

# 11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011  
Campos do Jordão - SP



## AVALIAÇÃO DO GRAU DE IMPREGNAÇÃO DE MONÔMEROS EM HIDROTALCITA

Danieli M. do Carmo<sup>1\*</sup>, Jacson S. C. Machado<sup>2</sup>, Marcelo F.L. Oliveira<sup>3</sup>, Marcia G. Oliveira<sup>4</sup>, Bluma G. Soares<sup>5</sup>

1\* - Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - IMA, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro - RJ- [danielimcarmo@hotmail.com](mailto:danielimcarmo@hotmail.com)

2,3,4 - Instituto Nacional de Tecnologia - INT, Rio de Janeiro - RJ

5 - Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - IMA, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Rio de Janeiro - RJ

Para a avaliação do grau de impregnação dos monômeros 1,6-hexametileno diisocianato e 1,4-butanodiol, em argila do tipo hidrotalcita (HDL) foram preparadas dispersões com razão de mistura 1:100 (argila/monômero), utilizando o Ultraturrax e o Ultrassom. Posteriormente as amostras foram caracterizadas pelas técnicas de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier e Difração de Raios-X. Os testes de inchamento e Efeito Tyndall foram empregados para ilustrar as diferentes dispersões. Os resultados obtidos indicaram maior interação da hidrotalcita com o 1,6-hexametileno diisocianato, favorecendo a formação de estruturas intercaladas.

**Palavras-chave:** *Hidróxidos duplos lamelares, nanocompósitos, dispersão, hidrotalcita, polimerização in situ.*

### ***EVALUATION OF LEVEL OF IMPREGNATION MONOMERS IN HYDROTALCITE***

To evaluate the impregnation degree of 1,6-hexamethylene diisocyanate and 1,4-butanediol monomers in hydrotalcite clays it was prepared dispersions with mixing ratio 1:100 (clay/monomer), using the Ultraturrax and Ultrasound. Subsequently the samples were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and X-ray Diffraction. Swelling tests and Tyndall effect were used to illustrate the different dispersions. The results indicated a strong interaction between the hydrotalcite with 1,6-hexamethylene diisocyanate, favoring the formation of intercalated structures.

**Keywords:** *Layered double hydroxides, nanocomposites, dispersion, hydrotalcite, in situ polymerization.*

### **Introdução**

Sistemas híbridos orgânico-inorgânico nanoestruturados têm sido de grande interesse no ramo da engenharia, uma vez que a combinação de materiais inorgânicos juntamente com matrizes poliméricas, possibilita a obtenção de materiais com características inovadoras. A presença da carga em escala nanométrica na matriz tem por finalidade melhorar as propriedades mecânicas, térmicas e elétricas, além de permitir a obtenção de um artefato com maior transparência óptica [1,2].

No entanto, o modo pelo qual esta nanocarga encontra-se dispersa na matriz polimérica, intercalada ou esfoliada, confere diferentes características ao material.

Algumas argilas, tal como a hidrotalcita e a caulinita, possuem dificuldade em promover estruturas intercaladas, devido ao pequeno espaçamento basal. Muitos autores buscam a

modificação da argila, promovendo a substituição do agente intercalante por moléculas orgânicas que além de aumentar o espaçamento basal permitem maior interação com o polímero. Neste aspecto, a intercalação do monômero na argila oferece possibilidades promissoras no sentido de obter nanocompósitos esfoliados, via polimerização *in situ*, com interações maximizadas entre as fases orgânicas e inorgânicas [3].

Durante a imersão de nanopartículas de argila no monômero, estruturas intercaladas poderão ser formadas como consequência da migração de moléculas de monômero para o interior das lamelas. Dependendo do grau de difusão, é possível a formação de uma estrutura híbrida, que durante a polimerização, poderá esfoliar-se devido ao crescimento do polímero. Desse modo, verifica-se um aumento da interação carga/matriz e melhoria no desempenho do material [4].

O objetivo desse estudo é avaliar o efeito da impregnação de diferentes monômeros em hidrotalcita, com intuito de obter um material intercalado, de modo a produzir, em um futuro próximo, nanocompósitos de poliuretano com alto grau de esfoliação.

## **Experimental**

### *Materials*

A hidrotalcita sintética (CAS 11097-59-9) foi adquirida junto a Sigma-Aldrich®. Os monômeros 1,4-butanodiol (BDO) e 1,6-hexametileno diisocianato (HDI) foram adquiridos junto a Merck Chemical e a Fluka Analytical, respectivamente.

### *Método de Impregnação da Hidrotalcita*

As soluções de hidrotalcita e os monômeros 1,4-butanodiol e 1,6-hexametileno diisocianato foram preparadas separadamente, adotando a razão de mistura 1:100 (HDL/BDO ou HDL/HDI). As amostras foram homogenizadas por 30 minutos no Ultraturrax modelo IKA® T10 basic-R104 e, posteriormente, permaneceram por mais 2 horas no Ultrassom modelo Maxiclean 1400 UNIQUE, adotando a frequência de 40 KHz. Após essa etapa, as amostras foram centrifugadas e o precipitado recolhido foi mantido em estufa a 80°C por 24 horas para posterior caracterização a fim de verificar a influência dos diferentes monômero na impregnação da argila.

### *Caracterização da Hidrotalcita Impregnada*

Os espectros de absorção dos monômeros entre as lamelas da hidrotalcita (HDL) foram obtidos por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), empregando a técnica de pastilhas de KBr e varredura na faixa entre 400-4000 cm<sup>-1</sup>.

Os difratogramas da hidrotalcita (HDL) impregnada com os monômeros foram obtidos em um difratômetro de raios X (DRX), utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, passo de  $2^\circ/\text{min}$  e varredura  $2\theta$  de  $2^\circ$  a  $70^\circ$ .

#### *Inchamento da Hidrotalcita nos Monômeros*

Para análise qualitativa da dispersão da argila foram preparadas amostras com os dois monômeros, mantendo a razão estudada de 1:100. Foram dispersos 0,3g de HDL em 30 ml de 1,4-butanodiol e 30 ml de 1,6-hexametileno diisocianato separadamente sob agitação por 10 segundos. Após agitação, a mistura foi avaliada adotando o conceito do Efeito Tyndall.

### Resultados e Discussão

Os resultados de FTIR obtidos para a HDL pura e para as dispersões com os monômeros 1,4-butanodiol (HDL/BDO) e 1,6-hexametileno diisocianato (HDL/HDI), Fig.1, sugerem uma maior interação entre o isocianato e a hidrotalcita comparado ao butanodiol.

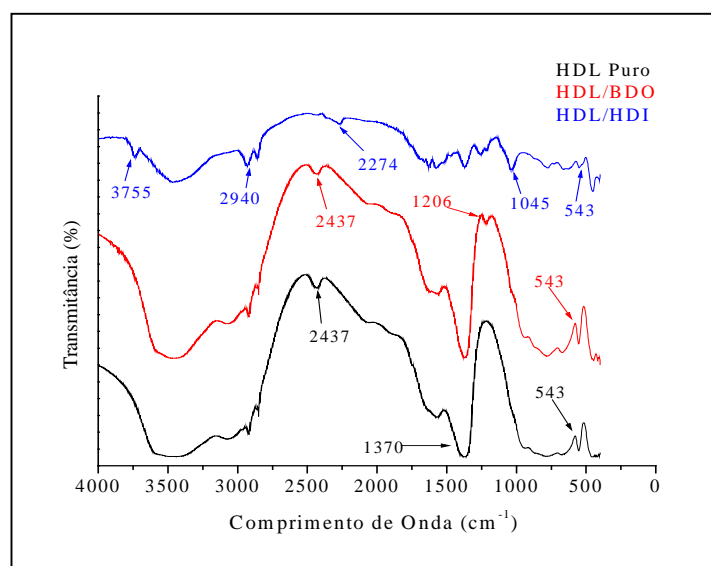


Figura 1 – Espectros de FTIR das amostras de hidrotalcita pura: (**HDL Puro**), impregnada com 1,4-butanodiol (**HDL/BDO**) e com 1,6-hexametileno diisocianato (**HDL/HDI**).

Nota-se que a amostra HDL/BDO apresentou espectro similar ao observado para HDL pura, sendo constatado apenas, o aparecimento de uma pequena banda na região de  $1204 \text{ cm}^{-1}$  indicando a presença de ligações C-O, as quais podem ser atribuídas ao monômero 1,4-butanodiol. Entretanto, não é possível afirmar a ocorrência de intercalação, e nem mesmo de esfoliação do butanodiol entre as lamelas de argila, uma vez que as bandas referentes às ligações presentes na HDL pura permaneceram inalteradas, indicando a não ocorrência de mudança estrutural significativa.

Com relação ao espectro de FTIR da amostra HDL/HDI, observa-se diminuição significativa das bandas de absorção de  $543\text{ cm}^{-1}$ , atribuída as ligações M-O e O-M-O (sendo M=Mg ou Al) e  $1370\text{ cm}^{-1}$ , que está relacionada ao estiramento das moléculas de carbonato existente entre as lamelas da hidrotalcita [5]. Verificou-se também o surgimento de novas bandas, características do isocianato nas regiões de  $1045\text{ cm}^{-1}$ ,  $2940\text{ cm}^{-1}$  e  $3755\text{ cm}^{-1}$ , as quais podem ser atribuídas aos estiramentos de C-O, C-H e OH livre. A diminuição de bandas características da hidrotalcita e o aparecimento de novas bandas relacionadas ao 1,6-hexametileno diisocianato indicam a presença deste monômero entre as lamelas da argila, o qual pode ter favorecido a formação de uma estrutura do tipo intercalada e/ou esfoliada. Comportamento similar foi observado para o sistema EPDM/LDH [5].

De modo a verificar o efeito destes monômeros na estrutura cristalina da hidrotalcita foram realizados ensaios de DRX, Fig.2, tanto para argila pura quanto para a argila impregnada com 1,4-butanodiol (HDL/BDO) e 1,6-hexametileno diisocianato (HDL/HDI).

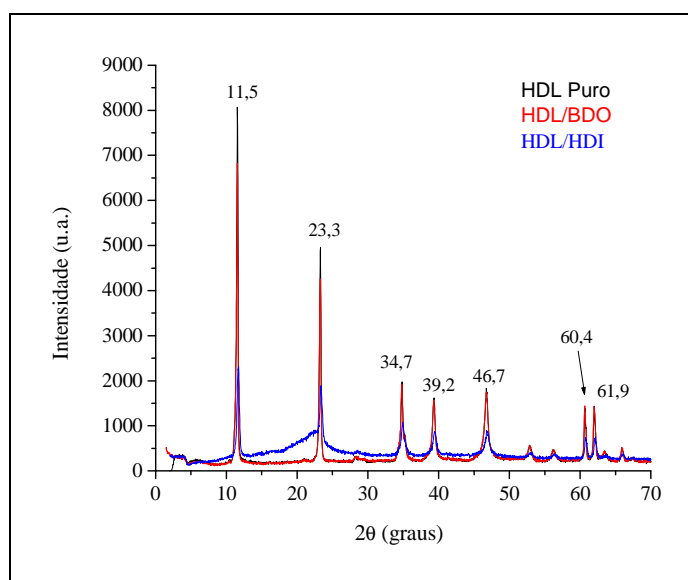


Figura 2 – Espectros de DRX das amostras de hidrotalcita: pura (HDL Puro), impregnada com 1,4-butanodiol (HDL/BDO) e com 1,6-hexametileno diisocianato (HDL/HDI).

Os difratômetros obtidos para as amostras HDL puro e HDL/BDO foram praticamente idênticos, demonstrando que não houve impregnação deste monômero na argila devido às fracas interações efetivas entre o sistema argila/monômero capazes de promover alterações estruturais nas lamelas da hidrotalcita. No entanto, para a amostra HDL/HDI ocorreu um alargamento do pico ( $2\theta = 23,3^\circ$ ), comparado com o HDL puro, tendo em vista o aparecimento do halo amorfo associado à diminuição da intensidade dos picos observados. Este resultado sugere que a presença do isocianato afetou a cristalinidade da hidrotalcita promovendo uma estrutura do tipo intercalada [2].

A Fig.3 apresenta as fotografias obtidas no primeiro e no sétimo dia de inchamento da hidrotalcita nos monômeros BDO e HDI, mantendo a razão de mistura 1:100 argila/monômero. Notou-se que, na Fig.3-a, a amostra HDL/BDO apresentou grande quantidade de aglomerados enquanto que a amostra HDL/HDI mostrou-se mais efetiva quanto a dispersão da argila, corroborando os resultados apresentados anteriormente para FTIR e DRX. Após sete dias de inchamento, Fig.3-b, observa-se que as partículas de HDL precipitaram na presença de HDI e permaneceram em suspensão, formando um sobrenadante, na amostra contendo BDO. Cabe ressaltar que as densidades dos monômeros HDI e BDO são próximas,  $1,04\text{g/cm}^3$  e  $1,01\text{g/cm}^3$ , respectivamente. Baseado nos resultados obtidos anteriormente é possível sugerir que devido à forte interação reativa do isocianato com as moléculas de água presente entre as lamelas da hidrotalcita, ocorreu uma difusão do monômero para os espaços interlamelares, diminuindo os vazios existentes na matriz argilosa, favorecendo a precipitação da argila impregnada.

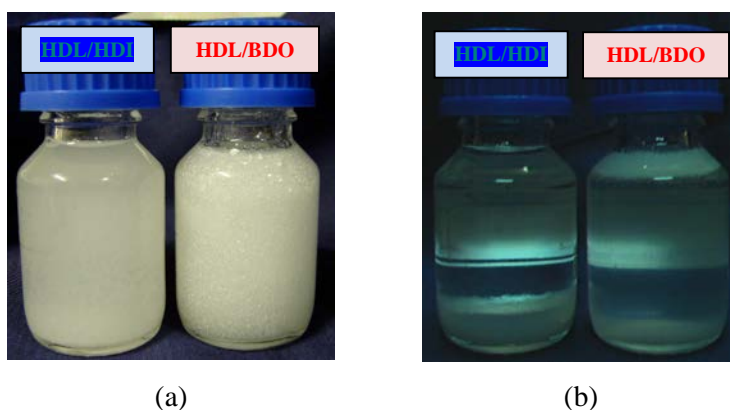


Figura 3 – Fotografia da mistura HDL/HDI e HDL/BDO, razão 1:100 obtidas no: (a) primeiro dia de inchamento e (b) sétimo dia de inchamento.

Durante o primeiro dia de inchamento da hidrotalcita nos monômeros foi realizado teste com laser, a fim de observar a ocorrência do Efeito Tyndall, que representa a capacidade com que as dispersões coloidais espalham a luz. Sabe-se, que as partículas coloidais podem dispersar um feixe de luz em todas as direções e o caminho deste feixe, que passa pela solução coloidal, quando visto lateralmente aparece na forma de uma faixa de luz. A observância deste caminho na solução coloidal reflete uma dispersão mais homogênea das partículas no meio [6]. De acordo com as fotografias obtidas durante o teste do Efeito Tyndall, observou-se que a amostra HDL/HDI, Fig.4-a, apresentou maior tendência à formação de um caminho de luz, do que a amostra HDL/BDO, Fig.4-b, confirmando a tese de que a hidrotalcita possui melhor dispersão em 1,6-hexametileno diisocianato do que em 1,4-butanodiol.

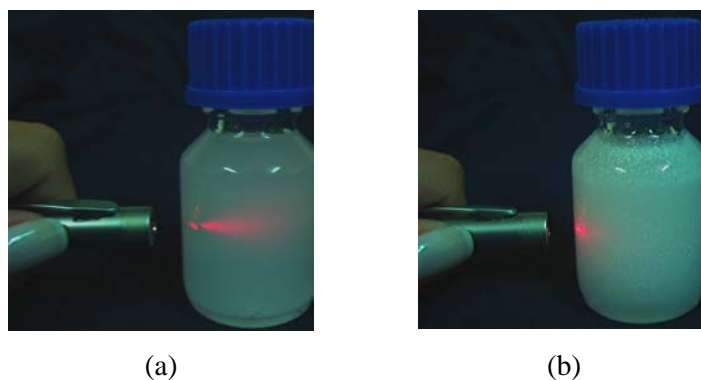


Figura 4 – Efeito Tyndall das dispersões de hidrotalcita em: (a) HDI e (b) BDO.

## Conclusões

Os resultados de FTIR indicaram maior interação argila/monômero na mistura HDL/HDI, apesar das mesmas etapas de mistura feitas em Ultraturrax e Ultrassom. Os difratogramas serviram para corroborar os resultados verificados no FTIR, sendo possível verificar que a impregnação do isocianato sugere a formação de estrutura do tipo intercalada, o que pode favorecer a interação da hidrotalcita com uma matriz de poliuretano, numa etapa posterior de polimerização *in situ*. Os ensaios de inchamento e Efeito Tyndall ilustraram a melhor dispersão/impregnação do HDI entre as lamelas da hidrotalcita.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao Instituto de Macromoléculas da UFRJ - IMA e ao Instituto Nacional de Tecnologia – INT.

## Referências Bibliográficas

1. S. Mirko; D. Hervé; S. Peter *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 2006, 291, 110–116.
2. G. Huang; J.Gao; Y. Li; L. Han; *Polymer Degradation and Stability* 2010, 95 245-253.
3. A. A. S. MARANGONF, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2008.
4. N. Salahuddin; S.A. Abo-El-Enein. *Applied Clay Science* 2010, 47, 242–248.
5. H. Acharya; S. K. Srivastava; A. K. Bhowmick *Nanoscale Res Lett* 2007, 2, 1-5.
6. S. P. Capanema, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2004.