

ESTUDO DA FOTOOXIDAÇÃO DE COMPÓSITOS PP/MONTMORILONITA

Marcia Bär¹, Carlos J. F. Granado^{2*}

¹ Programa de Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais - Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG, Ponta Grossa -PR

^{2*} Departamento de Engenharia de Materiais - Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG, Ponta Grossa -PR

O objetivo deste trabalho foi produzir compósitos de PP/bentonita sódica e PP/bentonita organofílica pelo método de intercalação no estado fundido e avaliar a degradação devido a exposição à irradiação ultravioleta. Os resultados de raios-X mostraram que as amostras com bentonita natural tiveram uma melhor interação com o polímero, e formaram um nanocompósito intercalado. Os efeitos dos raios UV na degradação já são perceptíveis após 24 hs de exposição. As amostras apresentam os mesmos foto-produtos e na mesma proporção até 240 hs de exposição UV; com 480 hs, o compósito formado pela argila organofílica apresenta uma degradação mais acentuada. As trincas superficiais aumentaram com o tempo de degradação. A degradação ocorre devido as impurezas cromóforas presentes nas amostras, desta forma, amostras em cuja composição tem argila sódica são mais degradadas, e no caso da argila organofílica ainda tem a presença do sal de amônio que também contribui para o aumento da degradação.

Palavras-chave: Degradação, nanocompósito, montmorilonita, polipropileno

Study of PP/Montmorilonite composites photodegradation

The objective of this work was to produce composites of PP/sodium bentonite and PP/ organophilic bentonite through melt intercalation and analyze the degradation produced by ultraviolet irradiation. The XRD results showed that the samples of nature bentonite had better interaction with de polymer and produced intercalated nanocomposite. The effect of UV irradiation on degradation was observed after 24 hours of exposition. The samples showed the same photoproducts and at the same proportion until 240 hours of UV exposition; with 480 hours the organophilize bentonite composite showed higher degradation than other ones. The superficial cracks increased with degradation time. The degradation occurs due chromophores impurities presented in the samples, thus samples with sodium clay show higher degradation, and organophilic clay contains ammonium salt that contribute to increase the degradation.

Keywords: Degradation, nanocomposite, montmorilonite, polypropylene

Introdução

Nanocompósitos baseados em polímeros e em silicatos lamelares são uma classe de materiais híbridos, compostos de uma matriz orgânica na qual estão dispersas partículas inorgânicas em dimensões nanométricas [1–2], possuindo propriedades únicas, tipicamente superiores àquelas exibidas pelos componentes individuais [3-4]. A argila mais empregada na fabricação de nanocompósitos baseados em polímeros-silicatos em camadas é a bentonita, que, a partir de um processo de purificação, se obtém seu principal componente, a montmorilonita (MMT). O polímero é reforçado quando um grande número de nanolâminas está completamente dispersa nele, por isso, porcentagens de carga baixas geram mudanças significativas nas propriedades do polímero. Em geral, dependendo do tipo de matriz polimérica, é usado de 1 a 5 % de carga [1].

A técnica mais apropriada para a preparação industrial de nanocompósitos é a dispersão da argila orgânica diretamente no polímero fundido em extrusora [5]. A degradação ocasionada pela exposição à luz solar proporciona mudanças nas propriedades químicas, físicas e mecânicas dos materiais poliméricos. Existem muitos fatores que influenciam a degradação dos materiais poliméricos, como a fotoirradiação, degradação térmica, oxidação, hidrólise, etc [6]. A consequência mais significativa da exposição a radiação UV é o efeito de fragilização do polímero, e em especial, na sua superfície; a principal razão dessa fragilização são as trincas superficiais que são formadas devido a contração da camada superficial [7-8].

A primeira reação de decomposição que ocorre durante a exposição a raios UV é a formação de radicais livres provenientes da macromolécula polimérica. A propagação é a formação de hidroperóxidos, os quais podem se decompor e produzir radicais alcóxi. Em seguida, os radicais alcóxi abstraem hidrogênio da cadeia principal do polímero e promovem a cisão da cadeia. Por fim, diferentes espécies carbonila são formadas e a matriz polimérica está degradada [6]; o polímero sofre modificações irreversíveis na sua estrutura e, conseqüentemente, também nas suas propriedades[9].

Tidjani e Wilkie [3] estudaram a fotooxidação e seus efeitos sobre a estabilidade térmica e retardamento de chama de nanocompósitos PP/MMT. A presença da argila não é efetiva no retardamento da fotooxidação; os nanocompósitos degradaram muito mais rapidamente do que o PP puro. Eles suspeitaram que a aceleração foi causada pela argila ou pela estrutura dos nanocompósito. Entretanto, uma pesquisa mais recente [6], indica que o estado de dispersão das partículas de argila na matriz polimérica, micro ou nano dispersas, tem pouca influência sobre a degradação fotooxidativa da matriz polimérica.

A formação de microtrincas na superfície contribui também na diminuição do módulo de Young e da tensão de escoamento. Foi provado que a degradação fotooxidativa é um processo heterogêneo e é concentrado em um número finito de sítios, e que leva à formação de defeitos e trincas [10].

Visto a importância dos estudos de materiais nanocompósitos, principalmente em relação a degradação por radiação ultravioleta, nesse trabalho foi estudado um nanocompósito tendo como matriz polimérica o polipropileno e como carga uma argila sódica comercial. A escolha do polímero foi devido a sua importância comercial. O argilomineral foi selecionado baseando-se principalmente na capacidade de aumentar a distância interplanar basal com a introdução de moléculas polares através da troca de cátions. O método de mistura utilizado foi a mistura do fundido, por causa da compatibilidade com métodos industriais. Foram realizados vários ensaios para caracterizar as composições obtidas após degradação acelerada por UV.

Experimental

MATERIAIS

Polipropileno

O polipropileno utilizado foi H503 homopolímero isotático, sem aditivos, fornecido pela Braskem S/A.

Argila bentonita natural e modificada

A argila modificada (BM) foi obtida a partir da argila esmectita sódica natural ARGEL CN-35 (BP) da Bentonit União Nordeste Indústria e Comércio LTDA (BUN), doada pela Fundação Hübner com capacidade de troca de cátions de 100 meq/100g. O sal quaternário de amônio usado foi o CETREMIDE (cetil trimetilamoneobrometo) com 14 a 17 carbonos, massa molecular de 336,40 g/mol. Produto doado pela Cromato Produtos Químicos LTDA.

Para o procedimento de modificação orgânica da bentonita, foi previamente realizado um processo de purificação simples, com o intuito de reduzir a quantidade de quartzo presente neste argilomineral.

Foi preparada uma dispersão com água destilada quente (80 ± 5 °C) contendo 2 % de bentonita e a porcentagem de sal equivalente a 2 % de bentonita mais 10 % em excesso. A dispersão foi mantida por 30 minutos sob agitação constante.

Decorrido o tempo de agitação, o material foi filtrado a vácuo e lavado intensamente com água destilada para remover os íons amônios não ligados [34, 45]. A argila foi colocada em estufa a 60 °C. Após seco, o material foi desaglomerado num moinho rápido de laboratório e almofariz manual (gral e pistilo) e passado em peneira mesh 635.

Preparação dos compósitos por extrusão

O PP com bentonita natural, nomeado CBP, e PP com bentonita organicamente modificada, nomeado CBM, ambos com 3 % de argila (seca a 110 °C por 48 horas), foram processados em uma extrusora de rosca dupla ($L/D = 25$, 19 mm em diâmetro), marca B&P Process Equipment and Systems, modelo MP19 – TC do DEMA-UFSCar. A velocidade de rotação das roscas foi de 170 rpm. O perfil de temperatura utilizado foi: Zona 1: 200° C, Zona 2: 200° C, Zona 3: 210° C, Zona 4: 210° C, Zona 5: 210° C. Antes da realização das misturas, o PP foi moído na forma de pó fino, em moinho criogênico (Micron Powder Systems do DEMA-UFSCar) e, em seguida, submetido à secagem em estufa de circulação de ar a 70 °C durante 40 horas.

Preparação dos corpos de prova

O material extrudado foi seco em estufa de circulação de ar a 70 °C por 6 horas e em seguida injetado com injetora BOY modelo 55M. Os corpos de prova injetados para o ensaio de

flexão estão de acordo com norma ASTM D-790. Para os ensaios de FTIR e raios-X, as amostras utilizadas foram discos prensados a quente de 1,5 mm de espessura por 6 mm de diâmetro. A prensagem foi realizada a 180 °C por 2 minutos a 5 toneladas. Todas as amostras foram mantidas a temperatura ambiente por 3 semanas antes da realização de ensaios e da exposição a UV.

Exposição Acelerada UV

O tratamento de exposição acelerada a UV foi realizado numa câmara para testes de envelhecimento acelerado BASS Equipamentos Ltda. modelo UUV-MP/2007. As lâmpadas usadas foram UVA-340. As amostras ficaram expostas por períodos de 0 – 480 h a 50 °C, sendo retiradas amostras com 24, 120, 240 e 480 horas de exposição; nomeadas como T1, T5, T10 e T20, respectivamente; e a amostra tempo zero é T0. As amostras foram ensaiadas e analisadas após ficarem estocadas a temperatura ambiente e em ambiente escuro por aproximadamente duas semanas.

Difração de Raios-X (DRX)

A caracterização das amostras foi realizada em equipamento Shimadzu, modelo XRD 6000, utilizando radiação CuK_α ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$), potência no tubo de 40Kv e corrente de 40mA a temperatura ambiente. Os difratogramas foram obtidos com a varredura na faixa de $2\theta = 3 - 10^\circ$, e com taxa de $0,05^\circ \text{ min}^{-1}$.

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

O equipamento utilizado foi um DSC Shimadzu modelo DSC60. A rampa inicial foi de 25 a 200°C, taxa de aquecimento de 10 °C/min, com uma isoterma de 10 minutos nesta temperatura e resfriamento rápido; amostra na faixa de 5 mg. Em seguida, utilizou-se uma nova rampa até 200°C, mas com resfriamento controlado (-10 °C/min) para observar a segunda etapa de fusão. Foram analisadas amostras em duplicata.

Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Os espectros de FTIR foram obtidos usando um espectrômetro Nicolet, modelo 4700, resolução de 4 cm^{-1} , frequência de 400–4000 cm^{-1} e pelo método da transmitância. Para eliminar o efeito da não uniformidade das espessuras dos filmes, os espectros foram normalizados utilizando-se o pico a 2720 cm^{-1} como referência, relacionado às vibrações moleculares angulares do grupo CH e axial do grupo CH_3 . A degradação molecular do PP foi caracterizada pelo índice de carbonila (IC).

Microscopia Ótica

A técnica de microscopia ótica foi utilizada para analisar a superfície das amostras injetadas antes e após a degradação por UV. O equipamento utilizado foi microscópio óptico OLYMPUS modelo BX-51.

Resultados e Discussão

Difração de Raios X dos compósitos

O difratograma da bentonita modificada quimicamente e o compósito preparado a partir desta, está apresentado na Figura 1.

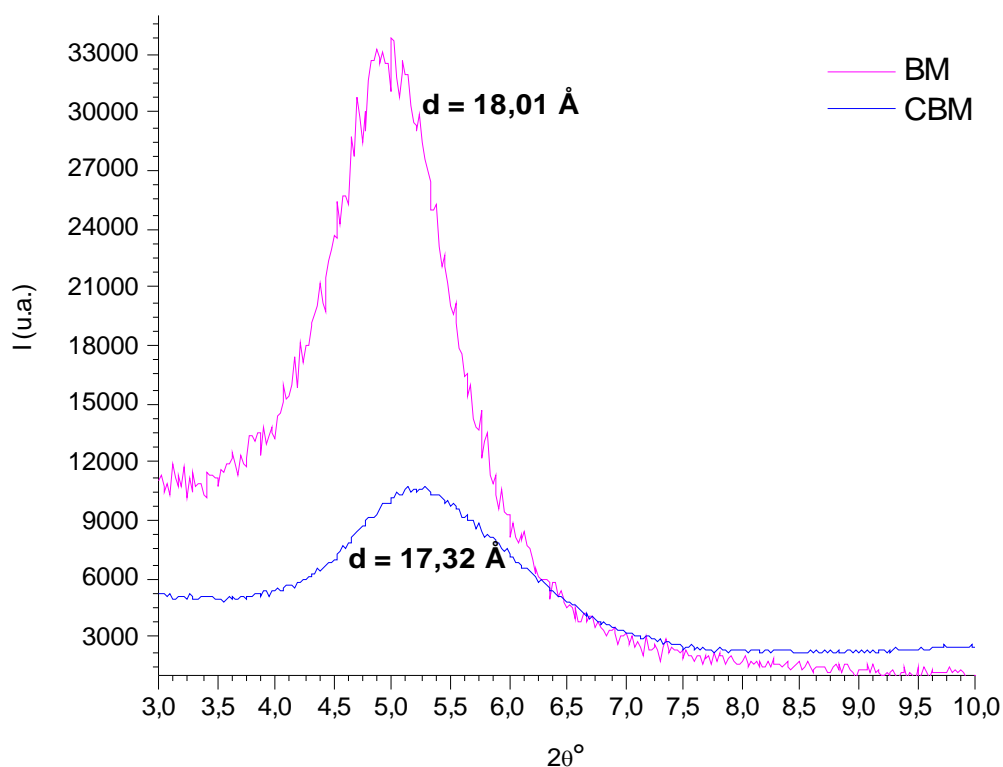


Figura 1 – Difratograma da bentonita tratada com sal quaternário de amônio (BM) e seu respectivo compósito, CBM.

De acordo com a Figura 1, podemos observar que as amostras BM e CBM não tiveram muita diferença entre seus valores de distância basal. E, ao contrário do almejado, a distância basal do compósito diminuiu em relação a bentonita modificada organicamente; isto pode ser uma indicação de que não ocorreu uma intercalação evidente entre o polímero e a carga. No entanto, ocorreu a diminuição na intensidade do pico de difração do compósito, este fato pode ser devido ao aumento na desordem na estrutura lamelar do silicato no compósito, a qual pode ser relacionada a presença de uma configuração parcialmente intercalada.

De acordo com a literatura, o sal usado no trabalho se decompõe em temperatura próxima de

160 °C, e pelo fato da temperatura de processamento dos sistemas estudados chegar a 220 °C, acredita-se que grande parte do sal tenha sido eliminada durante a preparação destes sistemas. Este processo pode ter feito com que as moléculas orgânicas fossem retiradas do espaço interlamelar das partículas da argila, colapsando sua estrutura. Conseqüentemente, ocorreu a diminuição da distância entre as camadas o que provavelmente dificultou a difusão do segmento de polímero para o interior das camadas da bentonita, levando apenas a formação de um compósito simples.

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 2, apresenta a variação da temperatura de fusão em função do tempo de exposição UV, em horas. A redução no ponto de fusão, com o aumento no tempo de exposição, pode ser devido aos processos químicos de cisão da cadeia e conseqüente diminuição da massa molecular; bem como também pode ser decorrente das reações de oxidação na superfície dos cristais, o que aumenta a energia livre dos cristais [8]. A diminuição da temperatura de fusão também pode ser devido a perda de ordem do sistema; mas isto não se aplica a este trabalho, porque não tem grande evidência de redução da cristalinidade durante a fotodegradação.

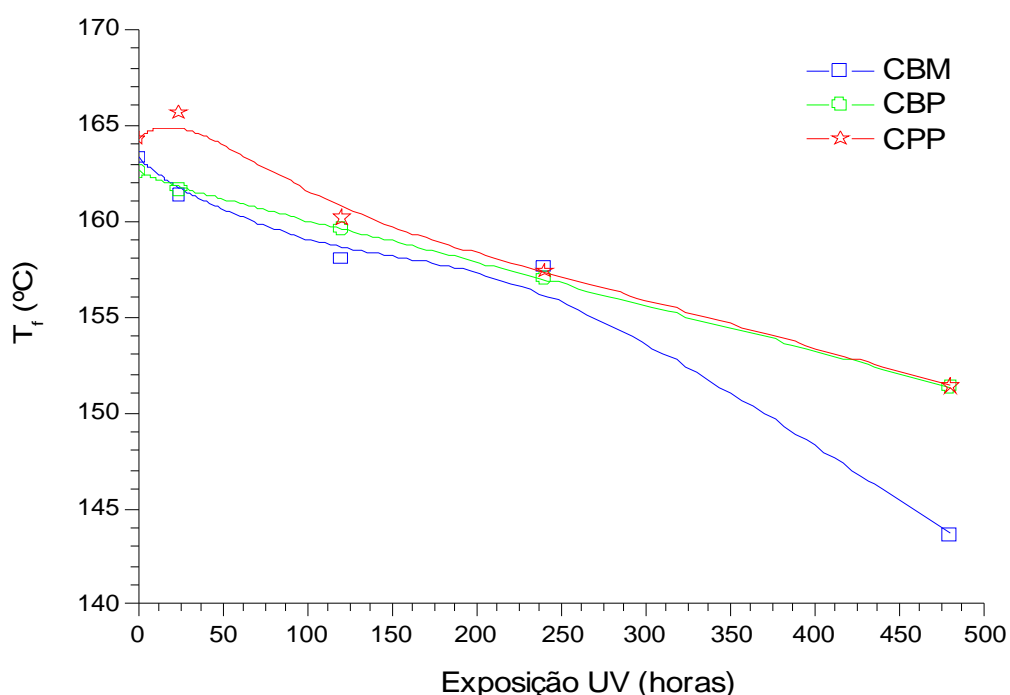


Figura 2 – Temperatura de fusão das amostras de polímero puro e dos compósitos expostos a raios UV.

A Figura 2 indica que somente após 10 dias as amostras apresentam uma variação entre seus comportamentos; até os 10 dias de exposição todos os materiais apresentam valores semelhantes;

após esse período o nanocompósito de argila modificada diminui em quase 8 °C sua temperatura de fusão, em relação aos outros materiais. Fazendo-se uma analogia a temperatura de fusão do PP puro, a qual diminui com a redução da massa molecular, tem-se que o material degradado contém moléculas menores, devido ao processo de cisão de cadeia, e moléculas defeituosas devido a presença de grupos carbonila e hidroperóxidos. Desta forma, considera-se que ocorre redução na T_f com o aumento do tempo de exposição a UV, o CBM foi mais afetado pelo longo período sob luz UV, e conseqüentemente deve ter sido o material mais degradado.

Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Nas amostras expostas aos raios UV, houve um aumento progressivo na extensão da degradação, em termos de IC, sem que ficasse aparente algum tempo de indução (Figura 3). As curvas são muito parecidas entre os materiais, havendo pouca diferença entre os valores até o tempo de 10 dias.

Se ocorreu a decomposição dos íons amônio, estes podem ser responsáveis pela criação de sítios ativos nas camadas do silicato. Esses sítios podem induzir maior formação de radicais livres sob radiação UV e acelerar a degradação fotooxidativa, pois a argila orgânica, além de ter a argila na composição, ainda tem provavelmente parte do sal de amônio na sua estrutura, o que seria mais um meio facilitador para iniciar a degradação na matriz polimérica.

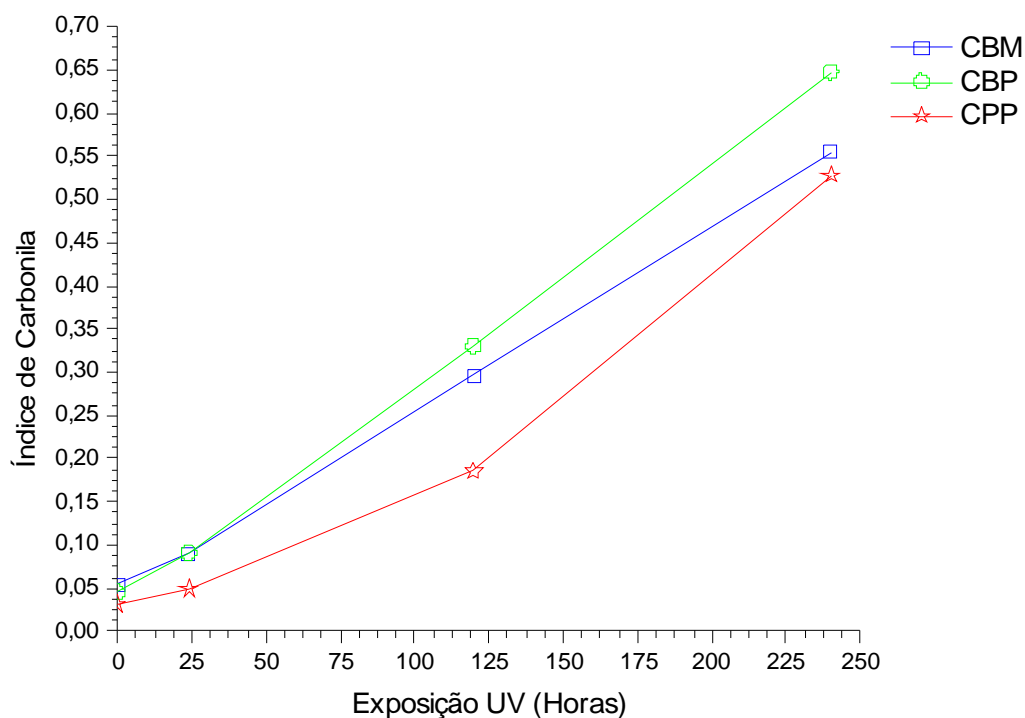


Figura 3 – Índice de carbonila (IC) em função do tempo de exposição

Microscopia Ótica

As morfologias da superfície das amostras CBM usadas neste trabalho estão nas Figura 4 a 6.



Figura 4 – Micrografia da amostra de CBM após exposição UV durante 120 horas.

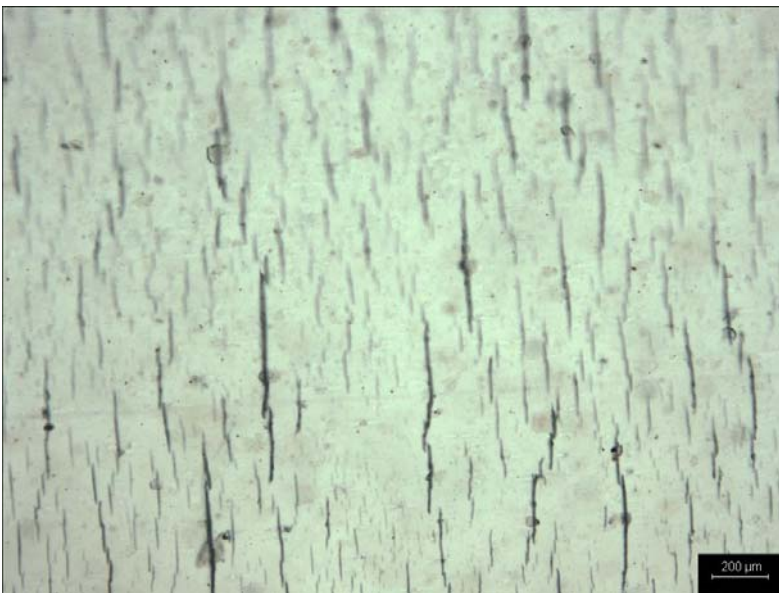


Figura 5 – Micrografia da amostra de CBM após exposição UV durante 240 horas

As micro-fissuras na superfície de todas as amostras ocorreram perpendicularmente a direção de injeção, indicando haver uma relação entre as trincas e a direção do preenchimento do molde. Este fato pode ser por causa do processo de injeção. Nesta etapa pode ocorrer a introdução de um certo grau de orientação nas amostras; e desta forma, as linhas de escoamento podem gerar um

favorecimento na geração de trincas; a concentração de trincas em amostras injetadas aumenta com o aumento da orientação da superfície. Devido a efeitos de fluxo e pressão durante a moldagem por injeção, a superfície das amostras tem elevada orientação e conseqüentemente maior concentração de trincas, se comparado a amostras moldadas por compressão.

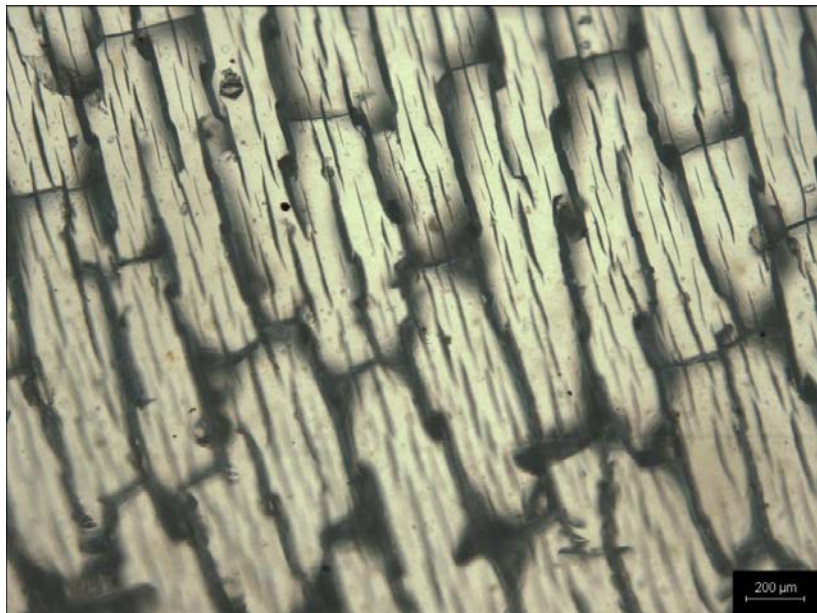


Figura 6 – Micrografia da amostra de CBM após exposição UV durante 480 horas

Trincas superficiais transversais aparecem espontaneamente logo na primeira semana de exposição. As amostras de CBP e PP puro apresentam fissuras após 120 horas de radiação na câmara de envelhecimento. Foi verificado, que na amostra de polímero puro existe muito mais trincas do que na amostra CBP, e também que as trincas são menores e não estão distribuídas homogeneamente na superfície da amostras, estão em “manchas”. A heterogeneidade pode não ocorrer somente entre a superfície e o meio da amostra, mas também, em escala menor, entre a fase amorfa e cristalina; isto demonstra a natureza heterogênea da degradação UV.

Mesmo utilizando maiores aumentos no microscópio, não foram localizadas trincas nas amostras CBM após 5 dias de envelhecimento (Figura 4). Este fato não pode ser interpretado como maior estabilidade inicial devido aos valores encontrados para índice de carbonila do material CBM ser muito semelhante as outras amostras. Devido a pouca literatura sobre microscopia de nanocompósito de PP, não foi possível nenhuma analogia concreta que explicasse esse retardamento na formação de trincas; sendo que se for analisado só em termos de início de degradação o compósito com argila modificada têm mais sítios ativos que os outros materiais; e desta forma, deveria iniciar a formação de trincas antes das outras amostras.

Decorrido 240 horas de exposição a radiação UV todas as amostras apresentaram trincas,

Figura 5, para CBM. Foram verificadas muitas fissuras entre trincas grandes. CBM foi a amostra que apresentou a superfície menos trincada; as outras amostras (CBP e CPP) tem a superfície cheia de trincas, uniformemente distribuídas.

A última avaliação da superfície das amostras em função do tempo de degradação apresentou novamente micrografias bem diferentes entre os materiais analisados. A terceira semana de exposição resulta em uma superfície repleta de trincas, sendo que além das trincas transversais, são formadas trincas longitudinais. A amostra CBM (Figura 6), foi a única a apresentar trincas longitudinais. As amostras de CPP e CBP continuaram somente com as trincas e fissuras transversais. Este resultado apenas confirma o que já foi discutido para ensaio DSC e FTIR, que a amostra CBM no último tempo de exposição tem uma aceleração no grau de degradação.

Conclusões

Com base nos resultados apresentados neste estudo permitiu-se concluir que o sal quaternário de amônio cetil trimetilamoneobrometo é eficiente na troca pelo cátion sódio. A composição formada com o PP / argila natural tem uma característica de nanocompósito intercalado.

A temperatura de fusão diminuiu a medida que aumentou a degradação.

O efeito dos raios UV desencadeia a formação de trincas superficiais transversais nas amostras CPP e CBP após 120 horas de irradiação. A amostra CBM só apresenta trincas transversais após 240 horas.

Agradecimentos

Às empresas Braskem S/A, Fundação Hubner e Cromato Produtos Químicos LTDA, pela doação dos materiais utilizados. Ao DEMa-UFSCar pela cessão da extrusora de rosca dupla. A Capes pela bolsa de mestrado.

Referências Bibliográficas

1. M. R. O. Pinto; M. M. A. Junior; S. M. I. Silva; L. H. Carvalho *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2005, 15, 313.
2. L. B. Paiva; A. R. Morales; T. R. Guimarães *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2006, 16, 136.
3. A. Tidjani; C. A. Wilkie *Polymer Degradations and Stability*, 2001, 74, 33
4. Y. Kurokawa; H. Yasuda; M. Kashigawi; A. Oyo *Journal of Material Science Letters* 1997, 16, 1670
5. M. Zanetti; G. Camino; R. Thomann; R. Mülhaupt *Polymer*, 2001, 42, 4501.
6. H. Qin; S. Zhang; H. Liu; S. Xie; M. Yang; D. Shen *Polymer*, 2005, 46, 3149.
7. H. Zhao; R. K. Y. Li *Polymer*, 2006, 47, 3207
8. A. Larena; S. J. Ochoa; F. Dominguez *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91, 940.
9. I. Yakimets; D. Lai; M. Guigon *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 86, 59.
10. J. Kotek; I. Kelnar; J. Baldrian; M. Raab *European Polymer Journal* 2004, 40, 2731.