

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

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

AVALIAÇÃO DE DIFERENTES TIPOS DE HOMOPOLÍMERO DE PP NA OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE C15A/PP

Kelly. S. Santos¹, Susana. A. Liberman², Mauro. A. S. Oviedo², Raquel. S. Mauler^{1*}

1-Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, - Instituto de Química - Porto Alegre - RS –
mauler@iq.ufrgs.br.

2- Braskem Petroquímica S.A.- Triunfo- RS.

Resumo: Nanocompósitos poliméricos de filossilicatos apresentam melhores propriedades devido à esfoliação das camadas de argila na matriz polimérica. O objetivo deste trabalho é estudar o efeito do peso molecular e o grau de cristalinidade de homopolímeros de PP na intercalação entre as galerias de uma argila organofílica. O uso de um homopolímero com uma maior polidispersão favoreceu o deslizamento das folhas de MMT, produzindo estruturas alongadas. A adição de 2% de C15A ao PP com IF de 3,5 g/10min mostrou uma boa dispersão, resultando em melhorias nas propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos formados. No entanto, o uso de um homopolímero de alto peso molecular não mostrou boa dispersão da MMT e não promover qualquer melhoria nas propriedades térmicas e mecânicas destes materiais. Porém, o nanocompósito de uma mistura entre o PP com alta cristalinidade e o PP com IF de 3,5 g/10min promoveu um aumento no módulo elástico sem reduzir a resistência ao impacto, na temperatura de cristalização, e também na temperatura de degradação inicial e final da mistura de homopolímeros.

Palavras-chave: Nanocompósitos de PP; Morfologia; Montmorillonita.

Evaluation of different types of PP homopolymer in obtaining PP/C15A nanocomposites

Abstract: Polymer layered silicate nanocomposites are expected to have better properties due to the exfoliation of the clay layers within the polymer matrix. The aim of this work is to study the effect of molecular weight and crystallinity degree of PP homopolymer into organoclay gallery. The use of a homopolymer with a higher polydispersity favored the sliding of sheets of OMMT producing elongated structures. The addition of 2% of C15A to PP with FI of 3.5 g/10min showed a good dispersion resulting in improvements in thermal and mechanical properties of nanocomposites formed. However, the use of a homopolymer of high molecular weight did not show good dispersion of MMT and therefore, not promote any improvement in thermal and mechanical properties of these materials. However, the nanocomposite of a mixture between the PP with high crystallinity and the PP with FI 3.5 g/10min promoted an increase in elastic modulus without reducing impact strength, in the crystallization temperature, and also in the initial and final degradation temperature of the mixture of homopolymers.

Keywords: PP Nanocomposites; Morphology; Montmorillonite.

Introdução

Durante os últimos 50 anos tem havido grande interesse na incorporação de nanopartículas inorgânicas em matrizes poliméricas devido a suas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira serem superiores aos compósitos convencionais [1]. Uma variedade de condições de processo tem sido usada com o objetivo de alcançar uma dispersão a nível nanométrico do componente inorgânico na fase polimérica. A preparação de nanocompósitos de matriz polimérica permite em muitos casos

encontrar um compromisso entre um baixo custo, devido à utilização de menor quantidade de carga, a um elevado nível de desempenho que pode resultar da sinergia entre os componentes [2].

Dentre os vários materiais nanoestruturados, os nanocompósitos de poliolefinas com filossilicatos naturais ou sintéticos têm apresentado grande interesse no setor automobilístico e de embalagens [3]. A incorporação de pequenas quantidades desses filossilicatos, tais como a de Montmorilonita (MMT), que apresenta características estruturais únicas, tais como, sítios ativos de grupos hidroxila, capacidade de troca catiônica e elevada razão de aspecto, vem sendo utilizada para melhorar significativamente as propriedades do Polipropileno (PP), diminuindo sua permeabilidade ao oxigênio, aumentando sua estabilidade térmica e reforçando-o mecanicamente [3,4].

Contudo, a afinidade química entre a MMT (natureza hidrofílica) e o PP (predominantemente hidrofóbico) é bastante reduzida. Para promover uma melhor compatibilidade é necessário modificar quimicamente as camadas da MMT, inserindo cátions de caráter organofílico, e também utilizar algum tipo de agente de compatibilização, tais como PP graftizado com anidrido maleico (PP-g-MA) ou organosilanos [5]. Assim, o nível de dispersão (aglomerada e/ou esfoliada) da carga na matriz é favorecido termodinamicamente [3,6].

É fundamental compreender como e o quanto o grau de afinidade química entre os componentes, tais como, a natureza e sua concentração podem afetar a dispersão (orientação, distribuição e razão de aspecto) da MMT na matriz de PP, pois pequenas diferenças no peso molecular, na polidispersidade ou no grau de cristalinidade da matriz de PP podem promover algumas variações na morfologia e conseqüentemente, nas propriedades finais desses materiais [2,3]. Alguns resultados reportados na literatura mostraram que o uso de poliolefinas de baixo peso molecular, ou seja, com elevado índice de fluidez apresentaram melhor dispersão da argila devido a sua maior facilidade de difusão das cadeias poliméricas nas galerias da MMT [3]. Porém as propriedades mecânicas dos nanocompósitos obtidos com estas poliolefinas foram bem inferiores daquelas com maior peso molecular. O uso de um homopolímero de PP com índice de fluidez próximo de 3,5 g/10min apresentou um bom balanço entre dispersão/propriedades finais na obtenção de nanocompósitos de PP/MMT [7].

Dessa maneira, a fim de avaliar estes efeitos na intercalação (dispersão) da MMT pelas cadeias de PP foram utilizados dois tipos de homopolímero de polipropileno: um com maior peso molecular, ou seja, com menor índice de fluidez (IF) (1,5 g/10min) que 3,5 g/10min e outro com índice de fluidez semelhante, mas com diferenças na polidispersidade e no grau de cristalinidade. Os nanocompósitos obtidos foram caracterizados por MET, DSC, TGA e testes mecânicos.

Experimental

Materials

Os materiais usados na preparação dos nanocompósitos foram: argila Montmorilonita modificada organofilicamente por dois grupos longos de ácido graxo (Cloisite15A) da Southern Clay Products; antioxidante comercializado pela Ciba sob o nome Irganox B-215, contendo uma mistura 2:1 de um fosfito (Irgafos 168) e de um antioxidante fenólico (Irganox 1010); homopolímero de polipropileno (PP 3.5) na forma de esferas sem adição de aditivos, com Mn de 80000 g/mol, Mw de 384000 g/mol e polidispersidade de 4,8; índice de fluidez de 3,5 g/10min (230°C/2,16 kg), densidade de 0,905 g/cm³, resistência à tração no escoamento de 34 MPa e resistência ao impacto Izod a 23°C de 37 J/m; homopolímero de polipropileno (PP 1.5) na forma de esferas sem adição de aditivos, com Mn de 97430 g/mol, Mw de 514050 g/mol e polidispersidade de 5,3; com índice de fluidez de 1,5 g/10min (230°C/2,16 kg), densidade de 0,905 g/cm³, resistência à tração no escoamento de 33 MPa e resistência ao impacto Izod a 23°C de 43 J/m; homopolímero de polipropileno (PP 3.3) na forma de esferas sem adição de aditivos, com Mn de 46145 g/mol, Mw de 453050 g/mol e polidispersidade de 9,8; com índice de fluidez de 3,3g/10min (230°C/2,16 kg), densidade de 0,905 g/cm³, resistência à tração no escoamento de 39 MPa e resistência ao impacto Izod a 23°C de 21 J/m, com ampla faixa de distribuição de peso molecular. Todos os homopolímeros de PP foram fornecidos pela Braskem S/A.

Preparação dos nanocompósitos de PP/C15A

Os reagentes foram misturados e alimentados numa extrusora dupla rosca co-rotatória modelo Coperion ZSK18K38 com diâmetro de 18 mm e L/D = 44. O perfil de temperatura da zona do alimentador para a zona da matriz foi de 165, 170, 175, 175, 180, 185, 190 °C, com uma velocidade de 350 rpm e com uma taxa de alimentação de aproximadamente 50g/min, resultando em um torque de 60% do torque máximo desta extrusora. Todos os homopolímeros de PP foram misturados a um antioxidante IB215 (2000 ppm) antes de serem processados. Depois de processado, todos os nanocompósitos foram granulados em um peletizador (Sagec SG-35) e então, injetados em uma injetora (Battenfeld Plus 350) com perfil de temperatura de 220-230°C e temperatura do molde de 50°C, segundo norma ASTM D 4101-55b, na forma de gravata, conforme a norma ASTM D638-03 tipo I para a posterior realização dos ensaios mecânicos. Para os demais ensaios (TGA e DSC) o material foi prensado para a obtenção de um filme fino. A composição dos nanocompósitos obtidos foi detalhada na Tabela 1.

Caracterização dos nanocompósitos de PP/C15A

A morfologia dos nanocompósitos de PP foi avaliada através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET). As imagens de MET foram feitas em um microscópio JEOL JEM-1200 ExII de 120 kV. A preparação dos cortes (70 nm) para investigação dos nanocompósitos por MET foram cortados com o auxílio de um ultramicrotomo da marca RMC CXR sob condições criogênicas (-80°C).

As propriedades térmicas dos nanocompósitos de PP foram avaliadas através de calorimetria diferencial por varredura (DSC) e termogravimetria (TGA). As análises de DSC foram realizadas em um Thermal Analyst 2100/TA Instruments sob atmosfera de nitrogênio. As amostras foram aquecidas de 70°C até 230°C com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min. Todas as medições foram feitas no segundo aquecimento e resfriamento. As análises de TGA foram realizadas em um T A modelo Q A 50 e utilizada para a obtenção das 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.

Os ensaios de tração foram realizados em uma Máquina universal de ensaios Emic, modelo DL 10.000 a uma velocidade de 50 mm/min e comprimento inicial de 50 mm, conforme norma ASTM D 638. Os testes de impacto Izod foram realizados em uma máquina CEAST, na qual os corpos de prova, depois de entalhados, eram presos verticalmente pela parte inferior sofrendo um impacto 4 J de energia de um martelo em forma de pêndulo.

Resultados e Discussão

Nas imagens de MET (Fig. 1) foi possível observar diferenças na morfologia dos nanocompósitos de PP/C15A usando os três tipos de PP. O uso do PP com menor índice de fluidez (1,5 g/10min) apresentou uma distribuição mais pobre com estruturas aglomeradas elípticas maiores que o sistema com PP de 3,5 g/10min, enquanto que a mistura de apenas 20% do homopolímero com alto grau de cristalinidade ao PP com IF de 3,5 g/10min promoveu a formação de algumas estruturas mais alongadas com espessura reduzida.

Este comportamento prova que o uso de um polímero com um IF ligeiramente menor que 3,5 g/10min dificultou a difusão de suas cadeias entre as camadas da C15A e que o uso de um homopolímero com maior polidispersidade favoreceu o deslizamento das folhas de MMT entre si produzindo estruturas mais alongadas.

A adição de 2% de C15A ao PP com IF de 3,5 g/10min apresentou uma boa dispersão resultando em melhorias nas propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos formados, como esperado.

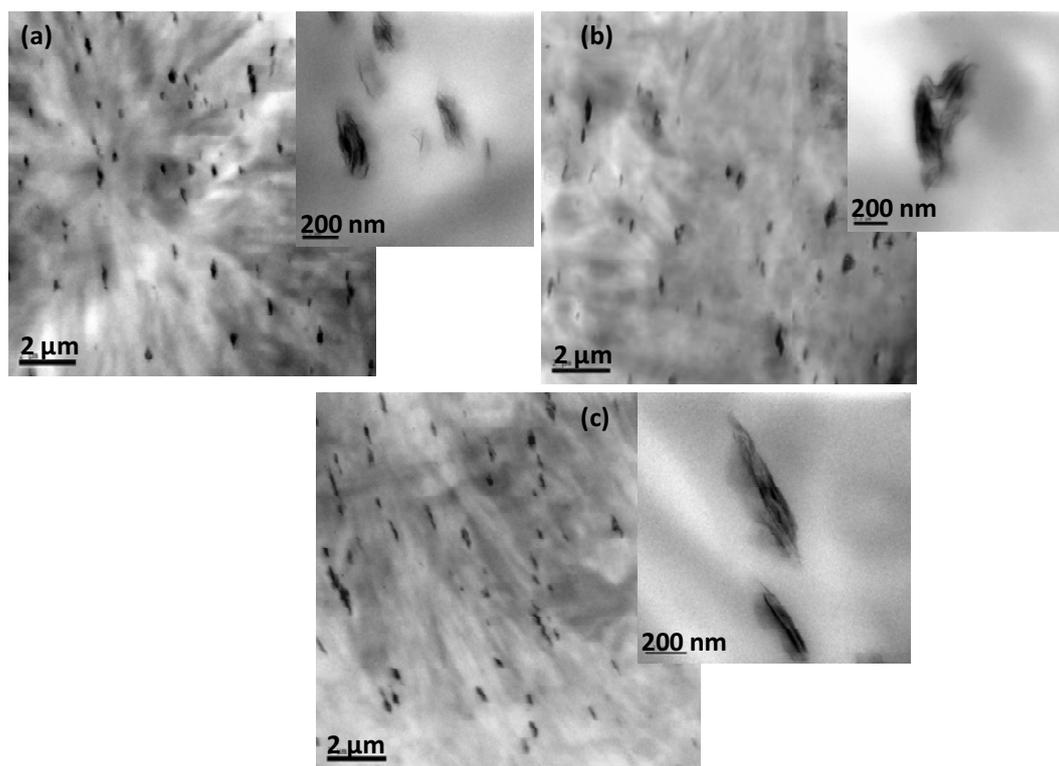


Figura 1: Imagens de MET dos nanocompósitos de PP/2%C15A: (a) 98%PP 3.5; (b) 98%PP 1.5 e (c) 20%PP 3.3+78%PP 3.5.

A mistura de 20% de PP com alta cristalinidade ao PP com IF 3,5 g/10min promoveu um aumento de 20% no módulo elástico sem reduzir a resistência ao impacto, além de elevar em 6°C a temperatura de cristalização, e aumentar a temperatura de degradação inicial e final desta mistura de homopolímeros (Tabela 1).

Tabela 1: Propriedades térmicas e mecânicas dos nanocompósitos de PP/C15A.

Amostra	Módulo de elasticidade (MPa)	Impacto Izod 23°C (J/m)	Tensão máxima (MPa)	Tc (°C)	T _{10%} (°C)	T _{50%} (°C)
PP puro: Coperion 2						
PP 3.5	1697±45	45±6	32±1	113	380	436
PP 1.5	1816±59	63±8	33±0,2	115	405	471
20%PP3.3+80%PP3.5	2037±16	46±7	37±0,2	119	404	467
2% C15A						
98%PP3.5	1835±65	55±5	34±0,8	115	420	460
20%PP3.3+78%PP3.5	2092±31	54±5	37±0,6	121	462	475
98%PP1.5	1749±31	61±5	33±0,2	115	409	468

Quando 2% de C15A foi adicionada a esta mistura, as propriedades mecânicas e térmicas foram ainda mais melhoradas, principalmente a resistência ao impacto (17% superior). Porém, o uso de um homopolímero de mais alto peso molecular não apresentou boa dispersão da MMT e conseqüentemente, não promoveu nenhuma melhoria nas propriedades térmicas e mecânicas desses materiais.

Conclusões

Os nanocompósitos de PP com IF 3,5 g/10min (PP 3.5) apresentou o melhor balanço entre módulo/impacto. Porém, a adição de 20% de um PP com maior polidispersidade e cristalinidade ao PP 3,5 promoveu melhorias significativas na dispersão das folhas de MMT na matriz polimérica e conseqüentemente ganhos nas propriedades mecânicas e térmicas na resina base e também no nanocompósito formado por esta mistura de homopolímeros. O uso de um PP com maior peso molecular não favoreceu a dispersão da argila resultando em propriedades finais do nanocompósito inferiores à resina base.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro e científico da Braskem S.A, CAPES, CNPq e FAPERGS/PRONEX.

Referências Bibliográficas

1. K.S. Santos; S.A. Liberman; M.A.S. Oviedo; R.S. Mauler *J. Polym. Sci.: Part B: Poly. Phys.* 2008, *46*, 2519.
2. D.R. Paul; L.M. Robeson *Polymer* 2008, *49*,3187.
3. S. Pavlidou; C.D. Papaspyrides *Prog. Polym. Sci.* 2008, *33*, 1119.
4. K.S. Santos; S.A. Liberman; M.A.S. Oviedo; R.S. Mauler *Composites: Part A* 2009, *40*, 1199.
5. K.S. Santos; C. dal Castel; S.A. Liberman; M.A.S. Oviedo; R.S. Mauler *J. Appl. Polym. Sci.* 2011, *119*, 1567.
6. K.S. Santos; E. Bischoff, S.A. Liberman; M.A.S. Oviedo; R.S. Mauler *Ultrason. Sonochem.* 2011, *doi:10.1016/j.ultsonch.2011.03.011*
7. K.S. Santos, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.