

# 11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

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



## PREPARAÇÃO DE TERMOPLÁSTICOS VULCANIZADOS DINAMICAMENTE (TPV) DE NBR/PP COM NANOCARGAS DE ARGILA

Luciana R. Honorato <sup>1</sup>, Ketly P. Soares <sup>2</sup>, Adriana A. Silva <sup>1</sup>, Bluma G. Soares <sup>1</sup>

1 - Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Rio de Janeiro – RJ - [luhonorato84@gmail.com](mailto:luhonorato84@gmail.com)

2 - Centro Universitário do Leste de Minas Gerais (UNILESTEMG) - Coronel Fabriciano- MG

**Resumo:** Nesta comunicação foi investigado o efeito da adição de argila organofílica nas propriedades dinâmico-mecânicas e mecânicas de termoplásticos elastoméricos à base de polipropileno e borracha nitrílica. A incorporação da argila foi feita a partir de máster preparado pela técnica de intercalação em solução. Devido a mistura PP/NBR ser altamente incompatível, foi empregado um sistema compatibilizante, constituído de polipropileno funcionalizado com anidrido maleico (PP-g-MA), borracha nitrílica carboxilada (XNBR) e trietileno-tetramina (TETA) como agente de acoplamento. A adição de argila na fase elastomérica do TPV diminuiu significativamente os valores de alongação até a ruptura sem afetar a resistência à tração. A presença de argila também provocou um ligeiro acréscimo do módulo de armazenamento na região anterior à Tg. Por outro lado, a Tg da fase elastomérica apresentou um ligeiro decréscimo devido à presença de carga inorgânica. Análise de espalhamento de luz a pequeno ângulo (SAXS) confirmou a alta dispersão da argila na matriz do TPV.

**Palavras-chave:** *nanocompósitos; TPV; polipropileno; argila organofílica.*

### *Effect of addition of organoclay on mechanical properties and dynamic – mechanical based TPV NBR/PP.*

**Abstract:** The effect of organophilic clay on the mechanical and dynamical-mechanical properties of thermoplastic elastomers based on polypropylene (PP) and nitrile rubber (NBR) was investigated. The addition of clay was performed from a master batch prepared by a solution intercalation of NBR inside the clay galleries. Since the PP/NBR blend is highly incompatible, PP functionalized with maleic anhydride (PP-g-MA) and carboxylated NBR (XNBR) were employed as compatibilizing system together with triethylene-tetramine (TETA) used as coupling agent. The addition of Clay inside the elastomeric phase of the TPV resulted in a significant decrease of the elongation at break without changes on the tensile strength. The presence of clay also promoted a slight increase of the storage modulus and the glass transition temperature. The small angle X ray scattering confirmed the high dispersion of clay inside the TPV. Analysis of light espalhamento small angle (SAXS) confirmed the high dispersion of clay in the matrix of the TPV.

**Keywords:** *nanocomposites; TPV; polypropylene; organophilic clay.*

### **Introdução**

Termoplásticos elastoméricos constituídos de borracha nitrílica e polipropileno tem sido amplamente estudado devido ao grande interesse em se combinar as propriedades elastoméricas da NBR e a sua resistência a óleo e a processabilidade de termoplásticos [1]. A maioria desses estudos envolve a vulcanização dinâmica, que consiste da reticulação das partículas de borracha durante a mistura dos componentes (PP e NBR) no estado fundido. Se as partículas de elastômeros são pequenas, várias propriedades importantes podem ser melhoradas, tais como: propriedades de tensão na ruptura, resistência à fadiga, etc [2].

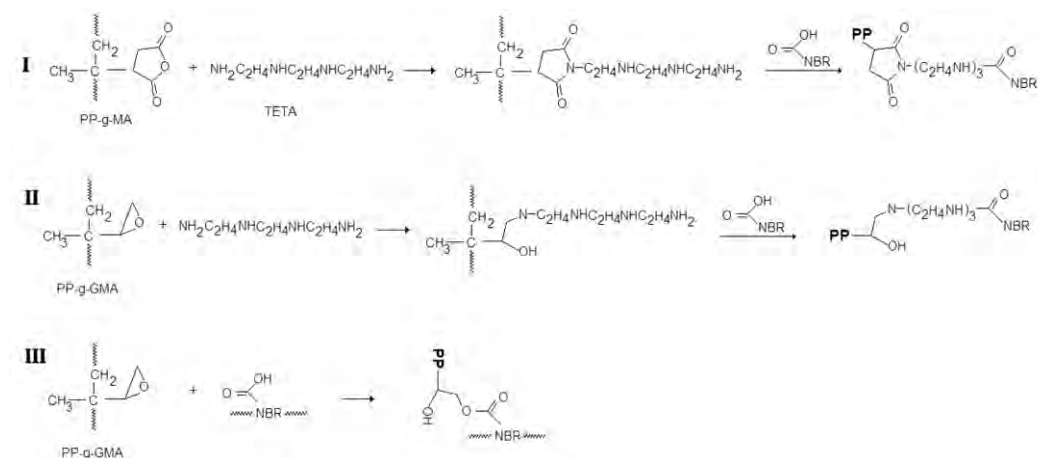
Além do processo de cura, a adição de alguns materiais inorgânicos também contribui para a melhora na resistência mecânica dos TPVs [1,2]. A capacidade dessas cargas minerais em melhorar

algumas propriedades depende da razão de aspecto dessas cargas, do grau de dispersão e da adesão interfacial entre a carga e a matriz. Nesse sentido, silicatos lamelares têm sido muito estudados como nanocargas em diversos sistemas poliméricos devido à dimensão na escala nano das camadas do silicato dispersas na matriz polimérica, o que contribui para um aumento considerável da interação interfacial carga-matriz e com isso uma melhora nas propriedades térmicas, mecânicas, barreira, etc.[3,4]

A incorporação de argila em um TPV pode ser realizada de três formas principais: 1) a partir da prévia incorporação da argila na fase elastomérica; 2) a partir da prévia incorporação de argila na fase termoplástica; 3) a adição de argila no TPV já formado.

O presente trabalho apresenta alguns estudos preliminares envolvendo a prévia incorporação de argila organofílica na fase elastomérica e posterior preparação do TPV a partir da mistura de PP seguida de vulcanização dinâmica.

Uma vez que PP e NBR são incompatíveis, utilizou-se um sistema de compatibilização constituído por PP funcionalizado com anidrido maleico, NBR carboxilada e TETA como agente de acoplamento [5]. A compatibilização reativa ocorre segundo o mecanismo apresentado na Fig 1.



**Figura 1** – Mecanismo de reação da composição do TPV.

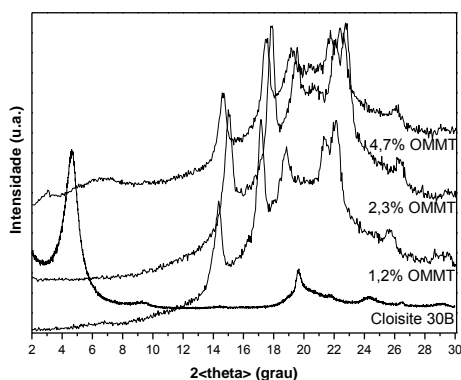
## Experimental

Os nanocompósitos foram preparados com base na mistura de 70:30 phr de borracha nitrílica (NBR726-NITRIFLEX®) e polipropileno (PP), respectivamente. Inicialmente foi obtido um máster por intercalação em solução com 10g de argila Cloisite 30B® e 20g de NBR e em seguida, diferentes composições do máster foram incorporadas à formulação do TPV. A mistura dos polímeros com o máster foi realizada em misturador interno Brabender, equipada com rotor Bambury, com velocidade de 60 rpm e tempo total de mistura de 12 minutos a 185 °C. Durante o

processamento foram adicionados: o plastificante ftalato de 2-etil-hexila (DOP), os agentes compatibilizantes polipropileno modificado com anidrido maleico (PP-g-MA) e trietileno tetramina, borracha nitrílica carboxilada em fardo NP-3350X e os agentes de vulcanização bismaleimida, peróxido de dicumila, Irganox B225, e Naugard 445. Os corpos de prova dos nanocompósitos foram confeccionados sob injeção a 240°C.

## Resultados e Discussão

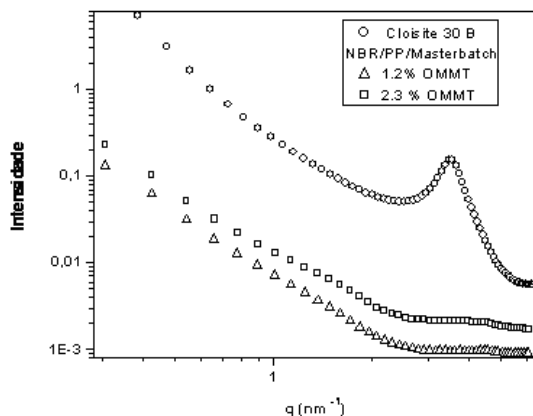
A incorporação do máster NBR/OMMT na mistura NBR/PP/Máster-OMMT foi realizada por difração de raios X. Na Fig. 2, é observado que a mistura obtida com alta composição de argila na matriz (4,7% (m/m) OMMT) apresentou um pequeno pico de difração em  $3,03^{\circ}$  ( $d = 2,86$  nm) e o aumento da intensidade do pico em  $6,8^{\circ}$ , estes picos estão relacionados com o espaçamento entre as lamelas modificadas e não modificadas, respectivamente. Com a redução da composição de argila na mistura, foi observado o desaparecimento do pico de difração da Cloisite 30B, indicando o aumento do grau de dispersão da argila nas misturas NBR/PP/Máster 2,3% (m/m) OMMT e NBR/PP/Máster 1,2% (m/m) OMMT. A nanoestrutura destes nanocompósitos foi avaliada por espalhamento de raios X a baixos ângulos.



**Figura 2** – Difratogramas de raios X da Cloisite 30B e dos nanocompósitos NBR/PP/Máster OMMT.

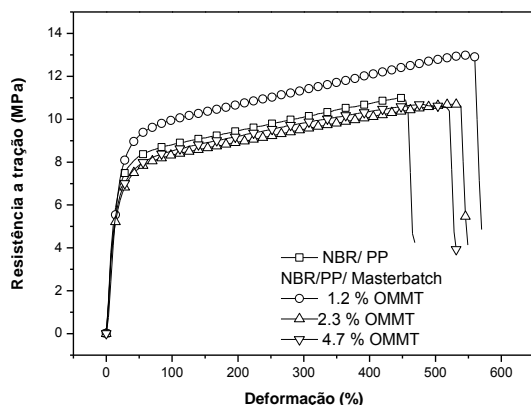
A Fig 3 mostra as curvas de espalhamento das misturas com baixa e média composições (1,2 e 2,3% (m/m) OMMT, respectivamente). Na curva da mistura NBR/PP/Máster 1,2% OMMT é observado a presença de um pico alargado e de baixa intensidade em aproximadamente  $4,5$  nm<sup>-1</sup>. Este resultado é uma indicação do pequeno número de tactóides formados pela intercalação da mistura entre as lamelas não modificadas da argila, os quais não foram detectados pela difração de raios X. Desta forma, podemos sugerir que a maior porção dos agregados de argila do nanocompósito foi quebrada, resultando em um grande número de partículas constituídas de poucas lamelas, formando uma estrutura quase esfoliada. Por outro lado, com o aumento da composição é

observado outro pico alargado e de baixa intensidade em aproximadamente  $1,6 \text{ nm}^{-1}$ , referente ao pequeno número de tactóides formados pela mistura polimérica intercalada entre as lamelas modificadas. O considerável grau de intercalação da Cloisite 30B pode ser atribuído a afinidade entre os grupos polares da argila e da composição elastomérica da mistura, durante a etapa de intercalação em solução. As hidroxilas do agente de intercalação da Cloisite 30B e o grupo nitrila da NBR podem estabelecer interação intermolecular do tipo ligação de hidrogênio que facilitaram a dispersão do máster na mistura do TPV.



**Figura 3** – Difratomogramas (a) e Curvas de espalhamento de raios X (b) da Cloisite 30B e dos nanocompósitos NBR/PP/Máster OMMT.

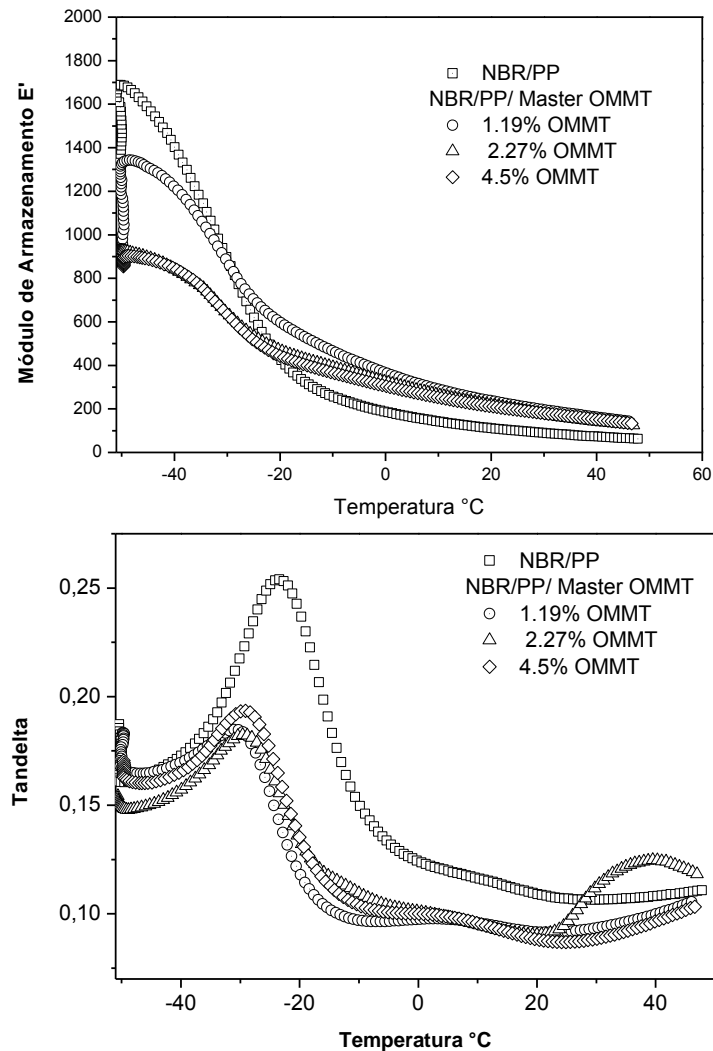
Os nanocompósitos apresentaram o aumento das propriedades de tração. Na Fig 3 é observado o maior aumento da resistência a tração e da ruptura do alongamento para o TPV com composição de 1,2% (m/m) OMMT.



**Figura 3** – Resistência a tração versus deformação do TPV e dos nanocompósitos NBR/PP/Máster OMMT.

Na Figura 5 é apresentada a influência do módulo de armazenamento dos nanocompósitos. A incorporação do máster aumentou o módulo elástico do TPV, a temperatura ambiente em relação

à mistura pura. A queda na curva do módulo dos nanocompósitos é menos abrupta, enfatizando o aumento da resistência conferido pelas lamelas da argila. O aumento do módulo pode ser atribuído a interação interfacial entre a argila e matriz polimérica de NBR/PP, como mostrado pelos resultados de espalhamento de raios X.



**Figura 5** – Módulo de armazenamento (a) dos nanocompósitos NBR/PP/Master OMMT e Tan delta (b) dos nanocompósitos NBR/PP/Master OMMT

A adição da argila na matriz polimérica deslocou discretamente o pico da tan delta para menores valores de temperatura em relação à mistura NBR/PP, como mostrado na Fig. 5. Esta redução deve-se ao aumento da mobilidade segmental devido ao maior grau de intercalação das partículas elastomérica entre as lamelas.

## **Conclusões**

Os nanocompósitos preparados a partir da intercalação em solução mostraram alto grau de intercalação do máster no TPV. A incorporação do máster resultou no aumento da resistência mecânica dos materiais mostrado pelo aumento do módulo elástico e da resistência a tração e deformação. Este aumento das propriedades mecânicas pode ser atribuído a interação interfacial entre as lamelas da argila e matriz polimérica.

## **Agradecimentos**

CNPq, CAPES, FAPERJ.

## **Referências Bibliográficas**

1. B. Soares; Oliveira, M; S. Zaioncz; *Revista Polímeros*. 2010, 371.
2. J. Karger-Kocsis, C. Wu *Polym Eng Sci* 2004, 44, 1083.
3. M., Kader ;K. Kim ;Y., Lee;Y. Nah *C.J Mater Sci* 2006, 41 , 7341.
4. S, Sadhu ; K. Bhowmick *Polym Sci Parte B: Polym Phys* 2005,43,1854 .
5. S. Pavlidou, C. Papaspyrides *Prog Polym Sci* 2008, 33, 1119.