

NANOCOMPÓSITOS: NOVAS OPÇÕES EM MATERIAIS DE EMBALAGEM

Eloísa E. C. Garcia

Há décadas cargas minerais, metais e fibras têm sido adicionados a resinas termoplásticas ou termofixas com intuito de melhorar propriedades como resistência à tração, rigidez e temperatura de distorção térmica e, em alguns casos, também reduzir custos. Tais misturas muito populares são conhecidas como compósitos.

Mais recentemente, com a evolução das técnicas de síntese e com possibilidade de caracterização de materiais em escala atômica, tornou-se possível a mistura de moléculas de resina plástica com partículas de dimensões nanométricas (da ordem de $10^{-9}\text{m} = 10^{-3}\mu\text{m}$).

A interação dessas partículas nanométricas com as moléculas do polímero ocorre em escala molecular, além disso, a área superficial onde estas interações ocorrem é extremamente maior em comparação com os materiais de dimensões convencionais, tais fatores determinam uma melhoria significativa das propriedades da resina-base, normalmente maior do que se verifica em compósitos tradicionais. Nanocompósitos normalmente contêm de 2 a 10% de carga (base massa) com melhoria de propriedades igual ou superior ao efeito observado em compósitos tradicionais contendo de 20 a 35% de carga.

O termo nanocompósito descreve um material de duas fases em que uma das fases está dispersa na segunda em nível nanométrico (10^{-9}m), normalmente uma matriz polimérica reforçada com um mineral, como sílica, argila, zeólito, etc. Uma partícula nanométrica possui pelo menos uma de suas dimensões da ordem de nanômetros. A relação entre as dimensões da partícula (comprimento versus largura) é denominada relação de aspecto, sendo que, quanto maior for esta relação, melhor seu efeito sobre a resina base. Outros fatores importantes são a concentração e a homogeneidade da distribuição da nanopartícula na matriz polimérica.

Nanocompósitos termoplásticos apresentam vantagens significativas em relação à resina-base, a exemplo do aumento significativo da rigidez, da resistência à tração e da temperatura de distorção térmica, sem aumentar muito a densidade do material, mantendo o brilho e a transparência. Outras propriedades já comprovadas de nanocompósitos são a barreira a gases, a condutividade elétrica e ação como retardante de chama.

Atualmente, as principais pesquisas e aplicações comerciais de nanocompósitos são na área de automobilística e de embalagem, no primeiro caso o enfoque é na melhoria de propriedades mecânicas, sem comprometimento do custo e permitindo a redução de peso do produto. Na área de embalagem o principal motivo é a melhoria de propriedades de barreira a gases de filmes ou de embalagens rígidas. Outra aplicação que merece

destaque é a utilização de nanocompósitos para redução da carga estática, de interesse na área de embalagens para produtos inflamáveis.

Como já comentado, em relação aos compósitos tradicionais os nanocompósitos requerem menor concentração da carga para um mesmo efeito sobre as propriedades, o que explica a redução significativa de peso, importante por exemplo para aplicações militares e aeroespaciais. Da mesma forma, é possível uma melhor barreira para uma mesma espessura ou uma redução de peso da embalagem mantendo ou melhorando a proteção do produto acondicionado, sem comprometimento da transparência.

Nanocompósitos poliméricos foram desenvolvidos nos anos 80 por laboratórios de pesquisa acadêmicos e de empresas. Em 1990, o Toyota Central R&D Laboratories divulgou sua tecnologia de obtenção de uma nanoestrutura a partir da poliamida 6 e da argila montmorilonita (4%), comprovando ganhos significativos nas propriedades mecânicas e de barreira e na resistência térmica em relação ao polímero puro. Em 1995, a Toyota foi a primeira empresa a utilizar comercialmente esse nanocompósito em partes de um de seus carros populares.

A partir de então, a Toyota licenciou sua patente de tecnologia de produção de nanocompósitos à base da argila montmorilonita para empresas como a Nanocor e para a japonesa Ube Technologies.

A Nanocor é uma empresa do grupo AMCOL International, com especialidade em química e minerais, que foi criada em 1995 para desenvolver e comercializar nanocompósitos à base de montmorilonita, com tecnologia patenteada da Toyota. A Nanocor, por sua vez, sublicencia a tecnologia para empresas interessadas em produzir nanocompósitos de poliamidas, como a Bayer AG, que atualmente comercializa nanocompósitos na Europa.

A Nanocor detém tecnologia para refino da argila montmorilonita e tecnologia patenteada para modificação da argila visando sua compatibilização com diferentes matrizes poliméricas, tornando-a organofílica. Uma vez compatíveis, as partículas podem ser dispersas na resina plástica num processo conhecido como esfoliação ou delaminação. Seus produtos são conhecidos pela marca comercial Nanomers®.

A partir de 1999 verificou-se um aumento da disponibilidade em escala mundial de nanocompósitos, devido à evolução da tecnologia de compatibilização da montmorilonita com várias matrizes poliméricas e ao desenvolvimento de tecnologia para produção de nanocompósitos durante o processo de extrusão (via melt compounding).

A Tabela 1 apresenta uma lista parcial de fornecedores atuais de nanocompósitos. Algumas aplicações comerciais de nanocompósitos já disponíveis atualmente são: camada barreira em garrafas de PET multicamadas para cerveja, filmes de poliamida para embalagem de produtos sensíveis à oxidação, aplicações automotivas de poliamida reforçada e, mais recentemente, de PP e outras poliolefinas reforçadas também para aplicações automotivas.

Ainda na área de embalagem outras aplicações potenciais de nanocompósitos são PET food e stand up pouches que, além das características de barreira, podem se beneficiar pelo ganho de rigidez do material e para estruturas de embalagens flexíveis esterilizáveis (retort pouch) pelo ganho em resistência térmica.

Dentre os produtos comerciais à base de nanocompósitos de poliamida 6 se destacam os grades Aegis® da Honeywell, que também estão disponíveis em associação com um

absorvedor de oxigênio como barreira ativa (Aegis OX), para aplicações em filmes ou em garrafas multicamadas de alta barreira.

A Bayer AG oferece 2 grades de nanocompósitos de poliamida 6, marca comercial Durethan[®], com diferentes níveis de barreira a gases. As aplicações propostas são os filmes multicamadas de alta barreira a gases para embalagem e filmes de proteção para aplicações médicas e anticorrosão.

A Nanocor, além de grades Nanomer[®] à base de poliamida 6 ou de poliamida MXD6, também está desenvolvendo nanocompósitos de EVOH para embalagens multicamadas. Segundo a empresa, na faixa de 50-80%UR a taxa de permeabilidade ao oxigênio do EVOH é reduzida em 66-80% com a adição da argila organofílica. Além de embalagem, seu uso proposto é como camada barreira a compostos orgânicos em tanques de combustível.

Imperm[®] é a marca comercial da Nanocor para o nanocompósito de poliamida alta barreira para uso em embalagens de PET multicamadas. Imperm é montmorilonita dispersa em uma resina de poliamida semicristalina (meta-xilileno adipamida) e tem características de processamento próximas ao MXD6. Permite a fabricação de frascos de alta barreira e alta transparência, com melhor adesão ao PET que as resinas tradicionais, aliando propriedades de barreira ao oxigênio e ao gás carbônico.

Segundo a estimativa da BRG Townsend Inc., publicada pela Packaging Strategies, o potencial de uso de nanocompósitos para embalagem pode chegar a 100 milhões de libras em 2011. Os principais mercados nessa área de aplicação são bebidas carbonatadas (50%), cerveja (20%) e carnes e derivados (10%).

A principal argila organofílica utilizada é a montmorilonita modificada. Novas gerações de nanocompósitos estão aparecendo como nanoestruturas baseadas em sílicas, mica, nanotubos de carbono e nanofibras cerâmicas, evidenciando que as opções em nanocompósitos vão crescer significativamente nos próximos anos.

A montmorilonita

A montmorilonita é uma argila originada da erosão de cinza vulcânica que apresenta estrutura em camadas. É um silicato de alumínio e magnésio com camadas de espessura da ordem de 1nm.

As principais razões que levaram à popularização de seu emprego em nanocompósitos são sua origem natural, elevada relação de aspecto e boa capacidade de delaminação (separação das camadas de argila). Os maiores fornecedores da montmorilonita atualmente são a Nanocor e Southern Clay Products.

Na sua forma original a montmorilonita apresenta resíduos de cristobalita, zeólito, biotita, quartzo, feldspato, zircônio e outros minerais normalmente encontrados em rochas vulcânicas. Logo, a primeira etapa da síntese do nanocompósito é a purificação da argila.

Por ser polar a montmorilonita não é compatível com a maioria dos polímeros que são menos polares ou apolares e, portanto, deve ser modificada. Para tanto, são utilizados agentes compatibilizantes que se ligam à superfície da montmorilonita e que vão interagir com a resina para formar um sistema miscível. Muito da tecnologia em nanocompósitos

eside nessa compatibilização. Um tratamento popular é por troca iônica onde cátions inorgânicos do silicato são substituídos por cátions de amônia orgânicos.

Como agentes compatibilizantes podem ser usados íons alquilamônio baseados em alquilamidas primárias colocadas em meio ácido para protonar a função amina. A fórmula básica é $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-NH}_3^+$ onde n está entre 1 e 18. Estes íons permitem reduzir a energia superficial da argila de forma que moléculas orgânicas com diferentes polaridades podem ser intercaladas entre as camadas de argila.

Algumas tecnologias utilizam ω -amino ácidos ($\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_{n-1}\text{COOH}$) para modificação da montmorilonita para síntese de nanocompósitos de poliamida 6. Neste caso, o aminoácido ligado à argila polimeriza com a ϵ -caprolactama no processo de síntese, aumentando significativamente a interação argila/polímero. A polimerização que ocorre entre as camadas da argila provoca sua delaminação dispersando-a homogênea na matriz polimérica, formando o nanocompósito.

A argila modificada é depois incorporada à matriz polimérica durante a polimerização ou por melt compounding. A forma de dispersão da argila na matriz polimérica e a homogeneidade desta dispersão determinam a eficácia do nanocompósito. A Figura 1 apresenta a representação esquemática (idealizada) de três tipos de compósitos. No compósito convencional, a argila atua como uma carga normal; no nanocompósito intercalado, há uma inserção regular do polímero entre as camadas da argila; no nanocompósito delaminado, camadas de 1nm de espessura são dispersas na matriz polimérica formando uma estrutura monolítica em escala microscópica. Esta última configuração é a mais interessante porque maximiza a interação polímero-argila, fazendo com que toda a superfície das camadas de argila esteja disponível para o polímero. Isto leva a uma dramática mudança em propriedades mecânicas e físicas do polímero.

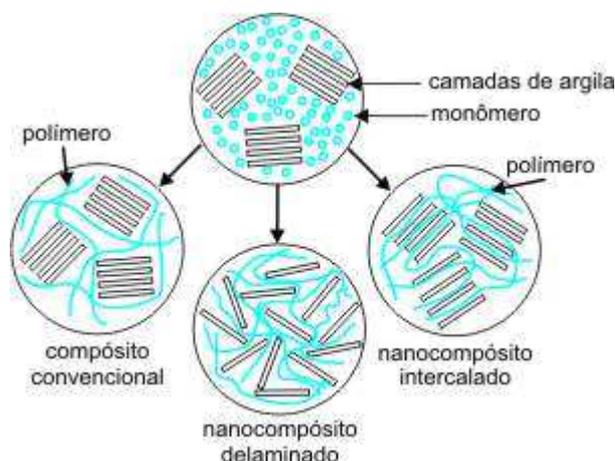


FIGURA 1. Representação esquemática (idealizada) de três tipos de compósitos (KORNMAN, s.d.).

Na rota para esfoliação (delaminação) da montmorilonita durante a polimerização, as camadas de argila são dispersas no monômero ou no oligômero com auxílio ou não de solventes antes do processo de polimerização, que quando ocorre provoca a delaminação das camadas e sua distribuição na matriz polimérica.

Na rota via melt compounding, a partícula é incorporada ao polímero num extrusor normalmente de rosca dupla para melhor dispersão da argila. Esta rota é mais versátil em

relação ao tipo e grade de resina a ser utilizada como matriz polimérica do nanocompósito, porém ainda não atinge a qualidade da dispersão conseguida pela síntese no reator. Entretanto, a tecnologia desta rota de síntese de nanocompósitos está evoluindo rapidamente, principalmente para poliamida 6 e é provável que, num futuro próximo, a eficiência dessas duas rotas de síntese sejam equivalentes.

A eficácia dos nanocompósitos à base de montmorilonita já foi comprovada, especialmente para polímeros polares. Dentre as vantagens estão a melhoria das propriedades mecânicas (resistência, módulo) e da estabilidade dimensional; redução da permeabilidade a gases, a água e a hidrocarbonetos; melhoria de estabilidade térmica com elevação da temperatura de distorção térmica; retardante de chama e redução da formação de fumaça; resistência química e condutividade elétrica e maior transparência em comparação com compósitos tradicionais. Como desvantagem foi relatada a redução da resistência ao impacto.

As camadas de montmorilonita têm espessura inferior ao comprimento de onda da luz visível, logo, se adequadamente orientadas, as partículas não desviam ou refletem a luz, sendo então transparentes, característica desejável em aplicações na área de embalagem.

As partículas da montmorilonita são resistentes a solventes, às temperaturas de polimerização e de extrusão e ao atrito da extrusão, vantagens estas importantes para os processos de transformação ou de reciclagem.

O efeito de redução da permeabilidade é principalmente atribuído à elevada relação de aspecto das camadas de argila que aumentam a tortuosidade do caminho da difusão dos gases através do nanocompósito. Entretanto, pesquisas recentes com nanocompósitos à base de poliamida MXD6 demonstraram uma redução na taxa de permeabilidade ao vapor d'água - TPVA mais significativa do que até então havia sido observada para a poliamida 6, revelando que outros fatores estruturais que levam à restrição de movimento das cadeias do polímero podem também contribuir para a redução da permeabilidade.

Para caracterização de nanocompósitos argila-polímero as técnicas mais usadas são a Difração de Raios X para determinação das dimensões das camadas de argila e a Microscopia Eletrônica de Transmissão para medida direta da distribuição espacial das camadas.

Nanocompósitos à base de resinas poliolefínicas

Muitos estudos recentes têm-se dedicado ao desenvolvimento de nanocompósitos de polipropileno. Neste caso, um oligômero de polipropileno modificado com anidrido maleico é usado para delaminar a argila na matriz polimérica. O anidrido maleico fornece suficiente polaridade ao polipropileno para permitir a dispersão da montmorilonita. A otimização desses nanocompósitos é hoje o maior desafio da indústria automobilística, pois estes representam uma alternativa tecnológica para melhorar substancialmente as propriedades físicas e mecânicas de um dos termoplásticos mais utilizados, visando, por exemplo, vantagens como redução de peso e espessura de peças injetadas, com conseqüente redução no ciclo de injeção.

Nanocompósitos de PP normalmente são feitos por melt compounding e não por polimerização. Masterbatches são comercializados pela Nanocor, Clariant Corporation e RTP Company, entre outros.

Segundo Nanocor, nanocompósitos de poliolefinas podem vir a ter a taxa de permeabilidade ao oxigênio - TPO2 reduzida por 1,2 a 2 vezes (25-50%) e apresentar uma melhoria de 10 a 155 na barreira ao vapor d'água, tanto para filme produzido por matriz plana ou tubular e em peças injetadas.

Referências Bibliográficas

KORNMANN, X. **Syntesis and characterisation of thermoset-clay nanocomposites.** [s.L.n.d.]. 29p.

LEAVERSUCH, R. Nanocomposites broaden roles in automotive, barrier packaging. **Plastics Technology On line.** Disponível na Internet: www.plasticstechnology.com/articles/2001/ofa3.html.