

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE (NANO) COMPÓSITOS DE PEAD/BENTONITA ⁽¹⁾

Amanda D. de Oliveira²,
Renata Barbosa³,
Edcleide M. Araújo^{4*},
Tomás J. A. Melo⁴,
Crislene R. S. Morais⁴,
Severino J. G. de Lima⁵

Resumo

Este trabalho tem como objetivo desenvolver nanocompósitos poliméricos a partir da mistura de polietileno/argila bentonita Brasgel PA, através do processo de intercalação por fusão, empregando um misturador fechado acoplado a um reômetro de torque Haake. A argila foi tratada com sais quaternários de amônio. Os métodos de caracterização empregados foram: difração de raio-X, termogravimetria, propriedades mecânicas e microscopia eletrônica de varredura. O módulo de elasticidade dos sistemas com argila não apresentou diferença significativa entre eles, porém foi superior ao polietileno puro. O alongamento até a ruptura dos sistemas, argila sem tratamento e tratada, foi menor que o polietileno puro. Portanto, provavelmente a presença da argila tornou o sistema mais rígido e com menor capacidade de deformação. Por meio da técnica de difração de raios-X foi possível verificar a efetiva intercalação do cátion do sal quaternário de amônio na estrutura da argila estudada.

Palavras-chave: Nanocomposites; Bentonite clay; Polyethylene.

⁽¹⁾ 60º Congresso Anual da ABM, a ser realizado nos dias 25 a 28 de julho de 2005, em Belo Horizonte – MG.

² Depto. de Engenharia de Materiais –UFCG - amandaeng@bol.com.br;

³ Aluna de Mestrado em Engenharia Química –UFCG - rrenatabarbosa@pop.com.br; ^{4*} Depto. de Engenharia de Materiais –UFCG - edcleide@dema.ufcg.edu.br, Av. Aprígio Veloso, 882 Bodocongó, 58.109-970, Campina Grande/PB; ⁴ Depto. de Engenharia de Materiais –UFCG -

tomas@dema.ufcg.edu.br; ⁴ Depto. de Engenharia de Materiais –UFCG – crislene@dema.ufcg.edu.br;

⁵ Dept. de Engenharia Mecânica- UFPB

INTRODUÇÃO

Nanocompósitos de polímero/argila geraram interesses consideráveis na década passada porque acrescentando-se pouca quantidade de argila na matriz polimérica pode ser observado um aumento considerável de valor nas propriedades físicas, térmicas e mecânicas (ZHAO, 2004, p-1). Os nanocompósitos poliméricos exibem altas temperaturas de deflexão térmica (HDT), aumento na resistência à chama e no módulo, melhor propriedade de barreira e decréscimo no coeficiente de expansão térmica (WANG, 2001, p-9819). O polietileno (PE) é um polímero muito usado por possuir uma combinação de muitas propriedades lucrativas tais como: baixo peso e baixo custo, boa processabilidade, etc. Além disso, o polietileno não apresenta alta rigidez e pode facilmente incendiar. Entretanto, devido à suas excelentes propriedades, nanocompósitos de polietileno/argila têm sido bastante estudados (LOHSE, 2000, p-220).

Por ser o polietileno um polímero apolar, dificuldades são encontradas para preparar nanocompósitos de PE/argila. Em geral, dois modos são bastante usados para a fabricação de nanocompósitos de PE/argila, a polimerização *in situ* e a intercalação a partir do estado fundido (HEINEMANN, 1999, p-423; RONG, 2001, p-329; BERGMAN, 1999, p-2179, ZHAO, 2004, p-1; WANG, 2002, p-5529; GOPAKUMAR, 2002, p-5483). A intercalação a partir do estado fundido está sendo considerada a mais desejável para os polímeros termoplásticos, na qual as camadas de argila são diretamente dispersas no polímero fundido usando-se uma técnica convencional de processamento. O método de intercalação no estado fundido para a preparação de nanocompósitos de polímeros apolares como, as poliolefinas com argila, é baseado na introdução de um agente compatibilizante para igualar a polaridade entre a superfície da argila hidrofílica e os polímeros hidrofóbicos (KAWASUMI, 1997, p-6333). Este trabalho tem como objetivo desenvolver nanocompósitos poliméricos a partir da mistura de polietileno com argila bentonita Braskem PA, em concentrações de 5 e 3% em peso de argila, sem tratamento e tratada com três tipos de sais quaternários de amônio e na presença do sal brometo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os nanocompósitos foram obtidos a partir da mistura do polietileno de alta densidade (HI – 760 UV, fornecido pela Braskem) com a argila bentonita Braskem PA (fornecida pela Bentonit União Nordeste), em concentrações de 5 e 3% em peso, sem tratamento e tratada com três tipos de sais quaternários de amônio, são eles: Dodigen 1611 (Cloreto de Alquil Dimetil Benzil Amônio); Praepagen WB (Cloreto de estearil dimetil amônio); Genamin CTAC– 50ET (Cloreto de Cetil Trimetil Amônio). O sal Brometo de Cetil Trimetil Amônio (Cetremide) foi usado como um compatibilizante diretamente na mistura polímero/argila. Para isso, utilizou-se um misturador interno acoplado a um Reômetro de Torque System 90 da Haake-Blucher, operando a 190°C e 60 rpm, por 7 minutos. As amostras foram granuladas em moinho de facas e moldadas por compressão, na forma de corpos de prova de tração (ASTM D638) e impacto (ASTM D256), em prensa hidráulica à temperatura de 200°C sob pressão de 9 toneladas por 2 minutos, com pré-prensagem de 30 segundos. Em seguida foram submetidos ao ensaio de tração, utilizando uma máquina universal de ensaios Lloyd

Instruments 10 KN, operando a uma velocidade de deformação de 50 mm/min para obtenção do módulo de elasticidade, resistência no escoamento e alongamento na ruptura, conforme norma ASTM D638. Para o ensaio de impacto, os corpos de prova foram entalhados em entalhador Ceast, segundo norma ASTM D256 e foram submetidos ao impacto em um equipamento Ceast, modelo Resil 5.5 J, com pêndulo de 2,75 J acoplado a um sistema de aquisição de dados, via software. Foram ensaiados aproximadamente 5 (cinco) corpos de prova de cada compósito. As análises de TG das bentonitas foram conduzidas no equipamento TGA-50, empregando-se 6mg de amostra e taxa de aquecimento de 12,5°C/min, de 30°C a 900°C, sob atmosfera de ar. A análise morfológica foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), da marca Shimadzu, modelo SSX 550 SUPER SCAN. Foram analisadas as superfícies de fratura das amostras que foram submetidas ao ensaio de impacto. Estas foram recobertas com ouro usando um IC-50 ION COATR, marca Shimadzu.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise Termogravimétrica

A Figura 1 mostra as curvas de TG para as argilas tratadas e não tratadas. Pode ser observado, para a argila Brasgel sem tratamento, que antes de 200°C ocorre perda acentuada de água, provavelmente água de adsorção e água interlamelar. Entretanto, para as argilas tratadas, esta perda é minimizada e isto pode ser atribuído à presença dos sais. Próximo a 230°C, perdas adicionais ocorrem para todas as argilas tratadas e procedem até 360°C. Provavelmente devido à decomposição e/ou vaporização dos sais orgânicos presentes na argila. Com o aumento da temperatura, a taxa de perda de massa se torna mais lenta e isto pode estar relacionado ao fato de que em altas temperaturas a estrutura da argila é destruída com conseqüente perda da água estrutural presente em suas camadas

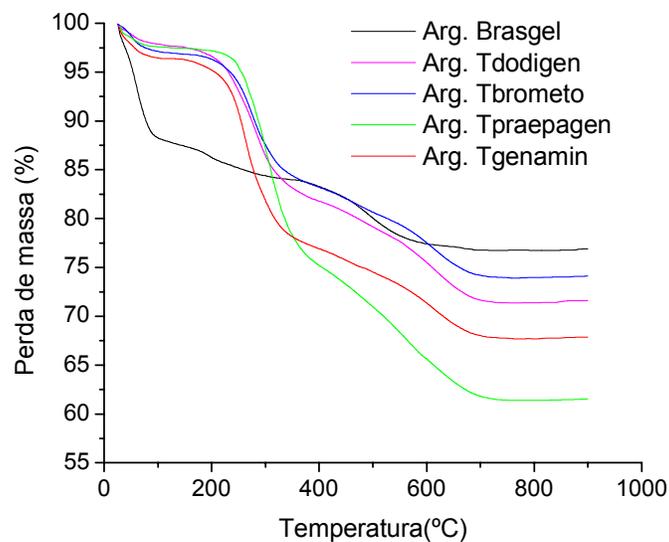


Figura 1. Curva de TG das argilas tratadas e não tratadas

Difração de raios-X

Os resultados de DRX da argila Brasgel PA sem tratamento e tratada com os sais Cetremide, Dodigen, Genamin e Praepagen estão apresentados na Figura 2. Verificou-se que o espaçamento d_{001} de 14,47 Å para a argila sem tratamento aumentou para 39,1 Å para a bentonita tratada com sal Cetremide; 22,01 Å para a bentonita tratada com Dodigen; 21,82 Å para a bentonita tratada com sal Genamin e 35,16 Å para a bentonita tratada com sal Praepagen. Os resultados indicam uma intercalação dos íons dos sais quaternários de amônio dentro das camadas de silicato com conseqüente expansão do espaçamento basal d_{001} . Os sais Cetremide e Praepagen foram mais eficientes na organofilização do que o Dodigen e o Genamin como indicado pelos maiores valores da distância interplanar basal. A Tabela 1 apresenta os valores da distância interplanar basal para a argila tratada com os 4 sais quaternários de amônio.

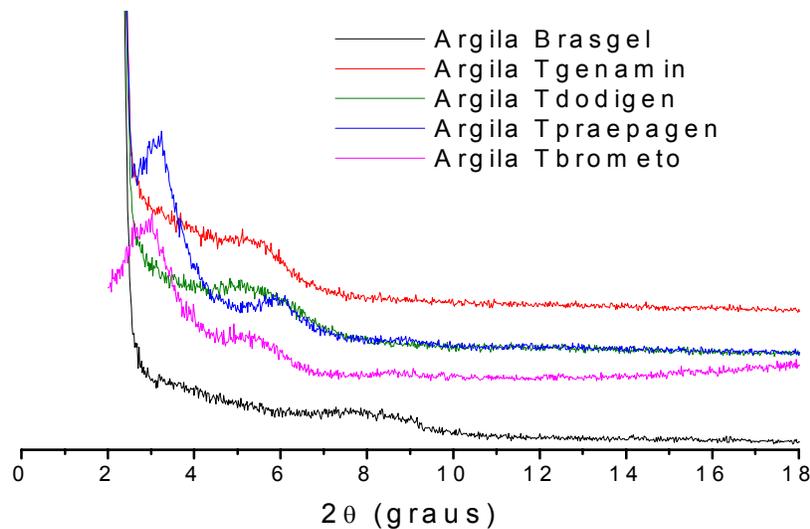


Figura 2. Difratogramas da argila Brasgel PA e tratada com os sais Cetremide, Dodigen, Genamin e Praepagen.

Tabela 1. Distância Interplanar Basal da argila Brasgel PA (natural) e tratada com os sais de amônio.

<u>Argila</u>	<u>Espaçamento basal (Å)</u>
Argila Brasgel	14,47
Argila Trat. Genamin	21,82
Argila Trat. Dodigen	22,01
Argila Trat. Praepagen	35,16
Argila Trat. Cetremide	39,1

Caracterização Mecânica

As Tabelas 2 e 3 mostram os resultados dos ensaios mecânicos de tração e impacto para o polietileno puro (PE Puro) e para as misturas de PE com 5 e 3% em peso de argila bentonita sem tratamento (PE+AST), tratada com os sais dodigen (PE+ACT/Dod), genamin (PE+ACT/Gen) e praepagen (PE+ACT/Praep) e na presença do sal brometo (PE+AST/Brom). Observou-se que o teor de carga, bem como, os tipos de tratamentos aplicados exercem efeito considerável nas propriedades mecânicas dos materiais estudados. Em todos os sistemas investigados, observou-se melhores propriedades mecânicas para baixos teores de carga (3% em peso) e apesar da modificação empregada, tanto a resistência à tração quanto o módulo de elasticidade tenderam a decrescer quando aumentamos o teor de carga. O sistema contendo polietileno mais argila sem tratamento com 3% em peso de argila mostrou aumento significativo na resistência e no módulo de elasticidade quando se compara com mesmo sistema em concentrações de 5% em peso. O valor para o módulo de elasticidade para o mesmo aumentou de 53%.

Os valores de alongamento na ruptura dos sistemas PE/bentonita foram baixos quando comparados aos da matriz e cresceram com o aumento do teor de carga. Os resultados indicam que os sistemas contendo bentonita na presença do sal brometo, em geral, tenderam a apresentar maiores valores de alongamento na ruptura.

Tanto a mistura de PE+ACT/Gen quanto a de PE+ACT/Dod, ambos com 3% em peso de argila, apresentaram maiores valores de resistência ao impacto quando comparados com os mesmos sistemas em concentrações de 5% em peso de argila. Entretanto, para o sistema PE+ACT/Gen esse aumento foi ainda mais intenso sendo igual a 52%. Estes resultados são muito interessantes devido ao baixo teor de argila empregado e ao efeito acentuado no aumento da rigidez nas propriedades mecânicas dos materiais.

Tabela 2. Propriedades Mecânicas dos Materiais com 5% em peso de argila.

Material	Módulo de Elasticidade	Resistência à Tração	Alongamento na ruptura	Resistência ao Impacto
PE Puro	741,7± 15,1	22,5 ± 0,5	11,1 ± 0,7	30,4 ± 0,8
PE+AST	846,1± 44,6	21,6 ± 0,4	9,7 ± 0,5	24,0 ± 0,3
PE+ACT/Dod	860,3± 54,8	19,5 ± 0,9	9,1 ± 1,0	27,9 ± 1,7
PE+ACT/Praep	981,4± 71,6	20,8 ± 0,6	8,8 ± 0,8	24,6 ± 0,9
PE+ACT/Gen	990,8± 68,8	21,0 ± 1,3	8,9 ± 0,8	21,4 ± 0,7
PE+AST/Brom	845,0± 69,8	20,1 ± 1,4	10,2 ± 0,7	35,1 ± 0,7

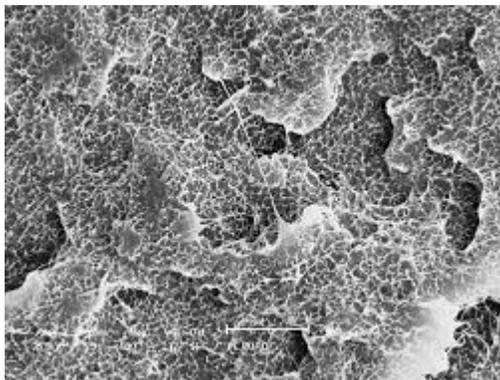
Tabela 3. Propriedades Mecânicas dos Materiais com 3% em peso de argila.

Material	Módulo de Elasticidade	Resistência à Tração	Alongamento na ruptura	Resistência ao Impacto
PE Puro	741,7± 15,1	22,5 ± 0,5	11,1 ± 0,7	30,4 ± 0,8
PE+AST	1297,4±127,4	22,8±1,6	6,7±1,4	27,1± 3,2
PE+ACT/Dod	1153,1±123,5	24,5±0,8	7,8±0,5	32,2± 3,61
PE+ACT/Praep	1123,8±112,8	22,2± 4,7	6,8±2,1	26,4± 1,5
PE+ACT/Gen	1179,5±116,1	24,5±1,0	7,8±0,8	32,7± 2,6
PE+AST/Brom	1050.2±176,1	21,9±1,4	7,8±0,7	34,1± 4,0

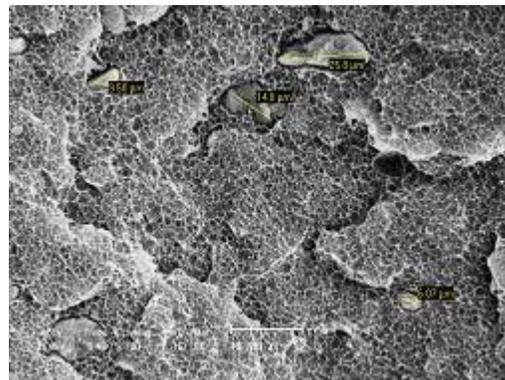
Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 3 apresenta as fotomicrografias do polietileno (PE) puro e dos nanocompósitos de PE/argila Brasgel (3%) sem tratamento e tratada com os sais quaternários de amônio. Na Figura 3(a), observa-se a superfície de fratura do PE puro mostrando o tipo de deformação e a presença de vazios. Essa deformação pode ser do tipo deformação plástica, microfibrilamento e/ou escoamento por cisalhamento. Na Figura 3(b) - PE/AST 700X, observam-se vazios na morfologia, o que indica que provavelmente a argila foi arrancada da matriz durante a sollicitação ou esses vazios podem ser bolhas resultantes do tipo de moldagem. Nas Figuras 3(c) (PE/ACT Dod 700X), 3(d) (PE/ACT Gen 800X), 3(e) (PE/ACT Praep 1000X) e 3(f) (PE/AST Brom 700X), observa-se a presença de partículas que de acordo com análise por EDX, estas contém os elementos C, O, Al, Si e Fe, indicando a presença da argila. A presença de vazios também é observada.

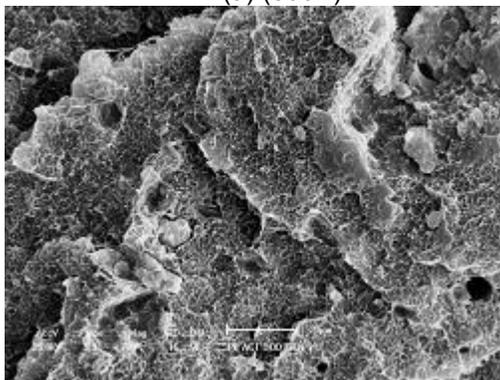
A Figura 4 apresenta as superfícies de fratura dos nanocompósitos para a composição de 5% em peso de argila. A Figura 4(a) mostra a superfície de fratura do PE/AST (800X) e as Figuras 4(b) a 4(e) mostram as fotomicrografias do PE com argila na presença dos sais. As superfícies de fratura apresentadas na Figura 4 aparentemente não diferem daquelas apresentadas na Figura 3. Para as duas composições, é interessante observar que a distribuição e a dispersão das partículas parecem ser semelhantes. O tamanho de partículas para a composição com 3% em peso de argila aparentemente é menor.



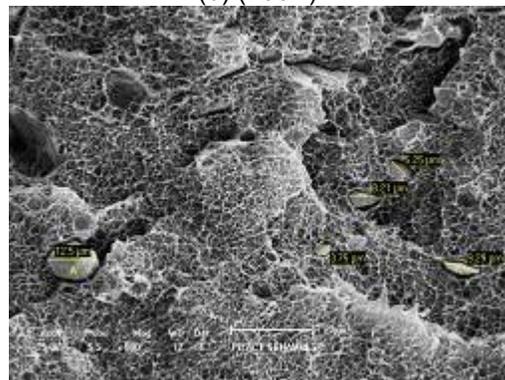
(a) (800X)



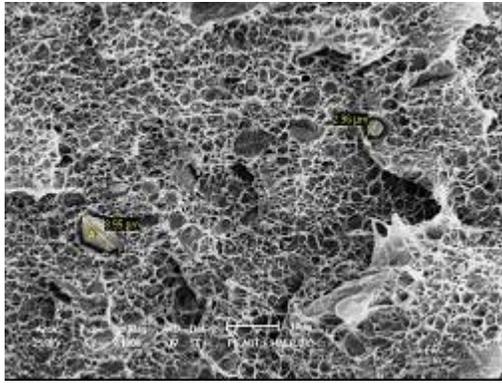
(b) (700X)



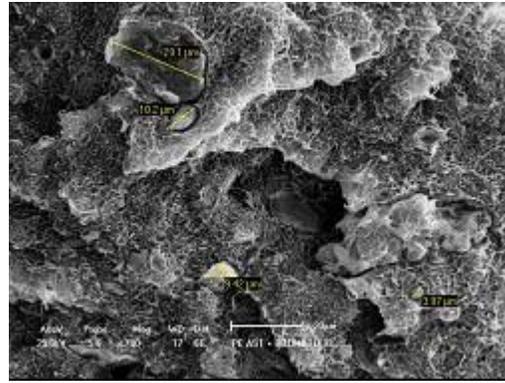
(c) (700X)



(d) (800X)

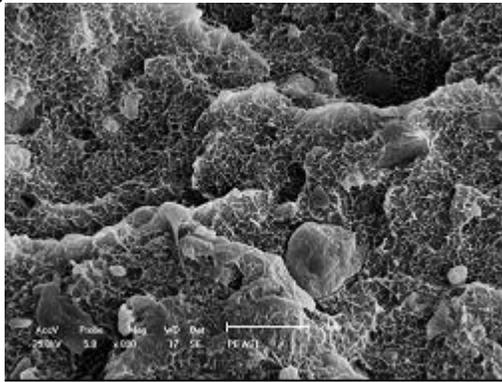


(e) (1000X)

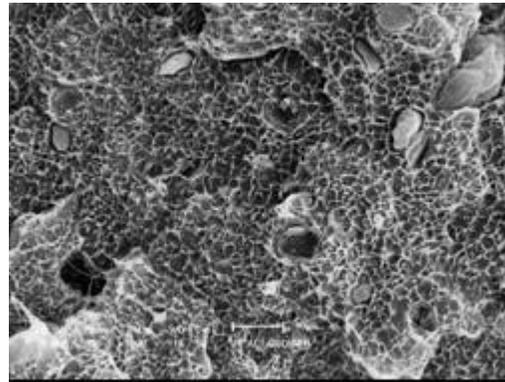


(f) (700X)

Figura 3. Fotomicrografias de MEV para (a) PE puro e PE com 3% em peso de argila: (b) PE/argila Brasgel sem tratamento; (c) PE/argila Brasgel tratada com o sal Dodigen; (d) PE/argila Brasgel tratada com o sal Genamin; (e) PE/argila Brasgel tratada com o sal Praepagen e (f) PE/argila Brasgel na presença do sal Brometo.



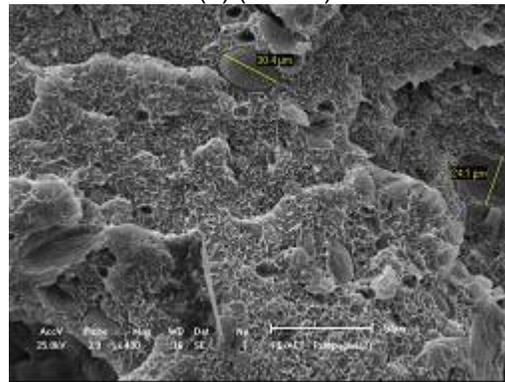
(a) (800X)



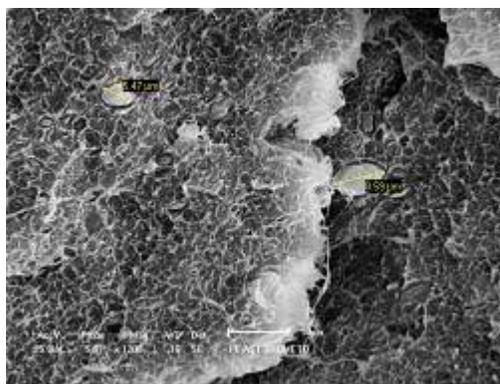
(b) (1000X)



(c) (700 X)



(d) (400X)



(e) (1200X)

Figura 4. Fotomicrografias de MEV para amostras de PE com 5% em peso de argila: (a) PE/argila Brasgel sem tratamento; (b) PE/argila Brasgel tratada com o sal Dodigen; (c) PE/argila Brasgel tratada com o sal Genamin; (d) PE/argila Brasgel tratada com o sal Praepagen e (e) PE/argila Brasgel na presença do sal Brometo.

CONCLUSÕES

(Nano)compósitos de PE/argila bentonita Brasgel foram produzidos. A partir dos resultados de TG foi observado perda de massa para as argilas tratadas. Entretanto, estas são estáveis nas temperaturas de processamento estudadas. Por meio dos padrões de raios-X, foi possível verificar a efetiva intercalação do cátion do sal quaternário de amônio na estrutura da argila estudada. As propriedades mecânicas do sistema foram melhoradas com a presença da argila. Aumento acentuado na resistência ao impacto foi verificado para o sistema PE/argila na presença do sal Brometo. As fotomicrografias obtidas por MEV indicam a presença da argila e a forma de deformação da matriz de polietileno.

Agradecimentos

Braskem/BA pela doação do PE;
Bentonit União Nordeste pela doação da argila;
LABMat – Laboratório de Eng. de Materiais/CCT/UFCG.
CNPQ pelo auxílio financeiro.
Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces (RENAMI)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ZHAO, C., QIN, H., GONG, F., FENG, M., ZHANG, S., YANG, M. Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, p. 1-7, july-august 2004.
2. WANG, K. H., CHOI, M. H., KOO, C. M., CHUNG, I. J. Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites. **Polymer**, n. 42, p. 9819-26, july 2001.

3. LOHSE DJ, GRAESSLEY WW. In: PAUL DR, BUCKNALLI CB, editors. **Polymer blends. Thermodynamics of polyolefin blends**, vol. 1. New York: Wiley-Interscience; 2000. p.220.
4. HEINEMANN J, REICHERT P, THOMANN R, MÜLHAUPT R. Polyolefin nanocomposites formed by melt compounding and transition metal catalyzed ethene homo and copolymerization in the presence of layered silicates. **Macromol Rapid Commun**, p. 423-30,1999.
5. RONG J, JING Z, LI H, SHENG M. A polyethylene nanocomposite prepared via in-situ polymerization. **Macromol Rapid commun**, p. 329-34, n.22, 2001.
6. BERGMAN JS, CHEN H, GIANNELIS EP, THOMAS MG, COATES GW. Synthesis and characterization of polyolefin – silicate nanocomposites: a catalyst intercalation and in situ polymerization approach. **Chem Commun**, p. 2179-80, n. 21,1999.
7. WANG KH, CHUNG IJ, JANG MC, KEUM JK, SONG HH. Deformation behavior of polyethylene/silicate nanocomposites as studied by real-time wide-angle X-ray scattering. **Macromolecules**, p.5529-35, n. 35,2002.
8. GOPAKUMAR TG, LEE JA, KONTOPOULOU M, PARENT JS. Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites. **Polymer**, p.5483-9, n. 43,2002.
9. KAWASUMI M., HASEGAWA N., KATO M., USUKI A., OKADA A. Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids. **Macromolecules**, p.6333-8, n. 30,1997.

EVALUATION OF PHYSICAL PROPERTIES OF HDPE/BENTONITE (NANO) COMPOSITES

Amanda D. de Oliveira
Renata Barbosa
Edcleide M. Araújo
Tomás J. A. Melo
Crislene R. S. Morais
Severino J. G. de Lima

Abstract

The aim of this work has been to develop polymer nanocomposites from of mixture polyethylene/bentonite clay (Brasgel PA) by melt intercalation using a Torque Rheometer Haake internal mixer. The clay was treated with quaternary salt of ammonium. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) spectra, thermogravimetry (TG), mechanical properties and scanning electronic microscopy (SEM). Young modulus of the systems with clay did not present significantly difference but it was superior the pure PE. The elongation at break of the systems was inferior that the pure PE. Thus, probably the presence of the clay increased the rigidity of the system. By the X-ray diffraction technique it was possible analyze the effective intercalation of the cation of quaternary salt of ammonium in the structure of the clay studied.

Key-words: Nanocomposites; Bentonite clay; Polyethylene.