

COMPATIBILIZAÇÃO DE BLENDA POLIMÉRICAS PP/EPDM PELO USO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS

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- 58429-140
suedina@dema.ufcg.edu.br

RESUMO

Neste estudo, foi avaliada a influência do tipo e do teor de argila organofílica na morfologia da mistura polimérica PP/EPDM. As misturas puras e carregadas com as argilas organofílicas foram preparadas pelo processo de intercalação por fusão em um misturador interno acoplado ao Reômetro de Torque Haake. A morfologia dos híbridos foi avaliada por meio de difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados obtidos mostraram que a incorporação de argila organofílica a blenda (mistura) PP/EPDM resultou em novas interações interfaciais entre os componentes (PP/EPDM) que contribuíram para diminuição no tamanho da fase dispersa e para a compatibilização da referida blenda. Portanto, argilas organofílicas podem ser empregadas na compatibilização de blendas poliméricas, em substituição aos compatibilizantes convencionais (compatibilizantes poliméricos).

Palavras-chave: argila organofílica, blenda PP/EPDM, compatibilização.

INTRODUÇÃO

As argilas mais utilizadas como reforço em compósitos e nanocompósitos são as bentonitas organicamente modificadas. As argilas em geral, e as bentoníticas em particular, estão sendo amplamente empregadas em diferentes aplicações tecnológicas e industriais, e a cada dia seu uso é incrementado. Isto porque, devido à sua composição e estrutura, estas argilas apresentam propriedades específicas que as tornam úteis em aplicações bastante diversificadas como em cosméticos, na composição de fluidos para perfuração de poços de petróleo e em nanocompósitos poliméricos, além de sua abundância natural, baixo custo, elevada capacidade de troca de cátions (CTC), expansão interlamelar, propriedades de adsorção e grande área superficial⁽¹⁻⁴⁾. No caso dos nanocompósitos, as argilas são incorporadas como cargas nanométricas (teores < 5%) visando à obtenção de novos materiais que possuam melhores propriedades (mecânicas, térmicas, etc), para aplicações em várias áreas tais como: automobilística, de embalagens, médica, de filmes anti-corrosão, de materiais têxteis, de liberação controlada de drogas por polímeros, etc

⁽⁵⁻⁸⁾. No entanto, são poucos os estudos empregando blendas poliméricas PP/EPDM, também denominada poliolefina termoplástica (TPO), como matriz para obtenção de nanocompósitos ⁽⁹⁾. Sendo assim, o objetivo deste estudo foi avaliar a influência do tipo e teor de diferentes argilas organofílicas regionais na compatibilização de uma mistura formada por PP/EPDM.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

A matriz polimérica de elastômero termoplástico empregada nesse estudo foi composta de polipropileno (PP, H103, densidade de 0,905 g/cm³ e índice de fluidez de 40 g/10 min a 230 °C/2,16 Kg) da Braskem e do terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM, Keltan 3200A, densidade de 0,860 g/cm³ e 49% de etileno e viscosidade Mooney 51, ML (1 + 4) a 125 °C) da DSM Elastomers Brazil, na proporção PP/EPDM de 90/10 (massa/massa).

A argila montmorilonita comercial modificada organicamente (Cloisite 20A) fornecida pela Southern Clay Products, Texas/EUA e a argila bentonita Argel 35 (AN) proveniente da Bentonit União Nordeste, Campina Grande/PB foram empregadas como carga. A AN foi modificada organicamente com diferentes surfactantes e/ou por diferentes rotas de organofilização no Laboratório de Físico-química da Unidade Acadêmica de Mineração e Geologia/UFCG/Campina Grande/PB.

Métodos

Preparação das Misturas

Todos os materiais, exceto o EPDM, foram secos a 80°C por 12 horas antes do processamento. Em seguida foram preparadas misturas PP/EPDM empregando três concentrações de argila organofílica 1, 3 e 5 pcr em relação à massa de EPDM. A influência do tipo e do teor de argila organofílica na preparação destas misturas foi avaliada.

As misturas, matrizes de PP/EPDM e nanocompósitos, foram preparados por intercalação no estado fundido em um misturador interno do reômetro de torque

Haake, operando com rotores do tipo *roller* a temperatura de 180 °C e velocidade de 50 rpm por 15 minutos.

Tabela 1 - Composição e codificação das misturas 90/10 e dos híbridos

Amostra	Proporção PP/EPDM	PP (g)	EPDM (g)	Argila (g)	Código
PP/EPDM		45	5	0	PE91
PP/EPDM/C20A	90/10	45	5	0,05	PEC20A91
PP/EPDM/MH		45	5	0,05	PEMH91
PP/EPDM/MT		45	5	0,05	PEMT91

Tabela 2 - Composição e codificação das misturas 90/10 e dos híbridos com diferentes proporções de argilas

Amostra	Teor de argila (pcr)	PP (g)	EPDM (g)	Argila (g)	Código
PP/EPDM		45	5	0	PE91
PP/EPDM/C20A	1	45	5	0,05	PEC20A911
PP/EPDM/MH		45	5	0,05	PEMH911
PP/EPDM/MT		45	5	0,05	PEMT911
PP/EPDM/C20A	3	45	5	0,15	PEC20A913
PP/EPDM/MH		45	5	0,15	PEMH913
PP/EPDM/MT		45	5	0,15	PEMT913
PP/EPDM/C20A	5	45	5	0,25	PEC20A915
PP/EPDM/MH		45	5	0,25	PEMH915
PP/EPDM/MT		45	5	0,25	PEMT915

Preparação dos Corpos de Prova

As misturas resultantes das etapas de processamento foram colocadas entre placas alumínio e em seguida moldadas por compressão na forma de filmes (espessura inferior a 1,0 mm) em uma prensa hidráulica Somar aquecida eletricamente a uma temperatura de 180 °C. O procedimento consistiu em realizar inicialmente uma pré-prensagem, sem carga, durante 10 seg seguida de prensagem com uma carga de 3 Toneladas pelo mesmo intervalo de tempo. Posteriormente as amostras foram retiradas da prensa e resfriadas a temperatura ambiente para em seguida serem cortadas com o auxílio de uma faca de corte na forma de corpos de

prova de tração de dimensões 100 mm x 1 mm x 0,01 mm, segundo a norma ASTM D-882 (2001).

Caracterização

As amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os equipamentos empregados e as condições de operação adotadas estão descritos a seguir.

Difratometria de Raios X (XRD)

As análises de difratometria de raios X foram conduzidas a temperatura ambiente em um equipamento Shimadzu XDR-7000 a 40kV e 30 mA e com um comprimento de onda λ CuK α = 1,5418Å. As amostras foram examinadas em um intervalo de 2θ entre 2,0 e 30,0 graus a uma taxa de 2°/min. Padrões de difração de raios X foram obtidos para determinar o espaçamento interplanar basal (d_{001}) das argilas incorporadas e não incorporadas na matriz polimérica a base de TPO por meio da lei de Bragg conforme Equação 1 ⁽¹⁰⁾.

$$d_{001} = \frac{8,8264237}{2\theta} \quad (1)$$

Onde: d_{001} é a reflexão basal do plano (001) do argilomineral na argila em (nm); θ é o ângulo do pico referente à reflexão basal (001) da montmorilonita em (graus).

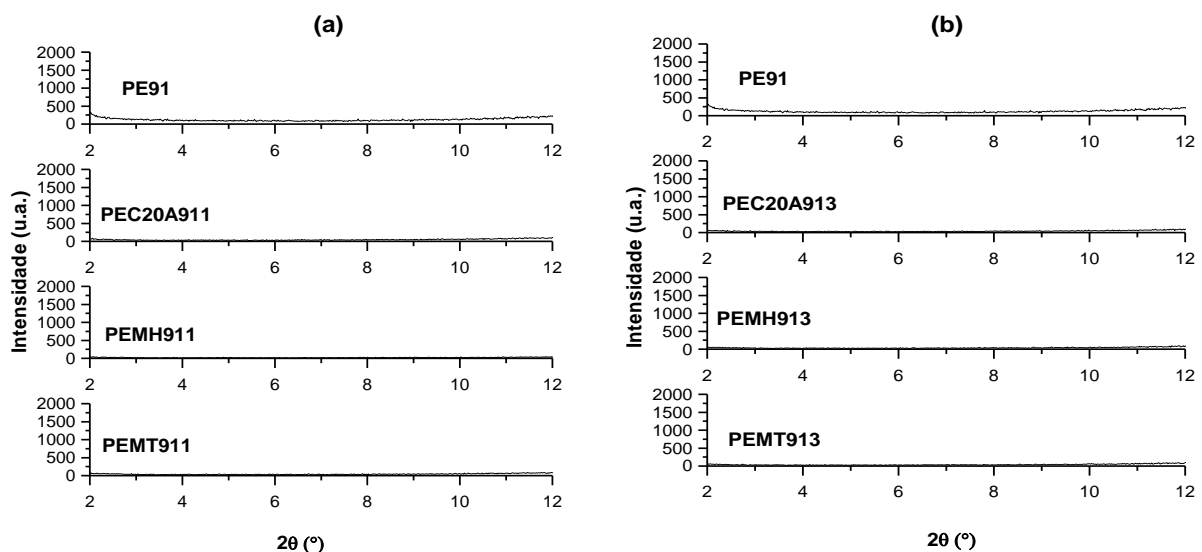
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microestrutura dos filmes foi avaliada em um microscópio eletrônico de varredura SuperScan SS X550 da Shimadzu. Esta análise foi realizada na área transversal dos filmes fraturados em nitrogênio e recobertos com uma fina camada de ouro empregando um metalizador Sanyu eléctron modelo Quick Coater SC-701.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difração de Raios X (DRX)

Os padrões de difração de raios X das misturas PP/EPDM, com razões de PP para EPDM correspondentes a 90:10 (PE91) e das misturas PP/EPDM com diferentes tipos e teores de argilas organofílicas (1, 3 e 5%), estão mostrados nas figuras 1a, 1b, e 1c. Conforme esperado, não se observa picos para nenhuma destas misturas contendo apenas PP/EPDM na faixa de 2θ de 1,5 a 12°. Por outro lado, quando as argilas organofílicas C20A, MH e MT foram incorporadas as misturas PE91, à distância interplanar basal das mesmas aumentaram, devido à penetração de cadeias poliméricas dentro da região interlamelar da argila. Os picos registrados para as misturas contendo a argila C20A são bem alargados e de baixa intensidade, sugerindo a extensiva penetração do polímero e formação de nanocompósitos intercalados desordenados. Para as misturas contendo as argilas MH, MT o pico correspondente à reflexão basal (001) da argila não foi observado. É possível que neste caso, nanocompósitos predominantemente esfoliado tenham sido formados, pois a ausência de pico em um difratograma, correspondente a reflexão basal (001) da argila no polímero, sugerindo assim, que as camadas de argila estão delaminadas e aleatoriamente dispersas na matriz polimérica⁽¹¹⁾, já na faixa de 2θ acima de 12° observa-se a formação de picos com intensidades semelhantes para todas as composições.



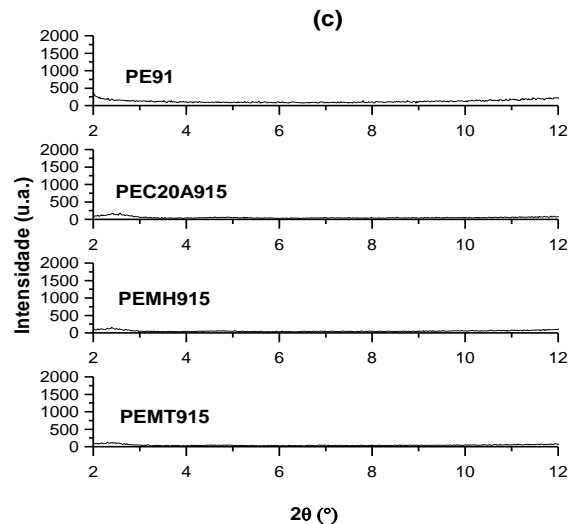


Figura 1. Padrões de raios X das misturas PP/EPDM (PE91) e dos híbridos PP/EPDM/C20A, PP/EPDM/MPH, PP/EPDM/MT contendo (a) 1, (b) 3 e (c) 5 pcr de argila organofílica.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias de MEV das misturas PE, PEC20A, PEMH e PEMT, com razão de PP/EPDM correspondente a 90:10 e teores de 1, 3 e 5% em massa de diferentes argilas organofílicas podem ser observadas nas figuras 2, 3 e 4 respectivamente. A mistura PE91 exibe uma morfologia globular típica de blendas imiscíveis, com gotículas esféricas da fase EPDM dispersa na matriz PP (Figuras 2a 3a e 4a). A presença de vazios indica que a adesão interfacial é fraca para ambas as amostras⁽¹²⁾. A morfologia das misturas com a adição de 1, 3 e 5% de argila é modificada em todos os casos (Figuras 2b, 2c, 2d, 3b, 3c e 3d). Para os sistemas contendo 1 e 3% das argilas podemos observar uma redução no tamanho das partículas da fase elastomérica, evidenciando que a argila impediu a coalescência desta, sendo este efeito menos significativo quando o teor de 5% foi empregado, é possívelmente observar também que para todos os sistemas a presença da argila organofílica resultou numa menor quantidade de vazios quando comparado com a matriz pura (PP/EPDM) indicando que a argila atuou como compatibilizante promovendo a adesão interfacial das fases.

Estes resultados estão de acordo com estudo realizado por Kim e Colaboradores (2007)⁽¹³⁾ que verificaram que maior efeito tenacificador do TPO foi

obtido quando níveis moderados de argila organofílica são empregados. Em estudo realizado por Khatua *et al.* (2004)⁽¹⁴⁾ com nanocompósitos de borracha de nylon/EPR/argila os autores verificaram que quando as partículas de argila estão bem dispersas (intercaladas ou esfoliadas) na matriz estas podem levar a redução do tamanho e da estabilidade dos domínios elastoméricos impedindo o mecanismo de coalescência e promovendo um maior efeito de tenacificação. Resultado semelhante também foi obtido por Hejazi, Sharif e Garmabi (2011)⁽¹⁵⁾ e Ferreira *et al.* (2011)⁽¹⁶⁾.

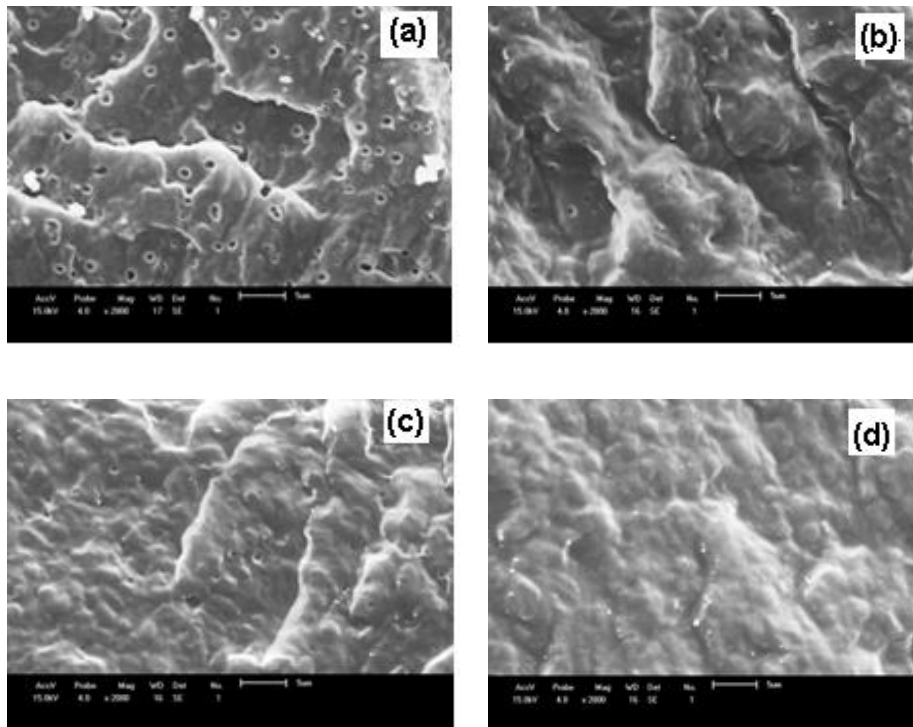


Figura 2. Microscopia eletrônica de varredura da mistura (a) PP/EPDM com razão de PP para EPDM correspondente a 90:10 e dos híbridos (b) PP/EPDM/C20A, (c) PP/EPDM/MH e (d) PP/EPDM/MT com razão de PP para EPDM correspondente a 90:10, quantidade de 1 pcr de argila.

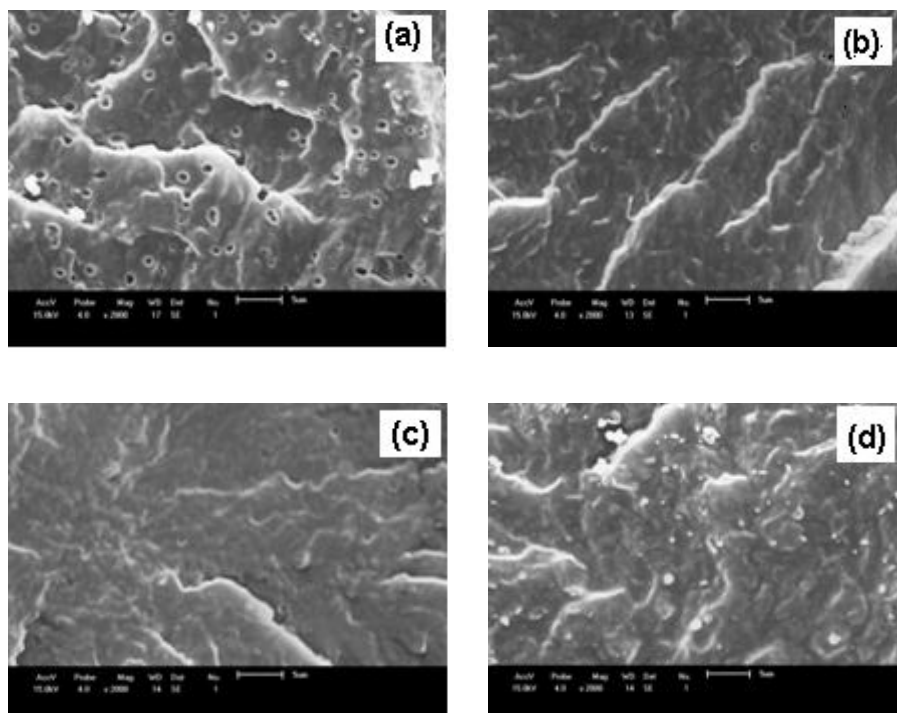


Figura 3. Microscopia eletrônica de varredura da mistura (a) PP/EPDM com razão de PP para EPDM correspondente a 90:10 e dos híbridos (b) PP/EPDM/C20A, (c) PP/EPDM/MH e (d) PP/EPDM/MT com razão de PP para EPDM correspondente a 90:10, quantidade de 3 pcr de argila.

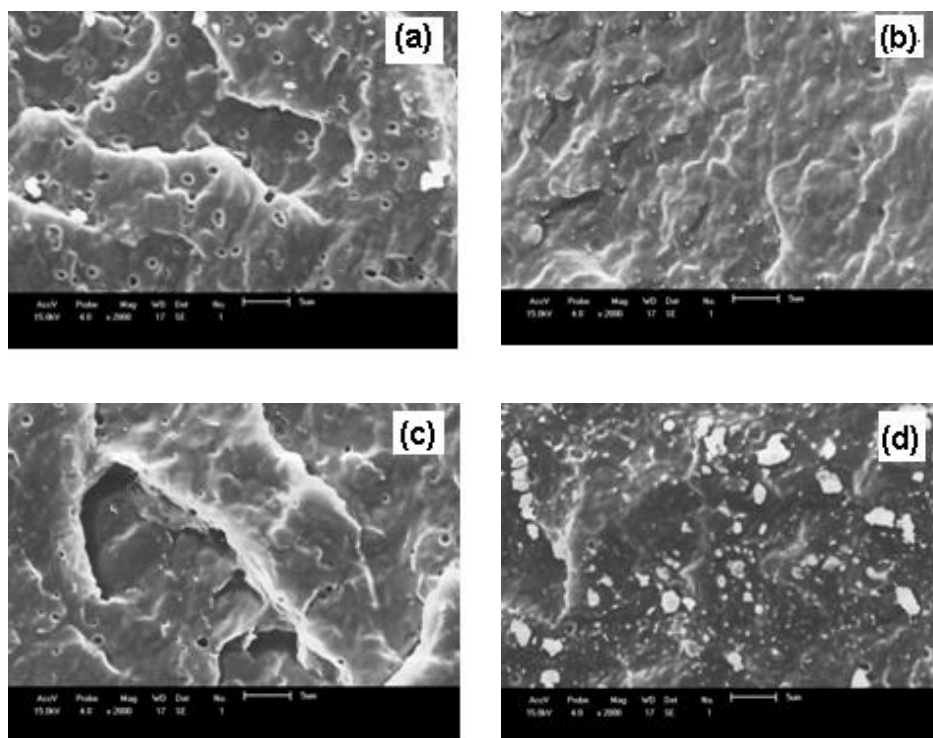


Figura 4. Microscopia eletrônica de varredura da mistura (a) PP/EPDM com razão de PP para EPDM correspondente a 90:10 e dos híbridos (b) PP/EPDM/C20A, (c) PP/EPDM/MH e (d) PP/EPDM/MT com razão de PP para EPDM correspondente a 90:10, quantidade de 5 pcr de argila.

CONCLUSÃO

De acordo com os resultados pode-se observar que a incorporação de teores inferiores a 3% de diferentes argilas organofílicas (C20A, MH e MT) houve uma melhor dispersão na matriz PP/EPDM. A argila atuou como compatibilizante reduzindo os tamanhos das partículas do elastômero (EPDM), tal fato foi mais significativo para teores de 1 a 3% de argila empregada. A adição das argilas aos sistemas PP/EPDM resultou na formação de nanocompósitos poliméricos sugerindo uma estrutura desordenada. O teor de argila organofílica afetou na morfologia dos nanocompósitos obtidos. A argila organofílica atuou como agente compatibilizante para a mistura PP/EPDM. Sistemas contendo argilas regionais apresentaram resultados semelhantes ao do sistema contendo a montmorilonita (Cloisite 20A) 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, com a finalidade específica de produzir nanocompósitos poliméricos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e a RENAMI pelo apoio financeiro, a professora Claudia Raposo do Laboratório de Mineração e Geologia da UFCG pelo fornecimento das argilas, a Bentonit União Nordeste (BUN), a Braskem, DSM Elastomers Brazil e a Crompton Corporation pela de argila e dos polímeros.

REFERÊNCIAS

1. JACOBS, J.D.; KOERNER, H.; HEINZ, H.; FARMER, B.L.; MIRAU, P.; GARRETT, P.H.; VAIA, R.A. Dynamics of Alkyl Ammonium Intercalants within Organically Modified Montmorillonite: Dielectric Relaxation and Ionic Conductivity *J. Phys. Chem. B* 110, p. 20143-20157, 2006.

2. Xi, Y.F.; Zhou, Q.; Frost, R.L., He, H.P. Thermal stability of octadecyltrimethylammonium bromide modified montmorillonite organoclay *J. Colloid Interface Sci.* 311, p. 347-353, 2007.
3. AMORIM, L. V., Gomes, C. M., Lira, H. L., França, K. B., Ferreira, H. C., Bentonites from Boa Vista, Brazil: Physical, Mineralogical and Rheological Properties, *Materials Research*, v. 7, p. 583-593, 2004
4. MENEZES, R. R.; ÁVILA JÚNIOR, M. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C., Comportamento de expansão de argilas bentoníticas organofílicas do estado da Paraíba, *Cerâmica*, 54, 330, São Paulo, 2008.
5. HAMBIR, S., N. BULAKH AND J.P. JOG, Propylene/clay nanocomposites: effect of compatibilizer on the thermal, crystallization and dynamic mechanical behavior. *Polym Engng Sci* 42, pp. 1800–1807, 2002.
6. YAO, H.; ZHU, J.; MORGAN A. B. et al. Crown Ether-Modified Clays their polyestirene nanocomposite. *Polym. Eng. and Sci.*, v.42, n.9, p. 1808-1814, 2002.
7. PANTOUSTIER, N.; LEPOITTEVIN, B.; ALEXANDRE, M.; KUBIES, D.; CALBERG, C.; JEROME, R.; DUBOIS, P. “Biodegradable Polyester Layered Silicate Nanocomposites Based on Poly(ϵ -Caprolactone)” *Polymer Engineering and Science*, Sep. 2002, vol. 42, No. 9, pp. 1928-1937.
8. STEWART, R. “Nanocomposites: microscopic reinforcements boost polymer performance,” *Plastics Engineering*, vol. 60, n°. 5, pp. 22–29, 2004.
9. LEE, H.; FASULO, P. D.; RODGERS, W. R.; PAUL, D. R. TPO based nanocomposites. Part 1. Morphology and mechanical properties, *Science Direct*. v. 46, p. 11673, 2005.
10. UTRACKI, L. A. *Clay-Containing Polymeric Nanocomposites*, Ed. Rapra Technol. Ltd., UK, 1, 2004.

11. RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 28, p. 1539-1641, 2003.

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

13. KIM DH, FASULO PD, RODGERS WR, PAUL DR. Effect of the ratio of maleated polypropylene to organoclay on the structure and properties of TPO-based nanocomposites. Part I: morphology and mechanical properties. *Polymer*;48:5960–78, 2007.

14. KHATUA BB, LEE DJ, KIM HY, KIM JK. Effect of clay platelets on morphologies of nylon 6 and poly(ethylene-ran-propylene) rubber blends. *Macromolecules*;37:2454–9, 2004.

15. HEJAZI, I.; SHARIF, F.; GARMABI, H. Effect of material and processing parameters on mechanical properties of Polypropylene/Ethylene-Propylene-Diene-Monomer/clay nanocomposites. *Materials & Design*, v.32,n.7,p. 3803-3809, 8// 2011. ISSN 0261-3069. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306911001737>>.

16. FERREIRA, K. et al. Influencia do tipo de argila organofílica na morfologia e propriedades mecânicas de blendas PP/EPDM. *Polímeros*, vol.21, n.5, p. 421-428, 2011.

COMPATIBILITY OF POLYMER BLENDS PP/EPDM THE USE OF ORGANOCLAYS

ABSTRACT

In this study, the influence of type and amount of organoclay in the morphology of the polymer blend PP/EPDM was evaluated. The pure and loaded mixtures with organoclay were prepared by melt intercalation process in an internal mixer coupled to the Torque Rheometer Haake. The morphology of the hybrids was evaluated by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The results showed that the incorporation of the organophilic clay blend (mixture) PP/EPDM resulted in new interfacial interactions between components (PP/EPDM) which contributed to a decrease in the size of the dispersed phase and the compatibility of such blends. Therefore, organoclays can be employed in the compatibility of polymeric blends, replacing the conventional compatibilizers (polymeric compatibilizers).

Key-words: organoclay, PP/EPDM, compatible.