

# 11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

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



## Nanocompósitos de poliolefinas de alto valor agregado através do uso de nanotubos de haloisita

Renan Demori<sup>1</sup>, Raquel. S. Mauler<sup>1\*</sup>, Mauro. A. S. Oviedo<sup>2</sup>

*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:** Neste trabalho foram obtidos nanocompósitos de PP com nanotubos de haloisita (HNT) através do método de intercalação por fusão utilizando uma extrusora dupla rosca. A análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão mostrou que ocorreu boa dispersão da HNT na matriz e agregados de HNT podem ser vistos na matriz de PP. Ocorreu interações do tipo aresta-aresta e aresta-borda entre as haloisitas na matriz, proporcionando aumento nas propriedades mecânicas e dinamicomecânicas do PP, principalmente quando melhor dispersão ocorreu da HNT na matriz.

**Palavras-chave:** *Nanocompósitos de PP; Morfologia; Haloisita.*

### Polyolefin nanocomposites with high added value using halloysite nanotubes

**Abstract:** In this study, PP/HNT nanocomposites based were prepared by melt blending using a twin screw extruder. The morphological investigations by TEM reveal that the dispersion of HNT in the PP matrix was homogenous with some aggregates of the HNT. Three dimensional, edge-to-edge and face-to-edge interactions between HNT occurred, which are the main reasons for the simultaneous increases in Young modulus and impact Izod of PP/HNT nanocomposites.

**Keywords:** *PP Nanocomposites; Morphology; Halloysite.*

### Introdução

Nanotubos de haloisita (HNT) são um tipo de argila aluminossilicato com estrutura monotubular extraída de depósitos naturais. Quimicamente similar ao Caulim, a haloisita possui fórmula molecular  $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$  ( $n=0$  ou  $2$ , na forma desidratada ou na forma hidratada, respectivamente) [1-10]. O comprimento dos tubos de haloisita varia na faixa de 1-15  $\mu m$ ., diâmetro interno entre 10-30nm e diâmetro externo na faixa de 50-70 nm, dependendo do depósito na qual é extraída [6,11]. Diferentemente de muitas argilas, a maior densidade de hidroxilas da HNT localiza-se na parte interna dos tubos. A combinação da baixa densidade de hidroxilas na superfície da HNT juntamente com sua geometria tubular rende boa dispersão na matriz polimérica quando comparado com outras argilas lamelares como a montmorilonita ou caulinita [3,4]. Existem vantagens óbvias no uso de HNT como carga para nanocompósitos de matriz polimérica.

Primeiramente, a facilidade de dispersar a HNT na matriz devido a sua baixa densidade de carga superficial, ou seja, baixa densidade de hidroxilas na superfície dos tubos; e também a HNT elimina a necessidade de intercalação ou exfoliação, como é necessário na argila do tipo montmorilonita [1]. Dentre as aplicações da HNT, pode-se citar o uso em bioreatores, cápsulas de liberação controlada, na catálise para degradação de polímeros ou template para cerâmicas de alta qualidade [9]. O objetivo do presente estudo foi avaliar a influência da adição de HNT nas propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas da adição de HNT na matriz de PP obtidos por processamento no fundido.

## **Experimental**

### *Materiais*

Os materiais usados na preparação dos nanocompósitos foram: haloisita comercializada pela Sigma Aldrich com área superficial 64 m<sup>2</sup>/g e densidade de 2.53 g/cm<sup>3</sup>. A haloisita foi utilizada neste estudo como recebida; 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 com MFI de 3.5 g/10 min) na forma de esferas sem adição de aditivos com densidade de 0,905 g/cm<sup>3</sup>, fornecidos pela Braskem S/A.

### *Preparação dos nanocompósitos de PP/HNT*

PP com incorporação de 1, 3, 5 e 7 pcr de HNT foram obtidos em extrusora dupla rosca corrotória Coperion modelo 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 constante de 5 kg/h, resultando em um torque de 70% do torque máximo desta extrusora.

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.

### *Caracterização dos nanocompósitos de PP/HNT*

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).

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, foram presos verticalmente pela parte inferior sofrendo um impacto 1 J de energia de um martelo em forma de pêndulo.

As análises mecânico-dinâmicas (DMA) foram realizadas em um aparelho T.A modelo Q A 800 operando em modo de “*single cantilever*” com dimensões aproximadas de 17,80 x 3,16 x 12,75mm. As medidas foram realizadas com frequência de 1 Hz. As amostras, obtidas a partir de corpos de prova injetados, foram analisadas em perfil de temperaturas de -30°C até 130°C com taxa de aquecimento de 3°C/min. A temperatura de deflexão térmica (HDT) do PP e dos nanocompósitos foram também determinados por DMA, operando no modo “*three-point bending*” de acordo com a norma ASTM D 648. A carga constante na amostra foi ajustada para criar um máximo de tensão de 1,82 Mpa. A faixa de temperatura analisada foi de 25°C (isoterma de 10 min) até 120°C com taxa de aquecimento de 2°C/min. A temperatura de deflexão térmica é a leitura da temperatura na qual o corpo de prova deformou 0,25 mm

## **Resultados e Discussão**

A microestrutura dos nanocompósitos de PP/HNT com 1, 3, 5 e 7 pcr são apresentados na Figura 1 A, B, C e D, respectivamente. A haloista foi bem dispersa na matriz, e alguns agregados podem ser vistos. Em estudos de nanocompósito de HNT realizados por Lewis & Deasy [7], a sílica está posicionada na parte externa do tubo, enquanto que a alumina se localiza da parte interna dos mesmos. Devido a esta característica, a HNT apresenta baixa densidade de hidroxilas na superfície e, desta forma, ela pode ser facilmente e homogeneamente dispersa na matriz de PP [11]. É possível visualizar haloisitas separadas de forma individual em todas as amostras e maiores agregados são vistos com teores de 3 e 5 pcr. Na amostra com teor de HNT de 7 pcr os agregados se apresentaram com menores tamanhos e com maior distribuição na matriz. Devido ao maior teor de HNT na matriz, durante o seu processamento, o volume da formulação e os níveis de cisalhamento aumentaram, resultando em maior dispersão da HNT na matriz. É possível visualizar, também, a forma de interação entre as haloisita na matriz. Ocorreu a formação de agregados de poucos tubos em estruturas do tipo aresta-aresta (*face-to-face*) e aresta-borda (*face-to-edge*) que está diretamente relacionada com a composição química da HNT. A superfície interna e externa dos tubos são

cobertas por grupamentos de hidroxilas e átomos de oxigênio, respectivamente [5]. A distribuição da carga, a incomum forma cristalina da HNT e a característica não polar da matriz são as principais reações para a formação das estruturas aresta-aresta e aresta-borda [5]. Este efeito foi observado com maior frequência quando maiores teores de HNT foi adicionado na matriz.

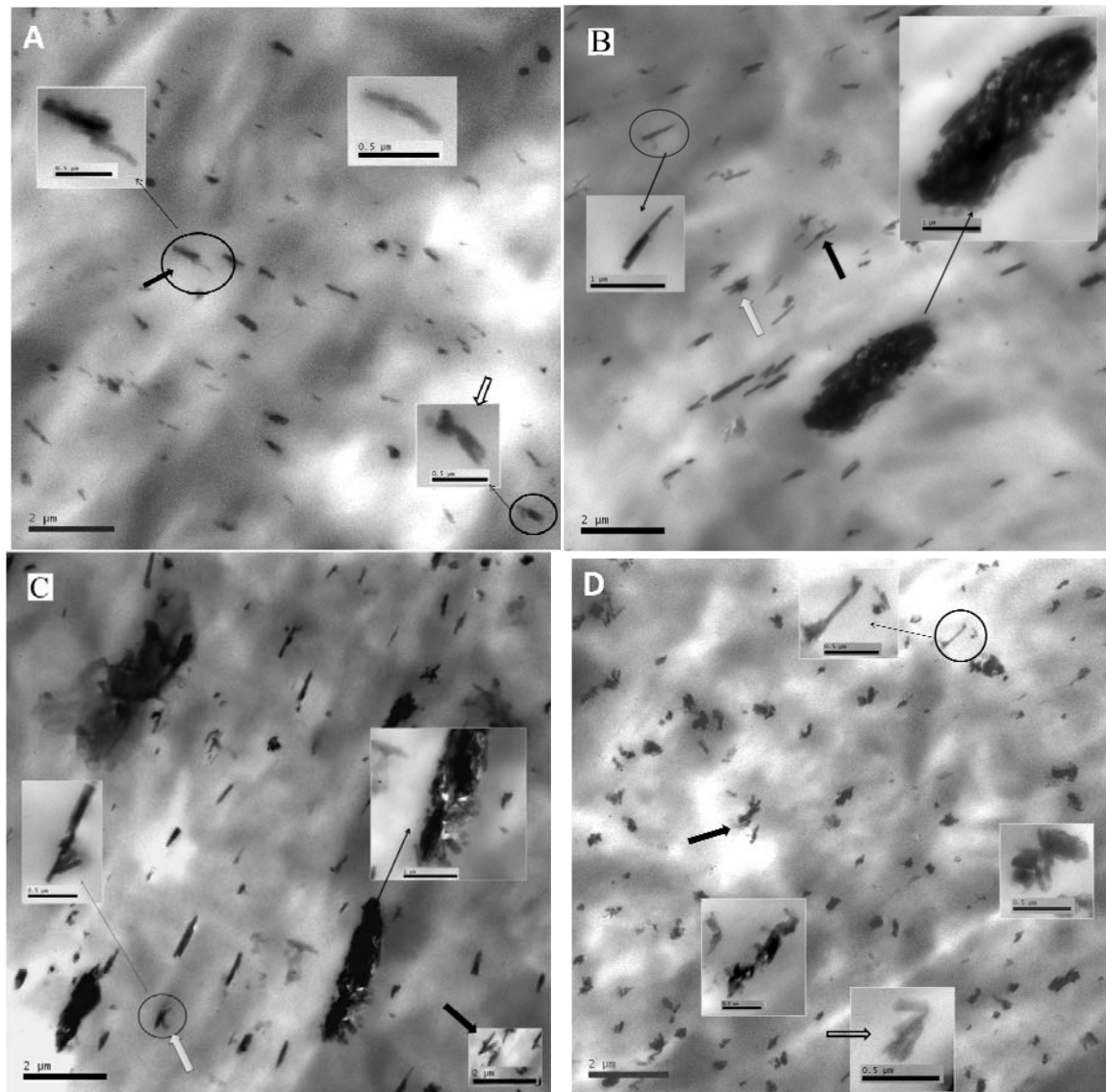


Figura 1. Imagens de MET dos nanocompósitos de PP/HNT: (A) 100/1; (B) 100/3; (C) 100/5; (D) 100/7. Interação entre HNT, aresta-aresta (setas pretas) e aresta-borda (setas brancas).

#### *Propriedades mecânicas*

O aumento no valor de módulo foi de 15%, 28% e 25% para os teores de HNT de 1, 3 e 5 pcr, respectivamente (Figura 2). Para a incorporação de 7 pcr ocorreu um aumento de 35%. Estes resultados são atribuídos aos seguintes fatores, como discutidos na morfologia, boa dispersão da

HNT na matriz, formação das estruturas aresta-aresta e aresta-borda e a orientação tridimensional da HNT na matriz de PP. Devido a estes fatores, a carga aplicada pode ser facilmente transferida da matriz para a HNT. Os resultados de tensão máxima não apresentaram mudanças significativas. Os valores de deformação na ruptura apresentaram leve redução de 10% em média. Na propriedade de resistência ao Impacto, houve um leve aumento de 2,5% com adição de 1 pcr de HNT e 9,5 e 10% com o teor de HNT de 3 e 7 pcr, respectivamente (Figura 2). Por sua vez, a adição de 5 pcr de HNT aumentou em 28%. Quando o teor de HNT é maior que 5 pcr, ocorre a fragilização do material por um efeito conhecido como propagante de trinca, uma vez que a HNT atuou como concentrador de tensão na matriz [12]. A utilização de cargas inorgânicas em matriz de PP geralmente reduzem os valores de resistência ao impacto quando estes são comparados com a matriz pura. Os resultados encontrados com a adição da haloisita na matriz de PP mostraram comportamento diferente, pequenos teores de HNT na mistura já apresenta leve aumento na capacidade de absorver impacto do material obtido.

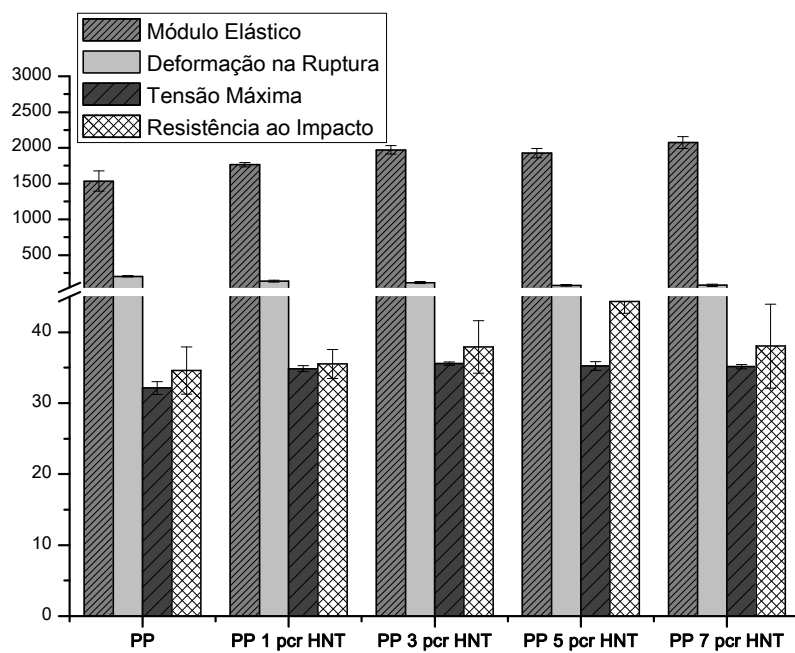


Figura 2. Resultados de módulo elástico e resistência ao impacto dos nanocompósitos.

#### Análise dinamicomecânica

Na Tabela 1, pode ser claramente visto que o módulo de armazenamento do PP aumenta com a adição de HNT, devido ao seu efeito de reforço. Teores de incorporação de 3, 5 e 7 pcr mostraram leve aumento no valor de módulo de armazenamento. Os valores obtidos para a  $\tan \delta$  e

para a  $T_g$  permaneceram sem grandes alterações. O aumento nos valores de HDT mostraram-se consideráveis quando comparados ao PP. Ocorreu aumento de 10, 20, 32 e 46% com a adição de 1, 3, 5 e 7 pcr de HNT, respectivamente.

Tabela 1. Resultados de DMA do PP e dos nanocompósitos PP/HNT.

Amostra (pcr)	Módulo de Armazenamento (MPa)			
	23° C	Tan $\delta$	$T_g$ (°C)	HDT (°C)
PP/HNT				
100 / 0	1118	70	12	39
100 / 1	1494	75	12	43
100 / 3	1571	75	12	47
100 / 5	1613	76	12	52
100 / 7	1627	75	12	57

## Conclusões

Muito mais que o efeito de reforço obtido, as propriedades térmicas também foram beneficiadas com a utilização da haloisita na matriz, aumentando a performance deste nanocompósito. O aumento ocorrido nas propriedades do polipropileno com aplicação de haloisita amplia sua utilização em variados campos da indústria de artefatos e aplicações em peças técnicas e de engenharia.

## Agradecimentos

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

## Referências Bibliográficas

1. S. Deng, J. Zhang, and L. Ye; *Composites Science and Technology*. 2009, 69, 2497.
2. S. Deng., et al.; *Polymer*. 2008, 49, 5119.
3. M. Du, B. Guo, and D. Jia; *European Polymer Journal*. 2006, 42, 1362.
4. M. Du, et al.; *Polymer*. 2008, 49, 4871.
5. H. Ismail, et al.; *Polymer Testing*. 2008, 27, 841.
6. E. JOUSSEIN, et al.; *Clay Minerals*. 2005, 40, 383.
7. S.R. Levis and P.B. Deasy; *Int. J. Pharm.* 2002, 243, 125.
8. S.R. Levis and P.B. Deasy; *Int. J. of Pharm.* 2003, 253, 145.
9. M. Liu, et al.; *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. 2007, 88, 391.
10. *Plastics, Additives and Compounding*. 2005, 9, 12.
11. M. Liu, et al.; *Polymer*. 2009, 50, 3022.
12. N. Ning, et al.; *Polymer*. 2007, 48, 7374.