

DEGRADAÇÃO TÉRMICA E MORFOLOGIA DE NANOCOMPÓSITOS A BASE DE SEBS/PP/ÓLEO

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— Blendas SEBS/PP/óleo mineral tem sido muito utilizadas como elastômeros termoplásticos. Neste trabalho foram preparados nanocompósitos de blendas SEBS/PP/óleo mineral contendo dois tipos de argilas montmorilonita organicamente modificadas. A argila Nanofil é comercializada na forma de argila modificada com sal de amônio quaternário, enquanto que a Novaclay representa uma alternativa de argila de procedência nacional, modificada organicamente sem a adição de sal de amônio quaternário. O objetivo deste estudo foi analisar o comportamento desses materiais, avaliando o efeito de cada uma das argilas na estabilidade térmica e na temperatura de fusão da matriz polimérica, relacionando com sua morfologia. Verificou-se que a argila Nanofil, que se distribuiu preferencialmente nos domínios de SEBS, produziu um pequeno aumento na temperatura de degradação da matriz, enquanto que a argila Nanoclay distribuiu-se de modo menos seletivo e não apresentou efeito significativo na estabilidade térmica.

Palavras-chave: *Elastômeros termoplásticos, Nanocompósitos, Argilas, Estabilidade Térmica.*

Introdução

Os elastômeros termoplásticos (TPE) são materiais que apresentam um comportamento elastômero, mas podem ser processados e reciclados como termoplásticos [1]. Esta combinação única de propriedades mecânicas e processabilidade permite a preparação de objetos com formas complexas, com superfícies lisas, utilizando equipamentos de processamento de plásticos comuns. Tais características interessantes derivam da estrutura bifásica dos elastômeros termoplásticos, que contém uma fase rígida dispersa em uma matriz flexível. A fase flexível é constituída por um elastômero, enquanto que a fase rígida corresponde a um termoplástico com elevada temperatura de transição vítrea. O componente termoplástico forma reticulações físicas no interior do material, as quais contribuem para sua resistência mecânica. Esses domínios rígidos perdem sua função quando atingem a temperatura de amolecimento. Sendo sistemas de fases separadas, os TPEs mostram muitas das características dos polímeros individuais que constituem as fases, tais como as temperaturas de transição vítrea. Nos copolímeros SBS, por exemplo, os materiais combinam a resistência mecânica da fase de poliestireno com o caráter elastômero da fase polibutadieno. O copolímero SEBS é obtido por hidrogenação do SBS. A vantagem de uma cadeia saturada é o aumento da temperatura de utilização e a estabilidade à radiação UV. Em ambos os casos, SBS e SEBS, os blocos de PS formam domínios separados que funcionam como reticulações físicas para o segmento elastômero [2].

O SEBS nunca é utilizado na sua forma pura, devido à sua baixa processabilidade e alto custo. O produto final normalmente contém no máximo 50% do copolímero [3]. A combinação do SEBS com um menor teor de poliolefina (normalmente PP ou PE) produz TPEs com melhor processabilidade, maior módulo e temperatura de amolecimento. A adição de óleo mineral também melhora a processabilidade e torna a mistura mais macia.

Uma das principais limitações da utilização de TPE para substituir borrachas convencionais é a sua baixa resistência térmica. A adição de cargas tem provado ser um modo fácil de ultrapassar este inconveniente [4]. A incorporação de agentes de enchimento e cargas nanométricas podem também reduzir a permeabilidade, o aumento da temperatura de transição vítrea e o módulo de elasticidade, proporcionando propriedades adequadas para muitas aplicações [3,4].

Nanocargas como a montmorilonita (MMT), que apresenta características estruturais únicas, já vem sendo comercializadas com modificadores orgânicos próprios para apresentar melhor interação com as matrizes poliméricas, auxiliando na sua dispersão e produzindo melhores propriedades.

Parte Experimental

Neste estudo, utilizou-se como matriz polimérica uma mistura comercial muito empregada na indústria de elastômeros, baseada em SEBS/PP/óleo (100/35.5/157.7 phr), com dureza em torno de 40 Shore A. Foram utilizados o homopolímero polipropileno (PP) (H603) produzido pela Braskem, o copolímero em bloco de estireno - etileno/butileno – estireno (SEBS) (T6151) produzido pela Taipol, óleo plastificante (NYP AR 303) produzido pela Nynas, antioxidante Sunox 1010, produzido pela Sunny (0,25% da massa total). Os nanocompósitos foram preparados variando a quantidade de carga (2, 5 e 7 phr).

As argilas utilizadas foram a Nanofil SE 3000 modificada com sal de amônio quaternário, produzida pela Rockwood Clay Products, e a NovaClay 028 contendo um modificador organofílico isento de sal de amônio e atóxica (segundo o fabricante), produzida pela Ioto Internacional, sendo esta a primeira argila nanométrica, modificada e fabricada no Brasil e de grande interesse comercial para a indústria brasileira. As amostras foram preparadas em uma câmara de mistura Rheomix 600 OS acoplada a um Rheo-Drive PolyLab OS (ambos fabricados pela Haake), à temperatura de 180 °C, 100 rpm, durante 10 minutos.

A análise termogravimétrica foi realizada em um Q50 TA TGA produzido pela TA Instruments, com atmosfera inerte de N₂, 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. Para a preparação das amostras dos nanocompósitos para análise de MET, foi utilizado o ultramicrotomo RMC CXL, com uma câmara criogênica mantida a uma temperatura de -130 °C. Posteriormente ao resfriamento, utilizando uma lâmina de diamante, foram realizados cortes com espessuras de aproximadamente 70 nm, que foram coletados em telas de cobre de 300 mesh e analisados em um microscópio eletrônico de transmissão Jeol JEM-1200 Ex II com tensão de aceleração de 80 kV.

Resultados e Discussão

Os TPEs à base de SEBS normalmente se decompõem em etapas [5], correspondentes à decomposição de seus constituintes. No presente caso a matriz de TPE era constituída por SEBS, PP e óleo. Para melhor entender esse comportamento foi feita a análise termogravimétrica dos materiais puros e da matriz de TPE, mostradas na Fig. 1.

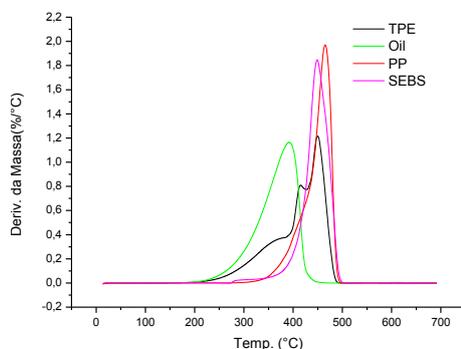


Fig. 1 – Curvas DTG do TPE e seus componentes

Pode-se verificar que o óleo plastificante, constituído por uma mistura de óleos naftênicos e parafínicos, apresenta seu pico de degradação térmica na menor temperatura. Essa degradação ocorre em uma etapa, com T_{max} em 392 °C. Os polímeros PP e SEBS se decompõem aproximadamente na mesma faixa de temperatura, sendo que suas curvas de degradação térmica (sob nitrogênio) estão parcialmente sobrepostas. Entretanto, a análise detalhada das curvas DTG mostra que as temperaturas de máxima velocidade de decomposição do SEBS e do PP puros apresentam uma pequena diferença, sendo 449 °C para o SEBS e 465 °C para o PP. O óleo mineral, o SEBS e o PP apresentaram baixa massa residual a 700°C, sendo essas menores que 1%.

A curva de degradação térmica da matriz de TPE mostra um mecanismo de decomposição em etapas, correspondendo aos três constituintes do material. O primeiro pico refere-se ao óleo mineral, pois a temperatura do máximo desse pico está na mesma faixa de decomposição do óleo mineral puro. Os picos de decomposição do PP e do SEBS podem ser observados em temperaturas inferiores às desses componentes puros, influenciados pela presença do óleo, como é possível ver na Fig. 2 das composições binárias PP/óleo e SEBS/óleo.

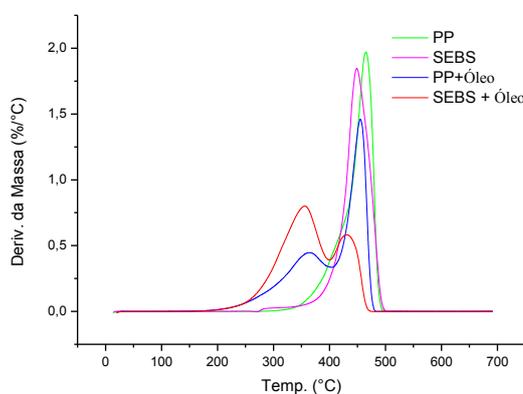


Fig. 2 – Curvas DTG de composições binárias mostrando a influência do óleo mineral

A presença de partículas inorgânicas pode inibir ou acelerar a degradação da matriz polimérica [6]. Na presença de oxigênio, o aumento da estabilidade térmica é o efeito mais comum, e tem sido relacionado à redução da permeabilidade ao oxigênio, que reduz a degradação oxidativa. Em alguns casos, entretanto, alguns nanocompósitos têm apresentado degradação mais rápida que as matrizes de origem. Tem sido sugerido que a absorção de antioxidantes pelas cargas pode diminuir sua ação como agentes de proteção da resina. Outro fator que pode interferir é o modificador orgânico da carga, que geralmente começa a degradar antes, induzindo a degradação da matriz.

A Fig. 3 mostra as derivadas de degradação térmica dos TPEs contendo diferentes teores da argila Nanofil, obtidas com experimentos feitos em atmosfera inerte.

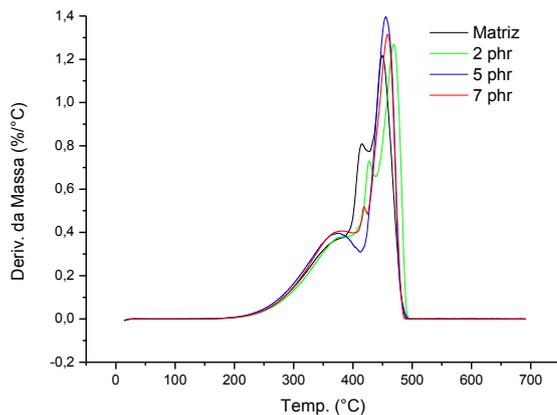


Figura 3: Curvas DTG dos TPEs contendo a argila Nanofil

Pode-se observar que a intensidade dos picos de degradação do óleo plastificante aumentou na presença da argila, podendo ser indicativo da degradação do modificador orgânico nessa faixa de temperatura. Entretanto, o pico relativo à decomposição do SEBS diminuiu progressivamente com o teor de argila. Esse comportamento sugere que a argila tem maior afinidade com o SEBS, inserindo-se nos seus domínios, e aumentando assim a estabilidade térmica desse componente, que passa a se decompor na mesma faixa de temperatura do PP. Esta hipótese está em concordância com estudos descritos por Martín et al.[7], que mostraram através de imagens obtidas por microscopia de transmissão de raios-x (scanning transmission X-ray microscopy) que a argila Cloisite que tem o mesmo modificador orgânico da Nanofil se encontra na fase SEBS em nanocompósitos de PP, SEBS e MMT. Estudando sistemas semelhantes, Wang et al.[8] verificaram um aumento na T_g dos blocos de PS do SEBS, evidenciando uma preferência mais específica da argila pelos blocos estirênicos do SEBS. Outros estudos sobre compatibilização entre PS e PP utilizando-se MMT com modificador orgânico do tipo sal de amônio quaternário, mostram que as argilas se encontram dentro dos blocos de PS ou na superfície de contato entre a mesma e o PP.

No início do processamento os blocos de PS do SEBS se aglomeram com as argilas, que têm maior afinidade com esses blocos de PS em comparação com o PP ou com os blocos EB. Com o aumento do cisalhamento vai ocorrendo a coalescência, até o ponto em que os aglomerados de PS se rompem e se transformam em blocos menores. As argilas MMT funcionam, então, como pontos de rupturas, ficando na superfície dos blocos de PS conforme o esquema da Fig. 4 [9,10].

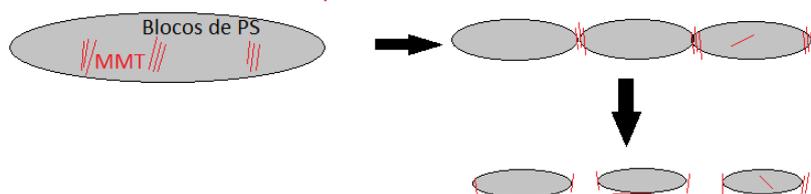


Fig 4. – Esquema de coalescência dos blocos de PS.

As imagens de microscopia (Fig. 5) mostram uma estrutura SEBS e PP co-contínua, onde a parte mais escura representa a fase SEBS. É possível notar que com o aumento da concentração de carga aumentam os aglomerados, porém a argila se encontra sempre na parte mais escura ou na interface da mesma.

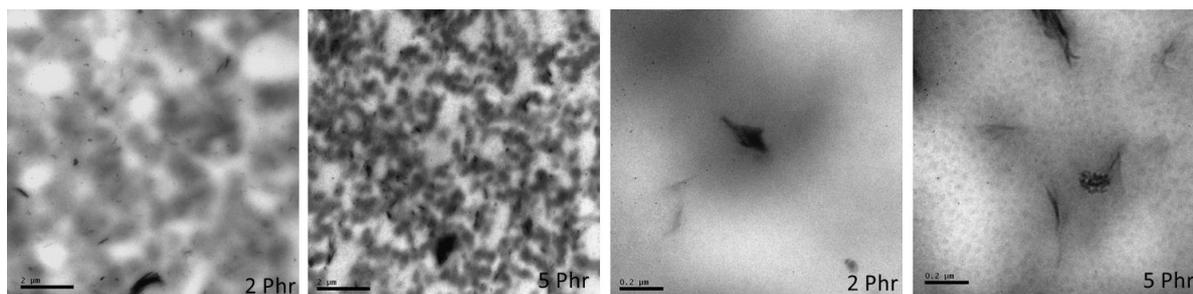


Fig. 5 – Microscopia de transmissão dos nanocompósitos contendo argila Nanofil.

A introdução da argila Novaclay não afetou significativamente a degradação térmica dos TPEs, conforme se pode observar na Fig. 6. Esta argila não contém sal de amônio quaternário, segundo o fabricante. Desta maneira, não se pode sugerir qualquer distribuição preferencial dessa argila nas fases constituintes do material.

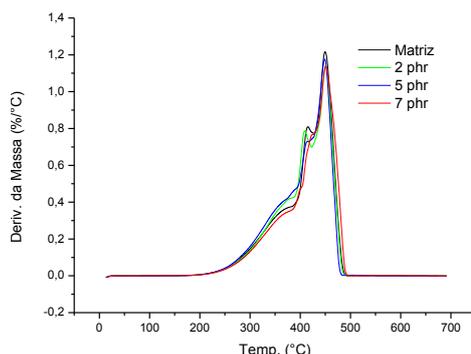


Fig. 6 – DTG dos Nanocompósitos contendo Novaclay

As imagens de microscopia (Fig. 7) comprovam uma distribuição aleatória entre as partes da matriz, bem como uma morfologia das argilas um tanto diferente da Nanofil.

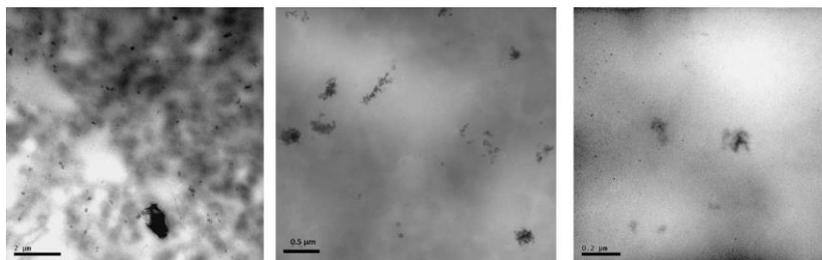


Fig. 7 – Microscopia de transmissão das amostra contendo 2 phr de argila Novaclay

Conclusão

Foram preparados nanocompósitos poliméricos através da adição de duas argilas montmorilonita (Nanofil e Novaclay) a uma matriz de composto elastômero termoplástico constituído por uma blenda SEBS/PP/óleo mineral. A argila Nanofil é organicamente modificada com sal de amônio quaternário, enquanto que a argila Novaclay, de procedência nacional, é organicamente modificada sem a presença de sal de amônio quaternário. O processo de obtenção dos materiais foi o de intercalação por fusão em câmara de mistura. Os resultados mostraram que a argila Nanofil proporcionou um aumento na estabilidade térmica do SEBS na matriz, possivelmente dos blocos de estireno, por ter maior interação com os mesmos. Já a argila Novaclay que apesar de sua grande expectativa por ser a primeira argila organofílica nacional e de custo mais acessível não produziu nenhum resultado relacionado a estabilidade térmica.

Agradecimentos

Agradecimentos a CAPES, a UFRGS, a FEEVALE e a SOFTTER Compostos Termoplásticos.

Referências

1. Sperling LH., *Polymer Surfaces and Interfaces. Introduction to Physical Polymer Science*, John Wiley & Sons, Inc. 2005, 613-686.
2. Holden G., *Thermoplastic Elastomers. Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Song, Inc, 2002.
3. Sengers, W.G.F., *Rheological properties of olefinic thermoplastic elastomer blends*; Delft University of Technology, Delft, 2005.
4. Odian, G., *Principles of Polymerization*, F. Edition: New York, 2004.
5. Sanglar, C., H. Nguyen Quoc, and M.F. Grenier-Loustalot; *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95, 1870-1876.
6. Nowicki, A., et al.; *Radiation Physics and Chemistry*, 2007, 76, 893-900.
7. Wang, X., et al.; *Macromolecules*, 2009, 43, 448-453.
8. Wang, X., et al.; *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2006, 16, Supplement 2, s524-s528.
9. Cho, S., et al.; *Macromolecular Materials and Engineering*, 2011, 296, 341-348.
10. Ray, S. S., et al.; *Polymer*, 2004, 45, 8403-8413.