

ANÁLISE COLORIMÉTRICA DE NANOCOMPÓSITOS PP/MMT OBTIDOS VIA EXTRUSÃO

Kelen C. dos Reis¹, Marcelo K. Bertolino¹, Sebastião V. Canevarolo²

¹ Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, Campus de São Carlos, São Carlos-SP

² Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, Campus de São Carlos, São Carlos-SP – caneva@power.ufscar.br

Este trabalho propõe a técnica colorimétrica para analisar o efeito da estrutura da argila MMT na formação de cor durante a preparação de nanocompósitos PP/MMT via intercalação no estado fundido. Difração de raio-X e medida de turbidez obtida “in-line” através de um detector óptico acoplado à extrusora foram usadas para monitorar e quantificar a eficiência da esfoliação durante a preparação de nanocompósitos PP/MMT via extrusão. Quando ocorre a esfoliação o tamanho dos tactóides é reduzido abaixo do valor mínimo, ocorre a extinção da luz (turbidez) e o sinal do detector tem sua intensidade reduzida, e como esperado a luminosidade tem seu valor aumentado com a formação do nanocompósito. Os nanocompósitos PP/MMT obtidos apresentaram variações nos parâmetros a^ e b^* analisados e formação de cor marrom, amarelo ou verde dependendo do tipo de argila MMT.*

Palavras-chave: nanocompósitos, extrusão, óptica, cor, polipropileno.

Color formation monitoring of extruded melt mixed PP/MMT nanocomposite

This work advances the use of colorimeter technique to analyze the desagregation of the MMT clay tactoids during the preparation of PP/MMT nanocomposites via polymer melt compounding. X ray diffraction and the light extinction level (turbidity) measured by the intensity of the detector's signal were used to monitoring platelet exfoliation. On tactoids exfoliation their size are reduced below the minimum particle size to produce light extinction (turbidity) and so the signal intensity reduces as the nanosize composite is formed, the luminosity of nanocomposite increased as expected. The color formation was brown, yellow and green and it depends of the organoclay type.

Keywords: nanocomposite, extrusion, optics, color, polypropylene.

Introdução

Nanocompósitos poliméricos produzidos com argilas ou silicatos lamelares pela intercalação do polímero no estado fundido, por exemplo, em uma extrusora de rosca dupla tem atraído considerável atenção devido aos baixos custos, alta produtividade, ausência de solventes, compatibilidade com as técnicas de processamento convencionais de polímeros fundidos utilizadas na indústria e por exibirem adicionalmente propriedades ópticas, elétricas e magnéticas muitas vezes únicas [1]. Durante o processo de extrusão a dispersão da argila se dá com a cominuição das partículas originalmente da ordem de microns, para tactóides submicrons e finalmente a esfoliação das lamelas atingindo-se o esperado nível nanométrico que conduz a melhora significativa nas diversas propriedades destes materiais.

As argilas utilizadas para a produção de nanocompósitos poliméricos são geralmente argilas minerais lamelares ou em camadas, as quais são compostas de alumina-silicato hidratada, formados por camadas de espessura nanométrica, consistindo de tetraedros de SiO_4 ligados a octaedros de AlO_6 numa variedade de formas. Substituições isomórficas podem ocorrer nesta estrutura cristalina, sendo mais comumente o alumínio (Al^{+3}) substituído pelo magnésio (Mg^{+2}) ou pelo ferro (Fe^{+2}), ou ainda o magnésio (Mg^{+2}) substituído pelo Lítio (Li^{+1}). A proporção de 2:1 de tetraedros e octaedros resulta em argilas esmectitas ou filossilicatos, onde a forma mais comum é a montmorilonita (MMT). A composição química e a fórmula da cela unitária da montmorilonita “teórica” ou extremo da série é $(\text{Al}_{3,33}\text{Mg}_{0,67})\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4.\text{M}^{+1}_{0,67}$, onde M^{+1} é um cátion monovalente. Montmorilonita, contendo apenas os íons Si, Al, Mg, O e H, incolores, possui uma cela unitária incolor; se o cátion trocável M for incolor, o cristal é incolor, e o pó ou argila (bentonita) dele constituído é branco. Por outro lado, se houver substituições isomórficas na camada 2:1 por cátions coloridos, tais como Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} e Ni^{2+} , ou algum desses cátions for o cátion trocável M, a bentonita é colorida. Obviamente, matéria orgânica e minerais associados presentes como impurezas também podem colorir as bentonitas [2].

Paul e Fornes [3] observaram o efeito de variação da cor do nanocompósito preparado com diferentes formulações e condições de mistura. Os autores mediram a redução na luminosidade L^* dos vários nanocompósitos de PA6/MMT processados no estado fundido e sugeriram ser esta redução devido à degradação da poliamida. Observaram também que a luminosidade decai com aumento da concentração de argila. Os autores concluíram que existe uma forte correlação entre L^* e a extensão do grau de esfoliação da argila organofílica na matriz polimérica. Em outro trabalho Paul e colaboradores [4] concluíram que a formação de cor em nanocompósitos depende do tipo de argila (montmorilonita, Laponita) utilizada e das impurezas presentes, além disto, concluíram que o tipo de extrusora e a configuração do perfil de rosca afetam a dispersão da argila durante o processamento de nanocompósitos e isto provoca formação de cor durante o processo.

A formação de cor em nanocompósitos PP/MMT obtidos via extrusão foi estudada usando uma técnica colorimétrica e é apresentada neste trabalho. Difração de raio-x e medidas de turbidez obtidas “in-line” através de um detector ótico acoplado à extrusora foram usadas para quantificar e monitorar a eficiência da esfoliação durante a preparação dos nanocompósitos PP/MMT.

Experimental

Materiais

Para a preparação dos nanocompósitos, utilizou-se como matriz o polipropileno homopolímero H 301 da Braskem, Brasil, PP-g-MA (Polybond 3200) da Chemtura, USA e argilas MMT com diferentes tratamentos de organofilização (Cloisite[®] Na⁺, 15A, 20A, 30B) da Southern

Clay Products Inc – Gonzales/TX. Argila Cloisite 20A foi sinterizada em uma mufla por 2 horas a 600°C, sendo denominada “Sinterizada”.

Preparação do master PP/MMT

O master foi preparado em um misturador interno acoplado a um reômetro de torque (Haake Rheomix 600) operando a uma temperatura de 180°C, rotação de 100 rpm e um tempo de mistura de 4 minutos. Master PP/MMT foram feitos para as argilas Na⁺, 15A, 20A, 30B e Sinterizada, de forma individualizada, onde a concentração em peso de argila no master foi mantida constante em 33%.

Extrusão dos nanocompósitos

Os nanocompósitos foram processados em uma extrusora dupla rosca interpenetrante co-rotativa Werner & Pfleiderer ZSK-30 (Werner & Pfleiderer, Alemanha). O perfil de temperatura utilizado foi de 190°C constante em todas as zonas de aquecimento, a rotação de 100 rpm e a alimentação de 2 Kg/h. O perfil de rosca utilizado é composto por uma barreira do fundido (com elementos de malaxagem KB45 e um elemento de passo reverso) e por elementos de malaxagem KB90 para promover dispersão da argila.

Medidas de turbidez in-line durante a extrusão

O monitoramento óptico, utilizando o detector óptico in-line desenvolvido no grupo [5,6], foi realizado no estado transiente. Master de PP/MMT são adicionados na forma de pulsos com peso constante ao fluxo estacionário de PP e monitorados na saída da extrusora. Estes tinham 4g, sendo 2g de master e o restante completado com o compatibilizante PP-g-MA (no caso da produção de nanocompósito compatibilizado) ou o PP matriz.

Medidas off-line

Amostras foram retiradas do fluxo fundido na saída da extrusora, correspondendo ao ponto de máximo da curva de distribuição de tempos de residência DTR, termoprensadas na forma de placas de 1,5 mm e utilizadas nas análises off-line de difração de raio-x e colorimetria.

Determinação do nível de esfoliação por WAXS

A difração de raio-x foi utilizada para avaliar o efeito do processamento no estado fundido no espaçamento entre as lamelas da nanoargila indicando a presença de intercalação e/ou esfoliação. A redução da intensidade do pico de difração característico das nanoargilas implica em geração de estrutura esfoliada e o seu deslocamento para ângulos de difração menores é um indicativo que o

processamento esta produzindo uma estrutura intercalada [7]. A ausência de pico é um indicativo da presença de uma estrutura completamente esfoliada.

Colorimetria

A cor dos nanocompósitos foi determinada com um instrumento portátil para análise de cor, marca BYK Gardner, usando-se o método CIE Lab (L^* , a^* e b^*) onde L^* representa a luminosidade e varia de 0 (preto) a 100 (branco), a^* varia do -60(verde) ao +60 (vermelho) , b^* varia de -60 (azul) ao +60 (amarelo), estes dois últimos representando a cor.

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta a comparação da máxima extinção de luz normalizada obtida pelo detector in-line para vários nanocompósitos PP/MMT. A presença de uma segunda fase com índice de refração suficientemente diferente do da matriz e com tamanho de partícula próximo ao comprimento de onda da luz utilizada provoca espalhamento de luz, o que gera a turbidez do sistema. O sinal do detector ótico quantifica a fração de argila que não foi esfoliada durante o processo de mistura no estado fundido e demais impurezas. Com o aumento do grau de esfoliação da argila a turbidez é reduzida.

Os diferentes tipos de tratamentos de organofilização geram diferentes concentrações de tactóides não esfoliados. A argila “Sinterizada 20A” apresenta a máxima extinção de luz, gerando microcompósitos PP/MMT pretos. A intensidade do sinal é muito elevada, também para a argila Cloisite[®] Na⁺ onde em ambos os casos a presença do compatibilizante PP-g-MA é irrelevante. Para argila Cloisite[®] 30B, o nível de extinção de luz (turbidez) é ainda elevado indicando baixa esfoliação e a presença do compatibilizante PP-g-MA contribuiu para alguma desaglomeração dos tactóides de argila, mas, a um nível pouco efetivo. O uso da argila Cloisite[®] 20A e Cloisite[®] 15A, mostraram um baixo valor de intensidade normalizada máxima indicando um grande nível de esfoliação que é melhorado com a utilização do compatibilizante PP-g-MA.

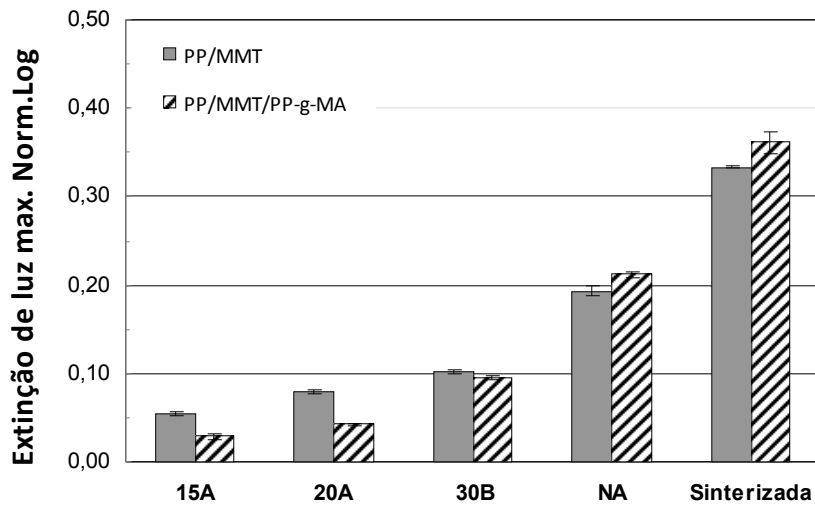


Figura 1 – Medidas de turbidez de nanocompósitos PP/MMT em função da argila utilizada e da utilização ou não de compatibilizante PP-g-MA utilizando detector ótico in-line.

A Figura 2 apresenta os valores do parâmetro de luminosidade (L^*) de nanocompósitos PP/MMT compatibilizados ou não utilizando diferentes tipos de argila organofílica. Diferentes tipos de argila organofílica usadas neste trabalho conduzem a diferentes valores do parâmetro L^* . Os valores concordam com os resultados de medidas in-line obtidas pelo detector ótico onde os diferentes tratamentos de organofiliação da argila geram diferentes concentrações de tactóides não esfoliados o que gera diferenças na extinção de luz máxima e na luminosidade destes nanocompósitos. O valor L^* da argila sinterizada como esperado foi o menor (Figura 2) e apresentou a máxima extinção de luz (Figura 1) uma vez que o modificador orgânico foi eliminado após a sinterização da argila. No caso da argila Cloisite[®] 30B, usualmente utilizada com polímeros matriz polares, o nível de extinção de luz (turbidez) é ainda muito elevado indicando baixa esfoliação o que pode também ser verificado com as medidas de cor (Tabela 1). O uso da argila Cloisite[®] 20A e Cloisite[®] 15A, utilizada com polímeros matriz apolares, mostraram um baixo valor de intensidade normalizada máxima e altos valores de luminosidade indicando um nível de esfoliação maior que é melhorado com a utilização do compatibilizante PP-g-MA. Os valores de L^* obtidos por Fornes e colaboradores [2] variam com o tipo de argila obtida na obtenção de nanocompósitos PP/MMT. Diferentes argilas apresentam diferentes estruturas químicas e diferentes concentrações de cátions o que provavelmente justifica a diferença de cor L^* obtida no trabalho destes autores.

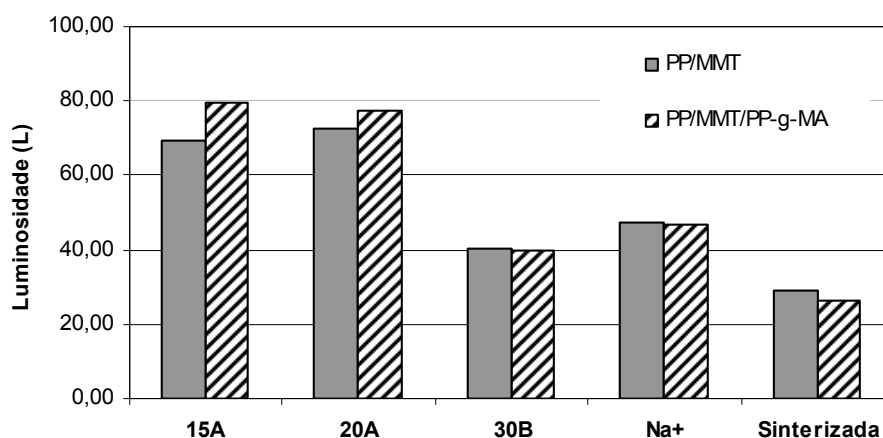


Figura 2 – Luminosidade de PP/MMT nanocompósito usando diferentes tipos de argila MMT. A adição de compatibilizante PP-g-MA contribuiu no aumento da luminosidade de nanocompósitos PP/Cloisite® 15A e PP/Cloisite® 20A.

Ocorre uma diferença na maioria dos óxidos metálicos após a modificação orgânica de bentonitas devido à troca parcial dos cátions trocáveis pelas moléculas do sal orgânico [10]. A finalidade de utilizar o PP enxertado com grupos polares, por exemplo: do tipo anidrido maleico e ácido acrílico, é para promover interações químicas destes grupos, por meio de pontes de hidrogênio, com as hidroxilas presentes na superfície da argila e facilitar o processo de intercalação [8-9].

Tabela 1 - Valores de L* a* b* de nanocompósitos PP/MMT usando diferentes tipos de argila MMT.

	Tipos de argila MMT	L*	a*	b*
PP/MMT	15A	69,11±0,07	0,74±0,05	11,22±0,13
	20A	72,74±0,08	0,30±0,03	10,82±0,11
	30B	40,58±0,07	-0,20±0,05	0,71±0,09
	Na+	47,25±0,03	-1,21±0,06	2,13±0,08
	Sinterizada	28,89±0,06	3,52±0,01	13,73±0,08
PP/MMT/PP-g-MA	15A	79,63±0,06	0,10±0,04	10,53±0,09
	20A	77,68±0,05	0,11±0,08	10,65±0,13
	30B	39,81±0,06	0,26±0,07	0,28±0,05
	Na+	46,68±0,06	-1,22±0,08	2,03±0,06
	Sinterizada	26,51±0,07	3,92±0,12	14,68±0,13

Valores dos parâmetros de cor a* e b* estão apresentados na Tabela 1. Todas as cores, exceto as metálicas, são o resultado de absorção relativa de luz visível transmitida através de um meio transparente ou translúcido. Sabe-se que certos sais dissolvidos em água produzem uma solução colorida, o que é causado pela absorção seletiva da luz por íons.

As diferentes argilas organofílicas utilizadas apresentaram variações nos valores a* e b*; valores próximos de 0 (zero) indicam nanocompósitos com ausência de cor portanto cinza, variando

com a luminosidade de branco até preto. A figura 3 mostra a representação das medidas de cor no sistema de coordenadas colorimétricas $L^*a^*b^*$.

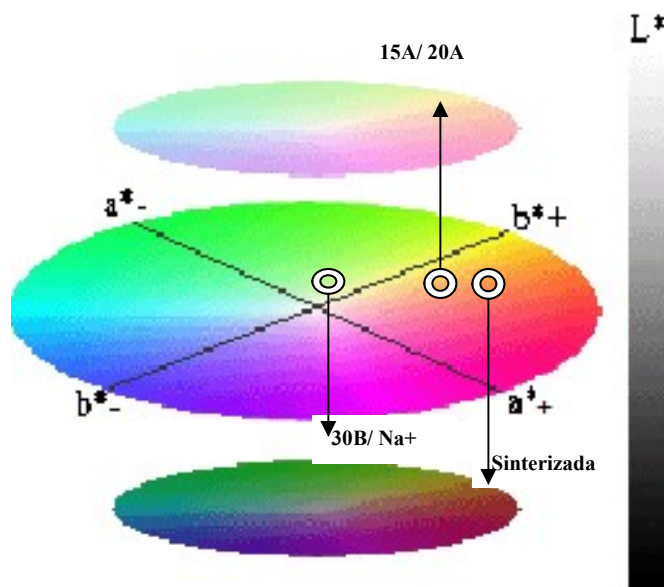


Figura 3 – Representação da cor de nanocompósitos PP/MMT obtidos com diferentes tipos de argila MMT no sistema de coordenadas colorimétricas CIELab.

Nanocompósitos poliméricos apresentam impurezas (íons) que levam a formação de cor. Íons de ferro Fe^{2+} , por exemplo, possui como cor provável o verde e o íon Fe^{3+} amarelo claro. O parâmetro a^* avaliado é responsável pela variação de cor verde ao vermelho. Valores positivos deste parâmetro conduzem à cor vermelha e valores negativos cor verde. As diferentes argilas organofílicas utilizadas neste trabalho apresentaram uma pequena variação no valor do parâmetro a^* com a adição de compatibilizante, no entanto esta variação não é significativa na mudança de cor. A argila Sinterizada apresentou os maiores valores para este parâmetro comparado às outras argilas utilizadas (Tabela 1). O valor do parâmetro b^* que varia de azul (valores negativos) a amarelo (valores positivos) apresentou-se com valores positivos sendo que, para as argilas Sinterizada, 15A e 20A compatibilizadas ou não, estes valores são maiores comparados aos valores obtidos para as argila Na^+ e 30B. Íons ferro ou a troca de cátions ocorrida durante o tratamento da argila são responsáveis pela formação de cor amarelo claro aos nanocompósitos. Como já mencionado se houver substituições isomórficas na camada 2:1 da estrutura cristalina da MMT por cátions coloridos, tais como Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} e Ni^{2+} , ou algum desses cátions for o cátion trocável M, a bentonita é colorida, assim como as matérias orgânicas e minerais associados presentes como impurezas também podem colorir as bentonitas. O íon Cr^{3+} é responsável pela coloração verde das argilas e o íon Ni^{2+} responsável pela cor verde-amarelado [9].

De acordo com Morgan e colaboradores [8] a maioria das argilas naturais utilizadas na preparação de nanocompósitos apresenta coloração marrom, o que limita a utilização das argilas naturais quando comparadas às argilas modificadas com cátions orgânicos.

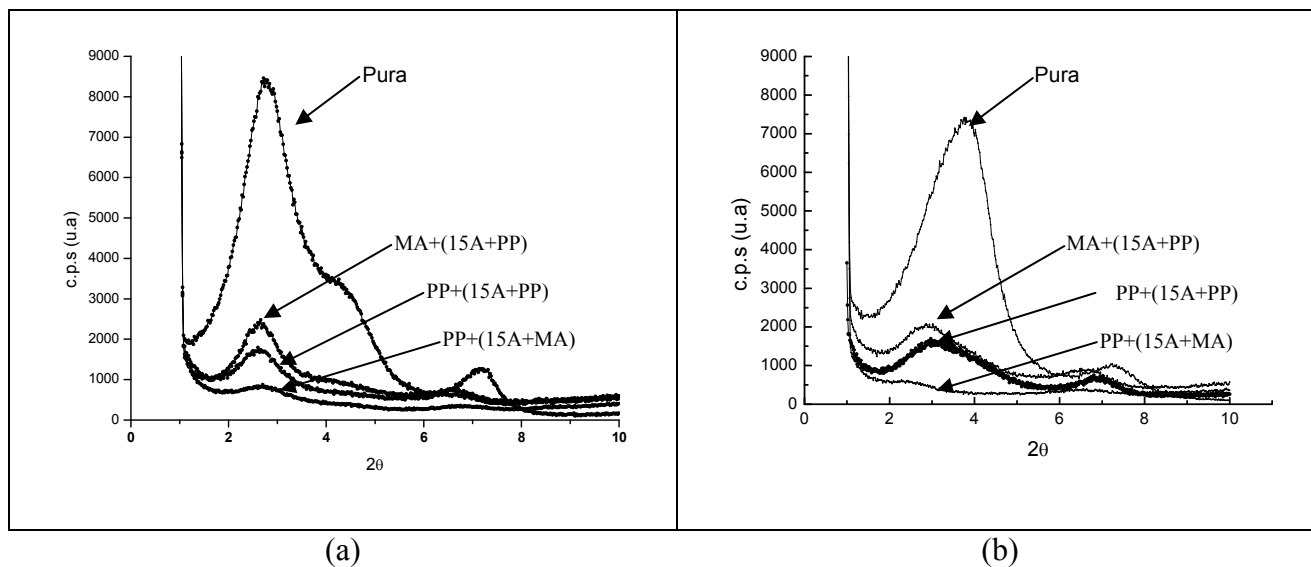


Figura 4 – Difractogramas obtidos para as argilas Cloisite® 15A (a) e 20A (b), pura, dispersa na matriz PP e compatibilizada ou não, indicando parcial esfoliação.

As medidas de difração de raios X são mostradas na Figura 4 e concordam com os resultados obtidos pelas medidas colorimétricas e in-line. Na Figura 4a a argila tratada Cloisite® 15A apresenta um ângulo de difração em $2,72^\circ$, que corresponde a uma distância interplanar de 3,25 nm. O pico de difração para a argila Cloisite® 20A pura (Figura 4b) é $3,76^\circ$ que corresponde a uma distância interplanar de 2,55 nm. A presença do compatibilizante PP-g-MA adicionado à argila MMT durante a preparação do master produz a maior redução na intensidade do pico de difração a $2,72^\circ$ (Figura 4a), mostrando a máxima redução da concentração de tactóides. O que pode ser verificado na análise colorimétrica uma vez que as nanocompósitos PP/MMT/PP-g-MA preparados com argila Cloisite® 15A e 20A apresentaram maiores valores do parâmetro L^* . O objetivo é alcançar nanocompósitos transparentes e com alta luminosidade o que demonstra ausência de turbidez e redução da quantidade de tactóides, que foram convertidos para lamelas separadas. O aumento nos valores de luminosidade (L^*) de nanocompósitos PP/MMT preparados com argila Cloisite® 15A e 20A quando adicionados de PP-g-MA se deve à redução da quantidade destas estruturas (tactóides), que foram convertidas para lamelas separadas.

Conclusões

Correlacionando os resultados de colorimetria com as medidas de turbidez e de raios X verifica-se que é possível utilizar as medidas de cor $L^*a^*b^*$ para estudar a estruturação do nanocompósito. O nanocompósito PP /Cloisite[®] 20A ou PP/Cloisite[®] 15A, compatibilizado ou não com PP-g-MA, mostraram valores altos de luminosidade e baixos de turbidez indicando um nível maior de redução no tamanho dos tactóides quando comparadas às argilas 30B, Na⁺ e sinterizada. Da mesma forma, pôde-se verificar que a presença do PP-g-MA contribuiu para um aumento do valor L^* e para uma redução da extinção de luz máxima normalizada (turbidez) de nanocompósito PP/Cloisite[®] 15A e 20A, o que indica uma redução no tamanho dos tactóides. Os nanocompósitos PP/Cloisite[®] 15A e 20A obtidos apresentaram valores de a^* e b^* positivos indicando formação de cor amarelo claro. Os nanocompósitos PP/30B e PP/Na⁺ obtidos apresentaram valores de a^* negativos e b^* positivos indicando formação de cor verde. A argila sinterizada apresentou os maiores valores dos parâmetros a^* e b^* e os menores valores para o parâmetro L^* indicando uma coloração marrom.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da Fapesp (Projeto Temático nº 2006/61008-5 e Processo nº 2008/53506-0) e a Braskem pela doação do PP.

Referências Bibliográficas

1. Ray, S. S. & Okamoto, M. - Progress in Polymer Science., **28**, p.1539 (2003).
2. C. V. Coelho & P. de S. Santos; *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 5, 1282-1294, 2007.
3. P.J. Yoon; D.L Hunter; D.R Paul; *Polym.* 2003, 44, 5341.
4. T.D. Fornes; P.J. Yoon; D.R Paul; *Polym.* 2003, 44, 7545.
5. T.J.A. Melo; S.V. Canevarolo; *Polym. Eng. Sci.* 2002, 42, 170.
6. T.J.A. Melo, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2002.
7. F.H. Norton, Introdução à tecnologia cerâmica, Ed.Edgard Blücher Ltda. São Paulo, 1973; 324.
8. A. B. Morgan; Lih-Long Chu; J.D. Harris; *Fire Mater.* 2005; 29.
9. Sousa, S. P. - Ciência e Tecnologia de Argilas. Ed Edgard Blucher Ltda, São Paulo – SP, v1, 1989.
10. W. Xie, Z. Gao, K. Liu, W. Pan, R. Vaia, D. Hunter, A. Singh, *Thermochim. Acta* 367-368 (2001) 339.
11. S. S. Ray, S. Pouliot, M. Bousmina, L. A. Utacki, *Polymer* 45, (2004) 8403.