



NANOCOMPÓSITOS DE PP E BENTONITA ORGANOFILIZADA COM DIFERENTES TENSOATIVOS

André W. B. Rodrigues¹, Marcelo M. Ueki², Pankaj Agrawal¹, Edcleide M. Araújo¹, Tomás J. A. Mélo^{1*}

¹ Universidade Federal de Campina Grande - UFCG
Av. Aprígio Veloso, 882, Caixa Postal 10034, CEP 58429-900, Campina Grande-PB, tomas@dema.ufcg.edu.br
² SENAI/CIMATEC

Rua Edístio Ponde, 342, Stiep, 41770-395, Salvador-BA

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de nanocompósitos com argila bentonítica nacional a partir da mistura de polipropileno com argila bentonita modificada com diferentes tensoativos. Os resultados de DRX e FTIR mostraram que o processo de organofilização foi eficiente. Os tensoativos promoveram aumentos significativos na distância interplanar basal da argila Brasgel PA. A difração de raios-X da mistura PP e argila Brasgel PA modificada com o tensoativo Praepagem WB, indicou que houve a formação de nanocompósitos com estrutura intercalada e, com o tensoativo Praepagem HY, houve a formação de microcompósito. A velocidade de rosca, a concentração de argila e viscosidade da matriz na influenciaram no padrão de difração de raios-X dos materiais obtidos.

Palavras-chave: *tensoativo, nanocompósitos, bentonita, polipropileno.*

Nanocomposites of PP and bentonite clay modified with different surfactants

The aim of this work was the development of nanocomposites of polypropylene (PP) and national bentonite clay modified with different surfactants. The results of X-Ray diffraction (XRD) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) showed that the organophilization process was effective. The surfactants led to a significant increase in the basal spacing of Brasgel PA clay. XRD results of the mixture PP/Brasgel PA clay modified with Praepagem® WB surfactant indicated that a nanocomposite with intercalated structure was formed. When the Brasgel® PA clay was modified with Praepagem® HY surfactant, DRX results indicated that a microcomposite was formed. Screw speed, clay content and PP viscosity had no influence on the XRD pattern of the obtained materials.

Keywords: *surfactant, nanocomposites, bentonite, polypropylene.*

Introdução

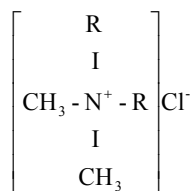
Os nanocompósitos são materiais híbridos em que pelo menos uma das fases apresenta dimensões nanométricas. Dentre os materiais usados na sintetização de nanocompósitos, a mistura de argilas bentoníticas com polímeros tem sido a mais utilizada devido algumas vantagens em comparação com os compósitos tradicionais. Usualmente os compósitos tradicionais são compostos por um alto teor de carga inorgânica (>10% em massa de caulim ou carbonato de cálcio, talco, fibra de vidro, etc.) para alcançar melhores propriedades [1-2]. Entretanto, o teor elevado de carga pode alterar outras propriedades, como o aumento na densidade e a perda da tenacidade provocada pela incompatibilidade entre o polímero orgânico e a carga inorgânica e a má dispersão da carga. Além do mais, a processabilidade é dificultada pelo aumento na viscosidade, que eleva o nível de torque nos equipamentos de processo, aumentando o consumo de energia e o seu desgaste. Por outro lado, os nanocompósitos com menor quantidade de carga (< 5% em massa) apresentam um bom nível de

desempenho resultante da sinergia entre os componentes numa escala nanométrica. A sinergia entre os componentes favorece as propriedades, tais como: a) temperatura de distorção térmica elevada (HDT); b) aumento na resistência mecânica (módulo e resistência à tração); c) baixa inflamabilidade; d) alta resistência química; e) barreira contra a permeação de líquidos e gases e radiação, por exemplo, em filmes para embalagens de alimentos, medicamentos, etc.^[3-6]. Este trabalho de pesquisa visa ampliar os estudos de desenvolvimento de nanocompósitos com argila bentonítica nacional a partir da mistura de matrizes poliméricas de polipropileno com argilas bentoníticas modificadas com diferentes tensoativos.

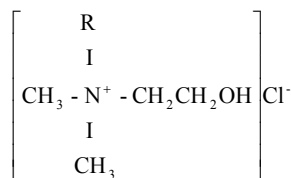
Experimental

Materials

A argila Brasgel PA, foi fornecida pela Indústria Bentonit União Nordeste (BUN); Os tensoativos: Praepagen WB® (Cloreto de diestearil dimetil amônio) e Praepagen HY® (Cloreto de alquil dimetil hidroxietil amônio) foram fornecidos pela Clariant Recife/PE, as estruturas moleculares dos tensoativos estão apresentadas abaixo; Os polímeros polipropileno (PP) H103 com IF=40g/10min e polipropileno (PP) H503 com IF=3,5g/, foram fornecidos pela Braskem S.A. O compatibilizante polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-g-MA) Polybond 3200, com IF = 110g/10min e concentração de anidrido: 2,7% em peso, foi fornecido pela Crompton.



a) Praepagen WB®, sendo R=C₁₈



b) Praepagen HY®, sendo R= C_{12/14}.

Tratamento da argila com os tensoativos

Para a preparação da argila organofílica tratada com o tensoativos Praepagen WB®, Praepagen HY® foram preparadas dispersões contendo 4,16% de argila em água destilada sob agitação mecânica constante por 20 minutos. Em seguida, adicionou-se o tensoativo e a agitação foi mantida por mais 20 minutos. Terminado, essa etapa, a dispersão foi filtrada e lavada com 2000 mL de água destilada para remoção do excesso de tensoativo, empregando-se funil de Buchner com kitassato, acoplado a uma bomba de vácuo com pressão de 635 mmHg. Os aglomerados obtidos foram secados em estufa a 60°C ± 5°C, por um período de 48 horas e posteriormente desagregados em almofariz e passados em peneira ABNT nº 200 para serem posteriormente caracterizados ^[7]. As argilas organofilizadas

com os dois tensoativos Praepagen WB[®] e Praepagen HY[®], serão denotadas neste trabalho de Brasgel PA WB e Brasgel PA HY, respectivamente.

Preparação dos concentrados (masterbatches)

A argila organofilizada com os dois tensoativos foi misturada em concentração de 1:1 com o compatibilizante PP-g-MA no misturador fechado acoplado a um reômetro de torque Haake na temperatura de 200°C e velocidade dos rotores de 60 rpm, durante 10 minutos.

Preparação das misturas de PP (H103 e H503) com argila organofilizada em extrusora de rosca dupla co-rotacional modular

As misturas dos polímeros PP H103 e PP H503 com a argila organofílica, modificadas com os dois tensoativos Praepagen HY e WB, em concentrações de 1 e 3% em peso, foram realizadas no Laboratório de Processamento de Polímeros do SENAI/CIMATEC, localizado em Salvador – BA. A extrusora utilizada foi uma de dupla rosca modular co-rotativa marca IMACOM, modelo DR 30:40 com diâmetro de rosca de 30 mm e razão L/D = 40. As seguintes condições de processo foram utilizadas: taxa de alimentação de 12 Kg/h (alimentação gravimétrica); velocidade de roscas de 100 e 300 rpm; e perfil de temperatura nas zonas do cilindro da extrusora, cabeçote e matriz – 180, 200, 200, 200, 200°C. A configuração de rosca utilizada para a mistura está descrita no trabalho de A.W.B. Rodrigues e colaboradores^[7].

Moldagem dos corpos de prova

Os materiais extrusados e granulados foram moldados por injeção para obtenção de corpos de prova numa injetora modelo Fluidmec 30/40 nas seguintes condições: perfil de temperatura do canhão 200°C (zona 1 e 2 e bico da injetora); temperatura do molde: 20°C e ciclo de 30s. As análises de DR-X dos nanocompósitos foram realizadas nestes corpos de prova.

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

As análises de FTIR das argilas foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho de marca AVATAR TM 360ESP Nicolet, com varredura de 4000 a 400 cm⁻¹. As amostras foram caracterizadas na forma de pastilhas prensadas da mistura de argila com KBr.

Difração de raios-X (DRX)

As análises de DRX das argilas e dos nanocompósitos foram conduzidas em aparelho XRD-6000 Shimadzu utilizando radiação K α do cobre, tensão de 40KV, corrente de 30mA, varredura entre 2 θ de 2 a 10° e velocidade de varredura de 2°/min.

Resultados e Discussão

Caracterização das argilas modificadas com os dois tensoativos

Na Figura 1 estão apresentados os espectros de absorção na região do infravermelho das argilas: Brasgel PA e Brasgel PA organofilizada com os tensoativos Praepagen WB e HY. Nesta figura os espectros foram deslocados na vertical para melhorar a comparação entre eles. Os espectros da argila após a modificação com os tensoativos revelaram a presença de novas bandas: a 2930 cm^{-1} , referente às vibrações de deformação axial assimétrica dos grupos CH_3 e CH_2 ; a 2850 cm^{-1} , referente às vibrações de deformação axial simétrica dos grupos CH_3 e CH_2 e a 1480 cm^{-1} , referente às vibrações de deformação angular assimétrica e simétrica dos grupos CH_3 e CH_2 , respectivamente. Estes grupos fazem parte da estrutura química dos tensoativos, o que evidencia a presença dos mesmos na argila após o processo de organofilização, conforme verificado em trabalho anterior [7].

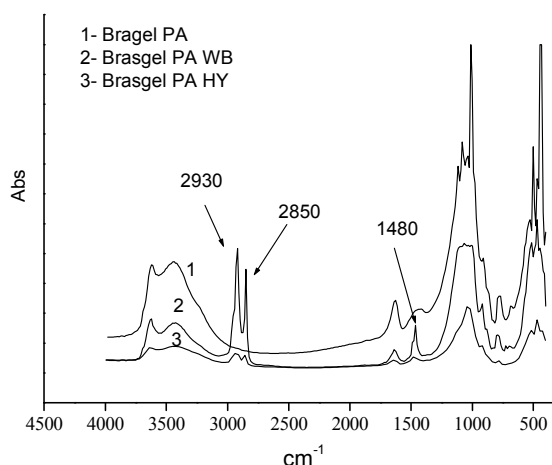


Figura 1 – Espectros no infravermelho das argilas Brasgel PA e organofilizadas Brasgel PA WB e Brasgel PA HY.

Na Figura 2 ilustra os resultados de difração de raios-x (DR-X) obtidos para a argila Brasgel PA, e para as argilas organofilizadas Brasgel PA WB e Brasgel PA HY. Observa-se na argila Brasgel PA o surgimento de reflexões do plano (001) em $2\theta = 6,8^\circ$ que corresponde a um espaçamento basal de $12,98\text{ \AA}$, característico do argilomineral montmorilonita presente na argila. Para a argila Brasgel PA HY, houve um deslocamento significativo do pico característico da montmorilonita para um ângulo $2\theta = 4,8^\circ$, ou seja, distância interlamelar do plano (d_{001}) de $18,39\text{ \AA}$, sendo superior, em mais de 41% ao da Brasgel PA. Este aumento de d_{001} sugere a intercalação das moléculas do tensoativo quaternário de amônio entre as lamelas da argila bentonita e corrobora os dados obtidos no infravermelho. Para a argila Brasgel PA WB, houve além do aparecimento do pico característico da montmorilonita com baixa intensidade, outros dois picos em $2\theta = 4,8^\circ$ e $2\theta = 2,53^\circ$ com distância interlamelar do plano (d_{001}) de $18,39$ e $34,88\text{ \AA}$, respectivamente. Estes deslocamentos para ângulos

menores indicam que houve a intercalação da molécula do tensoativo quaternário de amônio Praepagem WB entre as lamelas da argila bentonita Brasgel PA e com um dos picos apresentando distância superior em mais de 160% ao pico original da montmorilonita observado na argila Brasgel PA. A diferença do padrão de difração de raios-X das argilas modificadas com os dois tensoativos pode está relacionado com a estrutura molecular do tensoativo, pois para o Praepagem WB a molécula é constituída por duas caudas com 18 grupos de CH₂, enquanto o Praepagem HY de apenas uma cauda com 12 e 14 grupos de CH₂, além de ter um grupo OH ligado à cadeia.

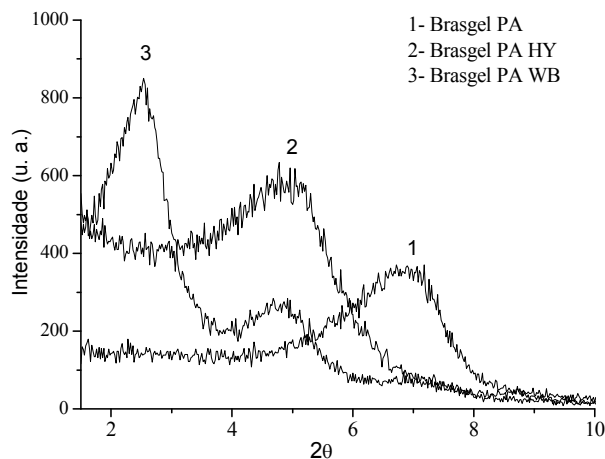


Figura 2 – Difratograma de raios-X das argilas Brasgel PA e organofílicas Brasgel PA WB e Brasgel PA HY..

Caracterização dos nanocompósitos com as argilas modificadas com os dois tensoativos

Na Figura 3 estão apresentados os difratogramas de raios-X do PP H103 e H503 com 1% e 3% de argila Brasgel PA WB, misturadas em duas velocidades de rosca de 100 e 300 rpm. Observa-se que os sistemas com 1 e 3 % de Brasgel WB sofreram deslocamentos dos três picos máximos da argila para ângulos 2θ menores indicando que houve aumento no espaçamento d₍₀₀₁₎, conforme verifica-se quando comparado com as linhas pontilhadas nas figuras que representam as localizações dos picos da Brasgel PA WB apresentados na Figura 2. Este comportamento mostra que ocorreu a inserção de moléculas do polímero entre as camadas da argila, sugerindo que o tipo de nanocompósito obtido apresenta estrutura predominante com grupos de partículas (*tactóides*) de argila intercalada por polímero, conforme também observado em outros trabalhos [5-7]. Em geral, os DR-X dos sistemas com a argila Brasgel PA WB mostraram-se independentes do teor de argila organofílica, da velocidade da rosca e do índice de fluidez ou viscosidade da matriz.

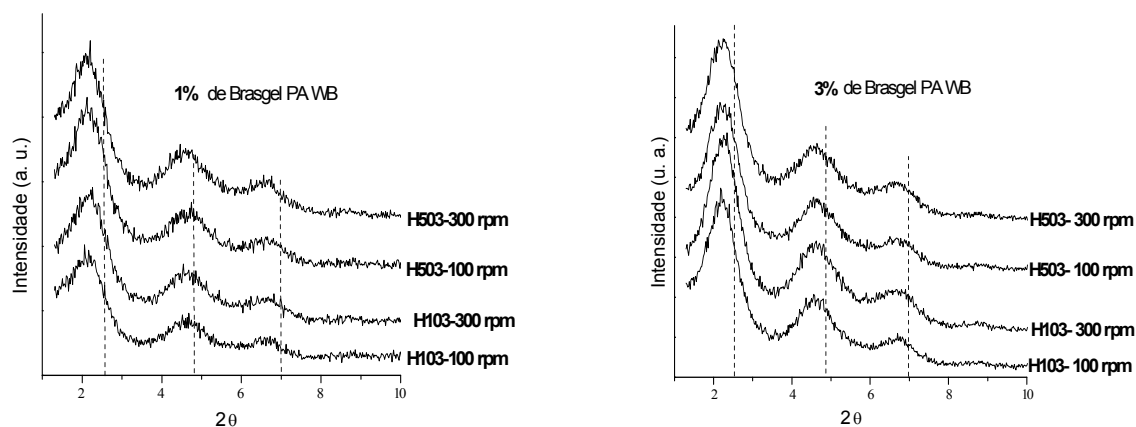


Figura 3 – DR-X do PP H103 e H503 com 1% e 3% de argila Brasgel PA WB, e velocidade da rosca de 100 e 300 rpm.

Na Figura 4 estão apresentados os difratogramas de raios-X do PP H103 e H503 com 1% de argila Brasgel PA HY, misturadas em duas velocidades de rosca de 100 e 300 rpm. Observa-se nos difratogramas que os picos da argila sofreram deslocamento para ângulos 2θ maiores, indicando que houve redução no espaçamento $d_{(001)}$ entre as lamelas da argila Brasgel PA HY, conforme se verifica quando comparado com as linhas pontilhadas nas figuras que representam as localizações dos picos da Brasgel PA HY mostrados na Figura 2. Este comportamento sugere que não ocorreu a intercalação do polímero entre as camadas da argila. Nesse caso, não há formação de uma estrutura de nanocompósito intercalado e sim de uma estrutura de um microcompósito devido ao colapso das lamelas de argila provocada pela saída de parte do tensoativo, pois mesmo com o deslocamento do pico para ângulos maiores ainda apresenta-se menor que o pico da Brasgel PA que tem ângulo igual a $6,8^\circ$ (ver Figura 2). A diminuição do espaçamento basal (d_{001}) deve-se provavelmente a instabilidade térmica do tensoativo Praepagen HY, conforme verificado em outro trabalho [7]. Observa-se também na Figura 4 que não houve influência da velocidade de rosca 100 e 300 rpm e do índice de fluidez da matriz no padrão de DR-X. Análises de microscopia ótica e eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET) estão em andamento para investigar a morfologia destes materiais e os ensaios mecânicos para avaliar o comportamento sob tração e impacto.

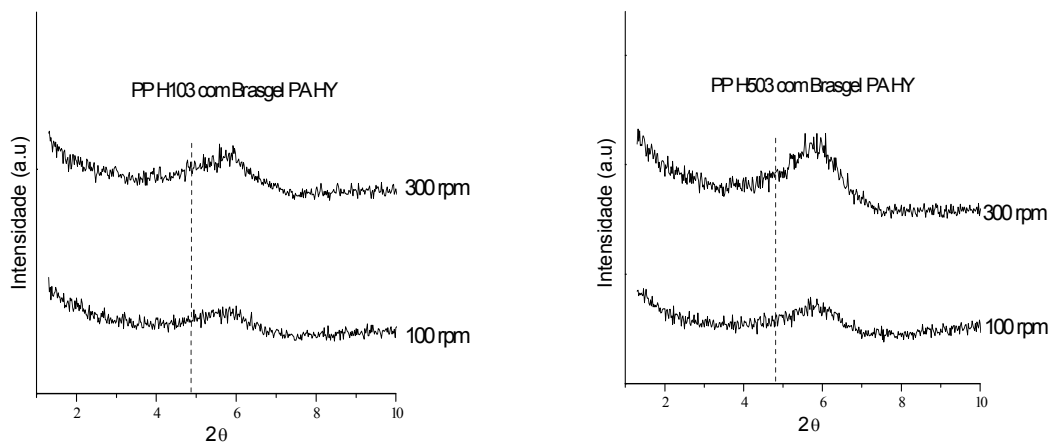


Figura 4 – DR-X do PP H103 e PP H503 com 1% de argila Brasgel PA HY e velocidades de 100 e 300 rpm.

Conclusões

- Os resultados apresentados pelas técnicas de espectroscopia no infravermelho e difração de raios-X demonstraram que o processo de organofilização utilizado foi eficiente, transformando a argila sódica hidrofílica em argila organofílica com os dois tipos de tensoativos;
- O tensoativo Praepagen HY apresentou apenas um pico de difração e promoveu um aumento de 41% na distância interplanar basal da argila Brasgel PA;
- O tensoativo Praepagen WB apresentou três picos de difração, sendo que um dos picos teve aumento significativo na distância interplanar basal da argila acima de 160%;
- A difração de raios-X da mistura polímero e argila Brasgel PA modificada com o tensoativo Praepagem WB, indicou que houve a formação de nanocompósitos com estrutura intercalada e, com argila Brasgel PA modificada com o tensoativo Praepagem HY, que houve a formação de microcompósito;
- A velocidade de rosca, a concentração de argila e viscosidade da matriz na influenciaram no padrão de difração de raios-X dos materiais obtidos.

Agradecimentos

A Braskem, a Clariant e a Bentonit pelo fornecimento dos materiais; Aos financiadores de projetos que deram suporte a esta pesquisa: CNPq/UNIVERSAL, CNPq/FAPESQ-PB e RENAMI/CNPq, Bolsa de Produtividade PQ-2/CNPq; Ao SENAI/CIMATEC – Salvador-Ba pelo uso do Laboratório de Processamento de Polímeros.

Referências Bibliográficas

1. A. W. B. Rodrigues, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, 2006.
2. W.S. Chow; A. Bakar; Z.A. M. Ishak *European Polymer Journal*, 2005, 41,687.
3. A. R. V, Silva; H. C, Ferreira, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 2008, 3, 26.
4. S.K, Sharma; S.K, Nayak, *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94,132.
5. K. Saminathan; P. Selvakumar; N. Bhatnagar, *Polymer Testing*, 2008, 27, 296.
6. C. O. Rohlmann; M. F. Horst; L. M.Quinzani; M. D. Failla, *European Polymer Journal*, 2008, 44, 2749.
7. A. W. B. Rodrigues; P. Agrawal; E. M. Araújo; T. J. A. Mélo, in Anais do The Polymer Processing Society Regional Meeting – Charleston –SC (EUA), 2008, Vol. 1, 1.