mostraram que a obtenção de nanocompósitos com morfologia e propriedades finais diferenciadas dependem das condições de preparação bem como das composições utilizadas.

A preparação de pré-misturas de argila, compatibilizante e RHH, no misturador intensivo mostrou ser adequada para alcançar maior nível de esfoliação, ganhos no módulo de elasticidade e maior estabilidade térmica.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro a CAPES, CNPq e FAPERGS/PRONEX e a Braskem S.A pelos materiais fornecidos.

Referências

1. C.O. Rohlmann; M.D. Failla; L.M. Quinzani *Polymer* 2006, 47, 7795.
2. T. Gómez-del Río; J. Rodríguez *Eur. Polym. J.* 2010, 46, 1244.
3. J. Bandyopadhyay; S. S. Ray *Polymer* 2010, 51, 1437.
4. C.O. Rohlmann; M.F. Horst; L.M. Quinzani; M.D. Failla *Eur. Polym. J.* 2008, 44, 2749.
5. S.K. Sharma; S.K. Nayak *Polym. Degrad. Stab.* 2009, 94, 132.
6. M.T. Ton-That; F. Perrin-Sarazin; K.C. Cole; M.N. Bureau; J. Denault *Polym. Eng. Sci.* 2004, 44, 1212.
7. S. Cimmino; D. Duraccio; C. Silvestre; M. Pezzuto *Appl. Surf. Sci.* 2009, 256, S40.
8. R.W. Woods; D.J. Letinski; E.J. Febbo; C.L. Dzamba; M.J. Connelly; T.F. Parkerton *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2007, 66, 159.
9. S. Cimmino; C. Silvestre; G. della Vecchia *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, 92, 3454.
10. S. Pavlidou; C.D. Papispyrides *Prog. Polym. Sci.* 2008, 33, 1119.