

AVALIAÇÃO MORFOLÓGICA DA EXPANSÃO DE PP UTILIZANDO MICROCARGA E NANOCARGA

Renan Demori^{1*}, Ana Paula de Azeredo², Susana Liberman¹, Raquel Santos Mauler¹

¹Departamento de Química Orgânica- UFRGS – RS (renan.demori@ufrgs.br)

²Braskem S.A. – Triunfo - RS

Resumo– A expansão de polímeros oferece muitos benefícios nos processos de transformação bem como uma vasta variedade de aplicações, incluindo desde a indústria automobilística até embalagens de proteção. O processo de expansão de polímeros ganhou destaque como uma tecnologia sustentável, pois o uso de materiais leves em automóveis ou mesmo em embalagens reduz o consumo de combustível. Este trabalho tem como objetivo avaliar as propriedades morfológicas e o comportamento do PP durante a expansão, utilizando moldagem por injeção, adição de talco ou de HNT, como agentes nucleantes e azodicarbonamida como agente expansor. A metodologia proposta obteve PP expandido com densidade na faixa de 0,48 g/cm³. A adição de agentes de nucleação aumentou a quantidade de células menores na matriz e a densidade da amostra ficou levemente maior. A densidade de células (células/cm³) mostrou leve redução quando adicionados agentes de nucleação, exceto para a amostra com teor de 3 pcr de talco.

Palavras-chave: *Espumas de polipropileno, moldagem por injeção, material celular.*

Introdução

Espumas de polipropileno (PP) são de grande interesse industrial devido a sua alta rigidez, alta resistência ao impacto, boa estabilidade térmica, baixo custo de fabricação e, baixa densidade [1-4]. As espumas de PP são utilizadas em peças de veículos bem como em embalagens e outras aplicações que necessitam de leveza e resistência mecânica, possuindo a vantagem de serem recicláveis [5-6]. As espumas de PP apresentam vantagens quando comparadas as espumas de outras olefinas, como: maior rigidez e conseqüentemente, melhores propriedades mecânicas; maior estabilidade térmica e maior faixa de temperatura de aplicação.

No processamento de espumas de PP, a densidade de células é determinada pelo teor de agente de expansão, mas a estrutura celular é afetada também pelo agente de nucleação. Agentes de nucleação heterogênea são utilizados para promover aumento de sítios de nucleação (maior densidade de células) durante expansão da matriz polimérica e, conseqüentemente, maior homogeneidade de tamanhos de células [1]. O teor, bem como a distribuição dos agentes de nucleação, são fatores importantes para determinar a qualidade da espuma.

Atualmente, nanocargas são utilizadas como agente de nucleação para produzir espumas. A presença de nanocargas melhora as propriedades físicas e mecânicas, aumenta a temperatura de distorção térmica e aumenta a resistência a queima da matriz, para baixo teor de nanocarga utilizado. Apesar de o mecanismo de nucleação ainda apresentar-se sob investigação, é conhecido que o tamanho, a forma e a distribuição das nanocargas, bem como o tratamento superficial (modificação química) podem afetar o comportamento e a eficiência da nucleação. A falta de homogeneidade na dispersão do agente de nucleação resulta na falta de uniformidade na distribuição dos tamanhos das células formadas. Portanto, se faz necessário uma boa dispersão da nanocarga para iniciar a nucleação em maiores pontos da matriz polimérica e obter como resultado, redução e homogeneidade no tamanho das células formadas. A utilização de modificadores ou mesmo agentes de compatibilização da matriz polimérica com a nanocarga, aumenta a compatibilidade do sistema formado e, por conseqüência, melhora a dispersão da nanocarga na matriz [6].

Este trabalho tem como objetivo avaliar as propriedades morfológicas e o comportamento de expansão do PP, utilizando moldagem por injeção e adição de talco ou de nanotubos de haloisita (HNT). Foi utilizado talco com tamanho de partícula micrométrico e HNT, um aluminossilicato nanotubular derivado da família do caulim.

Parte Experimental

Materiais

Os materiais utilizados foram:

Homopolímero de polipropileno (PP) com índice de fluidez de 10 g/10min (230°C/2,16kg), densidade de 0,905 g/cm³ fornecido pela Braskem S.A.

Nanotubos de haloisita comercializada pela Sigma Aldrich com área superficial 64 m²/g e densidade de 2.53 g/cm³. A haloisita foi utilizada neste estudo como recebida.

Talco Talmag GM20 Fornecido pela empresa Magnesita S.A., com 0,1% de retenção de partículas em peneira de 325 mesh (45 μm).

Agente expansor azodicarbonamida (ACA) fornecido pela empresa Sinochem Qin Gdao Co., China.

Catalisador para o expansor, óxido de zinco (ZnO) fornecido pela empresa Lanxess. O óxido de zinco foi utilizado com a finalidade de baixar a temperatura de ativação do agente expansor para 175°C.

Preparação das misturas entre PP e cargas

As misturas foram realizadas no estado fundido, utilizando uma extrusora dupla rosca co-rotatória Coperion modelo ZSK18K38 com diâmetro de 18 mm e L/D = 38. O perfil de temperatura da zona do alimentador até a zona da matriz foi de 165, 170, 175, 175, 180, 185, 190 °C, com uma velocidade de 200 rpm e com uma taxa de alimentação constante de 4 kg/h. O teor de carga utilizado foi de 0,5 ou 3 partes por cem de resina (pcr) de HNT ou talco.

Obtenção das espumas

As formulações foram processadas em uma máquina Battenfeld Plus 350 equipada com bico de injeção valvulado e perfil de temperatura de 195-200°C. O molde possui apenas uma cavidade com dimensões de 115 mm de altura, 55 mm largura e 7 mm de espessura e o ponto de injeção do material encontra-se no centro da cavidade. A pressão de injeção e de plastificação utilizada ficou em 800 psi e o volume de injeção de 85%. O tempo de dosagem e o tempo de resfriamento ficaram em 2s e em 60 s respectivamente. Para todas as formulações foi mantido teor fixo de óxido de zinco em 0,5% e de ACA de 1,5%.

Caracterização das espumas

A densidade aparente foi medida conforme a norma ASTM D3575. A expressão densidade aparente é utilizada para materiais celulares devido ao fato da densidade ser calculada com o volume do material expandido. Consiste em medir as dimensões da amostra da espuma e sua massa. A densidade aparente é calculada pela razão entre a massa e o volume da amostra.

A análise morfológica das espumas de PP por microscópio eletrônico de varredura (MEV) foi realizada em equipamento Jeol modelo JSM 6060. As amostras para ensaio de MEV foram obtidas por corte não criogênico a partir do corpo de prova expandido. As micrografias obtidas foram tratadas no software Image Tool com a finalidade de verificar a forma das células e a distribuição de tamanho das diferentes formulações utilizadas.

A densidade de células (N_0), que se caracteriza pelo número de células por unidade de volume (cm³) da espuma, foi determinada usando a seguinte expressão (Eq. 1) [4]:

$$N_0 = \left(\frac{n}{A}\right)^{3/2} \left(\frac{\rho_s}{\rho_f}\right)$$

Onde, n: número de células presentes na micrografia; A: área da micrografia, em cm², ρ_s : densidade do material sólido; ρ_f : densidade do material expandido.

Resultados e Discussão

Durante o processo de moldagem por injeção de espumas termoplásticas, o material que toca no molde não expande, formando uma estrutura pele-núcleo. Desta forma, é no núcleo que ocorre a formação das células, as quais são dependentes da estratégia de moldagem adotada. Parâmetros como temperatura do molde, a velocidade de injeção, bem como a geometria e a espessura do molde utilizado possuem forte influência sobre a formação, distribuição de tamanho e crescimento de células no processo de moldagem por injeção [4].

A morfologia das espumas de PP obtidas com ampliação de 20x apresenta-se na Fig. 1. Existe uma clara distribuição de tamanho de células nas amostras, ou seja, células maiores encontram-se no centro e células com menores tamanhos nas extremidades da amostra. Isso ocorre devido ao gradiente térmico existente do centro da amostra até a parte mais externa. Desta forma, ocorre a livre expansão do material no centro, onde se encontram as células maiores, e, conforme se aproxima das extremidades, a expansão é inibida pela troca de calor realizada pelo molde. Este efeito

ocorreu em todas as formulações analisadas. É possível visualizar também que a adição de talco ou HNT apresentou efeito diferente nas amostras.

Em estudos estatísticos [7-9], a análise de imagens através do software Image Tool permite verificar a distribuição de tamanho para as amostras analisadas. A Fig. 2 mostra o gráfico de frequência de contagem de células em relação ao tamanho das mesmas. A frequência de contagem foi definida como o número existente no intervalo considerado em relação ao número total de células existentes na amostra.

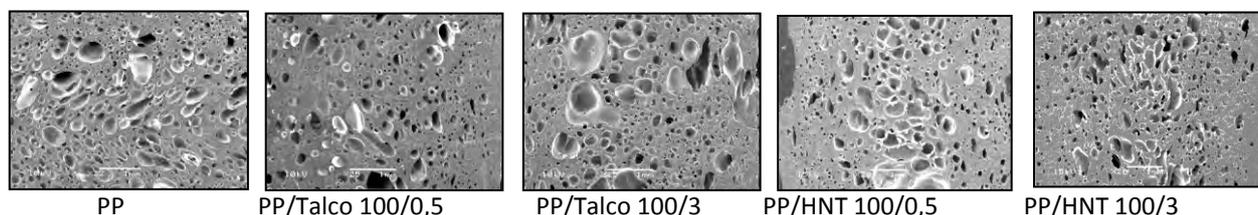


Fig. 1. Morfologia das espumas de PP.

A composição das espumas com incorporação de carga, sendo talco ou HNT, apresentou aumento na frequência de células com tamanhos menores. Células na faixa de tamanho entre 50 a 100 μm representam 60% do total de células na amostra de PP expandido. Por sua vez, quando analisado PP expandido com a 0,5 pcr de talco, ocorreu aumento de 15% na contagem de células, na mesma faixa de tamanho. A adição de HNT mostrou efeito similar, aumento de 9% de células menores. Teores de 3 pcr de talco ou de HNT não mostraram resultados diferenciados.

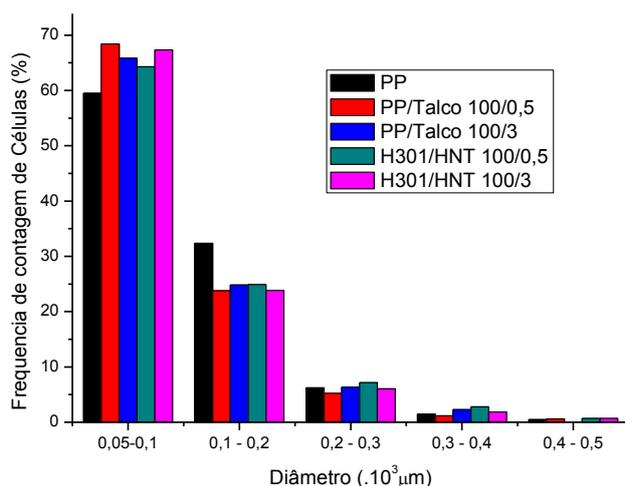


Fig. 2. Frequência versus tamanho de célula das amostras de PP.

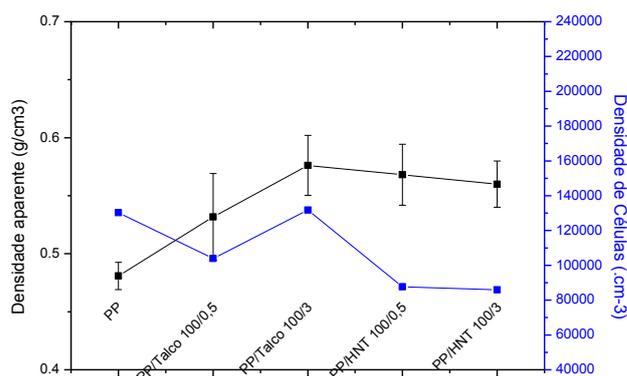


Fig. 3. Medida de densidade aparente e densidade de células das amostras de PP.

Para o PP, cerca de 30% das células medidas encontram-se na faixa correspondendo a 100 e 200 μm . Com a adição de carga, esta faixa cai para 23%. Como o PP que utilizamos tem estrutura linear, este apresenta baixa capacidade de reter células, pois não possui resistência extensional no estado fundido [10-11]. No processo de expansão, durante a formação da célula, ocorre fluxo elongacional biaxial das cadeias do PP. Desta forma o grau de heterogeneidade em relação a distribuição de tamanhos de células é alto, devido ao colapso durante a formação das células.

Os cálculos de densidade aparente e densidade de células são apresentados na Fig. 3. O PP apresentou densidade de 0,48 g/cm^3 . Com a adição de talco ou HNT houve aumento nos valores de densidade aparente, com aumento na faixa de 14%, considerando o desvio padrão.

Os resultados de densidade de células mostraram que a adição de carga reduziu levemente o número de células na amostra, ao contrário do esperado. Efeito similar ocorreu entre as cargas e teores utilizadas, com exceção da amostra com 3 pcr de talco, que apresentou morfologia similar ao PP. O efeito da adição de cargas como agentes de nucleação em materiais expandidos ainda não está muito claro na bibliografia. É conhecido que cargas atuam como agentes de nucleação, aumentando o número de células menores na matriz, porém este efeito está associado a capacidade de expansão do polímero, bem como da estratégia de moldagem adotada. Possivelmente, a HNT inibe a expansão do PP

em teores acima de 0,5 pcr, e assim seria necessário um maior volume de gás durante o processo de expansão para ter melhores resultados.

Conclusão

A estratégia de moldagem por injeção bem como a formulação utilizada se mostrou eficiente na formação de espumas de PP puro.

A adição de carga atuou como agente de nucleação de células, e pequenos teores de carga já mostram este efeito, aumentando desta forma sítios de formação e crescimento de células reduzindo o tamanho das mesmas.

A adição de carga na matriz aumentou a quantidade de células menores, porém ainda apresentou colapso de células e níveis de expansão abaixo do material virgem.

O grau de heterogeneidade de tamanho de células foi alto quando incorporados os agentes de nucleação, provavelmente, em função do baixo teor de agente de expansão, o qual não gerou gás suficiente para a formação e crescimento das células.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Petroquímica Braskem S.A., CNPq, FAPERGS e à Finep pelo apoio técnico e financeiro para a realização do trabalho.

Referências

1. J. Kin, Ph.D. Thesis, University of Toronto, 2008.
2. T. J. MCCALLUM. Thesis, University of Queen, 2007.
3. E. Hani Naguib et al. *J. Cell. Plast.* 2003, 39, 499.
4. J.F. Gómez-gómez, et al. *Ad.in Pol. Tech.* 2012, 13, 13.
5. H. Liu, et al. *J. Ap. Pol. Sci.* 201, 122, 973.
6. L. J. Lee et al. *Comp. Sci. and Tech.* 2005, 65, 2344.
7. Z. Zhang. Dissertação de Mestrado, Universidade de Laval, 2001.
8. Y. Zhang, et al. *J. Ap. Pol. Sci.* 2003, 90, 2111.
9. M. G. Almeida, et al. *Pol. Bulletin*, 2007, 59, 83.
10. Y. An, et al. *J. Ap. Pol. Sci.* 2010, 116, 1739.
11. H.X Huang, J.K. Wang, and X.H. Sun. *J. of Cell. Plast.*, 2008. 44, 69.