

INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ARGILA MODIFICADA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO POLIPROPILENO

Bartira Brandão da Cunha¹, bartirabc@gmail.com

Pankaj Agrawal¹, pankaj@ig.com.br

Rodolfo Ferreira Damião de Araújo¹, rodolfo_ferreira@hotmail.com

Tomás Jeferson Alves de Melo¹, tomas@dema.ufcg.edu.br

Edcleide Maria Araújo¹, edcleide@dema.ufcg.edu.br

André Wesley. B. Rodrigues¹, andrewesley@bol.com.br

¹Universidade Federal de Campina Grande, Aprígio Veloso, 882, Bodocongó

Resumo: No Brasil, várias pesquisas estão sendo desenvolvidas com argilas bentoníticas extraídas da região Nordeste. Os resultados destas pesquisas têm apresentado resultados significativos no mesmo nível das pesquisas desenvolvidas em outros países que utilizam argilas organofílicas comerciais, sendo que estas últimas têm um custo bastante elevado. Portanto, este trabalho teve como objetivo dar continuidade às pesquisas em nanocompósitos obtidos por meio da mistura de polipropileno e argila bentonítica Brasgel modificada e, especificamente, comparar com argila importada Cloisite, ambas modificadas com o mesmo tensoativo iônico. Foi avaliado o efeito da concentração de argila modificada (0,5; 3; 5 e 10 pcr) nas propriedades mecânicas do polipropileno. Os resultados mostraram que as propriedades mecânicas (tração e impacto) dos sistemas de PP com argila Cloisite foram superiores, isto pode estar relacionado com as qualidades superiores da argila, que favorecem para uma melhor interação com o polímero.

Palavras-chave: nanocompósito, argila organofílica, polipropileno

1. INTRODUÇÃO

Os nanocompósitos poliméricos apresentam propriedades mecânicas e térmicas compatíveis com as dos compósitos convencionais, a principal diferença é que se utiliza uma quantidade menor de reforço e com dimensões nanométricas, isto promove maior área de contato entre o polímero e a fase neste dispersa. Ademais, a elevada razão de aspecto, favorece importantes propriedades, tais como: maior rigidez e resistência mecânica, maior barreira à difusão de gases, menor permeabilidade, maiores temperaturas de distorção e amolecimento, menor inflamabilidade, melhor resistência química e maior estabilidade dimensional (Paul & Pavlidou, 2008). O caminho para obtenção de tal desempenho consiste principalmente na habilidade de dispersar individualmente estas partículas em meio à matriz polimérica (Lan & Pinnavaia, 1994).

Dentro dos estudos de nanocompósitos as argilas bentoníticas têm recebido uma grande atenção nas últimas décadas, como materiais reforçantes para polímeros, devido à alta razão de aspecto características destes materiais e a possibilidade de intercalação/esfoliação das camadas do silicato pela matriz polimérica. O argilomineral montmorinolítico presente na argila tem uma camada estrutural, tipicamente com 1 nm de espessura, que se propriamente esfoliado pode levar a produção de uma matriz polimérica com um grande número de partículas finamente dispersas (aproximadamente 1 µm de dimensões laterais) (Cho & Paul, 2001), (Paul & Pavlidou, 2008). Para Nejad et al. (2007), acredita-se que a presença de apenas uma pequena quantidade de argila pode melhorar muito um grande número de propriedades dos polímeros, se a dispersão das nanopartículas da argila na matriz ocorrer de forma regular e homogênea. (Alexander et al., Liang et al., Hai et al.).

Segundo Júnior & Mei (2009), a argila sódica pode ser modificada por meio de troca de cátions interlamelares por sais quaternários de amônio (tensoativos), originando a argila organofílica. Esta modificação reduz a energia de superfície das camadas da argila e então torna possível que espécies orgânicas se difundam ou penetrem entre as camadas, eventualmente separando-as ou esfoliando-as. Embora estes agentes de modificação tenham conquistado sucesso significativo na preparação de nanocompósitos polímero-argila, seu principal problema é a estabilidade térmica. Como muitos compósitos poliméricos são preparados e intercalados no estado fundido, em temperaturas elevadas, a estabilidade térmica do modificador orgânico é de extrema importância. Todos os componentes dos nanocompósitos podem estar sujeitos a altas temperaturas durante o processo de preparação. Entretanto, se a temperatura de processamento for maior

que a estabilidade térmica da argila organofílica, a decomposição desta ocorrerá, e a interface entre o reforço e a matriz polimérica será efetivamente alterada.

Diferentes polímeros são empregados como matrizes poliméricas no desenvolvimento de nanocompósitos, e um dos mais utilizados é o polipropileno (PP) por ser amplamente aplicado em diversos produtos. Entretanto, este polímero por ser apolar, torna-se um desafio produzir nanocompósitos de PP com argila organicamente modificada, uma vez que esta tem um caráter polar. Em virtude disso, na maioria dos casos, um compatibilizante polar compatível com a matriz polimérica é utilizado para permitir a formação de nanocompósitos (Nejad et al., 2007).

No Brasil, várias pesquisas estão sendo desenvolvidas com argilas bentoníticas extraídas da região Nordeste. Particularmente na Paraíba, pesquisadores do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), desenvolvem pesquisas com argilas bentoníticas que têm apresentado resultados significativos no mesmo nível das pesquisas desenvolvidas em outros países que utilizam argilas organofílicas comerciais, sendo que estas últimas têm um custo elevadíssimo. Portanto, este trabalho visa dar continuidade às pesquisas em nanocompósitos obtidos por meio da mistura de polipropileno (matriz polimérica) e argila bentonítica Brasgel PA modificada e, especificamente, comparar com argila importada Cloisite Na⁺ ambas modificada com o mesmo tensoativo iônico. Foi avaliado o efeito da concentração de argila modificada (0,5; 3; 5 e 10 pcr) nas propriedades mecânicas do polipropileno.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

- Polipropileno (PP) H103. IF=40g/10 min, da Brasken S.A.
- Argila Bentonita Brasgel (sódica), da Indústria Bentonit União Nordeste (BUN) - Campina Grande-PB. A capacidade de troca de cátions (CTC) desta argila é de 90 meq/100g de argila.
- Argila Bentonita Cloisite (sódica), importada da empresa americana Southern Clay Products, Inc. A capacidade de troca de cátions é de 92,6 meq/100g de argila. A sua escolha foi por ser a argila sódica comercial importada mais utilizada no mundo no desenvolvimento de nanocompósitos.
- Tensoativo orgânico do tipo Praepagen WB, com 75% de matéria ativa, da Clariant - Recife/PE.

2.2. Métodos

2.2.1. Processo de organofilização das argilas bentoníticas

Para a obtenção da argila organofílica com o sal iônico Praepagen WB[®] foi seguido o mesmo método utilizado em outra pesquisa por Rodrigues (2009), cuja eficiência na organofilização fora confirmada pelas técnicas de difração de raios-X e espectroscopia de infravermelho. De forma resumida, a modificação das argilas bentoníticas foi realizada pela preparação de dispersões de argila em água destilada sob agitação mecânica; Em seguida, foi adicionado à dispersão o tensoativo com massa referente à 1:1 em relação à CTC da argila. Após essa etapa, os materiais obtidos foram lavados com água destilada e filtrados para a retirada do excesso de tensoativo. Os aglomerados obtidos foram secados em estufa por um período de 48 horas e depois desagregados com o auxílio de almofariz até a obtenção de materiais pulverulentos passados em peneira ABNT n° 200. Posteriormente foram incorporados ao polímero nas concentrações definidas.

2.2.2. Preparação dos sistemas PP/argilas bentoníticas modificada

Após a organofilização, a argila foi misturada na proporção de 1:1 em peso com o polipropileno no misturador fechado do tipo Banbury na temperatura de 200°C e velocidade dos rotores de 50 rpm, durante 10 minutos. O concentrado resultante do PP com as argilas organofilizadas foi posteriormente, triturado e misturado com o PP, em concentrações de 0,5, 3, 5 e 10% para a argila Brasgel e em concentrações de 0,5, 3 e 5% para a argila Cloisite Na⁺ numa extrusora com rosca dupla contra-rotativa, acoplada a um reômetro de torque System 90 da Haake-Blucher, nas seguintes condições: temperatura do cilindro de 180/200/200/200/200°C (da alimentação à matriz), velocidades de rotação da rosca de 60rpm e alimentação constante. Os extrudados após resfriamento foram granulados e moldados por injeção, na mesma temperatura de extrusão (200°C), na forma de corpos de prova de tração e impacto, segundo normas ASTM D638 e D256, respectivamente.

2.2.3. Ensaio Mecânico sob Tração

O ensaio mecânico sob tração foi realizado segundo a norma ASTM D 638. Os ensaios foram conduzidos em máquina universal de ensaios Lloyd LR-10KN empregando-se uma velocidade de deformação de 50 mm/min.

2.2.4. Ensaio Mecânico sob Impacto

O ensaio mecânico sob impacto IZOD foi realizado segundo a norma ASTM D256. Foi utilizada uma máquina tipo RESIL 5, 5 J da CEAST com martelo de 2,75 J. Cada corpo de prova foi pré-entalhado com profundidade do entalhe de

2,5 mm antes de serem submetidos ao impacto. Para os ensaios mecânicos foi utilizada uma média de 10 corpos de prova.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Ensaio Mecânico sob Tração

A Tabela 1 e as Figuras 1 e 2 apresentam os dados de módulo de elasticidade e resistência à tração no ponto de escoamento, obtidos no ensaio sob tração para o polipropileno puro e para os sistemas com as argilas organofilizadas Brasgel e Cloisite. Em geral, observa-se que o módulo de elasticidade dos sistemas foi inferior com o aumento do teor de argila organofílica Brasgel ao do PP puro, porém, com a argila Cloisite foi superior, isto sugere que houve uma maior interação do polímero com a superfície da argila Cloisite modificada organicamente aumentando a rigidez da matriz polimérica. Sabe-se de trabalho recente (Rodrigues, 2008) que a argila Cloisite apresenta maior pureza e concentração de argilomineral montmorilonítico e tamanho médio de partícula inferior a Brasgel. Portanto, estas características podem ter contribuído pelo aumento desta propriedade nos sistemas PP/Cloisite. Vale lembrar que este aumento é significativo para o teor de carga utilizado, uma vez que nos compostos convencionais o aumento da rigidez da matriz polimérica somente ocorre com elevado teor de carga, segundo Ray & Okamoto (2003). Na Tabela 1 e Figura 2, observa-se que a resistência a tração no ponto de escoamento para ambos os sistemas apresentou redução em função do teor de argila incorporado na matriz de PP. Para esta propriedade a redução foi desprezível em baixo teor de argila (0,5 pcr), porém para teores acima de 3 pcr a redução parece ser mais significativa. Provavelmente o tipo de equipamento de mistura e as condições de processo utilizadas (cisalhamento) não tenham sido suficientes para dispersar por completo as partículas de argilas na massa polimérica. Estão sendo realizados estudos complementares de morfologia por microscopia ótica e eletrônica, além de difração de raios-x e reologia oscilatória para auxiliar na interpretação destes resultados.

Tabela 1. Resultados obtidos no ensaio de tração.

Concentração (pcr*)	Módulo de elasticidade (MPa)		Resistência a Tração Máxima no Ponto de Escoamento (MPa)	
	Brasgel	Cloisite	Brasgel	Cloisite
0,0	1350 ± 44	1350 ± 44	30,1 ± 0,5	30,1 ± 0,5
0,5	1322 ± 24	1344 ± 44	29,6 ± 0,1	28,8 ± 0,6
3,0	1259 ± 48	1365 ± 25	27,6 ± 0,7	27,9 ± 0,3
5,0	1285 ± 21	1396 ± 37	27,4 ± 0,2	27,5 ± 0,4
10,0	1285 ± 42	-	26,1 ± 0,1	-

*pcr – partes por cem de resina.

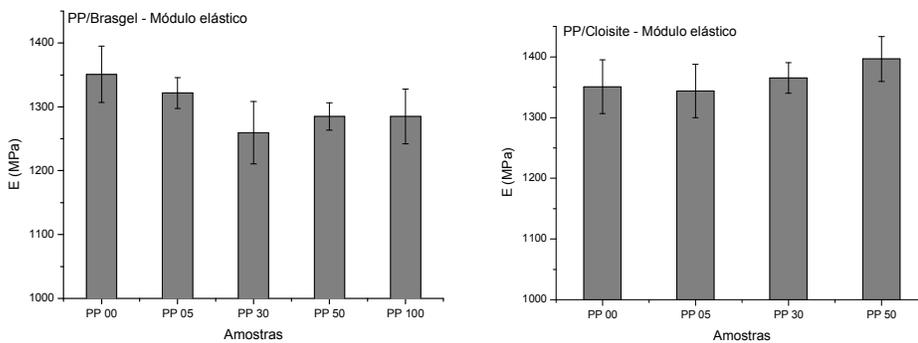


Figura 1. Módulo de elasticidade do PP puro e dos sistemas PP/argila Brasgel, para as concentrações de 0,5, 3, 5 e 10 pcr e PP/argila Cloisite, para as concentrações de 0,5, 3, 5 pcr.

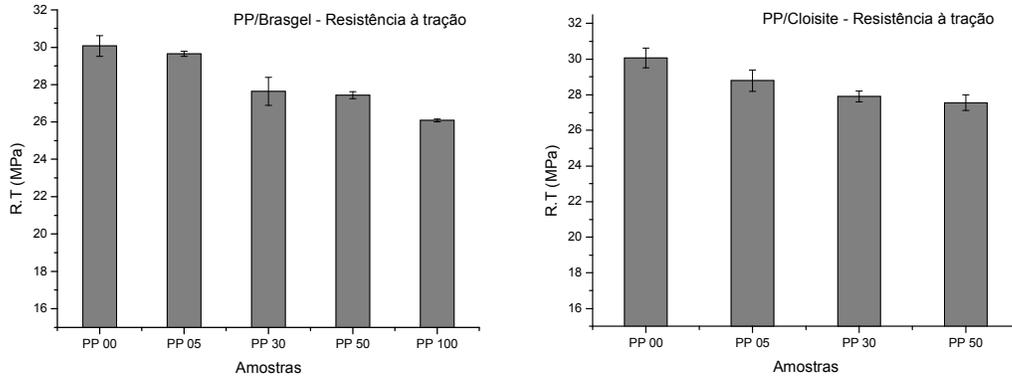


Figura 2. Resistência à tração máxima no ponto de escoamento do PP puro e dos sistemas PP/argila Brasgel, para as concentrações de 0,5, 3, 5 e 10 pcr e PP/argila Cloisite, para as concentrações de 0,5, 3, 5 pcr.

3.2. Ensaio Mecânico sob Impacto

Na Tabela 2 e na Figura 3 encontram-se os dados de resistência ao impacto para o polipropileno puro e para os sistemas com as argilas organofilizadas Brasgel e Cloisite. Observa-se que nos sistemas os quais foram utilizados a argila Brasgel os valores foram ligeiramente inferior ao do PP puro, exceto para o sistema com concentração de 3 pcr de argila, embora apresentaram desvio-padrão maior. Já para os sistemas que utilizaram a argila Cloisite, percebe-se um aumento das propriedades em todas as concentrações de argila utilizadas. Estes resultados são interessantes, pois na literatura os resultados de resistência ao impacto de sistemas PP/argila sempre apresentaram redução, conforme foi observado por Lopez (2003) no sistema PP/organofílica onde a resistência ao impacto reduziu com teores de argila de até 7%.

Tabela 2. Resultados do ensaio de impacto.

Concentração (p-cr*)	Resistência ao impacto (J/m)	
	Brasgel	Cloisite
0,0	24,5 ± 2,9	24,5 ± 2,9
0,5	22,9 ± 2,8	32,1 ± 5,3
3,0	28,8 ± 5,6	29,3 ± 2,8
5,0	23,5 ± 2,6	28,8 ± 4,5
10,0	22,9 ± 3,0	-

*pcr – partes por cem de resina.

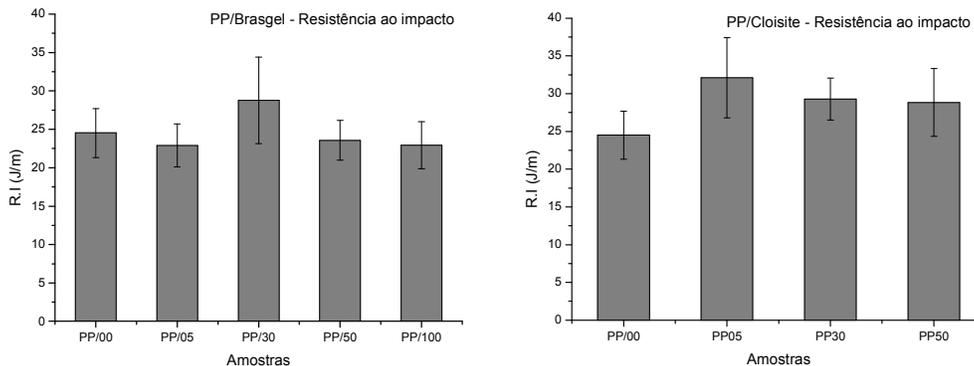


Figura 3. Resistência ao Impacto do PP puro e dos sistemas PP/argila Brasgel, para as concentrações de 0,5, 3, 5 e 10 pcr e dos sistemas PP/argila Cloisite, para as concentrações de 0,5, 3, 5 pcr.

4. CONCLUSÕES

Quanto às propriedades mecânicas sob tração:

- Para o sistema PP/Brasgel o módulo de elasticidade e resistência à tração máxima no escoamento foram reduzidos em função do teor de argila;
- Para o sistema PP/Cloisite o módulo aumentou e a resistência à tração máxima no escoamento foi reduzido em função do teor de argila;
- Quanto às propriedades mecânicas sob impacto:
 - Para o sistema PP/Brasgel a resistência ao impacto reduziu enquanto que para o sistema PP/Cloisite aumentou em função do teor de argila utilizado;
 - Em geral as propriedades mecânicas dos sistemas de PP com argila Cloisite foram superiores, isto pode está relacionado com as qualidades da argila (pureza e maior concentração de argilomineral montmorilonítico e menor tamanho médio de partícula) que favorecem na melhor interação polímero-argila.

5. AGRADECIMENTOS

A Brasken, a Clariant e a Bentonit pelo fornecimento dos materiais; Ao CNPq – Bolsa de Mestrado Edital MCT/CNPq – 70/2008; Aos financiadores de projetos que deram suporte a esta pesquisa: CNPq/FAPESQ-PB, CNPq/Universal 2008, CNPq/Jovens Pesquisadores-Edital 62-2008; RENAMI/CNPq, Bolsa de Produtividade PQ-2/CNPq.

6. REFERÊNCIAS

- Alexander, M.; Dubois, P. *Mater.sci.Eng.*, R28, 1, 2000.
- Cho, J. W., Paul, D. R. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding. *Polymer*, 42, 1083 – 1094, 2001.
- Damour, A. & Salvétat, D. *Ann. Chim. Phys.*, 3 (21), p. 376-383, 1847.
- Dornelas, CB. Preparação e caracterização de novos nanocompósitos de PVP – montmorilonita organofílica como excipiente farmacêutico, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2006.
- Dornelas, C. B. Resende, D. K. Tavares, M. I. B. Gomes, A. S. Cabral, L. M. Preparação e Avaliação Reacional de Nanocompósitos de PVP K-30 – Montmorilonita (Natural e Organicamente Modificada) por Difração de Raios X. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 18, nº 2, p. 187-192, 2008.
- Gilman, J. W. *Applied Clay Science*, 15, p.31, 1999.
- Giannelis, E. P. *Materials and Design*, 13, p.100, 1992.
- Hai, H.; Xu, M.; Guo, H.; Zhou, Z.; Shen, S.; Song, Q. *Eur Polym J*, 40, 2539, 2004.
- Hwang, S.; Hsu, P. P.; Yeh, J.; Yang, J.; Chang, K.; LAI, Y.; Effect of clay and compatibilizer on the mechanical/thermal properties of microcellular injection molded low density polyethylene nanocomposites, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, v. 36, p.471–479, 2009.
- Júnior, A. R. & Mei, L. H. I. Nanocompósitos de PVC com Argila Organicamente Modificada: Efeitos do Processamento e do Método de Incorporação da Argila. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 19, nº 1, p. 1-9, 2009.
- Kim, D. H.; Fasulo, P. D.; Rodgers, W. R.; Paul, D.R. Effect of the ratio of maleated polypropylene to organoclay on the structure and properties of TPObased nanocomposites. Part II:Thermal expansion behavior, *Polymer*, V.49, p.2492–2506, 2008.
- Lan, T.; Kaviratna, P. D. & Pinnavaia, T. J. *Chemistry of Materials*, 6, p.573, 1994.
- Liang, G.; Xu, J.; Bao, S.; Xu, W. *J Appl Polym Sci*, 91, 3974, 2004
- Lopez, D.G.; Picazo, O.; Merino, J.C; Pastor, J.M. Polypropylene-clay nanocompósitos: effect of compatibilizing agents on clay dispersion. *European Polymer Journal*, n. 39, p. 945-950, 2003.
- Nejad, S. J. Ahmadi, S. J. Abolghasemi, H. Mahaddespour, A. Influence of Electron Beam Irradiation on PP/Clay Nanocomposites Prepared by Melt Blending. *e-Polymers*, no. 126, 2007.
- Paul, D. R. & Robeson, L. M. *Polymer*, 49, p.3187, 2008.
- Pavlidou, S. & Papispyrides, C. D. - *Progress in Polymer Science*, 33, p.1119, 2008.
- Ray, S. S. & Okamoto, M., *Polymer/Layered silicate nanocomposite: a review from preparation to processing.*, *Progress in Polymer Science*, 28, 1539-1641, 2003
- Rodrigues, A. W. B. Organofiliação de argilas bentoníticas e aplicação no Desenvolvimento de nanocompósitos com matriz de Polipropileno. 2009. 167f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de materiais) Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.

Abstract

INFLUENCE OF THE CONCENTRATION OF MODIFIED CLAY IN THE MECHANICAL PROPERTIES OF POLYPROPYLENE

Bartira Brandão da Cunha¹, bartirabc@gmail.com

Pankaj Agrawal¹, pankaj@ig.com.br

Rodolfo Ferreira Damião de Araújo¹, rodolfo_ferreira@hotmail.com

Tomás Jeferson Alves de Melo¹, tomas@dema.ufcg.edu.br

Edcleide Maria Araújo¹, edcleide@dema.ufcg.edu.br

André Wesley. B. Rodrigues¹, andrewesley@bol.com.br

¹Universidade Federal de Campina Grande, Aprígio Veloso, 882, Bodocongó

In Brazil, several researches are being made with bentonite clay taken from the Northeast. The results of these studies have shown significant results on the same level of research developed in other countries that use commercial organoclays, but the latter have higher costs. Therefore, this study aims to carry on the research in nanocomposites by mixing the polypropylene and bentonite modified Brasgel clay and, specifically, compared with the imported Cloisite clay, both modified with the same ionic surfactant. The effect of the concentration of modified clay (0.5, 3, 5 and 10 pcr) on the mechanical properties of polypropylene was checked. The results showed that the mechanical properties (tensile and impact) of the systems of PP with Cloisite clay were higher, this might be related to the superior qualities of clay, that promotes a better interaction with the polymer.

Key-words: nanocomposite, organoclay, polypropylene