

Influência do Teor de Polipropileno Modificado com Anidrido Maleico nas Propriedades do Nanocompósito PP/EPDM/Argila Organofílica

Fernanda C. F. Braga
Programa de Pós-Graduação em Química, UERJ

Marcia G. Oliveira
Divisão de Processamento e Caracterização de Materiais, INT

Cristina R. G. Furtado
Departamento de Processos Químicos, UERJ

Resumo: Neste trabalho foram obtidos nanocompósitos de elastômeros termoplásticos à base de PP/EPDM/argila organofílica pela técnica de intercalação no estado fundido em câmara interna de mistura. Foram preparados concentrados de PP-MA (agente interfacial) e Claytone 40 (argila organofílica) nas proporções de 1:1, 2:1 e 3:1 que posteriormente foram adicionados na matriz PP/EPDM, previamente preparada, mantendo o teor de argila fixo em 5% (em massa). Foram investigadas as propriedades mecânicas de módulo elástico, tração e alongamento na ruptura, reologia e morfologia, a fim de estabelecer a influência da razão PP-MA/argila organofílica no comportamento dos nanocompósitos. Os resultados mostraram que a adição de teores crescentes de PP-MA melhorou a dispersão da argila organofílica na matriz de PP/EPDM. Conforme revelado pela difração de raio X e confirmados pela reometria foram obtidos nanocompósitos com estruturas mistas intercaladas e esfoliadas, que resultaram em maiores valores de módulo e deformação na ruptura.

Palavras-chave: Nanocompósito, elastômero termoplástico, argila organofílica, PP-MA.

Influence from the Concentration of Interfacial Agent on the Properties of PP/EPDM/Organoclay Nanocomposites

Abstract: In this work, nanocomposites were prepared with PP/EPDM thermoplastic elastomer and organoclay by melt intercalation in an internal mixture chamber. Masterbatches composed of PP-MA/organoclay in proportions of 1:1, 2:1 and 3:1 were prepared and further added to a PP/EPDM thermoplastic elastomer, keeping the clay content fixed at 5% (by weight). The tensile properties, rheology and the morphology (organoclay dispersion, crystalline structure and crystallinity degree) of nanocomposites were studied to establish the influence of the PP-MA/Organoclay ratio in the system. The results showed that the addition of increasing levels of PP-MA improved the dispersion of organoclay in the PP/EPDM matrix. As revealed in x-ray diffraction and confirmed by rheology measurements nanocomposites were obtained with mixed intercalated and exfoliated structures, resulting in higher tensile modulus and elongation at break.

Keywords: Nanocomposite, thermoplastic elastomers, organoclay, PP-MA.

Introdução

Elastômeros termoplásticos (TPE) à base de polipropileno (PP) e de terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM) ganharam notoriedade pela facilidade de preparação de compósitos e pela combinação das altas deformações de um elastômero e do processamento de um termoplástico^[1]. A adição de cargas em escala nanométrica a essas matrizes poliméricas, tem sido um atrativo potencial em função das características que a carga inorgânica pode apresentar quando bem dispersa no polímero orgânico. Esses materiais inorgânicos utilizados como nanocarga (geralmente silicatos em camadas), além de apresentarem elevada razão de aspecto, são suscetíveis a intercalação de macromoléculas e são os mais utilizados em função da fácil disponibilidade e tratamento de superfície^[2]. A utilização de baixos teores de organo-argila ($\leq 5\%$)^[3-5] é essencial para aumentar a superfície de contato com o polímero, e conseqüentemente promover boa dispersão da mesma na matriz, minimizando o efeito de agregação das lamelas.

Na literatura já há alguns exemplos de nanocompósitos cuja matriz é a mistura PP/EPDM, predominantemente ricas em polipropileno e assumindo um comportamento típico de um plástico tenacificado. É senso comum entre os autores a necessidade do uso de um compatibilizante e o preferido é o polipropileno

modificado com anidrido maleico. De fato, os nanocompósitos obtidos apresentaram morfologia intercalada, acompanhada de aumento de módulo e viscosidade no estado fundido^[6].

O agente compatibilizante, PP-MA, atua favorecendo a interação entre a matriz apolar, mistura PP/EPDM, e a organo-argila, porém a sua quantidade no sistema final altera a razão PP/EPDM e por conseqüência o comportamento mecânico e reológico do nanocompósito^[7]. Assim, os autores destacam em suas conclusões a necessidade de otimizar a quantidade de PP-MA no sistema.

Assim, este trabalho visa complementar as informações da literatura no que tange à otimização da quantidade de PP-MA no nanocompósito PP/EPDM/organo-argila, com quantidades equivalentes de PP e EPDM. Para tanto foram preparados concentrados compostos por PP-MA e organo-argila em diferentes proporções, os quais foram posteriormente diluídos na mistura PP/EPDM, também previamente preparada, mantendo-se o teor final de organo-argila no nanocompósito em 5%. Os nanocompósitos obtidos foram avaliados em termos de morfologia, reologia, cristalinidade, propriedades térmicas e de tração.

Autor para correspondência: Fernanda C. F. Braga, Programa de Pós-graduação em Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ, Rua São Francisco Xavier, 524, Maracanã, 3º andar, CEP 20550-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, e-mail: fc_braga@yahoo.com.br

Experimental

Materiais

A matriz polimérica de elastômero termoplástico estudada foi composta de 50% de polipropileno (MFI = 11 g/10 min) da Suzano Petroquímica e 50% de terpolímero de etileno-propileno-dieno (Keltan 21) da DSM Elastômeros (viscosidade mooney (ML) 1 + 4 125 °C = 25 ± 4 UM), buscando a obtenção de uma matriz com características mais próximas a de elastômero termoplástico. A argila empregada foi a montmorilonita comercial modificada organicamente com o cloreto de diestearil dimetil amônio, com concentração de 84 meq.100 g⁻¹, 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/10 min e teor de anidrido maleico igual a 1,4%.

Preparação dos nanocompósitos

Todas as misturas, matriz de PP/EPDM (50:50), concentrados e nanocompósitos, foram preparadas por intercalação no estado fundido a 190 °C em câmara interna de mistura acoplada ao reômetro de torque, modelo Haake PolyLab OS Rheodrive 4 utilizando rotores do tipo Cam, a 80 rpm. Os concentrados PP-MA/Claytone 40 foram preparados nas proporções 1:1, 2:1 e 3:1, onde inicialmente, foi adicionado a câmara de mistura, o PP-MA por 3 minutos e posteriormente, a Claytone 40, totalizando 6 minutos de processamento. As condições das misturas foram determinadas a partir da estabilização do torque durante o processamento, e a quantidade de argila incorporada, foi definida em função dos resultados obtidos em estudos anteriores, ao variar-se os teores em 2,5; 5 e 7% em massa de argila organofílica.

Os nanocompósitos foram obtidos a partir da adição dos concentrados ao TPE (PP/EPDM), mantendo-se fixa a quantidade de argila no nanocompósito em 5%. Ao TPE foi adicionado o concentrado por 3 minutos, perfazendo 5 minutos de mistura. Adotou-se como nomenclatura a sigla NC X:Y, onde: NC = nanocompósito e X:Y = razão PP-MA/Claytone 40.

Morfologia

As micrografias foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura FEI Company, modelo INSPECT S50, utilizando-se corpos de prova criofaturados e recobertos com carbono.

Cristalinidade

A caracterização estrutural dos concentrados e dos nanocompósitos foi avaliada por um difratômetro de raio X Rigaku, modelo Miniflex, à 25 °C utilizando radiação Cuk α ($\lambda = 0,1504$ nm), operando a 40 kV e amperagem de 40 mA empregando uma taxa de varredura de 1°.m⁻¹. A distância interlamelar da argila no nanocompósito foi calculada utilizando a equação de Bragg ($\lambda = 2d \sin \theta$) no intervalo de 2 θ de 1 a 12°. A estrutura cristalina da fase PP também foi determinada por esta técnica no intervalo de 2 θ de 10 a 40°.

Propriedades térmicas

O comportamento das temperaturas de fusão e de cristalização dos nanocompósitos foram avaliados por calorimetria diferencial de varredura (DSC) em equipamento TA Instruments, modelo DSC Q-100. As amostras foram submetidas ao aquecimento entre 25 - 200 °C em fluxo de 30 mL/min de nitrogênio e taxa de

aquecimento de 10 °C/min. Posteriormente, essas amostras foram resfriadas até 25 °C e novamente aquecidas nas mesmas condições. Os valores de temperatura e entalpia de fusão cristalina foram retirados da curva do segundo ciclo de aquecimento.

Propriedades reológicas

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

Propriedades mecânicas

Os corpos de prova para ensaio de tração foram obtidos segundo a norma DIN 53504 em injetora Battenfeld™, modelo Plus 35, 230 °C de temperatura de injeção, 9 MPa de pressão de injeção e 20 °C de temperatura de molde. Os ensaios foram feitos em uma máquina universal de ensaios EMIC, modelo DL-2000, com célula de carga de 1 KN, velocidade de separação entre as garras de 50 mm/min. Os resultados foram obtidos a partir da média de sete corpos de prova.

Resultados e Discussão

Grau de dispersão da Claytone 40

Pela técnica de difração de raio X não foi possível detectar o pico característico da argila montmorilonita modificada nos concentrados (Figura 1a), tendo sido apresentados com características alargadas e de baixíssima intensidade. Desta forma, é possível esperar que os concentrados possuam uma estrutura mista, ou seja, podendo coexistir estruturas intercaladas e esfoliadas^{8,9}.

Muito embora tenham sido obtidas estruturas esfoliadas com os concentrados PP-MA/Argila, detectou-se que a adição destes à matriz de TPE, promoveu a formação de estruturas parcialmente intercaladas, como ilustrado na Figura 1b. 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 em cadeia apolares de TPE. Essa observação foi feita a partir do deslocamento dos picos para menores valores de 2 θ quando comparados a argila pura, além da redução da intensidade do pico de difração juntamente com o alargamento do mesmo. Quanto ao sistema TPE/argila organofílica, foi verificado que o pico de difração apresentou-se de forma mais intensa e definida. A ausência de moléculas polares na matriz de TPE não favoreceu a interação efetiva com a superfície polar da argila, indicando a limitada capacidade de intercalação dessa argila na ausência de um agente interfacial.

Para verificar a influência do agente interfacial na dispersão da argila foi realizada a microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 2a-d é possível verificar a presença de pequenos domínios deformados, os quais podem ser a fase elastomérica (Figura 2c), cuja superfície de fratura é mais regular frente às demais amostras, onde se observa a redução do tamanho desses domínios. O contraste entre as fases PP e EPDM é reduzido na detecção dos elétrons secundários, não permitindo o aprofundamento de detalhes da morfologia destas fases. Segundo a literatura a presença da argila com um agente interfacial resulta na redução de tamanho e nos formatos irregulares dos domínios do elastômero, em função de efeitos reológicos e de barreira durante o processamento no estado fundido⁷. Não é possível visualizar nessas micrografias a existência

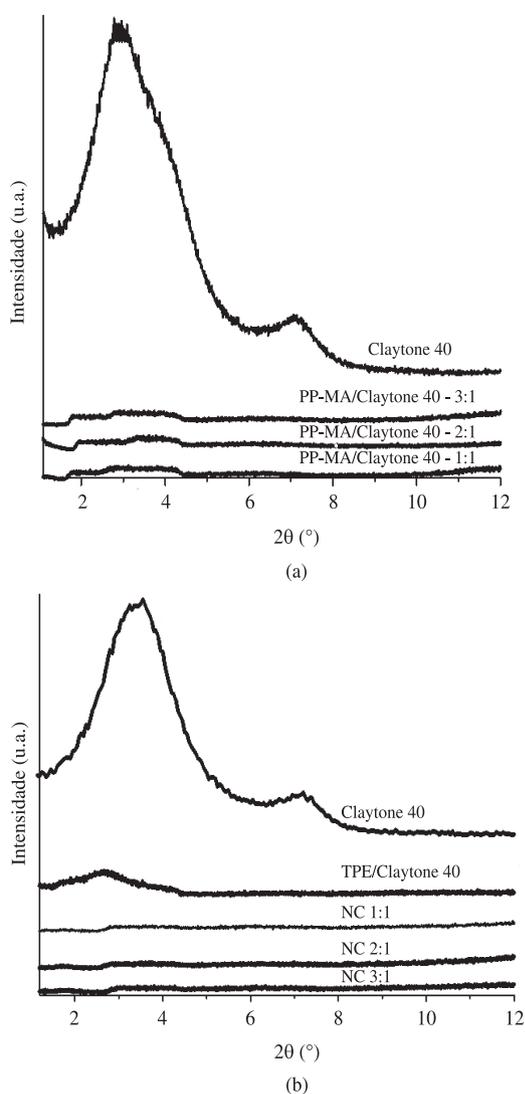


Figura 1. Difratomogramas de raio X: a) *masterbatch* e b) nanocompósitos.

Tabela 1. Propriedades térmicas e grau de cristalinidade obtido da deconvolução dos picos cristalinos e halo amorfo do PP, TPE e nanocompósitos.

Amostra	DRX		DSC	
	X_c [%]	T_c [°C]	T_m [°C]	
PP	49,9	109	165	
TPE	41,6	111	159	
TPE/Claytone 40	31,3	114	159	
NC 1:1	30,3	112	159	
NC 2:1	26,5	111	157	
NC 3:1	41,2	113	159	

de aglomerados de argila, porque possivelmente a topografia resultante da crioatratra pode estar dificultando a observação das amostras. As regiões mais brilhantes observadas são reflexos do carregamento da amostra durante a análise. Para verificar o grau de distribuição e dispersão da argila na matriz de TPE, optou-se pela realização do mapeamento do elemento silício utilizando-se o detector EDS, tendo em vista que a argila é um aluminossilicato. A Figura 2e-h mostra os mapas, onde é possível observar a grande

semelhança entre os nanocompósitos obtidos a partir da diluição dos concentrados, a exemplo do que já fora observado nas análises de DRX. Em contrapartida, o nanocompósito sem o PP-MA, Figura 2 a,e apresenta a formação de um grande aglomerado e uma dispersão desigual na região mapeada, reforçando assim a importância da presença do PP-MA na dispersão da Claytone 40 na matriz de TPE.

Estrutura cristalina

Os difratogramas foram obtidos na faixa de 2θ entre 10° e 40° e foi possível constatar que a estrutura cristalina do PP é equivalente ao cristal tipo α .

A adição da argila Claytone 40 resultou na redução do grau de cristalinidade (X_c) em relação ao TPE (mistura PP/EPDM 50:50). Este comportamento se manteve com a adição dos concentrados PP-MA/Claytone 40 nas razões de 1:1 e 2:1). Já a adição do concentrado na razão 3:1 (NC 3:1) promoveu alterações na estrutura cristalina da fase PP, sendo observado mais um pico no difratograma característico de uma possível forma γ ($2\theta = 17,21^\circ$), como observado na Figura 3. Acredita-se que este comportamento seja decorrência do maior teor de PP-MA presente no sistema, possibilitando uma maior mobilidade da cadeia polimérica em função de sua baixa viscosidade.

Os resultados obtidos a partir das curvas de DSC apresentados na Tabela 1 assinalam que a adição da argila Claytone 40 com ou sem agente interfacial ocasionou um discreto aumento da temperatura de cristalização (T_c). Este comportamento combina com alguns relatos da literatura que destacam a ação nucleante da argila. No tocante à temperatura de fusão cristalina (T_m) não foi observada modificação significativa em relação à matriz de TPE.

Comportamento reológico

A Figura 4 ilustra a variação da viscosidade complexa (η^*) e do módulo elástico (G') em função da frequência angular (ω) para as diferentes razões PP-MA/Argila adicionadas à na matriz de TPE. A adição da argila organofílica sem o agente interfacial (PP-MA) resultou em aumento dos valores de viscosidade em relação ao TPE, conforme comportamento característico da adição de cargas inorgânicas a uma matriz polimérica. Comportamento semelhante foi verificado para os nanocompósitos contendo PP-MA, todavia, a viscosidade deles foi maior do que a viscosidade não só do TPE puro como também do TPE contendo apenas a argila organofílica, o que sugere a ação do PP-MA na modificação da estrutura do nanocompósito, seja ela intercalada ou esfoliada. Lembrando que o PP-MA possui uma viscosidade bem menor do que o PP e o EPDM, que formam a matriz de TPE, portanto seria natural que fosse observada uma redução da viscosidade, o que de fato não aconteceu, reforçando a hipótese do PP-MA agir efetivamente auxiliando a formação de estruturas intercaladas e/ou esfoliadas. Alguns autores atribuem o aumento da viscosidade dos nanocompósitos, principalmente na região de baixa frequência (0,1-1,0 rad/s), ao grau de esfoliação da argila organofílica na matriz polimérica^[7,9,10,11]. Por vezes o platô newtoniano é suprimido e a faixa de pseudoplasticidade é antecipada, assim como observado na Figura 4.

No tocante ao módulo elástico (G') observou-se valores maiores para os nanocompósitos contendo PP-MA, independente da razão PP-MA/argila, especialmente na região de baixa frequência (0,1-1 rad/s). Notou-se ainda que a inclinação da curva nessa faixa de frequência é diferente para os nanocompósitos quando comparados ao TPE e ao TPE contendo apenas argila organofílica. De fato, esta menor inclinação remete a um comportamento reológico

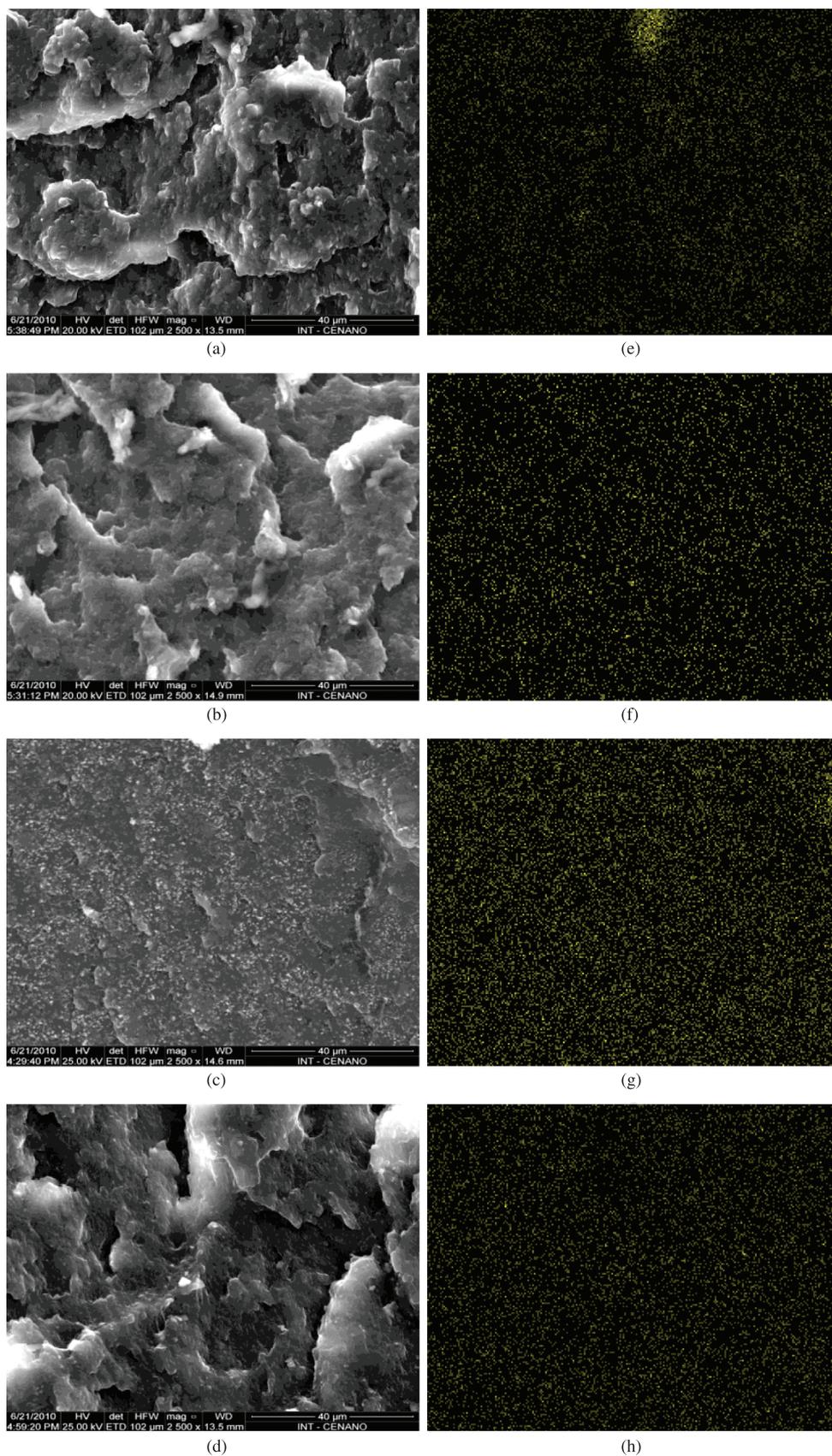


Figura 2. Micrografias dos nanocompósitos com teores crescentes de PP-MA. Com detector ES: a) TPE/Claytone 40; b) NC 1:1; c) NC 2:1 e d) NC 3:1; com detector EDS para mapeamento de Si: e) TPE/Claytone 40; f) NC 1:1; g) NC 2:1 e h) NC 3:1.

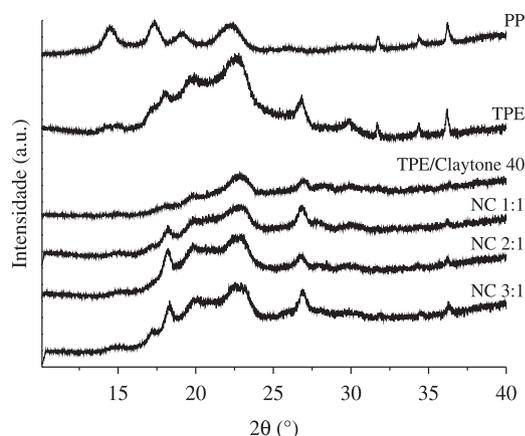


Figura 3. Difratogramas das amostras de PP, TPE e nanocompósitos.

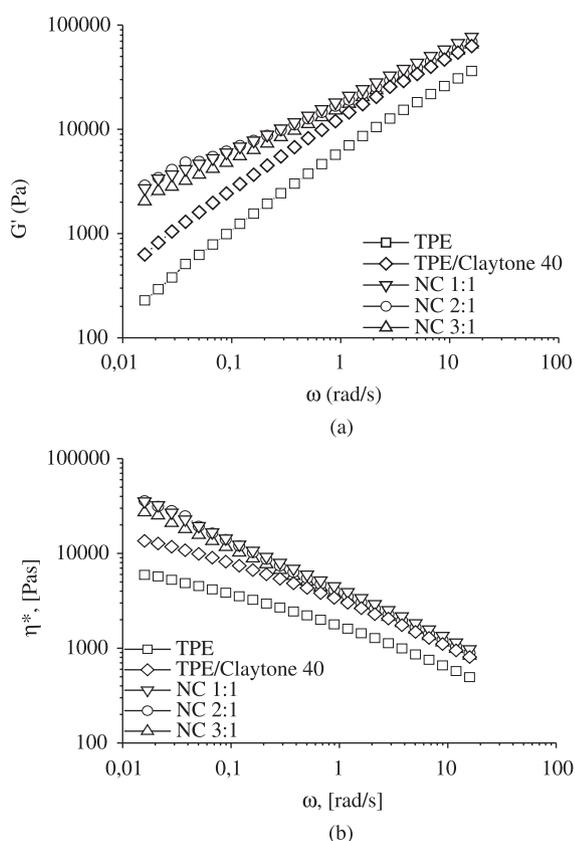


Figura 4. Módulo elástico (a) e viscosidade complexa (b) em função da frequência angular.

Tabela 2. Propriedades mecânicas do TPE e dos nanocompósitos com 5% de argila.

Amostra	σ^* (MPa)	ϵ^* (%)	E secante (MPa)
TPE	13,8 ± 0,8	325 ± 31	677 ± 54
TPE/Claytone 40	12,8 ± 0,7	439 ± 25	575 ± 59
NC 1:1	11,3 ± 0,9	464 ± 45	859 ± 78
NC 2:1	12,2 ± 0,6	448 ± 28	749 ± 69
NC 3:1	12,2 ± 0,5	480 ± 10	849 ± 91

classificado como pseudo-sólido e que segundo a literatura^[11,12,13] é típico de nanocompósitos com estrutura intercalada e/ou esfoliada. Tal característica encontra-se de acordo com os resultados obtidos na difração de raio X. Nota-se também que as curvas dos nanocompósitos com as diferentes razões PP-MA/Argila foram bastante próximas.

Propriedades mecânicas

As propriedades de tração do elastômero termoplástico (TPE) e dos nanocompósitos foram avaliadas com o intuito de verificar a influência das diferentes proporções dos concentrados (Tabela 2). Não houve variação significativa dos valores de tensão na ruptura (σ^*), porém os valores de deformação na ruptura (ϵ^*) aumentaram em função da adição da argila Claytone 40 e do agente interfacial PP-MA. Esta tendência pode ser atribuída a uma possível ação plastificante do surfactante presente na argila Claytone 40 e do PP-MA. Por outro lado, constatou-se aumento do módulo, ou seja, da rigidez dos nanocompósitos obtidos a partir da adição dos concentrados (PP-MA/Claytone 40) ao TPE. Este comportamento pode ser atribuído ao maior grau de dispersão da argila Claytone 40 na matriz de TPE, propiciado pela ação do agente interfacial (PP-MA), ressaltando que de acordo com as análises de DRX essas amostras apresentaram menor intensidade e maiores valores de d_{001} , quando comparadas ao sistema sem PP-MA. É interessante notar que a adição direta da argila Claytone 40 ao TPE resultou em menor módulo, pode ser que o menor grau de dispersão desta argila na matriz, conforme demonstrado nas análises de DRX e do mapeamento de silício seja responsável pela redução da propriedade.

Conclusão

A obtenção de nanocompósitos de TPE e argila organofílica (Claytone 40) é dependente da presença de um terceiro componente que tenha grupos polares e seja compatível com a matriz polimérica, no caso o PP-MA. Outro fator importante é a razão entre agente interfacial e a argila organofílica, tendo em vista que há modificações no grau de cristalinidade e no processo de cristalização. Em última instância tais modificações em conjunto com o tipo de estrutura obtida, intercalada e/ou esfoliada, são responsáveis pelo desempenho mecânico do nanocompósito. Especificamente, em relação ao sistema estudado a razão PP-MA/Claytone 40 3:1 apresentou o melhor conjunto de resultados, preservando o grau de cristalinidade do TPE puro e melhorando as propriedades de tração.

Referências Bibliográficas

- Deri, G.; Lafleur, P. G. & Dubois, c. - *Polym. Compos.*, **29**, p.1301 (2008).
- Barick, A. K. & Tripathy, D. K. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **117**, p.639 (2010). <http://dx.doi.org/10.1002/app.31303>
- Moraes, R. P.; Valera, T.; Pereira, A. M. C.; Demarquette, N. R. & Santos, A. M. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**, p.3658 (2011). <http://dx.doi.org/10.1002/app.33067>
- Santos, K. S.; Castel, C. D.; Liberman, S. A.; Oviedo, M. A. S. & Mauler, R. S. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**, p.1567 (2011). <http://dx.doi.org/10.1002/app.32828>
- Nayak, S. K.; Mohanty, S. & Samal, S. K. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **117**, p.2101 (2010).
- Metha, S.; Mirabella, F. M.; Ruefner, K. & Bafna, A. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, p.928 (2004). <http://dx.doi.org/10.1002/app.13693>
- Kim, D. H.; Fasulo, P. D.; Rodgers, W. R. & Paul, D. L. - *Polymer*, **48**, p.5960 (2007).

8. Semenov, A. N. & Rubinstein, M. - *Macromolecules*, **34**, p.1058 (2001). <http://dx.doi.org/10.1021/ma0013049>
9. Reichert P.; Nizt H.; Klinke S.; Brandsch R.; Thomann, R. & Mülhaupt, R. - *Macromol. Mater. Eng.*, **275**, p.8 (2000). [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1439-2054\(20000201\)275:1<8::AID-MAME8>3.0.CO;2-6](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1439-2054(20000201)275:1<8::AID-MAME8>3.0.CO;2-6)
10. Xu, G.; Chen, G.; Ma, Y.; Ke, Y. & Han, M. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, p.1501 (2008). <http://dx.doi.org/10.1002/app.27750>
11. Hejazi, I.; Seyfi, J.; Sadeghi, G. M. M. & Davachi, S. M. - *Mater. Des.*, **32**, p.649 (2011). <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2010.08.009>
12. Austin, J. R. & Kontopoulou, M. - *Polym. Eng. Sci.*, **46**, p.1491 (2006). <http://dx.doi.org/10.1002/pen.20622>
13. Shu-Ying, G.; Ren, J. & Qin-Feng, W. - *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, p.2427 (2004).

Enviado: 30/06/10

Reenviado: 25/07/11

Aceito: 02/09/11