

INFLUÊNCIA DO TIPO DE TRATAMENTO E DO TEOR DE CARGA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE NANOCOMPÓSITOS DE PP/BENTONITA NACIONAL E IMPORTADA ⁽¹⁾

*Sueila Silva Araújo⁽²⁾,
Laura Hecker de Carvalho⁽³⁾,
Suédina Maria de Lima Silva⁽³⁾*

Resumo

Avaliar a influência do tipo de bentonita e teor de carga nas propriedades mecânicas dos sistemas polipropileno/bentonita nacional e importada. As bentonitas, nacional e importada, foram tratadas com dois sais quaternários de amônio (Dodigen e Cetremide) para obter as bentonitas organofílicas. A bentonita nacional empregada (Verde Lodo) foi proveniente do estado da Paraíba e a bentonita importada (Importada) foi proveniente do estado de Wyoming. As argilas organofílicas, em teores de 1% e 3% em massa foram incorporadas ao polipropileno (PP-H301) através do processo de intercalação por fusão, em uma extrusora dupla-rosca contra rotativa acoplada ao reômetro de torque Haake que operou a 210°C e 60 rpm. Os resultados dos testes mecânicos mostraram que o tipo de tratamento e o teor de bentonita afetaram as propriedades mecânicas dos sistemas PP/bentonita. Maiores valores de resistência a tração e módulo de elasticidade foram apresentados pelos sistemas contendo 1% em massa de bentonita tratada com o sal cetremide.

Palavras-chave: Nanocompósitos; Polipropileno; Bentonita.

⁽¹⁾ 60º Congresso Anual da ABM, 25 a 28 de Julho de 2005, Belo Horizonte - MG

⁽²⁾ Aluna de Graduação - DEMa/CCT/UFCG

⁽³⁾ Professora - DEMa/CCT/UFCG

⁽³⁾ Professora - DEMa/CCT/UFCG

^{2,3} Av. Aprígio Veloso, 882 - 58109-970 - Bodocongó - Campina Grande-PB.

e-mail: suedina@dema.ufcg.edu.br

INTRODUÇÃO

Nanocompósitos poliméricos são considerados uma nova classe de materiais híbridos, compostos por uma matriz polimérica orgânica na qual as partículas inorgânicas com dimensões nanométricas são dispersas dentro de uma matriz polimérica⁽¹⁾. Um dos mais promissores sistemas de nanocompósitos é o híbrido baseado em polímeros orgânicos e argilominerais inorgânicos consistindo de silicatos em camadas⁽²⁾. Nanocompósitos polímero/silicato em camadas são similares aos compósitos poliméricos normais em que eles usam cargas para obter propriedades as quais não são apresentadas pelo polímero não carregado. Entretanto, os nanocompósitos mostram melhoramento nas propriedades com níveis de cargas muito baixos (1-5% em massa) comparados com os compósitos carregados convencionalmente. Entre as propriedades melhoradas estão propriedades mecânicas, resistência térmica, estabilidade dimensional, retardamento de chama e propriedades de barreira. Isto é possível uma vez que as cargas nos nanocompósitos não estão apenas em escala nanométrica, em seu tamanho de partícula, mas dispersas e interagindo com o polímero em escala nanométrica^(3,4).

Entre os silicatos em camadas a argila mais empregada como carga nesta área de nanocompósitos polímero/silicatos em camadas é a bentonita, que tem como argilomineral predominante a montmorilonita do grupo das esmectíticas. A grande utilização dessa argila se deve a sua grande abundância, ao seu baixo custo e o mais importante à capacidade que essa argila tem de ser expandida e mesmo intercalada ou delaminada por moléculas orgânicas sob condições apropriadas. A bentonita apresenta uma estrutura em folhas ou camadas consistindo de duas camadas de tetraedros de sílica e uma camada central de octaedros de alumina. Cada camada de silicato tem um comprimento de aproximadamente 200nm e uma espessura de 1nm e o espaçamento interlamelar é também em torno de 1nm⁽⁵⁾. As intercamadas (galerias) são ocupadas por cátions trocáveis tipicamente Na^{+1} ou Ca^{+2} , os quais balanceiam a deficiência de carga devido as substituições isomórficas parciais de Al^{+3} por íons metálicos de menor valência, como por exemplo Fe^{2+} . A troca iônica dos cátions interlamelares por cátions orgânicos, particularmente íons alquil amônio, permite a modificação da superfície interlamelar e, assim, aumentando o espaçamento interlamelar pela intercalação de polímeros^(6,7). Este tipo de troca iônica é muito importante, uma vez que, a bentonita em seu estado natural é hidrofílica e dispersará bem apenas em polímeros muito polares ou em água. No caso de polímeros apolares, polímeros hidrofóbicos, tais como polipropileno, tratamento orgânico é necessário para tornar a superfície da argila hidrofóbica. Isto permitirá a argila tratada organicamente (argila organofílica) ser dispersa no polímero para dar origem a um nanocompósito.

As argilas organofílicas são amplamente utilizadas nas indústrias de fundição de metais, lubrificantes, tintas, adesivos, cosméticos e como componentes tixotrópicos em fluidos de perfuração de poços petróleo à base de óleo⁽⁸⁾. Recentemente, as argilas organofílicas estão sendo utilizadas como carga na obtenção de nanocompósitos visando promover mudanças nas propriedades mecânicas, físicas e químicas de matrizes poliméricas.

Os nanocompósitos polímero/argila podem ser obtidos por três métodos: polimerização *in situ*, intercalação a partir de uma solução e intercalação a partir do estado fundido⁽⁹⁾. Entretanto, desde que a possibilidade de intercalação por fusão direta foi demonstrada por Giannelis et al.⁽¹⁰⁾, esse método tem sido,

preferencialmente, empregado para a preparação de nanocompósitos poliméricos à base de poliolefinas.

Estudos sobre nanocompósitos PP/argila preparados especialmente pela intercalação por fusão têm sido reportados de acordo com alguns autores ⁽¹¹⁻¹⁹⁾. Nestes estudos, o PP usado foi quase sempre modificado com anidrido maleico, pois conforme reportado na literatura ^(7,20) devido à baixa polaridade do PP é difícil conseguir esfoliação e dispersão homogênea das camadas de silicato a nível nanométrico no polímero. Isto é principalmente devido ao fato de que, as camadas de silicato têm grupos hidroxila polares que são compatíveis apenas com polímeros contendo grupos funcionais polares. Entretanto, o aumento da quantidade de cadeias alquil resulta em camadas com cadeias alifáticas mais espessas, e assim as camadas de bentonita podem se tornar mais apolares e resultar na maior interação entre bentonita e PP.

Nesse estudo duas argilas comerciais: verde lodo, proveniente do estado da Paraíba e a sódica importada do estado de Wyoming foram sintetizadas empregando dois sais quaternários de amônio: cloreto de alquil dimetil benzil amônio (Dodigen) e brometo de cetil trimetil amônio (Cetremide). As argilas organofílicas obtidas foram incorporadas ao polipropileno não modificado através do processo de intercalação por fusão, empregando teor de 1% e 3% em massa de argila, utilizando uma extrusora dupla-rosca contra rotativa acoplada a um reômetro de torque Haake. A influência do tipo de bentonita e o teor de carga nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos foram avaliadas.

EXPERIMENTAL

Materiais

Para a preparação dos nanocompósitos empregou-se como matriz um polipropileno fornecido pela OPP Petroquímica Recife - PE, com uma larga distribuição de massa molar: PP – H 301 com índice de fluidez em torno de 10g/10min a 230°C/2,16Kg (ASTM D 1238). De acordo com a informação do fornecedor, este polímero é estabilizado com 0,10% do antioxidante Irganox B215TM fornecido pela Ciba Espacialidades Químicas Ltda. (São Paulo). O Irganox B215 é uma mistura de um fosfito, Irgafos 168TM e um antioxidante fenólico, Irganox 1010; em uma razão 2:1. O polímero é suficiente estabilizado para evitar a degradação durante a produção e armazenagem (tempo de prateleira). Como carga foram utilizadas: uma bentonita nacional proveniente do estado da Paraíba: verde lodo (VL) e uma bentonita norte-americana proveniente do estado de Wyoming nos EUA: sódica importada (I), com uma capacidade de troca de cátions (CTC) de 56 meq/100g e 80 meq/100g respectivamente. A bentonita nacional foi fornecida pela União Brasileira de Mineração (UBM) Campina Grande - PB e a bentonita norte-americana fornecida pela Bentonit União Nordeste Campina Grande - PB.

Os sais quaternários de amônio utilizados na síntese das argilas organofílicas foram: cloreto de alquil dimetil benzil amônio ($C_{12}H_{24}N^+(CH_3)_2CH_2C_6H_5Cl^-$, denominado Dodigen), fornecido pela Chemco e brometo de cetil trimetil amônio ($C_{12}H_{33}N^+(CH_3)_3Br^-$, denominado Cetremide), fornecido pela Vetec.

Preparação das Argilas Organofílicas

As argilas organofílicas foram sintetizadas empregando o seguinte procedimento: para o tratamento com Dodigen foram preparadas dispersões contendo 32g de argila em 768ml de água destilada. As dispersões foram preparadas, na temperatura ambiente ($25 \pm 5^\circ\text{C}$), adicionando-se a argila, aos poucos e com agitação mecânica concomitante. Depois de 20 minutos de agitação o Dodigen (20,4g) foi adicionado, e a agitação foi mantida por mais 20 minutos. No caso, da argila tratada com o Cetremide empregou-se 1600ml de água destilada, 32g de argila e 9,6g do Cetremide. Neste caso, as dispersões foram preparadas, a 80°C e a agitação foi mantida por 30 minutos. Completado o tempo total de agitação, os recipientes contendo as dispersões foram fechados e mantidos, à temperatura ambiente ($25^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$) por 24 horas. Passado esse tempo, as dispersões foram filtradas e lavadas com 2000ml de água destilada visando remover os íons Cl^- e Br^- . Os aglomerados obtidos foram mantidos em estufa, a $60^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$, por um período de 48 horas, e em seguida desaglomerados com o auxílio de almofariz manual e, posteriormente, passados em peneira ABNT N° 200 ($D = 0.074 \text{ mm}$).

Preparação dos Nanocompósitos PP/Bentonita

Na preparação dos nanocompósitos, a bentonita verde lodo (VL) e a sódica importada (I) foi incorporada ao PP através de uma mistura dispersiva em extrusora dupla rosca contra-rotativa acoplada ao Reômetro de Torque Haake, operando a 150°C na zona de alimentação e 210°C nas demais zonas. Visando avaliar a influência da intensidade do cisalhamento e tempo de residência, a velocidade de processamento de 60 rpm. Após extrusão, as amostras foram resfriadas ao ar ($25^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$), trituradas e, em seguida, secas em estufa por 6 horas a uma temperatura de $100^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$. Após secagem, foram moldados por compressão em moldes vazados na forma de corpos de prova de tração à temperatura de 210°C sob pressão de 120 Kg/cm^2 por 5 minutos, com pré-aquecimento de 5 minutos.

Caracterização

As bentonitas foram caracterizadas por: difração de raios-X (DRX); espectroscopia no infravermelho (FTIR) e inchamento de Foster. Os nanocompósitos foram caracterizados por testes mecânicos, particularmente: resistência à tração e módulo de elasticidade.

Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

As amostras de bentonita foram caracterizadas, por FTIR, na forma de pastilhas feitas a partir de 0,007g de argila e 0,1g de KBr prensadas em 5 toneladas durante 30 segundos empregando um espectrometro de infravermelho da marca AVATAR TM 360 ESP Nicolet com varredura de 4000 e 400 cm^{-1} .

Difração de raios-X (DRX)

As medidas de DRX foram conduzidas em aparelho Rigaku, modelo Miniflex Goniometer, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1504$), operando a 40kV e 40mA na

temperatura ambiente. Os difratogramas foram obtidos a partir de 2θ de 2 a 10° empregando uma taxa de varredura de 1° m^{-1} . A lei de Bragg, $\lambda = 2d\text{sen}\theta$, foi usada para calcular a distância interplanar basal (d_{001}).

Propriedades Mecânicas

Os nanocompósitos PP/bentonita nacional e importada foram submetidos a ensaios mecânicos para avaliar a resistência à tração, módulo de elasticidade e alongamento na ruptura, segundo a norma ASTM D638. Os ensaios foram conduzidos em máquina universal de ensaios Lloyd LR-10KN empregando uma taxa de deslocamento da travessa de 50mm/min.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros de infravermelho das argilas tratadas, com Dodigen e Cetremide e das argilas naturais estão apresentados nas Figuras 1(a) e 1(b).

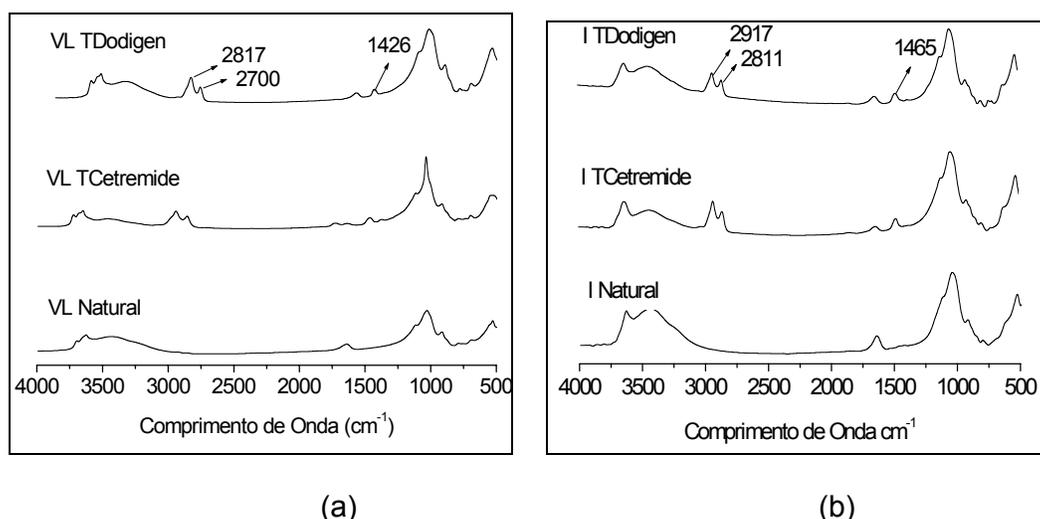


Figura 1. Espectros de infravermelho das bentonitas: (a) verde lodo (VL Natural), (VL TDodigen), (VL TCetremide) e (b) importada (I Natural), (I TDodigen), (I TCetremide).

Comparando os espectros de infravermelho das argilas naturais com os das argilas tratadas, observa-se que nas argilas tratadas há presença de novas bandas correspondentes ao sal alquil amônio. Uma banda na faixa de 2917 cm^{-1} correspondentes as vibrações de estiramento assimétrico do grupo CH_2 ; uma banda na faixa de 2700 a 2811 cm^{-1} corresponde as vibrações de estiramento simétrico do grupo CH_2 e uma banda na faixa 14280 a 1465 cm^{-1} corresponde as vibrações de flexão do grupo CH_3 . A presença das bandas devido aos grupos CH_2 e CH_3 nos espectros de infravermelho das argilas tratadas com os sais evidenciam a intercalação do cátion quaternário de amônio nos espaços interlamelares das bentonitas estudadas.

Os difratogramas de raios-X das bentonitas naturais e tratadas com os sais quaternários de amônio (Dodigen e Cetremide) estão apresentados nas Figuras 2 e 3, confirmaram a obtenção das argilas organofílicas, como indicado pela intercalação do cátion quaternário de amônio nos espaços interlamelares das argilas

estudadas. As argilas bentonitas verde-lodo e importada tratadas apresentaram uma distância interlamelar (d_{001}) superior à da natural (Tabela 1). Isto confirma a efetiva intercalação do cátion quaternário de amônio na argila tratada e, portanto, a obtenção da argila organofílica. A Tabela 1 mostra também que o sal Cetremide é capaz de ampliar mais a distância interlamelar das argilas estudadas do que o sal Dodigen.

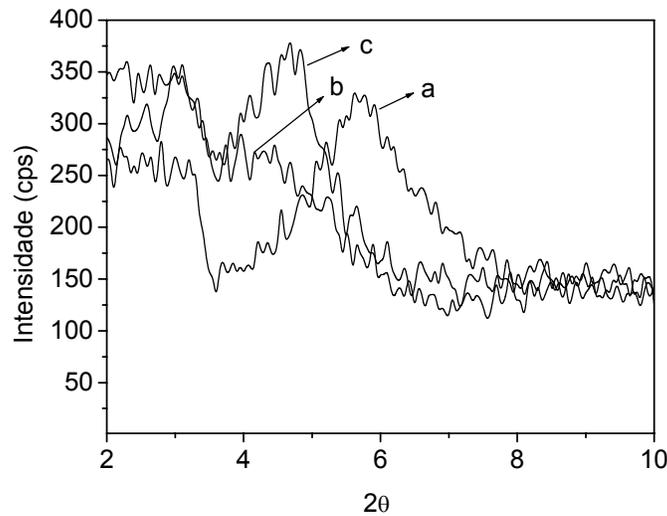


Figura 2. Difratograma das argilas: (a) verde lodo (VL Natural), (b) (VL TDodigen) e (c) (VL TCetremide).

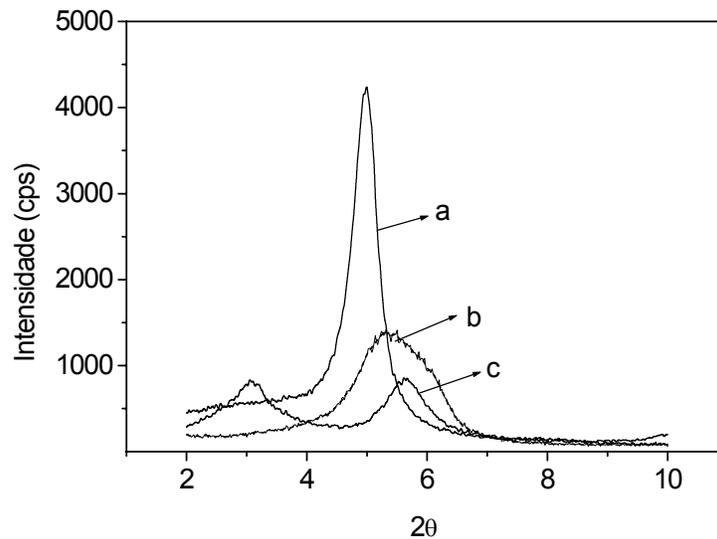


Figura 3. Difratograma das argilas: (a) importada (I Natural), (b) (I TDodigen) e (c) (I TCetremide).

Tabela 1. Distância interlamelar.

Bentonita	Distância interlamelar d_{001} (nm) das bentonitas		
	Natural	Tratada com Dodigen	Tratada com Cetremide
Verde lodo (VL)	1,55	2,00	3,53
Importada (I)	1,63	1,76	2,94

Os valores das propriedades mecânicas do PP puro e dos sistemas PP/bentonita verde lodo e importada, natural e tratada com Dodigen e Cetremide, apresentados nas Figuras 4 e 5, mostram o efeito do teor de carga e do tipo de bentonita empregada nas propriedades dos sistemas estudados.

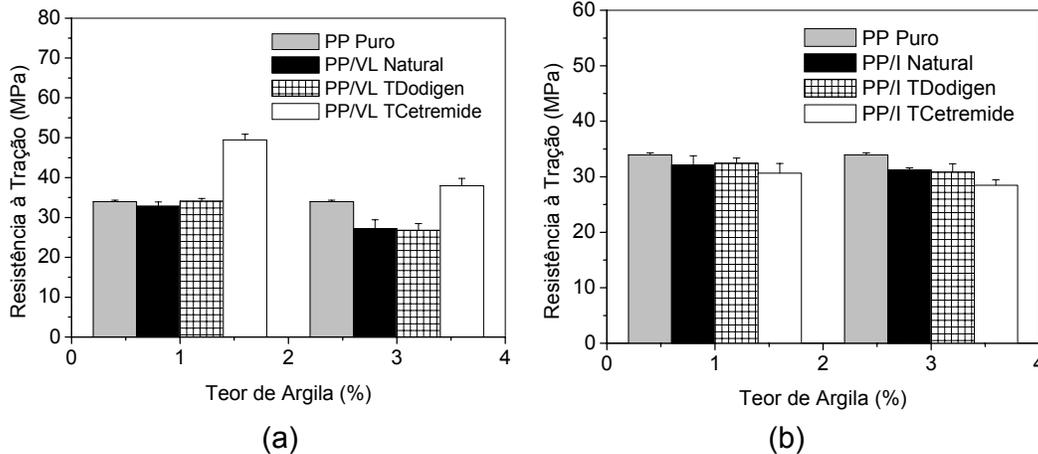


Figura 4. Resistência à tração do PP puro e dos sistemas PP/bentonita natural e tratada com Dodigen e Cetremide, processados na presença de 1% e 3% de argila na velocidade 60 rpm: (a) verde lodo e (b) importada.

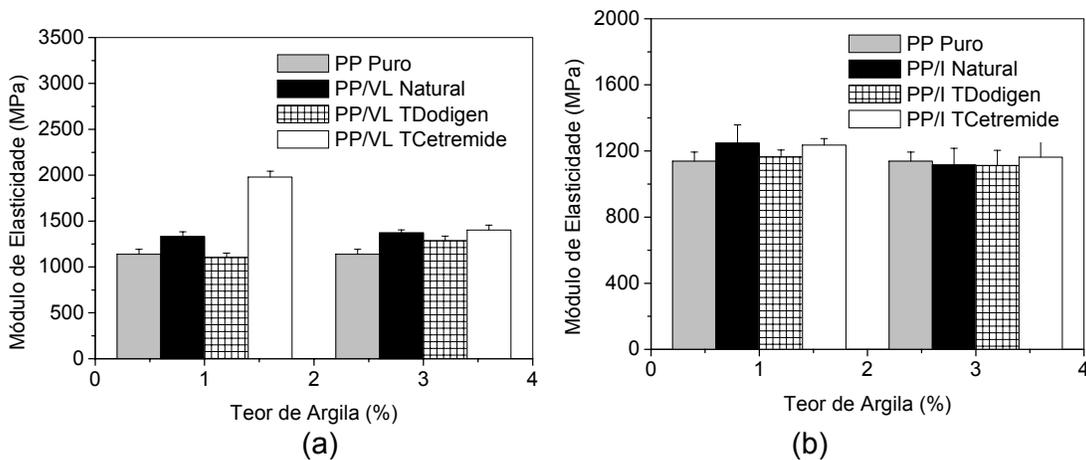


Figura 5. Módulo de elasticidade do PP puro e dos sistemas PP/bentonita natural e tratada com Dodigen e Cetremide, processados na presença de 1% e 3% de argila na velocidade de 60 rpm: (a) verde lodo e (b) importada.

Os resultados indicam que o tipo de bentonita e o teor de carga afetam as propriedades dos sistemas PP/bentonita. Em todos os sistemas investigados, observa-se melhores propriedades mecânicas a baixos teores de carga

(1% em massa), tanto a resistência à tração (Figura 4(a) e 4(b)) quanto o módulo de elasticidade (Figura 5(a) e 5(b)) tenderam a decrescer à medida que o teor de carga aumentou. Teores mais elevados de carga (3% em massa) podem resultar na inevitável agregação das partículas de carga o que leva a diminuição da área superficial específica e conseqüentemente a diminuição da interação polímero/carga, resultando nos menores valores de propriedades mecânicas. Sendo assim, fica evidenciado que baixos teores de carga (1% em massa) contribuem para uma maior delaminação e dispersão da carga.

Comparando com o polímero puro, os sistemas PP/bentonita, processados na presença de 1% em massa de argila, apresentaram maiores valores de módulo de elasticidade e a resistência à tração.

Para maiores teores de carga (3% em massa) todos os sistemas investigados apresentaram valores de resistência à tração, menores que os da matriz. Por outro lado, os valores de módulo foram superiores ao da matriz, indicando o efeito reforçante da argila o que está de acordo com os dados de LIU & WU⁽¹⁷⁾.

O tipo de bentonita também teve uma influencia considerável nas propriedades mecânicas dos sistemas PP/bentonita nacional e importada. Uma vez que a bentonita verde lodo apresenta mais impurezas do que a importada, o desempenho mecânico dos nanocompósitos PP/bentonita verde lodo é diminuindo, pois as impurezas podem agir como concentradores de tensão, permitindo a iniciação e propagação de falhas, diminuindo, conseqüentemente as propriedades mecânicas.

CONCLUSÃO

Os espectros de infravermelho (FTIR) das argilas organofílicas sintetizadas mostraram a intercalação dos cátions quaternários de amônio.

Os difratogramas de raios-X (DRX) das argilas verde lodo e sódica importada tratada com os sais quaternários de amônio (Dodigen e Cetremide), mostraram que a distância interlamelar (d_{001}) aumentou, o que evidencia a intercalação do cátion orgânico. A maior distância interlamelar foi apresentada pelas argilas estudadas tratadas com o Cetremide.

As propriedades mecânicas dos sistemas foram influenciadas pelo tipo de bentonita e o teor de carga.

Os melhores resultados das propriedades mecânicas foram apresentados pelos sistemas PP/bentonita na presença de 1% em massa de argila.

Agradecimentos

Os autores agradecem a UBM e a BUN pela doação das argilas, a OPP Petroquímica pela doação do polímero, ao CNPq e a RENAMI pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SAUJANYA, C.; RADHAKRISHNAN, S. Polymer, 42, 6723-6731(2001).
2. YAO, K. J.; SONG, M.; HOURSTON, D. J.; LUO, D. Z. Polymer, 43, 1017-1020 (2002).

3. TIDJANI, A.; WILKIE, C. A. Polymer Degradation and Stability, 74, 33-37, (2001).
4. KAEMPFER, D.; THOMANN R.; MULHAUPT R. Polymer, 43, 2909-2916 (2002).
5. WAN, C.; QIAO, X.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y. Polymer Testing, 22, 453-461(2003).
6. QIN, H.; ZHAO, C.; ZHANG, S.; CHEN, G.; YANG, M. Polymer Degradation and Stability, 81, 497-500 (2003).
7. KOH, S.; DIXON, J. B. Applied Clay Science, 18, 111-122 (2001).
8. DÍAZ, F. R. VALENZUELA. Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom), Florianópolis-SC, 43201-43213 (1999).
9. LÓPEZ, G. D; PICAZO, O., MERINO; J. C.; PASTOR, J. M. European Polymer Journal, 39, 945-950 (2003).
10. VAIA, R. A.; ISHII, H.; GIANNELIS, E. P. Chem. Mater. 5, 1694-1696 (1993).
11. HAMBIR, S.; BULAKH N.; KODGIRE P.; KALGAONKAR R.; JOG J.P. J. Polym Sci, part B: Polym Phys, 39, 446-496 (2001).
12. KUROKAWA, Y.; Yasuda H.; Oya A. J. Mater Sci Left, 15, 1481-1484 (1996).
13. KIM, J.; Lee, J.S.; Lee, J.W. Proc Int Congr Rheol 13th, 4, 33-38 (2002).
14. KODGIRE, P.; Kalgaonkar R.; Hambir, S.; Bulakh, N.; Jog, J.P. Appl Polym Sci, 81, 1786-1878 (2001).
15. LEE, S.; Park, J.S.; Lee H. Polym Mater Sci Eng , 83, 417 (2001).
16. LIU, X.; WU, Q. Polymer 42, 10013-10019 (2001).
17. LIU, X.; WU, Q.; L. A. BERGLUND; J. FAN; Z. QI. Polymer 42, 8235-8239 (2001).
18. NAM, P. H; MAITI, P.; OKAMOTO, M.; KOTAKA, T., HASEGAWA ,N.; USUKI, A. Polymer, 42, 9633-40 (2001).
19. OKAMOTO, M.; NAM P.H.; MAITI P.; KOTAKA T.; NAKAYAMA T.; TAKADA M.; OSKIMA M.; USUKI A.; HASEGAWA N.; OKAMOTO H. Nano Left, 1, 503-508 (2001).
20. LEBARON, P. C.; WANG, Z.; PINNAVAIA, T. J. Applied Clay Science 15, 11-29 (1999).

INFLUENCE OF THE TYPE OF BENTONITE AND FILLER CONTENT ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES PP/ BENTONITE NATIONAL AND WYOMING

*Sueila Silva Araújo
Laura Hecker de Carvalho
Suédina Maria de Lima Silva*

Abstrat

This work deals with the effects of type bentonite and filler content on the mechanical properties of PP/bentonite systems. The bentonite employed here was verde lodo form Paraíba and from Wyoming, USA. Both natural and modified bentonites were used as fillers. Two different clay modifications were employed, i.e., by an alquil dimethyl benzyl ammonium chloride salt (Dodigen) and by a cetyl trimethyl ammonium bromide (Cetremide). The clays were incorporated onto PP by fusion intercalation in a counter-rotating twin-screw extruder coupled to a Haake-Büchler System 90 Torque Rheometer operating at 210°C and at speed rate, namely, 60 rpm. The samples were extruded, cooled to room temperature, ground and compression molded before mechanical and thermal characterization. Our results indicate that best mechanical properties were displayed by the nanocomposites processed at 60 rpm. For the systems investigated the clay modification that led to best overall properties was that with Cetremide

Key-words: Nanocomposites; Polypropylene; Bentonite