

# EFEITO DA UTILIZAÇÃO DE DIFERENTES ORGANOFÍLICAS NAS PROPRIEDADES DE COMPOSTOS PET/BENTONITA

*Itamara Farias Leite<sup>2</sup>  
Claudia Maria de Oliveira Raposo<sup>3</sup>  
Laura Hécker Carvalho<sup>4</sup>  
Suédina Maria de Lima Silva<sup>5</sup>*

## Resumo

Este trabalho tem por finalidade avaliar o efeito da utilização de duas bentonitas organofílicas, uma nacional, organofilizada com o sal brometo de cetil trimetil amônio, ASCM e outra importada comercial, Cloisite 30B nas propriedades de compostos PET/bentonita pelo método de intercalação por fusão. Inicialmente, concentrados (1:1) de PET/bentonita foram preparados no misturador interno (Reomix 600) operando a 260 °C / 60 rpm / 10 min. Em seguida, os concentrados foram adicionados a matriz polimérica PET em quantidades necessárias para obtenção de 1 – 3 % em massa de bentonita no composto PET/bentonita para serem processadas em extrusora dupla-rosca contra-rotativa do reômetro de torque Haake empregando 275 °C e 60 rpm e então injetadas em injetora Fluidmec a 260 °C. Os compostos foram denominados PET/ASCM e PET/CL e caracterizados por difração de raios X, DRX, termogravimetria, TG e propriedades tênsis e, as argilas por espectroscopia no infravermelho, FTIR, DRX e TG. As análises de FTIR e DRX confirmaram a organofilização das argilas. A estabilidade térmica apresentou-se mais significativa para o composto PET/ASCM e melhores propriedades tênsis foi verificado para o composto PET/CL com 3 % em massa de Cloisite 30B.

**Palavras-chave:** PET; Organofílica; Propriedades tênsis.

## EFFECT OF THE UTILIZATION OF DIFFERENT ORGANOCLAYS IN THE PROPERTIES OF COMPOUNDS PET/BENTONITE

### Abstract

This work has for purpose evaluate the effect of the utilization of two organoclays bentonites, one national, organophilized with the salt cetyl trimethyl ammonium bromide, ASCM e other commercial, Cloisite 30B in the properties of the compounds PET/bentonite by melting intercalation. Initially, masterbatch (1:1) was added to PET so that PET/bentonite compounds with 1, 2 and 3 % in weight of bentonite. These mixtures were extruded on a counter-rotating twin screw extruder coupled to the torque rheometer Haake operating at 275°C and 60 rpm and then injection molded on a Fluidmec injection machine. The compounds were coded as PET/ASCM e PET/CL and characterized by X rays diffraction, XRD, thermogravimetric analysis, TG and tensile properties and, the clays, spectroscopy infrared, FTIR, XRD and TG. The analysis of FTIR and XRD confirmed the organophilization of clay. The thermal stability presented more significant for the compound PET/ASCM and best tensile properties was verificado for the compound PET/CL with 3 % in weight of Cloisite 30B.

**Key words:** PET; Organoclays; Tensile properties.

<sup>1</sup> Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ

<sup>2</sup> Mestranda em Ciências e Engenharia de Materiais PPG-CEMat/CCT/UFCG, Av. Aprígio Veloso, 882, 58109-970, Bodocongó – Campina Grande/PB – e-mail: [itaflm@yahoo.com.br](mailto:itaflm@yahoo.com.br)

<sup>3</sup> Professora DMG/CCT/UFCG – e-mail: [raposo@dmg.ufcg.edu.br](mailto:raposo@dmg.ufcg.edu.br)

<sup>4,5</sup> Professoras DEMa/CCT/UFCG – e-mails: [Laura@dema.ufcg.edu.br](mailto:Laura@dema.ufcg.edu.br), [suedina@dema.ufcg.edu.br](mailto:suedina@dema.ufcg.edu.br)

## 1 INTRODUÇÃO

Nanocompósitos poliméricos são materiais híbridos em que substâncias inorgânicas de dimensões nanométricas são dispersas em uma matriz polimérica. <sup>(1)</sup> Um dos sistemas mais promissores é o híbrido baseado em polímeros orgânicos e argilominerais inorgânicos constituídos de silicatos em camadas. <sup>(2)</sup> Os nanocompósitos polímero/silicatos em camadas são similares aos compósitos poliméricos convencionais pois estes usam cargas para melhorar as propriedades não disponíveis nos polímeros não carregados. Entretanto, os nanocompósitos têm propriedades únicas quando comparadas aos polímeros e compósitos convencionais, pois apresentam elevadas propriedades mecânicas, térmicas, de barreira, retardância de chama e estabilidade dimensional em baixos níveis de carregamento, tipicamente 1-5 % em massa. <sup>(3-5)</sup>

Dentre os vários silicatos em camadas, as bentonitas têm sido uma das mais empregadas nos últimos anos como cargas para a preparação de nanocompósitos poliméricos por apresentar como argilomineral predominante a montmorilonita que, por sua vez, pertence ao grupo das esmectitas dioctaédricas e tem uma estrutura em camadas 2:1. Os espaçamentos entre as camadas são ocupados por cátions trocáveis, tipicamente  $\text{Na}^+$  e/ou  $\text{Ca}^{2+}$ , que balanceiam a deficiência de carga resultante da substituição isomórfica parcial de  $\text{Al}^{3+}$  por íons metálicos de menor valência, como por exemplo, o  $\text{Fe}^{2+}$ . A troca iônica dos cátions entre as camadas por cátions orgânicos, particularmente íons alquilamônio, permite a modificação das superfícies, diminuindo a energia superficial e aumentando o espaçamento intercamada para intercalação do polímero. <sup>(6,7)</sup> Tendo em vista as propriedades apresentadas pelos nanocompósitos e as excelentes propriedades do PET, estudos têm sido desenvolvidos com o objetivo de desenvolver novas aplicações para este polímero e melhorar ainda mais as suas propriedades com a introdução de baixos percentuais em massa de argila.

## 2 EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiais

O poli(tereftalato de etileno) (PET), BG1180-W, grau garrafa, fornecido pela Braskem/BA sob a forma de pellets de coloração branca foi usado como matriz polimérica para a preparação de compostos. E como carga utilizou-se uma bentonita denominada ASCN, fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN), Campina Grande/PB/Brasil, sob a forma de pó de granulometria inferior a 0,074 mm. Esta bentonita foi organofilizada com o sal brometo de cetil trimetil amônio, Cetremide, fornecido pela Vetec. Empregou-se ainda como parâmetro comparativo, uma bentonita organofílica comercial denominada Cloisite 30B fornecida pela Southern Clay Products, Texas/EUA.

### 2.2 Métodos

#### 2.2.1 Organofilização da carga

Para obter argilas organofílicas, 32 g de bentonita foram dispersas com 9,8 g do sal Cetremide em 1600 mL de água destilada a aproximadamente 80 °C por 30 minutos

sob agitação constante. Em seguida, o material foi colocado em repouso por 24 h a temperatura ambiente e então, filtrado e lavado com 2000 mL de água destilada para remover o excesso de brometo. Por fim, estes foram secos em estufa por 48 h a 60 °C e passadas em peneira ABNT # 200. A bentonita ASCN depois de modificada organicamente foi designada por ASCM.

## **2.2.2 Preparação dos compostos PET/bentonitas**

Para a obtenção dos compósitos, PET/bentonita, foram preparados concentrados (1:1) em um misturador interno acoplado ao reômetro de torque Haake System 90 operando a 260 °C e com 60 rpm por 10 minutos designados de PET/bentonita organofílica, PET/ASCM, e PET/bentonita organofílica comercial, PET/CL. Os concentrados obtidos foram adicionados à matriz polimérica, PET, em quantidades necessárias para obtenção de teores nominais de 1, 2 e 3 % em massa de bentonita. As misturas foram processadas em extrusora dupla rosca contra-rotativa acoplada ao reômetro de torque Haake utilizando temperatura de 275 °C em todas as zonas de aquecimento e velocidade das roscas de 60 rpm. Posteriormente, as misturas foram injetadas em injetora Fluidmec a 260 °C, na forma de corpos de prova de tração. Os compostos PET/ASCM e PET/CL contendo 1, 2 e 3 % em massa de bentonita foram denominados de PET/ASCM1, PET/ASCM2, PET/ASCM3, PET/CL1, PET/CL2 e PET/CL3 respectivamente.

## **2.3 Caracterização**

### **2.3.1 Espectroscopia no Infravermelho**

As análises no infravermelho das bentonitas foram realizadas em um espectrômetro AVATAR TM 360 ESP de Nicolet, com varredura de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>. As amostras de bentonitas foram caracterizadas na forma de pastilha feita a partir de 7,00 mg de argila e 0,100 g de KBr prensada a 5 toneladas por 30 segundos.

### **2.3.2 Difração de Raios X**

As medidas de DRX foram realizadas em aparelho XRD-6000 Shimadzu utilizando-se radiação Cuk $\alpha$ , tensão de 40 KV e corrente de 30 mA com 2 $\theta$  variando de 1,5 a 30 ° e velocidade de varredura de 0,02 °/min. Para a análise de DRX foram utilizadas cargas modificadas organicamente sob a forma de pó com granulometria inferior a 0,074 mm e para os compostos PET/bentonita esta análise foi realizada em corpos de prova moldados por injeção.

### **2.3.3 Análise Termogravimétrica**

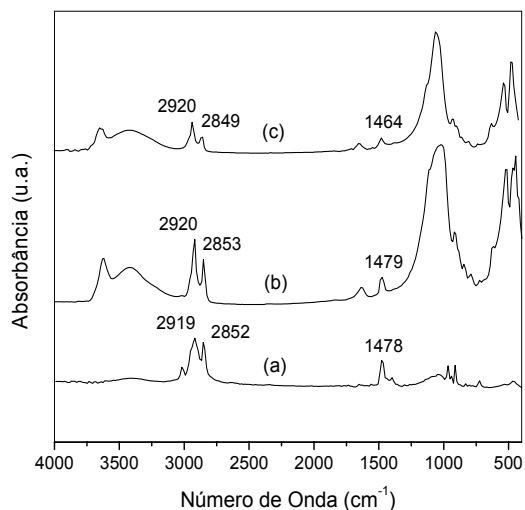
As análises de TG foram conduzidas em aparelho TGA S1H da Shimadzu empregando taxa de aquecimento de 10 °C/min e temperatura de 25 a 900 °C sob atmosfera de nitrogênio. Para realização desta análise utilizou-se amostras como descritas no item 2.3.2.

### 2.3.4 Propriedades Tênséis

Os compostos de PET/bentonita foram caracterizados mecanicamente em tração segundo as normas ASTM D638. Estes ensaios foram realizados a temperatura ambiente usando-se uma máquina universal de ensaios Lloyd LR-10KN empregando-se uma taxa de deslocamento de 4 mm/min.

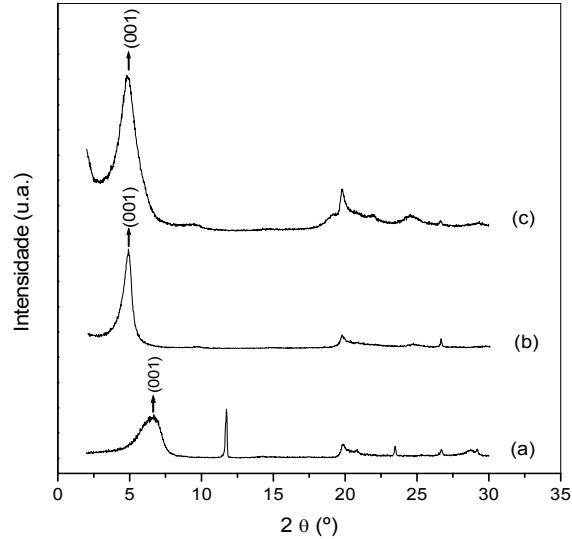
## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros no infravermelho dos sólidos, sal Cetremide, ASCM e Cloisite 30B são apresentados na Figura 1. O sal orgânico, Cetremide usado na organofilização da bentonita ASCM apresenta uma banda de estiramento C-H em 3020  $\text{cm}^{-1}$  característica dos cátions alquil amônio. As bandas em 2920 e 2853  $\text{cm}^{-1}$  para a ASCM, e em 2920 e 2849  $\text{cm}^{-1}$  para a Cloisite 30B, são correspondentes aos modos de vibração assimétrico e simétrico do grupo  $\text{CH}_2$  respectivamente.<sup>(8-10)</sup> Em 1479 e 1464  $\text{cm}^{-1}$  são caracterizadas as deformações assimétricas dos grupos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$  indicando a presença do surfactante nas argilas ASCM e Cloisite 30B.<sup>(9)</sup>



**Figura 1.** Espectros no infravermelho dos sólidos, sal Cetremide (a), ASCM (b), e Cloisite 30B (c).

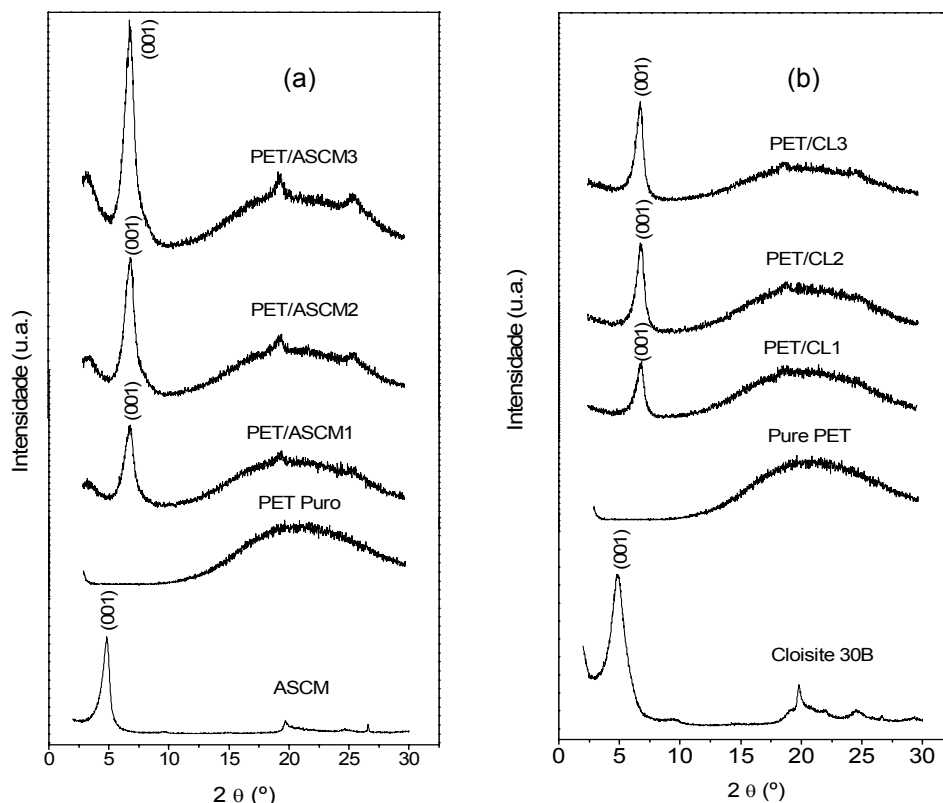
Os difratogramas da bentonita modificada organicamente, ASCM e organofílica comercial, Cloisite 30B, são apresentados na Figura 2. Os dados de DRX da argila ASCM mostram um deslocamento da posição do plano (001) para ângulos inferiores,  $2\theta$  em  $4,82^\circ$ , refletindo um aumento na distância basal,  $d_{(001)}$ , de 1,3 nm (ASCN) para 1,8 nm (ASCM).<sup>(11)</sup> Estes dados confirmam a troca iônica no espaço entre as camadas da argila e, portanto, a obtenção de argilas organofílicas.<sup>(12)</sup> O espaço interlamelar  $d_{(001)}$ , das argilas ASCM e Cloisite 30B são equivalentes a 1,8 nm. Dessa forma, observa-se que, mesmo tendo utilizado distintas argilas e diferentes surfactantes estas apresentam-se semelhantes em relação ao  $d_{(001)}$ . Tal fato sugere que o incremento do espaçamento interlamelar basal das argilas organofílicas baseia-se no modo como a mesma se orienta entre as lamelas do argilomineral.<sup>(13)</sup>



**Figura 2.** Difratogramas das bentonitas, ASCM (a) e Cloisite 30B (b).

Os difratogramas do PET puro e dos compostos PET/ASCM e PET/CL contendo 1, 2 e 3 % em massa de argila são apresentados na Figura 3. Estes dados indicam que em todos os casos os espaçamentos interlamelares basais,  $d_{(001)}$ , das argilas nos compostos PET/bentonita apresentam-se reduzidos depois da incorporação do polímero. Analisando os compostos contendo 1, 2 e 3 % em massa de argilas organofílicas, ASCM e Cloisite 30B, observam-se resultados similares com  $d_{(001)}$  de 1,5 nm. No entanto, sugere-se que não há formação de um nanocompósito, uma vez que o espaçamento basal das organofílicas nos compostos PET/ASCM e PET/CL são inferiores ao  $d_{(001)}$  de ambas argilas, ASCM e Cloisite 30B, cujos espaçamentos interplanares são semelhantes a 1,8 nm. Assim, pode-se dizer que os resultados de DRX para os compostos com argila organofílica, PET/ASCM e PET/CL, apresentam uma morfologia de microcompósito.

Acredita-se que a afinidade carga/matriz é essencial para se obter nanocompósitos intercalado e/ou esfoliado e que o aumento da polaridade da superfície da argila aumenta a compatibilidade com a matriz polimérica polar.<sup>(14-18)</sup> Este fato não se verifica em nossos estudos utilizando PET/CL, uma vez que tanto a argila quanto o polímero apresentam grupos polares. Pode-se dizer que as condições de processamento têm sido, possivelmente, um fator limitante para a obtenção de nanocompósito para o composto PET/CL.



**Figura 3.** Difratomogramas do PET puro e dos compostos PET/ASCM (a) e PET/CL (b) contendo 1, 2 e 3 % em massa de argila.

A Tabela 1 apresenta os resultados das temperaturas de decomposição inicial, máxima e final para o PET puro e compostos PET/ASCM e PET/CL contendo 1, 2 e 3 % em massa de argila respectivamente. Analisando os compostos contendo 1, 2 e 3 % em massa de argilas organofílicas, PET/ASCM e PET/CL, as temperaturas  $T_{Di}$ 's são de 375, 369, 358, 332, 352 e 326 °C respectivamente, também inferiores àquela apresentada pelo PET puro. Observa-se através destes dados que o composto PET/CL, apresenta-se menos estável a decomposição que o composto PET/ASCM. Isto pode ser devido à decomposição do sal MT2EtOH utilizado na organofilização da argila Cloisite 30B durante as etapas de processamento. A temperatura de fusão do sal MT2EtOH é de 200 °C, ou seja, inferior a do sal Cetremide, em torno de 243 °C, o que pode ter acelerado a degradação do PET em elevadas temperaturas.<sup>(19)</sup> A preparação dos compostos de PET intercalados por fusão necessita de elevadas temperaturas podendo não apenas alterar a interface entre a carga e a matriz, mas também induzir a degradação do poliéster como descrito por XIAO et al.<sup>(20)</sup>

**Tabela 1.** Valores das temperaturas de decomposição do PET puro e dos compostos PET/ASCM e PET/CL com 1, 2 e 3 % em massa de argila.

Compostos	1º Etapa Decomposição			2º Etapa Decomposição	
	T <sub>Di</sub> (°C)	T <sub>Max</sub> (°C)	T <sub>Df</sub> (°C)	T <sub>Di</sub> (°C)	T <sub>Df</sub> (°C)
PET Puro	374,74	482,77	576,99	-----	-----
PET/ASCM1	375,06	486,87	554,35	588,09	827,14
PET/ASCM2	369,23	486,80	560,59	619,80	818,87
PET/ASCM3	358,92	475,93	511,92	511,92	616,64
PET/CL1	332,00	469,50	535,33	535,33	669,41
PET/CL2	352,48	477,79	569,46	569,46	798,62
PET/CL3	326,15	469,50	535,33	535,33	675,27

Os resultados das propriedades mecânicas de resistência a tração ( $\sigma$ ) e módulo de Young (E) do PET puro e dos compostos PET/ASCM e PET/CL com 1, 2 e 3 % em massa de argila são apresentados na Tabela 2.

Em se tratando de argilas organofílicas vale salientar que a compatibilidade da organofílica com a matriz polimérica é também de grande importância para formar um nanocompósito.<sup>(19)</sup> Analisando o composto PET/ASCM nota-se que os valores de  $\sigma$  apresentam-se similares aos obtidos pelo composto PET/CL e que o E apresenta discreto aumento para o composto contendo 3 % em massa de argila ASCM, PET/ASCM3. Este fato pode estar possivelmente associado a um aumento na cristalinidade favorecida pelo processo de injeção, assim como do efeito reforçante dos cristais da argila.<sup>(18)</sup>

**Tabela 2.** Valores das propriedades mecânicas do PET puro e dos compostos PET/ASCM e PET/CL com 1, 2 e 3 % em massa de argila.

Amostras	$\sigma$ (MPa)	$\Delta\%$	E (MPa)	$\Delta\%$
PET Puro	46,86±0,61	-	1859,30±70,63	-
PET/ASCM1	46,21±0,13	1,40	1909,60±62,73	2,70
PET/ASCM2	47,86±1,11	2,12	1906,70±84,62	2,54
PET/ASCM3	48,41±0,34	3,29	2004,70±35,26	7,82
PET/CL1	45,89±1,66	2,07	1923,10±30,51	3,43
PET/CL2	46,21±0,86	1,39	1940,12±19,71	4,34
PET/CL3	48,37±1,36	3,21	1965,60±14,32	5,71

## 4 CONCLUSÃO

Os dados de FTIR conjuntamente com os difratogramas confirmaram a obtenção da argila organofílica, ASCM. O DRX para os compostos PET/ASCM e PET/CL contendo 1 – 3 % em massa de bentonita apresentaram espaçamentos basais equivalentes a 1,5 nm e portanto, a obtenção de materiais com estrutura de microcompósito. Os resultados de TG dos compostos PET/ASCM mostraram-se mais estáveis termicamente do que as amostras, PET/CL. As propriedades de resistência à tração para ambos sistemas apresentaram-se similares e o módulo de Young mostrou discreto aumento para o composto, PET/ASCM3.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a Bentonit União do Nordeste – BUN e a Braskem pela doação dos materiais. A RENAMI e a CAPES pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- 1 WANG, K. H.; CHOI, M. H.; KOO, C. M.; CHOI, Y. S.; CHUNG, I. J. Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clays nanocomposites, **Polymer**, v. 42, p. 9819-9826, 2001.
- 2 TIDJANI, A.; WILKIE C. A. Photo-oxidation of polymeric – inorganic nanocomposite: chemical, thermal stability and fire retardancy investigation, **Polymer Degradation and Stability**, v. 74, p. 33-37, 2001.
- 3 AWAD, W. H.; GILMAN, J. W.; NYDEN, M.; HARRIS, R. H.; SUTTO, T. E.; CALLAHAN, J.; TRULOVE, P. C.; DELONG, H. C.; FOX, D. M. Thermal degradation studies of alkyl-imidazolium salts and their application in nanocomposites, **Thermochimica Acta**, v. 409, p. 3-11, 2004.
- 4 CHANG, J.; KIM, S. J.; JOO, Y. L.; IM, S. Poly(ethylene terephthalate) nanocomposites by in situ interlayer polymerization: the thermo-mechanical properties and morphology of the hybrid fibers. **Polymer**, v. 45, p. 919-926, 2004.
- 5 XIAO, J.; HU, Y.; WANG, Z.; TANG, Y.; CHEN, Z.; FAN, W. Preparation and characterization of poly(butylenes terephthalate) nanocomposites from thermally stable organic-modified montmorillonite, **European Polymer Journal**, v. 41, p. 1030-1035, 2005.
- 6 QIN, H.; ZHAO, C.; ZHANG, S.; CHEN, G.; YANG, M. Photo-oxidative degradation of polyethylene/montmorillonite nanocomposite, **Polymer Degradation and Stability**, v. 81, p. 497-500, 2003.
- 7 WAN, C.; QIAO, X.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y. Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC-clay nanocomposites. **Polymer Testing**, v. 22, p. 453-461, 2003.
- 8 MADEJOVÁ, J. FTIR techniques in clay mineral studies, **Vibrational Spectroscopy**, v. 31, p. 1-10, 2003.
- 9 KOZAK, M.; DOMKA, L. Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite, **Journal of Physics of Solids**, v. 65, p. 441-445, 2004.



- 10 XI, Y.; DING, Z.; HE, H.; FROST, R. L. Infrared spectroscopy of organoclays synthesized with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide, **Spectrochimica Acta Part A**, v. 61, p. 515-525, 2005.
- 11 OLPHEN, H. V. **An introduction to clay colloid chemistry**, 2nd ed., Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1991.
- 12 RODRÍGUEZ-SARMIENTO; D. C.; PINZÓN-BELLO. Adsorption of sodium dodecylbenzene sulfonate on organophilic bentonites, **Applied Clay Science**, v. 18, p. 173-181, 2001.
- 13 FU, X. A.; QUTUBUDDIN, S. Swelling behavior of organoclays in styrene and exfoliation in nanocomposites, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 283, p. 373-379, 2005.
- 14 CHO, J.; PARK, D. R. Nylon 6 Nanocomposites by melt compounding, **Polymer**, v. 42, p.1083-1094, 2001.
- 15 DENNIS, H. R. ; HUNTER, D. L.; CHANG, D.; KIM, S., WHITE, J. L; CHO, J. W.; PAUL, D. R. Effect of melt processing conditions on the extend of exfoliation in organoclay-based nanocomposites, **Polymer**, v. 42, 9513-9522, 2001.
- 16 LEE, K. M. ; HAN, C. D. Rheology of organoclay nanocomposites, effects of polymer matrixorganoclay compatibility and the gallery distance of organoclay, **Macromolecules**, v. 36, p. 7165-7178, 2003A.
- 17 LEE, K. M. ; HAN, C. D. Effect of hydrogen bonding on the rheology of polycarbonate / organoclay nanocomposites, **Polymer**, v. 44, p. 4573-4588, 2003B.
- 18 SÁNCHEZ-SOLÍS, A.; ROMERO-IBARRA, I.; ESTRADA, M. R.; CELDERAS, F.; MANERO, O. Mechanical and rheological studies on polyrthylene terephthalate-montmorillonite nanocomposites, **Polymer Engineering and Science**, v. 44, p. 1094-1102, 2004.
- 19 GUAN, G.; Li, C.; ZHANG, D. Spinning and properties of poly(ethylene terephthalate)/organomontmorillonite nanocomposite fibers, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 95, p. 1443-1447, 2005.
- 20 XIAO, J.; HU, Y.; WANG, Z.; TANG, Y.; CHEN, Z.; FAN, W. Preparation and characterization of poly(butylenes terephthalate) nanocomposites from thermally stable organic-modified montmorillonite, **European Polymer Journal**, v. 41, p. 1030-1035, 2005.