

## FILMES DE POLIPROPILENO/ARGILA ORGANOFÍLICA. EFEITO DO TEOR DE ARGILA NA MORFOLOGIA E RESISTÊNCIA MECÂNICA

D. B. Gama; I. S Duarte; A. L. S. Andrade; S. M. L. Silva; D. L. A. C. S. Andrade  
Departamento de Engenharia de Materiais/UFCG  
Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, CEP: 58109-970 Campina Grande – PB.  
E-mail: [dlacs.andrade@dema.ufcg.edu.br](mailto:dlacs.andrade@dema.ufcg.edu.br)

### RESUMO

*Neste trabalho o efeito do teor de argila organofílica nas propriedades morfológicas e mecânicas de filmes de polipropileno (PP) foi avaliado. Duas bentonitas organofílicas (APOC e APOCF) foram incorporadas a matriz de PP, compatibilizada com 15% em massa de polipropileno modificado com anidrido maléico (PP-g-MA), pelo processo de intercalação por fusão em extrusora de filmes planos. As argilas foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX) e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). Os filmes poliméricos foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), radiação ultravioleta (UV) e propriedades mecânicas (fator de ruptura e perfuração). De acordo com os resultados obtidos fica evidenciado que o teor de argila organofílica afetou a morfologia e a resistência mecânica dos filmes de polipropileno. Os dados de difratometria de raios X evidenciam que possivelmente estruturas mistas tenham sido obtidas. Com relação resistência mecânica, os valores do fator de ruptura e resistência à perfuração dos filmes dos híbridos foram superiores aos dos filmes da matriz polimérica.*

**Palavras-chave:** Argila organofílica, teor da argila, filmes de polipropileno.

### INTRODUÇÃO

Bentonitas modificadas quimicamente (argilas organofílicas) têm sido empregadas nas mais diversas aplicações tais como: adsorventes, agentes de controle reológico, tintas, cosméticos, fluidos de perfuração de petróleo, produtos de higiene, etc. e mais recentemente como aditivo nanométrico em polímeros para obtenção de materiais híbridos reforçados<sup>(1-3)</sup>.

A modificação das argilas naturais ou purificadas com sais orgânicos, bem como do uso de agentes compatibilizantes, permitem a intercalação de polímeros de baixa polaridade (hidrofóbicos) – como o polipropileno – entre as camadas do mineral (hidrofílico), e eventualmente a exfoliação da argila para obter a dispersão de plaquetas individuais ou em pequenas pilhas (tactóides) em escala nanométrica.

Cátions quaternários de amônio, fosfônio, imidazólio e surfactantes policatiônicos podem ser usados para tal finalidade<sup>(4)</sup>. A grande importância desta carga (bentonita organofílica) se deve ao fato de que uma pequena quantidade destas partículas (menos de 5 % em massa), uniformemente dispersas em uma matriz polimérica, pode resultar em melhoramentos das propriedades do polímero como módulo, resistência mecânica, resistência térmica, estabilidade dimensional, propriedades de barreira, retardância de chama e propriedades ópticas<sup>(5)</sup>.

Para garantir a intercalação do polímero entre as lamelas da argila fatores como tipo de surfactante empregado no processo, bem como o tipo e o teor de argila modificada devem ser considerados<sup>(6,7)</sup>. Teores elevados podem resultar na formação de aglomerados e a carga reforçante atuará como concentradores de tensões podendo reduzir propriedades mecânicas. Em contrapartida, teores muito baixos podem não ser suficientes para promover o melhoramento das propriedades as quais se deseja. Com o escopo de contribuir na ampliação de estudos relacionados ao tema, nesse trabalho o efeito do teor de argila na propriedades morfológicas e mecânicas de filmes híbridos de polipropileno/argila organofílica foram avaliados.

## 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<sup>(4)</sup>. Esta argila foi purificada e em seguida organofilizada de acordo com procedimentos reportados anteriormente<sup>(4,8,9)</sup>. 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)<sup>(10)</sup>, 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 (PP-g-MA) Polybond<sup>®</sup>3200, com 1% em massa de anidrido maléico, (índice de fluidez de 115

g/10 min a 190°C/2,16 Kg)<sup>(11)</sup>, 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. O filme da matriz polimérica PP/PP-g-MA foi codificada de F/3200. Os filmes dos híbridos de PP/PP-g-MA/argila organofílica, com 1 e 3% em massa de argila (APOC e APOCF), foram codificados como F/3200/APOC1, F/3200/APOC3, F/3200/APOCF1 e F/3200/APOCF3, respectivamente. A escolha do teor de PP-g-MA bem como do teor de argila foi feita com base nos melhores resultados de morfologia e propriedades mecânicas obtidos em estudos conduzidos pelos autores deste trabalho.

### Caracterização

*Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)* - As análises de FTIR foram realizadas em espectrofotômetro SPECTRUM 400 (FT-IR/FT-NIR) SPECTROMETER da Perkin Elmer com varredura de 4000 a 650 cm<sup>-1</sup>. As amostras foram analisadas na forma de pó.

*Difração de Raios X (DRX)* - Os padrões de raios X foram obtidos em equipamento Shimadzu XDR-7000 a 40kV e 30mA, com um comprimento de onda  $\lambda_{CuK\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$  e uma velocidade de varredura de 2°/min. As argilas e os híbridos foram examinados em um intervalo de 2 $\theta$  entre 2 e 30 graus e 2 e 12 graus, respectivamente.

Radiação ultravioleta (UV) - As análises de UV das amostras na forma de filmes foram conduzidas em um espectrofotômetro UV Mini -1240 da Shimadzu com varredura de 800 a 190  $\text{cm}^{-1}$ .

Propriedade Mecânica de 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<sup>(12)</sup>. Filmes com 25 cm de comprimento e 5cm de largura foram empregados para o referido ensaio e os dados reportados correspondem a uma média de dez medidas.

Propriedade Mecânica 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<sup>(12)</sup>.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com os espectros no infravermelho (Figura 1), na argila purificada não é detectada a presença de bandas na faixa compreendida entre 2928 e 2849  $\text{cm}^{-1}$ . Entretanto, para as argilas modificadas organicamente (APOC e APOCF) observa-se o surgimento de duas bandas nessa faixa (2928 - 2849  $\text{cm}^{-1}$ ), correspondentes aos modos de deformação assimétrica e simétrica do grupo  $\text{CH}_2$ . Observa-se também, a presença de uma banda na região próxima de 1471  $\text{cm}^{-1}$  correspondente a deformação assimétrica dos grupos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ . O surgimento dessas bandas de estiramento na mesma faixa das apresentadas pelos surfactantes puros<sup>(4)</sup> é um indicativo da presença dos surfactantes alquil amônio (C) e alquil fosfônio (F) e sugere a obtenção de argilas organofílicas<sup>(13-15)</sup>.

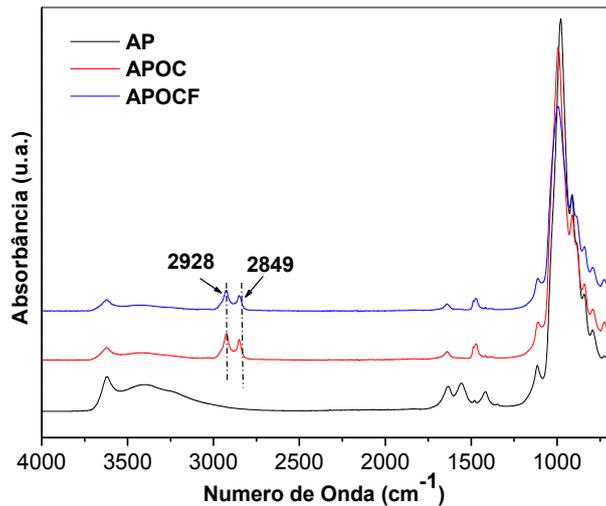


Figura 3. Espectros de infravermelho das argilas.

Os padrões de raios X das argilas organofílicas APOC e APOCF (Figura 2) mostram 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<sup>(16,17)</sup> e confirmam os resultados obtidos nos espectros de FTIR (Figura 1).

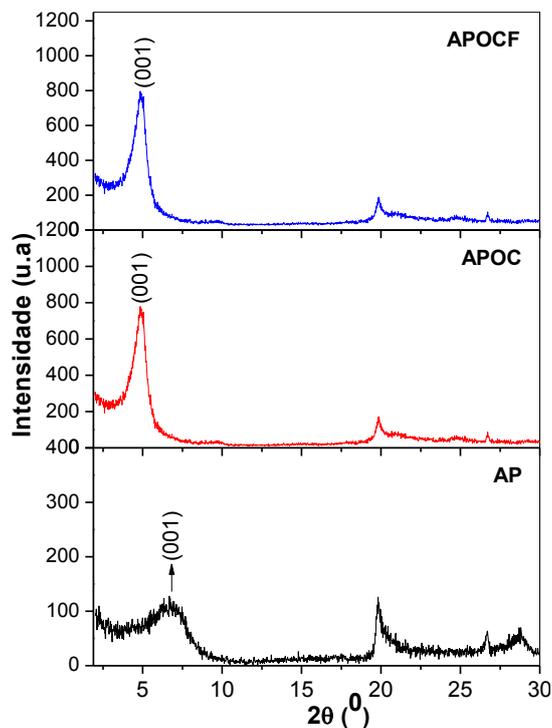


Figura 2. Difratogramas das bentonitas.

Nas Figuras 3 (a) e (b) podemos observar o surgimento de picos em torno de 1,7nm, valor próximo ao  $d_{001}$  apresentado pelas argilas APOC e APOCF (1,8 nm), após a diluição dos concentrados (3200/APOC1, 3200/APOC3, 3200/APOCF1 e 3200/APOCF3) na matriz polimérica (F/3200), independente do teor de argila empregado (1% ou 3% em massa). Acredita-se que este comportamento esteja associado à decomposição do sal orgânico utilizado na temperatura de processamento empregada (200°C), levando a um colapso da estrutura da argila<sup>(4,18)</sup>. Hedayati & Arefazar (2009)<sup>(19)</sup> obtiveram resultado semelhante após a diluição do masterbath PP-g-MA/Cloisite 15A. Outra explicação é que as condições de processamento não tenham sido adequadas para promover uma adequada dispersão e esfoliação da argila. Nam et al(2001)<sup>(20)</sup> e Garcia-López (2003)<sup>(21)</sup> ressaltam a importância das condições de processamento na obtenção de nanocompósitos poliméricos. Condições inadequadas de processamento (tempos, temperaturas, cisalhamento, tipo de rosca) podem fazer com que as cargas não sejam adequadamente dispersas e que microcompósitos convencionais ou estruturas mistas sejam obtidas, o que parece ter ocorrido neste nos sistemas investigados.

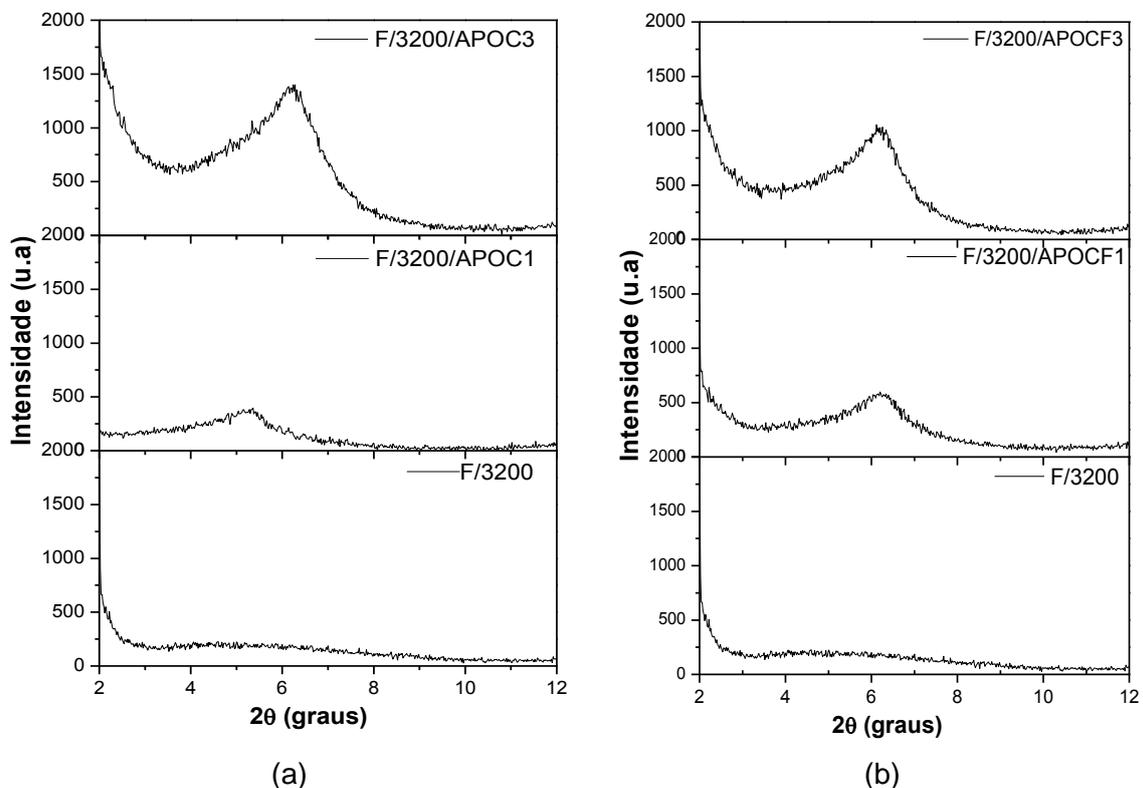


Figura 3. Difratogramas dos filmes planos.

A presença das argilas na matriz compatibilizada PP/PP-g-MA (F/3200) não interferiu forma significativa na passagem da radiação dos filmes (Figura 4.), o que era de se esperar em função do baixo teor de carga empregado e da dispersão da mesma em escala manométrica dentro da matriz polimérica. Segundo a literatura<sup>(22)</sup> baixos teores de carga não levam a reduções significativas na transmissão da luz UV, mantendo a transparência por longas extensões em função da alta dispersão da argila na matriz. Para os híbridos contendo 3% em massa observa-se uma leve redução na transmissão de radiação quando comparado ao híbrido contendo 1% em massa de argila.

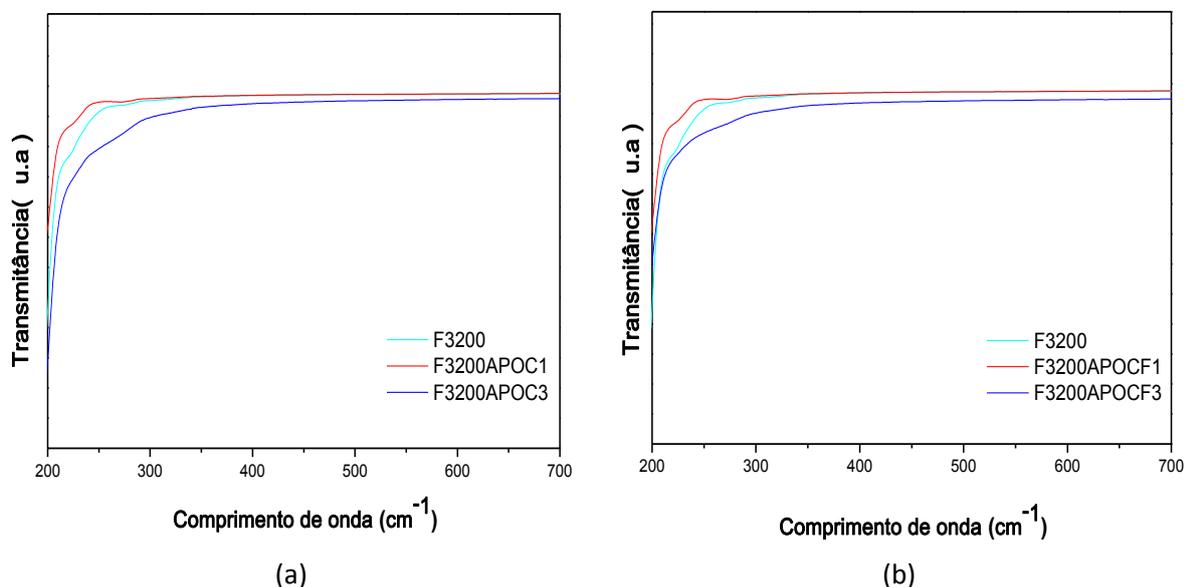


Figura 4. Espectros na região ultravioleta dos filmes

Comparado a matriz polimérica (F/3200) o fator de ruptura (Figura 5) apresentado pelos híbridos (F/3200/APOC1, F/3200/APOC3, F/3200/APOCF1 e F/3200/APOCF3) em todos os casos foi levemente superior, maior valor foi observado para o caso onde os híbridos foram preparados com 1% de argila APOC (F/3200/APOC1). Segundo a literatura<sup>(23)</sup>, as propriedades mecânicas dos nanocompósitos podem ser melhoradas quando partículas de argila estão bem dispersas na matriz polimérica e quando uma boa afinidade entre as fases é atingida. Obviamente, quando a interação polímero-argila é melhorada, as tensões são muito mais efetivamente transferidas da matriz polimérica para a carga inorgânica e, portanto, um aumento maior nas propriedades mecânicas é esperado. Assim, a interação polímero-argila parece ser o fator determinante nas propriedades

mecânicas dos nanocompósitos preparados com 1% de argila, uma vez que o híbrido F/3200/APOC1 sugere um nível de intercalação da argila pelo polímero um pouco superior ao apresentado pelo híbrido F/3200/APOC3, conforme Figura 3. Além disso, é possível que o menor teor de argila resulte em uma maior orientação das camadas de argila e das cadeias poliméricas o que pode resultar em um maior efeito reforçante<sup>(24)</sup>.

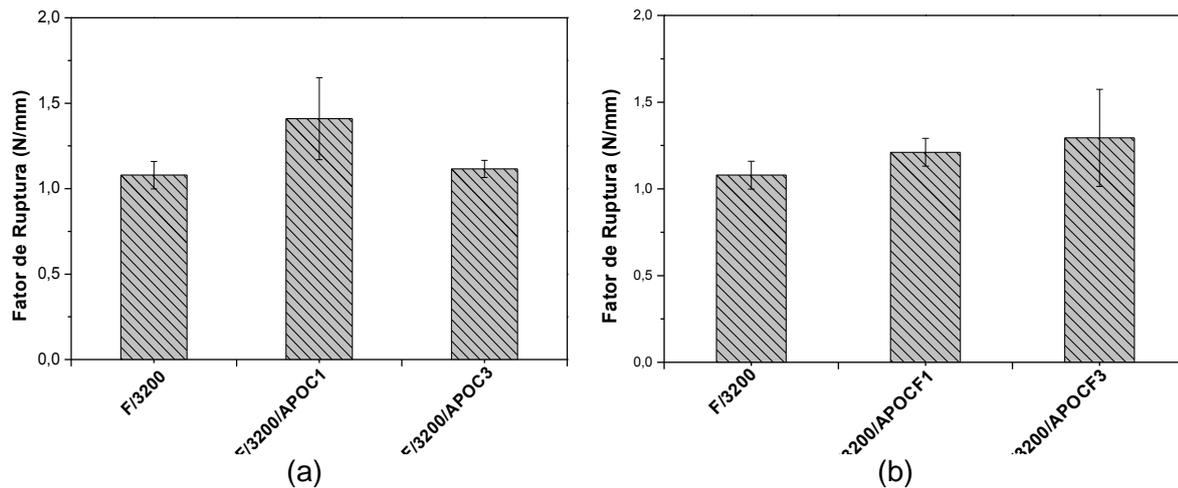


Figura 5. Fator de ruptura dos filmes dos.

De acordo com a Figura 6 de uma forma geral a adição de argila aos filmes da matriz polimérica (F/3200) resultou em aumentos significativos da resistência a perfuração dos filmes, especialmente para os filmes dos híbridos contendo 1% das argilas organofílicas (F3200/APOC1 e F3200/APOCF1). O aumento das propriedades de resistência à perfuração, em comparação ao filme do polímero não carregado (F/3200), pode está associado com as fortes interações polímero-argila que permitem a efetiva transferência das tensões da matriz para a carga, corroborando com os resultados de resistência a tração (Figura 5) e encontrados na literatura<sup>(24)</sup>.

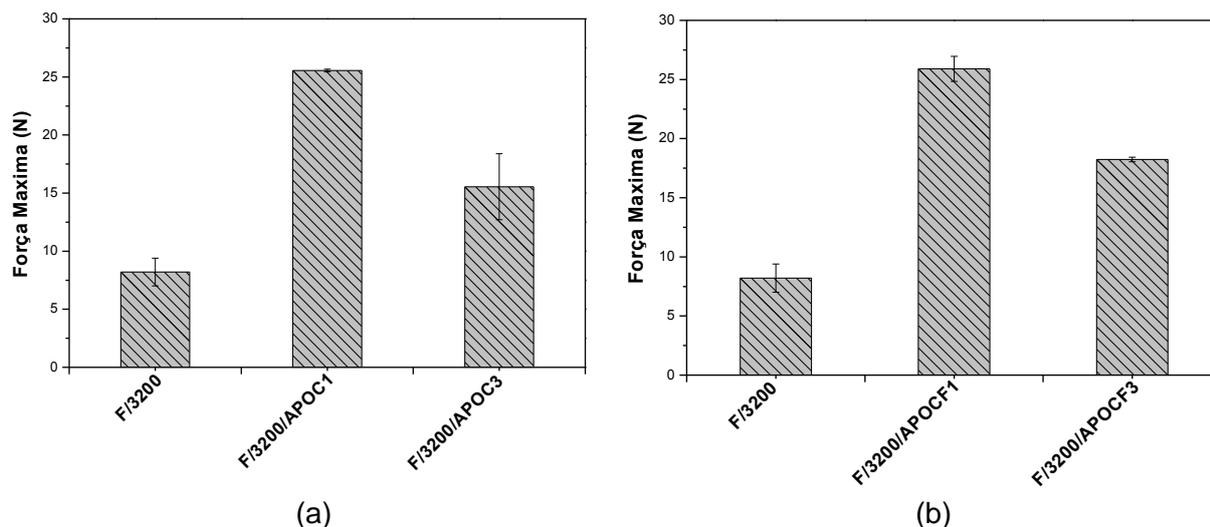


Figura 14. Resistência à Perfuração dos filmes.

## CONCLUSÕES

De acordo com os resultados o teor de argila organofílica afetou a morfologia e a resistência mecânica dos filmes de polipropileno. Dados de difratometria de raios X evidenciaram que possivelmente estruturas mistas tenham sido obtidas. Com relação a resistência mecânica, os valores do fator de ruptura e de resistência à perfuração dos filmes dos híbridos (F/3200/APOC1, F/3200/APOC3, F/3200/APOCF1 e F/3200/APOCF3) foram superiores aos dos filmes da matriz polimérica (F/3200).

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES e ao PIBIC/CNPq/UFCG pelo financiamento do projeto e concessão da bolsa, respectivamente. 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. ABREU, D.A. P.; LOSADA, P. P.; ÂNGULO, I.; CRUZ, J.M. et al. Development of new polyolefin films with nanoclays for application in food packaging. *Eur. Polym. J.*, v.43, p. 2229–2243, 2007.

2. 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*, v. 20, n. 2, p. 121-125, 2010.
3. ARAÚJO, A. R. A.; MESQUITA; W. B.; CANEDO, E. L.; RAPOSO, C. M. O.; ANDRADE, D. L. A. C. S. CARVALHO, L. H.; SILVA, S. M. L. Desenvolvimento de filmes de nanocompósitos polipropileno/argila organofílica para embalagens. *Polímeros*, v.. 22, n. 3, p. 238-244, 2012.
4. 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 *J Therm Anal Calorim* , v.100, n.2, p. 563-569, 2010.
5. UTRACKI, L. A. Clay-Containing Polymeric Nanocomposites. Ed. Rapra Technology Limited. United Kingdom, 2004.
6. 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.
7. MOORE, G. Nanotecnologia em embalagens. Tradução: Edison Zacarias da Silva. São Paulo: Editora Blucher, 2010, v.2.
8. 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.
9. 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.
10. BRASKEM – Ficha técnica do produto PP HP525M. Disponível em: <http://www.activas.com.br/fichas/braskem/pp/homopolimero/hp525m.pdf> Acesso em Março de 2013.
11. CHEMTURA - Ficha técnica do produto. Disponível em: <http://www.specialchem4polymers.com/tds/polybond->

- [3200/chemtura/9375/index.aspx?q=polybond%203200](http://3200/chemtura/9375/index.aspx?q=polybond%203200)>. Acesso em março. 2012.
12. 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), 2002. p.267.
  13. COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. Introduction to infrared and Raman and spectroscopy, 3a. edição. New York: Academic Press, 1990.
  14. MADEJOVÁ, J. FTIR techniques in Clay mineral studies, V. Spectroscopy.,v. 31, p. 1-10, 2003
  15. XI, Y.; DING, Z.; HE, H.; FROST, R. L. Infrared spectroscopy of organoclays synthesized with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide. Spectrochimica Acta Part A, v. 61, p. 515-525, 2005.
  16. 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.
  17. 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.
  18. LEITE, I. F.; RAPOSO, C. M. O.; CARVALHO, L. H.; SILVA, S. M. L. . Efeitos de diferentes argilas organofílicas nas propriedades de compósitos PET/Bentonita. Revista Matéria, v. 11, n. 4, p. 260-266, 2006.
  19. HEDAYATI, A.; AREFAZAR, A. Multi-scale analysis of polypropylene based organoclay containing composites, Part 1: Morphology. Polymer Testing. n.28 p.128–138, 2009.
  20. NAM, P. H.; MAITI, P.; OKAMOTO, M.; KOTAKA, T.; HASEGAWA, N.; USUKI, A. A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/clay nanocomposites. Polymer, v. 42, p.9633–9640, 2001.
  21. 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, p. 945-950, 2003.

22. SANCHEZ-GARCIA, M. D.; LAGARON J. M. Novel Clay-Based Nanobiocomposites of Biopolyesters with Synergistic Barrier to UV Light, Gas, and Vapour. *Journal of Applied Polymer Science*. V. 118, p.188-199, 2010.
23. FERREIRA, K. R. M.; LEITE, I. F.; SIQUEIRA, A. S.; RAPOSO, C. M. O.; CARVALHO, L. H.; SILVA, S. M. L. Uso de argila organofílica na compatibilização de Misturas PP/EPDM. *Polímeros* vol. 21, p. 421-428, 2011.
24. PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; GUIMARÃES, T. R. Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 16, p. 136-140, 2006.

## **POLYPROPYLENE/ORGANOCLAY FILMS. EFFECT OF THE CLAY CONTENT ON THE MORPHOLOGY AND MECHANICAL PROPERTIES**

### **ABSTRACT**

In this work, the effect of organoclay content on the morphology and strength of the polypropylene films was investigated. Two organoclays (APOC and APOCF) were dispersed in the polypropylene (PP) matrix compatibilized with 15 wt% of polypropylene modified with maleic anhydride (PP-g-MA) by melt intercalation process in an extruder of flat film. The organoclays were characterized by X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (IR). The polymeric films were characterized by X ray diffraction (XRD), ultraviolet (UV) and mechanical properties (breaking factor and maximum strength). The morphology and strength of films were affected by organoclay content. X ray diffraction indicates that possibly mixed structures were obtained. The breaking factor and maximum strength of the hybrids films were higher to polymeric matrix.

**Key-words:** Organoclay, clay content, nanocomposite films.