DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE PEAD COM ARGILA ORGANOFÍLICA VIA EXTRUSÃO

Vicente da R. Carvalho[1*], Mauro A. S. Oviedo[2], Sandro C. Amico[1]

[1] *Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Campus do Vale, Porto Alegre, RS. *vicentecar@hotmail.com*
[2] *Braskem S/A, III Pólo Petroquímico, 95853-000, Triunfo, RS*

Neste trabalho, foi adicionada argila organicamente modificada ao PEAD através do processamento em extrusora dupla rosca. As argilas foram a Cloisite 20A e a I44-P nas proporções de 3 e 5%. Foi adicionado também um compatibilizante Polybond 3029 (composto de PEAD contendo anidrido maleico) para aumentar a adesão interfacial da matriz com a argila. O perfil de rosca da extrusora foi modificado na tentativa de aumentar a exfoliação das lamelas de argila e foram testados diferentes teores de compatibilizante na mistura. As amostras foram caracterizadas e houve uma diminuição da tenacidade e um aumento em algumas propriedades físicas como resistência à flexão e permeabilidade à gasolina.

Palavras-chave: *Nanocompósitos, PEAD, argila organofílica, extrusão.*

HDPE nanocomposites with organophilic clay processed via twin extrusion

Organically modified clay was added to HDPE using a twin-screw extruder. The clays used were Cloisite 20A and I44-P in two weight content, 3 and 5%. A compatibilizing agent was also added, Polybond 3029 (HDPE with maleic anhydride) aiming to improve the characteristics of the interfacial adhesion between matrix and clay. The profile of the screw of the extruder was modified in an attempt to enhance the exfoliation of the clay lamellae and different compatibilizer contents were tried. The samples were characterized via a series of tests and a decrease in impact resistance and an increase in certain physical properties, such as flexural strength and permeability to gasoline, were found.

Keywords: *Nanocomposites, HDPE, organophilic clay, extrusion.*

Introdução

A nanociência é uma das áreas mais populares da ciência e uma das que vem sendo mais estudadas nos últimos anos, com uma abordagem muitas vezes multidisciplinar. Com referência à nanociência dentro do universo dos polímeros, muitas áreas distintas de pesquisa são encontradas, entre as quais estão biomateriais de matriz polimérica, uso de nanocápsulas contendo drogas para usos médicos, blendas poliméricas e nanocompósitos.

Especificamente com relação aos nanocompósitos, sabe-se que esses materiais podem ter características bactericidas, elétricas ou de condução de calor, além de diminuir a flamabilidade da matriz original ou mesmo causar um aumento em propriedades mecânicas, tais como resistência à flexão ou à tração. Por vezes, materiais compósitos convencionais recebem além do reforço tradicional um reforço nanométrico, a fim de otimizar as propriedades da sua fase polimérica.

Os nanocompósitos com matriz polimérica podem ser divididos em materiais de matriz polimérica termorrígida ou termoplástica. Quando a adição de partículas nanométricas é feita em poliolefinas, ela traz ganhos consideráveis para o material, melhorando as propriedades térmicas,

elétricas e físicas, tais como resistência à flexão, dureza, propriedades de barreira, resistência à flamabilidade ou à abrasão. Esta melhora nas propriedades permite que os polímeros modificados tenham novos usos, sendo empregados como plásticos de engenharia. Desta forma, existe uma tendência para a substituição de alguns polímeros convencionais por nanocompósitos de matriz polimérica.

Apesar de todos os avanços que a área de nanocompósitos vem tendo nos últimos anos[1-6], este ainda é um campo com grande potencial de crescimento e objeto de muitos estudos. A determinação das propriedades destes novos materiais e sua comparação com as resinas sem reforço é fundamental para se saber do seu real potencial de uso. Da mesma forma, é necessário um estudo sólido para um bom entendimento de como cada matriz interage com determinado reforço.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho é de estudar o efeito da inclusão por extrusão de argila organicamente modificada ao PEAD, com ou sem a adição de um compatibilizante à base de anidrido maleico, através das propriedades mecânicas finais obtidas nestes materiais.

Experimental

Utilizou-se a resina PEAD GM 9450 F produzida pela Braskem na planta PE-5, em Triunfo-RS. O compatibilizante adicionado foi o Polybond 3029 e as argilas foram a I44-P e a Cloisite 20A. Foi feita a extrusão das amostras usando-se dois perfis de rosca distintos, chamados de A e B, sendo que as amostras que usaram o perfil B, por exemplo, recebem esta letra na sua identificação. As amostras foram nomeadas de acordo com a argila, o teor de argila e de compatibilizante. A composição das amostras é descrita na Tabela 1.

Tabela 1: Nomenclatura e composição das diversas amostras de PEAD com argila e compatibilizante.

Amostra	I3.9	I5.15	I5.10	I3.9 B	I3.6 B	P00	C5.7,5	I5.10	I5,7,5	I5.15	P01	I5.5	I5.3,75	C3.3
Argila	i - 44	i - 44	i - 44	i - 44	i - 44	NÃO	Cloisite 20A	i - 44	i - 44	i - 44	NÃO	i - 44	i - 44	Cloisite 20A
% argila	3	5	5	3	3	0	5	5	5	5	0	5	5	3
Compatibilizante	9	15	10	9	6	0	7,5	10	7,5	15	0	5	3,75	3

As amostras foram processadas em extrusora de rosca dupla ZSK-18. O perfil de temperaturas, bem como os outros parâmetros da máquina foram previamente estabelecidos e mantidos constantes durante o processamento.

Os ensaios mecânicos realizados avaliaram: módulo de flexão (ASTM D790), módulo de tração (módulo secante a 1%), alongamento no escoamento, alongamento na ruptura (ASTM D638 modificada para placas de 3 mm de espessura), dureza Shore D (ASTM D2240) e tenacidade (impacto IZOD – ASTM D256) nas temperaturas de 23ºC e – 40ºC. Avaliaram-se também as

propriedades físicas como índice de fluidez (ASTM D1238), coeficiente de expansão térmica linear (ASTM E831) e permeabilidade à gasolina (teste desenvolvido para este trabalho).

Para o teste de permeabilidade à gasolina, confeccionou-se corpos de prova na forma de placas circulares de 1 mm de espessura por aproximadamente 12 mm de diâmetro. Usou-se tubos de vidro de 7 cm de altura e 2 cm de diâmetro com tampas metálicas furadas no meio. A porção da placa que foi exposta ao combustível foi de aproximadamente 5 mm de diâmetro, que coincide com o diâmetro interno do orifício da tampa do tubo. Os tubos foram preenchidos com gasolina. As placas que serviram como corpos de prova foram colocadas nos orifícios dos tubos e as tampas de vedação foram lacradas e vedadas com silicone. Colocou-se também fita veda-rosca como indicador de vazamento, já que essa fita muda de cor e até se rompe em contato com a gasolina. Durante o período dos testes, mediu-se diariamente as massas dos diferentes corpos de prova de cada uma das amostras. Após aproximadamente 4 dias, a perda de massa atingiu um regime estacionário e o teste foi interrompido.

Também foram feitas análises de microscopia eletrônica de transmissão a fim de avaliar o grau de dispersão das lamelas da argila na matriz polimérica. Com esta análise é possível prever o desempenho destes materiais, pois as propriedades desejadas dependem do grau de esfoliação e dispersão das lamelas da argila.

Resultados e Discussão

Foram feitas imagens de microscopia de transmissão (MET) das amostras produzidas, como por exemplo as que estão apresentadas nas Figuras 1 a 4. A amostra I5.10 mostrou uma esfoliação e intercalação melhor que as amostras I3.9 B e I3.6 B, indicando que o perfil de rosca B teve efeito negativo no processamento.

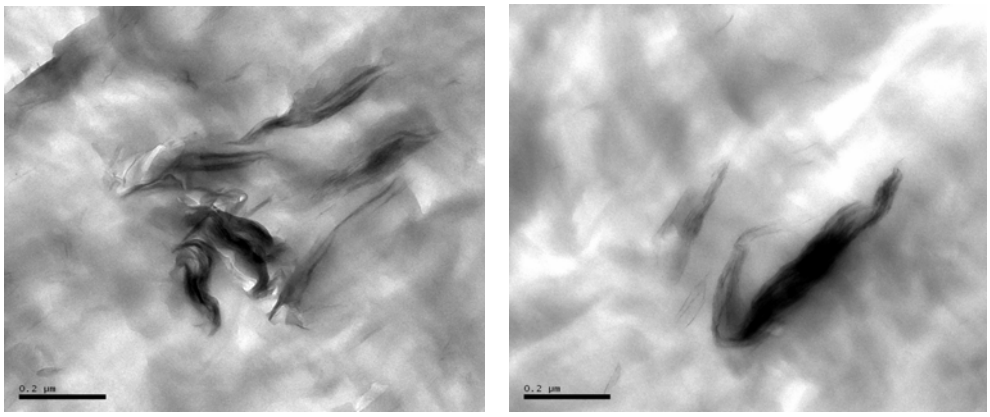

Figura 1: MET de PEAD/argila; amostra I3.9B (esquerda) e I3.6B (direirta).

De fato, as amostras preparadas utilizando o perfil de rosca A apresentaram um ótimo nível de esfoliação para PEAD, sendo possível observar que a argila Cloisite 20A apresenta lamelas maiores que a argila I44-P. Devido à morfologia apresentada pelos materiais pode ser inferido que os nanocompósitos preparados tem o potencial de apresentar uma ótima propriedade de barreira a vapor de H_2O, O_2 e solventes orgânicos.

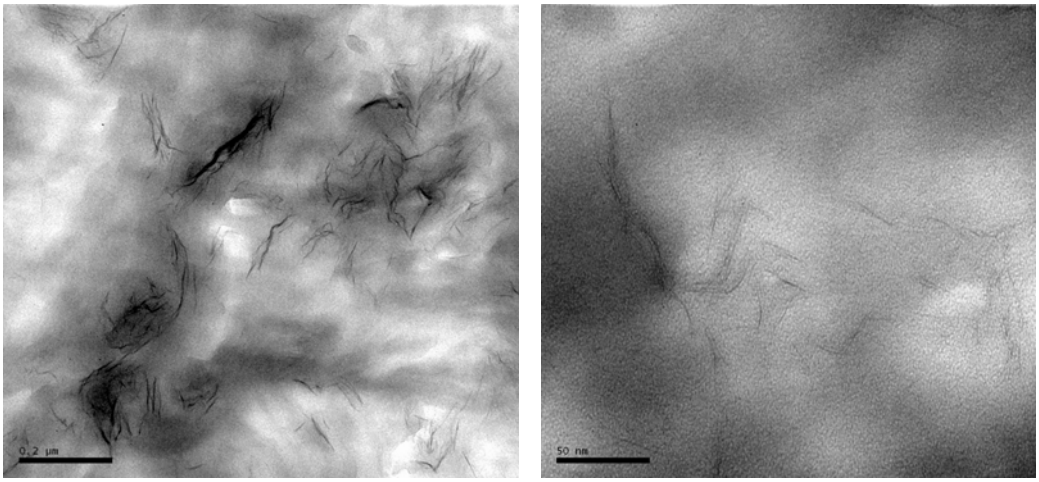

Figura 2. MET de PEAD/argila; razão argila/compatibilizante 1:2 (I5.10).

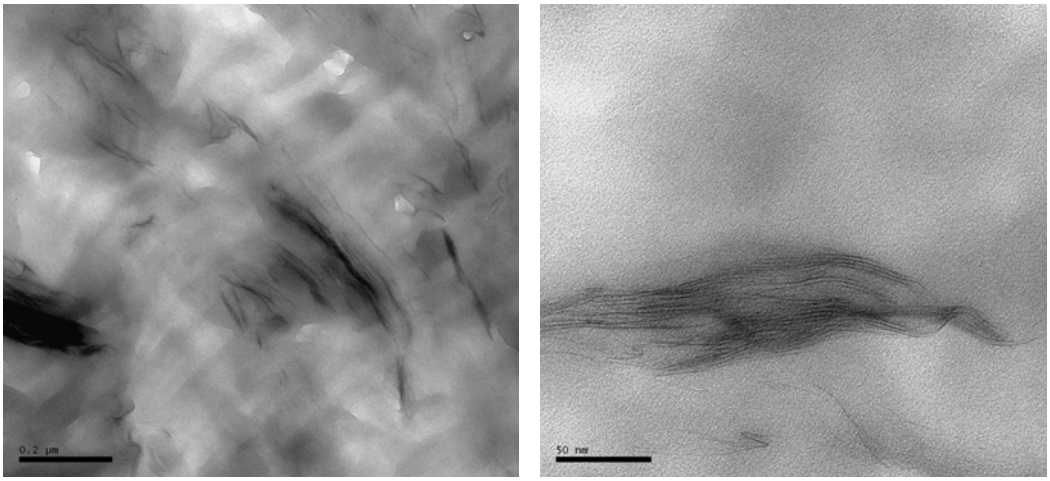

Figura 3. MET de PEAD/argila organofílica, razão argila/compatibilizante 1:1,5 (C5.7,5).

Através das micrografias exibidas, pode-se perceber que a amostra C5.7,5 possui o reforço com orientação preferencial. Isto geralmente é indesejável em nanocompósitos, pois dificilmente se consegue confeccionar objetos de resinas com reforço nanométrico com a orientação controlada. Normalmente, a orientação da argila ocorre quando o teor de reforço adicionado à matriz é elevado. Uma lamela de argila acaba interagindo com as lamelas adjacentes, por estarem excessivamente empacotadas e o resultado desta interação é que uma lamela impede a outra de se orientar aleatoriamente. Como as dimensões das lamelas da argila Cloisite 20A são maiores que as da I44-P,

um mesmo teor das duas argilas em uma matriz idêntica pode ocasionar uma maior orientação preferencial da Cloisite 20A. Isto porque o efeito de interação entre as lamelas atua mais fortemente quanto maiores forem a largura e o comprimento das lamelas.

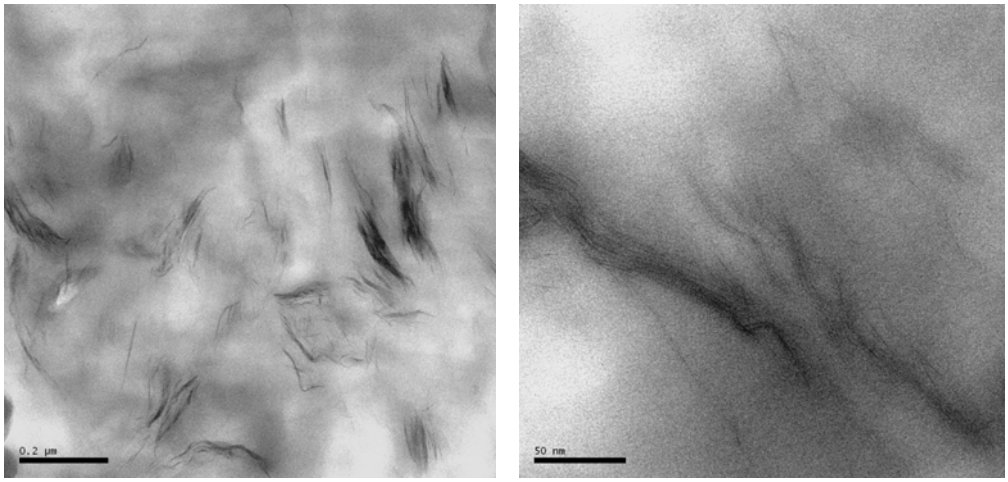

Figura 4: MET de PEAD/argila organofílica; razão argila/compatibilizante 1:3 (I5.15).

A Figura 5 apresenta os gráficos com os resultados dos testes de tração, flexão e dureza realizados neste trabalho. Os resultados dos testes mecânicos para as amostras P00 e P01 foram comparados com dados de catálogos do fabricante e se concluiu que o processamento não degradou as resinas, pois os resultados foram condizentes com os dados do catálogo. Todas as amostras com argila apresentaram um aumento nestas propriedades mecânicas em relação à matriz sem carga.

Para o ensaio de tração, verificou-se que a amostra P01, com resina sem carga, teve desempenho inferior à resina sem carga processada anteriormente, amostra P00. Teoricamente estas duas amostras P00 e P01 deveriam ter a mesma resistência à tração, já que ambas são a mesma resina sem carga processada nas mesmas condições. Esta diferença não vai ser considerada para fins de comparação entre as amostras P01, I5.5, I5.3,75 e C3.3 já que estas foram processadas consecutivamente (i.e. sem intervalo entre uma e a outra). O módulo da secante a 1% para o ensaio de tração aumentou nos nanocompósitos em relação à resina pura, mas a tensão na ruptura não mostrou o mesmo acréscimo. Ao se analisar as tensões de ruptura, vê-se que houve uma variação, mas nenhuma tendência clara pode ser verificada (Figura 5).

A comparação entre as amostras I5.5, I5.3,75 indica que aparentemente a proporção de compatibilizante de 1:1 da amostra I5.5 é mais apropriada, pois esta teve um desempenho superior nos ensaios. Porém, considerando que o desvio padrão foi relativamente alto e a diferença nos valores foi baixa, mais testes são necessários para concluir que esta hipótese é verdadeira.

Nas amostras I5.5 e C3.3, são comparadas as argilas i44-P e Cloisite 20A, mantendo-se a mesma proporção de compatibilizante em relação à argila (1:1). Era esperado que a Cloisite 20A

tivesse uma melhor interação com a matriz e isto foi confirmado já que os resultados de tração foram muito próximos mesmo com o menor teor de argila da amostra contendo Cloisite - a amostra I5.5 tem 5% de argila i44-P e a C3.3 tem apenas 3% de argila Cloisite 20A.

Em um trabalho similar, Gopakumar[1] investigou a influência da adição de 5% de argila ao PEAD e ao PEAD modificado com anidrido maleico e encontrou um aumento do módulo de Young do PE com reforço de 10% em relação ao PE sem reforço. Para o PE modificado com anidrido maleico, o aumento foi de 30%.

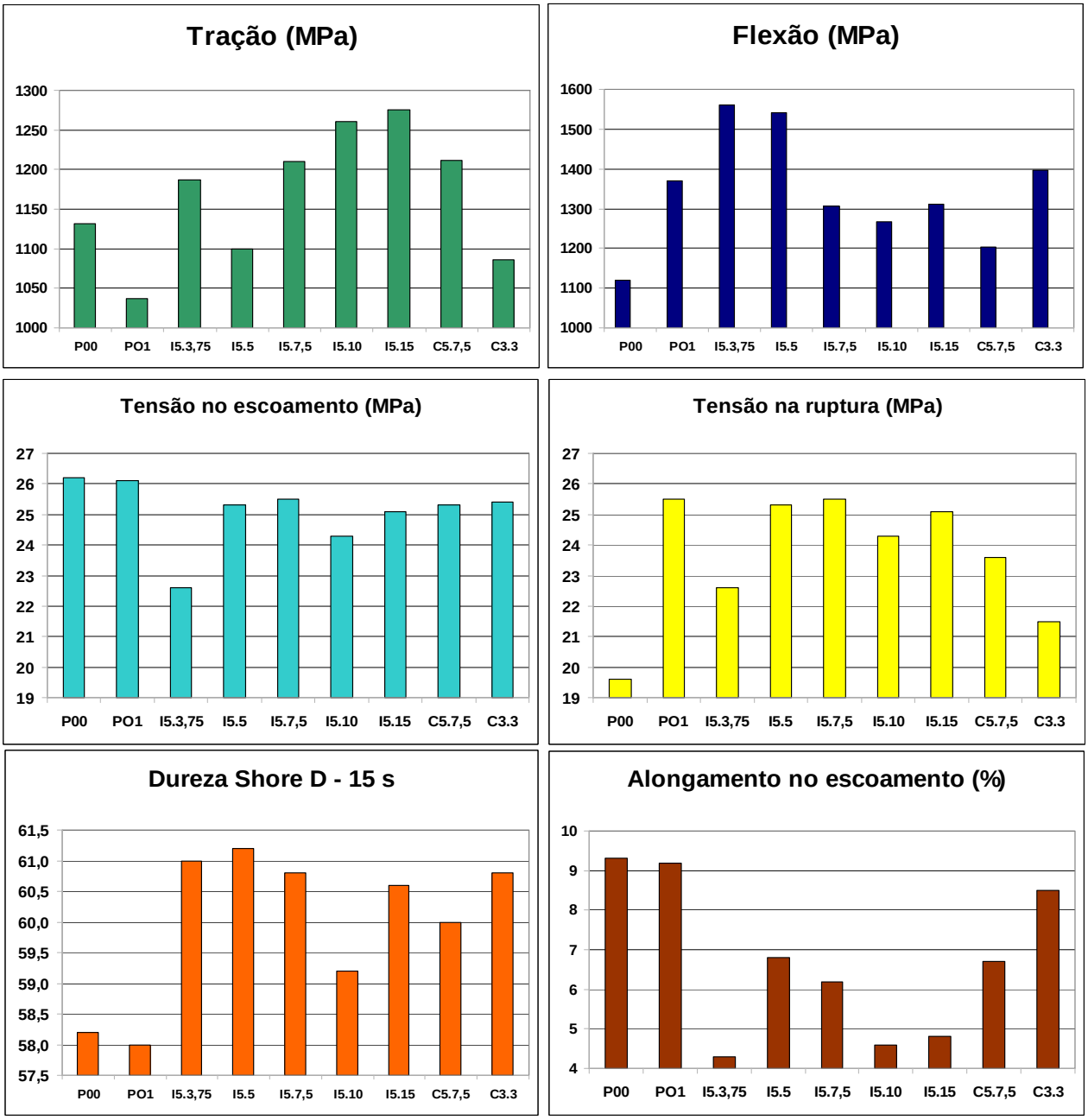

Figura 5: Gráficos comparativos dos resultados dos ensaios físicos realizados.

Pode-se também notar um comportamento menos plástico da resina quando a argila é adicionada baseado nos valores de alongamento no escoamento e, principalmente, alongamento na ruptura, que decresceu aproximadamente duas ordens de grandeza. Este dado é importante caso as especificações de uso do material final façam referência à deformação máxima permitida.

Para o ensaio de flexão, observou-se que a adição de argila levou a um aumento no módulo de aproximadamente 15%. Neste ensaio, o teor de argila teve um papel importante. Todas as amostras com argila tiveram um desempenho superior à resina sem reforço e, além disto, as amostras com 5% de argila se sobressaíram em relação à resina que continha apenas 3% de reforço nanométrico. Entre as resinas com 5% de argila, a diferença foi pequena, com uma leve vantagem para a amostra que continha menos compatibilizante.

O ensaio de dureza mostrou que, como esperado, a adição de reforço cerâmico aumentou a resistência à penetração do material. A resina com argila teve um aumento médio na dureza de duas unidades de Dureza Shore. Isto se deve ao fato da argila ser um material cerâmico de alta dureza, transferindo parte desta caraterística ao PE. Espera-se que com um aumento no teor de argila na formulação haja um aumento ainda maior na dureza.

Foram também realizados ensaios para se determinar o Coeficiente de Expansão Térmica (CET) Linear das amostras. Os resultados destes testes mostraram que, como esperado, os CET diminuíram com a adição de reforço e esta diminuição foi entre 5 e 8% Isto ocorre pois como a montmorillonita é um material cerâmico, possui um baixo coeficiente de expansão térmica (menor que o da matriz) e, quando há uma boa adesão interfacial entre o reforço e a matriz, o reforço de tende a “segurar” a matriz e assim o compósito apresenta uma expansão menor.

Com relação ao índice de fluidez, poder-se-ia esperar que as amostras com argila fluíssem menos à medida que mais argila era adicionada a elas, no entanto, não se observou uma variação significativa no índice de fluidez das amostras, talvez pelo baixo teor de argila utilizado. Por outro lado, a inclusão de argila diminuiu a tenacidade do material. Para o impacto Izod a 23ºC (Figura 6), a tenacidade diminuiu aproximadamente 20% para a amostra com 3% e mais de 50% para 5% de argila. Para o impacto Izod a – 40ºC, a tenacidade da resina com 3% de argila diminuiu 50% e para as amostras com 5% caiu 70% em relação à resina sem reforço. Esses resultados estão próximos ao obtidos por Modesti[2], que obteve um aumento de 11% no módulo de elasticidade em flexão, mas uma diminuição na tenacidade (Izod) de 50%.

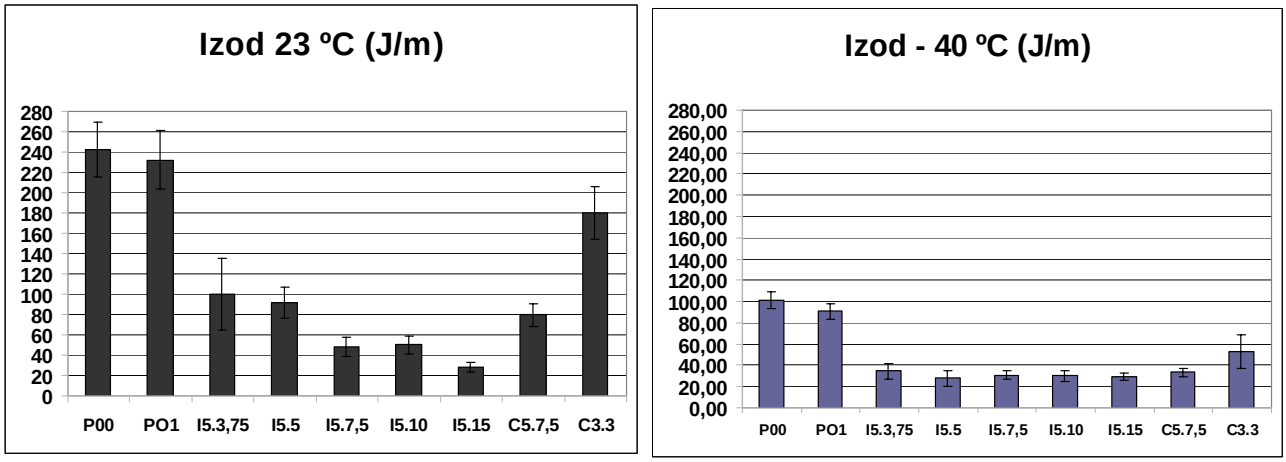

Figura 6: Gráficos comparativos para os ensaios de impacto Izod realizados.

Os resultados de perda de massa obtidos no teste de permeabilidade à gasolina para cada amostra pode ser visto na Figura 7. A perda de massa medida foi similar entre as amostras com argilas, o que é condizente com o esperado, já que o que variou foi o teor de compatibilizante e a marca da argila, mas o teor de argila foi mantido constante. Era esperado que a resina sem argila tivesse um grau de permeabilidade maior e isto foi confirmado. Em média, as placas com argila permearam apenas 60% do valor obtido pela placa de resina pura, o que indica que a adição de argila ao PEAD aumenta a propriedade de barreira à gasolina deste material. Segundo Choudalakis[3], esta diferença na permeabilidade se dá pela tortuosidade enfrentada pelas partículas ao permearem o nanocompósito, tendo que contornar as lamelas de argila durante a difusão do fluido.

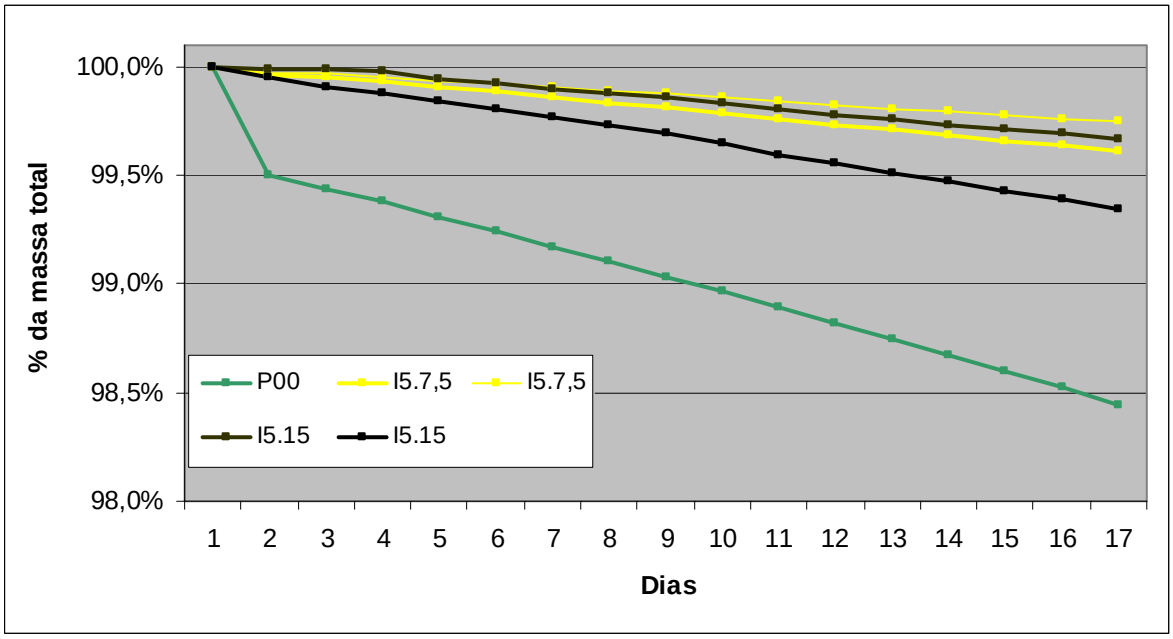

Figura 7: Perda de massa de gasolina para as amostras avaliadas.

Conclusões

A extrusão utilizando extrusora de dupla rosca foi considerada um método adequado para este tipo de processamento. Através de extrusão, foi possível preparar nanocompósitos de PEAD com argila organofílica na presença de agente compatibilizante com um ótimo nível de esfoliação quando se utilizou os parâmetros adequados.

Nos materiais poliméricos onde a argila foi adicionada juntamente com o compatibilizante, foram obtidos nanocompósitos com propriedades físicas de interesse, levando estas resinas reforçadas a uma melhor performance em algumas das suas propriedades físicas. Isto pode possibilitar o seu uso em novas aplicações em propriedades que requeiram uma maior resistência à flexão, dureza ou impermeabilidade do polímero.

A quantidade de argila adicionada influencia na morfologia do material, principalmente quanto à orientação preferencial das lamelas de argila. Esta orientação preferencial, em alguns casos, pode ser desejada para o uso.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Braskem, que gentilmente cedeu todo o material e a infra-estrutura para o desenvolvimento deste trabalho.

Referências Bibliográficas

1. Gopakumar, T.G., Lee, J.A., Kontopoulou, M., Parent, J.S., Elsevier, Kingstom, p. 5483-5491. 02 abr. 2002.
2. Modesti, M., Besco, S., Lorenzetti, A., Zanirato, G., Rauli, F., *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* (2005) Vol. 5, No. 6.
3. Choudalakis, G., Gotsis, A.D., *European Polymer Journal* (2009), doi: 10.1016/j.eurpolymj.2009.01.027.
4. R. W. Truss, T. K. Yeow, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 100, 3044-3049 (2006)
5. V. Pettarin, V. Pita, F. Valenzuela Diaz, S. Moschiar, L. Fasce, R. Seltzer, M. Lopes dias, P. Frontini, Key Engineering Materials Vol. 312 (2006) 205-210.
6. D. R. Paul, L. M. Robeson, Polymer 49 (2008) 3187-3204.