

# 11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011  
Campos do Jordão - SP

## INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA DE NANOCOMPÓSITOS PP/MMT NAS PROPRIEDADES DE IMPACTO E DE PERMEABILIDADE

Gislene Zehetmeyer<sup>1\*</sup>, Ricardo V. B. Oliveira<sup>2</sup>

<sup>1</sup>PGCIMAT - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre - RS - \*gicagislene@yahoo.com.br

<sup>2</sup>Instituto de Química - UFRGS, Porto Alegre - RS - ricardo.oliveira@iq.ufrgs.br

**Resumo:** Nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita até 5% em massa de argila, foram preparados por processamento em extrusora dupla-rosca, com o objetivo de obter materiais com melhores propriedades de barreira. Os nanocompósitos foram avaliados por Microscopia Eletrônica de Transmissão, resistência ao Impacto Izod e medidas de permeabilidade ao oxigênio e vapor de água. As micrografias revelaram a formação de nanocompósitos com morfologia parcialmente esfoliada e dispersos em forma de aglomerados de argila na matriz polimérica. Observou-se que a resistência ao impacto aumentou, e para quantidades de nanocargas maiores, maior é o efeito de reforço. Assim, a presença da argila aumenta as propriedades de barreira criando um “caminho mais tortuoso”, que retarda o processo de difusão das moléculas de gás na matriz polimérica, principalmente para o O<sub>2</sub>. Estes resultados mostraram que este material possui potencial para aplicações como filmes para embalagens de alimentos.

**Palavras-chave:** *nanocompósitos, montmorilonita, impacto, permeabilidade.*

### *Influence of structure of nanocomposites PP/MMT in the properties of impact and permeability*

**Abstract:** Polypropylene/Montmorilonita nanocomposites were prepared by processing in a twin-screw extruder up to 5% by weight of clay, aiming to obtain materials with improved barrier properties. The nanocomposites were evaluated by transmission electron microscopy, Izod impact resistance, oxygen permeability and water vapor permeability measurements. The micrographs revealed the formation of nanocomposites with partially exfoliated morphology and dispersed in the clumps form of clay into the polymeric matrix. We observed that the impact strength increased, and for higher loads, greater the reinforcing effect. The presence of clay increased the barrier properties by creating a “tortuous path” that slows the gas molecules diffusion process through the polymer matrix, mainly for O<sub>2</sub>. These results showed that this material has potential for applications such as films for food packaging.

**Keywords:** *nanocomposites, montmorilonita, impact, permeability.*

### **Introdução**

O estudo e o desenvolvimento de novos materiais é uma das linhas de pesquisa de grande interesse, tanto do ponto de vista tecnológico quanto acadêmico. O desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos pela dispersão de cargas com dimensões nanométricas em baixas concentrações em resinas convencionais representa um dos últimos passos revolucionários em tecnologia de polímeros, além de ser uma alternativa aos compósitos convencionais, resultando em uma mudança na tecnologia de compósitos [1]. Nanocompósitos poliméricos representam uma classe de compósitos em que as cargas presentes na matriz polimérica encontram-se dispersas em

dimensões nanométricas [2, 3], tal como nos compósitos tradicionais, um dos componentes serve de matriz, na qual as partículas do segundo material se encontram dispersas.

Uma das grandes vantagens destes materiais é que a melhoria das propriedades é obtida com pequenas concentrações de carga aplicada [4], dependendo da geometria e natureza dos materiais, pode resultar em novas e/ou melhores propriedades funcionais tais como a barreira a gases [5], estabilidade térmica, propriedades mecânicas e transparência. Isso pode ser alcançado pela adição de apenas uma pequena fração de carga para uma matriz de polímero, sem afetar a homogeneidade óptica deste material [6]. Segundo os fabricantes de argila (Nanocor [7]), nanocompósitos de poliolefinas podem vir a ter a taxa de permeabilidade ao Oxigênio ( $\text{TPO}_2$ ) reduzida por 1,2 a 2 vezes (25-50%) e apresentar uma melhoria de 10 a 155 vezes na barreira ao vapor d'água, tanto para filmes produzidos por matriz plana ou tubular e em peças injetadas.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar a incorporação da nanocarga Montmorilonita (MMT) ao polipropileno, com o propósito de melhorar as propriedades de barreira e impacto dos nanocompósitos. Assim, a morfologia, resistência ao impacto e permeabilidade ao vapor de água e ao oxigênio foram avaliadas para estes materiais.

## **Experimental**

### *Materiais*

Na preparação dos nanocompósitos utilizaram-se um Polipropileno homopolímero em grânulos comercializado pela Braskem S/A, com índice de fluidez de  $3,3 \text{ g } 10^{-1} \text{ min}^{-1}$  (230 °C e 2,16 kg) e uma Argila Montmorilonita organofílica (Cloisite 15A, Southern Clay Products, Inc.), com capacidade de troca iônica (CEC) de  $125 \text{ meq } 100^{-1} \text{ g}^{-1}$  modificada com sal quaternário de amônio.

### *Preparação dos Nanocompósitos*

Os nanocompósitos (com quantidades de argila até 5% em massa) foram preparados por mistura no estado fundido utilizando uma extrusora dupla rosca co-rotatória Coperion, modelo ZSK18 com diâmetro de 18 mm e  $L/D = 44$ . O perfil de temperatura (funil-matriz) foi de 165, 170, 175, 175, 180, 185, 190 °C, com uma velocidade de 350 rpm e com uma taxa de alimentação constante de  $5 \text{ kg h}^{-1}$ . Depois de processados, os nanocompósitos foram granulados em um granulador Sagec SG-35. A partir destes grânulos de polímero e seus nanocompósitos, filmes planos foram produzidos em extrusora Knödler OCS, modelo TYP-F2 50.2-U-ED 20, sendo que o material foi colocado diretamente no funil de alimentação da extrusora, com um perfil de temperatura (funil-matriz) de 200, 210, 220, 230, 240 °C, temperatura de massa da ordem de 225

°C, rotação da rosca de 40 rpm e torque entre 40 e 60 N m. Os filmes foram produzidos com espessura aproximadas de 25 µm para serem utilizados nos ensaios de permeabilidade. Além disto, os materiais granulados também foram injetados em uma injetora (Battenfeld Plus 350), com perfil de temperatura de 220-230°C e temperatura de molde de 50 °C, segundo norma ASTM D 4101-55b, na forma de corpos de prova tipo I, conforme a norma ASTM D 638-03.

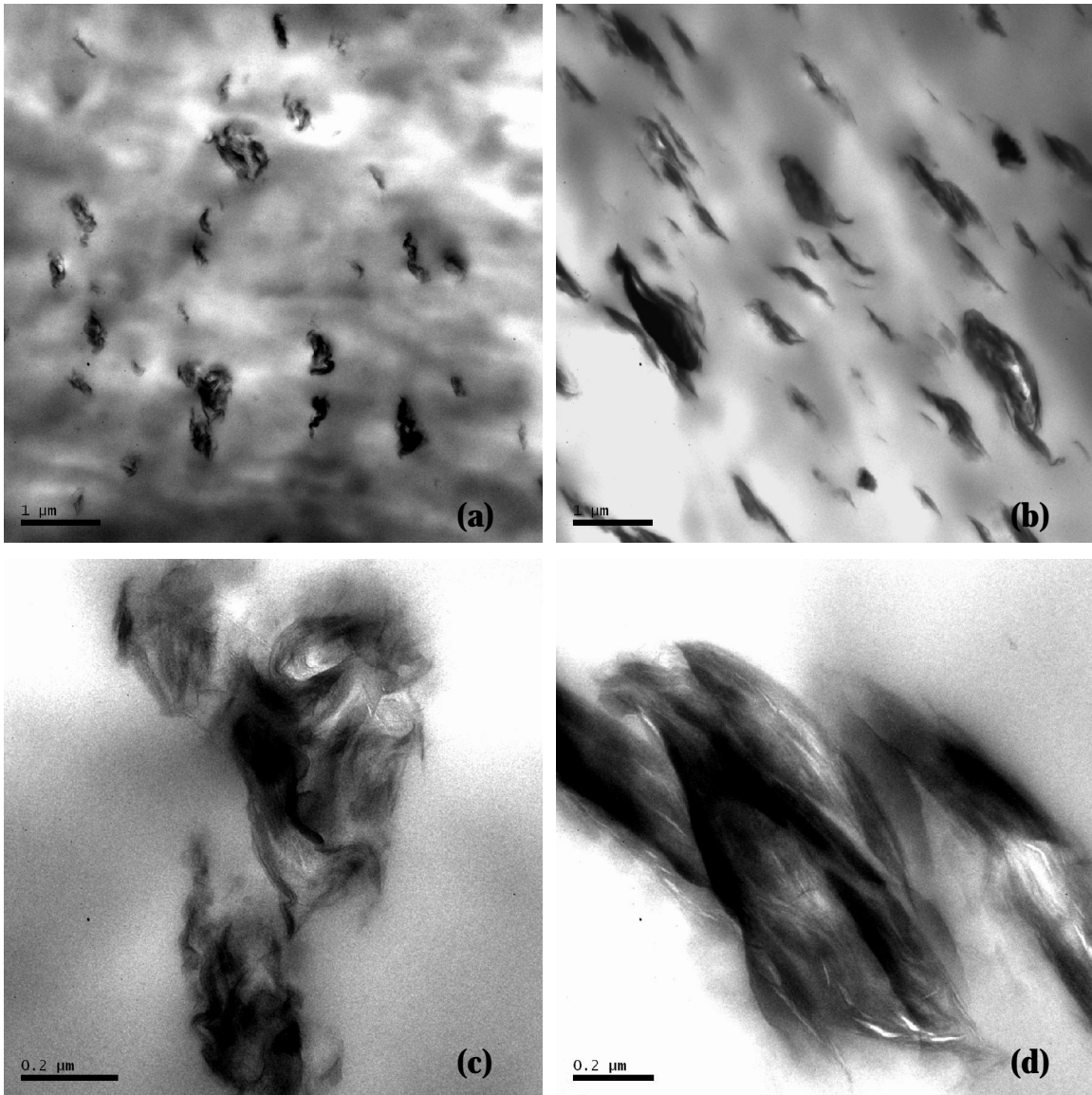
### *Caracterizações*

A morfologia dos nanocompósitos foi examinada por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) em um microscópio JEOL, modelo JEM 1200 Ex II, com tensão de aceleração de 80 kV, possibilitando a avaliação da dispersão da argila na matriz polimérica. A determinação da permeabilidade ao vapor de água foi realizada em um equipamento Mocon, modelo PERMATRAN-W 3/33 MG, equipado com sensor infravermelho conforme a norma ASTM F 1249, em duplicata a 37,8 °C e 90% de umidade relativa. A determinação da permeabilidade ao oxigênio foi realizada em um equipamento Mocon, módulo OX-TRAN 2/21 MH, acoplado a um detector coulométrico, conforme a norma ASTM F 1927, em duplicata a 23 °C e 0 % de umidade relativa. A análise de impacto Izod a 23 °C foi realizada em uma Máquina de Impacto CEAST modelo 6545, os corpos de prova em forma de barra sofreram um impacto de 2,75 J de energia através de um martelo na forma de um pêndulo com velocidade de 3,46 m s<sup>-1</sup>. Os testes foram realizados segundo a norma ASTM D256-97.

### **Resultados e Discussão**

A Figura 1 mostra as micrografias dos nanocompósitos de PP/MMT, 2 e 5% em massa de argila. Nas análises de TEM observaram-se partículas com lamelas intercaladas distribuídas na matriz polimérica, com grandes aglomerados e bem espaçadas, comprovando o processo de esfoliação e a formação de nanocompósitos. A Fig. 1 (b) exhibe uma morfologia com predominância de partículas de argila aparentemente menores e dispersas na matriz polimérica. Isso pode estar relacionado à estrutura do sal utilizado, como sugerido por Barbosa [8], provavelmente essa disposição das cadeias orgânicas do sal proporcionou uma maior interação do polímero com as lamelas da argila. Na Fig. 1 (c) e (d) ficou evidente a formação de tactóides e de algumas partículas dispersas. De acordo com Rodrigues [9], os tactóides são constituídos de regiões escuras que representam partículas de argila empilhadas e de regiões mais claras que representam a matriz de polipropileno intercalado, ou seja, o polipropileno foi difundido (intercalado) entre as lamelas da

argila durante o processamento. Segundo a classificação de Ray e Okamoto [4], sugere-se que os nanocompósitos formados apresentem uma estrutura parcialmente intercalada.



**Fig. 1** - Micrografia das amostras de PP/MMT 2% em massa de argila (a, c) e 5% em massa de argila (b, d), obtidas por microscopia eletrônica de transmissão.

As influências da argila nas propriedades de impacto estão apresentadas na Tabela 1. O aumento do impacto está relacionado com a presença de aglomerados de argila na matriz de PP. Estes levam a ocorrência de mecanismos adicionais de absorção de energia durante a fratura do material, resultando em uma maior resistência ao impacto [10].

**Tabela 1** – Propriedades de impacto Izod do PP puro e nanocompósitos de PP/MMT.

<b>Amostras</b>	<b>Resistência ao Impacto</b> (J m <sup>-1</sup> )	<b>Energia de Impacto</b> (kJ m <sup>2</sup> )
PP puro	6,7 ± 0,4	2,1 ± 0,1
PP extrusado	7,2 ± 0,4	2,2 ± 0,1
PP + 1% MMT	9,2 ± 1,4	2,9 ± 0,4
PP + 2% MMT	9,6 ± 1,3	3,0 ± 0,4
PP + 5% MMT	10,2 ± 0,5	3,2 ± 0,1

As análises de permeabilidade ao oxigênio e ao vapor de água dos nanocompósitos de polipropileno/MMT bem como para o PP puro estão apresentados na Tabela 2. A queda acentuada na permeabilidade ao oxigênio destes materiais quando comparado ao PP puro, indica que as nanopartículas de argila interagiram com o polipropileno, diminuindo os espaços para permeação do gás através da matriz. Em termos de permeabilidade ao vapor de água, os valores foram praticamente constantes, levando em consideração os erros experimentais. Isto confirma que a permeabilidade não depende somente da morfologia, mas também da interface polímero/nanocarga, pois a argila presente na matriz dificulta a passagem do gás.

**Tabela 2** - Permeabilidade do PP puro e dos nanocompósitos PP/MMT.

<b>Amostras</b>	<b>Permeabilidade ao O<sub>2</sub></b> (μm cm <sup>3</sup> m <sup>-2</sup> dia <sup>-1</sup> )	<b>Permeabilidade ao vapor d'água</b> (μm g m <sup>-2</sup> dia <sup>-1</sup> )
PP puro	89.911 ± 5.130	320 ± 28
PP + 1% MMT	88.200 ± 7.073	301 ± 20
PP + 2% MMT	85.351 ± 2.998	339 ± 8
PP + 5% MMT	81.801 ± 3.764	320 ± 14

Os nanocompósitos apresentaram morfologias aglomeradas com pequenas quantidades de lamelas esfoliadas, intercaladas, dispersas na matriz polimérica. Em relação a isso, as análises ao vapor de água mostraram uma redução substancial para os nanocompósitos de concentração de argila de 1% em relação ao PP puro. As análises de permeação ao gás oxigênio mostraram que para todas as concentrações de argila houve uma redução na permeabilidade, sendo a mais significativa para a amostra com 5% em massa de argila. A permeabilidade ao oxigênio diminuiu significativamente enquanto a permeabilidade ao vapor de água foi pouco influenciada. Com isso, a resistência ao impacto, assim como a energia ao impacto aumentaram consideravelmente com uma maior concentração de carga presente. As melhores propriedades para nanocompósitos de PP/MMT

estão relacionadas à concentração de carga adicionada e também na dispersão dessas cargas na matriz. Ou seja, quanto maior a dispersão e quanto mais esfoliadas/intercaladas as folhas da argila, maior serão os ganhos para as propriedades destes nanocompósitos.

## **Conclusões**

Nanocompósitos de PP/MMT foram obtidos por mistura no estado fundido utilizando uma extrusora dupla-rosca. Por meio da técnica de microscopia eletrônica de transmissão certa homogeneidade foi revelada, indicando que ocorreu a formação de nanocompósitos. Além disto, uma boa dispersão das camadas da argila na matriz de polipropileno também foi observada. Como esperado, um aumento no teor de carga na matriz polimérica promoveu um aumento da resistência ao impacto. Entretanto, houve uma redução na permeabilidade para os nanocompósitos em função da interação da argila com a matriz de polipropileno. Desta forma, estes resultados mostram que este material possui potencial para aplicações como filmes para embalagens de alimentos.

## **Agradecimentos**

Os autores agradecem a CAPES, CNPq e FINEP pelo apoio financeiro. A empresa Braskem pela disponibilidade dos equipamentos e laboratórios.

## **Referências Bibliográficas**

1. D. R. Paul; L. M. Robeson *Polymer* 2008, 49, 3187.
2. H. P. Nam; P. Maiti; M. Okamoto; T. Kotaka; N. Hasegawa; A. A. Usuki *Polymer* 2001, 42, 9633.
3. E. P. Giannelis *Adv. Mater.* 1996, 8, 29.
4. S. S. Ray; M. Okamoto *Prog. Polym. Sci.* 2003, 28, 1539.
5. K. Saminathan; P. Selvakumar; N. Bhatnagar *Polym. Test.* 2008, 27, 296.
6. S. Pavlidou; C. D. Papaspyrides *Prog. Polym. Sci.* 2008, 33, 1119.
7. E. E. C. Garcia *Informativo CETEA* 2003, 15, 6.
8. R. Barbosa et al. *Polímeros Ciência e Tecnologia* 2007, 17, 104.
9. A. W. Rodrigues et al. *Polímeros Ciência e Tecnologia* 2007, 17, 219.
10. M. Tanniru; R. D. K. Q. Misra Yuan *Polymer* 2006, 47, 2133.