



REOLOGIA DE NANOCOMPÓSITOS DE ABS E MISTURA BINÁRIA DE ARGILAS MONTMORILONITA ORGANOFÍLICAS

Danieli Galvan¹, Mateus Mazzucco¹, Fábio Carneiro¹, Julio R. Bartoli^{1*}, Marcos A. d'Ávila², Ana Rita Morales¹.

1 – Faculdade de Eng. Química/Universidade Estadual de Campinas – DTP/FEQ/UNICAMP - bartoli@unicamp.br

2 - Faculdade de Eng. Mecânica/Universidade Estadual de Campinas – DEMA/FEM/UNICAMP

Resumo: Neste trabalho foram preparados e caracterizados nanocompósitos de poli(acrilonitrila-butadieno-estireno) e argilas montmorilonita organicamente modificadas através de intercalação no fundido em extrusora dupla-rosca co-rotacional. Avaliaram-se os efeitos do torque das roscas e da mistura binária de montmorillonitas organicamente modificadas na intercalação/esfoliação das argilas na matriz polimérica, caracterizadas via análises morfológicas por difratometria de raios-X e análises reológicas por reometria capilar e reometria em placas paralelas.

Palavras-chave: nanocompósito, reologia, poli(acrilonitrila-butadieno-estireno), argila montmorilonita.

Rheology of ABS and binary mixture of organoclays nanocomposites

Abstract: Nanocomposites of poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) and organically modified montmorillonite clays by melt intercalation on a co-rotating twin-screw extruder were prepared and characterized. It was studied the effects of screw torque and a binary mixture of organically modified montmorillonites on the intercalation/exfoliation of organoclays in the polymer matrix, characterized by X-ray diffraction morphological analyses and by capillary and parallel plates rheological analyses.

Keywords: nanocomposite, rheology, poly(acrylonitrile-butadiene-styrene), montmorillonite clay..

Introdução

O emprego de nanocompósitos poliméricos tem atraído o interesse de diversos segmentos industriais por apresentarem excelentes propriedades mecânicas aliadas à baixa densidade. Entretanto, os benefícios desta nova classe de materiais somente são alcançados quando se obtém boa dispersão da nanocarga na matriz polimérica com forte interação interfacial entre as fases, permitindo o emprego de uma baixa quantidade de material inorgânico [1-3].

Devido à facilidade de processamento e a compatibilidade com os processos industriais em larga escala, a preparação de nanocompósitos poliméricos pelo método de intercalação por fusão tem sido preferido. Alguns parâmetros têm efeito significativo na estrutura dos nanocompósitos, tais como: o tratamento superficial da argila, as condições de processamento e as características da matriz polimérica [1, 3].

O poli(acrilonitrila-butadieno-estireno) (ABS) é um plástico de engenharia de grande importância comercial, pois alia a combinação de propriedades de polímeros de engenharia, tais como, elevada resistência ao impacto, rigidez e resistência mecânica a custos próximos aos de polímeros “commodities”. Desta forma, nanocompósitos de ABS/montmorilonita têm sido estudados em



diversos trabalhos [4-6]. Por ser um terpolímero de fases bem distintas: uma fase termoplástica de caráter polar (poli(estireno-co-acrilonitrila)) e uma fase de natureza elastomérica de caráter apolar (butadieno), pode-se esperar que o ABS seja compatível com argilas organofílicas que contém tenso-ativos de diferentes polaridades.

O objetivo deste trabalho é investigar o efeito de uma mistura binária de argilas montmorilonita organicamente modificadas (OMMT) sobre as propriedades morfológicas e reológicas de nanocompósitos de ABS/OMMT, bem como avaliar o efeito do torque da rosca da extrusora nas condições de processamento destes nanocompósitos.

Experimental

Materiais

O ABS utilizado foi o Terluran[®] GP 35 (BASF), gentilmente fornecido pela empresa Positron. As duas argilas OMMT utilizadas foram fornecidas pela Southern Clay: Cloisite[®] 20A (denominada aqui de C20A), com sal quaternário de amônio na forma 2-metil e dois sebos hidrogenados; e Cloisite[®] 30B (C30B), com modificador orgânico de sal quaternário de amônio na forma metil, sebo, 2-hidroxietil. O antioxidante utilizado foi o Irganox[®] 245 fornecido pela empresa Ciba Especialidades Químicas. Antes do processamento os materiais foram secos a 80 °C por 4 h para remoção da umidade.

Preparação dos nanocompósitos

Inicialmente, foram preparados dois concentrados com 20% em massa de argila (concentrado C20A e concentrado C30B), pelo método de intercalação por fusão em uma extrusora dupla-rosca co-rotacional, Coperion ZSK 26Mc, com diâmetro de 25 mm e L/D de 44, a 120 rpm e perfil de temperatura de 170-210 °C. Posteriormente, os nanocompósitos de ABS/OMMT com 4 % em massa foram preparados através da diluição dos concentrados na matriz de ABS. Foram utilizadas as mesmas condições de extrusão anteriormente descritas e duas taxas de alimentação (4 e 8 kg/h) para se obter dois níveis de torque (45 e 70%, respectivamente). O resfriamento do material foi feito sob imersão em água a temperatura ambiente, e seguida de granulação em moinho de facas.



Caracterização dos nanocompósitos

A difração de raios-X (DRX) foi realizada em um difratômetro Rigaku DMAX 2200, no intervalo de 2θ : $1,5^\circ$ a 10° , operando a 30 mA e 40 kV nas condições de radiação $\text{CuK}\alpha$ e $2\theta/\text{min.} = 3$.

O comportamento reológico dos nanocompósitos a altas taxas de cisalhamento foi estudado em um reômetro capilar Instron 4467, com matriz de L/D = 33 e taxas de cisalhamento de 30 a 1500 s^{-1} , na temperatura de 210 e 230°C .

O comportamento reológico a baixas taxas de cisalhamento, em regime permanente (entre $0,01$ a 100 s^{-1}) e oscilatório, foi estudado utilizando-se um reômetro ARES, da Rheometric Scientific, a 210°C , usando-se placas paralelas, com diâmetro de 25 mm, distância entre placas de 1 mm, e atmosfera inerte de nitrogênio. O módulo de armazenamento (G'), o módulo de perda (G'') e a viscosidade complexa (η^*) foram medidos em função da frequência angular (ω) na faixa de $0,01$ a 100 rad/s em uma amplitude de deformação na região de viscoelasticidade linear (0,1 a 0,25%).

Resultados e Discussão

As concentrações de OMMT nos nanocompósitos, apresentados na Tabela 1, foram obtidos através de queima a 900°C por 12 minutos em forno com atmosfera de ar sintético. Pode-se observar que as concentrações de OMMT obtidas experimentalmente nos nanocompósitos são diferentes da nominal de 4%, entretanto os valores são bastante próximos.

A técnica de difração de raios-X foi usada para análise estrutural da argila dispersa na matriz polimérica. A Fig. 1 mostra os difratogramas das OMMT (C20A e C30B) e dos nanocompósitos ABS/OMMT. Observa-se que as distâncias basais aumentaram significativamente para todos os nanocompósitos atingindo o valor de 3,41 nm, tendo sido observada a maior variação nos compostos com a C30B (de 1,91 para 3,41 nm).

Na Fig. 2 é observado um platô newtoniano para o ABS puro na região de baixas taxas de cisalhamento, este comportamento não é observado para os nanocompósitos destacando o comportamento pseudo-sólido dos nanocompósitos frente ao comportamento plástico do ABS puro. Observa-se uma maior viscosidade a baixas taxas para o ABS/C30B-45% indicando uma maior interação argila-polímero.

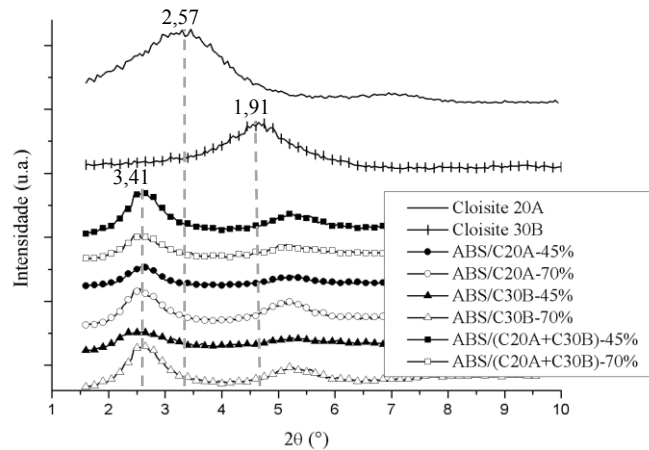


Figura 1 – Análises DRX das OMMT e dos nanocompósitos ABS/OMMT (distâncias basais em nm).

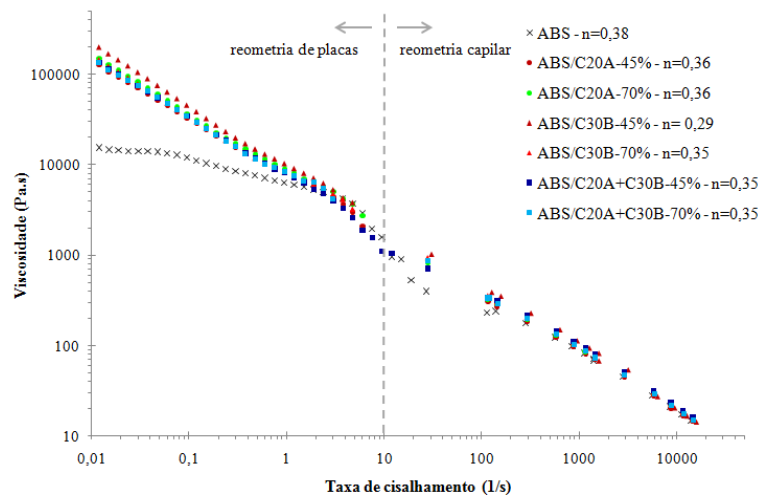


Figura 2 – Viscosidade VS taxa de cisalhamento por reometria de placas e reometria capilar.

Na região de altas taxas de cisalhamento ($> 100 \text{ s}^{-1}$) tanto os nanocompósitos quanto o ABS puro apresentaram um comportamento seguindo a lei de potências. Os compostos ABS/C30B-45% e ABS/C30B-70% apresentam diferenças significativas nos seus índices de potências, $n = 0,29$ e $0,35$, respectivamente. Esta diferença, provavelmente, está associada ao menor torque (45%) no processamento, aumentando tempo de residência e taxa de cisalhamento no composto.



11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011
Campos do Jordão - SP

Tabela 1 – Concentrações de OMMT, módulo de armazenamento (G'), módulo de perda (G''), tangente delta ($\tan \delta$) e parâmetro n_ω obtidos para o ABS puro e seus nanocompósitos.

	% OMMT	$G'_{\omega=0,013 \text{ s}^{-1}}$	$G''_{\omega=0,013 \text{ s}^{-1}}$	$\tan \delta (G''/G')$	n_ω
ABS	0,0%	145	250	1,72	-0,26
ABS/C20A-45%	3,2%	3134	896	0,29	-0,73
ABS/C20A-70%	4,8%	5586	1326	0,24	-0,79
ABS/C30B-45%	3,6%	8547	2378	0,28	-0,78
ABS/C30B-70%	3,1%	4916	1679	0,34	-0,69
ABS/(C20A+C30B)-45%	2,5%	6163	1762	0,29	-0,78
ABS/(C20A+C30B)-70%	3,1%	3141	1068	0,34	-0,71

A Fig. 3a apresenta as curvas do módulo de armazenamento (G') em função da frequência angular (ω) para o ABS e ABS/OMMT. O ABS apresenta um comportamento terminal típico dos polímeros, onde G' tem forte dependência da frequência. Já para os nanocompósitos pode-se observar que para as baixas frequências os valores de G' são consideravelmente maiores que o ABS e que a declividade das curvas de G' tende a zero, sendo pouco dependente da frequência. Este comportamento não terminal é característico de um comportamento pseudo-sólido e tem sido atribuído à interação entre as cadeias poliméricas com as nanocamadas da argila [8].

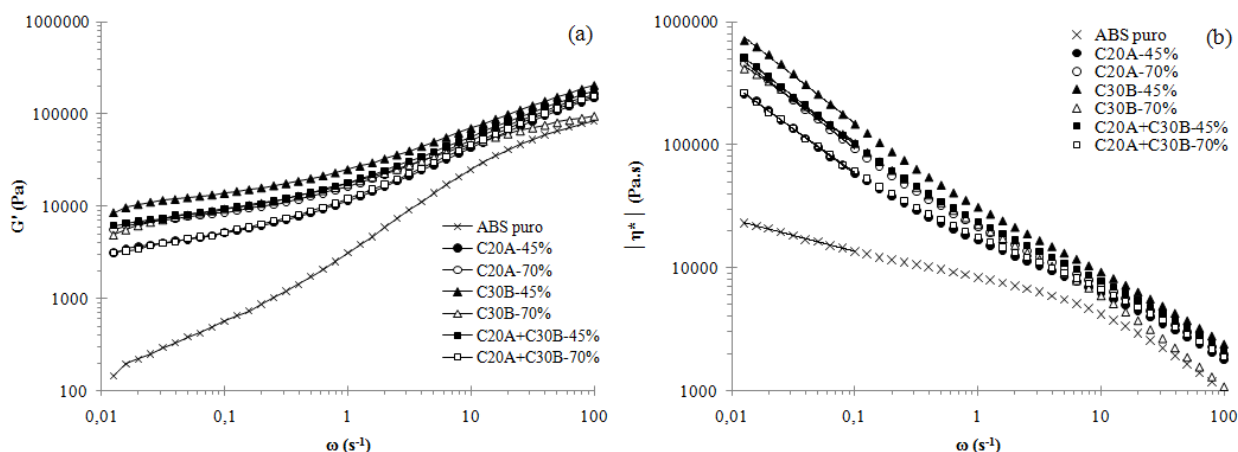


Figura 3 – (a) Módulo de armazenamento (G') e (b) viscosidade complexa (η^*) do ABS e ABS/OMMT.

Observa-se (Tabela 1) que G' é maior que G'' para todos os nanocompósitos, enquanto que para o ABS G'' é maior que G' . Esta inversão é visualizada pelos valores de $\tan \delta$, G''/G' , que para os nanocompósitos são menores que 1, indicando que o caráter elástico predomina nos nanocompósitos; enquanto que para o ABS $\tan \delta$ é maior que 1, predominando o caráter viscoso. A mudança no comportamento reológico, associado à dispersão das nanocamadas da argila também é



observada analisando-se a curva de viscosidade complexa (η^*), apresentada na Fig. 3b. Ajustando-se a curva ao modelo: $\eta^* = k\omega^{n_\omega}$, obtém-se o parâmetro n_ω (Tabela 1), que é uma medida semi-quantitativa da dispersão da argila na matriz polimérica [7], indicando que a argila está dispersa, característica de percolação no sistema como visto na Fig.3a. Entre os nanocompósitos os valores n_ω são próximos (-0,69 a -0,79) indicando o mesmo nível de dispersão entre as amostras.

Conclusões

As análises reológicas indicam diferenças significativas no comportamento dos nanocompósitos (caráter pseudo-sólido) frente ao comportamento plástico do ABS. Em especial, os nanocompósitos com argila C30B, mistura binária ou simples, quando processados com torque de 45% apresentaram-se favoráveis à formação de uma estrutura percolada em rede. Isto deve estar associado à maior afinidade química dessa argila com a fase estireno-acrilonitrila do ABS e, também, ao maior tempo de residência e taxa de cisalhamento na extrusora.

Agradecimentos

Profa. R. Bretas e J. Marini (UFSCar); UNICAMP: Prof. C.K. Suzuki e C.R. Silveira (FEM), Prof. M.A. de Paoli e R. Gadioli (IQ), D. Thomazelli (FEQ); CNPq, CAPES, FAPESP 2004/15084-6.

Referências Bibliográficas

1. M. Okamoto *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* 2004, 8, 791.
2. H.F. Mark *Encyclopedia of Polym. Sci. and Technol.*, John Wiley & Sons, New York, 2003.
3. H.R.Dennis; D.L.Hunter; D.Chang; S.Kim; J.L.White; J.W.Cho; D.R.Paul *Polym.* 2001, 42, 9513
4. E. -K. Karahaliou; P. A. Tarantili *Journal of Applied Polymer Science* 2009, 113, 2271.
5. S.-K. Lim; E.-P. Hong; Y.-H. Song; B.J. Park; H.J. Choi; I.-J. Chin *Polym. Eng. Sci.* 2010, 504.
6. M. Modesti; S. Besco; A. Lorenzetti; V. Causin; C. Marega; J.W. Gilmar; D.M. Fox; P.C. Trulove; H.C. De Long; M. Zammarano *Polymer Degradation and Stability* 2007, 92, 2206.
7. R. Wagener; T.J.G. Reisinger *Polymer* 2003, 44, 7518.
8. Cassagnau, Ph. *Polymer* 2008, 49, 2183.