

Efeito de sais quaternários de amônio e de argila organofílica na estabilidade térmica e na inflamabilidade de nanocompósitos de polietileno de alta densidade

R. Barbosa^{1*}, E. M. Araújo¹, T. J. A. Melo¹

¹Departamento de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande- Av. Aprígio Veloso, 882, Campina Grande, Paraíba, CEP-58103.

(Recebido em 29/05/2006; revisado em 01/06/2006; aceito em 02/06/2006)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Nanocompósitos de polietileno de alta densidade/argila bentonita foram preparados por meio da técnica de intercalação por fusão. Para a modificação da argila foram utilizados quatro tipos diferentes de sais quaternários de amônio visando sintetizar argilas organofílicas. A argila não modificada e modificada com os quatro sais foi incorporada em teores de 1 e 3 % a uma matriz de polietileno. A estabilidade térmica e a inflamabilidade dos sistemas foram determinadas por termogravimetria e segundo a norma UL-94 HB, respectivamente. A presença da argila organofílica na matriz polimérica aumentou a temperatura de degradação dos sistemas em relação ao polímero puro. Os sistemas apresentaram atraso da velocidade de queima, indicando uma melhoria no comportamento de inflamabilidade dos nanocompósitos.

Palavras-chave: Nanocompósitos; argila organofílica; estabilidade térmica; polietileno.

Abstract:

High density polyethylene/Bentonite clay nanocomposites were prepared by the melt intercalation technique. The clay was organically modified with different quaternary ammonium salts to obtain the organoclay. The unmodified and modified clays with the quaternary ammonium salts were introduced in a polyethylene matrix with 1 and 3 wt.% of clay. The thermal stability and the flammability of the systems were investigated by thermogravimetry and UL-94HB standard, respectively. The organoclay presence in the polymer matrix increased the systems degradation temperature in relation to the pure polymer. The systems showed a reduction on the burning rate, indicating that the flammability resistance of nanocomposites was improved.

Keywords: Nanocomposites, organoclay, thermal stability, flammability, polyethylene.

*E-mail do autor: renatabarbosa@yahoo.com (R.Barbosa)

1. Introdução

Os nanocompósitos poliméricos compreendem uma classe de materiais formados por substâncias inorgânicas com dimensões nanométricas, tais como argila e outros minerais, que são finamente dispersos dentro de uma matriz polimérica [1]. Devido à grande necessidade de materiais modernos de engenharia e ao fato dos polímeros puros não apresentarem o comportamento ou as propriedades necessárias para determinadas funções, novos materiais começaram a ser estudados [2]. Recentemente, muita atenção vem sendo dada aos nanocompósitos poliméricos; especialmente aos nanocompósitos desenvolvidos com silicatos em camada, que representam uma alternativa aos compósitos desenvolvidos com cargas convencionais. A adição de níveis mínimos (<10%) de argilas organofílicas melhora as propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e estabilidade dimensional dos nanocompósitos [3-5].

Para obter argilas compatíveis com as matrizes poliméricas, as mesmas devem ser transformadas em organofílicas. Geralmente, isto pode ser feito através de reação de troca-iônica dos cátions trocáveis, presentes na superfície e no espaço interlamelar dos argilominerais, por cátions surfactantes do tipo alquilamônio primário, secundário, terciário ou quaternário [6, 7]. Quando as argilas organofílicas são incorporadas ao polímero, o caráter de reforço que as partículas da argila exercem deve-se às restrições da mobilidade das cadeias poliméricas em contato com as partículas da argila. Desta forma, a melhoria nas propriedades nos nanocompósitos tais como: resistência à tração, compressão, fratura e os aumentos do módulo de Young têm sido relacionados com a dispersão; o grau de delaminação; o fator de forma da argila; e as interações interfaciais polímero-argila [8]. As propriedades térmicas, óticas, de inflamabilidade e de resistência a solventes também são melhoradas pela incorporação da argila ao polímero. A maior estabilidade térmica está relacionada com a diminuição da difusão das moléculas de oxigênio para o interior do nanocompósito devido à barreira formada pelas partículas da argila. Assim, sem o oxigênio, principal fator na deteriorização do polímero, o nanocompósito é mais resistente à degradação oxidativa [9].

Devido à ausência de estudos envolvendo a produção de nanocompósitos de matrizes poliméricas com argilas esmectíticas ou bentoníticas proveniente das jazidas brasileiras, surge à idéia de se estudar e produzir nanocompósitos com argila proveniente dessas jazidas. A bentonita possui como principal argilomineral a montmorilonita (MMT). O estado da Paraíba concentra a

maior parte dessas argilas com aproximadamente 62% das reservas nacionais, em segundo lugar o estado de São Paulo com 28% e os 10% restantes nos estados da Bahia, Minas Gerais e Paraná. Além da vantagem dessa abundância de argilas esmectíticas no Brasil, a transformação destas em argila organofílica, por meio de tratamentos de superfície com sais quaternários de amônio, é um procedimento simples. Além disso, os diferentes tipos de sais quaternários escolhidos para realizar o tratamento das argilas neste projeto estão disponíveis comercialmente e não foram objetos de estudo para este fim [10].

Neste trabalho de pesquisa a montmorilonita organofílica foi preparada utilizando quatro tipos diferentes de sais quaternários de amônio, e em seguida foram utilizadas como cargas em uma matriz de polietileno de alta densidade. Os nanocompósitos foram preparados em uma extrusora de rosca dupla e os grânulos extrudados foram moldados por injeção. Para a avaliação de inflamabilidade dos sistemas realizou-se o teste de queima na posição horizontal segundo a norma UL-94HB, com o intuito de determinar a taxa de queima. O comportamento térmico das amostras foi analisado por TG.

2. Materiais e métodos

A matriz polimérica empregada neste estudo foi o polietileno de alta densidade (JV-060U), fornecido pela BRASKEM/BA. A argila utilizada foi a BRASGEL PA (sódica ativada), passada em peneira ABNT nº 200 (d = 0,074mm), de cor creme, fornecida pela Indústria Bentonit União Nordeste (BUN), localizada na cidade de Campina Grande – PB. A capacidade de troca de cátion (CTC) é de 90 meq/100g (método de adsorção de azul de metileno). Para tornar a argila compatível com o polímero, os íons de sódio presentes entre as lamelas da argila são trocados por íons de amônio para produzir a argila organofílica. Essa troca foi realizada na presença de quatro sais quaternários de amônio distintos: o Dodigen® (cloreto de alquila dimetil benzil amônio), o Praepagen® (cloreto de estearil dimetil amônio) e o Genamin® (cloreto de cetil trimetil amônio), fornecidos pela Clariant/PE e o Cetremide® (brometo de cetil trimetil amônio), produzido pela VETEC/SP. Para a obtenção das argilas organofílicas foram realizados tratamentos distintos de acordo com cada tipo de sal quaternário e baseando-se na capacidade de troca de cátions (CTC) da argila [10 – 12].

Para a produção dos nanocompósitos de PEAD foram utilizadas composições de 1 e 3 % em peso de argila modificada com os sais quaternários de amônio, a fim de

avaliar a eficiência da organofilização desses sais. A argila foi incorporada nas matrizes poliméricas em uma extrusora de rosca dupla contra-rotativa, acoplada a um

Materiais CCT/UFCCG. Um esquema simplificado para o teste é mostrado na Figura 1.

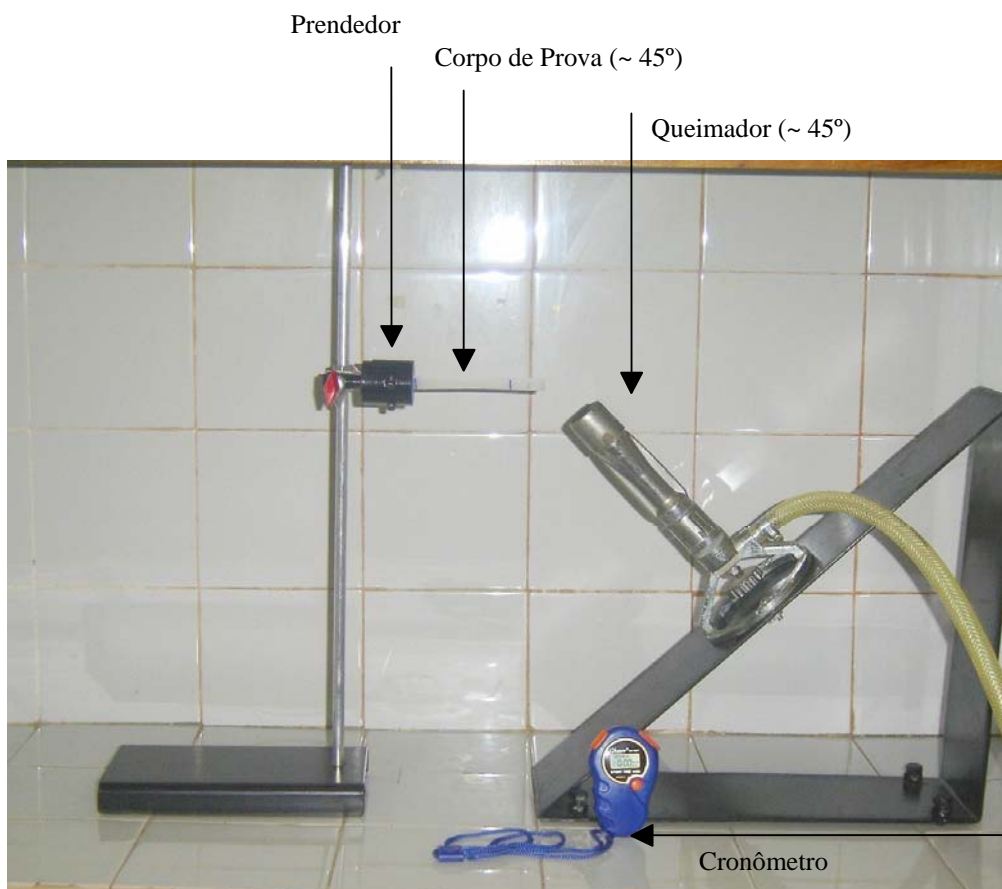


Figura 1- Ensaio de Inflamabilidade horizontal, UL 94 HB.

Reômetro de Torque da Haake Blucher 90. As condições de processamento utilizadas na extrusora foram: 170-200°C e 60 rpm. O material extrudado foi granulado e em seguida moldado por injeção em Injetora, modelo Fluidmec.

Termogravimetria (TG): As análises foram conduzidas em aparelho TGA 50 da Universidade Federal da Paraíba – UFPB/Laboratório de Química, empregando-se cerca de 5 mg de amostra e taxa de aquecimento 12,5 °C/min, de 20 a 900°C, utilizando-se atmosfera de ar e nitrogênio.

Teste de Inflamabilidade horizontal, UL 94 HB [13]: O ensaio é aplicado para materiais que continuam a queimar e propagam a chama, após a retirada da chama inicial. É utilizado com o objetivo de classificar como 94 HB o material polimérico como uma velocidade de queima abaixo de um valor mínimo especificado. O ensaio foi realizado no Laboratório de Engenharia de

3. Resultados e discussão

Este trabalho tem como objetivos desenvolver nanocompósitos de polietileno de alta densidade/argila montmorilonita por meio da técnica de intercalação por fusão. Para isso, foram investigados os efeitos de diferentes tipos de sais quaternários de amônio para a organofilização da argila. Foram avaliados os efeitos da incorporação da argila na matriz polimérica através das propriedades térmicas e de inflamabilidade.

Inicialmente, fixou-se o percentual em 3% em peso da argila modificada variando-se os quatro tipos de sais de amônio. Foram analisados os resultados de termogravimetria e avaliação da inflamabilidade. Em seguida, utilizou-se o percentual de 1% em peso de argila modificada com exceção do sal cetremide®, devido a alguns fatores de eliminação tais como: custo mais elevado em relação aos demais sais, toxicidade, pois a sua composição é à base de bromo e no geral as propriedades analisadas foram inferiores àquelas obtidas

com os outros sistemas. Analisaram-se também os resultados de termogravimetria e de inflamabilidade.

Sistema PE com 3% de argila

Termogravimetria (TG)

As Figuras 2a e 2b apresentam as curvas de análise termogravimétrica do PE puro e dos sistemas PE/MMT, PE/C-OMMT, PE/D-OMMT, PE/G-OMMT e PE/P-OMMT com 3% em peso de argila, em atmosferas de ar e nitrogênio.

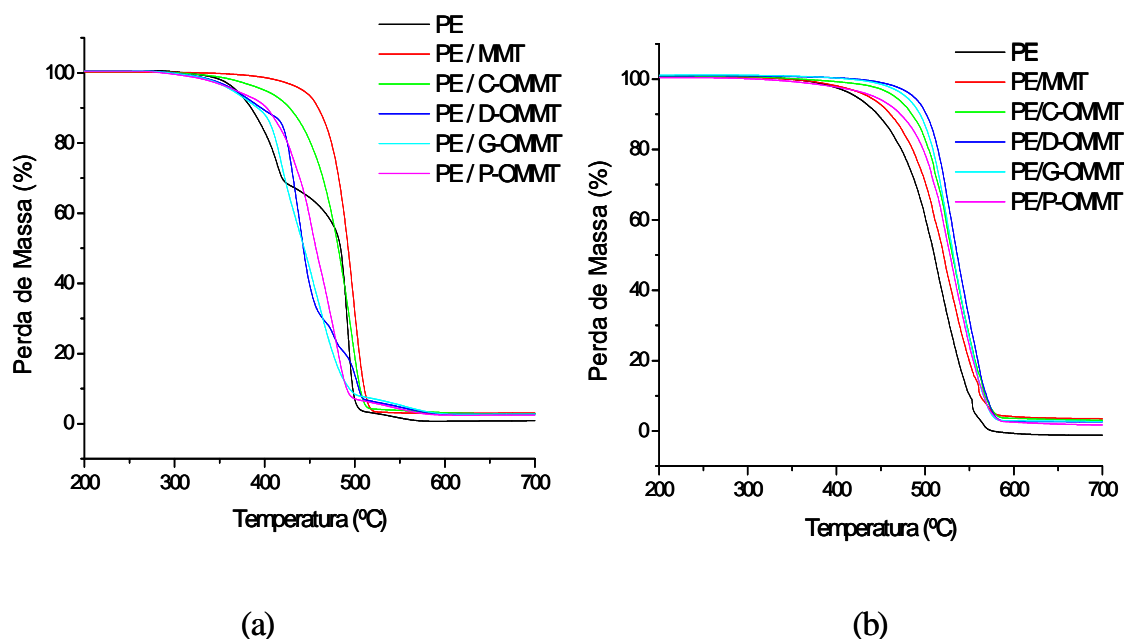


Figura 2- Curva de análise termogravimétrica do PE puro e dos sistemas PE/ 3% em peso de argila. Atmosfera de ar (a) e atmosfera de N₂ (b).

Quando a TG foi conduzida em ambiente oxidativo, os sistemas contendo a argila modificada com os sais apresentam estabilidade térmica inferior ao sistema PE/MMT. As temperaturas de início de decomposição foram de aproximadamente 334, 286, 277, 257, e 254°C para PE/MMT, PE/C-OMMT, PE/D-OMMT, PE/G-OMMT e PE/P-OMMT, respectivamente. Vale salientar que as temperaturas acima mencionadas estão bem acima da temperatura de processamento da matriz utilizada.

Em atmosfera inerte, o polietileno puro apresentou estabilidade térmica inferior aos demais sistemas. Observa-se que a estabilidade térmica é melhorada com a presença da argila organofílica e que aparentemente, os nanocompósitos com organofílicas modificadas com os sais dodigen (D-OMMT) e genamin (G-OMMT) são mais estáveis do que os outros sistemas. Os picos das curvas das derivadas com relação à temperatura máxima

de decomposição são de aproximadamente 520, 554, 527, 527 e 526 °C para PE/MMT, PE/G-OMMT, PE/C-OMMT, PE/D-OMMT e PE/P-OMMT respectivamente, quando comparado ao valor apresentado para a matriz de PE de 515°C. Esse resultado pode ser atribuído ao efeito de barreira de proteção da argila no polímero, fazendo com que sua estabilidade térmica seja melhorada.

Zhao et al. (2004) [14] em estudos com nanocompósitos PE/argila concluíram que a argila organofílica tem duas funções opostas na estabilidade térmica dos nanocompósitos polímero/argila: uma, é o

efeito de barreira exercido pela argila, que pode melhorar a estabilidade térmica e a outra, é o efeito catalítico da argila que pode acarretar a degradação da matriz polimérica diminuindo a estabilidade térmica. Quando se adiciona pequena fração de argila na matriz polimérica a dispersão dela é favorecida, mas com a adição de níveis elevados de argila o efeito catalítico é predominante e a estabilidade térmica do nanocompósito é diminuída.

Já outros trabalhos existentes na literatura [15-17] não encontraram nenhuma diferença na estabilidade térmica dos nanocompósitos polímero/argila organofílica.

Teste de Inflamabilidade horizontal, UL 94 HB

As Figuras 3a e 3b mostram as fotos dos corpos de prova durante o ensaio para a matriz de polietileno e para o nanocompósito, respectivamente. As Figuras representam o comportamento para todos os materiais



Figura 3- (a) Início do teste para a matriz PE; (b) Início do teste para os sistemas.

estudados. Observa-se que para a matriz (Figura 3a) ocorre um gotejamento contínuo de material, maior emissão de fumaça e altura elevada da chama em comparação às dos nanocompósitos (Figura 3b). Esse comportamento pode ser confirmado por meio dos resultados de velocidade de queima (mm/min) para o PE, PE/MMT, PE/C-OMMT, PE/D-OMMT, PE/G-OMMT e

nanocompósitos PE/P-OMMT, PE/G-OMMT, PE/C-OMMT e PE/D-OMMT, respectivamente, em relação à matriz de PE.

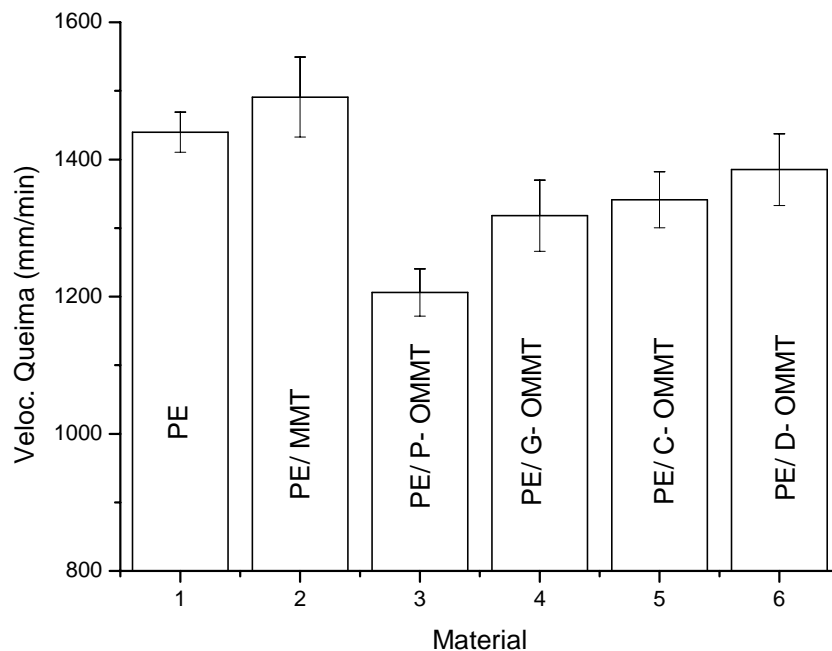
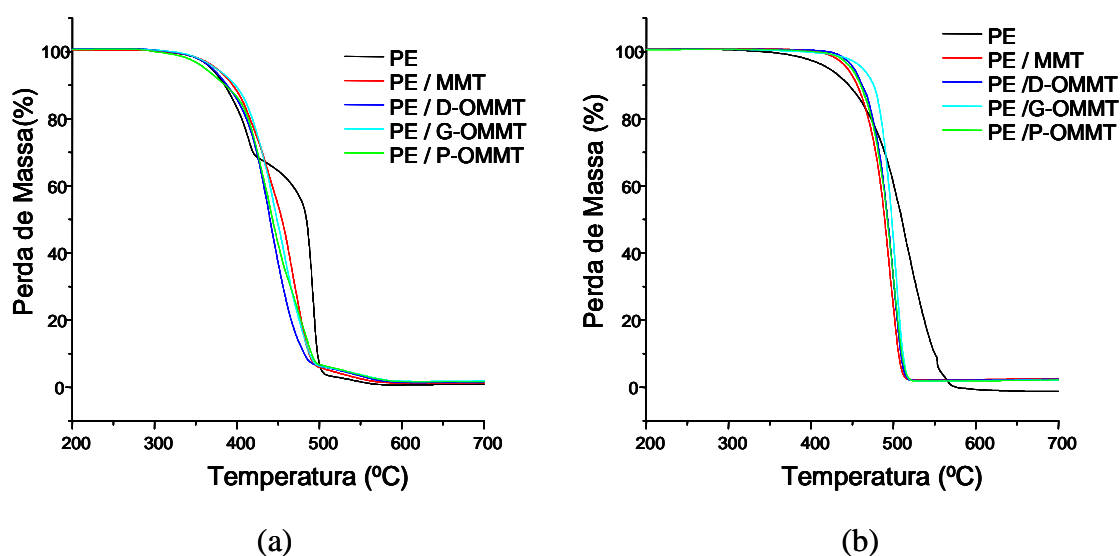


Figura 4- Velocidade de Queima (mm/min) do PE puro e dos sistemas PE / 3% em peso de argila.



Figuras 5- Curvas de análise termogravimétrica do PE puro e dos sistemas PE/ 1% em peso de argila. Em atmosfera de ar (a) e atmosfera de N₂ (b).

A maior estabilidade térmica está relacionada com a diminuição da difusão das moléculas de oxigênio para o interior do nanocompósito devido à propriedade de barreira da argila. Assim, com a menor concentração de oxigênio, principal fator na deterioração do polímero, o nanocompósito é mais resistente à decomposição [9]. A inflamabilidade também é melhorada devido à formação de uma camada termicamente isolante gerada pelas nanopartículas da argila organofílica que protege a matriz polimérica e ainda pelo efeito de barreira aos produtos voláteis gerados durante a combustão do nanocompósito, impedindo que estes produtos escapem e alimentem a chama, pois estes voláteis servem de combustíveis que mantêm a chama durante a combustão [9]. Desta forma, a adição da argila organofílica no PE provocou um atraso no processo de queima dos corpos de prova, como verificado.

Sistema PE com 1% de argila

Termogravimetria (TG)

As Figuras 5a e 5b apresentam as curvas de termogravimetria do PE puro e dos sistemas PE/MMT, PE/D-OMMT, PE/G-OMMT e PE/P-OMMT com 1% em peso de argila. Através deste estudo, foi possível investigar o comportamento térmico do material quando dois diferentes gases de purga são utilizados na realização das análises, atmosfera de ar e de nitrogênio. No caso da utilização de atmosfera de ar, em ambiente oxidativo, os sistemas contendo a argila após modificação orgânica mostraram estabilidade térmica um pouco menor do que o PE puro e do sistema PE/MMT

em aproximadamente 430° C. Neste caso, provavelmente as camadas de argila organofílica não agiram como um isolante e uma barreira aos produtos voláteis. Avaliando-se o estudo em atmosfera inerte de N₂, não se verificou diferença na estabilidade térmica dos sistemas contendo argila organofílica, tendo o sistema PE/G-OMMT um pequeno aumento em relação aos demais. Esse mesmo comportamento também foi observado em alguns trabalhos [15-17].

Teste de Inflamabilidade horizontal, UL 94 HB

A velocidade de queima do PE puro e dos sistemas com 1% em peso da argila montmorilonita e da argila modificada está representada na Figura 6. Observam-se que todos os sistemas apresentaram resultados de velocidade de queima superiores aos da matriz polimérica. Isto pode ser atribuído ao pequeno teor de argila organofílica que não provocou nenhum atraso no processo de queima dos corpos de prova. Estes resultados estão de acordo aos apresentados por termogravimetria no item anterior, onde os sistemas analisados em atmosfera dinâmica de ar contendo argila modificada mostraram estabilidade térmica um pouco menor que a do PE puro.

4. Conclusões

Nanocompósitos de polietileno de alta densidade (PEAD)/argila bentonita foram preparados por meio da técnica de intercalação por fusão. Em geral, a estabilidade térmica dos sistemas foi melhorada com a presença da argila organofílica. Provavelmente, esta

funcionou como barreira de proteção na matriz polimérica.

A velocidade de queima dos sistemas PE/3% em peso de argila, apresentou um atraso em relação ao PE puro, sendo que para o PE/P-OMMT esse atraso foi mais significativo. Os sistemas com 1% em peso de argila não

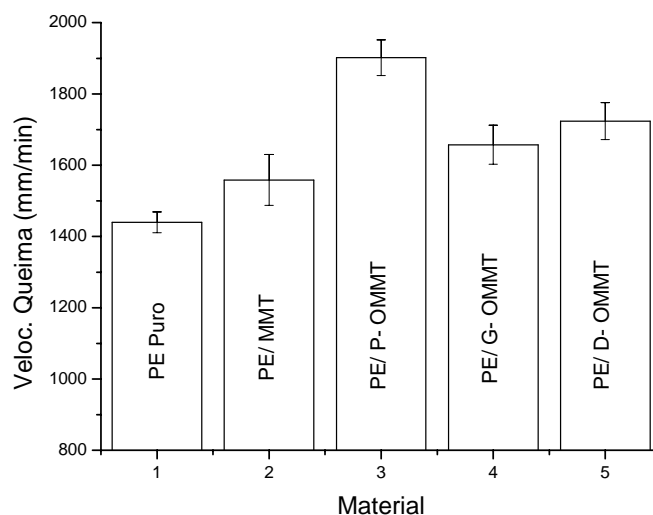


Figura 6- Velocidade de Queima (mm/mim) do PE puro e dos sistemas PE/ 1% em peso de argila.

apresentaram nenhum resultado significativo.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Braskem pelo fornecimento do PE, à Bentonit União Nordeste pelo fornecimento da argila, À Clariant pela doação dos sais, à RENAMI (Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces), ao CNPq e à Fapesq/MCT/CNPq pelo apoio financeiro.

Referências

- [1] Sanjanya, C; Radhakrishnan, S. Structure Development and Crystallization Behaviour of PP/Nanoparticulate Composite. *Polymer*, v. **42**, p. 6723-6731, (2001).
- [2] Tidjani, A.; Wilkie, C. A. – *Polym. Degrad. Stab.*, **74**, p.33 (2001).
- [3] Wang, S.F.; Hu, Y.; Song, L.; Wang, Z.Z.; Chen, Z.Y. & Fan, W.C. - *Polym. Degrad. Stab.*, **77**, p.423 (2002).
- [4] Alexandre, M. & Dubois, P. - *Mater. Sci. Eng.*, **28**, p.1 (2000).
- [5] Gilman, J.W. - *Appl. Clay Sci.*, **15**, p.31 (1999).

- [6] Body, S. A.; Mortland, M. M. & Chiou, C. T. – *Americ. Journ.*, **54**, p.652 (1988).

- [7] Vieira José, C. L.; Pinto, C. A.; Valenzuela-Díaz, F. R. & Buchler, P. M. “Sintetização de Argilas Organofílicas Visando seu Uso no Controle Ambiental de Resíduos de Fenol”, in: *Anais do 46º*

Congresso Brasileiro de Cerâmica, p. 1685, São Paulo – SP (2002).

- [8] Kornmann, X. –“Synthesis and Characterization of Thermoset - clay Nanocomposites”, Introduction, Lulea Tekniska Universite (1999).
- [9] Ray, S. S. & Okamoto, M. - *Progress in Polym. Sci.*, **28**, p.1539 (2003).
- [10] Barbosa, R. – “Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional para o desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno de alta densidade (PEAD)”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil (2005).
- [11] Araújo, E. M.; Mélo, T. J. A.; Santana, L. N. L.; Neves, G. A.; Ferreira, H. C.; Lira, H. L.; Carvalho, L. H.; Ávila Jr., M. M.; Pontes, M. K. G. & Araújo, I. S. – *Mat. Sci. and Eng. B*, **112**, p. 175 (2004).
- [12] Araújo, E. M.; Oliveira, A.D.; Araújo, H.L.D.; Araújo, K.D.; Barbosa, R. & Mélo, T. J. A. – *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **16**, nº 1 (2006).
- [13] UL-94: Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances. Underwriters Laboratories Inc (UL), (2001).
- [14] Zhao, C., Qin, H., Gong, F., Menh, F., Zhang, S., Yang, M., Mechanical, thermal and flammability

properties of polyethylene/clay nanocomposites. Polymer Degradation Stability. Article in Press, (2004).

- [15] Fomes, T.D.; Yoon, P.J.; Keskkla, H.; Paul, D.R. Nylon 6 Nanocomposites: The effect of matrix molecular weight. Elsevier Science, Polymer 42, p. 9929-9940, (2001).
- [16] Gilman, J.W.; Kashiwagi, T.; Lichtenhan, J.D.; Int SAMPE Symp 42, p. 1078, (1997).
- [17] Pramoda, K.P.; Liu, Z.; He, C.; Sue, H.J. Thermal degradation behavior of polyamide 6/clay nanocomposites. Polymer degradation and Stability 81, p. 47-56, (2003).