AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FISICO-QUIMICAS DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE E MONTMORILONITA ORGANOFÍLICA OBTIDOS POR FUSÃO

Aline Arndt¹ (M), Bianca M. Sandrin¹ (M), Palova S. Balzer³ (D), Maria I.B. Tavares⁴ (D), Marcia M. Meier² (D), A.P.T. Pezzin¹ (D)

1- Mestrado em Engenharia de Processos, Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE, Joinville – SC, anapezzin@yahoo.com.br

2- Departamento de Química, Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville – SC

 3- Departamento de Engenharia de Materiais, Centro Universitário Unisociesc, Joinville – SC
4- Laboratório de Soluções em Relaxometria, Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro – RJ

Resumo: Neste projeto foram produzidos e caracterizados nanocompósitos de argila organofílica aplicados em polietileno linear de baixa densidade, visando a melhoria de suas propriedades físicoquímicas. As amostras foram produzidas por meio do processo de extrusão e injeção, variando proporções de nanoargila (2; 2,5; 3,0 e 3,5 %) em PELBD. As amostras de nanocompósitos foram caracterizadas por TGA, DSC, RMN e teste de flamabilidade (UL-94). As análises de TGA mostraram que a adição de nanoargila elevou a estabilidade térmica, com destaque para a amostra PELBD/OMMT2,0 que aumentou a estabilidade térmica em 4,4%. Por DSC verificou-se que as amostras com incorporação de nanoargila não interferiram na T_m do PELBD, entretanto o aumento de nanoargila elevou o grau de cristalinidade das amostras, em 52,7 % na amostra PELBD/OMMT2,5. Os resultados de flamabilidade mostraram que a amostra PELBD/OMMT2,0 apresentou diminuição de 37,77 % na velocidade de propagação de chama. O RMN mostrou que as amostras de até PELBD/OMMT2,5 possui formação de um nanocompósito esfoliado.

Palavras-chaves: Nanocompósitos, argila montmorilonita, PELBD.

Abstract: In this project they were produced and characterized nanocomposite organoclay applied to linear low density polyethylene in order to improve their physicochemical properties. Samples were produced by means of extrusion and injection process, varying proportions of nanoclay (2; 2.5; 3.0 and 3.5%) in LLDPE. Samples nanocomposites were characterized by TGA, DSC and Flammability test (UL-94). The TGA analysis showed that adding nanoclay increased thermal stability, especially for LLDPE / OMMT2,0 sample increased thermal stability at 4.4%. By DSC it was found that samples with nanoclay incorporation did not affect the Tm of LLDPE, though the increase of nanoclay raised the degree of crystallinity of the samples 52.7% in LLDPE / 2.5 OMMT sample. The flammability results show that the sample LLDPE / OMMT 2.0 showed a decrease of 37.77% in the flame propagation velocity. The NMR showed that the samples up LLDPE / 2.5 OM has an exfoliated nanocomposite formation.

Keywords: Nanocomposites, montmorillonite clay, LLDPE.

Introdução

O uso de aditivos para reforçar e melhorar as características dos polímeros é uma tecnologia amplamente conhecida que tem sido aplicada durante décadas. A aplicação de nano-objetos para reforçar os polímeros tem gerado muitas

expectativas, uma vez que demonstram ter capacidade de melhorar as propriedades gerais de forma significativa, podendo ser uma potencial solução para controlar a flamabilidade da matriz sem comprometer a sua resistência mecânica [1]. Os nanocompósitos começaram a despertar interesse na década de 80 quando o Laboratório de Pesquisas da Toyota produziu um nanocompósito de poliamida e argila, utilizado na confecção de autopeças para o modelo Toyota Carmy [2]. Desde então, o desenvolvimento de nanocompósitos de matrizes poliméricas e nanopartículas inorgânicas tem sido o foco de pesquisas científicas, tendo em vista a necessidade de atender à crescente demanda por materiais com características de durabilidade a longo prazo, estabilidade térmica e dimensional, entre outras, impostas para muitas aplicações em engenharia [3]. Esses materiais se diferenciam dos compósitos convencionais por conta da grande interação interfacial gerada pela dispersão uniforme da nanocarga na matriz. Materiais nanocompósitos são obtidos quase exclusivamente pela intercalação do polímero dentro das galerias dos silicatos. Há uma grande variedade de argilas (silicatos lamelares), sintéticas ou naturais, que são capazes de satisfazer as condições especificas, para intercalação dos polímeros. A ciência dos materiais em particular utiliza o termo nanocompósitos em duas áreas distintas: cerâmica e polímeros. Recentemente, muita atenção foi dada para os nanocompósitos poliméricos, especialmente para os polímeros com argilas naturais. Estes representam uma alternativa racional para polímeros convencionais, empregando uma mínima adição (<6%) de argila originam polímeros com maior dureza, viscosidade, melhor tenacidade, maior resistência ao fogo e a ignição, peso reduzido, melhorias nas propriedades mecânicas, boa transparência, maior estabilidade térmica, grande decréscimo na permeabilidade a gases, dentre outras propriedades [4]. Dentre os tipos de argila utilizados para a produção de nanocompósitos, a montmorilonita, de origem natural, merece destaque, pois apresenta razão de aspecto bastante elevada devido à sua excelente capacidade de delaminação, além de alta resistência a solventes e estabilidade térmica necessária aos processos de polimerização. A montmorilonita (MMT) é um argilomineral, cuja aplicação vem despertando interesse científico e tecnológico por proporcionar melhorias significativas quando incorporadas em materiais poliméricos puros e compósitos convencionais. O estudo de sua aplicação em termoplásticos vem sendo estudada amplamente, entretanto a utilização de fontes nacionais ainda foi pouco estudada. Estudos científicos mostram que a introdução de pequenos percentuais de uma fase inorgânica dispersos em escala nanométrica no polímero provoca melhoras significativas nas propriedades de barreira, resistência à chama, estabilidade térmica, resistência mecânica e resistência à degradação ambiental (raios ultravioleta e absorção de água), o que torna a MMT uma potencial candidata para aplicações que exijam alto desempenho [5]. Neste contexto o objetivo deste trabalho foi estudar e caracterizar a aplicação da argila OMMT em PELBD, visando a melhoria de propriedades físico-químicas.

Materiais e métodos

Para a realização dos experimentos foi utilizada a argila organofílica de nome comercial de Spectrogel, de natureza química de silico aluminato de tetralquilamônio, fornecida pela empresa Spectrochem. O polímero aplicado nos experimentos foi o Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD), conhecido comercialmente como IF33, fornecido pela Braskem. Como agente compatibilizante foi utilizado o aditivo compatibilizante (código 19569-PN) produzido e fornecido pela Cristal Master, e como estabilizante térmico, foi utilizado o estearato de zinco de nome comercial Zincum SW fornecido pela Baerlocher.

A obtenção do nanocomposto foi utilizado o método de extrusão na empresa Cristal Master, seguindo duas etapas, primeiramente de preparação de um compósito e posteriormente a produção do nanocompósito, conforme exposto nas Figura 1. A obtenção dos compósitos e nanocompósitos foi realizada na Cristal Master, no laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento, utilizando o método de incorporação por fusão.





A produção do compósito foi realizada pesando primeiramente as matérias primas, em bateladas de 200 g, conforme formulações descritas na Tabela 1, que consiste em 40% de argila organofílica, 10 % de agente compatibilizante, 47 % de PELBD e 3 % de estearato de zinco. Posteriormente, essa mistura foi homogeneizada em uma homogeneizadora do modelo Drays MH (que faz a homogeneização de misturas poliméricas em escala laboratorial, simulando o processo de extrusão em monorosca), a 120 °C e a massa produzida foi prensada em uma prensa hidráulica da marca MH, com aquecimento a 100 °C. A placa foi granulada por meio de uma guilhotina, obtendo-se o composto em pellets.

Posteriormente foram preparados os nanocompósitos. Como há uma grande dificuldade na incorporação da argila na massa polimérica, é necessário processar novamente o composto produzido na etapa anterior, garantindo assim a possibilidade da incorporação de uma quantidade maior de argila na mistura, além de uma homogeneidade na massa polimérica e a intercalação da nanoargila no polímero. Primeiramente realizou-se a pesagem das matérias primas, também em bateladas de 200 g, com uma mistura que consistia em 40 % do compósito obtido na etapa anterior, 48 % de nanoargila e 12 % de compatibilizante, conforme exposto na Tabela 1. Após a pesagem, as matérias primas foram homogeneizadas, prensadas e granuladas, nos mesmos padrões descritos na produção do compósito.

	Argila (%)	Agente Compatibilizante (%)	PELBD (%)	Estearato de Zinco (%)	
Compósito	40	10	47	3	
Nanocompósito	64	16	18,8	1,2	

Tabela 1. Formulação do compósito e nanocompósito produzido

Com o nanocomposto produzido, foram injetadas amostras em diferentes concentrações deste nanocomposto em PELBD, que variaram entre 2,0, 2,5, 3,0 e 3,5% consequentemente, com as devidas correções para os aditivos (para que as únicas variáveis das formulações sejam do % de argila e o PELBD) conforme representado na Tabela 2.

Matéria prima	PELBD (%)	Nanoargila (%)	Agente compatibilizante	Estearato de zinco
PELBD/OMMT 0	99,35	0	0,15	0,5
PELBD/OMMT 2,0	97,35	2,0	0,15	0,5
PELBD/OMMT 2,5	96,85	2,5	0,15	0,5
PELBD/OMMT 3,0	96,35	3,0	0,15	0,5
PELBD/OMMT 3,5	95,85	3,5	0,15	0,5

Tabela 2. Variação do % de nanoargila e PELBD nas formulações das amostras injetadas.

A caracterização dos nanocompósitos foi realizada por análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), teste de chamas e ressonância magnética nuclear (RMN).

As curvas de DSC foram conduzidas em um equipamento DSC-Q20/TA *Instruments* (Laboratório de Materiais/UNIVILLE) sob fluxo de nitrogênio. As amostras foram seladas em panelas de alumínio e aquecidas de 25 a 200 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ (primeiro aquecimento) e mantidas a esta temperatura por 2 min. Subsequentemente, elas foram resfriadas rapidamente até - 90 °C (*jumping*) e aquecidas novamente até 200 °C min⁻¹ (segundo aquecimento). O grau de cristalinidade (α c) foi determinado utilizando o valor de Δ H_m° do PEAD 100% cristalino, cujo valor é igual a 293 J/g

A degradação térmica e a variação da massa em função da temperatura em uma atmosfera controlada das amostras injetadas em PELBD foram investigadas por TGA. As curvas de TGA foram obtidas em uma termobalança TGA-Q50/TA *Instruments* (Laboratório de Materiais/UNIVILLE). Em um porta-amostra de platina cerca de 0,5 mg de cada amostra foi inserida e aquecidas de 25 a 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min-1 em atmosfera de nitrogênio. Os gráficos de análise foram gerados pelo software TA *Instruments*.

A efetividade das diferentes proporções de nanoargila como antichama aplicadas em PELBD foram avaliados por meio de ensaios de flamabilidade na horizontal, estes foram executados com base na norma UL 94. O objetivo foi de avaliar a resistência do material ao fogo, que foi aplicado diretamente em sua superfície.

Os corpos de prova utilizados nos testes foram obtidos por moldagem por injeção em uma injetora da marca Sandretto do laboratório de transformação de plásticos da Sociesc, conhecidos também como corpos de prova de flexão.

O procedimento foi realizado no Laboratório de Bioquimica da Univille seguiu norma UL 94. Todos os corpos de prova com o comprimento de 123 mm foram fixados em garras na posição horizontal alocados em capela para exaustão dos gases e fumaças liberadas durante a queima, sendo fixado um tempo de 2 min de ensaio, ao invés de 10 segundos, devido rapidez na qual as amostras queimaram. Os ensaios foram realizados em cinco corpos de prova para cada amostra para os cálculos da média e desvio padrão.

O bico de Bunsen foi posicionado em ângulo de 45° em relação ao corpo de prova. Sob a matriz polimérica foi alocado um chumaço de algodão conforme determina a norma, então foi aproximado o fogo por 10 s e observado a formação de chamas no corpo de prova.

A ressonância magnética nuclear foi realizada no Laboratório de Soluções em Relaxometria – IMA da Universidade Federal do Rio de Janeiro. O equipamento utilizado foi o MARAN Ultra 0,54 (23,3 MHz para o 1H) da marca Oxford *Instruments* com sonda 18 mm e os resultados foram gerados no *Software Winfit e OriginLab*. A temperatura de realização do ensaio foi 30 °C.

Essa análise teve por objetivo a avaliação da intercalação da argila na massa polimérica, na qual pode ser classificada em fase separada, intercalada ou esfoliada/delaminada. Para a fase separada a estrutura da mistura é considerada um microcompósito convencional, enquanto nas fases intercaladas e esfoliadas a estrutura é considerada como um nanocompósito (objetivo deste projeto).

Resultados e Discussão

As curvas do DSC obtidas no 1° e 2° aquecimento são mostradas na

Figura 2 e os dados obtidos estão relacionados na Tabela 3. Para a amostra do Branco foi determinada a temperatura de fusão (T_m) em 120,5 °C, valor esse que está dentro do valor do PELBD puro encontrado na literatura (120 a 130 °C) [6]. As amostras com incorporação de nanoargila apresentaram T_m em cerca de 120 °C, muito próximo ao valor do PELBD puro. Independentemente do teor de nanoargila adicionado na formulação, não foi possível perceber mudanças nas características das amostras comparando-as entre si. Por isso a presença da nanoargila parece não interferir nas forças intermoleculares das cadeias do polímero, pois não houve modificação nas temperaturas de fusão. O PELBD puro apresentou $\alpha c = 47,71$ %, enquanto o aumento percentual de nanoargila aumentou o grau de cristalinidade das amostras, com destaque para a amostra PELBD/OMMT 2,5 % que apresentou grau de cristalinidade $\alpha c = 52,73$ %. Percebe-se esse aumento no grau de cristalinidade na Figura 2a. O aumento no grau de cristalinidade se dá pelo fato da nanoargila agir como agente nucleante na massa polimérica. Percebe-se que as temperaturas de fusão não apresentaram diferenças significativas com relação ao Branco, o que ocorre pelo fato da nanoargila não interferir nas forças intermoleculares do polímero. Já o aumento no αc , ocorre por conta da nanoargila agir como agente nucleante.

Tabela 3. Dados de T_m, Δ H_m e α c para as amostras sintetizadas com PELBD puro e nanocompósitos de PELBD/OMMT 2,0; PELBD/OMMT 2,5; PELBD/OMMT 3,0 e PELBD/OMMT 3,5.

Amostra	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	ΔH _m (J g⁻¹)	*∆H _m (J g⁻¹)	α _c
BRANCO	120,5	123,1	138,9	139,3	47,7
PELBD/OMMT 2,0	120,1	123,0	146,1	142,2	49,9
PELBD/OMMT 2,5	120,3	123,3	154,5	149,6	52,7
PELBD/OMMT 3,0	120,3	123,3	147,6	142,2	50,4
PELBD/OMMT 3,5	120,0	123,0	141,3	135,4	48,2

A Figura 3 ilustra as curvas termogravimétricas (curvas TG) e as curvas da primeira derivada das curvas termogravimétricas (curvas DTG) obtidas por TGA. Os dados obtidos a partir destas curvas estão relacionados na Tabela 4. As temperaturas de onset (T_{onset}) e os percentuais de perda de massa foram determinados a partir das curvas TG (Figura 3a), enquanto as temperaturas máximas de degradação (T_{máx}) foram obtidas por meio das curvas DTG (Figura 3b).

Figura 2. Curvas de DSC do primeiro e segundo aquecimento para as amostras de PELBD sem adição de nanoargila (Branco) e nanocompósitos de PELBD/OMMT 2,0; PELBD/OMMT 2,5; PELBD/OMMT 3,0 e PELBD/OMMT 3,5 a) Primeiro aquecimento b) segundo aquecimento.



Observa-se que o perfil de degradação da amostra Branco ocorreu em 2 estágios de decomposição, sendo o primeiro com T_{onset} igual a 425,0 °C e 95,4 % de perda de massa e o segundo com T_{onset} igual a 582,7 °C e 1,2 % de perda de massa. As curvas com adição de montmorilonita (PELBD/OMMT) apresentaram apenas um estágio de decomposição térmica. Observa-se então que a adição de nanoargila promoveu um aumento na T_{onset} das amostras. Com apenas 2,0 % de OMMT houve um aumento de 19,9 °C na estabilidade térmica do PELBD, enquanto que com a adição de 2,5 % de OMMT a T_{onset} apresentou um aumento de 7,8 °C em

comparação ao branco. A amostra com 3,0 % de OMMT teve aumento de apenas 4°C e a 3,5 % o aumento foi de 11 °C.

Figura 3. Curvas de TGA para as amostras sintetizadas com Branco (sem adição de nanoargila) e PELBD/0MMT (2,0; 2,5; 3,0 e 3,5). a) curvas TG; b) curvas DTG.



Percebe-se a grande diferença no aumento de estabilidade térmica entre as amostras com adição de nanoargila e sem, como por exemplo a amostra com 2 % que apresentou um aumento de 19,9 °C na resistência térmica e consequentemente uma menor perda de massa (Tabela 4). Todas as amostras com diferentes percentuais de nanoargila apresentaram um aumento na resistência térmica, já a maior perda de massa das amostras com percentuais acima de 2,5 % sugere uma má homogeinização das amostras, ou até mesmo pelo fato de que concentrações elevadas de nanoargila podem prejudicar a estrutura do polímero.

3088

Amostra	T _{onset} (°C)	Perda de massa (%)	T _{máx} (°C)	T _{onset 2} (°C)	Perda de massa (%)	T _{máx2} (°C)
BRANCO	425,0	95,4	450,5	582,7	1,2	599,5
PELBD/OMMT 2,0	444,9	90,0	471,8	-	-	-
PELBD/OMMT 2,5	432,8	98,0	469,5	-	-	-
PELBD/OMMT 3,0	429,7	98,6	468,24	-	-	-
PELBD/OMMT 3,5	436,1	100,6	471,2	-	-	-

Tabela 4. Dados de perda de massa, T_{onset} e T_{máx} obtidos das curvas de TGA para as amostras BRANCO, PELBD/OMMT (2,0; 2,5; 3,0 e 3,5).

Conforme mostrado na Figura 4, a velocidade de propagação da chama para a amostra Branco foi de 13,5+-3,9 mm/min. O corpo de prova com 2,0 % de nanoargila apresentou velocidade de 8,2 mm/min, ou seja, alcançando uma diminuição de 37,77 % na velocidade de propagação de chama.





A inflamabilidade do corpo de prova é devido à formação de uma camada termicamente isolante, gerada pelas nanopartículas de argila organofílica que protegem a matriz polimérica, proporcionando um efeito de barreira aos produtos voláteis gerados durante a combustão do nanocompósito, impedindo os mesmos de escapar e alimentar a chama. Assim percebe-se que a adição e 2,0 % de argila organofílica ao PELBD provocou o melhor resultado no processo de queima dos corpos de prova. Esses resultados estão de acordo com os apresentados por termogravimetria, pois as amostras com diferentes percentuais de OMMT, mostraram estabilidade térmica superior a amostra Branco (sem adição de OMMT).

As curvas de domínios obtidos pela técnica RMN da PELBD e OMMT puros e seus nanocompósitos PELBD/OMMT obtidos em diferentes proporções de OMMT estão apresentados na Figura 5, enquanto os valores de tempo de relaxação (T₁H) são apresentados na Tabela 5. Um parâmetro muito importante que pode ser observado neste trabalho, é o estreitamento ou alargamento da curva de domínio. Um nanocompósito intercalado gera uma curva de domínio mais estreita, devido à manutenção da organização lamelar da argila. Em contrapartida, quando ocorre um aumento do espaçamento interlamelar a ponto de deixar as lamelas da argila mais "desorganizadas", a curva de domínio deste material é mais larga, caracterizando assim um nanocompósito esfoliado. Este comportamento foi observado em todas as amostras, sendo que aquelas que apresentaram valores de T₁H maiores, apresentaram uma curva de domínio mais estreita, sendo que o nanocompósito que apresentou uma curva de domínio mais larga foi o PELBD/OMMT 2,0 %, conforme mostrado na Figura 5.

Figura 5. Curvas de distribuição de domínios de relaxação longitudinal obtidas por inversão-recuperação.



Tabela 5. Valores de T₁H do PELBD, das amostras Branco (sem adição de OMMT) e PELBD/OMMT 2,0; 2,5; 3,0 e 3,5 %.

Amostra	T₁H
PELBD	131
Branco	124
2,0 %	123
2,5 %	120
3,0 %	121
3,5 %	103

Conclusão

Neste trabalho foram incorporadas diferentes proporções de OMMT em PELBD por extrusão no estado fundido. As análises de TGA demonstraram que todas as amostras com adição de MMT elevaram consideravelmente a estabilidade térmica, com destaque para a amostra contendo 24 % de nanoargila. As análises de DSC detectaram uma diminuição da T_m para 110 °C com a adição de MMT, bastante inferior ao PELBD sem argila, independentemente do teor de nanoargila adicionado na formulação. O aumento percentual de MMT foi inversamente proporcional ao grau de cristalinidade das amostras. Com os resultados obtidos, tendo em vista a aplicação de nanocompósitos de OMMT em diferentes processos de transformação termoplásticos, indica-se a aplicação de até 3,0% de nanoargila na massa polimérica afim de garantir alto grau de esfoliação, melhorando a estabilidade térmica do PELBD. A nanoargila em proporções de até 3,5 % incorporado não apresenta característica de retardante a chamas.

Referências

1. J.C. Bonner. Nanoparticles as a Potential Cause of Pleural and Interstitial Lung Disease. Proc Am Thorac Soc. Carolina do Norte, v.7, pp.138-141, 2010.

2. R.S.C. Woo; H. Zhu; C.K.Y. Leung; J.K. Kim. Environmental degradation of epoxyorganoclay nanocomposites due to UV exposure: Part II residual mechanical properties, Composites Science and Technology, v.68, pp.2149-2155, 2008.

3. G. Pires. Materiais nanoestruturados do sistema epoxídico DGEBA/dietilenotriamina modificado com um éster de silsesquioxano: propriedades mecânicas e térmicas. Dissertação de MSc, Faculdade de Engenharia/ UNESP, Ilha Solteira, SP, Brasil, 2006.

4. M.O. Abdalla, D. Dean, S. Campbell. Viscoelastic and mechanical properties of thermoset PMR-type polymide-clay nanocompósitos. Polymer, 43, 5887-5893 (2002).

5. L. Prazeres; V.H. Grigull; M.C.F. Garcia; E.A.R. Duek; A.L.S. Schneider; A.P.T. Pezzin, Avaliação da miscibilidade de blendas de poli(p-dioxanona) e poli(3-hidroxibutirato). *In:* Congresso Brasileiro de Polímeros - CBPol, v. 499, 2007.

6. F.M.B Coutinho; L.C. Mello. Polietileno: Principais Tipo, Propriedades e Aplicações. Instituto de Química, UERJ, 2003