

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE NANOCOMPÓSITOS DE EVA OBTIDOS COM ARGILA MONTMORILONITA E UM POLIOL.

Claudia B. Visentini^{1*}, Raquel S. Mauler¹ e Susana A. Liberman¹.

¹Instituto de Química - UFRGS – RS (claudia.bauer.visentini@gmail.com)

Nanocompósitos obtidos a partir de argilas montmorilonitas organomodificadas (OMMT) e matriz de poli(etileno-co-acetato de vinila) foram processados utilizando uma pequena quantidade de polioliol. A caracterização dos nanocompósitos foi realizada através de microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios-X, análise termogravimétrica (TGA) e ensaios de tração. Os resultados mostraram que o polioliol utilizado auxiliou na esfoliação e dispersão da argila C30B na matriz polimérica e favoreceu o deslizamento entre as lamelas da argila C20A. Os nanocompósitos 2% C20A/EVA/Polioliol e 5% C30B/EVA/Polioliol exibiram um aumento na estabilidade térmica e os sistemas com polioliol exibiram deformações de ruptura e tenacidades maiores do que os sistemas sem essa substância. Considerando os resultados obtidos, o uso do polioliol em nanocompósitos de OMMT/EVA é promissor e deve ser mais explorado.

Palavras-chave: Nanocompósitos, montmorilonita, EVA e esfoliação.

Introdução

Os materiais nanocompósitos de matriz polimérica, obtidos a partir de argilas montmorilonitas (MMT) vêm sendo amplamente estudados nos últimos anos [1]. Essas argilas são alumino-silicatos de estrutura laminar que podem sofrer delaminação pela intercalação de cadeias poliméricas durante o processamento do nanocompósito. Suas lamelas possuem 1 nm de espessura e elevada razão de aspecto (comprimento/espessura) e conseqüentemente apresentam alta interação com a matriz. No entanto, para que pequenas quantidades de argila (2 a 5% em massa) sejam suficientes para promover significantes melhoras nas propriedades do polímero (matriz) é necessário que ocorra a dispersão e delaminação da argila na matriz. Tal condição é difícil de ser alcançada e é influenciada por vários fatores como condições de processamento, natureza do polímero, modificador orgânico e espaçamento basal da argila. Como a MMT é naturalmente hidrofílica e, portanto possui baixa afinidade com polímeros, seus cátions metálicos interlamelares são substituídos por moléculas orgânicas, geralmente, sais de amônio quaternário que além de aumentar o espaçamento basal da argila (facilitando a difusão do polímero) pode promover uma maior esfoliação através das interações polímero-modificador-argila [1, 2]. Quanto ao uso de poli(etileno-co-acetato de vinila) – EVA como matriz polimérica, Zhang e Ma, concluíram que os nanocompósitos de EVA possuem interações mais estáveis quando utilizada uma argila com modificador apolar do que com modificador funcionalizado com grupos polares [4]. Marini e Branciforti produziram nanocompósitos utilizando a argila Cloisite 30B[®] e diferentes tipos de EVA's (diversos teores de acetato de vinila e índices de fluidez), e concluíram que a viscosidade da matriz deve ser baixa o suficiente para promover a difusão das cadeias do polímero entre as lamelas e alta o suficiente para criar tensões a fim de delaminar e dispersar a argila [5]. Nesse trabalho, foram avaliadas as propriedades finais de nanocompósitos de EVA obtidos a partir de dois diferentes tipos de argilas MMT organomodificadas (OMMT) utilizando um polioliol para auxiliar na delaminação.

Parte Experimental

Materiais

Foram utilizados os seguintes materiais: Poli(etileno-co-acetato de vinila) fornecido pela Braskem sob o nome comercial EVA HM 728, contendo 28% m/m de acetato de vinila, com um índice de fluidez de 6,6 g/10 min. Argilas montmorilonitas organomodificadas com sal de amônio, fornecidas pela Southern Clay Products, comercializadas com os nomes de Cloisite 30B[®] e Cloisite 20A[®], onde a primeira possui um surfactante polar $[(\text{CH}_3)_2\text{N}+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]$ e um espaçamento basal de 18,5 Å e a segunda possui um surfactante apolar $[(\text{CH}_3)_2\text{N}+(\text{CH}_2\text{-R})_2]$ e um espaçamento basal de 22,4 Å. Glicerol P.A. de densidade 1,2490 g/cm³ e viscosidade de 954 cP (25°C) comercializado pela Vetec.

Processamento dos Nanocompósitos

Foram obtidos nanocompósitos de EVA com e sem polioliol (1% em massa), utilizando 2 e 5% m/m de argila OMMT. Os nanocompósitos foram processados em uma extrusora dupla rosca co-rotativa Haake Rheomex PTW16/25 com diâmetro de 16 mm e $l/d = 25$. Foi utilizada uma velocidade de rosca de 80 rpm, com uma vazão de polímero de 6,4

g/min. Da zona do alimentador até à zona da matriz foi empregado o seguinte perfil de temperatura: 90°, 130°, 140°, 150°, 150° e 160°C.

Caracterização

Para a realização das análises térmicas foram preparadas amostras de filmes finos em uma prensa hidráulica (Caver, série Monarch, modelo 3710) a 120°C e a uma pressão de 4 lbf. As amostras utilizadas em ensaios mecânicos foram produzidas em uma injetora (Battenfeld Plus 350) com uma temperatura de 160°C utilizando um molde em forma de gravata tipo V, conforme a norma ASTM D 638-10. Para a microscopia eletrônica de transmissão, filmes finos com aproximadamente 70 nm de espessura foram cortados em um ultramicrotomo (RMC CXL) utilizando uma câmara criogênica acoplada a - 110°C. A morfologia dos nanocompósitos foi observada por microscopia eletrônica de transmissão (microscópio JEOL JEM-1200 Ex II) utilizando uma tensão de aceleração de 80 kV e por difração de raios-X com filtro de comprimento de onda de 1,541 Å em um difratômetro Siemens D-500. Para avaliar o comportamento térmico, as amostras foram sujeitas a análises termogravimétricas em um aparelho TA (modelo 50 QA), sob atmosfera de nitrogênio e a uma taxa de aquecimento de 20°C/min até a temperatura de 700°C. Ensaios de tração foram realizados para avaliar as propriedades mecânicas, utilizando uma máquina EMIC DL 10.000, uma célula de carga de 5.000 N e uma velocidade de ensaio de 500 mm/min.

Resultados e Discussão

As imagens de MET revelaram uma morfologia dispersa e esfoliada para os nanocompósitos de argila Cloisite 20A (figura 1-a). No entanto, as amostras com polioliol (figura 1-b) apresentaram uma morfologia distinta das demais amostras: Ocorreu um deslizamento das lamelas da argila durante o processamento ocasionando um aumento na razão de aspecto das mesmas, o que teoricamente tem uma influencia positiva nas propriedades do nanocompósitos [1]. Os nanocompósitos de argila Cloisite 30B sem polioliol apresentaram uma morfologia aglomerada e intercalada com baixo grau de esfoliação (figura 1-c-d), enquanto que as amostras com polioliol exibiram morfologia dispersa e esfoliada (figura 1-e).

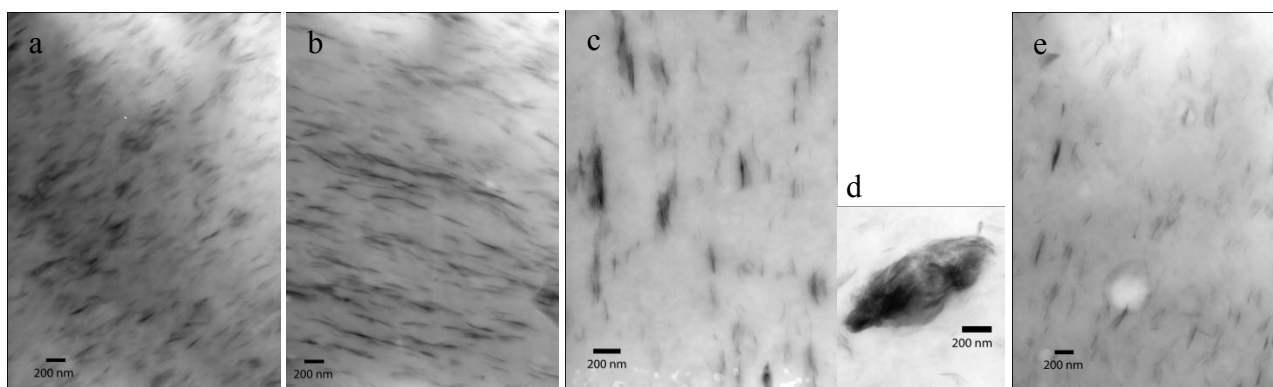


Fig. 1. Imagens de MET: Amostras 5% C20A/EVA (a), 5% C20A/EVA/Polioliol (b), 5% C30A/EVA (c e d), 5% C30B/EVA/Polioliol (e).

Na figura 2 estão apresentados os difratogramas de raios-X das argilas puras e dos nanocompósitos. A argila Cloisite 20A possui dois picos característicos: um pequeno pico de baixa intensidade em $2\theta = 7,0^\circ$ correspondente ao plano 001 das lamelas que não sofreram a troca iônica (argila sódica) e outro em $2\theta = 3,3^\circ$ referente ao plano 001 das lamelas intercaladas pelo sal de amônio. Além do pico característico da argila sódica, os nanocompósitos de C20A exibiram mais dois picos em $2\theta = 4,5^\circ$ e $2,2^\circ$, sendo que o primeiro corresponde a uma distância interplanar de 2,0 nm, ou seja, menor que a distância característica da própria argila C20A. Alguns autores atribuem esse fenômeno ao colapso das lamelas da argila e à remoção do sal de amônio causado pela alta viscosidade do polímero e pela tensão de cisalhamento durante o processamento [5]. Já o segundo pico corresponde a uma distância de 4,0 nm que indica a presença de lamelas intercaladas por cadeias poliméricas.

A Cloisite 30B possui um pico característico em $4,8^\circ$ correspondente à sua distância interplanar. Os nanocompósitos de C30B sem polioliol apresentaram uma distância interplanar de 1,5 nm, provavelmente referente à perda do sal de amônio. No entanto, as amostras com polioliol não exibiram esse fenômeno. Para esses nanocompósitos foram obtidas distâncias de 2,0 e 4,4 nm, a primeira referente possivelmente às lamelas semi-intercaladas pelo polímero e a segunda referente às lamelas totalmente intercaladas pelas cadeias poliméricas.

Geralmente, a literatura associa a falta ou o sumiço de picos no raio-x à esfoliação da argila, porém essa teoria nem sempre é válida. Os resultados de raio-x devem sempre ser avaliados juntamente com imagens obtidas por MET. Um exemplo disso, são os aglomerados observados na Figura 1-c,d que não são detectados pela técnica de difração de raio-x. Associando os resultados de raio-x com as imagens obtidas por MET, percebemos que o polioliol auxiliou na dispersão e esfoliação da argila C30B durante o processamento. Acreditamos que o polioliol interage através de ligações de hidrogênio com as cadeias de acetato de vinila do copolímero aumentando a distância intermolecular. Consequentemente o desemaranhamento e a movimentação das moléculas são facilitados, logo a tensão de cisalhamento exercida contra a argila é diminuída, e ao invés de empurrar as lamelas, as cadeias poliméricas acabam se difundindo para o interior da argila, principalmente devido às ligações de H entre acetato de vinila-polioliol-C30B ou simplesmente acetato de vinila-C30B, já que essa argila possui modificador com grupos funcionais OH. Portanto, é possível que nesses nanocompósitos, as lamelas de argila estejam mais presentes entre os segmentos de acetato de vinila do que entre os segmentos etilênicos do copolímero. Por outro lado, no caso da argila C20A, que possui modificador sem grupos OH, a interação com o polioliol ou acetato de vinila é mais fraca (Van der Waals) e as lamelas acabam deslizando umas sobre as outras permanecendo nessa configuração.

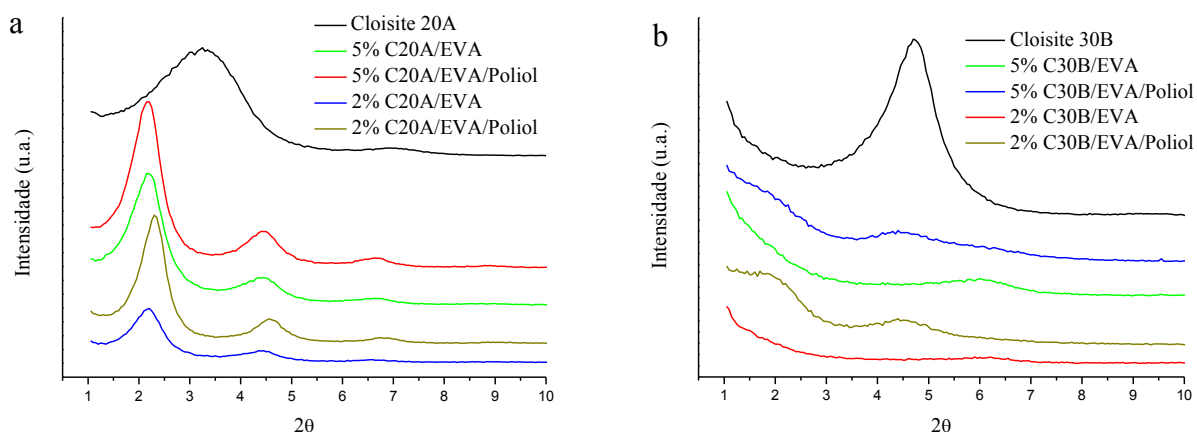


Fig. 2. Difratomogramas de Raio-x da argila C20A e dos nanocompósitos de C20A (a), e da argila C30B e dos nanocompósitos de C30B (b).

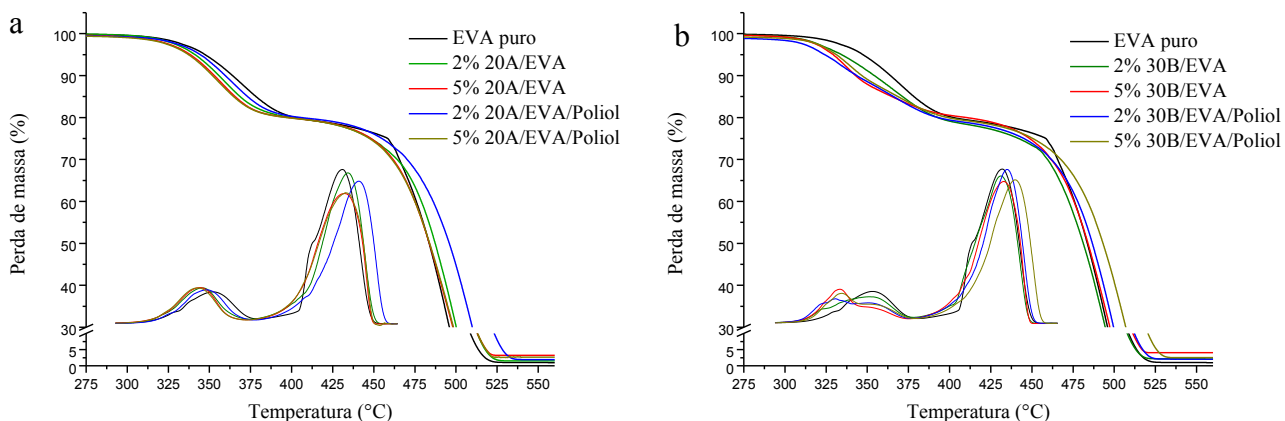


Fig. 3. Termograma do EVA puro e dos nanocompósitos de C20A (a) e C30B (b).

O comportamento térmico das amostras está apresentado nas curvas de perda de massa versus temperatura na figura 3, onde também são exibidas as curvas da derivada de perda de massa (% de massa /°C versus temperatura). A primeira perda de massa ocorre entre 300 e 400 °C e se refere, principalmente, à decomposição do grupo acetato presente no EVA, seguida da liberação de ácido acético. A segunda perda, que ocorre entre, aproximadamente, 420 e 530 °C é referente à degradação dos segmentos etilênicos do copolímero (ligações C-C e C-H).

Analisando a primeira decomposição da curva do EVA, notam-se comportamentos variados, algumas apresentam uma perda de massa mais acentuada do que outras. Essa variação ocorre devido à decomposição dos modificadores orgânicos das argilas e seus efeitos catalíticos sobre a degradação do grupo acetato do copolímero (sítios catalíticos de H^+ são formados na superfície de silicatos da argila). Foi observada uma maior estabilidade térmica dos segmentos

etilênicos para os nanocompósitos 2% C20A/EVA/Poliol e 5% C30B/EVA/Poliol, onde a perda de 50% de massa ocorre 10°C mais tarde do que nas outras amostras. Segundo a literatura, esse efeito indica uma maior esfoliação e dispersão da argila na matriz polimérica [4].

Tabela 1. Resultados do ensaio de tração.

Amostra	Deformação de ruptura (%)	Tensão máxima (MPa)	Módulo elástico (MPa)	Tensão de ruptura (MPa)	Tenacidade (MPa)
EVA	742 ± 42	6,2 ± 0,2	8,1 ± 0,5	6,2 ± 0,3	39,9 ± 2,3
2% C20A	841 ± 71	5,8 ± 0,2	7,3 ± 0,3	5,7 ± 0,2	39,7 ± 2,3
2% C20A/Poliol	933 ± 36	6,1 ± 0,2	7,6 ± 0,3	5,9 ± 0,1	44,3 ± 1,7
5% C20A	855 ± 67	5,9 ± 0,1	10,8 ± 0,3	5,8 ± 0,2	41,2 ± 2,2
5% C20A/Poliol	894 ± 93	6,0 ± 0,3	9,2 ± 0,3	5,9 ± 0,3	45,9 ± 3,8
2% C30B	798 ± 30	5,8 ± 0,2	8,4 ± 0,4	5,8 ± 0,1	37,4 ± 1,4
2% C30B/Poliol	965 ± 9,0	6,0 ± 0,1	7,4 ± 0,4	6,0 ± 0,1	45,3 ± 0,4
5% C30B	814 ± 87	6,1 ± 0,2	10,4 ± 0,6	6,0 ± 0,4	44,3 ± 3,7
5% C30B/Poliol	940 ± 48	5,9 ± 0,1	7,9 ± 0,3	5,7 ± 0,3	45,1 ± 2,3

Na tabela 1 estão apresentados os resultados obtidos nos ensaios de tração. O EVA puro obteve a menor deformação de ruptura e, portanto a menor ductilidade. As amostras com 5% de argila foram as únicas que apresentaram módulo elástico maior que o módulo do EVA puro, provavelmente devido ao maior efeito reforçante dos tactóides de argila na matriz. Quando o polioliol foi usado, houve uma diminuição no módulo elástico e um aumento na deformação de ruptura de aproximadamente 13% e 26% em relação às amostras sem polioliol e ao EVA puro, respectivamente. Apesar da perda em rigidez, as amostras com polioliol exibiram maior tenacidade do que as demais amostras, ou seja, necessitaram de maior energia para romperem. As tensões, máxima e de ruptura dos nanocompósitos, não apresentaram variações significantes.

Observou-se que o polioliol teve um efeito maior na deformação de ruptura dos nanocompósitos de C30B do que nos nanocompósitos de C20A, possivelmente devido à diferença entre as morfologias desses nanocompósitos: A disposição das lamelas de C20A nos nanocompósitos com glicerol (deslizamentos das lamelas resultando numa maior razão de aspecto) conferem um maior reforço e uma maior resistência ao movimento molecular do material.

Conclusão

Nanocompósitos de EVA e nano argila foram processados com e sem 1% m/m de polioliol, utilizando 2 e 5% m/m de dois tipos de argilas OMMT. O polioliol utilizado auxiliou na esfoliação da argila C30B e favoreceu o deslizamento entre as lamelas da argila C20A, resultando em um “aumento” da razão de aspecto das lamelas. Os nanocompósitos 2% C20A/EVA/Poliol e 5% C30B/EVA/Poliol exibiram uma estabilidade térmica para os segmentos etilênicos significativamente maior do que a estabilidade térmica apresentada pelas outras amostras. Os sistemas com polioliol exibiram deformações de ruptura e tenacidades maiores do que os sistemas sem essa substância. O uso do polioliol em nanocompósitos de OMMT/EVA gerou resultados positivos e, portanto, deve ser mais estudado.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer à Braskem pelo fornecimento do copolímero EVA HM 729, ao CNPq e à PRONEX-Fapergs.

Referências

1. S. Pavlidou; C.D. Papaspyrides *Progress in Polymer Science* 2008, 33, 1119.
2. A. R. V. Silva; H. C. Ferreira *Revista Eletrônica de Materiais e Processos* 2008, 3, 01.
3. W. Zhang; D. Chen; Q. Zhao; Y. Fang *Polymer* 2003, 44, 7953.
4. Q. Zhang; X. Ma; Y. Wang; K. Kou *J. Phys. Chem. B.* 2009, 113, 11898.
5. J. Marini; M. C. Branciforti; C. Lotti *Polymers Advanced Technologies* 2010, 21, 408.