



RBES

Revista Brasileira de
Engenharia e Sustentabilidade

ISSN 2448-1661

Pelotas, RS, UFPel-Ceng

<https://periodicos.ufpel.edu.br/ojs2/index.php/RBES/index>

v.5, esp, p.38-43, dez. 2018

ORGANOFILIZAÇÃO DE ARGILA E SUA APLICAÇÃO COMO REFORÇO EM NANOCOMPÓSITOS COM MÁTRIZ DE POLICÁRBONATO/POLI(ACRILONITRILA-BUTADIENO-ESTIRENO)

CORREIO, J. E. G.¹; SILVA, G. E. H.¹; BEATRICE, C. A. G.¹; ROSA, P. R. R.¹; OLIVEIRA, A. D.¹.

¹UFPel - Universidade Federal de Pelotas.

Palavras-chave: esfoliação,
nanoargila, blendas poliméricas,
propriedades mecânicas

Resumo

A organofilização de argilas bentonitas com sal quaternário de amônio foi avaliada como meio de se obter nanopartículas de argila atuando como reforço em nanocompósitos com matriz de policarbonato/poli(acrilonitrila-butadieno-estireno). A caracterização por difração de raios-x da argila organofilizada mostra um aumento no espaçamento basal da montmorilonita quando comparada à argila natural. Os espectros de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier confirmaram a troca dos cátions inorgânicos da argila natural pelos cátions orgânicos de amônio do modificador orgânico. Os nanocompósitos foram preparados por mistura no estado fundido em uma extrusora monorosca. Os resultados mostraram um aumento de 49% na resistência ao impacto com a adição de 1% em massa de argila organofílica nos nanocompósitos quando comparado a blenda sem reforço. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostraram um refinamento na morfologia co-continua da blenda policarbonato/acrilonitrila-butadieno-estireno com a adição de 1% em massa de argila organofílica.

ORGANOFILIZATION OF CLAY AND ITS APPLICATION AS REINFORCEMENT IN NANOCOMPOSITES WITH POLYCARBONATE/POLY(ACRYLONITRILE-BUTADIENE-STYRENE) MATRIX

Keywords: exfoliation,
nanoclay, polymeric blends,
mechanical properties

Abstract

The organophilization of bentonite clays with quaternary ammonium salt was evaluated as a means to obtain clay nanoparticles acting as reinforcement in nanocomposites with polycarbonate/poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) matrix. The X-ray diffraction characterization of organophilized clay shows an increase in basal spacing of montmorillonite when compared to natural clay. The Fourier transform infrared spectroscopy spectra confirmed the exchange of the inorganic cations of the natural clay by the organic ammonium cations of the organic modifier. The nanocomposites were prepared by melt blending in a single screw extruder. The results showed an increase of 49% in impact strength with the addition of 1% by mass of organophilic clay in the nanocomposites when compared to the non-reinforced blend. Samples obtained by scanning electron microscopy showed a refinement in the co-continuous morphology of the polycarbonate / acrylonitrile-butadiene-styrene blend with the addition of 1% by mass of organophilic clay.

INTRODUÇÃO

As argilas têm sido utilizadas há muito tempo em nanocompósitos de matriz polimérica devido ao seu baixo custo e efeito como agentes de acoplamento em nanocompósitos que utilizam blendas poliméricas imiscíveis como matriz (TAGUET; CASSAGNAU; LOPEZ-CUESTA, 2014). A princípio as partículas de argila só podiam ser dispersas em microescala na forma de tactóides (FU; QUTUBUDDIN, 2001).

Na nova geração de nanocompósitos polímero/argila é possível adotar novos processos, como a esfoliação, para se obter nanocompósitos com partículas de argila na escala nanométrica (SINHA RAY; OKAMOTO, 2003). Nas últimas décadas, estudos desenvolvidos com nanocompósitos de polímero/nanoargila esfoliados estabeleceram que pequenas quantidades de argilas dispersas em uma matriz polimérica proporcionam excelentes propriedades mecânicas, térmicas e ópticas que aumentam seu valor tecnológico (KOTAL; BHOWMICK, 2015).

Uma das maneiras de se obter nanopartículas de argila esfoliada é através do processo de organofilização da argila (SINGLA; MEHTA; UPADHYAY, 2012). Quando a argila organofilizada (AO) é misturada à uma matriz polimérica a delaminação das camadas de argila é facilitada causando sua completa esfoliação (LEBARON; WANG; PINNAVAIA, 1999).

Em blendas de polímeros imiscíveis a utilização de AO como reforço em nanocompósitos para aplicações estruturais é ainda mais promissora, pois além de atuar como reforço mecânico a argila ainda pode atuar como agente de acoplamento (LUNA; FILIPPONE, 2016). Neste trabalho estudou-se o processo de organofilização da argila, pela troca dos cátions interlamelares da argila natural por cátions quaternários de amônio, e o efeito da AO nas propriedades mecânicas de nanocompósitos com matriz de PC/ABS.

MATERIAL E MÉTODOS

Materiais

Foram utilizados como matriz polimérica a mistura do policarbonato (PC), com nome comercial de LT 1100 e o acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS),

designado comercialmente como AE8000. A argila utilizada como reforço foi obtida a partir da argila bentonita cálcica com capacidade de troca catiônica (CTC) de 135 meq/100g de argila (medida pelo método de adsorção de azul de metileno). Para o tratamento da argila foi utilizado o sal Brometo de Alquiltrimetilamonio e denominado comercialmente como Cetrimide.

Tratamento da argila

Para se obter uma melhor dispersão da argila na matriz polimérica foi realizado o processo de organofilização com sal quaternário de amônio Cetrimide. A AO foi obtida pela substituição dos cátions interlamelares da argila natural por cátions quaternários de amônio seguindo a metodologia descrita por BARBOSA et al. (2006). No processo de organofilização a argila natural (AN) foi dispersa em água à 80 °C e em seguida adicionou-se a quantidade do sal quaternário de amônio correspondente à 100% do valor de CTC da argila. O sistema foi mantido sob agitação por 20 min com posterior repouso de 24 h. O material obtido foi lavado abundantemente com água deionizada e o produto não passante seco em estufa a 60 °C por 48 h.

Caracterização da argila

A organofilização da argila aumenta o espaçamento interlamelar de sua estrutura devido a troca dos íons Ca^{2+} da argila bentonita cálcica pelo cátion quaternário de amônio. A difração de raios-X (DRX) permite a medição do espaçamento interlamelar da estrutura das argilas, o que torna esta técnica ideal para avaliação do tratamento utilizado neste trabalho. Para a avaliação da organofilização da argila foi utilizado um equipamento da marca Bruker, modelo D8 ADVANCE. As análises foram feitas utilizando a radiação $\text{K}\alpha$ de Cobre ($\lambda_{\text{Cu}} = 1,5418\text{\AA}$), ângulo de varredura de 2° a 40° e velocidade 1°/min. A avaliação do espaçamento interlamelar foi feito através da aplicação da Lei de Bragg segundo a Eq.1.

$$n\lambda = 2d \cos\theta \quad (1)$$

Onde:

n - um número inteiro;

λ - comprimento de onda do feixe de raios-X incidente (\AA);

d - espaço entre as camadas atômicas (\AA);

θ - ângulo de incidência (°).

Para a avaliação das interações químicas entre os componentes das misturas foi utilizada a análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo IRPrestige-21. As análises foram realizadas em duplicata, utilizando a região 600 a 4000 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} .

Processamento

A blenda PC/ABS e o nanocompósito (PC/ABS)/AO foram obtidos por mistura no estado fundido em uma extrusora de rosca simples CIOLA modelo MEP-18 com diâmetro de rosca de 18mm, L/D 22 com duas zonas de aquecimento e controle de temperatura na matriz. Para processamento, foram utilizadas temperaturas de 120°C e 190°C nas zonas de aquecimento da extrusora, 190°C na matriz e velocidade da rosca de 60rpm.

Para o melhor processamento dos nanocompósitos produzidos, a AO foi incorporada à matriz na forma de masterbatch, o qual foi produzido com teor de 20% de AO dispersos em ABS. Para o preparo do masterbatch, 16g de ABS foram moídas e dissolvidas em 150ml de acetona a 50°C. Em seguida, adicionou-se 50ml de uma dispersão, contendo 4g de AO em acetona, previamente sonicada por 30 minutos em ultrassom de banho. A mistura foi mantida sob agitação a 50°C por 30 minutos e então preservada em capela para devida exaustão dos gases até que a acetona tenha evaporado completamente. A camada polimérica remanescente no fundo do recipiente foi então granulada e mantida em estufa a 60°C por 24h.

A proporção dos componentes utilizados foi feita de maneira a se obter o nanocompósito (PC/ABS)/AO com 1% de AO na composição. A blenda sem reforço e o nanocompósito (PC/ABS)/AO foram processados com a composição de PC/ABS na proporção de 50/50%.

Caracterização Mecânica

A caracterização mecânica da blenda PC/ABS e do nanocompósito (PC/ABS)/AO foi realizada através de ensaios de tração uniaxial e resistência ao impacto. Para realizar os ensaios mecânicos a blenda PC/ABS e o nanocompósito (PC/ABS)/AO foram

submetidos ao processo de moldagem por injeção. Para isto, foi utilizada uma injetora de bancada da marca AX Plásticos modelo AXINJET com molde de aço inoxidável nas dimensões da norma ASTM D 638 tipo IV, para os testes de tração, e ASTM D 256A, para os testes de impacto.

Os ensaios de resistência mecânica sob tração foram realizados em uma máquina universal para ensaios mecânicos, marca Emic modelo E3000. Os ensaios foram realizados em quintuplicata, temperatura ambiente, célula de carga de 50KN, velocidade de deformação de 10 mm/min.

A resistência ao impacto foi medida em corpos de prova com entalhe, em quintuplicata, utilizando um equipamento de impacto tipo pêndulo Ceast, modelo RESIL 25, acoplado a um sistema de aquisição de dados DAS 4000. Os corpos de prova obtidos por moldagem por injeção foram entalhados em uma máquina de entalhe marca CEAST, com profundidade de 2,54 \pm 0,1 mm, com velocidade mínima de entalhe e segundo a norma ASTM D256.

Caracterização morfológica

Para avaliação morfológica das fases da blenda e do nanocompósito foram feitas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície das amostras fraturadas criogenicamente. Para observar a morfologia das fases na blenda e nanocompósitos, as superfícies foram submetidas a ataque químico para remoção da fase PC. Para remoção da fase PC foi utilizado um ataque básico submetendo a superfície à uma solução aquosa de NaOH (30%p/v) por 20 minutos a temperatura ambiente. As superfícies passaram pelo processo de metalização em um equipamento sputtering da marca Sanyu Electron, modelo SC-701 até a obtenção de uma nanocamada de ouro. Posteriormente, as amostras com camada metálica foram observadas em um equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura da marca Shimadzu, modelo SSX-550.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de raios-X da AN e AO são apresentadas na Figura 1. O resultado para a AN mostra picos de 2 θ em 8,82° e 19,96°, correspondes

planos (001) e (020) respectivamente, o que confirma a presença predominante de montmorilonita na argila utilizada (LEITE; RAPOSO; SILVA, 2008; LUCIAN, 2016). O difratograma da AN também indica a presença de quartzo como mineral acessório com picos em 20,86°, 26,63° e 36,51° (VARELA et al., 2005). O resultado para a AO apresenta um deslocamento da

posição do pico referente ao plano (001) para ângulos inferiores, 2 θ em 4,55°, refletindo um aumento na distância basal, d(001), de 10Å (AN) para 19Å (AO). Estes dados confirmam a troca iônica no espaço interlamelar da argila e, portanto, a obtenção de argilas organofílicas.

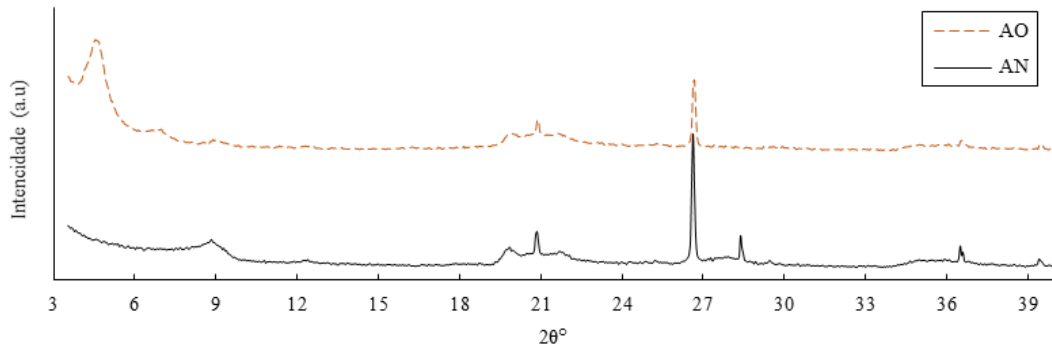


Figura 1. DRX da argila antes (AN) e após (AO) o tratamento a et al. (2003)

Na Figura 2 pode-se observar o resultado da análise de FTIR para a AN e AO. Para o espectro da AN verificam-se as bandas características em 3626 cm⁻¹ referente a vibração axial da ligação O-H, em 1635 cm⁻¹ devido a vibração angular H-O-H, em 991 cm⁻¹ e 1076 cm⁻¹ devido a vibração axial da ligação Si-O, em 626 cm⁻¹

e 916 cm⁻¹ as bandas referentes a ligação Al-O e em 777 cm⁻¹ 894 cm⁻¹ devido os modos de vibração (Al, Mg)-OH (GÜNISTER et al., 2007). Estas bandas são características da montmorilonita, o que confirma a predominância deste argilomineral na argila utilizada (OLIVEIRA et al., 2016).

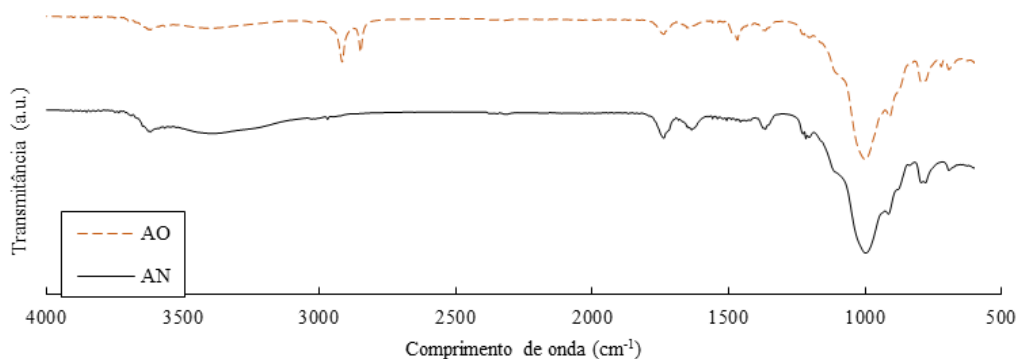


Figura 2. : Espectro FTIR da argila antes (AN) e após (AO) o tratamento

Pode-se destacar para a amostra AO as bandas em 2916 cm⁻¹ e 2848 cm⁻¹ referentes a vibração axial da ligação C-H alifática e em 1467 cm⁻¹ referente a vibração angular assimétrica da ligação C-H. Esses picos são característicos de moléculas orgânicas como a do surfactante utilizado na modificação e confirmam a intercalação do surfactante na estrutura da argila (GUILHERME et al., 2010).

A Figura 3 mostra os resultados obtidos na caracterização mecânica da blenda PC/ABS e nanocompósito (PC/ABS)/AO. A análise estatística

dos resultados foi feita pelo método da mínima diferença significativa de Fischer (LSD) (WILLIAMS; ABDI, 2010).

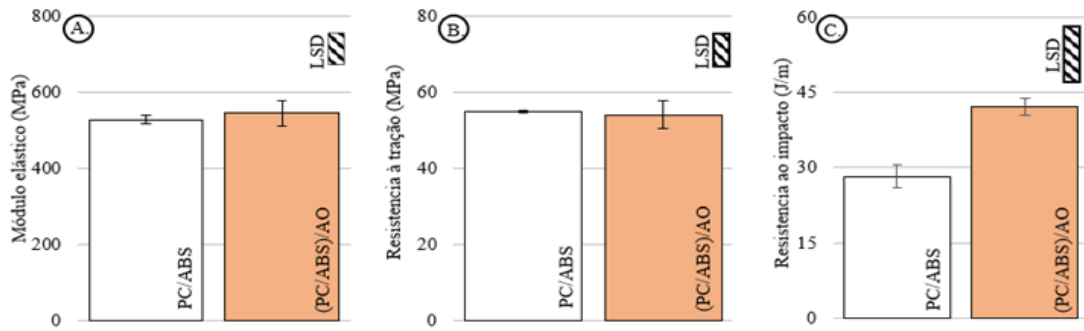


Figura 3. Propriedades mecânicas da blenda de PC/ABS e nanocompósito(PC/ABS)/AO. A) Módulo elástico (LSD = 86 MPa). B) Resistência a tração (LSD = 9 MPa). C) Resistência ao impacto (LSD = 11 J/m)

Frente a análise estatística, os resultados obtidos para os testes de tração não mostram qualquer alteração nas propriedades da blenda de PC/ABS com a adição de AO. A variação dos resultados de rigidez (Figura 3A) e resistência a tração (Figura 3B) do nanocompósito (PC/ABS)/AO em comparação a blenda de PC/ABS não é superior aos valores de LSD obtidos (CHIERUZZI; MILIOZZI; KENNY, 2013). Os resultados de resistência ao impacto do nanocompósito (PC/ABS)/AO mostra uma variação significativa nesta propriedade quando comparada a blenda de PC/ABS (Figura 3C). A resistência ao impacto do nanocompósito (PC/ABS)/AO é aproximadamente 49% maior que a da blenda sem reforço (BAGHERI-KAZEMABAD et al., 2012).

Na Figura 4 apresenta as imagens de MEV das superfícies das amostras. As micrografias mostram as superfícies sem a fase PC, que foi removida por ataque básico. Na imagem da superfície da blenda de PC/ABS sem nenhum reforço (Figura 4A) pode-se observar que, embora algumas regiões apresentem partículas grandes e deformadas, a morfologia é predominantemente co-contínua (NUZZO et al., 2014)

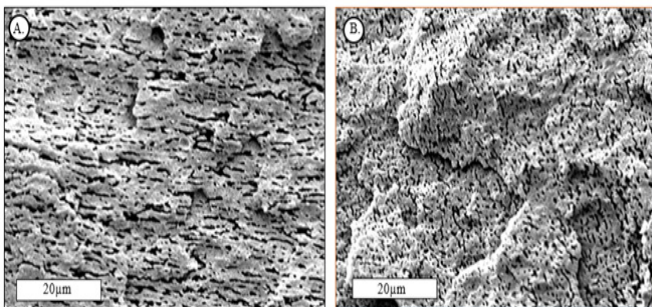


Figura 4. MEV da superfície das amostras: A) PC/ABS. B) PC/ABS/AO

Comparando as micrografias pode-se perceber que

a morfologia do nanocompósito (Figura 4B) é mais refinada que na blenda pura. A morfologia co-contínua do nanocompósito apresenta domínios de menor tamanho e mais dispersos em relação a morfologia da blenda de PC/ABS sem adição de argila. Este resultado comprova o efeito de agente de acoplamento da AO já descrito na literatura (TAGUET; CASSAGNAU; LOPEZ-CUESTA, 2014).

CONCLUSÃO

A metodologia utilizada se mostrou ser eficaz no aumento do espaçamento basal da argila. A presença do íon orgânico no espaço interlamelar da argila foi confirmada por FTIR, sendo assim, a argila organofilizada mostra-se como um reforço mais eficiente com maior compatibilidade com a matriz polimérica. Os resultados dos ensaios mecânicos indicam que a quantidade de argila organofilizada utilizada não foi suficiente para causar um reforço efetivo do material. Contudo a adição de 1% de argila organofilizada tem forte impacto na compatibilidade da blenda polimérica imiscível causando refinamento na morfologia e melhorando assim a capacidade do nanocompósito absorver energia mecânica em ensaios de impacto.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro e à Capes pela concessão da bolsa.

LITERATURA CITADA

BAGHERI-KAZEMABAD, S.; FOX, D.; CHEN, Y.; GEEVER, L. M.; KHAVANDI, A.; BAGHERI, R.; HIGGINBOTHAN, C. L. ZHANG, H.; CHEN, B. Morphology, rheology and mechanical properties of polypropylene/ethylene-octene copolymer/clay nanocomposites: Effects of the compatibilizer.

- Composites Science and Technology**, v. 72, n. 14, p. 1697–1704, 2012.
- BARBOSA, R.; OLIVEIRA, A. D. DE; MELO, T. J. A. DE. Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional. **Cerâmica**, v. 52, p. 264–268, 2006.
- CHIERUZZI, M.; MILIOZZI, A.; KENNY, J. M. Effects of the nanoparticles on the thermal expansion and mechanical properties of unsaturated polyester/clay nanocomposites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 45, p. 44–48, 2013.
- FU, X.; QUTUBUDDIN, S. Polymer-clay nanocomposites: Exfoliation of organophilic montmorillonite nanolayers in polystyrene. **Polymer**, v. 42, n. 2, p. 807–813, 2001.
- GUILHERME, M. R.; MATTOSO, L. H. C.; GONTARD, N.; GUILBERT, S.; GASTALDI, E. Synthesis of nanocomposite films from wheat gluten matrix and MMT intercalated with different quaternary ammonium salts by way of hydroalcoholic solvent casting. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 3, p. 375–382, 2010.
- GÜNISTER, E.; PESTRELI, D.; ÜNLÜ, C. H.; ATICI, O.; GÜNGÖR, N. Synthesis and characterization of chitosan-MMT biocomposite systems. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, n. 3, p. 358–365, 2007.
- KOTAL, M.; BHOWMICK, A. K. Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges. **Progress in Polymer Science**, v. 51, p. 127–187, 2015.
- LEBARON, P. C.; WANG, Z.; PINNAVAIA, T. J. Polymer-layered silicate nanocomposites: An overview. **Applied Clay Science**, v. 15, n. 1–2, p. 11–29, 1999.
- LUNA, M. S. DE; FILIPPONE, G. Effects of Nanoparticles on the Morphology of Immiscible Polymer Blends - Challenges and Opportunities. **EUROPEAN POLYMER JOURNAL**, v. 79, p. 198–218, 2016.
- NUZZO, A.; BILOTTI, E.; PEIJS, T.; ACIERNO, D.; FILIPPONE, G. Nanoparticle-induced co-continuity in immiscible polymer blends - A comparative study on bio-based PLA-PA11 blends filled with organoclay, sepiolite, and carbon nanotubes. **Polymer (United Kingdom)**, v. 55, n. 19, p. 4908–4919, 2014.
- OLIVEIRA, C. I. R. DE; ROCHA, M. C. G.; SILVA, A. L. N.; BERTOLINO, L. C. Characterization of bentonite clays from Cubati, Paraíba (Northeast of Brazil). **Cerâmica**, v. 62, p. 272–277, 2016.
- SINGLA, P.; MEHTA, R.; UPADHYAY, S. N. Clay Modification by the Use of Organic Cations. **Green and Sustainable Chemistry**, v. 02, n. 01, p. 21–25, 2012.
- SINHA RAY, S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 28, n. 11, p. 1539–1641, 2003.
- TAGUET, A.; CASSAGNAU, P.; LOPEZ-CUESTA, J. M. Structuration, selective dispersion and compatibilizing effect of (nano)fillers in polymer blends. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 8, p. 1526–1563, 2014.
- WILLIAMS, L. J.; ABDI, H. H. Fisher's least significant difference (LSD) test. **Encyclopedia of research design**, p. 1–6, 2010.