

AVALIAÇÃO DO GRAU DE DISPERSÃO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS EM NANOCOMPÓSITOS DE PP/EPDM

Braga, F.C.F.^{1,2}, Oliveira, M.G.¹, Furtado, C.R.G.²
fernanda.braga@int.gov.br

¹ *Divisão de Processamento e Caracterização de Materiais (DPCM) - Instituto Nacional de Tecnologia (INT). Avenida Venezuela 82 sala 106 – Saúde, 20081-312, Rio de Janeiro/RJ*

² *Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Rua São Francisco Xavier, 524 – Maracanã, Rio de Janeiro/RJ, CEP 20550-900*

RESUMO

Nanocompósitos de elastômero termoplástico (TPE), formado pela mistura de PP/EPDM na razão 1:1, e argila organofílica foram obtidos pelo método de intercalação por fusão em câmara interna de mistura. Inicialmente foi preparado um concentrado de polipropileno maleinizado (PP-MA) e argila modificada com sal de alquil-amônio na razão 3:1, o qual foi adicionado à matriz de TPE de modo a obter teores iguais a 2,5; 5 e 7% p/p de argila no nanocompósito. O grau de dispersão da argila na matriz de TPE foi avaliado por difração de raios-X e reometria de placas paralelas. A intercalação e/ou esfoliação, ou seja, o grau de dispersão variou de acordo com o teor de argila, conforme observado nos difratogramas de raios-X. Este comportamento foi confirmado pelo perfil de variação das curvas de módulo elástico versus frequência, que apresentaram diferentes inclinações na região de baixa frequência, em função da presença da argila e do PP-MA.

Palavras-chave: nanocompósitos, elastômeros termoplásticos, argila organofílica, PP-MA.

INTRODUÇÃO

Para uma carga se comportar como um bom agente de reforço na matriz polimérica, os três principais fatores a considerar são: tamanho de partícula, estrutura e características da superfície. A partir da década de 80, os pesquisadores conseguiram intercalar polímero entre as lamelas de argila e, assim, preparar os nanocompósitos poliméricos (PCNs), que não só apresentam excelentes propriedades mecânicas, de barreira, além de boas propriedades térmicas⁽¹⁾.

A eficiente interação entre matriz e carga está relacionada com as características interfaciais entre os componentes. Essa adesão interfacial está, por sua vez, intimamente relacionada com a transferência de tensão da matriz para o reforço. Logo, a interação química entre esses dois componentes possibilita que as

tensões nas quais o material é submetido sejam transferidas com mais eficiência da matriz para a carga, conferindo maior resistência mecânica. Com o intuito de melhorar a adesão interfacial entre o polímero de natureza apolar e a argila organofílica (polar), torna-se necessário a adição de agentes interfaciais contendo grupamentos polares, que promovam a ligação/interação da matriz com a carga. Trabalhos realizados anteriormente comprovaram a eficiência do polipropileno modificado com anidrido maleico (PP-MA) como agente interfacial para os nanocompósitos à base de PP/EPDM/argila organofílica. Os resultados obtidos ainda apontaram que os nanocompósitos obtiveram maior grau de intercalação utilizando razão do concentrado de PP-MA/argila 3:1 ^(2, 3).

Este trabalho tem por objetivo avaliar o grau de dispersão dos diferentes teores de argila organofílica (2,5; 5 e 7% em massa) na matriz de PP/EPDM. Os nanocompósitos foram obtidos por meio da técnica de diluição do concentrado PP-MA/argila na matriz, via intercalação por fusão, utilizando polipropileno modificado com anidrido maleico (PP-MA) como agente interfacial. Para isso foram utilizadas as técnicas de difração de raios-x e reometria de placas paralelas.

EXPERIMENTAL

Materiais

A matriz polimérica de elastômero termoplástico empregada na preparação do nanocompósito de polipropileno (PP) com índice de fluidez igual a 11 g/10min e de terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM) com razão etileno-propileno igual a 60:40 e teor de etilideno-norboneno (ENB) igual a 5%, foram gentilmente cedidos pelas empresas Suzano Petroquímica e DSM Elastômeros do Brasil, respectivamente. O elastômero termoplástico na proporção de 1:1 foi preparado em reômetro de torque, equipado com misturador de câmara interna. A argila empregada foi uma montmorilonita comercial modificada organicamente com o cloreto de diestearil dimetil amônio, denominada Claytone 40 da Bentonit União Nordeste (BUN). O agente interfacial utilizado foi o polipropileno modificado com anidrido maleico (PP-MA), Fusabond MD353D da Du Pont, com MFI = 22,4 g/10min e teor de anidrido maleico igual a 1,4%.

Preparação dos nanocompósitos

As misturas foram preparadas no reômetro de torque, modelo Haake Polylab OS, equipado com misturador de câmara interna Rheomix 600 OS e foram utilizados rotores do tipo “cam”. A temperatura de processamento e velocidade de rotação foram respectivamente, 190°C e 80 rpm. Inicialmente, preparou-se a matriz de TPE à base de PP/EPDM na razão de 1:1. Além desses, o concentrado de PP-MA/Claytone 40 na razão de 3:1 foi processado.

Para a obtenção do nanocompósito realizou-se a diluição do concentrado na matriz de TPE, variando o teor final de argila em 2,5; 5 e 7% em massa, como demonstrado na Tabela 1. A mistura foi realizada no estado fundido nas mesmas condições citadas anteriormente.

Tabela 1: Descrição dos nanocompósitos TPE/*masterbatch* utilizando o concentrado na razão 3:1.

<i>TPE</i>	<i>Agente interfacial</i>	<i>Argila</i>	<i>Teor de argila (%)</i>
1:1	-	Claytone 40	2,5
			5,0
			7,0
1:1	PP-MA	Claytone 40	2,5
			5,0
			7,0

Caracterização dos nanocompósitos

- **Morfologia**

A análise estrutural foi verificada pela técnica de difração de raios-x (DRX) e foi conduzida em um equipamento Rigako Modelo Miniflex, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1504\text{nm}$), operando a 40KV, 40mA e 25°C. Os difratogramas foram obtidos a partir de 2θ de 1 a 12° empregando passo de 0,01°.

- **Reologia**

As propriedades viscoelásticas dos nanocompósitos foram realizadas em um reômetro modular HAAKE MARS com geometria de placas paralelas (placas de 20 mm de diâmetro, fenda de 1 mm). A análise de varredura de frequência foi conduzida a 200°C na faixa de 0,1-100 rad/s e com amplitude de deformação a 1%.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Grau de dispersão da argila organofílica

O espaçamento basal (d001) da argila organofílica tende a aumentar quando o processo de intercalação por fusão da matriz polimérica é bem sucedido. Esse aumento do espaçamento basal promove o deslocamento do pico para menores valores de 2θ indicando a ocorrência do confinamento da cadeia polimérica no espaço interlamelar das lamelas da argila.

Quando o polímero possui em sua estrutura grupamentos polares, a dispersão da argila torna-se mais homogênea e efetiva em função da maior interação dos silicatos da superfície da argila com o polímero, ocasionando o aumento pronunciado do d001. Em alguns casos, a interação polímero-argila é tão efetiva, que a inserção da cadeia polimérica entre as lamelas de silicato ocasiona a delaminação da argila. Esse comportamento foi observado para o concentrado de PP-MA/Claytone 40, onde não foi possível detectar o pico característico da argila Claytone 40. Considerando a quantidade de Claytone 40 presente no concentrado (25% em massa) a intensidade do pico característico no difratograma de raios-X foi bem abaixo do esperado. Além disso, o pico apresentou-se alargado. Desta forma, é possível esperar que o concentrado possua uma estrutura mista, ou seja, parcialmente intercalada/esfoliada, como demonstrado na Tabela 2.

Tabela 2: Dados dos difratogramas dos nanocompósitos com 2,5; 5 e 7% em massa de argila.

<i>Amostra</i>	<i>2θ [°]</i>	<i>d001 [nm]</i>	<i>Intensidade [u.a]</i>
Argila			
Claytone 40	3,55	2,49	4846,37
Masterbatch			
PP-MA/Claytone	ND	ND	ND
TPE/Claytone 40			
2,5% argila	2,32	3,81	556,83
5,0% argila	2,74	3,22	526,39
7,0% argila	2,41	3,67	1271,64
TPE/(PP-MA/Claytone 40)			
2,5% argila	2,04	4,33	471,58
5,0% argila	1,67	5,29	98,14
7,0% argila	2,25	3,93	1237,47

Nota: ND = não detectado.

Em relação aos nanocompósitos, os dados da Tabela 2 mostram que todas as amostras apresentaram morfologias intercaladas. Essa observação foi feita a partir do deslocamento dos picos para menores valores de 2θ quando comparados a

argila pura, além da redução da intensidade do pico de difração juntamente com o alargamento do mesmo.

Embora tenha sido obtida estrutura esfoliada com o concentrado, detectou-se que a adição deste à matriz de TPE, promoveu a formação de estruturas parcialmente intercaladas. O aumento da viscosidade do sistema e o tamanho da cadeia polimérica possivelmente contribuíram para a mudança de estrutura, assim como a redução da polaridade do sistema ao inserir o concentrado de cadeias apolares de TPE.

A Figura 1(A) ilustra os difratogramas de raios-X das amostras contendo TPE/Claytone 40 sem agente interfacial. Foi possível verificar que os nanocompósitos apresentaram intensidade de picos de difração semelhantes com teores de argila iguais a 2,5 e 5%. A amostra contendo 7% de argila apresentou pico mais intenso que as demais, indicando o menor grau de intercalação da matriz apolar entre as lamelas polares da argila. Este resultado demonstrou a existência de um limite máximo de incorporação de argila organofílica em uma matriz apolar sem a presença de um agente interfacial, e neste caso foi constatado experimentalmente, que o limite foi estabelecido para teores menores ou iguais a 5% de argila.

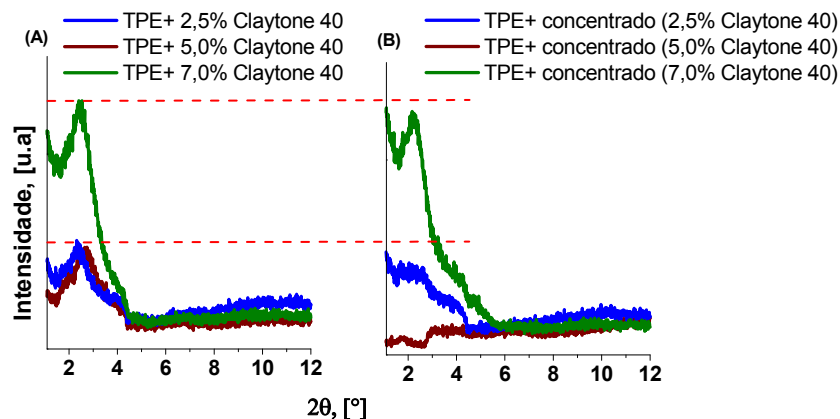


Figura 1: Difratoograma de raios-X dos nanocompósitos: (A) sem agente interfacial e (B) com agente interfacial.

Ao se comparar os sistemas com e sem agente interfacial, foi possível notar uma leve redução da intensidade do pico de absorção para teores de argila iguais a 2,5 e 7% em massa. Para o sistema contendo 5% p/p de argila, foi verificada uma redução abrupta da intensidade do pico, indicando o maior grau de dispersão da argila na matriz e uma possível obtenção de estrutura intercalada/esfoliada. No entanto, essa confirmação só poderá ser realizada mediante a análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Comportamento reológico

O reograma plotado na Figura 2 ilustra que a adição do PP-MA a matriz de TPE promoveu a queda acentuada da viscosidade complexa (η^*) e do módulo elástico (G'), quando comparada a matriz pura de PP/EPDM. Esse comportamento demonstra que o sistema TPE/PP-MA exibe comportamento mais próximo ao de um fluido, em função da baixa viscosidade do polipropileno modificado com anidrido maleico. O estudo reológico desse sistema (TPE+PP-MA) teve por finalidade isolar o efeito do agente interfacial na matriz e avaliar somente a influência da argila quando inserida no sistema.

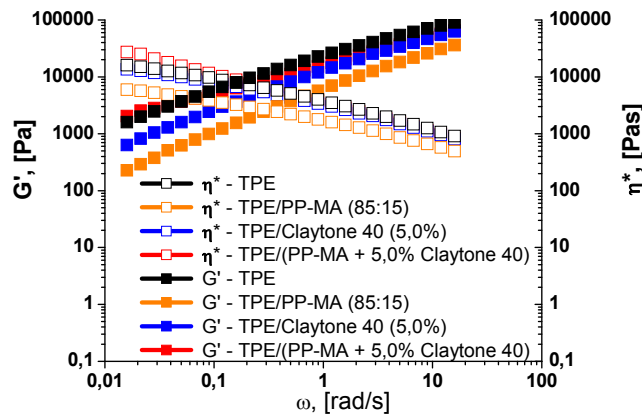


Figura 2: Influência do PP-MA na viscosidade e no módulo elástico do TPE e nanocompósitos.

A incorporação da argila à matriz de PP/EPDM na ausência de PP-MA levou a valores do módulo elástico quando comparadas ao TPE puro, como demonstrado nas Figuras 2 e 3.

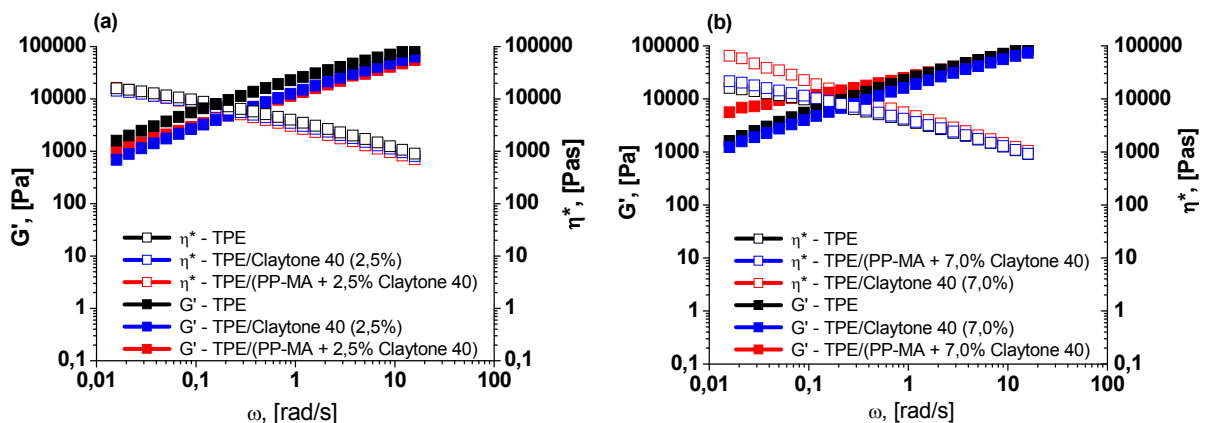


Figura 3: Influência da variação do teor de argila no comportamento do módulo elástico e da viscosidade complexa dos nanocompósitos: (a) 2,5% Claytone 40; (b) 7,0% Claytone 40.

Essa redução do módulo elástico (G') indica que não houve a ocorrência de zonas efetivas de interação entre os segmentos da matriz (TPE) e das nanopartículas (Claytone 40), o que favoreceu a possível formação de tactóides. Por outro lado, o nanocompósito contendo agente interfacial apresentou um leve aumento de η^* e G' , indicando a melhora da força de adesão da argila à matriz. A presença do grupamento polar de anidrido maleico possibilitou a interação com os silicatos da superfície da argila permitindo a inserção mais efetiva da matriz polimérica entre as lamelas de silicato, ou seja, o confinamento da matriz de TPE no interior das lamelas da argila organofílica ⁽⁴⁾. No caso do sistema contendo 2,5% em massa de Claytone 40 (Figura 3a), esse aumento não foi observado, uma vez que o teor de argila organofílica incorporado foi insuficiente para favorecer a formação de uma rede tridimensional entre as lamelas do argilomineral.

A Tabela 3 correlaciona os valores de espaçamento basal e a inclinação da curva $G' \times \omega$ no intervalo de $0,1 < \omega < 10$ rad/s. É possível notar que a adição do PP-MA reduz os valores de α independente do teor de Claytone 40, indicando a sua eficiência na dispersão da argila, e também confirmando os resultados de DRX quanto à obtenção de estrutura intercaladas/esfoliadas. Segundo a literatura este comportamento decorre do grau de dispersão da argila, ou seja, quanto mais dispersas as lamelas da argila (esfoliada) maior é a probabilidade de interações envolvendo suas extremidades, como resultado da sua alta razão de aspecto, formando uma rede tridimensional e assim, o nanocompósito assume um comportamento pseudo-sólido. Tal comportamento é caracterizado por baixos valores de inclinação da curva de $G' \times \omega$ na região de baixa frequência.

Tabela 3: Dados de DRX e reologia dos nanocompósitos.

Amostra	DRX <i>D001, [nm]</i>	Reometria $\alpha^{(1)}$
TPE	-	0,64
TPE/Claytone 40		
2,5% argila	3,81	0,70
5,0% argila	3,22	0,71
7,0% argila	3,67	0,62
TPE/masterbatch		
2,5% argila	4,33	0,59
5,0% argila	5,29	0,49
7,0% argila	3,93	0,36

Nota: (1) O valor de α encontrado na região de baixa frequência (0,1-10 rad/s), está relacionado à inclinação da curva de módulo elástico (G').

CONCLUSÃO

Foi possível verificar utilizando a técnica de difração de raios-X a importância da presença do agente interfacial (PP-MA) para melhorar a interação matriz-carga e conseqüentemente, a intercalação do TPE entre as lamelas da argila.

Constatou-se também a possível obtenção de estrutura parcialmente esfoliada no nanocompósito TPE/concentrado contendo 5% de Claytone 40, o qual apresentou maior distância basal (d_{001}) com pico alargado e de baixíssima intensidade de difração. Paralelamente, os dados de reometria oscilatória foram comparados a técnica de DRX e foi possível relacionar a menor inclinação da curva $G' \times \omega$ com o maior valor de d_{001} , indicando o maior grau de dispersão da argila.

BIBLIOGRAFIA

1. SENGUPTA, R.; CHAKRABORTY, S.; BANDYOPADHYAY, S.; DASGUPTA, S.; MUKHOPADHYAY, R.; AUDDY, K.; DEURI, A.S. A Short review on rubber/clay nanocomposites with emphasis on mechanical properties. **Polymer Engineering and Science**, v. 47, p. 1956-1974, 2007.
2. BRAGA, F. C. F. **Nanocompósitos de elastômero termoplástico à base de PP/EPDM/argila organofílica**. 2010, 154p. Dissertação (Mestrado em Química – Polímeros) – Instituto de Química, UERJ, RJ.
3. BRAGA, F. C. F.; OLIVEIRA, M. F. L.; OLIVEIRA, M. G. The effect of PP-MA amount on the properties of PP/EPDM/organoclay nanocomposites. In: 9th International Conference on Nanostructured Materials – NANO 2008, Rio de Janeiro, 2008. **Abstracts**, p. 78.
4. KRISHNAMOORTI, R.; REN, J.; SILVA, A. S. Shear response of layered silicate nanocomposites. **Journal of Chemical Physics**, v. 114, p.4968-4973, 2001.
5. LERTWIMOLNUN, W.; VERGNES, W., B. Effect of processing conditions on the formation of polypropylene/organoclay nanocomposites in a twin screw extruder. **Polym. Eng. Sci.**, v. 46, p. 314-323, 2006.

EVALUATION OF THE DEGREE OF DISPERSION OF ORGANOCLAY ON NANOCOMPOSITES WITH PP/EPDM

ABSTRACT

Nanocomposites of thermoplastic elastomer (TPE) composed by PP/EPDM 1/1 blend and organoclay were obtained by the melt intercalation in an internal chamber mix. Initially, a masterbatch of maleinized polypropylene (PP-MA) and clay modified with

alkyl ammonium salt in the ratio 3:1 was prepared, and then, added to TPE matrix to obtain loads of 2,5; 5 and 7 wt% of clay in the nanocomposite. The dispersion degree of clay in TPE matrix was evaluated by X-ray diffraction and parallel plate rheometry. The intercalation/exfoliate degree or the degree of dispersion varied with clay content, as observed by X-ray diffraction. This behavior was confirmed by the profile of the curves of elastic modulus *versus* frequency, which presented different slopes in the region of low frequency, due to the presence of clay and PP-MA.

Key-Words: nanocomposites, thermoplastic elastomers, organoclay, PP-MA.