

ESTUDO COMPARATIVO DO EFEITO DO TIPO DE ARGILA ORGANOFÍLICA NA MORFOLOGIA E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE FILMES DE POLIPROPILENO

D. B. Gama; J. F. Calado; I.S. Duarte; S. M. L Silva; D. L. A.C. S. Andrade
Universidade Federal de Campina Grande - UAEMa
Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande, PB,
Brasil, CEP: 58429-140
Telefone: (83) 2101-1183 – Fax: (83) 2101-1178
E-mail: dlacs.andrade@dema.ufcg.edu.br

RESUMO

Este trabalho teve por finalidade comparar o efeito do tipo de argila organofílica nas propriedades morfológicas e mecânicas de filmes de polipropileno (PP). Para tanto foram empregadas duas bentonitas organofílicas sintetizadas pelo Grupo de Nanocompósitos Poliméricos da UFCG (APOC e APOCF) e uma montmorilonita organofílica comercial Cloisite 20A (C20A) da Southern Clay Products (Texas/EUA). Os filmes de PP e dos híbridos de PP/argila organofílica foram preparados em extrusora Chill-Roll 16 da AX Plásticos e caracterizados por difratometria de raios X e propriedades mecânicas. Os resultados obtidos indicam que a incorporação das bentonitas organofílicas (APOC e APOCF) e da montmorilonita organofílica (C20A) ao PP resultou na formação de nanocompósitos com morfologias predominantemente intercaladas. Indicam também que o comportamento mecânico dos filmes obtidos com as três argilas (APOC, APOCF e C20A) foi semelhante sugerindo que as bentonitas organofílicas, modificadas com tecnologia nacional, insumos de baixo custo quando comparados a montmorilonita organofílica comercial, podem ser uma alternativa viável na preparação de filmes a base de PP.

Palavras-chave: bentonita, montmorilonita, morfologia, propriedades mecânicas de filmes de PP.

INTRODUÇÃO

A síntese de materiais de alto desempenho a partir da inserção de pequenos teores (1-5% em massa) de nanocargas em matrizes poliméricas tem sido foco de estudos nos últimos anos ⁽¹⁻⁶⁾, onde se destaca o híbrido polímero/argila. A combinação destes insumos de forma adequada pode resultar em materiais com melhores propriedades mecânicas, térmicas, ópticas, de barreira, entre outras, quando comparados às matrizes puras, ampliando as aplicações de resinas convencionais a exemplo do polipropileno e polietileno ^(6,7).

Apenas a incorporação das argilas organofílicas às matrizes poliméricas não garante efetivamente o melhoramento das propriedades e a formação de nanocompósitos. Para que a carga tenha efeito reforçante é necessário alcançar uma boa dispersão desta e levar em consideração fatores tais como: tipo e teor de argila; tipo e teor de surfactante e condições empregadas no processo de organofilização; grau de intercalação/esfoliação da argila em presença do polímero e afinidade entre os componentes ^(8,9).

A bentonita, argila do grupo das esmectitas, cujo argilomineral predominante é a montmorilonita tem sido amplamente empregada na síntese dos nanocompósitos em função das suas características (baixo custo, abundância, capacidade de troca de cátions, etc.) ^(10,11). Estas argilas, quando preponderantemente sódicas, possuem em sua estrutura cátions interlamelares que em presença de solventes orgânicos, a exemplo da água, hidratam aumentando o espaçamento basal (distância basal - d_{001}) e possibilitando a troca destes cátions por outros através de uma reação química estequiométrica. A reação de troca dos cátions interlamelares da argila por cátions orgânicos, surfactantes, a torna hidrofóbica (argila organofílica), aumenta a distância interplanar basal e reduz as interações entre as lamelas adjacentes favorecendo a intercalação de cadeias poliméricas ^(12,13).

Viabilizar a síntese de argilas organofílicas com tecnologia nacional é um desafio para muitos pesquisadores visto que grande parte das argilas organofílicas empregadas como nanocargas nos estudos de nanocompósitos são importadas e de custo elevado ⁽¹⁴⁻¹⁷⁾, o que pode limitar o seu uso. Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho foi comparar o efeito do tipo de argila organofílica nas propriedades morfológicas e mecânicas de filmes de polipropileno (PP). Empregando para tanto,

duas bentonitas organofílicas sintetizadas pelo Grupo de Nanocompósitos Poliméricos da UFCG – NanoPol- e uma montmorilonita organofílica comercial.

MATERIAIS E MÉTODOS

A bentonita utilizada na síntese das argilas organofílicas foi a Argel 35 (AN), fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN) - Campina Grande/PB, com capacidade de troca cátions (CTC) de 0,92 meq/g de argila ⁽¹⁸⁾. Esta argila foi purificada e em seguida organofilizada de acordo com procedimentos reportados anteriormente ⁽¹⁸⁻²⁰⁾. Foram empregados no processo de organofilização os surfactantes orgânicos brometo de cetil trimetil amônio (massa molar de 364,45 g/mol) – Cetremide (C) e brometo de tributil hexadecil fosfônio (massa molar de 507,65 g/mol) – Fosfônio (F), fornecidos pela Vetec e Aldrich, respectivamente. As argilas foram codificadas de APOC e APOCF.

O polipropileno (PP) HP525M (índice de fluidez de 8,0 g/10min a 230°C/2,16 Kg - ASTM D 1238), produzido pela Quattor e fornecido pela Felinto Indústria e Comércio LTDA - Campina Grande/PB, foi utilizado como matriz polimérica na preparação dos filmes. Polipropileno modificado com anidrido maleico (GMA) Polybond®3200, com 1% em massa de anidrido maléico, (índice de fluidez de 115 g/10 min a 190°C/2,16 Kg), fornecido pela Chemtura Indústria Química do Brasil, foi empregado como compatibilizante.

Preparação dos Filmes

Concentrados de compatibilizante e argila organofílica, na proporção 3:1 em massa, foram preparados em um misturador interno Haake Rheomix 600, operando com rotores do tipo roller a 170°C e 60 rpm por 12 minutos. Os concentrados foram misturados à matriz polimérica de PP, em quantidades necessárias para obtenção do teor nominal de 1% em massa de argila organofílica e 15% em massa de compatibilizante, em extrusora dupla rosca contra rotativa do reômetro de torque Haake. Em seguida, as misturas foram trituradas e alimentadas em extrusora Chill-Roll 16 da AX Plásticos onde filmes planos foram obtidos. As zonas de aquecimento foram estabelecidas num gradiente de 180 a 200°C.

Caracterização Morfológica

Difração de raios X (DRX)- As medidas de DRX foram conduzidas em equipamento Shimadzu XDR-7000 operando a 40kV e 30mA, comprimento de onda $\lambda_{CuK\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$. As argilas (na forma de pó) e os filmes de PP/argila foram examinados a uma taxa de varredura de 2º/min em intervalos de 2θ de 2 a 30º e 2 a 12º, respectivamente. Esta técnica foi empregada para investigar a efetiva intercalação dos surfactantes nos espaços interlamelares da argila e a morfologia dos filmes obtidos.

Propriedades Mecânicas

Resistência à Tração - O ensaio foi conduzido segundo a norma ASTM D 882 à temperatura de 23°C em máquina universal de ensaios Emic (DL500), operando a uma velocidade de 50 mm/min. Neste ensaio o fator de ruptura (expresso em N/mm), relação entre a força máxima de tração por unidade de largura inicial do corpo de prova, parâmetro alternativo para caracterizar a resistência à tração de filmes de seção transversal heterogênea ou de espessura irregular, foi a propriedade determinada ⁽²¹⁾. Filmes com 25 cm de comprimento e 5 cm de largura foram empregados para o referido ensaio e os dados reportados correspondem a uma média de dez medidas.

Resistência à Perfuração - Os ensaios foram conduzidos à temperatura de 23°C em máquina universal de ensaios Emic (DL500) empregando amostras de filmes com diâmetro de 12 cm (ASTM F1306). Os resultados da resistência à perfuração foram expressos em N. Este teste é comumente aplicado na caracterização de filmes poliméricos, utilizados no acondicionamento de produtos, que podem estar em contato com pontas, cantos vivos e outros tipos de protuberâncias capazes de danificar a embalagem durante o acondicionamento e a distribuição ⁽²¹⁾.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com os difratogramas (Figura 1) a argila comercial C20A apresentou um pico de difração em 2θ em torno de 3,64º, que corresponde ao

espaçamento basal de 2,4 nm do plano difratográfico 001, e um segundo pico em 2θ a $7,2^\circ$, que corresponde ao espaçamento basal de 1,22 nm do plano difratográfico 002. As bentonitas organofílicas sintetizadas nos laboratórios do grupo NanoPol (APOC e APOCF) apresentaram um aumento na distância interplanar basal (d_{001}) para valores em torno de 1,8 nm quando comparados a argila purificada (1,3 nm), confirmando assim, a intercalação (de forma não quantitativa) dos cátions orgânicos entre os espaços interlamelares das argilas e, portanto, a obtenção de argilas organofílicas. Os resultados apresentados estão de acordo com estudos anteriores realizados ⁽²²⁻²⁴⁾.

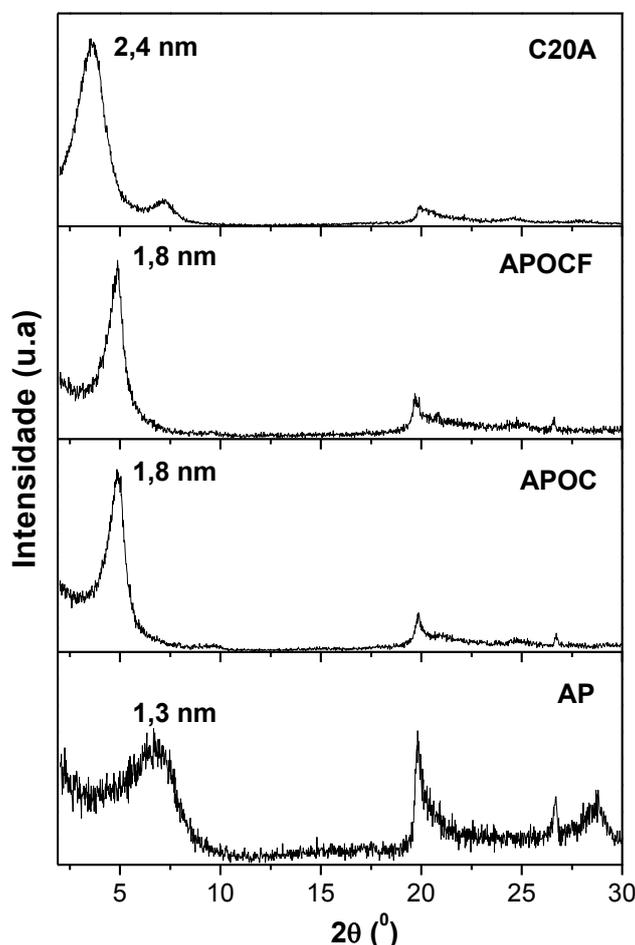


Figura 1. Padrões de raios X das argilas.

Os padrões de raios X dos filmes (Figura 2) mostram que após a incorporação das argilas organofílicas à matriz polimérica houve a obtenção de materiais com uma morfologia mista, ou seja, parte do polímero conseguiu penetrar entre as lamelas da argila formando uma estrutura intercalada, caracterizada pelo aumento

do d_{001} da argila incorporada ao polímero, e outra parte do polímero circunda a estrutura regular da argila ao invés de penetrar nos espaços interlamelares ($d_{001} = 1,4$ e $1,6$ nm), o que caracteriza a formação de um microcompósito^(6,18) atribuído a possível compactação da argila. Segundo Paiva et al (2006)⁽²⁵⁾ outra hipótese seria a fuga, em parte da argila, do cátion orgânico das camadas de argila durante o processamento ou quebra de ligações iônicas entre a superfície dos silicatos da argila e o surfactante promovido pelo cisalhamento durante o processamento o que levaria a redução no d_{001} .

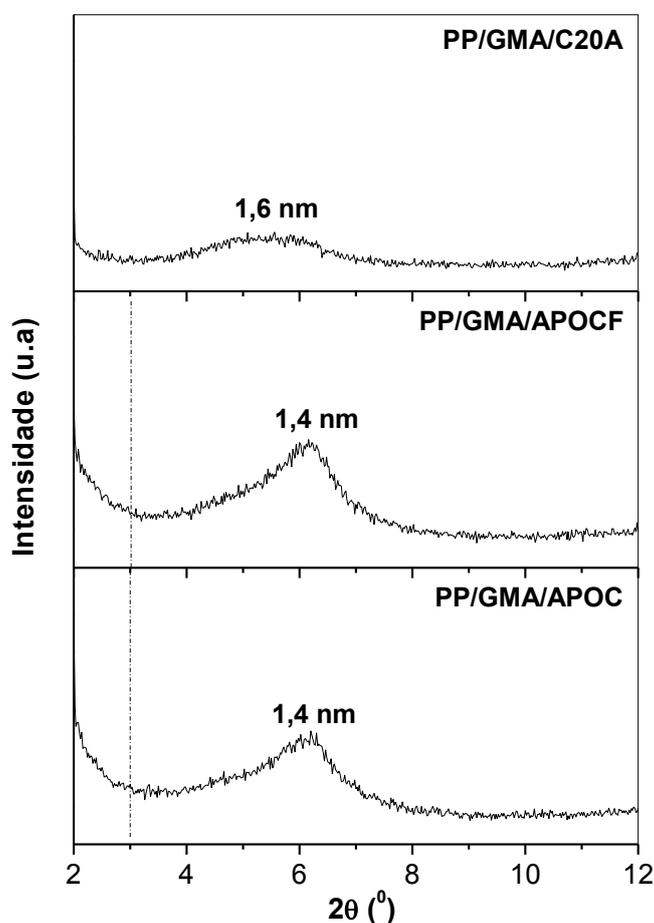


Figura 2. Padrões de raios X dos filmes PP/Compatibilizante (GMA)/argila organofílica.

As propriedades mecânicas (fator de ruptura e resistência à perfuração) do filme da matriz polimérica empregada na preparação dos híbridos (PP/GMA) e dos filmes híbridos contendo 1% das argilas organofílicas APOC (PP/GMA/APOC), APOCF (PP/GMA/APOCF) e montmorilonita comercial C20A (PP/GMA/C20A) estão apresentadas nas Figuras 3 e 4, respectivamente. De acordo com os resultados

podemos observar que a incorporação das argilas (APOC, APOCF e C20A) ao filme da matriz PP/GMA resultou em aumentos significativos nas propriedades mecânicas, da ordem de três vezes, independente da argila organofílica empregada. Estes aumentos das propriedades de resistência à tração e perfuração dos filmes dos híbridos, em comparação ao filme da matriz não carregada, pode está associado com as fortes interações polímero-argila que permitem a efetiva transferência das tensões da matriz para a carga preparada com tecnologia nacional, por nosso grupo de pesquisa, as quais em escala nanométrica suportam maiores esforços mecânicos⁽²⁶⁾. Outro fator importante observado é que os filmes contendo as argilas organofílicas sintetizadas pelo grupo apresentaram valores semelhantes aos contendo a argila C20A, insumo importado e de custo elevado. Estes resultados sugerem que as bentonitas organofílicas, modificadas com tecnologia nacional, insumos de baixo custo quando comparados a montmorilonita organofílica comercial, podem ser uma alternativa viável na preparação de filmes a base de PP.

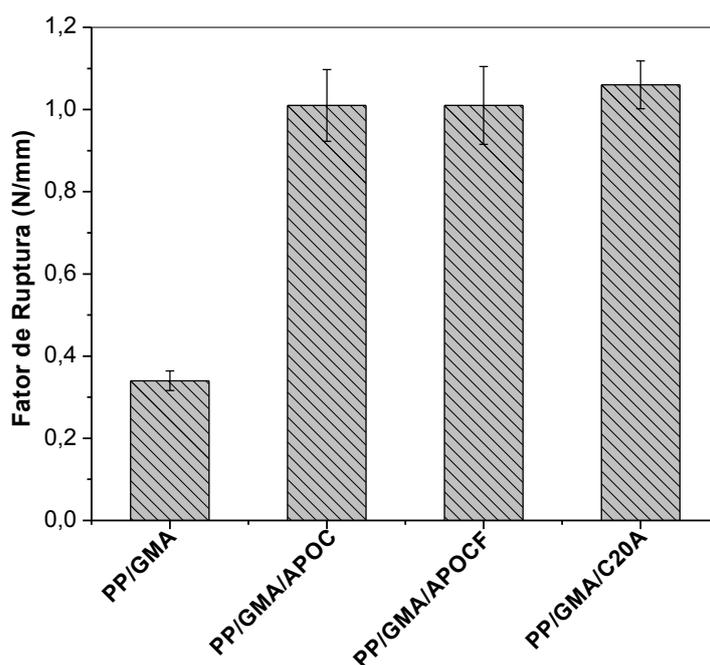


Figura 3. Fator de ruptura do filme da matriz de PP compatibilizada (PP/GMA) e dos filmes dos híbridos (PP/GMA/APOC, PP/GMA/APOCF e PP/GMA/C20A).

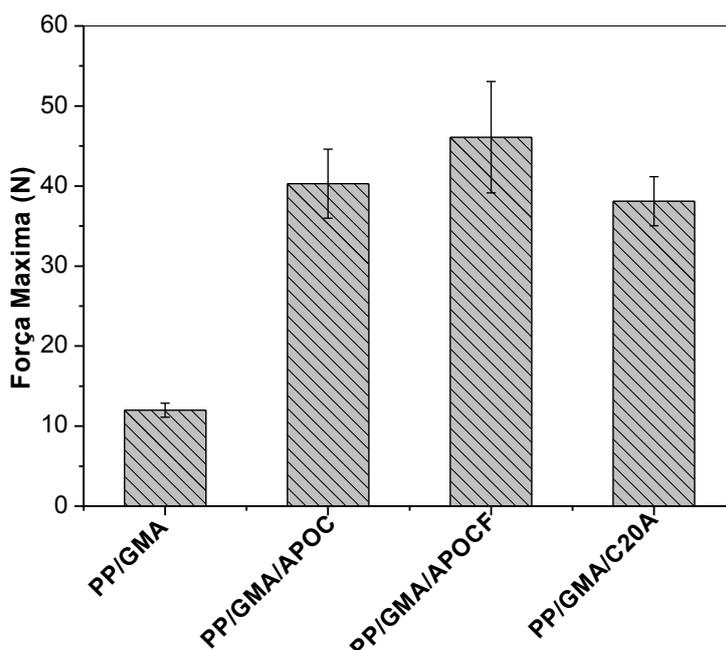


Figura 4. Resistência à perfuração do filme da matriz de PP compatibilizada (PP/GMA) e dos filmes dos híbridos (PP/GMA/APOC, PP/GMA/APOCF e PP/GMA/C20A).

CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos fica evidenciado que as argilas empregadas neste estudo (APO, APOCF e C20A) afetaram de forma semelhante a morfologia e a resistência mecânica dos filmes de PP. As propriedades mecânicas dos filmes dos híbridos (PP/argila organofílicas) foram muito superiores aos da matriz de PP compatibilizada (PP/GMA). Os resultados sugerem que as bentonitas organofílicas, modificadas com tecnologia nacional, podem ser uma alternativa viável na preparação de filmes a base de PP.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e a CAPES pelo apoio financeiro, à Felinto pela doação do polipropileno e pela realização de parte das caracterizações e a Bentonit União Nordeste S/A pela doação da bentonita.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. WAN, C., QIAO, X., ZHANG, Y., ZHANG, Y., 2003. "Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC-clay nanocomposites". *Polymer Testing*, vol.22, n. 4, p. 453-461, 2003

2. GARCÍA-LÓPEZ, D.; PICAZO, O.; MERINO, J. C.; PASTOR, J. M. Polypropylene-clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion. *European Polymer Journal*, vol. 39, n.5, p. 945-950, 2003
3. PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DIAZ, F. R. V., Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização, *Cerâmica [online]*, v.54, n.330, p.213-226, 2008.
4. SILVA, S. M. L.; ARAÚJO, P. E. R.; FERREIRA, K. M.; CANEDO, E. L.; CARVALHO, L. H.; RAPOSO, C. M.O. Effect of clay/water ratio during bentonite clay organophilization on the characteristics of the organobentonites and its polypropylene nanocompósitos, *POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE*, v.49 , n.9, p.1966-1972 , 2009.
5. MORELLI, F. C.; FILHO, A. R. Nanocompósitos de Polipropileno e Argila Organofílica: Difração de Raios X, Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho e Permeação ao Vapor D'água. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 20, n. 2, p. 121-125, 2010.
6. UTRACKI, L. A. Clay-Containing Polymeric Nanocomposites. 1ª Ed. Rapra Technology Limited. United Kingdom. 2004.
7. RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym Sci.*,v. 28, p.1539- 1641,2003.
8. MOORE, G. Nanotecnologia em embalagens. Tradução: Edison Zacarias da Silva. São Paulo: Editora Blucher, 2010.
9. TIDJANI, A., WALD, O., POHL, M., HENTSCHEL, M. P., SCHARTEL, B., Polypropylene-graft-maleic anhydride-nanocomposites: I- Characterization and thermal stability of nanocomposites produced under nitrogen and in air. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 82, p. 133-140, 2003.
10. GRIM, R. E.; GUVEN N. Bentonites, Geology, Mineralogy, Properties and Uses, Development in Sedimentology, Amsterdam: Elsevier, 1978.
11. ZHOU, Y.; RANGARI, V.; MAH FUZ, H. et al. Experimental study on thermal and mechanical behavior of polypropylene, talc/polypropylene and polypropylene/clay nanocomposites. *Material Science and Engineering*; v. 402, p.109-117, 2005.
12. MANZI-NSHUTI, C.; WILKIE, A. C. Ferrocene and ferrocenium modified clays and their styrene and EVA composites. *Polymer Degradation and Stability*, v. 92, n.1, p. 1803-1812, 2007.
13. COLE, K. C. Use of infrared spectroscopy to characterize clay intercalation and exfoliation in polymer nanocomposites. *Macromolecules*, v. 41, n.3, p. 834 - 843; 2008.

14. BARBER, G. D.; CALHOUN, B. H.; MOORE, R. B. Poly(ethylene terephthalate) ionomer based clay nanocomposites produced via melt extrusion *Polymer*, v.46, p. 6706–6714, 2005.
15. STOEFFLER, K.; LAFLEUR, P. G.; DENAULT, J. Thermal decomposition of various alkyl oniumorganoclays: Effect on polyethylene terephthalate nanocomposites properties. *Polymer Degradation and Stability*, v. 93, p. 1332-1350, 2008.
16. TARAMESHLOU, M.; JAFARI, S.; KHONAKDAR, H. A.; FAKHRAVAR, A.; FARAHANI, M. F. PET-based Nanocomposites Made by Reactive and Remodified Clays. *Iranian Polymer Journal*. v.19, p.521-529, 2010.
17. KRÁCALÍK, M.; MIKEŠOVÁ, J.; PUFFR, R.; BALDRIAN, J.; THOMANN, R.; FRIEDRICH, C. Effect of 3D structures on recycled PET/organoclay nanocomposites. *Polymer Bulletin*, v.58, p.313–319, 2007.
18. LEITE, I. F.; SOARES, A. P. S.; CARVALHO, L. H.; MALTA, O. M. L.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M. L. Characterization of pristine and purified organobentonites *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.100, n.2, p. 563-569, 2010.
19. ARAÚJO, P. E. R.; ARAÚJO S.S., RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M. L. Poly(ethylene terephthalate)(PET)/layered silicate nanocomposites. Effect of bentonite purification on morphology/behavior relationship. *The Polymer Processing Society 23rd Annual Meeting*, 2007.
20. SILVA, S.; ARAÚJO, P. E.; FERREIRA, K. M.; CANEDO, E.; CARVALHO, L.; RAPOSO, C. M. Effect of Clay/water ratio during bentonite Clay organophilization on the characteristics of the organobentonites and its polypropylene nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*, v. 49, p.1696-1702, 2009.
21. SARANTÓPOULOS, C.I.G.L.; OLIVEIRA, L.M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R.M.V.; GARCIA, E.E.C. Embalagens Plásticas Flexíveis: Principais polímeros e avaliação de propriedades. Campinas: Centro de Tecnologia de embalagem (CETEA) / Instituto de Tecnologia de Alimentos (ITAL).
22. VAIA, R. A.; RACHEL, K. T.; GIANNELIS, E. P. Interlayer and molecular environment of alkylammonium layered silicates, *Chemistry of Materials*, v. 6, p. 1017-1022, 1994.
23. PATEL, H. A.; SOMANI, R. S.; BAJAJ, H. C.; JASRA, R. V. Preparation and characterization of phosphonium montmorillonite with enhanced thermal stability, *Applied Clay Science*, v. 35, p. 194-200, 2007.
24. DÍAZ, F. R. V. Obtenção de argilas organofílicas partindo-se de argilas esmectítica e do sal quaternário de amônio ARQUAD 2HT-75. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 43., 1999, Florianópolis. Anais... São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 1999. p. 43201- 43213.

25. PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; GUIMARÃES, T. R. Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 16, n° 2, p. 136-140, 2006.
26. BONZANINI, R.; GONÇALVES, M. C. Propriedades térmicas e morfológicas de compósitos de acetato de celulose/montmorilonita na presença de compatibilizante. In: 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais - CBECIMat, 2006, Foz do Iguaçu. *Anais eletrônicos...*, São Paulo: Metallum, 2006. Disponível em: <http://www.metallum.com.br/17cbecimat/resumos/17cbecimat-201-010.pdf>. Acesso em: 04 de abril de 2012

THE EFFECT OF ORGANOCLAY TYPE ON MORPHOLOGY AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLYPROPYLENE FILMS: COMPARATIVE STUDY

Abstract

This paper aims to compare the effect of the type of organoclay on morphological and mechanical properties of polypropylene films. Thus, were employed two organobentonites synthesized by NanoPol/UFCEG (APOC and APOCF) and a organomontmorillonite Cloisite 20A (C20A) from Southern Clay Products (Texas/USA). The PP films and the PP/organoclay hybrids were prepared in a Chill-Roll extruder - 16 AX Plastics and characterized by X-ray diffraction and mechanical properties. The results indicate that the incorporation of organobentonites (APOC and APOCF) and organomontmorillonite (C20A) resulted in the formation of PP nanocomposites with predominantly intercalated morphologies. Also indicate that the mechanical behavior of the films obtained with the three clays (APOC APOCF and C20A) was similar suggesting that the organobentonites, modified with national technology, raw material of low cost when compared to commercial organomontmorillonite, can be a viable alternative in the preparation of PP films.

Keywords: bentonite, montmorillonite, morphology, mechanical properties of PP films.