

Condutividade iônica e propriedades mecânicas de compósitos de polidimetilsiloxano com argilas bentonitas e cargas reforçantes

Ionic conductivity and mechanical properties of composites of polydimethylsiloxane with bentonite clay and reinforcing fillers

Marcelo E. Moraes¹
Clodoaldo Saron²

Artigo
Original

Original
Paper

Palavras-chave:

PDMS
Argilas bentonitas
Compósitos
Condutividade iônica

Resumo

As argilas minerais com capacidade de troca catiônica têm motivado o desenvolvimento de inúmeras pesquisas na área de compósitos poliméricos devido à possibilidade que este tipo de material tem em gerar estruturas químicas laminares com espessura nanométrica que são empregadas para a preparação de nanocompósitos. O foco principal das pesquisas tem sido direcionado para o melhoramento de propriedades mecânicas dos compósitos e nanocompósitos. Entretanto, a presença de íons trocáveis nas argilas, como o sódio, pode influenciar também a condutividade iônica do material, a qual é exigida em aplicações como em eletrólitos utilizados para células a combustível. O objetivo deste trabalho foi a preparação de compósitos do polímero polidimetilsiloxano (PDMS) com argilas bentonitas e cargas reforçantes, com o propósito de avaliar as modificações em propriedades termo-mecânicas e de condutividade iônica nos compósitos produzidos. Todas as cargas utilizadas provocaram alterações no módulo de elasticidade (E') do material, sendo que o reforço mecânico foi mais evidente com o uso da carga mica, principalmente em temperaturas acima da temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero. Em todos os compósitos contendo as argilas bentonitas também foi verificado aumento da condutividade iônica quando comparados com o PDMS isolado. A preparação de compósitos poliméricos com argilas bentonitas pode encontrar aplicações em situações em que o reforço mecânico e propriedades de condutividade iônica sejam exigidos.

Abstract

Clay minerals with cationic exchange capacity have motivated the development of several researches on polymeric composites due to possibility that these materials have to generate laminar chemical structures with nanometric thickness, which are used in the nanocomposites preparation. The main way of the researches involving clay minerals and polymers has been the improvement of mechanical properties of composites and nanocomposites. However, the presence of exchange ions in the clay can also influence the ionic conductance of the material, which is a requirement for some applications such as

Keywords:

PDMS
Bentonite clays
Composites
Ionic conductance

¹ Discente do 10º período do Curso de Engenharia de Materiais – EEL/USP

² Docente do Mestrado Profissional em Materiais / MEMAT – UniFOA e da Escola de Engenharia de Lorena – EEL/USP

for electrolytes in fuel cells. The aim of this work was the preparation of composites of polydimethylsiloxane (PDMS) with bentonite clays and reinforcing fillers for the purpose of evaluating the modifications in thermo-mechanical and ionic conductance properties of the composites. All fillers in study caused changes in the storage modulus E' of the material. However, the mechanical reinforce was more evident with the use of the filler mica, mainly in temperatures above glass transition temperature (T_g) of the polymer. All composites containing bentonite clays show also increase in ionic conductance when compared with isolated PDMS. The preparation of polymeric composites with bentonite clays can be used in applications which the mechanical reinforce and ionic conductance are required.

1. Introdução

As argilas minerais bentonitas têm despertado muito interesse recentemente na área de polímeros para a preparação de compósitos e nanocompósitos. A possibilidade de gerar materiais de baixo custo com boas mecânicas é o principal motivo desta tendência (DARVISHI et al, 2011; OUAAD et al, 2011; MANSOORI et al.,2010; PAKEYANGKOON et al., 2009).

No Brasil, as principais jazidas de bentonitas estão localizadas nos estados da Paraíba e da Bahia. A produção nacional é em torno de 300.000 toneladas/ano, da qual 88% têm origem da extração de uma jazida no município de Boa Vista-PB (MORAIS *et al.*, 2010).

As bentonitas são constituídas essencialmente pelo argilomineral montmorilonita que pertence ao grupo das esmectitas. Este tipo de mineral possui uma estrutura na forma de lâminas ou placas superpostas cuja estrutura química é constituída por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, unidas por átomos de oxigênio. Estas lâminas apresentam continuidade ao longo de um plano com área consideravelmente grande com relação a sua espessura. O empilhamento destas placas é regido por forças polares relativamente fracas e por forças de Van der Waals, e entre estas placas existem lacunas denominadas de galerias ou camadas intermediárias ou interlamelares nas quais existem cátions trocáveis como Na^+ , Ca^{+2} , Li^+ , fixos eletrostaticamente e com a função de compensar cargas negativas geradas por substituições

isomórficas que ocorrem no reticulado, como por exemplo, Al^{+3} por Mg^{+2} ou Fe^{+2} , ou Mg^{+2} por Li^+ (UTRACKI *et al.*, 2007).

A desagregação da estrutura laminar das bentonitas por meio de modificações químicas ou por processamento mecânico leva à formação de cargas que apresentam duas dimensões espaciais na ordem de micrômetros e a terceira dimensão em escala nanométrica. As lâminas das bentonitas desagregadas na forma de nanocargas unidimensionais proporcionam uma extensa área superficial no compósito que favorece as interações interfaciais entre o polímero e o reforço, permitindo alcançar propriedades que não são verificadas nos compósitos convencionais (ARADILLA *et al.*2010).

Devido à capacidade de troca catiônica das bentonitas, o compósito ou nanocompósito polimérico preparado a partir destas argilas pode apresentar também condutividade iônica, sendo esta propriedade pouco explorada nos trabalhos desenvolvidos até o momento com as argilas bentonitas (RAJAPAKSE, *et al.*, 2006).

O objetivo deste trabalho foi preparar compósitos a partir da incorporação de argilas bentonitas de vários tipos com o polímero polidimetilsiloxano (PDMS) e avaliar suas propriedades termo-mecânicas e de condutividade iônica em comparação com o polímero isolado e com compósitos de PDMS com de cargas reforçantes tradicionais, a fim de fornecer subsídios técnicos para novas aplicações para os compósitos poliméricos contendo as argilas bentonitas.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

A matriz utilizada para a preparação dos compósitos foi o polímero polidimetilsiloxano (PDMS), um polímero linear de alta massa molar ($\approx 1.000.000$ g/mol). Para a vulcanização do

material foi empregado o peróxido de benzóila na forma de pó. As cargas reforçantes utilizadas foram o quartzo, a mica e o dióxido de titânio, enquanto que as argilas bentonitas foram nomeadas de BPP, BBP, BNN, BNG e Arg. Verde. A descrição mais precisa, bem como algumas características e fabricantes dos materiais utilizados no trabalho são feitas na Tabela 1.

Tabela 1. Descrição dos materiais utilizados na pesquisa.

MATERIAL/IDENTIFICAÇÃO	FABRICANTE/CARACTERÍSTICAS
Polidimetilsiloxano (PDMS)	DOW CORNING do BRASIL Massa molar $\approx 1.000.000$ g/mol
Quartzo (QUARTZO1)	BRASILMINAS INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE ABRASIVOS Tipo: Dióxido de silício %SiO ₂ : 99,66%
Quartzo (QUARTZO2)	BRASILMINAS INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE ABRASIVOS Tipo: Dióxido de silício %SiO ₂ : 99,66%
Mica (MICA)	BRASILMINAS INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE ABRASIVOS. Tipo: silicato de alumínio %SiO ₂ : 57,5% % NaO ₂ : 0,25%
Argila Verde (Arg. Verde)	BRASILMINAS INDÚSTRIA E COMÉRCIO DE ABRASIVOS Tipo: silicato de alumínio %SiO ₂ : 49,1% % NaO ₂ : 0,10%
Dióxido de Titânio (TiO ₂)	MILLENNIUM SPECIALTY CHEMICALS Tipo: Pigmento micronizado %TiO ₂ : 93,5%
Bentonita Polenita Perez 100 (BPP)	SCHUMACHER INSUMOS PARA A INDÚSTRIA Tipo: Branca natural sem aditivos % NaO ₂ : 3,33%
Bentonita Branca Polenita (BBP)	SCHUMACHER INSUMOS PARA A INDÚSTRIA Tipo: Branca natural sem aditivos % NaO ₂ : 3,26%
Bentonita Natural NA-35 (BNN)	SCHUMACHER INSUMOS PARA A INDÚSTRIA Tipo: Sódica natural sem aditivos % NaO ₂ : 3,0%
Bentonita Natural Gelmax 400 (BNG)	SCHUMACHER INSUMOS PARA A INDÚSTRIA Tipo: Branca natural sem aditivos % NaO ₂ : 2,8%

2.2 Métodos

2.2.1. Preparação dos compósitos

Porções de 3,000g de PDMS, 0,060g de peróxido de benzoila e 0,600g de carga foram misturadas em um almofariz para uma pré-homogeneização da amostra e na sequência processadas em uma calandra da marca Prenmar para homogeneização por fluxo extensional por um período de 15 minutos. Terminada a homogeneização, os compósitos foram colocados em um molde de alumínio para prensagem e vulcanização em uma prensa hidráulica da marca Tecnal, modelo TE-098-E2, empregando a temperatura de 98°C e 35000kgf de força por 15min. O resultado final foram compósitos na forma circular com 60 mm de diâmetro e 1 mm de espessura.

2.2.2. Análise Termo-Dinâmico-Mecânica (DMTA)

As análises de DMTA foram realizadas em um equipamento da Marca Rheometrics, modelo DMTA V, instalado nas dependências do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas IQ-UNICAMP, nas

condições de frequência de 1 Hz e amplitude de 0,1 mm no modo de tração, com aquecimento de -150°C até 50°C.

2.2.3. Análise de Impedância

A determinação da condutividade dos compósitos foi feita por meio de medidas de impedância do material, utilizando uma ponte de medição RLC, modelo 4262A do fabricante HEWLETT PACKARD, que induz uma frequência pré-determinada e o resultado é apresentado em um painel digital com os dados de capacitância e de perda para cada medida realizada. Nesta análise, as amostras foram dimensionadas para se adequar ao eletrodo. A área da amostra foi de 420mm²(28 x 15 mm) e a área de medida do eletrodo foi de 378mm²(28 x 13,5 mm). A superfície de medida do eletrodo de cobre foi polida para evitar uma possível interferência por oxidação, sendo a amostra colocada entre as placas do eletrodo e levada para a ponte onde foi efetuada a medida. As frequências utilizadas foram de 1KHz e 10KHz.

Para o cálculo da condutividade elétrica que está diretamente relacionada com a permeação de íons no material foram utilizadas as equações organizadas na Tabela 2.

Tabela 5. Equações utilizadas para o cálculo da condutividade iônica dos compósitos.

<p>Impedância: $Z' = D / [\omega.C.(D^2+1)]$ $Z'' = 1 / [\omega.C.(D^2+1)]$ $Z = \text{sqrt}(Z'^2 + Z''^2)$ $\omega = 2.\pi.f$</p>	<p>Em que: Z' é a impedância real; Z'' é a impedância imaginária; Z é o modulo da impedância; Ω é a frequência angular; F é a frequência utilizada; D é a perda medida; C é a capacitância medida.</p>
<p>Permissividade: $C_i = \epsilon_0 A/d$ $\epsilon' = Z'' / (\omega.C_i.Z^2)$ $\epsilon'' = Z' / (\omega.C_i.Z^2)$</p>	<p>Em que: C_i é a capacitância no ar; ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo; A é a área útil do eletrodo em m²; d é a espessura da amostra; ϵ' é a permissividade complexa real; ϵ'' é a permissividade complexa imaginária.</p>
<p>Condutividade: $\sigma = \omega.\epsilon''$</p>	<p>Em que: σ é a condutividade elétrica calculada;</p>

3. Resultados e Discussões

O PDMS foi escolhido como matriz polimérica devido a algumas características que possui e que favorece o estudo proposto. Na temperatura ambiente este polímero é um fluido altamente viscoso, o que favorece a incorporação das cargas sem a necessidade de aquecimento. Após a reticulação com peróxidos o PDMS forma uma borracha (silicone). A condutividade iônica do PDMS é muito baixa, assim qualquer mudança nas características de condutividade dos compósitos deve ser causada pelas cargas. O PDMS é também um polímero bastante inerte a ataques químicos por agentes oxidantes.

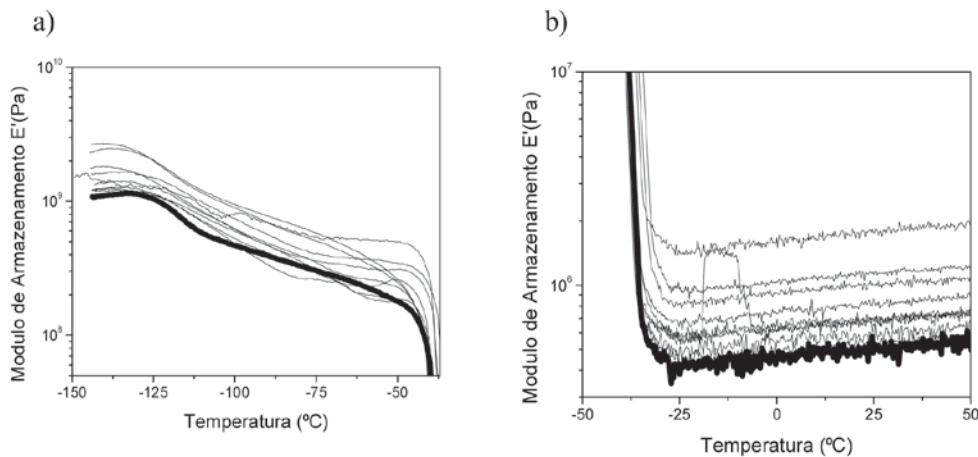


Figura 1. Módulo de Armazenamento para o PDMS sem cargas (curva em destaque) e seus compósitos (—): a) região de temperaturas abaixo da T_g ; b) região de temperaturas acima da T_g .

Na Figura 1 é feita uma comparação entre a curva de módulo de armazenamento (E') do PDMS sem cargas e na forma de compósitos com as diferentes cargas em temperaturas abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) e em temperaturas acima da T_g .

Nota-se que a presença das cargas produz um aumento no módulo de armazenamento independentemente da temperatura. Entretanto, este comportamento é mais evidente acima de -50 °C, quando o material está acima de sua temperatura de fusão. O aumento do módulo

3.1. Análise Dinâmico-Termomecânica (DMTA)

A análise dinâmico-termomecânica (DMTA) é a técnica mais sensível para avaliar as relaxações que ocorrem nos polímeros em função do tempo ou da temperatura, servindo para determinar transições vítreas, fusão e transições secundárias que normalmente não são detectadas por outras técnicas. A DMTA também é bastante apropriada para a avaliação do comportamento mecânico de materiais que foram submetidos a alguma modificação estrutural, como o ocorrido com o PDMS após a incorporação das cargas.

representa um aumento de rigidez do material, sendo necessária uma maior tensão para provocar a mesma deformação. O aumento de E' com a presença de cargas é um efeito esperado, uma vez que as cargas como o quartzo, mica e dióxido de titânio (TiO_2) são reconhecidas como reforçantes para o PDMS.

O efeito das cargas reforçantes no módulo de armazenamento dos compósitos pode ser verificado a partir da comparação das curvas na Figura 2 e 3.

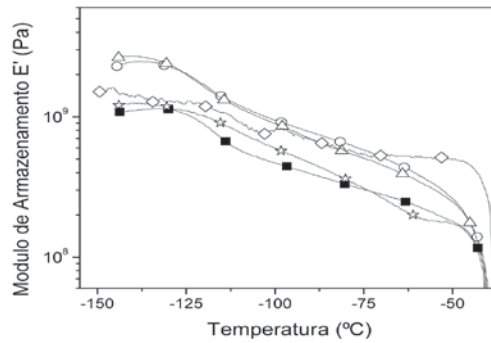


Figura 2. Módulo de armazenamento de compósitos de PDMS com cargas reforçantes em baixas temperaturas: PDMS (■-), PDMS/Quartzo1 (-○-), PDMS/Quartzo2 (-△-), PDMS/TiO₂ (-*-), PDMS/Mica (-◇-).

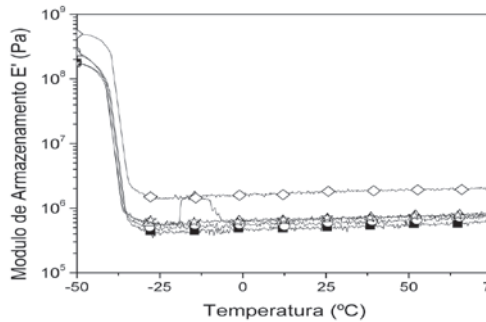


Figura 3. Módulo de armazenamento de compósitos de PDMS com cargas reforçantes em temperaturas acima da Tg: PDMS (■-), PDMS/Quartzo1 (-○-), PDMS/Quartzo2 (-△-), PDMS/TiO₂ (-*-), PDMS/Mica (-◇-).

A mica é a carga que produz o maior reforço no PDMS, sendo que este efeito é mais pronunciado nas temperaturas acima da transição vítrea do PDMS, quando para as outras cargas este efeito é bem menos significativo.

Na Figura 4 é feita uma comparação entre as curvas de módulo de armazenamento dos compósitos de PDMS com as argilas bentonitas em baixas temperaturas.

Com a presença das argilas bentonitas, não se verifica efeito de reforço a baixas temperaturas, sendo que um pequeno efeito de diminuição de E' pode ser verificado para o material contendo a argila BNN. O fato das argilas bentonitas não atuarem como reforço para o PDMS a baixa temperatura pode estar relacionado com a natureza química das argilas que possuem uma disposição estrutural diferente do quartzo com um teor significativo de íons inorgânicos como o sódio. Além disto, a alta capacidade de adsorção de água das argilas pode causar um efeito de plastificação no material. Isto poderia explicar porque, acima de -50 °C, em que o PDMS está acima de sua transição vítrea e fusão, um pequeno efeito de reforço já pode ser verificado.

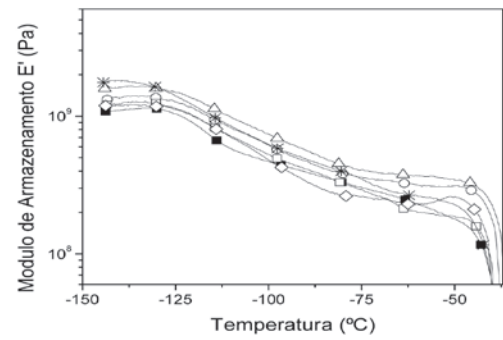


Figura 4. Módulo de armazenamento de compósitos de PDMS com argilas: PDMS (■-), PDMS/Arg.verde (-○-), PDMS/BPP (-△-), PDMS/BNG (-*-), PDMS/BNN (-◇-), PDMS/BBP (-'-).

Uma análise mais precisa das relaxações térmicas dos compósitos pode ser feita por meio da $\text{Tan}\delta$, que é a razão os módulos de perda e armazenamento do material (E''/E'). O comportamento de $\text{Tan}\delta$ para o PDMS contendo cargas reforçantes e argilas bentonitas é ilustrados nas Figuras 5 e 6.

As cargas TiO₂ e mica provocam um alargamento da relaxação correspondente à transição vítrea do PDMS, o que se explica pela diminuição da mobilidade da cadeia polimérica em função da interação com a carga e o conseqüente reforço anteriormente discutido.

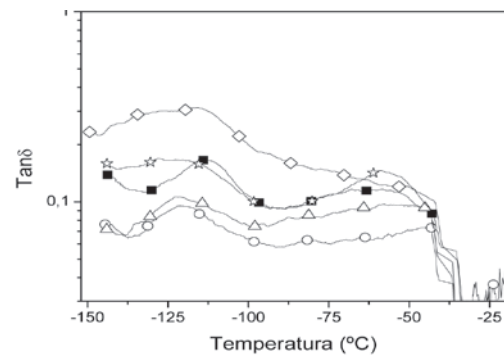


Figura 5. Tangente delta de compósitos de PDMS com cargas reforçantes: PDMS (■-), PDMS/Quartzo1 (-○-), PDMS/Quartzo2 (-△-), PDMS/TiO₂ (-*-), PDMS/Mica (-◇-).

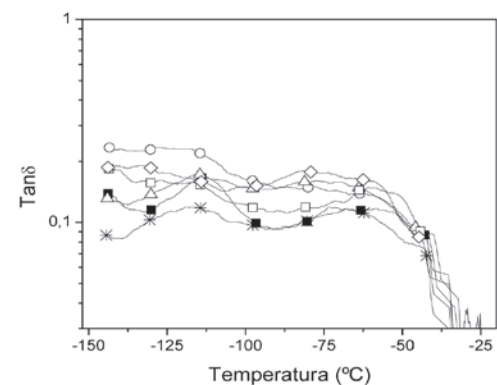


Figura 6. Tangente delta de compósitos de PDMS com argilas: PDMS (■-), PDMS/Arg.verde (-○-), PDMS/BPP (-△-), PDMS/BNG (-*-), PDMS/BNN (-◇-), PDMS/BBP (-'-).

No PDMS contendo as argilas bentonitas, as curvas são marcadas por um quase desaparecimento da relaxação que indica a transição vítrea. Isto pode ser um indício da excelente dispersão da carga no material e a possibilidade de ter sido gerado um nanocompósito.

3.2. Análise de Impedância

As figuras 7 e 8 ilustram os resultados obtidos de condutividade iônica dos compósitos de PDMS com as cargas reforçantes e condutoras obtidas com medidas de impedância a baixa frequência (1000 Hz) e em alta frequência (10000 Hz) respectivamente. Nas amostras

contendo as cargas reforçantes com medidas realizadas em baixa frequência (figura 7a), verifica-se que apenas a carga denominada Quartzo2 produz um aumento significativo da condutividade iônica no material. Já nas amostras contendo as argilas bentonitas (figura 7b), verifica-se um aumento de condutividade em todas as amostras, com destaque para a carga denominada de argila verde, que produziu um aumento de aproximadamente 20% na condutividade iônica do PDMS.

O aumento de condutividade na amostra contendo o Quartzo2 pode ser devido à presença de contaminantes iônicos presentes na estrutura química desta carga.

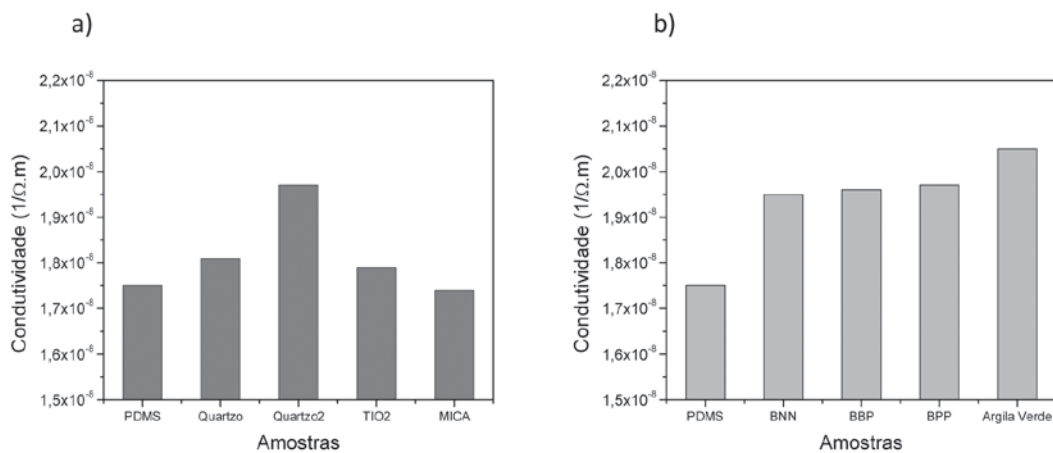


Figura 7. Condutividade iônica dos compósitos de PDMS com diferentes cargas à baixa frequência (1000 Hz): a) cargas reforçantes; b) argilas bentoníticas.

Em alta frequência (Figura 8), percebe-se um aumento relativo na condutividade apenas para a amostra contendo a argila verde, mesmo assim a condutividade é menor do que quando

a medida é feita em baixa frequência. A diminuição de condutividade em alta frequência pode estar associada ao tempo necessário para que os íons possam permear a membrana.

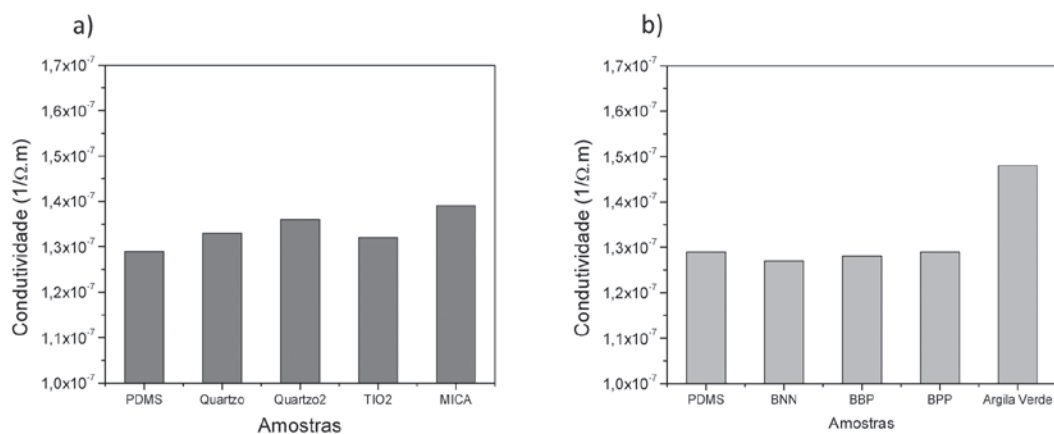


Figura 8. Condutividade iônica dos compósitos de PDMS com diferentes cargas à alta frequência (10000 Hz): a) cargas reforçantes; b) argilas bentoníticas.

A condutividade dos compósitos ainda está muito abaixo da exigida para aplicações como em membranas de células a combustível, mas demonstra a capacidade que as argilas bentoníticas têm de melhorar esta propriedade no PDMS.

4. Conclusões

A incorporação das cargas quartzo, dióxido de titânio e mica produzem efeito de reforço na matriz polimérica de polidimetilsiloxano, sendo que este efeito é mais pronunciado para a carga mica. O mesmo efeito de reforço não é verificado para os compósitos de polidimetilsiloxano com as argilas bentonitas. Entretanto, as argilas bentonitas provocam mudanças significativas na relaxação relativa à transição vítrea do polímero, indicando possível esfoliação das argilas e formação de nanocompósitos. A condutividade iônica dos compósitos é mais significativa em baixas frequências, sendo relevante para os compósitos contendo a carga reforçante nomeada de Quartzo 2 e as argilas bentonitas, com destaque para a Argila Verde. Em altas frequências apenas o compósito contendo a Argila Verde demonstrou atividade relevante na condutividade iônica do material. Embora a condutividade iônica verificada para os compósitos foi baixa, verificou-se a potencialidade das argilas bentonitas em modificar a condutividade iônica de materiais poliméricos, abrindo novos horizontes de aplicações para este tipo de material.

5. Referências Bibliográficas

- ARADILLA, D.; ESTRANY, F.; AZAMBUJA, D. S.; CASAS, M. T.; PUIGGALI, J.; FERREIRA, C. A.; ALEMÁN, C. Conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-montmorillonite exfoliated nanocomposites. **Europ. Polym. J.** v. 46, p. 977-983, 2010.
- DARVISHI, Z.; KABIRI, K.; ZOHURIAAN-MEHR, M. J.; MORSALI, A. Nanocomposite super-swelling hydrogels with nanorod bentonite. **J. Appl. Polym. Sci.** v. 120, p. 3453-3459, 2011.
- MANSOORI, Y.; ATGLIA, S.V.; ZAMANLOO, M. R.; IMANZADEH, G. H.; SIROUSAZAR, M. Polymer-clay nanocomposites: free radical grafting of polyacrylamide onto organophilic montmorillonite. **Europ. Polym. J.** v. 46, p. 1844-1853, 2010.
- MORAES, D. S.; ANGÉLICA, R. S.; COSTA, C. E. F.; ROCHA FILHO, G. N.; ZAMIAN, J.R. Mineralogy and chemistry of a new bentonite occurrence in the eastern Amazon region, northern Brazil. **Appl. Clay Sci.** v. 28, p. 475-480, 2010.
- OUAAD, K.; DJADOUN S.; FERFERA-HARAR, H.; SBIRRAZZUOLI, N.; VICENT, L. Synthesis and thermal behavior of poly(methylmethacrylate)/Maghnia bentonite nanocomposite prepared at room temperature via in situ polymerization initiated by a new Ni(II) a-benzoinoxime complex. **J. Appl. Polym. Sci.** v. 119, p. 3227-3233, 2011.
- PAKEYANGKON, P.; MAGARAPHAN, R. MALAKUL, P.; NITHITANAKUL, M. Polymeric foam via polymerized high internal phase emulsion filled with organo-modified bentonite. **J. Appl. Polym. Sci.** v. 114, p. 3041-3048, 2009.
- RAJAPAKSE, R. M. G.; KRISHANTHA, D. M. M.; TENNAKON, D. T. B.; DIAS, H. V. R. Mixed-conducting polyaniline-Fuller's Earth nanocomposites prepared by stepwise intercalation. **Electrochim. Acta.** v. 51, p. 2483-2490, 2006.
- UTRACKI, L. A.; SEPEHR, M.; BOCALLERI, E. Review: Synthetic, layered nanoparticles for polymeric nanocomposites (PNCs). **Polym. Adv. Technol.** v. 18, p. 1-37, 2007.

Endereço para Correspondência:

Clodoaldo Saron
 saron@demar.eel.usp.br
 Escola de Engenharia de Lorena – EEL/USP