

## NANOCOMPÓSITOS POLIPROPILENO/ELASTÔMERO/BENTONITA ORGANOFÍLICA. INFLUÊNCIA DO TEOR DE ELASTÔMERO NA MORFOLOGIA E PROPRIEDADES MECÂNICAS

K.R.M. Ferreira<sup>1</sup>; C.R.C. Braga<sup>1</sup>; D. L. A. C.S. Andrade<sup>2</sup>; L.H. Carvalho<sup>2</sup>; S.M.L. Silva<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – UFCG

<sup>2</sup>Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – UFCG

Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande/PB, Brasil, CEP:58429-140

[suedina@dema.ufcg.edu.br](mailto:suedina@dema.ufcg.edu.br)

### RESUMO

*Neste estudo, foi avaliada a influência do teor do elastômero terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM) na morfologia e propriedades mecânicas de nanocompósitos polipropileno (PP)/elastômero/bentonita organofílica. A bentonita, fornecida pela Bentonit União Nordeste, foi purificada e modificada organicamente com o sal quaternário de amônio brometo de cetil trimetil amônio (Cetremide) antes de ser adicionada à matriz polimérica. Nanocompósitos contendo 10, 20, 30 e 40% em massa de EPDM e 1% em massa de argila organofílica foram preparados, pelo processo de intercalação por fusão, em um misturador interno acoplado ao Reômetro de Torque Haake operando a 180°C e 50rpm durante 15min. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X e ensaio mecânico (resistência à tração). De acordo com os resultados obtidos fica evidenciado que o teor de EPDM afetou na morfologia e propriedades mecânicas dos nanocompósitos preparados. Nanocompósitos com melhores propriedades morfológicas e mecânicas foram obtidos quando um teor de 30% em massa de EPDM foi utilizado.*

**Palavras-chave:** Polipropileno, EPDM, Bentonita, Nanocompósitos.

### INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de misturas (blendas) poliméricas é de grande interesse acadêmico e industrial por ser uma prática relativamente simples de criar materiais com propriedades desejadas<sup>(1)</sup>. O polipropileno (PP) é frequentemente misturado com elastômeros para melhorar sua resistência ao impacto (tenacidade) a baixas temperaturas<sup>(2)</sup>. Estudos reportados na literatura têm mostrado que a incorporação do EPDM ao PP resulta na obtenção de PP tenacificado, também denominado poliolefina termoplástica (TPO). Contudo, algumas propriedades mecânicas do PP, tais como dureza e rigidez são notavelmente reduzidas o que limita o campo de aplicação destes materiais<sup>(3)</sup>. Visando, portanto, conseguir um ótimo balanço de

propriedades (tenacidade e dureza), cargas convencionais como talco e fibras de vidro têm sido incorporadas as poliolefinas termoplásticas (TPOs), produzindo compósitos ternários<sup>(4)</sup>. Devido ao tamanho (ou razão de aspecto) de tais cargas, grandes quantidades (> 20% em massa) são requeridas para se atingir as propriedades desejadas. Isto resulta em dificuldades de processamento e em materiais mais densos. A substituição de tais cargas por pequenas quantidades (< 5% em massa) de argilas organofílicas permite aumentos na dureza (módulo) do TPO comparável ao PP carregado com 30-40% de talco quando dispersas na matriz polimérica em escala nanométrica<sup>(5)</sup>. Níveis muito baixos de carga (1 - 5%) em nanocompósitos a base de TPOs (nano-TPO) possibilita o processamento em temperaturas mais baixas o que diminui o tempo de ciclo, além disso, os TPOs na forma de nanocompósitos apresentam dureza equivalente aos carregados com talco, mas são mais leves (baixa gravidade específica), apresentam melhor resistência ao impacto a baixas temperaturas e uma melhor qualidade superficial das partes moldadas, maior resistência ao risco e maior temperatura de distorção térmica (HDT)<sup>(6)</sup>. Embora nanocompósitos a base de TPO (mistura PP/EPDM) tenham sido preparados com sucesso por muitos grupos<sup>(7-13)</sup> as propriedades dos nano-TPOs são altamente dependentes de fatores como: tipo dos componentes, da composição da mistura (razão de PP e EPDM), do tipo e do teor de argila organofílica, bem como do grau de dispersão e a interação química desta com a matriz polimérica. Portanto, neste estudo foi avaliada a influência do teor do elastômero terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM) na morfologia e propriedades mecânicas de nanocompósitos polipropileno (PP)/elastômero/bentonita organofílica.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### Materiais

Os polímeros usados na preparação dos nanocompósitos foram o polipropileno isotático - PP H103 - (índice de fluidez de 40 g/10 min a 230°C/2,16 Kg e densidade de 0,905 g/cm<sup>3</sup>), fornecido pela Braskem/Brasil; o terpolímero de etileno-propileno-dieno – EPDM de nome comercial Keltan 3200A (quantidade de etileno de 49% e viscosidade Mooney 51, ML (1 + 4) a 125 °C), fornecido pela DSM Elastomers Brazil/São Paulo e a bentonita sódica comercial, Argel 35 (AN), com capacidade de troca de cátions de 92 meq/100g de argila conforme determinado pelo método de

Phelps e Harris (1968) <sup>(14)</sup>. Esta argila foi fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN) – Campina Grande/PB/Brasil. O surfactante utilizado na modificação da bentonita foi o brometo de cetil trimetil amônio ( $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$ ), Cetremide, fornecido pela Vetec.

### Métodos

#### Preparação das Argilas Organofílicas

Antes da modificação orgânica, a bentonita Argel foi purificada conforme reportado previamente<sup>(15)</sup> e codificada como AP. Esta argila foi modificada organicamente por uma reação de troca catiônica com o sal quaternário de amônio Cetremide conforme descrito previamente<sup>(15)</sup>. A argila organofílica foi codificada como APO.

#### Preparação dos Nanocompósitos

As blendas PP/EPDM e PP/EPDM/APO foram preparadas em um misturador interno (Haake) operando com rotores do tipo *roller* a 180 °C e 50 rpm por 15 min. As composições estudadas estão apresentadas na Tab. 1. A quantidade de argila organofílica (APO) empregada na preparação dos nanocompósitos foi de 1 parte por cem de resina (1 pcr) em relação a quantidade de EPDM.

As blendas PP/EPDM e PP/EPDM/APO foram codificadas como PEx e PEAx, respectivamente, onde *x* é a proporção de PP/EPDM empregada. Para proporções de PP/EPDM 90/10; 80/20; 70/30 e 60/40 a codificação é: PE91; PE82; PE73 e PE64, respectivamente. O mesmo se aplica para a mistura PEAx.

**Tab. 1-** Composição das misturas.

Amostra	Proporção PP/EPDM	PP (g)	EPDM (g)	APO (g)
PP/EPDM (PEx)	90/10	45	5	-
	80/20	40	10	-
	70/30	35	15	-
	60/40	30	20	-
PP/EPDM/APO (PEAx)	90/10	45	5	0,05
	80/20	40	10	0,10
	70/30	35	15	0,15
	60/40	30	20	0,20

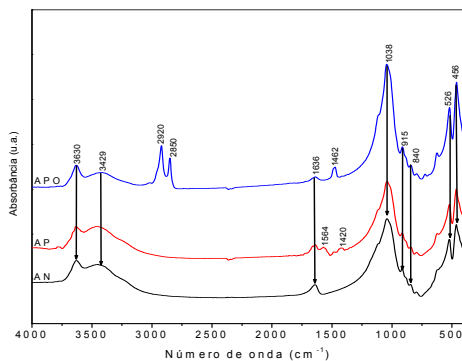
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização das Argilas

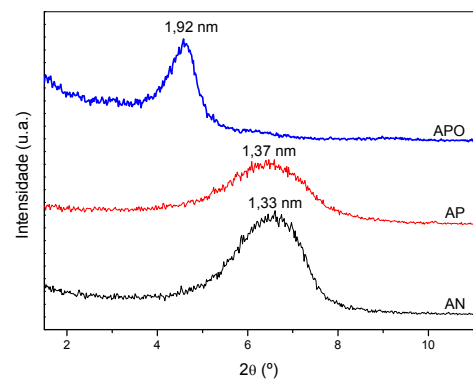
Na Fig.1 estão apresentados os espectros na região do infravermelho das argilas bentonitas: natural (AN), purificada (AP) e organofilizada (APO).

O espectro indica que não houve deslocamento da banda a  $3429\text{ cm}^{-1}$  e dos picos em  $3630\text{ cm}^{-1}$ ,  $915\text{ cm}^{-1}$ ,  $840\text{ cm}^{-1}$  e  $526\text{ cm}^{-1}$  após os tratamentos de purificação e organofilização. Isto indica que estes procedimentos não modificaram a estrutura da bentonita. A bentonita purificada modificada organicamente (APO) mostra duas bandas em  $2920$  e  $2842\text{ cm}^{-1}$ , que são atribuídas aos modos de estiramento simétrico e assimétrico do grupo  $\text{CH}_2$ , respectivamente. Estas bandas de absorção estão dentro da mesma faixa espectral do surfactante<sup>(16)</sup> e indica a presença dos íons alquil amônio foram inseridos nas galerias da bentonita AP<sup>(17)</sup>.

Os difratogramas das argilas estudadas, AN, AP, APO, estão mostrados na Fig. 2. O valor da distância interplanar basal da bentonita ( $d_{001}$ ) AP aumentou após o processo de organofilização confirmando a intercalação dos cátions orgânicos no espaçamento basal da argila e, portanto, a obtenção de argila organofílica. Resultados semelhantes foram reportados por Kornmann *et al.*, 2001<sup>(18)</sup>.



**Fig. 1-** Espectros das bentonitas natural (AN), purificada (AP) e organofilizada (APO).

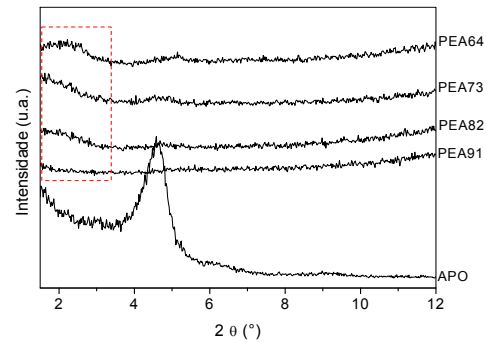
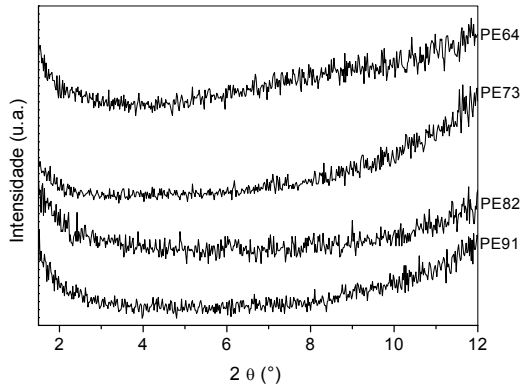


**Fig. 2-** Difratogramas das argilas AN, AP e APO.

### Caracterização das Misturas

Os dados de difração de raios X das misturas PP/EPDM, com razões de PP para EPDM correspondentes a 90:10; 80:20, 70:30 e 60:40 (PE91, PE82, PE73 e PE64) e das misturas PP/EPDM/APO (PEA91, PEA82, PEA73 e PEA64), estão mostrados nas Figs.3 e 4, respectivamente. Não são observados picos para as misturas PP/EPDM (Fig.3) na faixa de  $2\theta$  estudada (de  $1,5$  a  $12^\circ$ ). Por outro lado, quando a argila organofílica APO foi incorporada a estas misturas (Fig. 4) picos bem

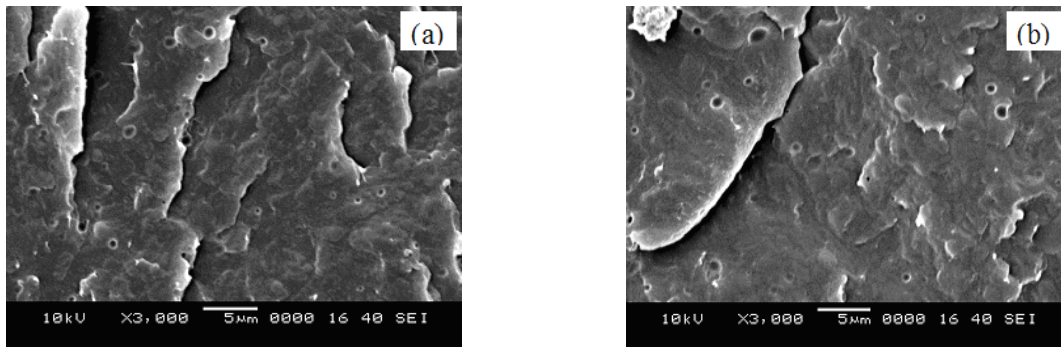
alargados e com baixa intensidade, na faixa de 3,9 nm ( $2\theta = 2,26^\circ$ ), são observados indicando a formação de nanocompósitos intercalados desordenados. Para a mistura PEA91 não se observa pico na faixa de  $2\theta$  estudado. É possível que neste caso um nanocompósito predominantemente esfoliado tenha sido obtido.



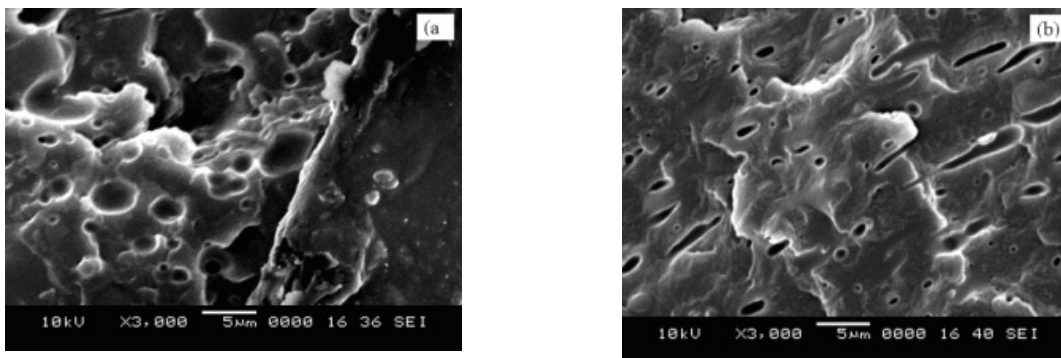
**Fig. 3-** Difratoformas das misturas PP/EPDM **Fig. 4-** Difratoformas das misturas PP/EPDM/APO.

### Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das superfícies de fratura das misturas puras (PE91 e PE73) e das misturas contendo 1 pcr de argila organofílica APO (PEA91 e PEA73), fraturadas em nitrogênio líquido, estão apresentadas nas Figs. 5 e 6. A fase EPDM está dispersa na matriz de PP e é vista como partículas predominantemente esféricas. As interações interfaciais entre PP e EPDM são fracas devido a presença de vazios nas micrografias, os quais são correspondentes a fase EPDM que foi arrancada durante a fratura do material. A adição de 1 pcr de APO a mistura PE91 praticamente não causou redução no tamanho da fase EPDM (Fig. 5b). Por outro lado, a adição de 1 pcr de APO à mistura contendo maior teor de EPDM (PE73), causou uma redução no tamanho da fase EPDM dispersa (Fig. 6b) e a morfologia da fase dispersa mudou de esférica para predominantemente elipsoidal. Esta observação sugere que as camadas de silicato intercaladas impediram a coalescência das partículas de EPDM dispersas. Os dados de MEV sugerem que a argila organofílica APO age ao mesmo tempo como um modificador e como um compatibilizante para as misturas PP/EPDM, em especial para a mistura 70:30 (PE73). É provável que a maior quantidade de argila organofílica se localize na região interfacial, modificando a morfologia da mistura. Isto resulta na diminuição da tensão interfacial e, assim, em uma fase dispersa EPDM com um menor tamanho de partículas.



**Fig. 5-** Microscopia eletrônica de varredura da mistura PP/EPDM (a) e dos híbridos PP/EPDM/APO (b) com razão de PP para EPDM correspondentes a 90:10.



**Fig. 6-** Microscopia eletrônica de varredura da mistura PP/EPDM (a) e dos híbridos PP/EPDM/APO (b) com razão de PP para EPDM correspondente a 70:30.

### Propriedades Mecânicas

Os dados das propriedades mecânicas das misturas PE91, PE73, PEA91 e PEA73 estão apresentados na Tab. 3. A incorporação de 1 pcr de argila organofílica APO a esta mistura PE91 resultou em aumentos nas propriedades mecânicas. É possível que a argila organofílica (APO) tenha atuado como compatibilizante para esta mistura, o que resultou no aumento das propriedades mecânicas, confirmando os dados de MEV.

Para a mistura PP/EPDM contendo 70 partes de PP e 30 partes de EPDM (PE73) também foi observado comportamento semelhante, ou seja, aumento das propriedades mecânicas com a incorporação de 1 pcr de argila organofílica (APO) à referida mistura. Provavelmente a argila APO atuou ao mesmo tempo como modificador e como compatibilizante. De acordo com os dados de DRX este nanocompósito apresenta uma morfologia predominantemente esfoliada e de acordo com as imagens de MEV a incorporação da argila APO a mistura PE73 resultou na modificação da morfologia indicando uma maior interação carga matriz-polimérica sendo esta a razão para o aumento nas propriedades mecânicas estudadas.

**Tab. 2-** Propriedades mecânicas das misturas PP/EPDM e dos híbridos PP/EPDM/APO não compatibilizados e compatibilizados com PP-g-MA.

Amostra	APO (pcr)	Tensão Máxima (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
PE91	-	6,10 ± 0,61	8,78 ± 1,02	136,71 ± 29,90
PEA91	1	7,42 ± 0,19	29,59 ± 16,61	158,02 ± 43,61
PE73	-	4,11 ± 1,63	12,24 ± 10,07	112,88 ± 32,37
PEA73	1	6,64 ± 0,58	32,81 ± 11,91	153,58 ± 32,01

## CONCLUSÕES

Nanocompósitos contendo 10, 20, 30 e 40% em massa de EPDM e 1% em massa de argila organofílica foram preparados, pelo processo de intercalação por fusão. De acordo com os resultados obtidos fica evidenciado que o teor de EPDM afetou na morfologia e propriedades mecânicas dos nanocompósitos preparados. Nanocompósitos com melhores propriedades morfológicas e mecânicas foram obtidos quando um teor de 30% em massa de EPDM foi utilizado.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Bentonit União Nordeste (BUN), a Braskem, DSM Elastomers Brazil e a Crompton Corporation pelo fornecimento dos polímeros e das argilas bentonitas e RENAMI e ao CNPq pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Dai, Y. Q.; Wang, B.; Wang, S. J.; Jiang, T.; Cheng, S. Y. **Radiation Physics and Chemistry**, v.68; p.493-496, 2003.
2. Kalló, A.; G. Pukanszky, B.; Tudos, **Polymer**, v. 30; p. 1399-1406; 1989.
3. Machado, M. A. L.; Biagiotti, J.; Arroyo, M.; Kenny, J. M. **Polymer Engineering and Science**. v.43., p. 1018-1020, 2003.
4. Sirisinha, K.P.; Preechachon, I. **Journal of Applied Polymer Science**, v.89, p. 3557-3562, 2003.
5. Lee, H.; Fasulo, P. D.; Rodgers, W. R.; Paul, D. R.; **Polymer**. v. 46, p. 11673-89, 2005.
6. Leaversuch, R. *Plastics Technology*, 2009.
7. Mishra, J.K.; Hwang, K.J.; Ha, C.S. **Polymer**, v. 46, p. 1995, 2005.
8. Fasulo, P. P.; Kim, D.H.; Rodgers, W. R.; Paul, D. R. **Polymer**, v. 48, 2007.
9. Fasulo, P. P.; Kim, D.H.; Rodgers, W. R.; Paul, D. R. **Polymer**, v. 49, p. 2492-2506, 2008.
10. Lee, H.; Fasulo, P. D.; Rodgers, W. R.; Paul, D. R. **Polymer**. v. 47, p. 3528-3530, 2006.
11. Deshmane, C; Yuan, Q; Misra, R.D.K. **Materials Science and Engineering**, p.460-461, 2007.

12. Mehta, S.; Mirabella, F. M.; Rufener, K.; Bafna, A. **Journal Applied of Polymer Science**. v. 92, p. 928-936, 2004.
13. Tjong, S. C.; Ruan, Y. H. **Journal of Applied Polymer Science**. v.110, p. 864-871, 2008.
14. Phelps, G. W.; D. L. (1968) Specific Surface and Dry Strength by Methylene Blue Adsorption. *Ceramic Bulletin*. Nº 12. V.47, 1146-1150.
15. Araujo, P.E.R.; Ferreira, K.R.M.; Canedo, E.L.; Carvalho, L.H.; Raposo, C.M.O.; Silva, S.M.L. **Polymer Engineering and Science**.; 2009.
16. Leite, I. F.; Soares, A. P. S.; Carvalho, L. H.; malta, O. M. L.; Raposo, C. M. O.;Silva, S. M. L. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2009.
17. Xie, W.; Gao, Z.; Pan, W.; Hunter, D.; Singh, A.; Vaia, R. **Chemistry of Material**, v. 13, p. 2979-2990, 2001.
18. Kornmann, X. *Polymer*, v. 42, p. 1303-1310, 2001Xie, W.; Gao, Z.; Pan, W.; Hunter, D.; Singh, A.; Vaia, R. **Chemistry of Material**, v. 13, p. 2979-2990, 2001.

**POLYPROPYLENE/ELASTOMERS/ORGANOPHILIC BENTONITES  
NANOCOMPOSITES. INFLUENCE OF ELASTOMER CONTENT ON  
MORPHOLOGY AND MECHANICAL PROPERTIES**

**ABSTRACT**

*In this study, the effect of the elastomer terpolymer ethylene-propylene-diene (EPDM) content on the morphology and mechanical properties of polypropylene PP/EPDM/organophilic bentonite nanocomposite was evaluated. The bentonite, supplied by Bentonit União Nordeste, was purified and organically modified with cetyl trimethyl quaternary ammonium (Cetremide) before the incorporation in PP/EPDM blend. The blends with various amounts of EPDM (10, 20, 30 and 40 wt%) and 1 phr of organoclay were prepared by melt-blending at 180 ° C and 50 rpm for 15 min with an internal mixer (Haake). The blends were characterized by X-ray diffraction and mechanical properties (tensile strength). According to the results, we concluded that the content of EPDM affected the morphology and mechanical properties of nanocomposites resulting in improvement in mechanical and morphological properties when a content of 30 wt% of EPDM was used.*

**Key-words:** Polypropylene, EPDM, Bentonite, nanocomposites.