

FUNCIONALIZAÇÃO DE ARGILAS PARA PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIÉSTER/FIBRA DE VIDRO.

Daiane Romanzini^{1*}, Ademir J. Zattera², Sandro C. Amico¹

¹ Programa de Pós graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM) - UFRGS – RS, Brasil.
e-mail: dairomanzini@ibest.com.br

² Programa de Pós graduação em Engenharia de Processos e Tecnologia (PGEPROTEC) – UCS – RS, Brasil.

Resumo– Entre as alternativas para evitar a aglomeração de argilas na produção de nanocompósitos poliméricos, encontra-se a modificação da sua superfície pela troca dos cátions Na^+ ou Ca^{2+} das galerias por sal de amônio quaternário ou pela modificação química da argila com organossilanos. O objetivo deste trabalho é a funcionalização da argila montmorilonita sódica Cloisite Na^+ e das argilas modificadas por sais de amônio quaternário Cloisite 30B e Cloisite 15A utilizando o γ -metacriloxipropiltrimetoxissilano (γ -MPS) para posterior utilização na obtenção de nanocompósitos argila/poliéster/fibra de vidro. Pela análise de infravermelho, foi possível verificar o aparecimento das bandas do silano nas argilas funcionalizadas. Também, a derivada da curva termogravimétrica indicou ligações covalentes nas bordas da argila e/ou adsorvida na superfície da argila para a Cloisite Na^+ /MPS e intercaladas nos espaços entre as camadas de argila para a 15A/MPS. Verificou-se também o aumento limitado no espaçamento basal para a Na^+ /MPS que pode ter sido dificultado pelo comprimento da cadeia de um γ -MPS.

Palavras-chave: argila, silano, funcionalização, γ -metacriloxipropiltrimetoxissilano(MPS)

Introdução

As nano argilas vêm sendo estudadas como reforço em nanocompósitos devido a boas características em termos de condutividade térmica, propriedades de barreira difusional, de estabilidade física e química, custo e abundância além de aumentar a resistência mecânica dos materiais [1,2]. No entanto, a baixa afinidade entre o silicato hidrofílico e o polímero hidrofóbico causa aglomeração do mineral na matriz polimérica. Portanto, modificação da superfície das partículas de argila facilita a compatibilidade [1]. Os cátions inorgânicos localizados dentro das galerias (Na^+ , Ca^{2+} , etc) são geralmente substituídos por cátions de amônio ou fósforo, tendo pelo menos um grupo alquila de cadeia longa, e, possivelmente outro grupo substituto [3].

Outra possibilidade de modificação química é a funcionalização da argila com organossilanos, que têm também a habilidade de interagir com a matriz polimérica. Estes agentes são tipicamente grupos amino, mercapto, glicidoxi, vinil ou metacriloxi [4]. Em particular, os silanos com grupo funcional metacrilato podem apresentar alta reatividade com a matriz de poliéster insaturada. Abdelmouleh et al. [5] estudaram compósitos com fibras tratadas com diferentes silanos em compósitos de resina poliéster e obtiveram aumento da resistência à flexão quando foi adicionada fibra de celulose modificada com metacriloxipropiltrimetoxissilano (MPS), em relação a outros silanos (hexadecitrimetoxissilano (HDS) e mercaptopropiltrimetoxissilano (MRPS)).

Por outro lado, a modificação da argila pela troca dos cátions tem como desvantagem a diminuição da sua estabilidade térmica. Já o uso de organossilanos, dependendo do tamanho da sua cadeia, dificulta o aumento do espaçamento basal interlamelar. Assim, e para facilitar a graftização do silano, a argila primeiramente precisa sofrer algum tratamento que aumente seu espaçamento basal (geralmente realizado por organomodificadores). Neste contexto, o objetivo deste trabalho é a funcionalização da argila montmorilonita sódica Cloisite Na^+ e também das argilas modificadas por sais de amônio quaternário Cloisite 30B e Cloisite 15A utilizando o γ -metacriloxipropiltrimetoxissilano (MPS), para uso posterior na obtenção de nanocompósitos argila/poliéster/fibra de vidro.

Parte Experimental

As argilas Cloisite 30B, Cloisite 15A e Cloisite Na^+ foram adquiridas da empresa Southern Clay Products. Para funcionalização das argilas foi utilizado o γ -metacriloxipropiltrimetoxissilano (MPS) fornecido pela Aldrich. Em um becker, foram adicionados 5 mL de silano, 300 mL de álcool etílico P.A e o pH foi ajustado para 4,0 com ácido acético P.A. A mistura permaneceu sob agitação magnética por 1 h. Dez gramas de argila foram dispersas na solução e mantidas em agitação magnética durante 24 h a 60 °C. Após, a solução foi filtrada a vácuo e lavada com álcool etílico P.A para remoção do excesso de silano. A argila modificada foi então seca em estufa com circulação de ar durante 10 h a 100 °C. As argilas não tratadas foram denominadas Na-MMT (Cloisite Na^+), 30B-MMT (Cloisite 30B) e 15A-MMT (Cloisite 15A) e as argilas tratadas com MPS de Na-MMT-MPS, 30B-MMT-MPS e 15A-MMT-MPS, respectivamente.

Análise termogravimétrica (TGA – Shimadzu TGA-50) foi realizada a uma taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio ($50\text{ mL}/\text{min}$), na faixa de 25 a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR – Nicolet IS10 – Termo Scientific) na região entre 400 e 4000 cm^{-1} foi realizada utilizando a técnica de pastilhas de brometo de potássio (KBr). A técnica de difração de raios-X (DRX - difratômetro XRD 6000 – SHIMADZU) foi realizada utilizando o cobre como fonte (alvo) geradora de raios-X, filtro de níquel, tensão de 40 kV , corrente de 30 mA , na faixa de $2\theta = 1.5^{\circ} - 12^{\circ}$ e tempo fixo de varredura com passo de $0,05^{\circ}/5\text{ s}$.

Resultados e Discussão

A Fig. 1 apresenta os espectros obtidos para o silano (MPS), as argilas sódica (Na-MMT) e organomodificadas (Cloisite 30B e Cloisite 15A) funcionalizadas e não funcionalizadas com silano. Os picos em 3633 cm^{-1} , 3442 cm^{-1} e 1040 cm^{-1} referentes à Na-MMT estão associados com grupos hidroxilas (OH) e vibrações do estiramento do grupo Si-O. Já as bandas em 2920 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} (CH) são encontradas para as argilas organomodificadas (30B e 15A). Para o silano γ -MPS, a banda em 1630 cm^{-1} é referente ao estiramento C=C, em 1720 cm^{-1} ao estiramento C=O, e na região entre $1070 - 1100\text{ cm}^{-1}$, decorrente do estiramento e da deformação da ligação Si-O-C [6-8].

Em relação às argilas funcionalizadas com silano, houve o aparecimento das bandas em 1720 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} para as argilas 15A-MMT-MPS e 30B-MMT-MPS. Para a argila Na-MMT-MPS, o aparecimento destas bandas apresentou menor intensidade, mas a funcionalização da Na-MMT-MPS foi evidenciada com o aparecimento das bandas em 2850 cm^{-1} e 2940 cm^{-1} , referentes ao estiramento assimétrico do (CH_3) e do estiramento do (CH_2), presentes na estrutura do silano [6].

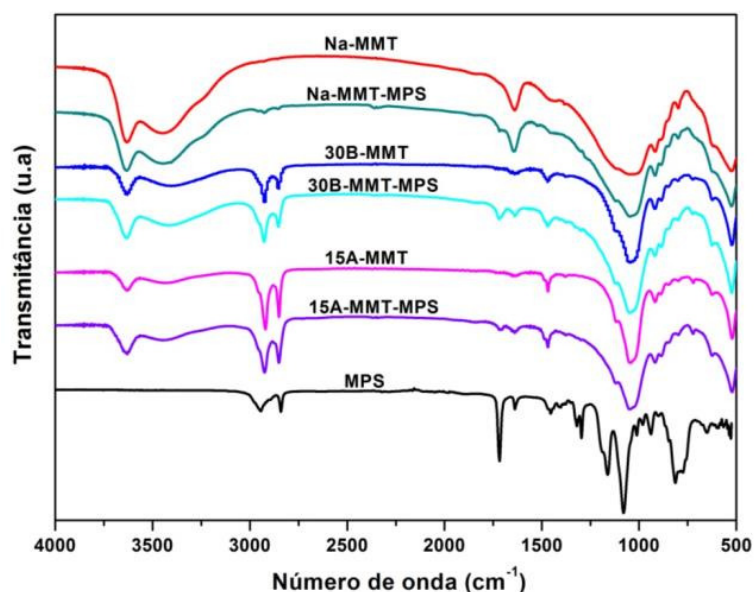


Figura 1. Análise de espectroscopia no infravermelho (FTIR) para as argilas tratadas e não tratadas com silano.

A Fig. 2a apresenta a análise termogravimétrica para as argilas estudadas. Até 150°C houve perda de massa relacionada à perda de água, que pode estar adsorvida na superfície externa ou intercalada entre as camadas de argila [9], que foi mais pronunciada para a montmorilonita sódica (Na-MMT). Além disso, uma redução no percentual de massa residual foi observada tanto para a argila Na-MMT-MPS quanto para a argila 30B-MMT-MPS, devido à incorporação do silano à argila. Em relação à 15A-MMT-MPS, um aumento no percentual foi observado. Mishra et al. [10], estudaram a montmorilonita K-10 inicialmente modificada com surfactantes e após graftizada com 3-aminopropiltrimetoxisilano e verificaram aumento de aproximadamente 10% no percentual de massa residual devido à formação de ligações Si-O-Si que são mais estáveis termicamente.

Conforme mostrado nas curvas de derivada (DTG), apresentadas na Fig. 2b, os picos a 50°C e 646°C para a Na-MMT estão relacionados à perda de água e à desidroxilação do aluminossilicato, respectivamente [9]. Quando o silano está funcionalizado, novos estágios de perda de massa são observados entre 200 e 600°C devido à decomposição e/ou evaporação do MPS [9,11]. Conforme mostrado na Fig. 2b para a Na-MMT-MPS, surgiu um evento de perda de massa com máxima velocidade de degradação em 340°C . De acordo com Su et al. [11], processos de perda de massa com máximos em 330°C e 430°C estão relacionados às ligações covalentes nas bordas da argila e/ou adsorvida na superfície da argila; e intercaladas nos espaços entre as camadas de argila, respectivamente. Portanto, para a Na-MMT-MPS, a funcionalização da argila ocorreu principalmente nas bordas e na superfície da argila.

Para as argilas organomodificadas 30B-MMT e 15A-MMT, apresentadas nas Figs. 2c e 2d, respectivamente, o pico em aproximadamente 600 °C reduz de intensidade e novos eventos de perda de massa surgem entre 200 °C e 500 °C, referentes à pirólise dos sais de amônio quaternário [12]. Embora a decomposição e/ou evaporação do γ -MPS também ocorram nesta faixa de temperatura (entre 200 e 600 °C), foi possível observar uma alteração nos picos quando as argilas organomodificadas são funcionalizadas com silano. A argila 15A-MMT-MPS apresentou um máximo em 385 °C, indicando a presença de silano intercalado na região interlamelar da argila [11].

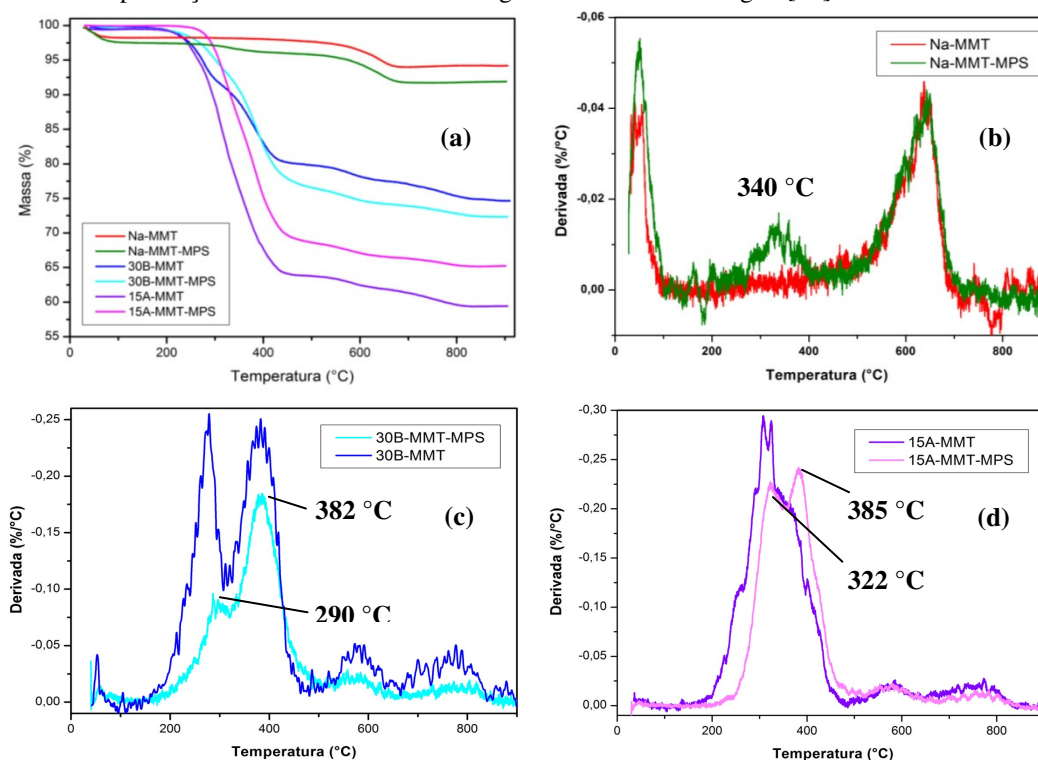


Figura 2. Análise termogravimétrica (TGA) das argilas em função da temperatura (a) e derivada (%/°C) das argilas Na-MMT e Na-MMT-MPS (b) 30B-MMT e 30B-MMT-MPS (c) e 15A-MMT e 15A-MMT-MPS (d)

A Fig. 3 apresenta a análise de DRX para as argilas estudadas com os respectivos espaçamentos basais (d_{001}) calculados a partir da Lei de Bragg. A altura das galerias pode ser estimada diminuindo-se o valor do espaçamento basal pela espessura da folha de filossilicato de 9,6 Å [13]. Desta forma, a argila Na-MMT, por exemplo, apresenta um espaçamento basal de 1,19 nm e altura da galeria de 0,23 nm, que foram pouco alterados na argila Na-MMT-MPS. Considerando que o comprimento da cadeia de um γ -MPS é de 1,0 a 1,1 nm [7], e a altura de uma galeria da Na-MMT é de $\approx 0,23$ nm, o silano provavelmente se ligou às bordas e/ou à superfície da argila, justificando os resultados obtidos por TGA.

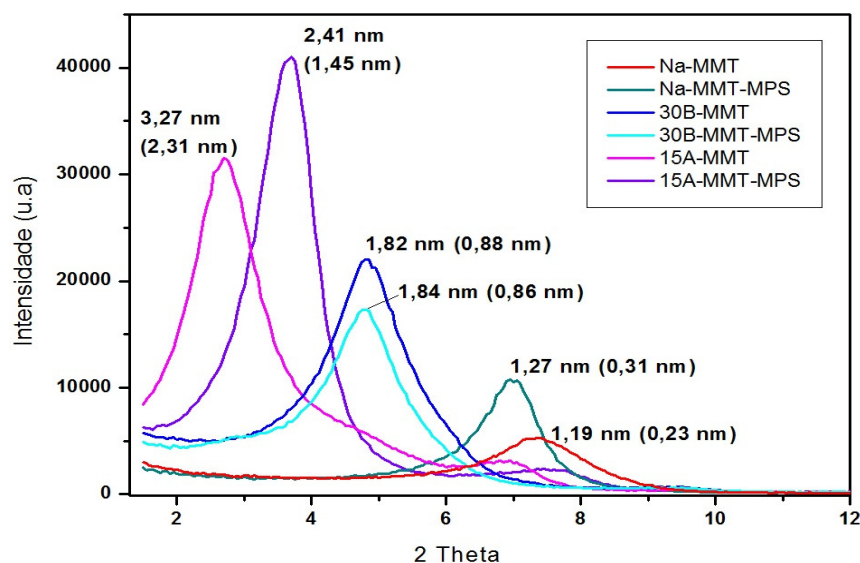


Figura 3. Análise de difração de Raio-X (DRX) para as argilas estudadas.

A argila 30B-MMT-MPS não alterou significativamente o espaçamento basal em relação à argila 30B-MMT. De acordo com He et al. [14], para argilas minerais expandidas com organomodificadores, todas as superfícies internas (região interlamelar) e externas e bordas são prováveis sítios para graftização com silanos. Ressalta-se que uma graftização bem sucedida pode não aumentar o espaçamento basal caso as bordas das argilas sejam os sítios mais reativos com silano.

A argila 15A-MMT apresenta o maior espaçamento basal das argilas testadas, sugerindo a presença de silano intercalado na região interlamelar da argila, apresentado no TGA para a 15A-MMT-MPS, embora o espaçamento basal tenha diminuído para a argila funcionalizada. Resultados semelhantes foram encontrados por Isoda et al. [7], que graftizaram γ -MPS nas superfícies internas das camadas de argila magadita organomodificada, utilizando etanol como solvente. O espaçamento basal para a magadita, de 1.55 nm, aumentou quando organomodificada (2.87 nm), e depois reduziu quando modificada com γ -MPS, atingindo 2.15 nm.

Conclusão

Foi possível funcionalizar as argilas Na-MMT, 30B-MMT e 15A-MMT com γ -MPS. Pela análise de infravermelho verificou-se o aparecimento das bandas do silano nas argilas funcionalizadas, especialmente para as argilas organomodificadas 30B-MMT-MPS e 15A-MMT-MPS. Analisando a derivada da curva termogravimétrica, foi possível verificar ligações covalentes nas bordas da argila e/ou adsorvida na superfície da argila para a argila Na-MMT-MPS e intercaladas nos espaços entre as camadas de argila para a 15A-MMT-MPS. O aumento no espaçamento basal para a Na-MMT-MPS pode ter sido dificultado pelo comprimento da cadeia de um γ -MPS. Já a argila 15A-MMT apresentou o maior espaçamento basal das argilas testadas, justificada pela presença de silano intercalado na sua região interlamelar, como apresentado no TGA para a argila 15A-MMT-MPS.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES pela concessão da bolsa, à FAPERGS pelo apoio financeiro (PRONEM) e ao LPOL pelo auxílio técnico e disposição dos equipamentos de caracterização.

Referências

1. E. T. Thostenson, C. Li, *Comp. Sci. Tech.* 2005, 65, 491.
2. R. K. Bharadwaj, A. R. Mehrabi, C. Hamilton, C. Trujillo, M. Murga, R. Fan, A. Chavira, A. K. Thompson, *Polym.* 2002, 43, 3699.
3. P. Bordes, E. Pollet, L. Avérous *Progress Polym. Sci.* 2009, 34, 125.
4. Y. Xie, C.A.S. Hill, Z. Xiao, H. Militz, C. Mai *Compos Part A – Appl. Sci.* 2010, 41, 806.
5. M. Abdelmouleh, S. Boufi, M. N. Belgacem, A. Dufresne, A. Gandini *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, 98, 974.
6. S-J Park, B-J Kim, D. D-I Seo, K-Y Rhee, Y-Y Lyu *Mat. Sci. Eng. A* 2009, 526, 74.
7. K. Isoda, K. Kuroda, M. Ogawa *Chem. Mater.* 2000, 12, 1702.
8. W. Posthumus, P.C.M.M. Magusin, J.C.M. Brokken-Zijp, A.H.A. Tinnemans, R. van der Linde *J Colloid Interface Sci.* 2004, 269, 109.
9. H. He, J. Duchet, J. Galy, J. Gerard *J Colloid Interface Sci.* 2005, 288, 171.
10. A. K. Mishra, S. Allauddin, R. Narayan, T. M. Aminabhavi, K. V. S. N. Raju *Ceram. Int.* 2012, 38, 929.
11. L. Su, Q. Tao, H. He, J. Zhu, P. Yuan, R. Zhu *J Colloid Interface Sci.* 2013, 391, 16.
12. Y. Mansoori, S. V. Atghia, M. R. Zamanloo, Gh. Imanzadeh, M. Sirousaszar *Eur. Polym. J.* 2010, 46, 1844.
13. W. Shen, H. He, J. Zhu, P. Yuan, R. L. Frostshen *J Colloid Interface Sci.* 2007, 313, 268.
14. H. He, Q. Tao, J. Zhu, P. Yuan, W. Shen, S. Yang *Appl. Chem. Sci.* 2013, 71, 15.