

FILMES DE POLIPROPILENO/ARGILA ORGANOFÍLICA. INFLUÊNCIA DA PUREZA DA ARGILA NA MORFOLOGIA E PROPRIEDADES DE BARREIRA

A. A. Tavares; D. F. A Silva; D. L. A.C. S. Andrade; C. M. O. Raposo; S. M. L Silva
Departamento de Engenharia de Materiais/UFCG
Departamento de Mineração e Geologia/UFCG
Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, CEP: 58109-970 Campina Grande – PB.
E-mail: suedina@dema.ufcg.edu.br

RESUMO

Neste estudo, nanocompósitos de polipropileno(PP)/argila organofílica foram preparados pelo método de intercalação por fusão em extrusora de filme plano. Polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-g-MA) foi utilizado como agente compatibilizante. Argilas bentonitas organofílicas (ANOC, MPH e MPTH) fornecidas pelo Laboratório de Físico-química da Unidade Acadêmica de Mineração e Geologia da UFCG bem como argila organofílica comercial (C20A) fornecida Southern Clay Products, Texas/EUA foram empregadas como carga. As argilas foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e microscopia óptica (MO). Os filmes dos nanocompósitos foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), microscopia óptica (MO) e propriedades de barreira a gordura, a oxigênio e a nitrogênio. A morfologia dos nanocompósitos preparados com argila organofílica comercial foi do tipo intercalada ordenada. Por outro lado, a morfologia dos nanocompósitos preparados com argilas organofílicas provenientes do Laboratório da UFCG foi intercalada desordenada. A argila comercial (C20A) apresenta alta pureza conforme presença de poucas e pequenas partículas de impurezas vistas por MO. A argila MPTH apresentou morfologia semelhante a da C20A. De acordo com os resultados o tipo de argila organofílica empregada afetou a morfologia e as propriedades de barreira dos híbridos obtidos.

Palavras-chave: Argila organofílica, pureza da argila, filmes de nanocompósitos.

INTRODUÇÃO

A combinação atrativa de baixo custo, fácil processabilidade e bom balanço de propriedades faz do polipropileno um dos termoplásticos de maior consumo mundial. A grande versatilidade deste polímero, seja na forma pura ou reforçada, permite ampla gama de aplicação em fibras, filmes e artefatos moldados ⁽¹⁾. Entretanto, apresenta desvantagens tais como baixa propriedade de barreira ao oxigênio, baixa

estabilidade térmica e dimensional que podem limitar seu uso em certas aplicações⁽²⁾. Uma estratégia para melhorar as propriedades do PP é através do desenvolvimento de nanocompósitos polímeros/silicato em camadas. Esta abordagem tem atraído grande interesse acadêmico e industrial devido à possibilidade de melhorar propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e de barreira a baixos níveis de carregamento (1 a 5% em massa de argila organofílica) sem comprometimento da processabilidade e da densidade do material, fatores essenciais para a indústria de embalagens⁽³⁾.

Nanocompósitos polímero/silicato em camadas podem ser preparados por três rotas: intercalação por solução, polimerização *in situ* e intercalação por fusão, sendo esta última a preferida por dispensar o uso de solventes (reduzindo o número de etapas, riscos ambientais e custo) bem como possibilitar o uso de equipamentos de processamento convencionais como extrusoras e injetoras⁽⁴⁾.

Embora estudos sobre nanocompósitos PP/argila organofílica tenham sido realizados, as propriedades dos nanocompósitos obtidos são fortemente dependentes das características da argila. Além disso, as argilas organofílicas empregadas no desenvolvimento dos nanocompósitos PP/argila reportados na literatura são do tipo comerciais, frequentemente provenientes da National Lead Industries, Sud-Chemie e Southern Clay Products (principalmente), e, portanto de custo muito elevado o que pode inviabilizar a aplicação comercial destes nanocompósitos poliméricos em indústrias brasileiras⁽⁵⁾. Neste estudo a proposta foi utilizar argilas bentonitas, de origem regional, abundantes e de baixo custo.

Nos nanocompósitos um dos fatores que governam o melhoramento das propriedades é o grau de esfoliação da argila em presença do polímero bem como a afinidade entre ambos⁽⁶⁾. Outro fator relevante é a escolha correta da argila modificada⁽⁷⁾ e o seu grau de pureza, visto que a presença de contaminantes, como a matéria orgânica presente na bentonita, pode intervir na conversão da argila natural em organofílica e conseqüentemente reduzir as interações polímero/argila e assim a extensão de intercalação ou esfoliação no nanocompósito final. Portanto o objetivo deste estudo foi preparar nanocompósitos PP/argila organofílica, pela técnica de intercalação por fusão, empregando argilas bentonitas com diferentes teores e tipos de contaminação, visando avaliar a influência da pureza das mesmas nas propriedades dos nanocompósitos preparados, de forma a se obter materiais de baixo custo, com boas propriedades mecânicas e de barreira.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

As argilas organofílicas empregadas neste estudo foram: a montmorilonita organofílica Cloisite 20A (C20A), fornecida pela Southern Clay Products, Texas/EUA, com capacidade de troca de cátions (CTC) de 0,95 meq/g de argila ⁽⁸⁾ e as bentonitas organofílicas (ANOC, MPH e MPTH), fornecidas pelos Laboratórios de Nanocompósitos Poliméricos e de Físico-química das Unidades Acadêmicas de Engenharia de Materiais e de Mineração e Geologia da UFCG/Campina Grande/PB, respectivamente, com CTC de 0,92 meq/g de argila.

O polipropileno (PP) HP525M (índice de fluidez de 8 g/10min a 230°C/2,16 Kg - ASTM D 1238), produzido pela Quattor e fornecido pela Felinto Indústria e Comércio LTDA, na forma de *pellets*, foi empregado como matriz polimérica na preparação dos filmes dos nanocompósitos ⁽⁹⁾.

Polipropileno modificado com anidrido maléico (PP-g-MA), de nome comercial Polybond@3150 (índice de fluidez de 50g/10 min a 230°C/2,16 Kg, temperatura de fusão de 157°C, nível de 0,5% em massa de anidrido maléico), fornecido pela Chemtura Indústria Química do Brasil ⁽¹⁰⁾ foi utilizado como compatibilizante na preparação dos nanocompósitos PP/argila organofílica.

Métodos

Inicialmente concentrados (*masterbatches*) de PP-g-MA e argila organofílica (C20A, ANOC, MPH e MPTH) foram preparados na proporção 3:1, em um misturador interno (Reomix 600) do reômetro de torque Haake-Büchler System 90, operando com rotores do tipo roller, a uma temperatura de 170°C e 60 rpm durante 12 minutos. Em seguida os concentrados foram triturados, secos (80°C/24h) e posteriormente misturados ao PP em extrusora dupla rosca contra rotativa do reômetro de torque Haake, em quantidade que resultou em híbridos com 1% em massa de argila e 15% em massa de PP-g-MA. As amostras extrusadas foram trituradas e alimentadas em extrusora Chill-Roll 16 de filme plano da AX Plásticos, operando com zonas de aquecimento estabelecidas num gradiente de 196 a 206°C,

visando obter filmes planos. Os filmes de PP puro e da matriz polimérica foram codificados de PP e PP/PPGA, respectivamente. Os concentrados e os híbridos na forma extrusada e de filmes foram codificados de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1 – Codificação dos concentrados e dos híbridos.

Amostra (Concentrado)	Código	Amostra (Extrusado)	Código	Amostra (Filme)	Código
PP-g-MA/C20A	CC20A	PP/PP-g-MA/C20A	HEC20A	PP/PP-g-MA/C20A	HFC20A
PP-g-MA/ANOC	CANOC	PP/PP-g-MA/ANOC	HEANOC	PP/PP-g-MA/ANOC	HFANOC
PP-g-MA/MPH	CMPH	PP/PP-g-MA/MPH	HEMPH	PP/PP-g-MA/MPH	HFMPH
PP-g-MA/MPTH	CMPTH	PP/PP-g-MA/MPTH	HEMPH	PP/PP-g-MA/MPTH	HFMPH

As medidas de DRX foram realizadas em equipamento Shimadzu XDR 7000 a 40kV e 30mA, com comprimento de onda $\lambda_{CuK\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$, em um intervalo de 2θ entre $2,0$ e $12,0^\circ$ e velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$. As análises de FTIR foram conduzidas em um espectrofotômetro SPECTRUM 400 (FT-IR/FT-NIR) SPECTROMETER da Perkin Elmer com varredura de 4000 a 650 cm^{-1} . As análises de MO foram realizadas em equipamento Hirox DIGITAL MICROSCOPE KH-1300. O teste de permeabilidade aos gases N_2 e O_2 dos filmes foi realizado em equipamento GPD-C Brugger (ASTM D1434 e ISO 15105/1) em temperatura de 23°C . O teste para determinação da taxa de permeação de gordura foi realizado em estufa com circulação forçada de ar até a temperatura de $60 \pm 1^\circ\text{C}$ (ASTM F 119). Os corpos de prova de $60 \times 60 \text{ mm}$ foram mantidos a 23°C e 50% de umidade relativa por um período mínimo de 40 horas antes da realização do teste e foi utilizado como simulante óleo vegetal.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com os difratogramas correspondentes aos híbridos com a argila comercial C20A (Figura 1a) observa-se a formação de nanocompósitos, conforme indicado pelo aumento da distância interplanar basal (001) da argila dispersa no polímero tanto para o híbrido extrusado quanto para o híbrido na forma de filme plano (HEC20A e HFC20A). Os nanocompósitos obtidos sugerem uma morfologia intercalada ordenada caracterizada pelo perfil do plano difratado (001) da argila, bem definido cuja abertura corresponde a $3,8 \text{ nm}$ (HEC20A1) e $4,0 \text{ nm}$ (HFC20A1).

Por outro lado, para os híbridos preparados com as bentonitas organofilizadas nos laboratórios da UFCG, HFANOC (Figura 1b), HFMPH (Figura 1c) e HFMPTH (Figura 1d), observa-se que a distância interplanar basal da argila (001) foi superior a 4,0 nm e uma banda é observada sugerindo que neste caso nanocompósitos com estrutura intercalada desordenada foram obtidos devido a maior penetração das cadeias poliméricas entre as camadas da argila. No híbrido HFMPTH é possível que o efeito cisalhante e a maior temperatura empregada durante o processamento (máxima de 206°C para os híbridos HFC20A, HFANOC, HFMPH e 211°C para o híbrido HFMPH) tenham promovido à destruição dos aglomerados de argila permitindo a entrada das cadeias poliméricas entre as camadas da argila, auxiliando no processo de intercalação/esfoliação. Os resultados estão de acordo com os reportados na literatura para estudos semelhantes ^(11,12).

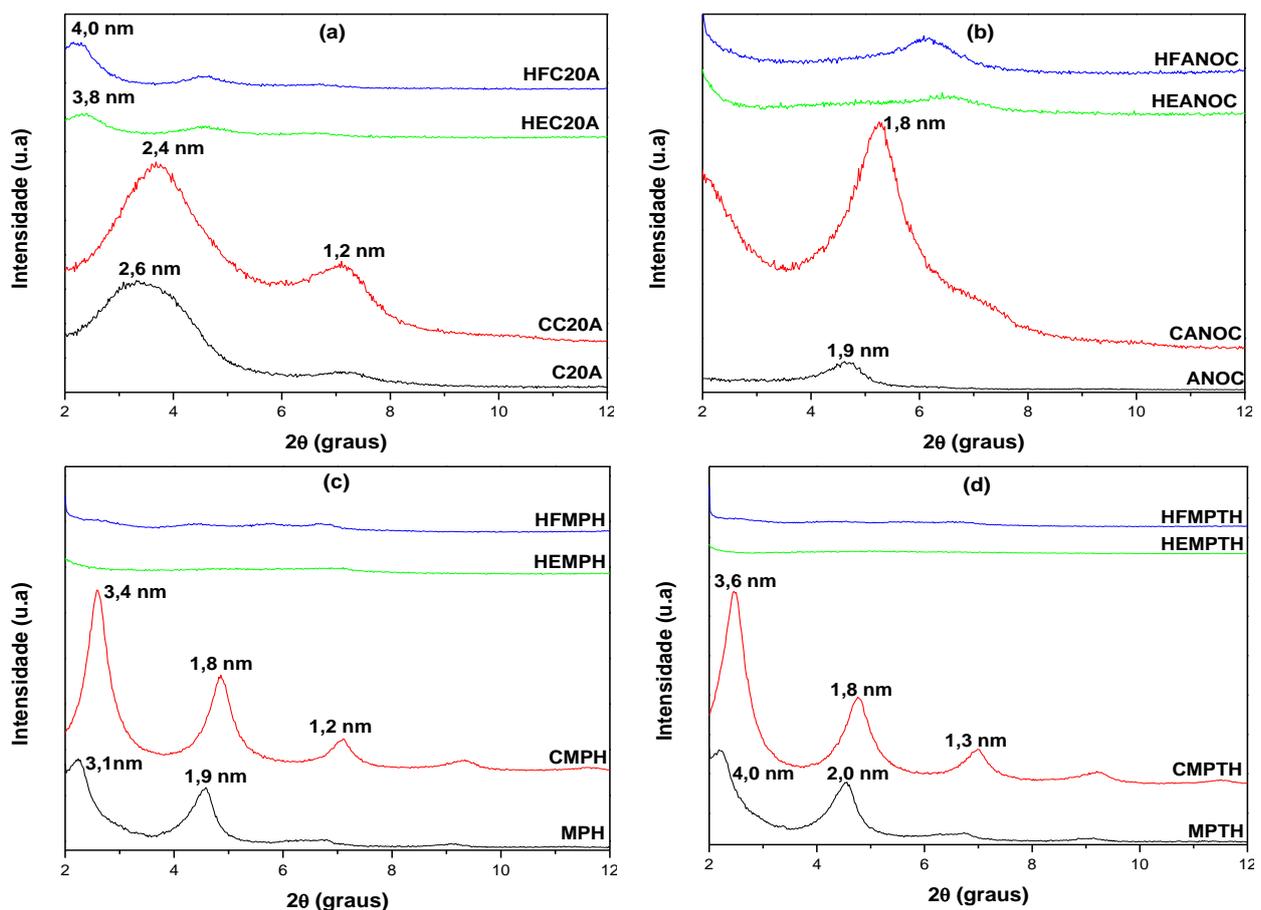


Figura 1 - Difratomogramas das argilas, dos concentrados e dos híbridos.

A Figura 2 apresenta os espectros FTIR na faixa de 4000-650 cm^{-1} das argilas: C20A (a), ANOC (b), MPH (c) e MPTH (d), respectivamente. É possível observar para todas as argilas, bandas de absorção nas regiões 2917 - 2855 cm^{-1} que

correspondem aos estiramentos assimétricos e simétricos das ligações C-H (dos grupos CH₃ e CH₂). Também foram observadas bandas próximas a 1468 cm⁻¹ correspondentes as deformações angulares do grupo metileno e estiramentos da ligação N-H, indicando que os cátions de amônio foram intercalados entre as galerias das argilas ⁽¹³⁾. A presença dessas bandas de estiramento na mesma faixa das apresentadas pelos surfactantes puros anteriormente observados em outras literaturas é um indicativo da obtenção de argilas organofílicas ⁽¹⁴⁻¹⁵⁾.

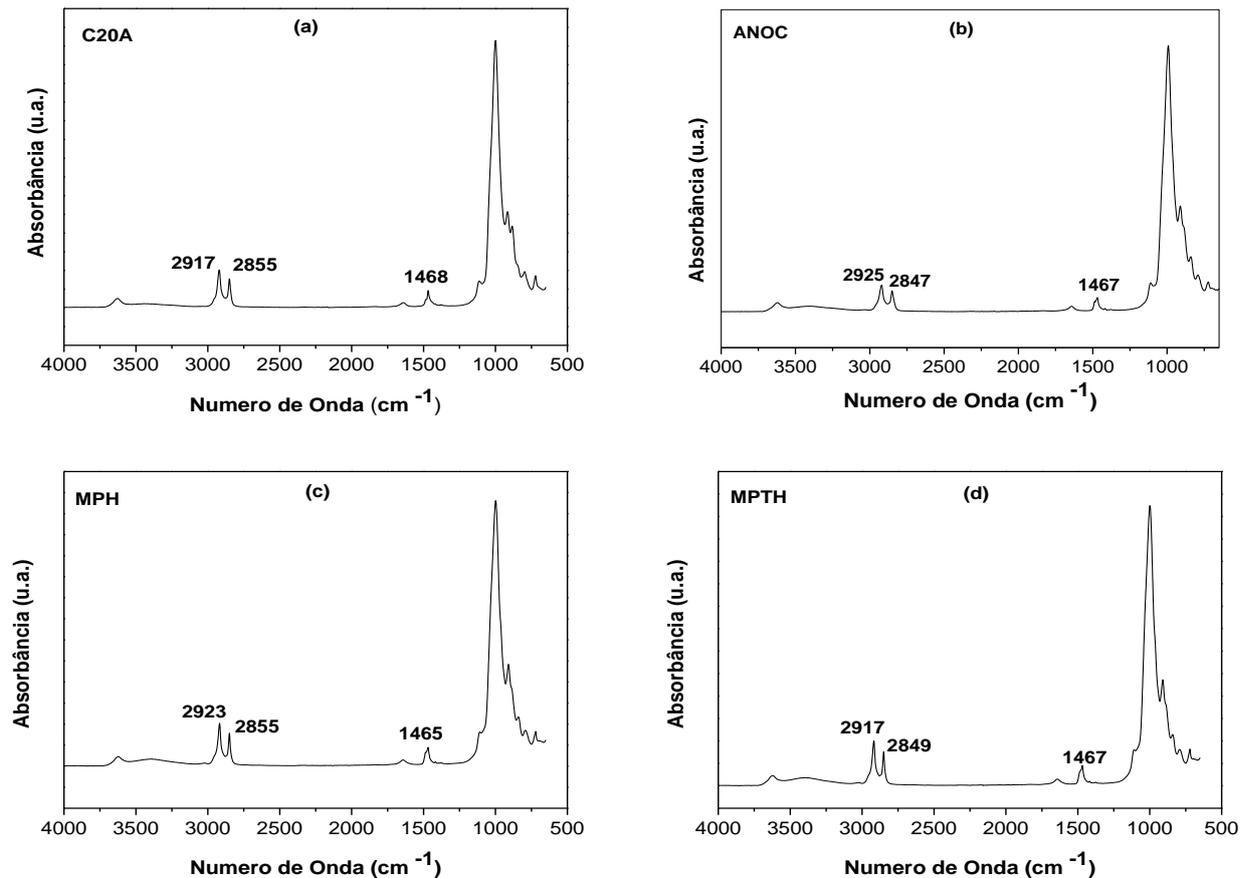


Figura 2 - Espectros na região do infravermelho das argilas.

Na Figura 3 estão apresentadas as micrografias das argilas (C20A, ANOC, MPH e MPTH) antes da incorporação no polímero. É possível identificar a presença de partículas de impurezas maiores nas amostras de ANOC e MPH. A argila comercial (C20A) confirma sua alta pureza com a presença de poucas e pequenas partículas de impurezas. A argila MPTH apresentou morfologia semelhante a da C20A.

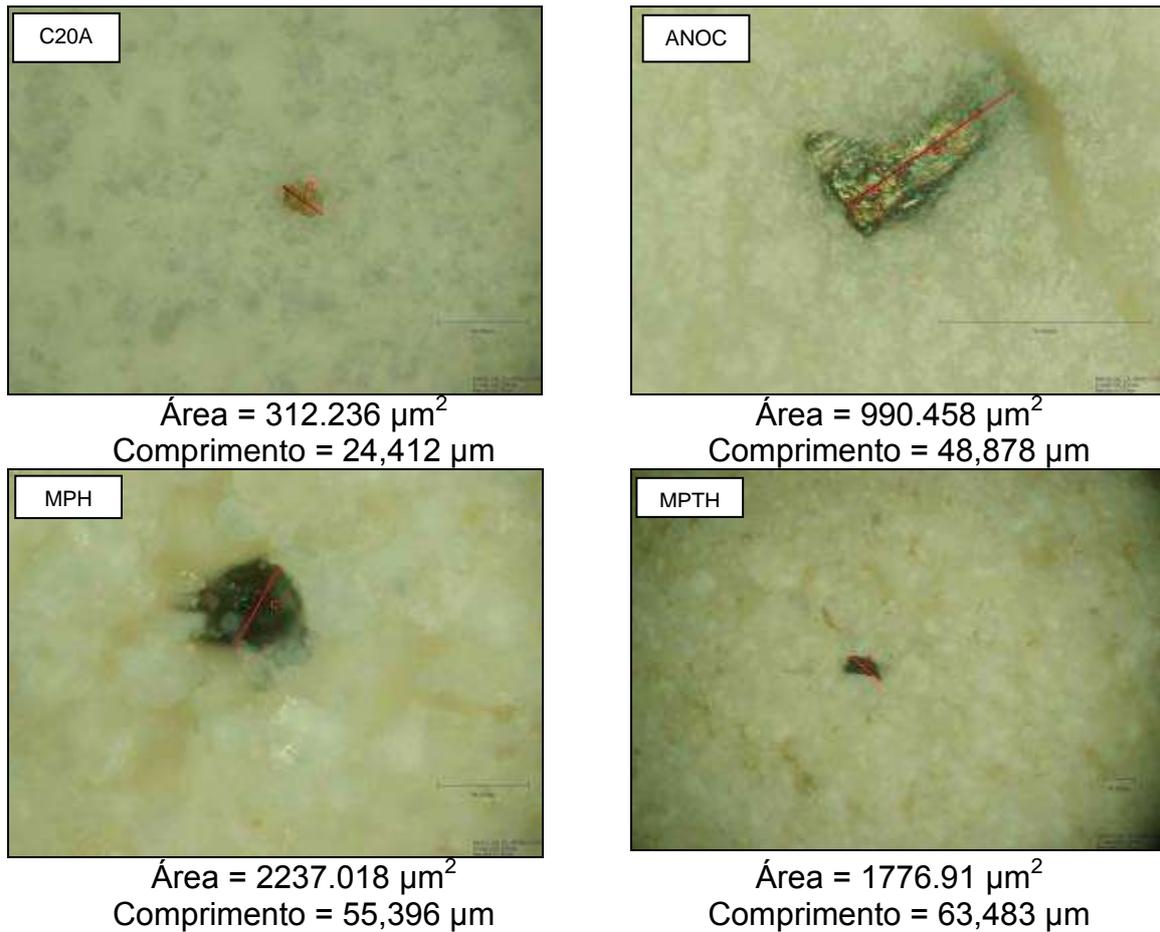


Figura 3 – Micrografias ópticas das argilas.

Na Figura 4 observam-se as micrografias dos filmes de PP, da matriz polimérica (PP/PPGA) e dos híbridos (HFC20A, HFANOC, HFMPH, HFMPHTH) que mostram uma dispersão razoável da carga na matriz polimérica, sem a presença de grandes quantidades de aglomerados. Nos filmes de PP e de PP/PPGA observam-se algumas partículas que podem ser provenientes de impurezas oriundas dos equipamentos utilizados no processamento. Nos filmes dos híbridos do HFC20A e HFANOC observa-se a presença de maiores quantidades de aglomerados que podem atuar como concentradores de tensões e falhas no filme, o que explica a redução nas propriedades mecânicas e aumento na permeabilidade destes filmes.

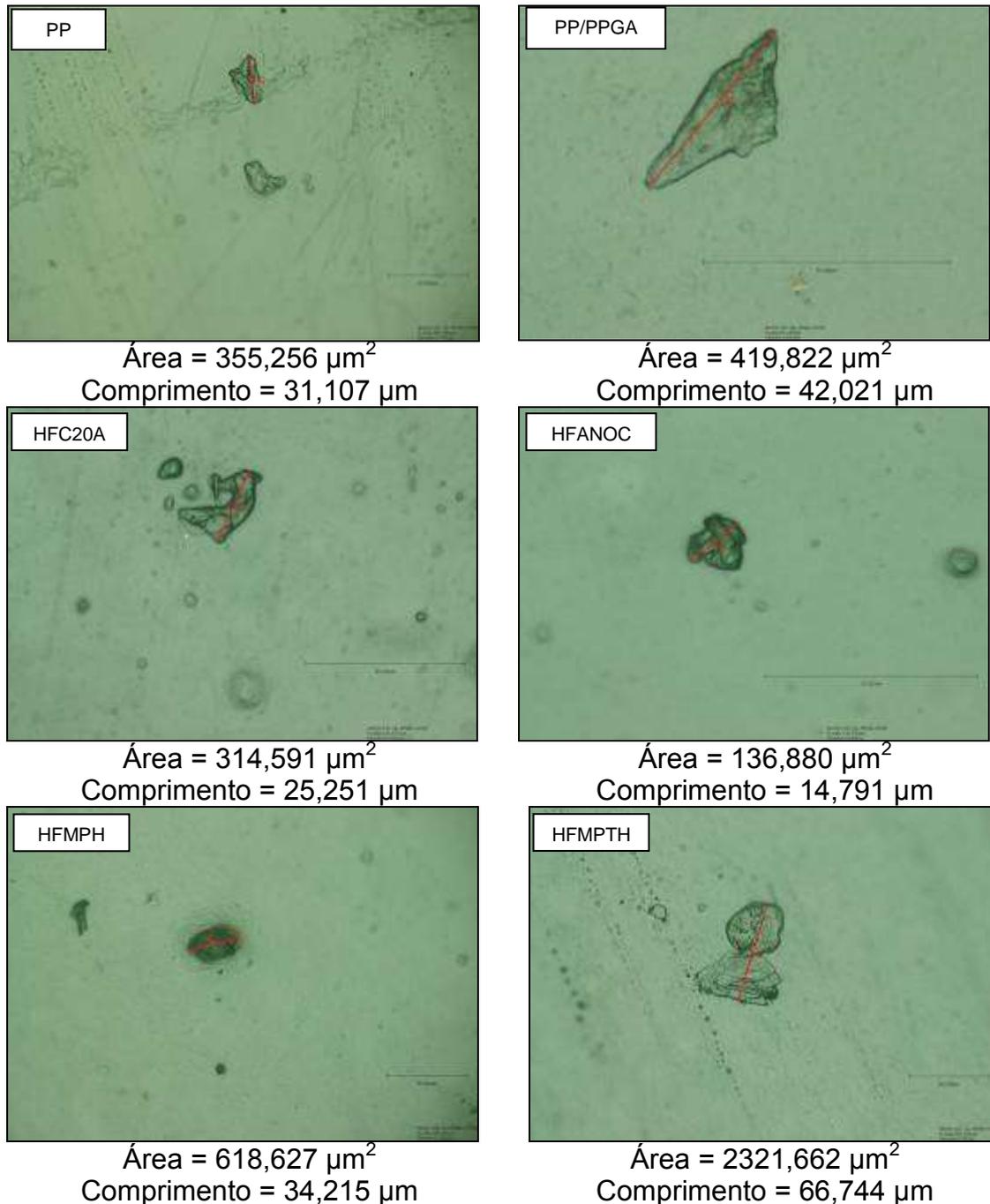


Figura 4 – Micrografias ópticas dos filmes.

A Figura 5a mostram os dados obtidos da permeação ao gás oxigênio para as amostras de filmes de PP, da matriz polimérica (PP/PPGA) e dos híbridos (HFC20A, HFANOC, HFMPH, HFMPTH). Os resultados indicam que os valores de permeabilidade ao oxigênio dos híbridos, em geral, foram maiores do que o a da matriz polimérica (PP/PPGA). Os mais permeáveis ao oxigênio foram os híbridos HFC20A, HFANOC e HFMPH. Este aumento da permeabilidade ao O_2 , nos híbridos

em relação à matriz pura pode ser atribuído à formação de vazios ou poros, proporcionando rota de escape para as moléculas de O_2 através dos filmes ⁽¹⁶⁾. O filme do híbrido HFMPH foi o que apresentou menor permeação o que era de esperar visto que segundo a literatura a presença de cargas nanométricas dispersas em matrizes poliméricas pode resultar no aumento do caminho difusional a ser percorrido pelos gases, reduzindo, portanto a permeabilidade ^(3,17).

Na Figura 5b estão apresentados os valores obtidos da permeação ao gás nitrogênio para as amostras de filmes de PP, da matriz polimérica (PP/PPGA) e dos híbridos (HFC20A, HFANOC, HFMPH, HFMPH). Em geral os dados obtidos da permeabilidade ao gás nitrogênio dos híbridos foram maiores do que o a da matriz polimérica (PP/PPGA), com exceção do HFC20A fato que deve estar associado ao alto grau de pureza da argila e conseqüentemente maior grau de cristalinidade. Quanto maior o grau de cristalinidade de um polímero menor será sua permeabilidade por um fluido ⁽¹⁸⁾. Os mais permeáveis ao nitrogênio foram os híbridos HFANOC, HFMPH e HFMPH. Este aumento da permeabilidade ao N_2 , nos híbridos em relação à matriz pura pode estar associado à formação de vazios ou poros, proporcionando rota de escape para as moléculas de N_2 . Acredita-se que as diferenças nos valores de permeabilidade dos filmes obtidos para os gases O_2 e N_2 possam ser associados ao diâmetro desses gases. As moléculas de O_2 possuem diâmetros menores que as de N_2 e, portanto, o gás oxigênio deve difundir mais rapidamente através dos filmes do que o gás nitrogênio ⁽¹⁶⁾, outro motivo pode ser à variação na espessura dos filmes analisados o que pode facilitar ou dificultar a permeação dos gases visto que apesar de se ter uma espessura média de 50 μm houve variação desse valor ao longo das amostras estudadas.

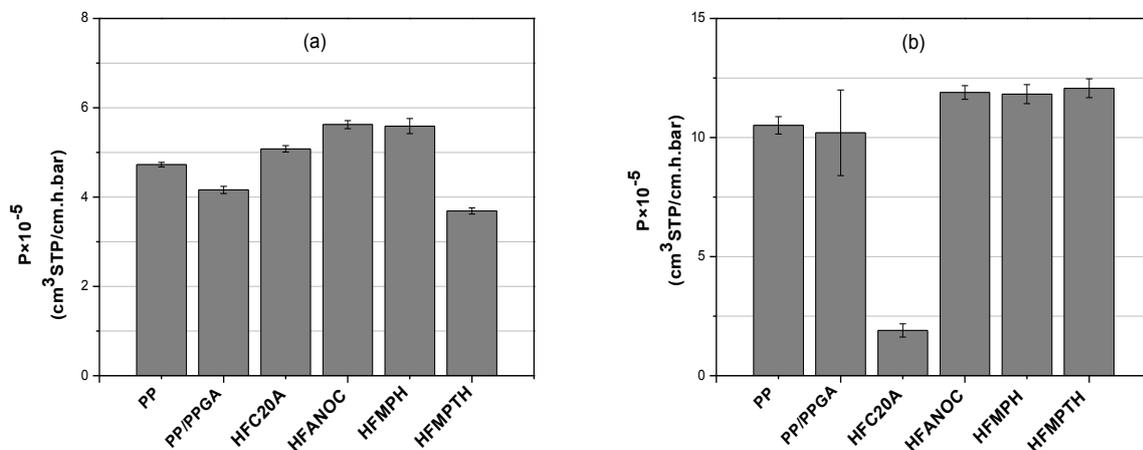


Figura. 5 - Permeação ao gás O_2 (a) e ao gás N_2 (b) dos filmes.

Na Figura 6 estão apresentados os resultados obtidos da permeabilidade a gordura dos filmes de PP, da matriz polimérica (PP/PPGA) e dos híbridos de PP compatibilizados com 15% de PP-g-MA e contendo 1% de argila organofílica (HFC20A, HFANOC, HFMPH, HFMPTH). Pode-se observar que houve uma redução expressiva na permeação dos filmes híbridos em relação aos filmes de PP e de PP compatibilizado (PP/PPGA). Os resultados para os filmes híbridos foram semelhantes independente da argila organofílica empregada, evidenciando mais uma vez que argilas nacionais podem ser empregadas na preparação de filmes para aplicação em embalagens flexíveis.

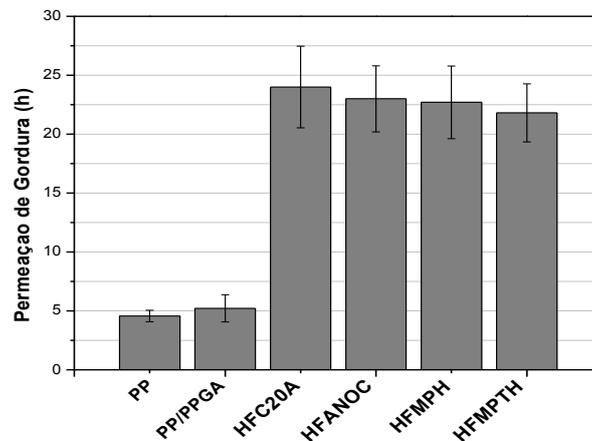


Figura 6 – Permeação de gordura dos filmes.

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos fica evidenciado que o tipo de argila organofílica empregada na preparação dos híbridos afetou a morfologia e a resistência mecânica dos filmes de polipropileno. Os dados de difratometria de raios X evidenciam a formação de nanocompósitos com morfologia intercalada ordenada para o híbrido HFC20A e morfologia intercalada desordenada para os híbridos HFANOC, HFMPH e HFMPTH. Com relação resistência mecânica, os valores do fator de ruptura no ensaio de tração e força máxima no ensaio de perfuração dos nanocompósitos foram superiores aos da matriz (PP/PPGA) e que a transparência dos nanocompósitos preparados foi semelhante à dos polímeros sem argila. Fatores que contribuem para a aplicação desses nanocompósitos no setor de embalagens.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao PIBIC/CNPq/UFMG pelo financiamento do projeto e concessão da bolsa, à Felinto Indústria e Comércio LTDA pela doação do polipropileno, a Bentonit União Nordeste S/A pela doação da bentonita e a Chemtura Indústria Química do Brasil pelo fornecimento e doação do compatibilizante.

REFERÊNCIAS

1. TWEDE, D.; GODDARD, R. **Materiais para embalagens**. Tradução da 2ª edição americana: Sebastião V. Canevarolo. São Paulo: Editora Blucher, 2010.
2. MODESTI, M.; LORENZETTI, A.; BON, D.; BESCO, S. Thermal behaviour of compatibilised polypropylene nanocomposite: Effect of processing conditions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 672-680, 2006.
3. RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, vol. 28, p. 1539-1641, 2003.
4. DAVIS, C. H.; MATHIAS, L. J.; GILMAN, J. W.; SCHIRALDI, D. A.; SHIELDS, J. R.; TRULOVE, P.; SUTTO, T. E.; DELONG, H. C. Effects of melt-processing conditions on the quality of Poly(ethylene terephthalate) montmorillonite clay nanocomposites. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 40, p. 2661-2666, 2002.
5. COELHO, A. C. V.; SOUZA SANTOS, P. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – Uma revisão. **Química Nova**, v. 30, p. 1282-1294, 2007.
6. GARCÍA-LÓPEZ, D.; PICAZO, O.; MERINO, J. C.; PASTOR, J. M. Polypropylene-clay nanocomposites: effect of compatibilizing agents on clay dispersion. **European Polymer Journal**, v. 39, n.5, p. 945-950, 2003.
7. 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**, v. 82, p. 133-140, 2003.
8. Ficha Técnica do Produto SOUTHERN CLAY PRODUCTS. Disponível em: <http://www.scprod.com/product_bulletins.asp>. Acesso em: 6 mar. 2012.
9. Ficha Técnica do produto QUATTOR. Disponível em: <http://www.quattor.com.br/quattor_web/pt/index.aspx>. Acesso em: 6 mar. 2012.
10. Ficha Técnica do Produto Chemtura Indústria Química do Brasil. Disponível em: <<http://www.specialchem4polymers.com/tds/polybond3150/chemtura/9374/index.aspx?lr=google&gclid=COnr5dSj764CFUKR7QodXxgNH>>. Acesso em: 17 mar. 2012.
11. MORELLI, F. C.; FILHO, A. R. Nanocompósitos de Polipropileno e Argila Organofílica: Difração de Raio X, Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho e Permeação ao Vapor D'água. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 20, nº 2, p. 121-125, 2011.
12. PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; GUIMARÃES, T. R. Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 16, nº 2, p. 136-140, 2006.
13. FERMINO, M. D. **Estudo das Propriedades Mecânicas, Reológicas e Térmicas de Nanocompósitos HMSPP (Polipropileno com alta resistência do fundido) com uma Bentonita Brasileira**. Dissertação de Mestrado. 2011.

14. 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, p.563-569, 2010.
15. COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. **Introduction to infrared and Raman and spectroscopy**, 3a. edição. New York: Academic Press, 1990.
16. SILVA, M. E. **Obtenção e caracterização de filmes planos PEBDL/BENTONITA**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB. 2012. 95f.
17. UTRACKI, L. A. **Clay-Containing Polymeric Nanocomposites**. 1ª Ed. Rapra Technology Limited. United Kingdom. 2004. v. 1.
18. MILES, D. C.; BRISTON, J. H. **Polymer Technology**, New York, Chemical Publishing Company, 1965.

POLYPROPYLENE FILMS/CLAY ORGANOFILIC. INFLUENCE OF PURITY OF THE CLAY ON THE MORPHOLOGY AND BARRIER PROPERTIES

ABSTRACT

In this study, nanocomposites of polypropylene (PP) / organoclay were prepared by melt intercalation into flat film extruder. Maleic anhydride grafted polypropylene (PP-g-MA) was used as coupling agent. Clays organobentonites (ANOC, MPH and MPTH) provided by the Laboratory of Physical Chemistry of the Academic Unit of Mining and Geology UFCG as well as commercial organoclay (C20A) provided Southern Clay Products, Texas / USA were used as filler. The clays were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR) and optical microscopy (OM). The films of the nanocomposites were characterized by X-ray diffraction (XRD), optical microscopy (OM) and barrier properties of the fat, oxygen and nitrogen. The morphology of nanocomposites with commercial organoclay was intercalated type ordered. Furthermore, the morphology of the nanocomposites prepared with organoclays from the Laboratory UFCG was intercalated disordered. The commercial clay (C20A) shows high purity as the presence of a few small particles of impurities seen by MO. The clay MPTH showed similar morphology to the C20A. According to the results of the type organoclay employed affected the morphology and the barrier properties of the hybrids obtained.

Key-words: Organoclay, purity of clay, nanocomposite films.