

INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO E ADIÇÃO DE COMPATIBILIZANTE NA DISPERSÃO DE ARGILA MONTMORILONITA (MMT) NA MATRIZ DE POLIPROPILENO (PP)¹

Yuri Raphael Oliveira Mizukami²
Adriana Martinelli Catelli de Souza³

Resumo

Neste trabalho, foi estudada a influência das condições de processamento (extrusão) e da concentração do compatibilizante (PP-*g*-MA) na dispersão da argila montmorilonita (MMT) na matriz de polipropileno (PP). As composições foram planejadas utilizando-se um planejamento estatístico tipo 2³ com ponto central que permitisse evidenciar o efeito de 3 variáveis: R1 (concentração de compatibilizante), R2 (temperatura do cilindro da extrusora) e R3 (velocidade de rotação das roscas da extrusora) na distância basal referente ao plano (001) da argila MMT (obtida por difração de raios X). O modelo de regressão múltipla obtido mostrou que o aumento da concentração de PP-*g*-MA atuou positivamente e que a interação entre a temperatura e a concentração de PP-*g*-MA atuou negativamente, respectivamente, para aumentar o espaçamento basal da argila MMT.

Palavras-chave: Nanocompósitos; Polipropileno; Montmorilonita.

INFLUENCE OF PROCESSING CONDITIONS AND COMPATIBILIZER CONCENTRATION ON THE DISPERSION OF MONTMORILLONITE CLAY (MMT) IN A POLYPROPYLENE (PP) MATRIX

Abstract

In this work, the influence of processing conditions (extrusion) and compatibilizer (PP-*g*-MA) concentration on the dispersion of montmorillonite clay (MMT) in polypropylene (PP) matrix was studied. The compositions are designed using a 2³ experimental design to observe the effect of three variables: R1 (the compatibilizer PP-*g*-MA content), R2 (the extruder barrel temperature) and R3 (the rotational speed of the extruder screws) on basal spacing of the clay MMT. The multiple regression model obtained showed that the increase of PP-*g*-MA concentration acted positively and that the interaction between the temperature and PP-*g*-MA concentrations acted negatively, respectively, to increase the basal spacing of the clay MMT.

Key words: Nanocomposites; Polypropylene; Montmorillonite.

¹ Contribuição técnica ao 67^o Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Aluno do curso de Engenharia de Materiais, Centro Universitário da FEI, SP, Brasil; yraphael_14@hotmail.com.

³ Doutora em Engenharia de Materiais pela Escola Politécnica da USP, Profa. Dra. do Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo - SP, Brasil; amcsouza@fei.edu.br.

1 INTRODUÇÃO

O polipropileno (PP) é um termoplástico que possui inúmeras utilizações por conta das suas boas propriedades e baixo custo. No entanto, para determinadas aplicações em engenharia, são necessários propriedades que não são atendidas por este polímero. Felizmente, existem técnicas que podem ser utilizadas para modificar as propriedades do mesmo para adequá-lo corretamente a uma dada condição de uso. Um meio que vem sendo bastante utilizado seria a obtenção de nanocompósitos através da adição de filossilicatos naturais, tais como, a argila montmorilonita (MMT) em matrizes poliméricas afim de melhorar as propriedades mecânicas, térmicas etc.⁽¹⁾ Contudo, para que tal melhoria ocorra é necessário que a afinidade química de ambos os constituintes do nanocompósito seja o mais elevada possível. Como o PP é um material apolar e hidrofóbico, sua afinidade com a argila montmorilonita que é hidrofílica e polar se torna bastante baixa.⁽¹⁾

Deste modo, a intercalação das cadeias poliméricas do PP, no estado fundido, entre as lamelas das partículas de montmorilonita pode ser facilitada pela presença de um compatibilizante polar. No caso da matriz de PP, o polipropileno grafitizado com anidrido maleico (PP-g-MA) é muito utilizado. Dependendo do grau de dispersão alcançado e da adesão interfacial, proporcionada pelo compatibilizante polar, é possível induzir a intercalação das cadeias no espaço intralamelar da montmorilonita e provocar sua expansão basal. Neste caso, tem-se uma morfologia dita intercalada. Outra possibilidade a ser investigada é se ocorre esfoliação total ou parcial da estrutura cristalina da montmorilonita que pode ser evidenciada pelo desaparecimento dos picos difração ou pela redução significativa das intensidades relativas dos picos presentes no difratograma dessa argila dispersa no PP.^(2,3) A princípio, a dispersão da montmorilonita na matriz de PP, no estado fundido, pode também ser influenciada pelas condições de processamento que foram investigadas neste trabalho como temperatura e velocidade de rotação da rosca.⁽⁴⁾ Os nanocompósitos de PP obtidos, por essa técnica, geralmente, apresentam melhores propriedades mecânicas e térmicas, em relação a matriz PP pura.

Este trabalho tem como principal objetivo a obtenção de nanocompósitos constituídos por argila montmorilonita (MMT) com matriz de polipropileno (PP) variando-se as condições de processamento (temperatura e velocidade de rotação das roscas da extrusora) e concentração de compatibilizante adicionado com o objetivo de estudar a influência destas variáveis nas características morfológicas, propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos obtidos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais Utilizados

Os materiais utilizados neste trabalho foram:

- matriz: polipropileno (PP) HP550K fornecido pela empresa Quattor;
- compatibilizante: copolímero de polipropileno grafitizado com anidrido maleico Polybond (PP-g-MA); e
- nanopartícula: argila montmorilonita (MMT) Cloisite 20A. Esta argila já é modificada com um sal quaternário de amônia e foi doada pela empresa Buntech Tecnologia de Insumos.

2.2 Métodos

Os nanocompósitos foram obtidos por uma mistura em estado fundido através de extrusão. O equipamento utilizado foi uma extrusora de rosca dupla corrotacional Thermocientific Haake Rheomex modelo PTW 16 pertencente ao Laboratório de Materiais do Centro Universitário da FEI. Foi utilizado um planejamento estatístico tipo 2^3 com ponto central para preparação dos compósitos. As variáveis investigadas foram a concentração de PP-*g*-MA, a temperatura do cilindro da extrusora e a velocidade de rotação das roscas da extrusora. A Tabela 1 apresenta o planejamento fatorial 2^3 com as variáveis codificadas e decodificadas adotadas na pesquisa. A concentração de argila foi mantida constante (5% em massa). Antes do processamento a argila MMT foi seca em uma estufa a 120°C durante 24 horas.

Tabela 1. Composição das formulações conforme planejamento fatorial 2^3

Formulação	Variáveis codificadas			Variáveis decodificadas		
	R1	R2	R3	PP- <i>g</i> -MA (% em massa)	Temperatura (°C)	Rotação da Rosca (rpm)
1	-1	-1	-1	5	180	150
2	-1	1	-1	5	200	150
3	-1	-1	1	5	180	450
4	-1	1	1	5	200	450
5	0	0	0	10	190	300
6	1	-1	-1	15	180	150
7	1	1	-1	15	200	150
8	1	-1	1	15	180	450
9	1	1	1	15	200	450

Com os pellets da extrusão utilizou-se uma prensa para comprimi-los a uma temperatura de 200°C para preparação de 5 amostras de filmes finos para cada condição da Tabela 1.

Em seguida foram feitos os ensaios de difração de raios X (DRX) em um aparelho XRD-6000 Shimadzu, com radiação $K\alpha$ do cromo (2,28 Å), tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, varredura de 2° à 10° e velocidade de varredura de 2°/min. Com os resultados adquiridos pelo DRX é possível obter o valor de 2θ que, por sua vez, é utilizado na equação da Lei de Bragg para o cálculo da distância basal ($d(001)nm$) da argila MMT.⁽¹⁾ Foram analisadas 5 amostras de cada nanocompósito obtido.

Um polinômio ortogonal foi obtido ajustando-se a distância basal ($d(001)$) da argila MMT em função das variáveis investigadas. O polinômio foi ajustado considerando-se todos os valores de $d(001)$, estimados a partir dos difratogramas de raios X num total de 45 valores. Os coeficientes do polinômio ajustado foram avaliados pelo teste *t-student*, adotando-se um nível de significância, p (teste *t-student*) de 0,05% ou 5%. A significância e o grau de explicação do modelo polinomial proposto foram avaliados utilizando-se o teste de F (*Fisher*) e o coeficiente de correlação múltiplo ajustado (R^2), respectivamente.

Após a análise das variáveis significativas para a distância basal da argila MMT, foram escolhidos dois nanocompósitos para se realizar os ensaios de tração e resistência ao impacto. Foram mantidas as condições de processamento

(temperatura do cilindro = 180°C e rotação da rosca = 150 rpm) e variou-se a concentração de PP-*g*-MA adicionado (5% e 15% em massa).

Os corpos de prova de tração e impacto foram obtidos por injeção utilizando-se uma injetora Battenfeld HM60/350, sendo Tmolde (temperatura de molde) = 30°C; perfil de temperatura durante a injeção sendo T1 = 193, T2 = 193, T3 = 195 e T4 = 198; Pinjeção = 700 bar e Precalque = 560 bar; e tre cristalização = 25 s.

Os ensaios de tração foram realizados em Máquina Universal de Ensaios - Instron, conforme norma ASTM D-638,⁽⁵⁾ utilizando célula de carga de 500 kg. O ensaio foi realizado a temperatura ambiente e com a velocidade do travessão de 50 mm/min.

Os ensaios de resistência ao impacto Charpy foram realizados com pêndulo de 2,19 kg, utilizando-se corpos de prova com entalhe em “V” de 2 mm, de acordo com a norma ASTM D6110.⁽⁶⁾ As diferenças estatísticas entre as propriedades mecânicas (módulo de elasticidade aparente, deformação na ruptura, resistência à tração e resistência ao impacto) dos materiais compósitos obtidos e do PP puro foram avaliadas, através da análise de variância (Anova), adotando o mesmo nível de significância *p* (teste *t-student*) de 0,05% ou 5%.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização Morfológica dos Compósitos

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X da argila montmorilonita (MMT) e dos nanocompósitos de (Polipropileno + argila montmorilonita + compatibilizante _ PP + MMT + PP-*g*-MA), com diferentes concentrações de compatibilizante, obtidos em diferentes condições de processamento (velocidade de rotação das roscas e temperatura do cilindro da extrusora). Pode-se observar que não houve uma esfoliação das folhas de silicato da argila MMT na matriz de PP já que há a presença de picos no ângulo 2 θ (referente ao plano 001 da argila MMT). Uma dispersão totalmente esfoliada não apresentaria pico nenhum, pois, quando isso ocorre às folhas de silicato estão totalmente desordenadas não sendo possível a obtenção de um distanciamento basal regular. Pode-se observar também que houve, para algumas condições, um pequeno deslocamento para valores menores do ângulo 2 θ (referentes ao plano 001 da argila MMT) presente nos nanocompósitos de PP + MMT + PP-*g*-MA em relação à argila MMT pura, o que evidencia aumento na distância basal, ou seja, a provável intercalação das moléculas de PP nas galerias da argila MMT.

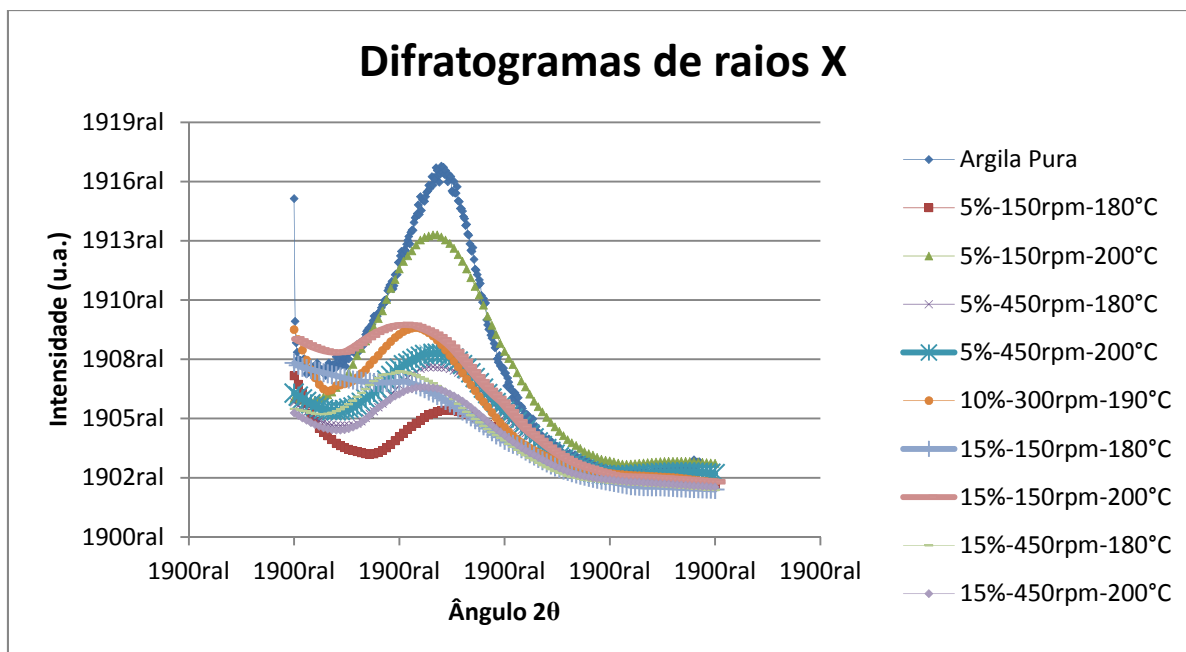


Figura 1. Difratograma da argila pura e dos nanocompósitos resultantes da extrusão.

A Tabela 2 apresenta os valores dos ângulos 2θ obtidos pelo ensaio de difração de raios X e dos respectivos espaçamentos basais calculados da argila MMT pura e da argila MMT presente nos diferentes nanocompósitos.

Tabela 2. Resultados obtidos das análises com DRX

% PP-g-MA	Temperatura	Rotação da rosca	2θ	d(001) nm
0	-	-	4,8	2,72
5	180	150	4,83(±0,20)	2,76(±0,05)
5	200	150	4,53(±0,17)	2,90(±0,06)
5	180	450	4,78(±0,27)	2,67(±0,09)
5	200	450	4,67(±0,12)	2,83(±0,04)
10	190	300	4,30(±0,13)	3,07(±0,08)
15	180	150	4,21(±0,26)	3,20(±0,00)
15	200	150	4,24(±0,10)	3,11(±0,05)
15	180	450	4,08(±0,11)	3,17(±0,07)
15	200	450	4,42(±0,24)	3,03(±0,12)

A Equação 1 apresenta o modelo de regressão múltipla que prediz o comportamento da variável dependente distância basal da argila MMT referente ao plano (001) (d(001)), dentro dos níveis estabelecidos no planejamento fatorial. Foram incluídas no modelo apenas as variáveis independentes e suas interações que apresentaram $p \leq 0,05$ (intervalo de confiança igual a 95%).

$$d(001) = 2,97(\pm 0,02) + 0,17((\pm 0,02)*R1 - 0,07(\pm 0,02)*R1*R2 \quad (R^2=0,55) \quad (1)$$

Embora o coeficiente de determinação ajustado (R^2) do modelo obtido não se apresentou elevado, pode-se observar através do modelo de regressão múltipla que

o aumento da concentração de PP-*g*-MA atuou positivamente para aumentar o espaçamento basal da argila MMT. A temperatura de processamento não apareceu como variável com grau de significância dentro do nível 0,05. Somente sua interação com a concentração de PP-*g*-MA atuou negativamente para aumentar o espaçamento basal da argila MMT. A velocidade de rotação das roscas não apareceu como variável com grau de significância dentro do nível 0,05, nem suas interações com as outras variáveis analisadas.

3.2 Propriedades Mecânicas

Nesta etapa do trabalho, dois nanocompósitos foram caracterizados quanto as suas propriedades mecânicas. Os dois nanocompósitos escolhidos foram os que foram processados nos limites inferiores da temperatura do cilindro (180°C) e da rotação da rosca (150 rpm). Analisou-se o limite inferior e superior da concentração de PP-*g*-MA adicionado. A Tabela 3 apresenta os resultados dos ensaios de tração e de resistência ao impacto do PP puro e dos nanocompósitos obtidos na condição de processamento: temperatura do cilindro = 180°C e rotação da rosca = 150 rpm e com adição de 5% e 15% em massa de PP-*g*-MA.

Tabela 3. Propriedade mecânicas do PP puro e dos nanocompósitos obtidos

Propriedade Mecânica	PP puro	PP + MMT +PP- <i>g</i> -MA	
		180°C-150 rpm 5% PP- <i>g</i> -MA	180°C-150 rpm 15% PP- <i>g</i> -MA
Resistência à tração (Mpa)	28,5 (±0,6)	32,3 (±0,5)	32,6 (±0,6)
Deformação na ruptura(%)	327 (±81)	245 (±26)	337 (±95)
Módulo de elasticidade aparente à 0,3%(MPa)	1295 (±120)	1480 (±278)	1834 (±203)
Resistência ao Impacto (J/m)	35 (±1)	18 (±2)	17 (±2)

As diferenças estatísticas entre as propriedades mecânicas (módulo de elasticidade aparente, deformação na ruptura, resistência à tração e resistência ao impacto) dos materiais compósitos obtidos e do PP puro foram avaliadas, através da análise de variância (Anova), adotando o mesmo nível de significância *p* (teste *t-student*) de 0,05% ou 5%. Primeiramente, avaliou-se a diferença estatística entre os dois compósitos obtidos com o objetivo de se avaliar a influência da concentração de PP-*g*-MA adicionada. A Tabela 4 apresenta os resultados da análise de variância (Anova) das propriedades mecânicas avaliadas.

Tabela 4. Análise de variância (Anova) das propriedades mecânicas: comparação entre os nanocompósitos obtidos (influência da concentração de PP-g-MA)

Propriedade	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-p	F crítico
Resistência à Tração	Entre grupos	0,386	1	0,386	1,178	0,292	4,414
	Dentro dos grupos	5,902	18	0,327917			
	Total	6,289	19				
Módulo de elasticidade aparente à 0,3%	Entre grupos	557089	1	557089	8,109	0,012	4,494
	Dentro dos grupos	1099152	16	68697,03			
	Total	1656241	17				
Deformação (%)	Entre grupos	42183,03	1	42183,03	7,846	0,012	4,414
	Dentro dos grupos	96776,44	18	5376,469			
	Total	138959,5	19				
Resistência ao Impacto (J/m)	Entre grupos	7,2	1	7,2	1,810	0,195	4,414
	Dentro dos grupos	71,6	18	3,977778			
	Total	78,8	19				

Pode-se observar que para o módulo de elasticidade aparente e para a deformação, o valor-p é menor que o nível de significância do teste (0,05). Estes resultados indicam que, os valores destas propriedades mecânicas dos dois compósitos obtidos apresentam diferenças significativas. Já para as propriedades de resistência à tração e resistência ao impacto, o valor-p é maior que o nível de significância do teste (0,05), indicando os valores destas propriedades mecânicas não apresentam diferenças significativas. Portanto, o aumento na concentração de PP-g-MA adicionado no compósito promoveu aumento significativo no módulo de elasticidade aparente e na deformação e não afetou a resistência à tração e a resistência ao impacto.

Análise similar foi realizada avaliando-se a diferença estatística das propriedades mecânicas entre os dois compósitos obtidos e o PP puro com o objetivo de se avaliar o efeito da adição de argila MMT nas propriedades mecânicas do PP. A Tabela 5 apresenta os resultados da análise de variância (Anova) das propriedades mecânicas avaliadas.

Tabela 5. Análise de variância (Anova) das propriedades mecânicas: comparação entre os nanocompósitos obtidos e o PP puro (influência da adição de argila MMT)

Propriedade	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-p	F crítico
Resistência à Tração	Entre grupos	101,319	2	50,65948	132,911	1,06E-14	3,354
	Dentro dos grupos	10,29111	27	0,381152			
	Total	111,6101	29				
Módulo de elasticidade aparente à 0,3%	Entre grupos	1313173	2	656586,4	13,043	0,000132	3,385
	Dentro dos grupos	1258503	25	50340,12			
	Total	2571676	27				
Deformação (%)	Entre grupos	47500,79	2	23750,4	3,83776 5	0,037176	3,443
	Dentro dos grupos	136149,2	22	6188,601			
	Total	183650	24				
Resistência ao Impacto (J/m)	Entre grupos	2095,8	2	1047,9	308,542	2,53E-19	3,354
	Dentro dos grupos	91,7	27	3,396296			
	Total	2187,5	29				

Pode-se observar que para as todas as propriedades mecânicas analisadas, o valor-p é menor que o nível de significância do teste (0,05). Estes resultados indicam que estas propriedades apresentam diferenças significativas quando comparamos as propriedades dos compósitos com o polímero puro. Portanto, a adição de argila MMT na matriz de PP promoveu um aumento significativo na resistência à tração, módulo de elasticidade aparente e deformação dos compósitos em relação ao material puro PP. Por outro lado, a adição de argila MMT promoveu um decréscimo na resistência ao impacto dos compósitos em relação ao material puro PP.

4 CONCLUSÃO

Através de análises de DRX observou-se que não houve esfoliação das folhas de silicato da argila MMT na matriz de PP. Pode-se observar que houve, para algumas condições, um pequeno deslocamento para valores menores do ângulo 2θ (referentes ao plano 001 da argila MMT) presente nos nanocompósitos de PP + MMT + PP-g-MA em relação à argila MMT pura, o que indicaria uma provável intercalação das moléculas de PP nas galerias da argila MMT. Pode-se observar através do modelo de regressão múltipla que o aumento da concentração de PP-g-MA atuou positivamente para aumentar o espaçamento basal da argila MMT. As variáveis temperatura de processamento e velocidade de rotação das roscas não apareceram como variáveis com grau de significância dentro do nível 0,05. Somente a interação da variável temperatura de processamento com a concentração de PP-g-MA atuou negativamente para aumentar o espaçamento basal da argila MMT. A análise de variância das propriedades mecânicas dos dois compósitos obtidos indicou que o aumento na concentração de PP-g-MA adicionado no compósito promoveu um aumento significativo no módulo de elasticidade aparente e na

deformação dos compósitos e não afetou a resistência à tração e a resistência ao impacto.

A análise de variância das propriedades mecânicas dos dois compósitos obtidos e do PP puro indicou que a adição de argila MMT promoveu um aumento significativo na resistência à tração, módulo de elasticidade aparente e deformação dos compósitos em relação ao material puro PP. Por outro lado, a adição de argila MMT promoveu um decréscimo na resistência ao impacto dos compósitos em relação ao material puro PP.

Agradecimentos

Ao Centro Universitário da FEI pela bolsa concedida e as empresas Quattor e Buntech, pela doação dos materiais utilizados nesta pesquisa. Aos técnicos de laboratório e aos professores, pelo apoio e dedicação.

REFERÊNCIAS

- 1 SANTOS, K. S. **Efeito das condições do processo sobre a morfologia de nanocompósitos de polipropileno com argilas organofílicas**. 2011. 116f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química.
- 2 PAIVA L. B.; L.B.; MORALES, A.R.; GUIMARÃES, T.R. **Nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita: caracterização estrutural, morfológica e de opacidade**. 2006. 10f. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais-UNICAMP.
- 3 MORELLI F. C.; FILHO A. R. **Nanocompósitos e argila montmorilonita organofílica: difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho e permeação ao vapor de água**. 2009. 7f. Anais do 10^o Congresso Brasileiro de Polímeros - Universidade Federal de São Paulo.
- 4 PAIVA L. B.; MORALES A. R. **Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, São Paulo, v. 16, n^o 2, p. 136-140, 2006.
- 5 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D638-08**. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. West Conshohocken, Pennsylvania, 2008.
- 6 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D6110-08**. Standard Test Method for Determining the Charpy Impact Resistance of Notched Specimens of Plastics. West Conshohocken, Pennsylvania, 2008.