

DESENVOLVIMENTO DE FORMULAÇÃO A BASE DE ELASTÔMERO TERMOPLÁSTICO

V. F. Lira(1)
C. C. Muniz(1)
S. M. L. Silva(1)
C. M. O. Raposo(2)

(1)Universidade Federal de Campina Grande - UAEMa

(2)Universidade Federal de Campina Grande - UAMG

Av. Aprício Veloso, 882 - Bodocongó - 58429-900 - Campina Grande-PB

Fone: 83 33101172 - Fax: 83 33101169

e-mail: raposo@dmq.ufcg.edu.br

RESUMO

O desenvolvimento de nanocompósitos a base de elastômeros termoplásticos tem atraído grande atenção da indústria calçadista devido, não somente à grande quantidade de componentes de borracha usada apresentados em variadas formas e densidades, mas, sobretudo pela melhoria nas propriedades mecânicas, como consequência, dentre outros fatores, do tipo e da massa de carga usados. Este trabalho teve como objetivo a adição de uma argila bentonítica de baixo custo, em pequenos teores, como carga, à mistura EPDM_PP_PP-g-MA, visando substituir reforços convencionais ou mesmo argilas comerciais barateando assim a formulação final. A caracterização por difração de raios X evidenciou, para os híbridos, EPDM_PP_PP-g-Ma, com menores proporções, morfologia típica de nanocompósitos intercalados e os ensaios mecânicos de tração mostraram a obtenção de materiais mais flexíveis.

Palavras-chave: nanocompósitos, elastômeros termoplásticos, caracterização

INTRODUÇÃO

Na indústria de calçados uma grande quantidade de componentes de borracha é usada, sendo apresentados em formas variadas como: saltos ou solados moldados, placas compactas ou micro porosas com diversas densidades⁽¹⁾. O grande interesse científico e industrial por nanocompósitos constituídos de uma matriz polimérica e uma nanocarga, do tipo silicato em camadas, deve-se a possibilidade de que os materiais podem ser rígidos, porém, com elevada resistência ao impacto devido à dispersão em escala nanométrica de pequena quantidade, de no máximo 5 % em massa de carga empregada. Desse modo, o desenvolvimento de nanocompósitos a base de elastômeros termoplásticos, tem atraído grande atenção da indústria^(1,2). Materiais combinados, com características de processamento comuns dos termoplásticos e com as propriedades físicas dos elastômeros convencionais, a partir de uma copolimerização ou de uma mistura física favorecem a aplicação em áreas como: automotiva, de construção, da indústria de embalagens, etc. Diferentes tipos de elastômeros termoplásticos como àqueles obtidos a partir da mistura de termoplásticos e elastômeros têm se destacado porque aliam facilidade de obtenção, menor custo e flexibilidade na escolha dos polímeros ou da matéria-prima⁽²⁻⁴⁾. A adição de cargas minerais nos elastômeros termoplásticos tem como finalidade específica baixar o custo do produto e reforçar o material em algumas de suas propriedades. Diversos produtos, naturais e mesmo sintéticos, podem ser utilizados como cargas de enchimento, porém, na indústria calçadista as mais importantes são o carboneto de cálcio e o caulim⁽¹⁾. Neste trabalho uma argila bentonítica de baixo custo, em pequenos teores, foi adicionada como carga à mistura de polipropileno, PP, e etileno propileno dieno, EPDM, com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas e assim, poder substituir reforços convencionais ou argilas comerciais de elevado custo e assim baratear a formulação final.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação das Amostras

A amostra mineral cedida pela Bentonit União Nordeste (BUN)/Paraíba/Brasil foi preparada no Laboratório de Tratamento de Minérios e cedida para a realização deste trabalho. As metodologias de tratamento e de organofilização adotadas foram seguidas, conforme procedimentos descritos em trabalhos anteriores assim como, a devida caracterização^(5,6). A amostra foi codificada como ATH, amostra tratada hidrofóbica.

As matrizes poliméricas usadas foram: o polipropileno isotático, PP, com índice de fluidez de 40g/10min a 230 °C/2,16 Kg e densidade de 0,905 g/cm³ fornecido pela Braskem/Brasil, na forma de peletes, sob o nome comercial de PP H103 e, uma borracha terpolímero de etileno-propileno-dieno, EPDM, com uma quantidade de etileno de 49 %, viscosidade Mooney 51, ML (1+4) a 125 °C fornecida pela DSM Elastomers Brasil/São Paulo, sob o nome comercial de Keltan 3200A. O polipropileno modificado com anidrido maleíco, PP-g-MA, foi usado como agente compatibilizante para os sistemas, EPDM_PP e EPDM_PP_argila organofílica, ATH. Este produto, comercialmente conhecido como Polybond 3200, possui índice de fluidez de 115 g/10 min a 190°C/2,16 Kg, com densidade de 0,91 g/cm³ e Tm em torno de 160-170 °C, foi fornecido pela Crompton Corporation/USA. O elastômero poliuretano termoplástico, TPU 595- A10 BASF da Elastollan, com base de poliéster, possuindo uma dureza na faixa de 92 a 98 Shore A, foi fornecido na forma de peletes pela empresa Duraplast Indústria e Comércio de Plástico Ltda/Campina Grande e usado como padrão. De preço elevado, o TPU pode ser misturado com uma infinidade de outras resinas como, por exemplo: PVC e PP, atribuindo novas características em termos de resistência aos produtos finais e sem interferir excessivamente no processamento dos materiais^(4,7). Foi então usado como material de referência.

Os concentrados, EPDM_PP H103_PP-g-MA e amostra mineral, ATH, foram preparados usando-se um misturador interno com rotor tipo Roller, acoplado ao reômetro de torque Haake System 90 operando a 180 °C, 60 rpm

por 10 minutos. Os corpos de prova foram preparados por compressão a quente, segundo norma ASTM D882 para tração de filmes finos, usando-se uma prensa hidráulica 15 toneladas com elevação da mesa, SOMAR.

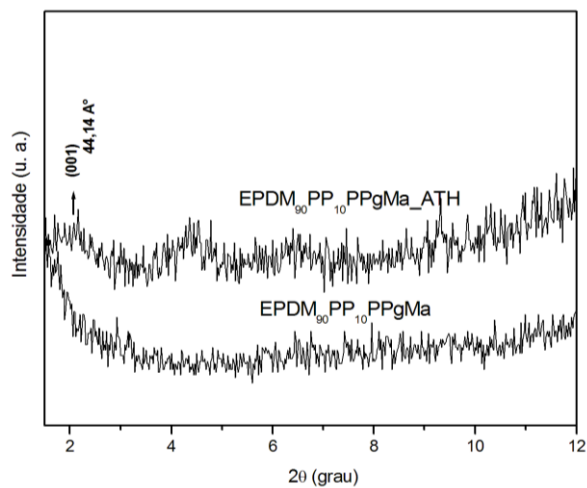
Os híbridos foram codificados como EPDM_(x)_PP_(y)_PP-g-Ma_ATH sendo que os índices (x) e (y) correspondem as quantidades dos respectivos polímeros as quais variaram de 90 a 70 e de 10 a 30, respectivamente. O teor nominal de carga, em percentual mássico, adicionado ao polímero variou de 0,35 a 0,45 g para 1 phr. O padrão, TPU, e o híbrido, TPU_ATH, foram preparados de modo similar aos anteriores referenciados.

Caracterização das Amostras

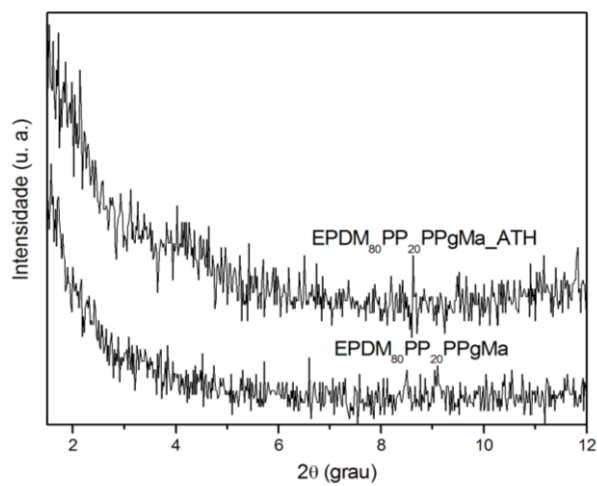
Os difratogramas de todas as amostras preparadas foram obtidos usando-se um equipamento SHIMADZU XRD-6000 com radiação de CuK α e comprimento de onda 1,5406 Å. O intervalo de varredura foi entre 1,5° 2 θ 12°, com passo de 0,02/seg e, as fendas foram do tipo Soller. Os ensaios mecânicos de tração para os híbridos foram realizados usando-se um equipamento EMIC DL 10000, com célula de carga de 20 kgf.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

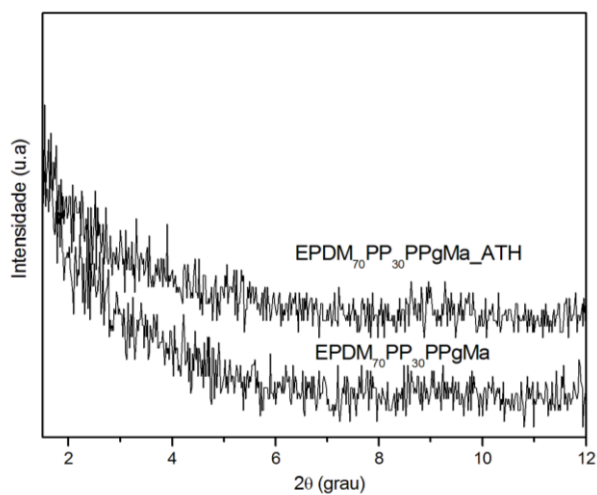
Os resultados de difração de raios X das amostras EPDM_(x)_PP_(y)_PP-g-Ma_ATH, para proporções de 90:10, 80:20 e 70:30 são apresentados nas FIGURAS 1a, 1b e 1c, respectivamente. Observam-se perfis semelhantes para as amostras com proporções de 80:20 e 70:30, no entanto, um diferencial relativo a morfologia está registrado para a amostra com maior quantidade de EPDM, ou seja, 90:10. Estes dados sugerem para os dois primeiros híbridos referenciados, caracterizam a obtenção de sólidos tipicamente intercalados, enquanto que, para o último destes uma distribuição com periodicidade marcada é observada, sugerindo outro modelo de dispersão para este quando comparado aos demais. Uma reflexão em (001) correspondendo a aproximadamente uma distância basal de 41,14 Å é nitidamente registrada para o EPDM₉₀_PP₁₀_PP-g-Ma_ATH o que não se observa nos demais difratogramas, EPDM₈₀_PP₂₀_PP-g-Ma_ATH e



(a)



(b)



(c)

FIGURA 1 – Difratogramas das amostras, EPDM_PP_PPgMa padrão, e EPDM_PP_PPgMa_ATH nas proporções (a) 90:10; (b) 80:20 e (c) 70:30.

EPDM₇₀_PP₃₀_PP-g-Ma_ATH. Para todos os casos de DRXs estudados há indicação de formação de nanocompósitos, provavelmente intercalados^(8,9). Na FIGURA 2 os híbridos estão correlacionados mostrando claramente as diferenças reportadas.

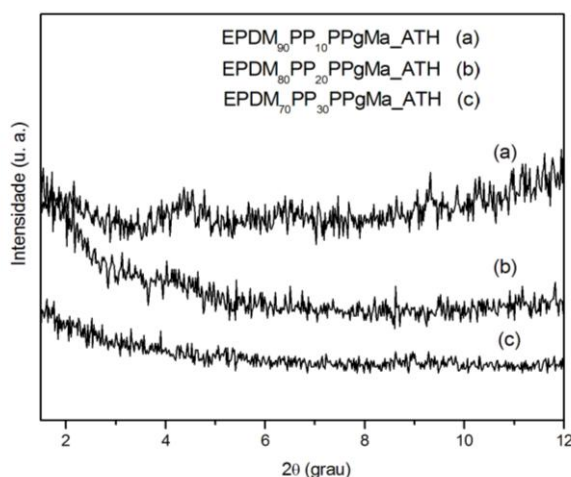


FIGURA 2 – Difratomogramas dos híbridos: EPDM_PP_PPgMa_ATH nas proporções (a) 90:10; (b) 80:20 e (c) 70:30.

Na FIGURA 3 estão apresentados os dados de difração de raios X para o padrão TPU e o híbrido, TPU_ATH. Os dados também sugerem, neste caso, a formação de nanoestruturados intercalados tendo em vista o perfis obtidos^(8,9).

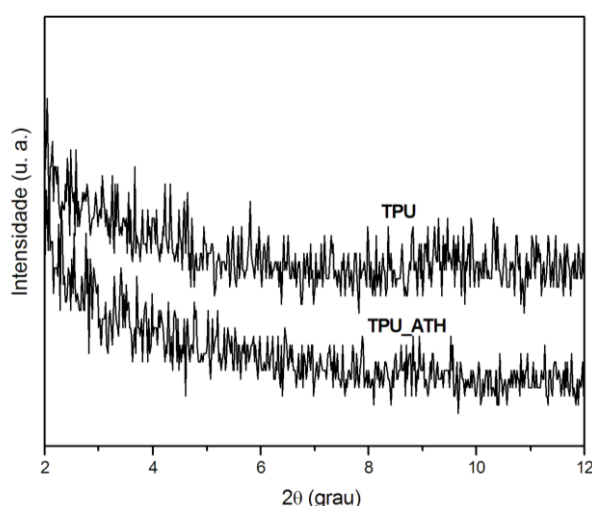


FIGURA 3 – Difratomogramas, (a) TPU padrão e (b) TPU_ATH híbrido.

Com base nos resultados dos ensaios de propriedades mecânicas realizados para os padrões e híbridos apresentados na TABELA 1, fica evidente que a carga modificou de maneira significativa a resposta de alongamento na ruptura para o EPDM₈₀_PP₂₀_PP-g-Ma_ATH e EPDM₇₀_PP₃₀_PP-g-Ma_ATH em percentuais de 26,14 e 28,93 %, respectivamente. No entanto, para a composição EPDM₉₀_PP₁₀_PP-g-Ma_ATH fica registrado uma redução desta propriedade em torno de 5,63 %. Para as menores proporções de EPDM e PP a carga pode ter atuado como uma agente de tenacificação sendo a proporção de 70:30 aquela que melhor resposta apresentou. Com a incorporação da carga observa-se uma diminuição nos valores do módulo de elasticidade indicando que todos os híbridos a base de elastômero termoplástico, EPDM_PP, tornaram-se mais flexíveis. Uma redução discreta no ponto de escoamento é observada para o híbrido com uma proporção de 70:30 de EPDM_PP. O valor limite da região de elasticidade linear registrada para estes híbridos está mostrado na TABELA 1^(10,11).

Para o híbrido, TPU_ATH, fica registrado um material mais flexível assim como, um material com ganho na termoplasticidade, devido ao aumento no módulo de elasticidade, como consequência da carga mineral adicionada à matriz polimérica usada como padrão.

As propriedades mecânicas de sistemas polímero/carga mineral são melhoradas quando partículas da carga usada são completamente esfoliadas e quando há boa afinidade entre as distintas fases envolvidas. Contudo, uma melhor resposta destas propriedades pode ser obtida sem que haja uma completa esfoliação da carga empregada o que está concordante com os resultados obtidos associados aos dados de difração de raios X apresentados nas FIGURAS 2(a-c) e 4⁽¹²⁾.

TABELA 1 – Dados referentes às propriedades mecânicas dos padrões e híbridos.

Amostra	Alongamento na ruptura (%)	Módulo de elasticidade (Mpa)	Tensão no escoamento (Mpa)
EPDM₇₀PP₃₀	57,97 (± 5,67)	2,84 (± 1,56)	0,16 (± 0,11)
EPDM₇₀PP₃₀ATH	74,74 (± 7,04)	0,39 (± 0,20)	0,11 (± 0,01)
EPDM₈₀PP₂₀	123,74 (± 33,73)	0,57 (± 0,29)	0,025 (± 0,006)
EPDM₈₀PP₂₀ATH	156,08 (± 11,99)	0,33 (± 0,06)	0,02
EPDM₉₀PP₁₀	152,33 (± 4,57)	0,12 (± 0,10)	0,02
EPDM₉₀PP₁₀ATH	143,75 (± 7,48)	0,05 (± 0,004)	0,02
TPU Puro	570,32 (± 30,31)	17,09 (± 1,94)	3,94 (± 0,36)
TPU_ATH	707,2 (± 29,0)	20,4 (± 4,8)	3,49 (± 0,2)

CONCLUSÕES

Os resultados de difração de raios X evidenciaram que os híbridos com menores proporções de EPDM_PP_PPgMa apresentaram morfologia típica de sólidos intercalados. Tal fato, também foi registrado para o TPU_ATH. Em todos os casos há indicação da formação de nanocompósitos intercalados. Quanto às propriedades mecânicas avaliadas foi observado que para as menores proporções de EPDM_PP houve um ganho na flexibilidade desses. Quanto ao híbrido, TPU/carga, foi comprovado um ganho não somente de flexibilidade como também de termoplasticidade. Os resultados destes novos materiais, EPDM₇₀PP₃₀PPgMa_ATH e TPU_ATH, sugerem a possibilidade de específicas aplicações na indústria calçadista.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa BITEC/CNPq pela concessão da bolsa e aos Laboratórios de Tratamento de Minérios e de Caracterização de Materiais da UFCG pelo apoio na realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Tecnologia da Borracha. São Paulo Alpargatas, 2002.
2. FERREIRA, K. R. Preparação de Nanocompósitos de Elastômero Termoplástico/Bentonita Organofílica. **Dissertação de Mestrado**, UFCG, 2008.
3. OLIVEIRA, M. F. L., VIRGOLINO, M. H., MOUTINHO, N. O.; OLIVEIRA, M. G. Adição de Argilas Organofílicas á Mistura PP-EPDM, 2006.
4. MOREIRA, M. H. P. Elastômeros Termoplásticos de EPDM/PP. Uso do enxofre e caulim na vulcanização dinâmica. **Dissertação de Mestrado**, UFRS, 2008.
5. MUNIZ, C. C.; JUNIOR, J. B. S.; SILVA, S. M. L.; RAPOSO. C. M. O. Avaliação da eficiência de distintos procedimentos de purificação aplicados em uma Bentonita nacional, **In: 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Florianópolis, SC, 2008.
6. MUNIZ, C. C.; RAPOSO. C. M. O.; S. M. L. da Silva. Otimização do Processo de Síntese de uma Argila Hidrofóbica. **In: 53º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Guarujá, SP, ISSN 2175-8891 2009.
7. BOLETIM TÉCNICO BASF, Novembro de 2009. www.basf.com.br
8. ESTEVES, A. C. C., BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos. **Quim. Nova**, v.27, n.5, p.798-806, 2004.
9. ULTRACKI, L. A. **Clay-Containing Polymmeric Nanocomposites**, Rapra Technology Limited, United Kingdom, vol.1, 2004.
10. CANEVAROLO Jr., S. V. **Ciência dos Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2002.
11. GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. **Ensaio dos Materiais**, Editora Livros Técnicos e Científicos S. A., 2000, 247p.
12. SÁNCHEZ-SOLÍS, A.; GRACIA-REJON, A.; MANERO, O. Production of Nanocompósitos of PET-montmorillonite Clay by an Extrusion Process. **Macromolecular Symposia**, v.192, p.281-292, 2003.

DEVELOPMENT OF BASE FORMULATION THERMOPLASTIC ELASTOMER

ABSTRACT

The development of nanocomposites based on thermoplastic elastomers has attracted great attention in the shoe industry due not only to the large amount of rubber compounds used presented in varied shapes and densities, but especially by the improvement in mechanical properties as a result, among other factors the type and mass loading used. This work was aimed at adding a low cost of bentonite clay in small amounts, such as loading, mixing EPDM_PP_PP-g-MA, to replace conventional reinforcements or even commercial clays thus cheapening the final formulation. Characterization by X-ray diffraction indicated that, for the hybrids, EPDM_PP_PP-g-Ma, with smaller proportions, typical morphology of intercalated nanocomposites and mechanical tests have shown to achieve more flexible materials.

Key-words: nanocomposites, thermoplastic elastomers, characterization