

INFLUÊNCIA DA UTILIZAÇÃO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS NA MORFOLOGIA DE MISTURAS PP/EPDM

K. R. M. Ferreira; D. L. A. C. S. Andrade; C. M. O. Raposo; S. M. L. Silva
Universidade Federal de Campina Grande - UAEMa
Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande, PB,
Brasil, CEP: 58429-140
Telefone: (83) 2101-1183 – Fax: (83) 2101-1178
suedina@dema.ufcg.edu.br

RESUMO

Neste estudo foi avaliada a influência de diferentes argilas organofílicas na morfologia de misturas PP/EPDM. Duas bentonitas organofílicas (MPH e MPTH), fornecidas pelo Laboratório de Físicoquímica da Unidade Acadêmica de Mineração e geologia/UFCG/Campina Grande/PB, e uma montmorilonita organofílica (Cloisite 20A – C20A), fornecida pela Southern Clay Products (Texas/EUA), foram adicionadas à blenda polimérica PP/EPDM visando a obtenção de nanocompósitos contendo 1 pcr de argila organofílica. As mistura PP/EPDM/argila organofílica foram preparadas pelo processo de intercalação por fusão, em um misturador interno acoplado ao Reômetro de Torque Haake, operando a 180 °C e 50 rpm durante 15 min. As amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura. De acordo com os resultados obtidos fica evidenciado que o tipo de argila organofílica modificou a morfologia das misturas PP/EPDM.

Palavras-Chave: Argila organofílica, PP, EPDM, morfologia.

INTRODUÇÃO

Bentonitas são argilas constituídas predominantemente pelo argilomineral montmorilonita. Sua abundância natural, baixo custo, elevada capacidade de troca de cátions (CTC), capacidade de inchamento, propriedades de adsorção e grande área superficial são as principais razões para o seu grande número de aplicações nos mais diversos setores industriais ⁽¹⁻⁵⁾.

Dentre as muitas aplicações da bentonita podemos citar: viscosificante em tintas, poços de água e petróleo; agente aglomerante de areias de moldagem para fundição; pelotização de minério de ferro; clarificante de bebidas, óleos e gorduras; impermeabilizante de solos; carga mineral em produtos farmacêuticos e cosméticos; agente plastificante para produtos cerâmicos; absorvente de líquidos aquosos e oleosos, etc. ⁽⁶⁻⁸⁾. Apesar do número crescente de aplicações, muitas destas só são possíveis após a modificação superficial das argilas. Esse tipo de estratégia tem recebido bastante atenção dos pesquisadores, por possibilitar a preparação de novos materiais ampliando as suas aplicações tecnológicas ⁽⁹⁻¹⁰⁾.

Uma rota muito empregada na alteração de argilas bentonitas é a modificação química através da troca de íons com surfactantes orgânicos, os sais quaternários de amônio. Essa troca não somente confere a argila um caráter hidrofóbico, que passa a ser uma argila organofílica, como também aumenta o espaçamento entre as lamelas da argila como resultado da funcionalidade, do empacotamento, e do comprimento da cadeia da molécula orgânica do surfactante, permitindo que estas possam ser empregadas como aditivo nanométrico em matrizes poliméricas para obtenção de nanocompósitos poliméricos ^(10 - 13).

Essas argilas organofílicas de dimensões nanométricas são introduzidas em pequenas quantidades (< 5% em massa) em matrizes poliméricas ⁽¹⁴⁻¹⁷⁾ com o objetivo de melhorar propriedades mecânicas, térmicas, de barreira à gases, entre outras. Em blendas poliméricas, de materiais termoplásticos e elastoméricos, as argilas organofílicas em alguns casos possibilitam o melhoramento nas propriedades de tenacidade e dureza. Alguns estudos mostraram que a incorporação de argilas organofílicas as misturas de polipropileno/terpolímero de etileno-propileno-dieno (PP/EPDM) – TPOs podem resultar em materiais mais leves, resistentes mecânica e termomecanicamente ⁽¹⁸⁾. Entretanto, para a carga produzir o reforço desejado é necessária a intercalação das cadeias poliméricas entre as lamelas da argila organofílica e a interação entre estes componentes, o que resultará em melhores propriedades mecânicas. Um dos fatores que governam essa interação é o tipo e o teor de argila organofílica, bem como do grau de dispersão e de interação química desta com a matriz polimérica. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a influência de diferentes argilas organofílicas na morfologia de misturas PP/EPDM.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

As argilas organofílicas empregadas neste estudo foram: a montmorilonita organofílica Cloisite 20A (C20A), fornecida pela Southern Clay Products, Texas/EUA, com capacidade de troca de cátions (CTC) de 0,95 meq/g de argila ⁽¹⁹⁾ e as bentonitas organofílicas (MPH e MPTH), fornecidas pelo Laboratório de Fisicoquímica da Unidade Acadêmica de Mineração e geologia/UFCG/Campina Grande/PB, com CTC de 0,92 meq/g de argila, conforme informações do fornecedor.

O polipropileno isotático PP H103 (índice de fluidez de 40 g/10 min a 230 °C/2,16 Kg e densidade de 0,905 g/cm³), e o terpolímero de etileno-propileno-dieno – EPDM de nome comercial Keltan 3200A (49% de etileno e viscosidade Mooney 51, ML (1 + 4) a 125°C), fornecidos pela Braskem e pela DSM Elastomers Brazil, respectivamente, foram empregados como matrizes na preparação das misturas.

Preparação das Misturas

As misturas PP/EPDM/C20A; PP/EPDM/MPH; PP/EPDM/MPTH, foram preparadas em um misturador interno acoplado ao reômetro de torque Haake operando com rotores do tipo *roller* a 180 °C e 50 rpm por 15 minutos. As composições estudadas estão apresentadas na Tabela 1. A quantidade das argilas organofílicas (C20A, MPH e MPTH) empregadas na preparação das misturas foi de 1 parte por cem de resina (1 pcr) em relação a quantidade de EPDM. O mesmo se aplica para todas as composições.

Tabela 1. Composição das misturas.

Amostra	Proporção PP/EPDM	PP (g)	EPDM (g)	Argila (g)
PP/EPDM/Argila organofílica	90/10	45	5	0,05
	70/30	35	15	0,15

Caracterização das Argilas e das Misturas

Difratometria de Raios X (DRX) - As medidas de DRX foram conduzidas à temperatura ambiente em um equipamento Shimadzu XRD-7000, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV, corrente de 30 mA. As misturas foram examinadas em um intervalo de 2θ entre 2 e 12° e velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$. As argilas foram caracterizadas na forma de pó e as misturas na forma de corpos de prova com espessura média de 1,0 mm, moldados por compressão a 180°C .

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) - As superfícies dos corpos de prova das misturas foram observadas em um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SSX-550. As amostras tiveram as superfícies recobertas com uma camada fina de ouro antes de serem analisadas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difratometria de Raios X (DRX)

Na Figura 1 estão apresentados os padrões de raios X das argilas organofílicas C20A, MPH e MPTH. Podemos observar que a argila C20A apresentou um pico de difração em 2θ em torno de $3,4^\circ$ correspondendo ao espaçamento basal de 2,5 nm (d_{001}) e um segundo em $7,1^\circ$ com espaçamento de 1,2 nm (d_{002}), valores semelhantes foram observados por Morelli e Ruvolo Filho (2011) ⁽²⁰⁾. Segundo Agrawal et al. (2011) ⁽²¹⁾ esse segundo pico corresponde possivelmente à parte das lamelas da argila que não foram intercaladas pelo surfactante. As argilas organofílicas MPH e MPTH por sua vez apresentaram reflexões em (001) em torno de 3,8 e 4,1 nm, respectivamente. Estes resultados evidenciam que o procedimento empregado na modificação química das argilas MPH e MPTH resultou em espaços interlamelares superiores ao da argila comercial C20A, da ordem de aproximadamente 32 e 37%, respectivamente. Podemos observar também que as argilas MPH e MPTH apresentam intensidades de picos (001) e (002) muito próximas. De acordo com Muniz (2009) ⁽²²⁾ tal fato sugere possivelmente uma melhor regularidade destas reflexões como resultado de uma melhor distribuição de lamelas.

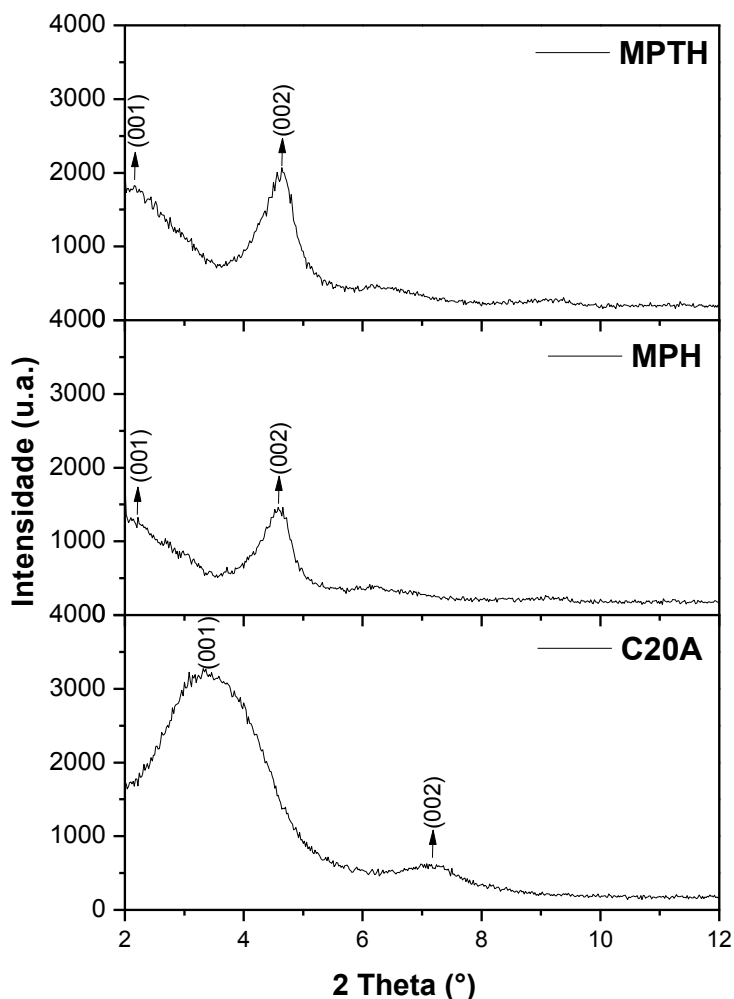


Figura 1. Padrões de raios X das argilas ORGANOFÍLICAS: C20A, MPH e MP-TH.

Os padrões de raios X das misturas PP/EPDM, com razões de PP para EPDM correspondentes a 70:30 e 90:10, contendo 1 pcr das argilas organofílicas: C20A (PEC20A73 e PEC20A91); MPH (PEMPH73 e PEMP91) e MPTH (PEMPH73 e PEMP91), estão mostrados nas Figuras 2 e 3, respectivamente. Podemos observar que a incorporação das argilas organofílicas C20A, MPH e MPTH às misturas PE73 e PE91, resultou em picos bem alargados e de baixa intensidade sugerindo a penetração das cadeias poliméricas dentro da região interlamelar das argilas e que possivelmente estruturas com morfologia intercadada desordenada tenham sido obtidas. Para os sistemas MPH (PEMPH91 e PEMP73) e MPTH (PEMPH91 e PEMP73) se observa a presença de possíveis picos de difração em valores de 2θ inferiores a $2,3^\circ$ correspondendo ao espaçamento basal

de d_{001} superiores a 3,8 nm. Resultados semelhante foram obtidos por Ferreira e colaboradores (2011) ⁽²³⁾.

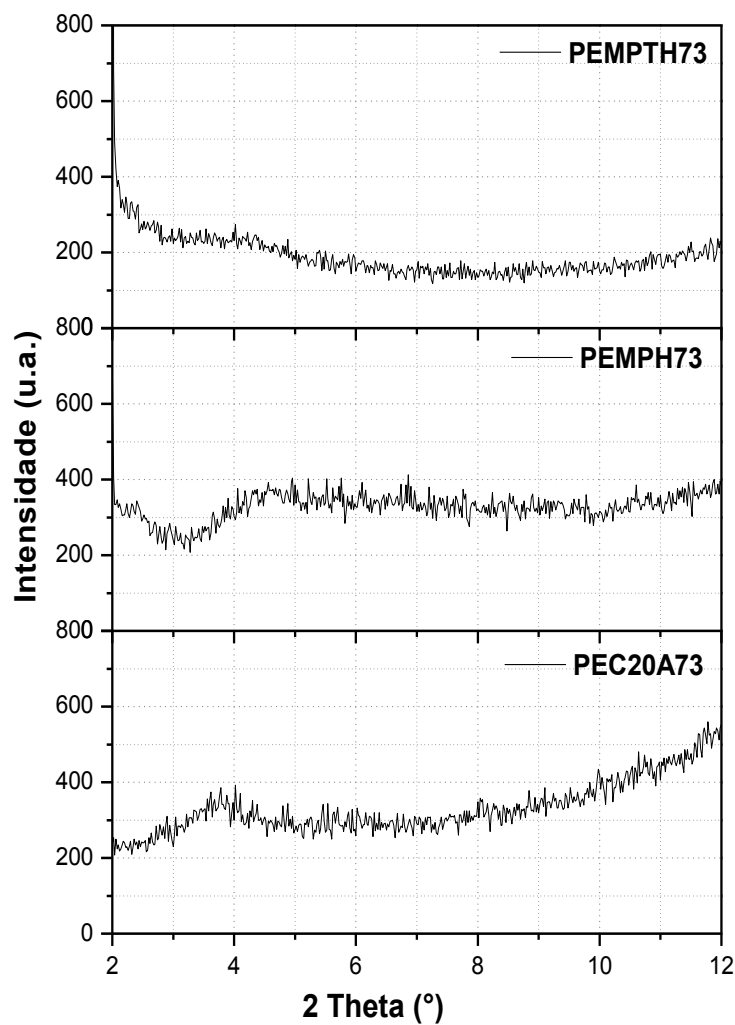


Figura 2. Padrões de raios X das misturas PP/EPDM (70:30)/argilas organofílicas

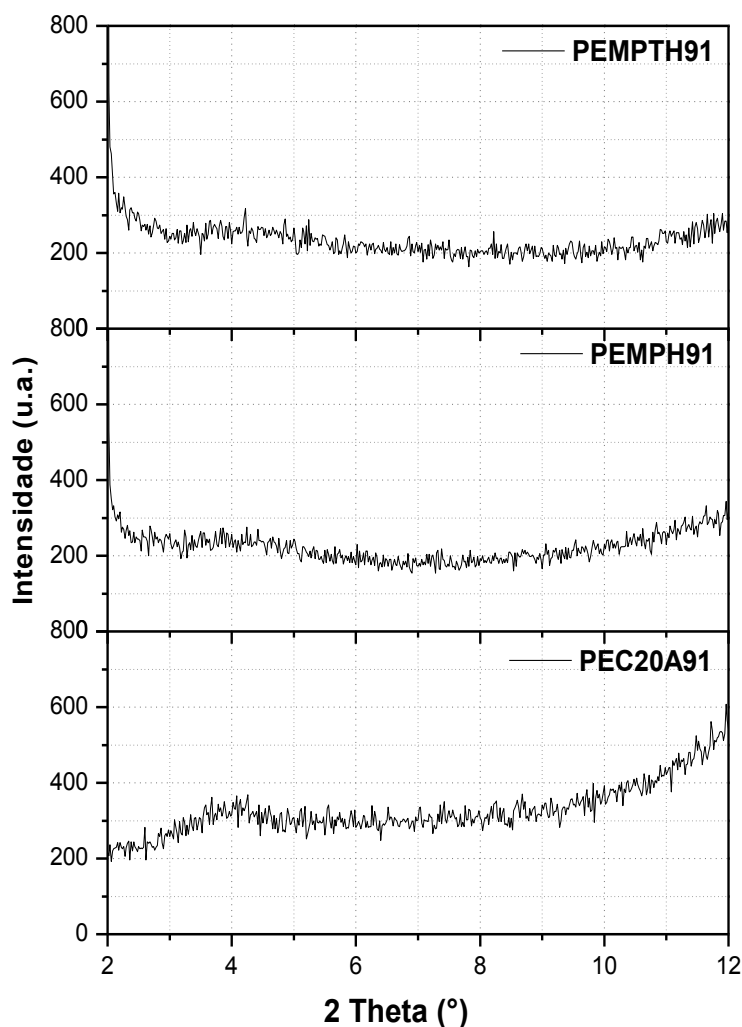


Figura 3. Padrões de raios X das misturas PP/EPDM (90:10)/argilas organofílicas

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias de MEV das misturas PEC20A, PEMPH e PEMPTH, com razões de PP:EPDM correspondentes a 70:30 e 90:10 estão apresentadas na Figura 4. O tamanho das partículas de argila dos sistemas 70:30 (PEC20A73, PEMPH73 e PEMPTH73) onde há uma maior quantidade de EPDM, é inferior ao dos sistemas 90:10 (PEC20A91, PEMPH91 e PEMPTH91), além disso as partículas se apresentam melhor dispersas na blenda PP/EPDM73, especialmente quando as argilas organofílicas C20A e MPTH foram empregadas. Segundo Ferreira et al. (2011) ⁽²³⁾ tamanho de partículas inferiores podem significar uma maior interação

interfacial entre as fases. De acordo com a literatura ⁽²⁴⁻²⁹⁾ as argilas organofílicas podem reduzir o tamanho dos domínios da fase dispersa de blendas poliméricas desde que sejam intercaladas ou esfoliadas em pelo menos um dos componentes da blenda polimérica. Esses resultados corroboram com os difratogramas de raios X dos sistemas (Figuras 2 e 3) que sugerem morfologias intercaladas, além disso, evidenciam o efeito do tipo argila organofílica em promover mudanças na morfologia das misturas PP/EPDM.

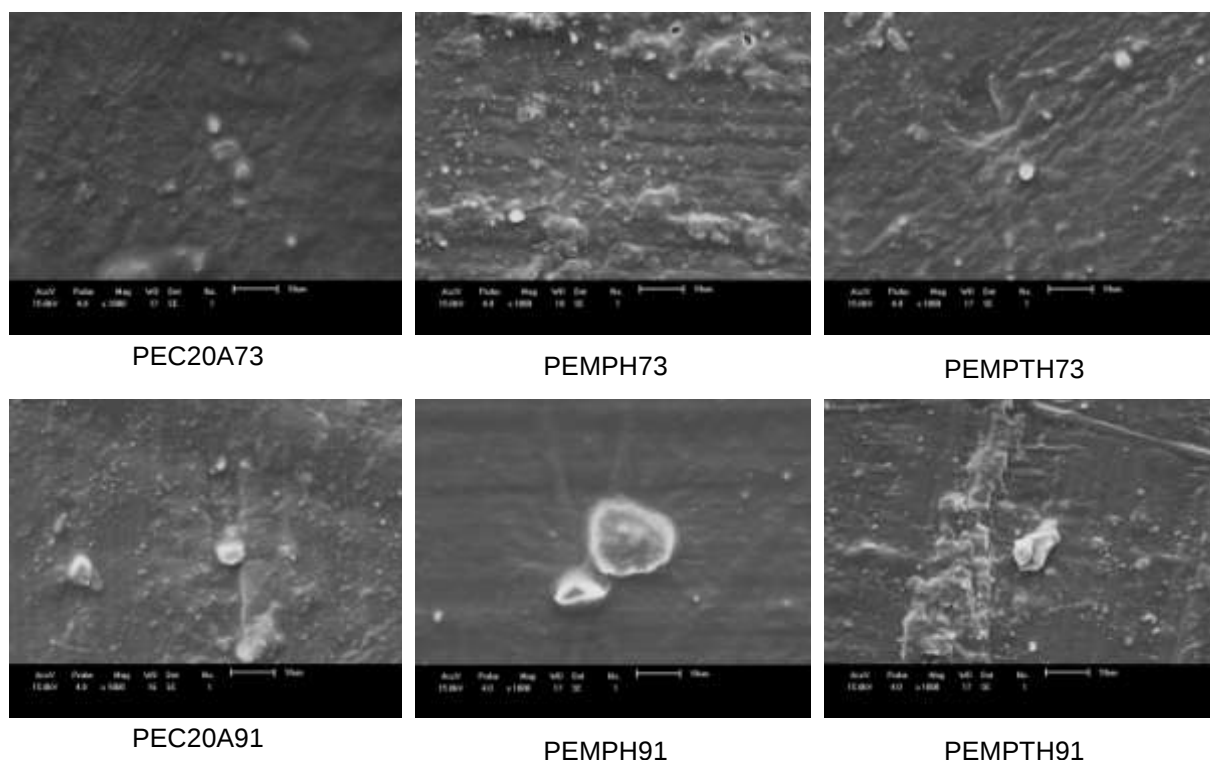


Figura 4. Micrografias de MEV das misturas

CONCLUSÕES

A incorporação de apenas 1 pcr de argilas organofílicas (C20A, MPH e MPTH) às misturas PP/EPDM resultou na formação de sistemas poliméricos com estrutura intercalada desordenada. Os sistemas preparados com as bentonitas organofílicas MPH e MPTH apresentaram morfologia semelhante ao do sistema contendo a montmorilonita organofílica C20A, argila importada e de custo elevado para o mercado nacional, mostrando a possibilidade de se produzir uma argila organofílica a partir de tecnologia nacional compatível com insumos importados. Este resultado é de grande importância visto que até o momento não há relatos de

empresas nacionais que produzam argilas organofílicas com a finalidade específica de produzir nanocompósitos poliméricos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e a RENAMI pelo apoio financeiro, a professora Cláudia Maria de Oliveira Raposo do Laboratório de Fisicoquímica da UAMG/UFCG pelo fornecimento das bentonitas organofílicas (MPH e MPTH), a Bentonit União Nordeste (BUN) pela argila *in natura*, a Braskem e a DSM Elastomers Brazil pela doação dos polímeros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GRIM, R. E.; GUVEN N. Bentonites, Geology, Mineralogy, Properties and Uses, Development in Sedimentology. v. 24, Amsterdam: Elsevier, 1978.
2. LEITE, I. F.; SOARES, A. P. S.; CARVALHO, L. H.; MALTA, O. M. L.; RAPOSO, C. M. O.; Silva, S. M. L. Characterization of pristine and purified organobentonites Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v.100, n.2, p. 563-569, 2010.
3. LOPES, C. W.; PENHA, F. G.; BRAGA, R. M.; MELO, D. M. A.; PERGHER, S. B. C.; PETKOWICXZ, D. I. Síntese e caracterização de argilas organofílicas contendo diferentes teores do surfactante catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio. Química Nova. V.34,n. 7, p. 1152-1156,2011.
4. SILVA, T. H. C., DNPM - Sumário Mineral 2011. Disponível em https://sistemas.dnmp.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=6358 . Acesso: 05 de Abril de 2012.
5. REZENDE, M. M., DNPM - Bentonita. Disponível em <http://www.dnmp.gov.br/assets/galeriaDocumento/SumarioMineral2008/Bentonita.pdf>. Acesso: 05 de Abril de 2012.
6. TABAK, A.; AFSIN, B.; AYGUN, S. F.; KOKSAL, E. Structural characteristics of organo-modified bentonites of diferente origin. J. Therm Anal Cal., 87, p.377-82, 2007.
7. BUN- Bentonite União Nordeste. O que são bentonitas. http://www.bentonit.com.br/oque_sao.asp. Acesso: 05 de Abril de 2012.

8. ALBARNAZ, L. D.; DANI, N.; FORMOSO, M. L.L.; MEXIAS, A.; LISBOA, N. A. A jazida de bentonita de Bañado de Medina, Melo, Uruguai. Geologia, mineralogia e utilização tecnológica. Pesquisas em Geociências, 36 (3): 263-281, set./dez. 2009.
9. TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. Quim. Nova, Vol. 32, No. 3, 809-817, 2009.
10. PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DIAZ, F. R. V., Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização, Cerâmica, v.54, p. 213-226, 2008.
11. PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Organoclays: properties, preparation and applications. *Appl. Clay Science*, v.42, p.8–24, 2008.
12. NOVAK, B. Hybrid nanocomposites materials – Between inorganic glasses and organic polymers. *Adv.Mater*, v. 5, p. 422-432, 1993.
13. LOPES, C. W.; SCHWANKE, A.; PERGHER, S. B. C.; PENHA, F. G. Aplicação de uma argila organofílica na remoção do corante azul de metileno de soluções aquosas. *Perspectiva*, Erechim. v.34, n.127, p. 85-90, 2010
14. AWAD, W. H.; GILMAN, J. W.; NYDEN, M.; HARRIS, R. H.; SUTTO, T. E.; CALLAHAN, J.; TRULOVE, P. C.; DELONG, H. C.; FOX, D. M. Thermal degradation studies of alkyl-imidazolium salts and their application in nanocomposites. *Thermochimica Acta*, v. 409, p. 3-11, 2004.
15. CHANG, J.; KIM, S. J.; JOO, Y. L.; IM, S. Poly(ethylene terephthalate) nanocomposites by in situ interlayer polymerization: the thermo-mechanical properties and morphology of the hybrid fibers. *Polymer*, v. 45, p. 919-926, 2004.
16. XIAO, J.; HU, Y.; WANG, Z.; TANG, Y.; CHEN, Z.; FAN, W. Preparation and characterization of poly(butylenes terephthalate) nanocomposites from thermally stable organic-modified montmorillonite. *European Polymer Journal*, v. 41, p. 1030- 1035, 2005.
17. XU, X.; DING, Y.; QIAN, Z.; WANG, F.; WEN, B.; ZHOU, H.; ZHANG, S.; YANG, M. Degradation of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites during melt extrusion: Effect of clay catalysis and chain extension. *Polymer Degradation and Stability*, v. 94, p. 113-123, 2009.

18. Lee, H.; Fasulo, P. D.; Rodgers, W. R. & Paul, D. R. TPO based nanocomposites. Part 1. Morphology and mechanical properties. *Polymer*, 46, p. 11673-11689, 2005
19. Ficha Técnica do Produto SOUTHERN CLAY PRODUCTS. Disponível em: <http://www.scprod.com/product_bulletins.asp>. Acesso em: 6 mar. 2012.
20. MORELLI, F. C. RUVOLO FILHO, A. Nanocompósitos de polipropileno e argila organofílica: difração de raios X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e permeação ao vapor d'água. *Polímeros, Ciência e Tecnologia*, v. 20, p.121-125, 2011.
21. AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, J. A. Desenvolvimento de nanocompósitos a partir de blendas de matriz de PA6. *Polímeros – Ciência e Tecnologia*. V. 21, n. 5, p. 383-389, 2011.
22. MUNIZ, C. C.; RAPOSO, C.M.O; SILVA, S. M. L. Otimização do processo de síntese de uma argila hidrofóbica. In: 53º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, Guarujá, SP, 2009. Anais... São Paulo, ABC, 2009, p.1-14. Ref. 02-023. Disponível em CD do evento.
23. FERREIRA, K. R. M; LEITE, I. F.; SIQUEIRA, A. S.; RAPOSO, C. M. O. ; CARVALHO, L. H.; SILVA, S. M L.. Uso de argila organofílica na compatibilização de misturas PP/EPDM. *Polímeros*. v. 21, n. 5, p. 421-428, 2011.
24. PETRIDIS, D., VOULGARIS, D. Emulsifying effect of dimethyldioctadecylammonium - hectorite in polystyrene poly (ethyl methacrylate) blends. *Polymer*, 43, p. 2213-2218, 2002.
25. YUREKLI, K.; KARIM, A.; AMIS, E. J. & KRISHNAMOORTI, R. Influence of Layered Silicates on the Phase-Separated Morphology of PS-PVME Blends– *Macromol.*, 36, p.7256 – 7267, 2003.
26. WANG, Y.; ZHANG, Q. FU, Q. Compatibilization of Immiscible Poly(propylene)/ Polystyrene Blends Using Clay- *Macromol. Rapid. Commun.*, 24, p. 231- 235, 2003.
27. LI, Y.; SHIMIZU, H. Novel morphologies of poly(phenylene oxide) (PPO)/polyamide 6 (PA6) blend nanocomposites, *Polymer*, 45, p.7381-7388, 2004.
28. HONG, J. S.; NAMKUNG, H.; AHN, K. H.; LEE, S. J.; KIM, C. The role of organically modified layered silicate in the breakup and coalescence of droplets in PBT/PE blends. *Polymer*, v. 47, p. 3967–3975, 2006.

29. FILIPPONE, G.; DINTCHEVA, N. TZ.; LA MANTIA, F.P.; ACIERNO, D.. Using organoclay to promote morphology refinement and co-continuity in high-density polyethylene/polyamide 6 blends e Effect of filler content and polymer matrix composition. Polymer, v.51, p. 3956 – 3965, 2010.

INFLUENCE OF THE USE OF ORGANOCLAYS ON THE MORPHOLOGY OF PP/EPDM BLENDS.

ABSTRACT

This study evaluated the influence of different organoclays on morphology of PP/EPDM blends. Two organobentonites (MPH and MPTH), provided by Laboratory of physical chemistry of the Academic Unit of Mining and Geology/UFCG/Campina Grande/PB and a montmorillonite (Cloisite 20A - C20A), provided by Southern Clay Products (Texas/USA) were added to the PP/EPDM polymer blend in order to obtain nanocomposites containing 1 phr of organoclay. The blends of PP/EPDM/organoclay were prepared by melt intercalation process, in an internal mixer coupled to the Haake Torque Rheometer, operating at 180 ° C and 50 rpm for 15min. The samples were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The results show that the type of organoclay modified the morphology of PP/EPDM blends.

Key-words: organoclay, PP, EPDM, morphology.