

## DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE PE/ARGILA ORGANOFÍLICA

Karine Castro Nóbrega<sup>1</sup>, Renata Barbosa<sup>2</sup>, Edcleide Maria Araújo<sup>3</sup>, Tomás Jéferson Alves de Melo<sup>3</sup>

### RESUMO

Nanocompósitos poliméricos são materiais híbridos onde substâncias inorgânicas de dimensões nanométricas estão dispersas em uma matriz polimérica. As cargas apresentam área de superfície elevada, promovendo melhor dispersão na matriz polimérica e por isso uma melhoria das propriedades físicas do compósito que depende da homogeneidade do material. A preparação de nanocompósitos com matriz polimérica permite, em muitos casos, encontrar uma relação entre um baixo custo, devido à utilização de menor quantidade de carga, e um elevado nível de desempenho. Neste trabalho, foram obtidos nanocompósitos de PEAD e argila montmorilonita sem tratamento e tratada com um sal quaternário de amônio, o qual foi variado em diferentes teores (100, 125, 150%). Além disso, compatibilizantes polares foram utilizados para melhorar a interação do polímero com a argila. Os resultados de TG evidenciaram que, em geral, a estabilidade térmica dos sistemas foi melhorada com a presença da argila e dos compatibilizantes polares. Provavelmente, a argila funcionou como barreira de proteção para a matriz polimérica.

**Palavras-chave:** carga, compatibilizantes polares, estabilidade térmica

### DEVELOPMENT OF PE/ORGANOCLAY NANOCOMPOSITES

#### ABSTRACT

Polymer nanocomposites are hybrid materials where nanometer dimensions inorganic substances are disperse in a polymer matrix. The fillers present large surface area promoting better dispersion in the polymer matrix and, for this reason physical properties enhanced of composites that depend on material homogeneity. Generally, the preparation of nanocomposites with polymer matrix allows finding a relation among low cost due to the using of small amount of filler and a large level of performance. In this work, HDPE/clay nanocomposites were obtained. The montmorillonite clay was treated with a quaternary ammonium salt and the quantity of the salt was varied at different levels (100, 125, 150%). Furthermore, polar compatibilizers were used to improve interaction between the polymer and the clay. The results of TG showed that in general the thermal stability of the systems was improved by the presence of clay and the polar compatibilizers. Probably, the clay acted as a barrier to protect the polymer matrix.

**Keywords:** filler, polar compatibilizers, thermal stability

#### INTRODUÇÃO

Nanocompósitos poliméricos compreendem uma classe de materiais onde substâncias inorgânicas (argilas e outros minerais) com dimensões nanométricas encontram-se finamente dispersas dentro de uma matriz polimérica (SANJANYA & RADHAKRISHNAN, 2001).

<sup>1</sup> Aluna do Curso de Engenharia de Materiais, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UFPG, Campina Grande, PB, E-mail: [karine.nobrega@hotmail.com](mailto:karine.nobrega@hotmail.com)

<sup>2</sup> Engenharia de Materiais, Doutora em Engenharia de Processos do CCT/UFPG, Campina Grande, PB, E-mail: [renatabarbosa@yahoo.com](mailto:renatabarbosa@yahoo.com)

<sup>3</sup> Engenharia de Materiais, Professor(a) Doutor(a) em Engenharia de Materiais, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UFPG, Campina Grande, PB, E-mail: [edcleide@dema.ufcg.edu.br](mailto:edcleide@dema.ufcg.edu.br), [tomas@dema.ufcg.edu.br](mailto:tomas@dema.ufcg.edu.br)

Os nanocompósitos polímero/silicato em camadas são comparados aos compósitos poliméricos convencionais, pois eles usam cargas para melhorar as propriedades não disponíveis nos polímeros não carregados (ARAÚJO et al., 2004). Entretanto, os nanocompósitos têm propriedades únicas quando comparadas aos polímeros puros e compósitos convencionais, pois apresentam melhoria nas propriedades mecânicas, térmicas, de inflamabilidade e estabilidade dimensional em baixos teores de silicato, 1-5 % em peso.

Recentemente, muita atenção tem sido dada a estes materiais, devido à grande necessidade de materiais modernos de engenharia e ao fato dos polímeros puros não apresentarem o comportamento ou as propriedades necessárias para novas aplicações (ARAÚJO et al., 2006; BARBOSA, 2005). As cargas tendo dimensões nanométricas (1-500 nm) apresentam uma área de superfície elevada, promovendo melhor interação com a matriz polimérica e por isso uma melhoria das propriedades físicas do compósito que depende da homogeneidade do material (SANTOS, 1989).

Vários métodos de obtenção de nanocompósitos poliméricos foram desenvolvidos, polimerização in situ, em solução e intercalação por fusão. Dentre eles, o método de intercalação por fusão tem sido mais empregado, pois é possível obter nanocompósitos poliméricos sem a utilização de solventes, reduzindo o número de etapas, riscos ambientais e custo (KAEMPFER et al., 2002; VAIA et al., 1993; VAIA et al., 1995). Além disso, é possível utilizar equipamentos já disponíveis para mistura e processamento de polímeros, como extrusoras e injetoras (RAY & OKAMOTO, 2003).

Para obter argilas compatíveis com matrizes poliméricas, às mesmas devem ser transformadas em organofílicas. Para isto é realizada uma 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. 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 (BARBOSA, 2005).

Silicatos como a montmorilonita (MMT) têm sido avaliados nas últimas décadas, atuando como materiais de reforço de matrizes poliméricas devido a características como alta razão de aspecto e possibilidade de intercalação/esfoliação das camadas de silicato na matriz polimérica (SANTOS, 1989).

Diversos polímeros estão sendo empregados como matriz na preparação de nanocompósitos polímero/argila. O polietileno (PE) é um dos polímeros mais usados, pois exhibe excelentes propriedades (baixo peso, baixo custo e boa processabilidade) (ARAÚJO et al., 2006).

Este trabalho tem como objetivo principal produzir nanocompósitos de PEAD com argila montmorilonita sem tratamento e tratada e ainda com a utilização de dois compatibilizantes polares por meio da técnica de intercalação por fusão. Para avaliação do comportamento térmico dos nanocompósitos obtidos foi utilizada a técnica de TG.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Engenharia de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande – PB.

### **Materiais**

Foi utilizada a argila 1346 de cor creme, fornecida em pó pela Indústria Bentonit União Nordeste (BUN), localizada na cidade de Campina Grande-PB, com capacidade de troca de cátions (CTC) de 90meq/100g. Para tornar a argila organofílica e, portanto, compatível com o polímero, foi utilizado o sal quaternário de amônio do tipo Praepagen WB (cloreto de estearil dimetil amônio), fornecido no estado de gel pela Clariant/PE. A matriz polimérica empregada foi o polietileno de alta densidade (PEAD), JV-060U, fornecido em forma de grânulos pela BRASKEM/BA. Também foram utilizados os compatibilizantes polares: o Polybond 1009 (PE-g-AA) apresentando MFI = 6g/10min, com percentual de funcionalidade de 6% de ácido acrílico (AA) e o Polybond 3009 (PE-g-MA), MFI = 5g/10min, com percentual de funcionalidade de 1% de anidrido maléico (MA), ambos fornecidos pela Crompton-Aditivos para Olefínicos e Estirênicos – São Paulo/SP.

### **Métodos**

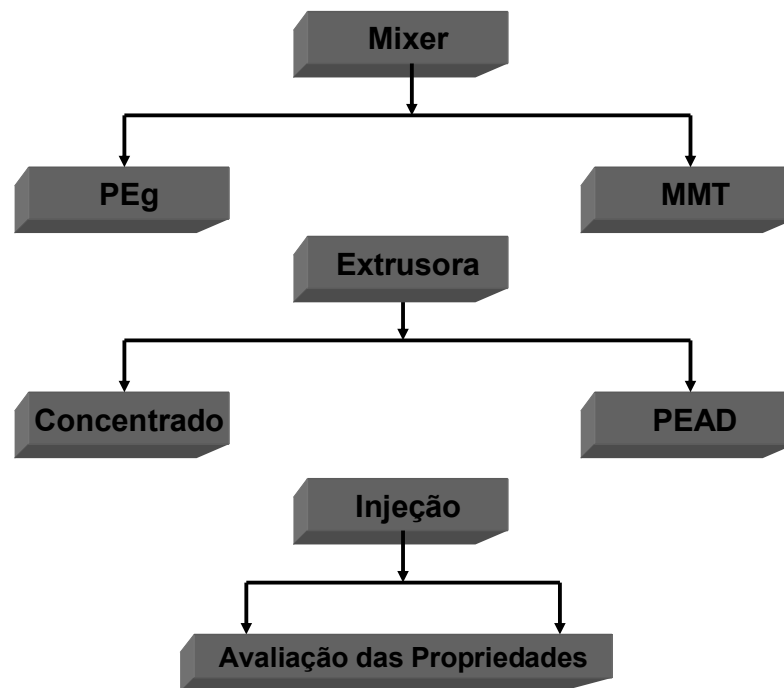
#### **Obtenção da Argila Organofílica**

Foi adotado o seguinte procedimento: foram preparadas dispersões contendo água destilada e argila. A argila foi adicionada aos poucos com agitação mecânica concomitante e após a adição de toda a argila a agitação foi mantida por 20 minutos. Em seguida, foi adicionada uma solução contendo água destilada e o sal quaternário de amônio. A agitação foi mantida por mais 20 minutos. Feito isso, os recipientes foram

fechados e mantidos à temperatura ambiente por 24 horas. Após esse tempo, o material obtido foi filtrado para ser retirado o excesso de sal. A lavagem foi feita com 2.000mL de água destilada, empregando-se Funil de Buchner com kitassato, acoplado a uma bomba de vácuo com pressão de 635mmHg. Os aglomerados obtidos foram secados em estufa a 60°C ± 5°C, por um período de 48 horas. Por fim, os aglomerados secos foram desagregados com o auxílio de almofariz até a obtenção de materiais pulverulentos, os quais foram passados em peneira ABNT nº 200 ( $\phi = 0,074\text{mm}$ ). Em seguida três teores de sais quaternários de amônio (100, 125 e 150% baseados na CTC da argila) foram variados para as preparações das argilas organofílicas.

### Preparação dos Sistemas PE/Argila/Compatibilizante

Para favorecer uma melhor dispersão na extrusora, um concentrado foi produzido de (PEg/argila) em um misturador interno acoplado a um Reômetro de Torque da Haake Buchler. O concentrado obtido após granulado foi incorporado ao polietileno de alta densidade em uma extrusora de rosca dupla contra-rotativa, acoplada a um Reômetro de Torque da System 90 Haake Buchler. As condições de processamento na extrusora foram de: 170°C na 1ª zona e 200°C nas demais zonas e velocidade de 60rpm. O material extrudado foi granulado e moldado por injeção a 200°C em uma injetora, modelo Fluidmec. A concentração utilizada foi na proporção de 91:6:3 (PEAD: PEg: MMT), ou seja, PEAD (polietileno de alta densidade), PEg (polietileno enxertado) e MMT (argila montmorilonita). A Figura 1 mostra o esquema de processamento.



Legenda	Significado
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEg	Polietileno enxertado
MMT	Argila montmorilonita

**Figura 1: Esquema de processamento.**

A organofiliação e a preparação dos sistemas foram realizadas no Laboratório de Engenharia de Materiais - UFCG.

As amostras obtidas foram nomeadas de acordo com a listagem abaixo:

- **PEAD:** polietileno de alta densidade puro;
- **PEAD/PE-g-AA/AST:** para o sistema formado através da diluição do concentrado de polietileno enxertado com ácido acrílico/argila sem tratamento na matriz de PEAD;
- **PEAD/PE-g-MA/AST:** para o sistema formado através da diluição do concentrado de polietileno enxertado com anidrido maléico/argila sem tratamento na matriz de PEAD;
- **PEAD/PE-g-AA/ACT/100%:** para o sistema formado através da diluição do concentrado de polietileno enxertado com ácido acrílico/argila com tratamento (100% de sal praepagen) na matriz de PEAD;
- **PEAD/PE-g-MA/ACT/100%:** para o sistema formado através da diluição do concentrado de polietileno enxertado com anidrido maléico/argila com tratamento (100% de sal praepagen) na matriz de PEAD;
- **PEAD/PE-g-AA/ACT/125%:** para o sistema formado através da diluição do concentrado de polietileno enxertado com ácido acrílico/argila com tratamento (125% de sal praepagen) na matriz de PEAD;
- **PEAD/PE-g-MA/ACT/125%:** para o sistema formado através da diluição do concentrado de polietileno enxertado com anidrido maléico/argila com tratamento (125% de sal praepagen) na matriz de PEAD;
- **PEAD/PE-g-AA/ACT/150%:** para o sistema formado através da diluição do concentrado de polietileno enxertado com ácido acrílico/argila com tratamento (150% de sal praepagen) na matriz de PEAD;
- **PEAD/PE-g-MA/ACT/150%:** para o sistema formado através da diluição do concentrado de polietileno enxertado com anidrido maléico/argila com tratamento (150% de sal praepagen) na matriz de PEAD.

### **Caracterização por termogravimetria (TG)**

Foram realizadas no Laboratório do Centro de Tecnologia do Gás - CTGás, Natal, RN, em um equipamento simultâneo de termogravimetria (TG) e de análise térmica diferencial (DTA) da Shimadzu, com uso de vazão de 50mL/min de ar, da temperatura ambiente até 900°C, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min em porta amostra de platina. Empregou-se cerca de 5mg de amostra.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **Análise termogravimétrica do PEAD puro e dos seus nanocompósitos com PE-g-AA e PE-g-MA**

A Figura 2 apresenta as curvas termogravimétricas da matriz de PEAD puro e dos seus nanocompósitos com PE-g-AA (PEAD/PE-g-AA/AST, PEAD/PE-g-AA/ACT(100, 125, 150%)). A Figura 3 refere-se às curvas termogravimétricas da matriz de PEAD puro e dos seus nanocompósitos com PE-g-MA (PEAD/PE-g-MA/AST, PEAD/PE-g-MA/ACT(100, 125, 150%)). A Tabela 1 apresenta os valores obtidos por TG das temperaturas a 10% e 50% de degradação ( $T_{10\%}$  e  $T_{50\%}$ ).

Com base nos dados obtidos pode-se verificar que, em geral, a presença da argila e dos compatibilizantes atuou no sentido de melhorar a estabilidade térmica dos materiais. Nota-se que todos os nanocompósitos apresentaram maior estabilidade térmica inicial ( $T_{10\%}$ ) que o polietileno. Na  $T_{50\%}$ , eles apresentaram comportamento próximo à matriz polimérica e, todos os sistemas, com exceção daqueles com 125% de concentração de sal apresentaram uma decomposição mais rápida.

A adição dos compatibilizantes polares melhorou sutilmente o processo de degradação da matriz de PEAD em alguns sistemas, ou seja, os compatibilizantes aumentaram a polaridade dos nanocompósitos melhorando a adesão argila-polímero e, com isso, tornando os sistemas mais estáveis termicamente. Observa-se também que os sistemas com a presença da argila com maior percentual de sal de amônio (PEAD/PE-g-AA/ACT/150% e PEAD/PE-g-MA/ACT/150%) apresentaram menor estabilidade térmica que os demais. Dessa forma, provavelmente ocorreu uma saturação do sal entre as camadas da argila e, possivelmente, o teor de 125% de sal seja o mais apropriado para este tipo de sistema.

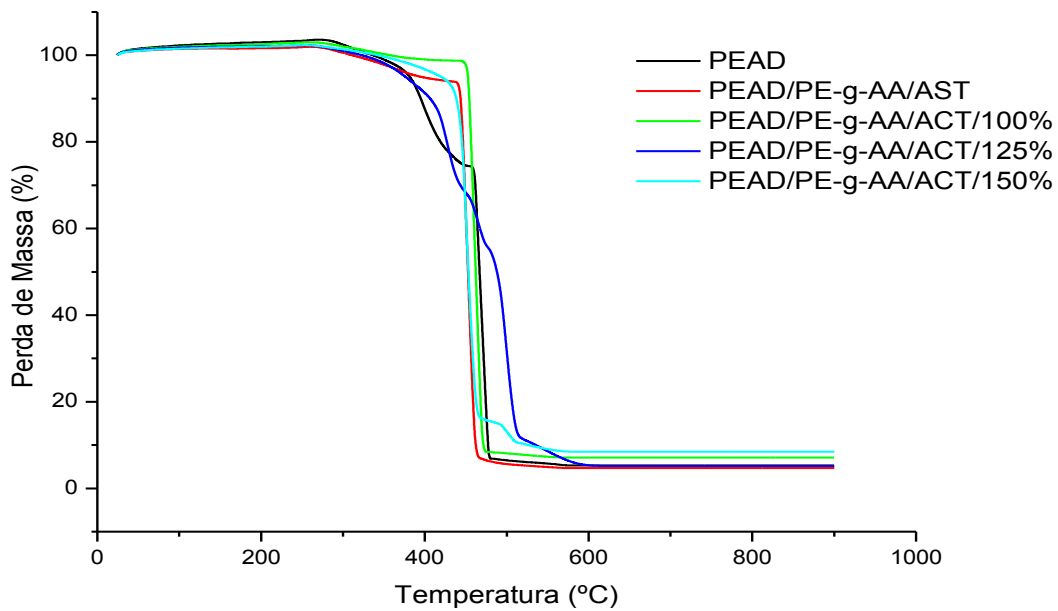


Figura 2: Curvas de TG da matriz de PEAD puro e dos seus nanocompósitos com PE-g-AA.

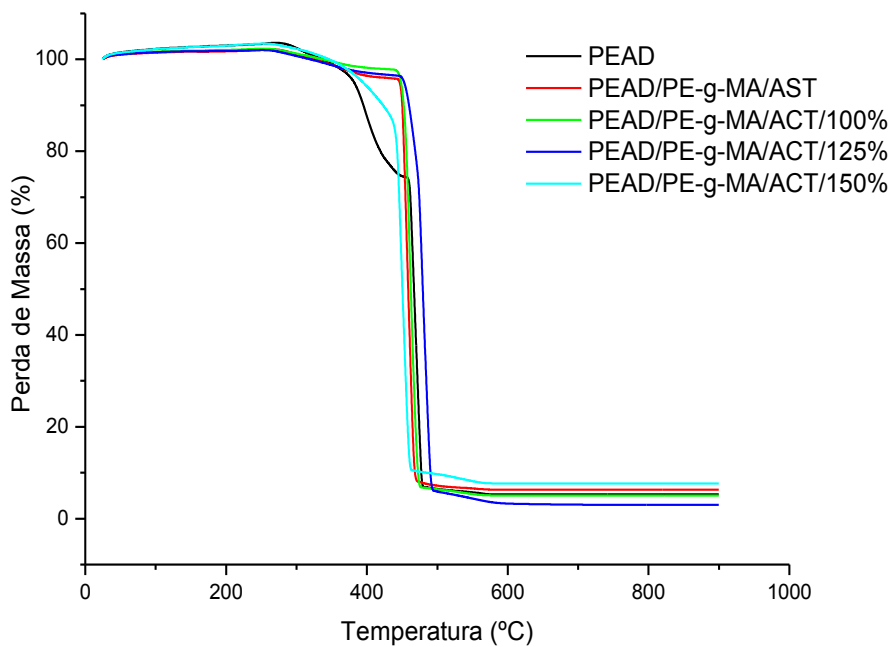


Figura 3: Curvas de TG da matriz de PEAD puro e dos seus nanocompósitos com PE-g-MA.

**Tabela 1: Valores obtidos por TG das temperaturas a 10% e 50% de degradação (T<sub>10%</sub> e T<sub>50%</sub>) da matriz de PEAD puro e dos seus nanocompósitos com PE-g-AA e PE-g-MA.**

Sistema	T <sub>10%</sub> (°C)	T <sub>50%</sub> (°C)
PEAD	396	469
PEAD/PE-g-AA/AST	443	454
PEAD/PE-g-AA/ACT/100%	454	462
PEAD/PE-g-AA/ACT/125%	410	490
PEAD/PE-g-AA/ACT/150%	436	454
PEAD/PE-g-MA/AST	452	460
PEAD/PE-g-MA/ACT/100%	454	462
PEAD/PE-g-MA/ACT/125%	462	480
PEAD/PE-g-MA/ACT/150%	426	451

### CONCLUSÕES

Neste trabalho, nanocompósitos de PEAD com argila e os compatibilizantes PE-g-AA e PE-g-MA foram produzidos. Diante dos resultados obtidos por TG, as conclusões finais foram as seguintes:

- Em geral, a presença da argila e dos compatibilizantes melhorou a estabilidade térmica dos materiais;
- Na temperatura a 50% de degradação, todos os sistemas, com exceção da composição de argila com 125% de sal apresentaram decomposição mais rápida;
- A utilização dos compatibilizantes polares tornou os sistemas mais estáveis termicamente;
- Os sistemas que foram produzidos a partir da argila tratada com um teor de 150% de sal apresentaram menor estabilidade térmica.

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à BRASKEM/BA, à Clariant/PE, à Bentonit União Nordeste (BUN) - PB, à Crompton/SP, ao LABMat - Laboratório de Engenharia de Materiais/CCT/UFCEG, ao CTGás - Laboratório do Centro de Tecnologia do Gás/Natal(RN), ao CNPq/PIBIC, à Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces (RENAMI) e ao MCT/CNPq/Universal, pelo apoio financeiro.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARAÚJO, S.; PAIVA, G. P.; CARVALHO, L. H.; SILVA, S. M. L. Nanocompósitos PP/bentonita empregando uma bentonita de wyoming tratada com três diferentes tipos de sais quaternários de amônio. **Revista Matéria**, v. 9, n. 4, p. 426-436, 2004. Disponível em: < <http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10624> >. Acesso em: 07 maio 2009.
- ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A.; OLIVEIRA, A. D.; ARAÚJO, H. L. D.; ARAÚJO, K. D.; BARBOSA, R. Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos com matrizes poliméricas de polietileno e nylon 6. Parte 1: comportamento mecânico. **Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 1, p. 38-45, 2006.
- BARBOSA, R. **Efeito de sais quaternários de amônio na organofiliação de uma argila bentonita nacional para o desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno de alta densidade (PEAD)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2005. 105f.
- KAEMPFER, D.; THOMANN, R. & MULHAUPT, R. – *Polymer*, 43, p. 2909 (2002).
- RAY, S. S. & OKAMOTO, M. – *Progress in Polymer Science*, 28, p. 1539 (2003).
- SANJANYA, C. & RADHAKRISHNAN, S. – *Polymer*, 42, p. 6723, 2001.
- SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2ª Edição Revisada e Ampliada. São Paulo: Edgar Blucher, 1989, vol. 1, 408p.

VAIA , R. A.; ISHII, H. & GIANNELIS , E. P. – Chem. Mater., 5, p. 1694 (1993).

VAIA, R. A.; JANDT, K. D.; KRAMER, E. J. & GIANNELIS, E. P.; - Macromolecules, 28, p. 8080 (1995).