



ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO NAS PROPRIEDADES DE NANOCOMPÓSITOS DE ABS E ARGILAS ORGANOFÍLICAS.

Danieli Galvan¹, Felipe Massucato¹, Julio R. Bartoli^{1*}, Marcos A. D'Ávila², Elizabeth G. Fernandes³.

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

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

3 – Tezca P&D Células Solares – Campinas-SP

Resumo: Nanocompósitos de poli(acrilonitrila-butadieno-estireno) e argilas montmorilonita organicamente modificadas foram preparados pelo método de intercalação no estado fundido em uma extrusora dupla-rosca co-rotacional. As variáveis independentes estudadas foram o tipo de argila organofílica (Cloisite 20A e Cloisite 30B) e o torque da rosca nos níveis de 45 e 70%. O efeito destas variáveis na intercalação/esfoliação foi avaliado através das características morfológicas usando a difração de raios-X e das propriedades mecânicas de tração uniaxial. Os resultados experimentais demonstraram que a incorporação de argila na matriz polimérica melhorou as propriedades mecânicas de módulo de elasticidade e as tensões de escoamento e ruptura dos nanocompósitos, sendo mais significativa para aqueles contendo Cloisite 30B. O torque foi também uma variável significativa nas respostas avaliadas.

Palavras-chave: nanocompósitos, poli(acrilonitrila-butadieno-estireno), argila montmorilonita, intercalação no estado fundido, torque da rosca.

Study of processing conditions on properties of ABS and clay organically modified nanocomposites.

Abstract: Nanocomposites of poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) and organically modified montmorillonite clay were prepared by melt intercalation on a co-rotating twin-screw extruder. The independent variables studied were the kind of organoclay (Cloisite 20A and Cloisite 30B) and the screw torque at levels of 45 and 70%. The effect of these variables on the intercalation/exfoliation were accessed by means of the morphological characteristics using X-ray diffraction and the mechanical properties of uniaxial tensile test. The experimental results showed that the incorporation of clay in the polymeric matrix improved the mechanical properties of elastic modulus, yield stress and tensile strength of nanocomposites, being more significant for that containing Cloisite 30B. Torque was also a significant variable for the responses studied.

Keywords: nanocomposites, poly(acrylonitrile-butadiene-styrene), montmorillonite clay, melt intercalation, screw torque.

Introdução

O poli(acrilonitrila-butadieno-estireno) (ABS) apresenta duas fases bem distintas, uma fase contínua composta por poli(estireno-co-acrilonitrila) e uma fase dispersa composta pelo polibutadieno. A proporção de cada um dos monômeros permite combinar e controlar propriedades tais como: processabilidade, rigidez e impacto. A variedade de combinações entre as proporções dos comonômeros faz com que o ABS tenha uma vasta gama de aplicações [1].

O estudo de nanocompósitos polímero/argila tem sido crescente nos últimos anos devido às excelentes propriedades físicas alcançadas por estes materiais. Entretanto, estes ganhos de propriedades irão depender do grau de separação das lamelas da argila (intercalação/esfoliação) na



matriz polimérica, a qual depende de fatores tais como: afinidade química entre os componentes do compósito e condições de processamento [2, 3].

Diversos autores têm estudado nanocompósitos de ABS e montmorilonita organicamente modificada (MTOM), investigando o tipo de modificador orgânico da argila, as concentrações de argila, e os métodos de intercalação, entre outros fatores [4-8].

Em seu estudo, Dennis et al. [3] verificaram que combinando afinidade química e condições de processamento é possível obter nanocompósitos de estrutura esfoliada através do método de intercalação no fundido, destacando a importância do tempo de residência e do cisalhamento inicial. Uma vez que o torque da rosca é capaz de variar o tempo de residência e a taxa de cisalhamento simultaneamente, o presente trabalho propõe estudar esta variável na obtenção de nanocompósitos de ABS/MTOM. Tendo em vista o caráter polar da fase SAN e o caráter apolar da fase polibutadieno na estrutura do ABS, este trabalho propõe ainda avaliar diferentes tipos de modificadores orgânicos na estrutura da MTOM, bem como o estudo de uma mistura binária.

Experimental

Materials

Duas argilas MTOM foram utilizadas: Cloisite[®] 20A (denominada aqui de C20A), modificada pelo cloreto de di-metil di-sebo hidrogenado amônio e Cloisite[®] 30B (C30B) modificada com o cloreto de metil sebo di-hidroxietil amônio. O ABS Terluran[®] GP 35 (BASF) foi gentilmente fornecido pela Positron. O antioxidante utilizado Irganox[®] 245 foi fornecido pela Ciba. O ABS e as MTOMs foram secos a 80 °C por 4 h antes de serem processados.

Preparação dos nanocompósitos

Os nanocompósitos foram preparados 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. O desenho das roscas (Fig. 1) consiste basicamente de uma zona de malaxagem com discos estreitos e ângulos de 45°, que favorecem a mistura distributiva a baixas taxas de cisalhamento; e por duas zonas de malaxagem com discos largos, que promovem alto cisalhamento e mistura dispersiva, finalizados por discos a 90° que aumentam o tempo de residência na zona. O perfil de temperatura foi de 170 a



210 °C. Foram usadas duas taxas de alimentação (4 e 8 kg/h) obtendo-se dois níveis de torque (45 e 70%, respectivamente). O resfriamento do extrudado foi feito sob imersão em água a temperatura ambiente, e seguido de granulação em moinho de facas.

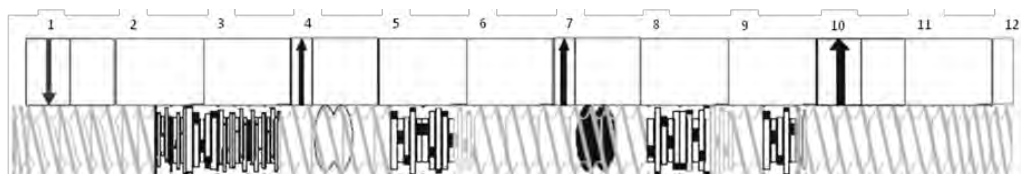


Figura 1 – Desenho das roscas empregadas no processamento por intercalação por fusão.

Inicialmente, foram preparados concentrados com 20% em massa de argila. Estes concentrados foram diluídos para 4 % em massa de argila na obtenção dos nanocompósitos de ABS/MTOM.

Os corpos de prova para ensaios de tração (ASTM D 638) foram injetados na injetora Arburg All Rounder M250, com perfil de temperatura de 200 °C a 220 °C, pressão de injeção e de recalque de 100 e 90 MPa, respectivamente e o tempo de resfriamento no molde foi de 16 s a 50 °C.

Caracterização dos nanocompósitos

Na difração de raios-X (DRX) utilizou-se difratômetro Rigaku DMAX 2200, no intervalo de 2θ : 1,5° a 10°, nas condições $2\theta/\text{min} = 3$, 30 mA e 40 kV ($\text{CuK}\alpha$). As concentrações finais de MMT nos nanocompósitos foram determinadas a 900 °C por 12 min. em forno com atmosfera de ar sintético. No ensaio de tração uniaxial usou-se a máquina Instron 5569, a 25 mm/min e pré-carga de 0,5 N a 0,5 mm/min.

Resultados e Discussão

Os resultados de DRX (Fig. 2) para as MTOM (C20A e C30B) e nanocompósitos ABS/MTOM mostram significativos deslocamentos dos picos de difração das argilas, indicando aumento na distância interlamelar nos nanocompósitos, com maior variação nos ABS/C30B e ABS/(C20A+C30B), $\Delta d_{001} = 1,50$ nm, do que no ABS/C20A, $\Delta d_{001} = 0,84$ nm. Observa-se a mesma distância interlamelar final de 3,41 nm em todos os nanocompósitos.

Na Fig. 3 são apresentadas curvas de tensão x deformação do ABS e seus nanocompósitos, foram selecionados os resultados de menor e maior deformação à ruptura, ou tenacidade, dentre a

amostragem de 12 corpos de prova. Os nanocompósitos ABS/C30B-45% e ABS/C20A+C30B-45% apresentaram as menores diferenças de tenacidade entre os resultados, e menor tenacidade em relação ao ABS; já o ABS/C20A+C30B-70% apresentou maior tenacidade do que o ABS.

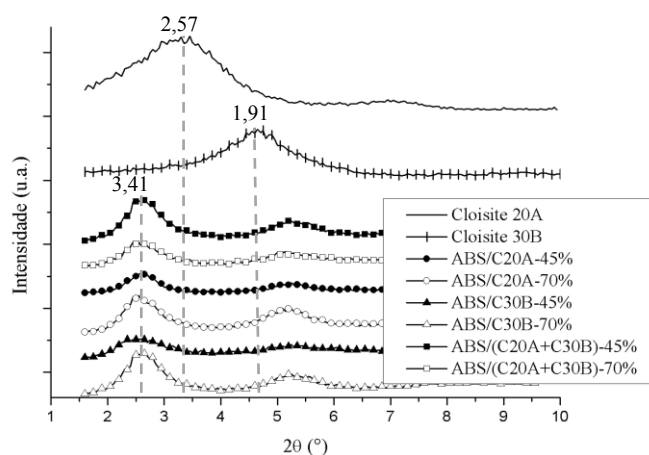


Figura 2 – Análise de DRX das MTOM e dos nanocompósitos ABS/MTOM (distâncias basais em nm).

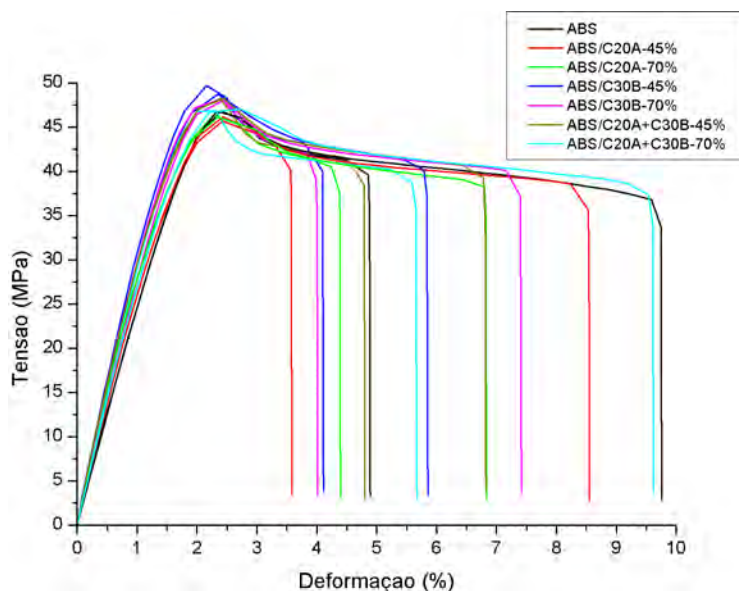


Figura 3 – Curvas de Tensão x Deformação do ABS e dos seis nanocompósitos de ABS/MTOM; resultados apenas dos corpos de prova com menor e maior deformação.

A Tabela 1 apresenta médias e desvios dos ensaios de tração do ABS e seus nanocompósitos. Foram incluídos os valores de quantidade de MTOM determinadas por gravimetria após a combustão do material orgânico a 900 °C e incluindo o teor de modificante fornecido pelo



fabricante. Observa-se que os teores efetivos de MTOM nos nanocompósitos variaram de -37% (ABS/C20A+C30B)-45%) a +20% (ABS/C20A-70%) do teor nominal de 4%. Isto comprometeu o planejamento fatorial proposto (dois blocos de mistura binária, a 45 e 70% de torque).

Tabela 1 – Concentrações efetivas de OMMT, módulo de elasticidade sob tração (E), tensão (σ_y) e deformação (ϵ_y) no escoamento, tensão (σ_b) e deformação (ϵ_b) na ruptura.

Amostra	MTOM (%)	E^* (GPa)	σ_y^* (MPa)	ϵ_y^* (%)	σ_b^* (MPa)	ϵ_b^* (%)
ABS	0,0	2,5 ± 0,1	46,6 ± 0,3	2,4 ± 0,1	39,1 ± 1,3	6,9 ± 1,6
ABS/C20A-45%	3,2	2,8 ± 0,1	46,1 ± 0,4	2,4 ± 0,1	40,5 ± 1,9	5,5 ± 1,6
ABS/C20A-70%	4,8	3,1 ± 0,1	46,2 ± 0,3	2,3 ± 0,0	39,4 ± 0,8	5,4 ± 1,1
ABS/C30B-45%	3,6	3,2 ± 0,1	49,6 ± 0,6	2,2 ± 0,1	42,5 ± 1,2	4,8 ± 0,6
ABS/C30B-70%	3,1	3,0 ± 0,1	48,0 ± 0,5	2,4 ± 0,1	40,2 ± 0,9	5,9 ± 1,0
ABS/(C20A+C30B)-45%	2,5	3,2 ± 0,1	48,5 ± 0,2	2,4 ± 0,1	41,0 ± 0,8	5,4 ± 0,9
ABS/(C20A+C30B)-70%	3,1	2,8 ± 0,1	46,9 ± 0,3	2,4 ± 0,2	38,8 ± 0,7	7,6 ± 1,2

* valores obtidos da média de 12 corpos de prova.

O módulo de elasticidade para os nanocompósitos ABS/C30B e ABS/(C20A+C30B), ambos no torque de 45%, apresentaram maior aumento, cerca de 30% em relação ao ABS. Por outro lado, para o nanocompósito ABS/C20A com concentração semelhante de argila (3,2%) houve aumento de apenas 12% no módulo de elasticidade. Este resultado sugere uma maior afinidade da argila C30B com a matriz de ABS, favorecendo as propriedades mecânicas de tração. Supões-se que a variável torque da rosca, no seu nível mínimo 45%, também poderia estar favorecendo o módulo de elasticidade do nanocompósito ABS com argila C30B, ainda que as diferenças nas médias sejam pequenas. Provavelmente, os grupos hidroxila no modificador orgânico da argila C30B, apresentando adequada afinidade química com o terpolímero, estariam favorecendo a dispersão da argila na matriz de ABS, em especial com aumento do tempo de residência no processamento a 45% de torque. Isto também foi verificado nas análises reológicas realizadas com estes nanocompósitos e que estão sendo apresentadas em outro trabalho neste Congresso [9]. Outros autores, Scatteia et al. [10], verificaram que nanocompósitos de PBT apresentavam boa dispersão por esfoliação quando usaram argilas com melhor afinidade química e maior tempo de residência na extrusora. Todavia, as diferenças nos teores efetivos de argila confundem as interpretações a serem



feitas nestes nanocompósitos de ABS, deve-se assim, aguardar a análise morfológica via microscopia eletrônica de transmissão para avaliação da dispersão/esfoliação das argilas.

Conclusões

A adição de MTOM como reforço às propriedades mecânicas do ABS apresentou-se favorável ao módulo de elasticidade e às tensões de escoamento e ruptura. A utilização da argila C30B, simples ou mistura binária, apresentou uma tendência de melhores propriedades mecânicas, em especial, quando processados em extrusora dupla-rosca com 45% de torque. Contudo, diferentes teores efetivos de argila foram verificados nos nanocompósitos. Análises de microscopia eletrônica de transmissão estão previstas para esclarecimentos sobre a estrutura final dos nanocompósitos.

Agradecimentos

UNICAMP: F. Carneiro, M. Mazzucco e D. Thomazelli (FEQ), Prof. C. K. Suzuki e C. R. Silveira (FEM), Prof. M. A. de Paoli e R. Gadioli (IQ); UFSCar: H. Finocchio e E. Hage Jr (DEMa); CNPq, CAPES, FAPESP 2004/15084-6.

Referências Bibliográficas

1. H.F. Mark *Encyclopedia of Polym. Sci. and Technol.* John Wiley & Sons, New York, 2003.
2. M. Okamoto *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* 2004, 8, 791.
3. H.R.Dennis;D.L.Hunter;D.Chang; S.Kim;J.L.White;J.W.Cho;D.R.Paul *Polymer* 2001,42, 9513.
4. R. R. Tiwari; U. Natarajan *Journal of Applied Polymer Science* 2008, 110, 2374.
5. A.P.Patiño-Soto; S.Sánchez-Valdes; L.F.Ramos-Devalle *Macromol. Mater. Eng.* 2007,292, 302
6. A.P.Patiño-Soto; S.Sánchez-Valdes; L.F.Ramos-Devalle *Journ. of Polym. Sci.* 2008, 46, 190
7. S.-K. Lim; E.-P. Hong; Y.-H. Song; B.J. Park; H.J. Choi; I.-J. Chin *Polym. Eng. Sci.* 2010, 504.
8. H. A. Stretz; D. R. Paul; P. E. Cassidy *Polymer* 2005, 46, 3818.
9. D. Galvan; M. Mazzucco; F. Carneiro; J.R. Bartoli; M.A. d'Ávila; A.R. Morales *submetido para o 11º Congresso Brasileiro de Polímeros*, Campos de Jordão, 2011.
10. L. Scatteia, P. Scarfato, D. Acierno *e-Polymers* 2006, 23, 1.