

NANOCOMPÓSITOS DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) (PET)/BENTONITA ARGEL¹

*Itamara Farias Leite²
Walber Alexandre do Nascimento³
Suédina Maria de Lima Silva⁴*

RESUMO

Várias quantidades (1, 2 e 3% em massa) de uma bentonita não modificada (Argel) foram dispersas em uma matriz de PET virgem, pelo processo de intercalação por fusão. Medidas de difração de raios-X (XDR) indicaram que as distâncias interplanares basais dos sistemas PET/bentonita contendo 2% e 3% em massa de argila foram superiores as da argila, o que evidenciou a intercalação do PET entre as camadas de silicato da argila. Os testes de resistência ao impacto mostraram que a argila aumentou a tenacidade do PET, principalmente para o caso onde 1 e 2% de carga foram empregados. A bentonita Argel também atuou como agente de nucleação para o PET.

Palavras-chave: Nanocompósitos; PET; Bentonita.

¹ 60º Congresso Anual da ABM, 25 a 28 de julho de 2005 – Belo Horizonte-MG

² Mestranda em Ciências e Engenharia de Materiais PPG-CEMat/CCT/UGCG, Av. Aprígio Veloso, 882, 58109-970, Bodocongó – Campina Grande/PB

³ Graduando em Engenharia de Materiais/CCT/UGCG

⁴ Professora DEMa - CCT/ UFCG – e-mail: suedina@dema.ufcg.edu.br

1 INTRODUÇÃO

Poli(tereftalato de etileno) (PET) tem encontrado uma variedade de aplicações tais como fibras, garrafas, filmes e como plásticos de engenharia para automóveis e eletroeletrônicos devido ao seu baixo custo e elevado desempenho (LEE et al, 2005, p. 1). O principal objetivo do desenvolvimento de nanocompósitos de PET/argila é melhorar as propriedades de barreira a gases que são requeridas para embalagens de alimentos. Outra finalidade do desenvolvimento destes nanocompósitos é para ser uma alternativa para o PET reforçado com fibras de vidro. Os nanocompósitos, ao contrário dos compósitos convencionais, apresentam melhora de propriedades empregando baixos teores de carga (1-5% em massa) conforme confirmado por vários autores (BOESEL & PESSAN, 2001, p. 1).

Dentre as argilas empregadas na síntese de nanocompósitos, a bentonita vem sendo muito utilizadas como carga para preparação de nanocompósitos de matriz polimérica. A grande utilização dessa argila se deve a sua abundância, ao seu baixo custo e o mais importante à sua capacidade de se expandir e mesmo ser 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 (distância interlamelar basal – d_{001}) em torno de 1nm (ANDRADE et al, 2004, p. 1358).

Vários métodos podem ser empregados para a síntese de nanocompósitos de PET/argila, ou seja, intercalação por solução, polimerização *in situ* e intercalação por fusão. A técnica de intercalação por fusão é particularmente atrativa devido à possibilidade de preparação dos nanocompósitos empregando equipamentos convencionais de processamento como extrusoras e injetoras. Entretanto, autores como (CHANG et al, 2004, p.919) acreditam que a polimerização *in situ* contribui para obtenção de um nanocompósitos de estrutura esfoliada de forma mais efetiva do que o método de intercalação por fusão. Entretanto, devido a praticidade da intercalação por fusão, neste estudo nanocompósitos de PET/bentonita foram preparados empregando esta técnica. Para tanto, uma bentonita do tipo Argel proveniente das Jazidas de Boa Vista – Estado da Paraíba foi utilizada nos teores de 1, 2 e 3% em massa, na preparação de nanocompósitos de PET/bentonita.

2 EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

Para a preparação dos nanocompósitos foi utilizada como matriz polimérica o poli(tereftalato de etileno) (PET), BG1180-W, com viscosidade intrínseca de 0.80 ± 0.02 dl/g (ASTM D4603-03), densidade de 1.39 g/cm³ (ASTM D2244-02) e ponto de fusão 247 ± 3 °C (ASTM D2244-02) fornecidos pela Braskem/BA sob a forma de pellets de coloração branca. A bentonita do tipo Argel, proveniente das jazidas de Boa Vista – Estado da Paraíba foi

fornecida pela Bentonit União do Nordeste (BUN) – Campina Grande/PB na forma de pó com tamanho médio de partícula inferior a 0.074 mm.

2.2 Métodos

2.2.1 Preparação dos nanocompósitos PET/bentonita Argel

Inicialmente, foram preparados concentrados (1:1) de PET com bentonita Argel não modificada em misturador interno (Rheomix 600) do Reômetro de Torque Haake, operando a 260 °C, 60 rpm por 10 min e utilizando rotores do tipo roller. Antes do processamento, a bentonita Argel e o PET foram secos em estufa a 160°C por 6h. O concentrado obtido foi adicionado a matriz polimérica (PET) em quantidades necessárias para obtenção de teores de 1, 2 e 3% em massa de argila nos sistemas de PET/bentonita. As misturas foram processadas em extrusora dupla rosca contra-rotativa acoplada ao Reômetro de Torque Haake. As condições de processamento empregadas foram: temperatura de 275°C em todas as zonas de aquecimento e velocidade de 60 rpm. O material extrusado foi resfriado em água, a temperatura ambiente, para em seguida ser triturado, seco (160°C por 6h) e injetado na forma de corpos de prova de impacto (ASTM D256). Para tal, empregou-se uma injetora Fluidimec S.A.I.C, modelo H30T – 40g, operando a 260°C. Os corpos de prova de PET puro (PET sem argila) denominado PET e de PET contendo 1%, 2% e 3% em massa de bentonita Argel denominado, respectivamente, PET1, PET2 e PET3 foram caracterizadas por difração de raios-X (XDR), espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e resistência ao impacto.

3.3 Caracterização

2.3.1 Difração de raio-X

As medidas de XDR foram conduzidas em aparelho Rigaku, modelo Miniflex Goniometer, utilizando radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 40KV e corrente de 30mA com 2θ variando de 2° a 30°. A lei de Bragg, $\lambda = 2d\sin\theta$, foi usada para calcular a distância interplanar basal (d_{001}).

2.3.2 Calorimetria exploratória diferencial

As análises de DSC foram conduzidas em aparelho Perkin Elmer-DSC7 operando a uma taxa de 10 °C/min, de 30 a 350°C em atmosfera de ar empregando de 7 a 10mg de amostra. As transições térmicas foram obtidas na primeira corrida.

2.3.3 Propriedade mecânica

O PET não modificado (PET) e os sistemas PET/bentonita, contendo 1%, 2% e 3% em massa de argila (PET1, PET2 e PET3) foram submetidos a ensaios mecânicos de impacto para avaliar a influência da incorporação da bentonita na resistência ao impacto do PET. As amostras foram ensaiadas em

equipamento do tipo Resil 5.5 da marca CEAST com martelo de 2.75 J. Para cada composição empregou-se uma média de 6 corpos de prova.

Depois de medida a energia de cada corpo de prova em (J) foi calculado a resistência ao impacto de cada um, através da fórmula descrita abaixo.

$$R.I = \frac{E_{cp}(J) - E_{ar}(J)}{e(m)}$$

Onde: R.I – resistência ao impacto;
E_{cp} – energia do corpo de prova (J);
E_{ar} – energia do ar (J);
e – espessura (m).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de difração de raios-X (Figura 1) da bentonita Argel não modificada mostra um pico em 2θ de 6,81° que corresponde a um espaçamento basal - d₀₀₁ de 1,29 nm. Isto indica que esta bentonita é composta predominantemente de montmorilonita. Observa-se também a presença de outro pico em 2θ de 11,56° (d₀₀₁ = 0,76 nm) característico de impurezas, possivelmente a caulinita.

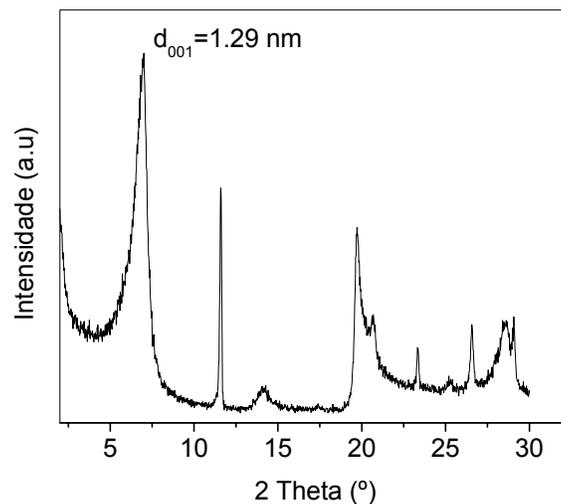


Figura 1. Difratograma da bentonita Argel não modificada.

Medidas de XDR (Figuras 1 e 2) indicam que o espaçamento interplanar basal d₀₀₁ = 1,29 nm (2θ = 6,80°) da bentonita Argel (Figura 1) foi aumentado para d₀₀₁ = 2,47 nm (2θ = 3,57°) no sistema com 2% de bentonita e para d₀₀₁ = 2,31 nm (2θ = 3,83°) no sistema com 3% de bentonita. Portanto, o sistema contendo 2% em massa de argila (PET2) apresentou espaçamento interlamelar superior ao apresentado pelo sistema contendo 3% em massa de argila (PET3). Isto indica que o menor teor de carga foi mais efetivo no aumento do espaçamento interplanar basal. Observa-se também que o PET2 e

PET3 apresentam, provavelmente, estrutura lamelar intercalada do tipo desordenada conforme evidenciado pelo forte alargamento do pico em 2θ . Com base nestes resultados pode-se concluir que nanocompósitos PET/bentonita, com estrutura intercalada desordenada, foi formado quando 2% e 3% em massa de bentonita Argel foi incorporada ao PET. Por outro lado, para o sistema contendo 1% de argila não houve o surgimento do pico característico da montmorilonita sendo a curva semelhante a do PET. As razões para tal comportamento podem ser: a não formação de nanocompósitos PET/bentonita; a formação de nanocompósitos com estrutura esfoliada (delaminada/desordenada) ou mesmo a pouca sensibilidade do equipamento na detecção de teores muito baixo de carga incorporada na matriz polimérica.

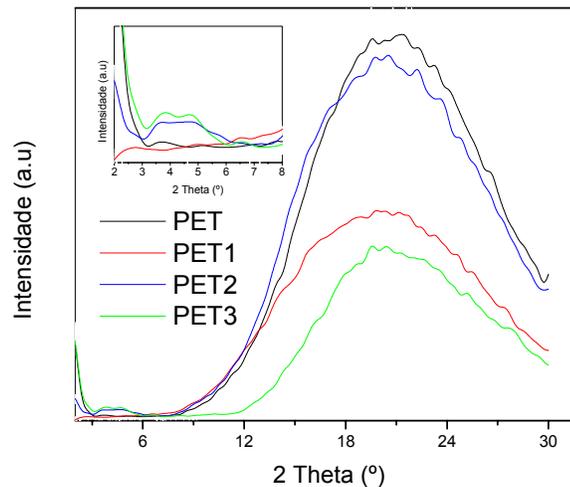


Figura 2. Difratograma do PET puro (PET) e dos sistemas PET/bentonita Argel contendo 1%, 2% e 3% em massa de argila (PET1, PET2 e PET3, respectivamente).

As propriedades de resistência ao impacto do PET puro e dos sistemas PET/bentonita Argel foram avaliadas e os resultados estão apresentados na Figura 3. Observa-se que a incorporação de bentonita ao PET resultou em um aumento considerável da resistência ao impacto quando teores de 1% e 2% em massa de bentonita foram incorporados. Para 1% de bentonita o aumento foi de 16,84% e para 2% de bentonita de 10,39%. Para o sistema PET/bentonita contendo 3% de carga, a resistência ao impacto foi inferior a apresentada pelo PET puro. Elevados teores de bentonita podem resultar na agregação de partículas de argila e na menor área superficial, o que contribui para uma menor interação polímero-carga resultando assim na diminuição da resistência ao impacto.

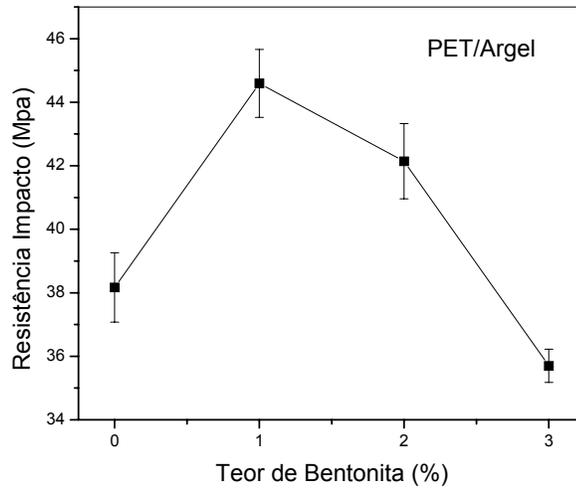


Figura 3. Resistência ao impacto do PET puro (PET) e dos sistemas PET/bentonita Argel contendo 1%, 2% e 3% em massa de argila (PET1, PET2 e PET3, respectivamente).

Os valores das transições térmicas do PET puro e dos sistemas PET/bentonita Argel determinados por DSC estão representados na Tabela 1 e Figura 4. De acordo com estes resultados verifica-se que as Tg's dos sistemas PET/bentonita foram inferiores a do PET, indicando uma maior restrição da mobilidade livre da matriz, conforme esperado. Uma vez que os teores de carga empregados são muitos baixos, estes teriam pouco efeito na restrição da mobilidade das cadeias poliméricas. Portanto, a explicação para tal efeito seria a formação de nanocompósitos corroborando com os resultados de XDR. A temperatura de cristalização sob aquecimento (T_c) do PET também diminuiu com a incorporação de bentonita evidenciando o efeito nucleante desta carga para o PET o que está de acordo com os dados de calor de fusão (ΔH_m), ou seja, aumento do grau de cristalinidade do PET com a incorporação de carga. No que diz respeito a temperatura de fusão não houve, praticamente, variação.

Tabela 1. Valores das transições térmicas determinadas por Calorimetria Exploratória Diferencial

Amostras	Tg (°C)	Tc (°C)	Tm (°C)	ΔH_m (J/g)
PET	74,34	132,66	254,25	12,48
PET1	70,68	127,95	252,35	20,01
PET2	66,36	127,5	253,47	16,49
PET3	70,18	128,78	254,65	14,03

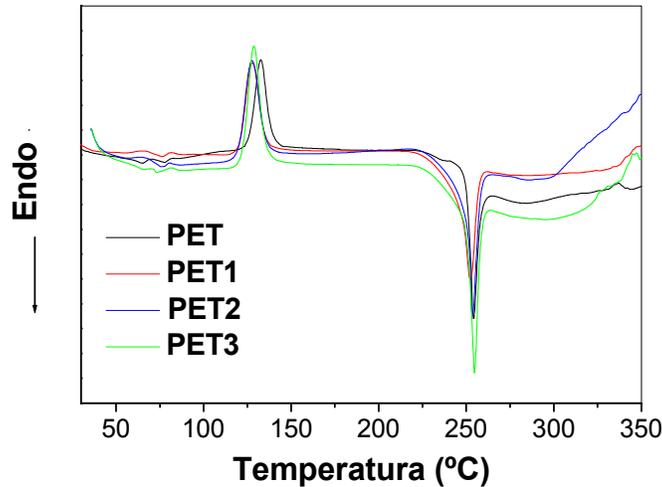


Figura 4. Transições térmicas do PET puro (PET) e dos sistemas PET/bentonita Argel contendo 1%, 2% e 3% em massa de argila (PET1, PET2 e PET3, respectivamente).

4 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos fica evidenciado que é possível sintetizar nanocompósitos PET/bentonita com estrutura intercalada desordenada, pelo processo de intercalação por fusão, empregando bentonita Argel não modificada em teores de 2% e 3% em massa e que a resistência ao impacto e as propriedades térmicas do PET foram melhoradas com a incorporação de baixos teores desta argila (1% e 2% em massa).

Agradecimentos

Os autores agradecem a Bentonit União do Nordeste – BUN pela doação da bentonita Argel e a Braskem pela doação do PET BG1180-W. A RENAMI e a CAPES pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LEE, S-S.; MA, Y. T.; RHEE, W-H. KIM, J. Exfoliation of Layered Silicate Facilitated by Ring-Opening Reaction of Cyclic Oligomers in PET-Clay Nanocompósitos. *Polymer*. P. 1-10. Jan . 2005.
2. BOESEL, L. F.; PESSAN, L. A. Propriedades Térmicas de Nanocompósitos PET-Argila. PPG-CEM/UFSCar. p.1-3. 2001).
3. ANDRADE, D. L. A. C. S.; ARAÚJO, S. S.; CARVALHO, L. H.; SILVA, S. M. L. CD-ROM Anais do XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química. P. 1357 – 1365. 2004).
4. CHANG, J. H.; 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*. Vol. 45. p. 919-926. 2004.

POLI(ETHYLENE TEREPHTHALATE) (PET)/BENTONITE ARGEL NANOCOMPOSITES¹

*Itamara Farias Leite²
Walber Alexandre do Nascimento³
Suédina Maria de Lima Silva⁴*

Abstract

Various amounts (1, 2 and 3wt%) of a non-modified bentonite clay (Argel) were dispersed in a poly(ethylene terephthalate) matrix (PET) by a melt intercalation process. XRD measurements indicate that the lamellar periodicity of Argel bentonite is increased in the system PET/bentonite with 2 and 3 wt%, with evidences intercalation of PET between silicate layers (lamellae) of the clay. Impact tests show that the clay increases the tenacity of the PET, more effective at loading of 1wt%. The Argel clay also presents great potential in the nucleation and cristalization of the PET.

Key-words: Nanocomposites; PET; Bentonite.

60º Congresso Anual da ABM, 25 a 28 de julho de 2005 – Belo Horizonte-MG

² Mestranda em Ciências e Engenharia de Materiais PPG-CEMat/CCT/UGCG, Av. Aprígio Veloso, 882, 58109-970, Bodocongó – Campina Grande/PB

³ Graduando em Engenharia de Materiais/CCT/UGCG

⁴ Professora DEMa - CCT/ UFCG – e-mail: suédina@dema.ufcg.edu.br