



EFICIÊNCIA DE UMA NOVA ARGILA MODIFICADA EM NANOCOMPÓSITOS DE MATRIZ TERMOPLÁSTICA ELASTOMÉRICA

Hugo M. Tiggemann^{1*}, Fabrício Celso², Vanda Ribeiro³, Sônia M. B. Nachtigall¹

1 - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre - RS - *hugomtiggemann@gmail.com

2 - Universidade FEEVALE - Novo Hamburgo - RS

3 - Softer Brasil - Compostos Termoplásticos - Campo Bom - RS

Resumo: O objetivo deste estudo foi comparar uma nova argila modificada produzida pela indústria nacional (Novaclay 28) com a tradicional argila Cloisite 15A na preparação de nanocompósitos de matriz termoplástica elastomérica SEBS/PP. Os materiais foram preparados em câmara de mistura e analisados através de suas propriedades mecânicas, dinâmico-mecânicas e de degradação térmica. Os resultados mostraram que a concentração de 2phr de argila foi mais eficiente. A argila Novaclay mostrou os melhores resultados de resistência à tração, enquanto que as propriedades dinâmico-mecânicas e termogravimétricas não apresentaram diferenças significativas entre as duas argilas. A análise das temperaturas de transição vítrea indicou que não ocorre interação entre as argilas e o componente elastomérico da matriz.

Palavras-chave: SEBS, nanocompósitos, argila, propriedades mecânicas, propriedades dinâmico-mecânicas.

Efficiency of a new modified clay in thermoplastic elastomers nanocomposites.

Abstract: The objective of this study was to compare a new modified clay produced by the national industry (Novaclay 28) with the traditional clay Cloisite 15A, in the preparation of nanocomposites of a thermoplastic elastomeric matrix SEBS/PP. The materials were prepared in an internal mixer and they were analyzed through mechanical and dynamic mechanical properties, and through thermal degradation experiments. The results showed that 2phr clay was the most efficient composition. The Novaclay showed the best results of tensile strength, while the dynamic-mechanical and thermogravimetric properties did not show significant differences between both clays. Glass transition analysis indicated that no interaction occurred among the clays and the elastomer component of the matrix.

Keywords: SEBS, nanocomposites, clay, mechanical properties, dynamic mechanical properties.

Introdução

Em sistemas poliméricos, a adição de silicatos em camadas leva a uma grande melhoria nas propriedades da matriz, tais como estabilidade térmica e desempenho mecânico, com pequena adição de carga [1]. Porém, o bom desempenho desses compostos é alcançado somente quando a carga está uniformemente dispersa na matriz polimérica.

A principal dificuldade na fabricação de sistemas bem dispersos decorre da própria estrutura das partículas de argila. As argilas são compostas por lamelas largas e empilhadas de silicato, com diâmetro entre 20 e 200 nm e espessura de cerca de 1 nm, dependendo do tipo específico de argila. O espaçamento entre as camadas de silicato também está na ordem de 1 nm, que é menor que o raio de rotação dos polímeros tipicamente usados [2]. Conseqüentemente, há uma grande barreira entrópica que inibe o polímero de penetrar entre as lamelas e se misturar com a argila. A dispersão das camadas de silicato no polímero normalmente requer a substituição dos cátions presentes na

argila nativa por modificadores organofílicos. Esses modificadores aumentam a distância intralamelar dos silicatos e a interação com a matriz polimérica. A incorporação de pequenas quantidades de silicatos organicamente modificados, em especial a montmorilonita (MMT), que apresenta características estruturais únicas, vem sendo utilizada para melhorar significativamente as propriedades de elastômeros termoplásticos[3].

Os elastômeros termoplásticos constituem uma nova classe de materiais poliméricos que apresentam grande número de aplicações, devido à sua combinação única de propriedades mecânicas e processabilidade. Normalmente são constituídos por copolímeros em bloco, que apresentam blocos rígidos nas extremidades (termoplásticos) e um bloco elastomérico no meio (borracha). Comparado com elastômeros convencionais, esses materiais podem ser facilmente tratados e mais facilmente reciclados, uma exigência cada vez maior do segmento industrial [3].

Blendas de PP (polipropileno) e SEBS (poli(estireno-*b*-etileno/butileno-*b*-estireno)) têm mostrado o melhor desempenho como elastômeros termoplásticos [4-5]. Entre suas principais aplicações pode ser citado o uso em adesivos, selantes, revestimentos, indústria de calçados, peças automotivas, isolamento elétrico, etc. [2].

Experimental

Neste estudo, foi utilizada como matriz uma mistura comercial, muito comum na indústria de elastômeros, constituída por SEBS, PP e óleo mineral, com dureza em torno de 40 Shore A, na proporção 100/35.5/157.7 phr, respectivamente. O teor de carga foi de 2, 5 e 7 phr. Foram utilizadas como matérias-primas PP H603 (BRASKEM), SEBS T6151 (TAIPOL), óleo plastificante NYPAR 303 (NYNAS) e antioxidante Sunox 1010 (Sunny, concentração: 0,25% da massa total).

As argilas utilizadas foram: Cloisite 15A (Southern Clay Products) e NovaClay 028 (Ioto Internacional). As amostras foram preparadas em uma câmara de mistura Rheomix 600 OS acoplada a um Rheo-Drive PolyLab OS ambos, fabricados pela Haake, numa temperatura de 180°C, a 100 rpm, durante 10 minutos.

Os testes de tração e deformação foram feitos em uma Máquina Universal de Ensaios Mecânicos EMIC DL 2.000, velocidade de separação das garras de 200 mm.min⁻¹, com célula de carga de 1.000 N, de acordo com a Norma DIN 53.504. A análise termogravimétrica foi realizada em um equipamento Q50 TA TGA, produzido pela TA Instruments, com atmosfera inerte de N₂, a uma vazão 40 ml.min⁻¹, e realizadas no intervalo de temperatura de 20°C a 700°C, com taxa de aquecimento de 20°C/min. As propriedades dinâmico-mecânicas das amostras foram determinadas no equipamento Q800 AT DMA, produzido pela TA Instruments, no módulo de multifreqüência.

Os corpos de prova foram analisados na forma de barra duplamente engatada (dual cantilever). A geometria dos corpos de prova foi de 36 mm (comprimento) x 14 mm (largura) x 2,1 mm (espessura). As análises foram realizadas na faixa de temperatura de -140 °C a 180 °C, com taxa de aquecimento de 3 °C.min⁻¹, frequência de 1 Hz e deformação de 0,1 %.

Resultados e Discussão

Dois tipos de argilas foram utilizados na preparação dos nanocompósitos. Uma delas, Cloisite 15A, é uma argila disponível comercialmente, de grande utilização, a qual já vem previamente modificada com sal de amônio quaternário de cadeia longa, substituindo cátions metálicos presentes entre as lamelas de silicato. Esse tratamento tem por objetivo espaçar as lâminas de argila e aumentar sua compatibilidade com polímeros orgânicos, favorecendo a intercalação do polímero. A segunda argila utilizada é produzida por uma empresa brasileira (Ioto Internacional) e comercializada com o nome de Novaclay 028. A utilização dessa argila representa um grande interesse comercial para a indústria nacional. De acordo com o fabricante, a Novaclay é a primeira argila produzida no Brasil com um modificador organofílico isento de sal de amônio e atóxica. Espera-se que a adição das argilas à matriz de TPE aumente as propriedades dos materiais.

A Fig. 1 apresenta os resultados dos testes de tração realizados com a matriz pura e os nanocompósitos contendo 2, 3 e 7 phr de cada uma das argilas. Pode-se observar que a adição das nanocargas melhorou a resistência à tração dos materiais. Para ambas as cargas, a concentração de 2 phr produziu os melhores resultados. Considerando o baixo teor de carga nessas composições, pode-se supor que tenha ocorrido algum tipo de esfoliação das camadas das argilas, que ficaram assim distribuídas em escala nanométrica na matriz do TPV. Em concentrações maiores a propriedade caiu. De acordo com a literatura (A Ganguly e outros JAPS 100, 2040, 2006) essa redução nas propriedades é consequência da aglomeração da fase dispersa nas concentrações mais altas. No nosso caso, a redução da resistência à tração foi mais pronunciada nos nanocompósitos preparados com a argila Cloisite 15A, o que indica possivelmente menor interação dessa argila com a matriz polimérica, com maior tendência à aglomeração.

Ao contrário do comportamento de tensão máxima (Fig. 1), onde houve um ganho com a introdução das argilas, a deformação na ruptura diminuiu com a carga, mostrando que os materiais se tornaram mais rígidos. Houve uma queda acentuada na propriedade com 2 phr de argila, com variação menos significativa em concentrações maiores. Entretanto, a variação não chega a comprometer a aplicabilidade dos materiais, pois sua faixa de exigência, em geral, não ultrapassa 300% de alongamento e todos materiais apresentaram elasticidade igual ou superior a ~400%.

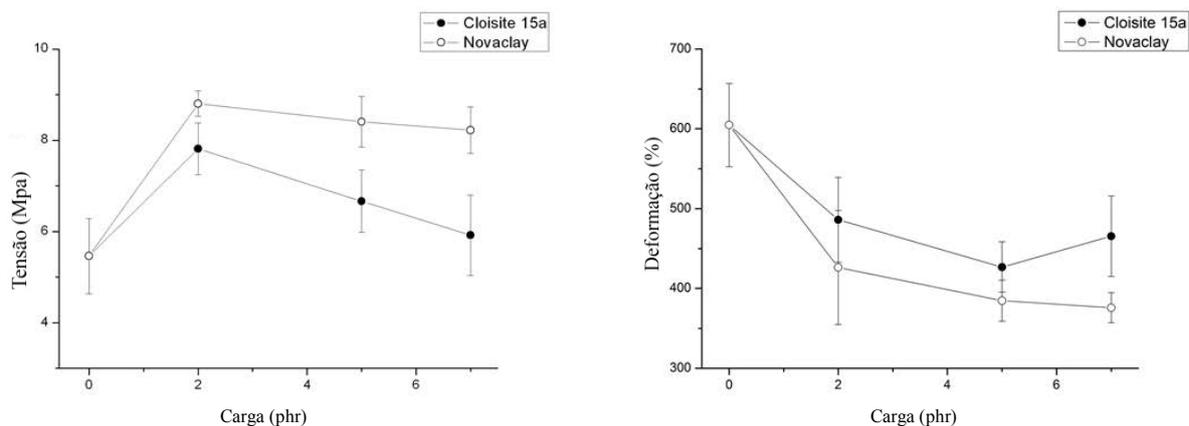


Figura 1 – Resistência à tensão e deformação na ruptura (Matriz: SEBS/PP/Óleo - 100/35.5/157.7 phr)

As análises por DMTA mostram que, em temperaturas muito baixas, todos materiais se comportam como materiais rígidos (Fig. 2). Na região de temperatura abaixo de -50°C pode-se verificar um grande aumento no módulo de armazenamento (E') com a adição de nanocargas, sendo que o valor de E' diminui à medida que a temperatura vai aumentando. As curvas das diferentes amostras se cruzam, não apresentando nenhuma tendência clara de efeito diferenciado. Aumentando ainda mais a temperatura, observa-se uma queda acentuada no módulo, na região em que a fase elastomérica torna-se flexível, ficando o valor de E' inferior a 15MPa, o que é típico de elastômeros flexíveis [6]. Na região elastomérica, um aumento de E' também é observado com a adição das argilas.

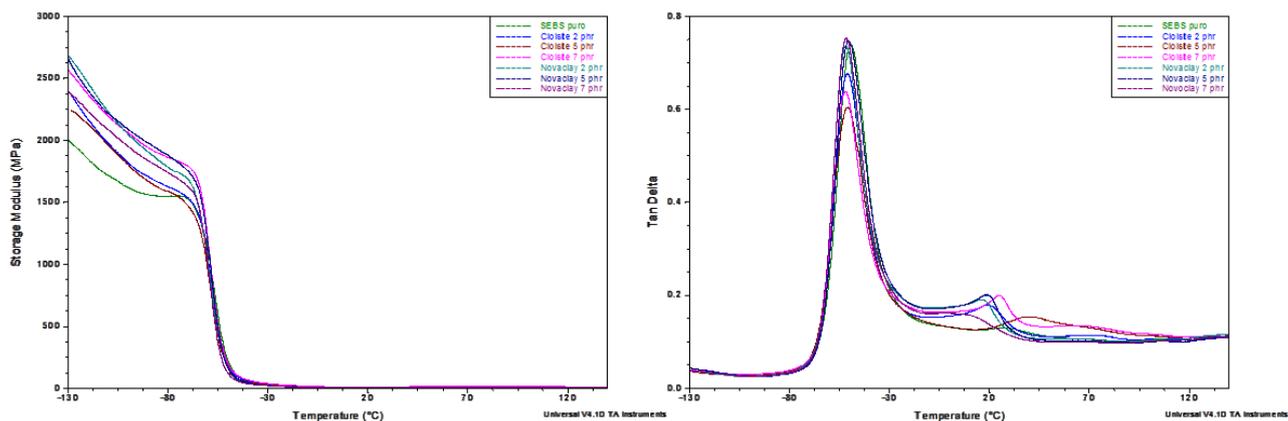


Figura 2 – Curvas de módulo elástico e $\tan \delta$

O sistema SEBS/PP/óleo é, tipicamente, um sistema heterofásico e, por isso, suas propriedades apresentam muitas características dos componentes individuais que constituem as fases. Assim,

cada fase pode apresentar sua própria Tg, desde que apresente domínios de tamanho suficiente para serem detectados pela técnica utilizada. Analisando as curvas de $\text{Tan } \delta$ dos materiais (Fig. 2) duas transições vítreas são bem evidentes. A primeira, centrada entre -40 e -50 °C, provavelmente se refere ao componente elastomérico do SEBS [7]. A temperatura dessa transição praticamente não se altera na presença das argilas, mostrando que esse componente praticamente não interage com a nanocarga. A outra transição vítrea, cujos picos apresentam larguras bem variadas, têm seus máximos localizados entre 10 e 50 °C e podem associar transições das fases PP e PS. Normalmente o PS tem Tg em torno de 90 °C, mas na presença de óleo plastificante sua Tg diminui, dependendo da concentração ou tipo de óleo (parafínico, naftênico, benzênico, etc...). O PP apresenta sua Tg em torno de 7 °C [8]. Considerando os deslocamentos observados nos máximos dos picos da segunda Tg na Fig. 4b, pode-se propor que seja o PP ou o PS do SEBS o componente que interage com as argilas.

Os resultados das análises termogravimétricas mostraram que a degradação térmica dos materiais ocorre em etapas. Esse resultado já era esperado, pois os materiais são constituídos por inúmeros componentes. Uma diferença básica que pode ser observada é o aumento da altura de um pico de decomposição em torno de 415 °C, anterior ao pico de máxima velocidade de degradação, nas amostras que contém a argila Novaclay 28. Esse aumento pode estar relacionado ao modificador orgânico presente na mesma ou a uma indução de decomposição dos polímeros por interação com essa argila. Existe, ainda, a possibilidade da existência de impurezas na argila Novaclay 28, que catalisam as reações de decomposição. Entretanto, em todos os casos, as temperaturas de início e fim da degradação térmica não sofreram mudanças apreciáveis com a adição das argilas.

Conclusões

A eficiência de uma nova argila modificada produzida no Brasil (Novaclay 28) foi comparada com a tradicional argila Cloisite 15A na preparação de nanocompósitos de matriz termoplástica elastomérica, baseada em uma blenda SEBS/PP. Foi verificado que um baixo teor das duas argilas (2 phr) foi mais eficiente para aumentar a resistência à tração dos nanocompósitos obtidos. Nessa propriedade, verificou-se que o efeito da argila Novaclay foi maior. Ambas argilas diminuíram o alongamento na ruptura dos TPVs, porém esses se mantiveram dentro dos limites desejáveis para aplicação. As análises de DMTA mostraram que ambas argilas aumentaram o módulo elástico dos materiais, sem diferenças significativas entre elas. Considerando que a Tg da fase elastomérica dos TPVs não se alterou com a adição das argilas, pode-se concluir que esse componente não interagiu com as mesmas, ou seja, não se intercalou entre as lâminas das argilas.

Pode-se concluir, portanto, que a argila Novaclay 28 é uma excelente alternativa para a preparação de nanocompósitos poliméricos.

Agradecimentos

CNPq, UFRGS, FEEVALE e Softer Brasil.

Referências Bibliográficas

1. Z. Martíns; I. Jiménez; M. A. Gómez; H. Ade; D. A. Kilcoyne *Macromolecules* 2010, 43, 448-453.
2. X. Wang; S.P. Pang; J. Yang; F. Yang *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 2006, 16, s524-s528.
3. A. Barbe; K. Bökamp; C. Kummerlöwe; H. Sollmann; N. Vennemann *Polym. Eng. Sci.* 2005, 45, 1498-157
4. V. Deniz; N. Karakaya; O. G. Ersoy *Soc. of Plastics Eng.* 2009, 10.1002/spepro.002518.
5. N. R. Legge; G. Holden; H. E. Shroeder; *Thermoplastic Elastomers: A Comprehensive Review*. Ed. Hanser Munich 1987.
6. H. F. Mark *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 12 Vol. 3 ed. Wiley-Interscience, 2004.
7. A. Ganguly; M. Sarkar; A. K. Bhowmick *Wiley InterScience* 2005, DOI 10.1002/app.22783.
8. 9. J. K. Mishra; J. Ryou; G. Kim; K. Hwang; I. Kim; C. Ha *Materials Letters* 2004, 58, 3481-3485.