



DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIAMIDA 6 COM RETARDANTE DE CHAMAS NÃO-HALOGENADOS

Silva, M. N.; Simon, D.A.; Bischoff, E.
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do
Sul – IFRS - Campus Farroupilha
Av. São Vicente, 785 | Bairro Cinquentenário | CEP: 95174-274 |
Farroupilha/RS
Autor correspondente: eveline.bischoff@farroupilha.ifrs.edu.br

RESUMO

A alta flamabilidade das poliamidas (PA6) reduzem sua área de aplicações. Nesse sentido, uma das estratégias utilizadas para contornar esta limitação é a obtenção de nanocompósitos com aditivos retardantes de chama. Neste trabalho, nanocompósitos de PA6 contendo argila (OMMT) e retardante de chama (AC) foram preparados e caracterizados com relação às suas propriedades mecânicas, morfológicas e flamabilidade. De acordo com os resultados, apenas o uso da OMMT não atuou na redução da flamabilidade. Já o AC, apesar dos aglomerados presentes em ambas as concentrações (10 e 20%), obteve-se classificação V0, com bom balanço nas propriedades mecânicas. O uso combinado da OMMT com o AC, além da classificação V0 promoveu um aumento no módulo elástico sem perdas significativas na resistência ao impacto. Tais resultados evidenciam que os nanocompósitos preparados com OMMT e AC, mesmo em menores concentrações, atendem aos requisitos mecânicos com reduzida flamabilidade, permitindo ampliação em sua faixa de aplicações.

Palavras-chave: poliamida 6, nanocompósitos, montmorilonita, retardante de chama não-halogenado

INTRODUÇÃO

A partir do avanço tecnológico surgiu a demanda pelo desenvolvimento de novos materiais e neste contexto destacam-se os polímeros devido à sua ampla gama de aplicações, facilidade de processamento e reciclabilidade. Em razão de sua grande variedade, os polímeros podem ser classificados em *commodities*, de engenharia, de alto e ultra alto desempenho.

Os *commodities* são polímeros de baixo custo, fácil processabilidade, baixo nível de exigência mecânica, chegando a 90% da produção mundial. Já os

polímeros de alto e ultra alto desempenho apresentam custo elevado em razão de suas propriedades superiores, principalmente quando aplicados onde altas temperaturas de trabalho são necessárias (1).

Os polímeros de engenharia são intermediários nesta classificação, uma vez que apresentam custo moderado e boas propriedades, tais como resistência mecânica, tenacidade e estabilidade dimensional (1). Dentre os polímeros de engenharia, as poliamidas são as mais utilizadas em razão de suas boas propriedades mecânicas e térmicas, resistência química ao desgaste e boa processabilidade, além de bom acabamento. Apesar de apresentar tais características, a alta inflamabilidade das poliamidas, assim como sua suscetibilidade às altas temperaturas com conseqüente redução de suas propriedades mecânicas e estabilidade dimensional reduzem a sua área de aplicações (1).

Sendo assim, o uso de aditivos como a montmorilonita (MMT) torna-se uma alternativa para contornar estas desvantagens. A argila MMT é uma nanopartícula inorgânica que apresenta estrutura em multicamadas e elevada razão de aspecto (comprimento/espessura), e vem sendo largamente estudada nos últimos anos (2). Contudo, a melhora nas propriedades finais, mesmo com a adição de baixos teores (2 a 5%), está diretamente relacionada ao seu nível de dispersão na matriz polimérica (3).

De acordo com a literatura, a adição da MMT modificada organicamente (OMMT) promove efeito de retardância à chama nos polímeros (3). Contudo, dependendo do polímero e da aplicação, torna-se necessário o uso de aditivos específicos, como os retardantes de chama, os quais são utilizados para limitar o risco de incêndio e a sua propagação, sendo incorporados na matriz polimérica para aumentar o tempo de ignição, melhorar a autoextinguibilidade da chama, diminuir a taxa de liberação de calor durante a combustão e evitar a formação de gotas inflamáveis (4).

Os retardantes de chama podem ser classificados como halogenados e não-halogenados. Os halogenados mostram-se muito eficientes em sua função, mas por serem tóxicos geram riscos ambientais e para a saúde humana (5), além de causarem corrosão nos equipamentos de processamento. Como conseqüência, a União Europeia vem restringindo o seu uso, tornando

necessária a pesquisa por novos retardantes de chama eficientes, como é o caso dos não-halogenados (5).

Contudo, para ocorrer aumento na resistência à flamabilidade torna-se necessário a adição de altos teores de retardantes de chama ($\geq 20\%$) o que pode acabar comprometendo outras propriedades do polímero (6). Sendo assim, o uso de argilas torna-se necessário para que a aplicação final não seja comprometida (3).

O objetivo deste trabalho é avaliar a morfologia e as propriedades térmicas, mecânicas e resistência a chama da PA6 reforçada com a montmorilonita modificada organicamente (OMMT) com e sem a adição de aditivos retardantes de chama, à base fósforo, buscando ampliar a gama de aplicações da poliamida.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados na preparação das amostras:

- PA6 (Celanyl B2 W NC 1102/1) fornecida em forma de pellets pela empresa Celanese.
- Argila Cloisite 20A (C-20A), modificada organicamente, comercializada pela BYK Additives & Instruments;
- Retardante de chama Exolit® OP 1400 (AC) em pó, com base em compostos de fósforo (25% em massa) orgânico não-halogenado, densidade aparente de $0,46 \text{ g.cm}^{-3}$, teor de umidade de 0,5%, temperatura de decomposição a 350°C , fornecido pela empresa Clariant Indústria Química (Brasil).

Preparo dos nanocompósitos

Inicialmente, a PA6 foi seca em estufa/desumidificador de marca QUIMIS (modelo XD 24) com circulação de ar por 5 horas a 90°C . Após, os nanocompósitos foram processados, utilizando-se uma extrusora dupla rosca Coperion, modelo M100, utilizando como parâmetros: velocidade de rotação do parafuso de 250 RPM e torque 69%. O perfil de temperatura utilizado nas zonas de aquecimento da extrusora para os compósitos com retardante de chama foi de 210°C (Z1), 220°C (Z2), 230°C (Z3), 240°C (Z4), 240°C (Z5), 240°C (Z6), 240°C (Z7). A composição e as concentrações das amostras estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1: Composição e nomenclatura das amostras preparadas

| | PA6 (%) | C-20A | AC |
|-------------------|---------|-------|----|
| PA6 | 100 | - | - |
| PA6/2%C-20A | 98 | 2 | - |
| PA6/2%C-20A/10%AC | 88 | 2 | 10 |
| PA6/2%C-20A/20%AC | 78 | 2 | 20 |
| PA6/10%AC | 90 | - | 10 |
| PA6/20%AC | 80 | - | 20 |

Após obtidos os nanocompósitos, os corpos de prova foram injetados, de acordo com a norma ASTM D638, utilizando-se uma injetora (Himaco 150/80) com perfil de temperatura de 180 - 250°C, sendo utilizados para a realização dos ensaios mecânicos, de flamabilidade e análises morfológicas de MEV.

Caracterização dos nanocompósitos

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A superfície de fratura das amostras, obtidas após o ensaio de impacto (seção transversal), rompidas à temperatura ambiente, foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As observações foram feitas em um microscópio FEI Quanta 200 FEG, ajustado com baixo vácuo e operando a uma voltagem de 5-30 kV. As amostras foram previamente recobertas com ouro, de modo a aumentar a condutividade elétrica.

Teste de flamabilidade

Os ensaios de flamabilidade foram realizados de acordo com a norma UL 94-V (Queima Vertical) da *Underwriters Laboratories* (2014). Os tempos de duração da chama t1 e t2 foram avaliados, assim como a extensão de queima das amostras, e se ocorreu gotejamento e queima do algodão posicionado abaixo do corpo de prova.

Ensaio de Impacto

Os ensaios de impacto foram realizados conforme a norma ASTM D256:2002 adaptada, utilizando uma máquina de ensaio de impacto Izod da marca Zwick com martelo de até 4 Joule.

Ensaio de Tração

Para a determinar a resistência à tração das amostras foi utilizado uma máquina universal de ensaios (DL 2000, EMIC, Brasil). Este ensaio seguiu a norma ASTM D638-14. A velocidade de ensaio utilizada foi de $50\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$, com uma célula de carga de 500 kgf.

Para os ensaios de flamabilidade e mecânicos foram testados no mínimo 5 corpos de prova por amostra.

RESULTADOS

Morfologia

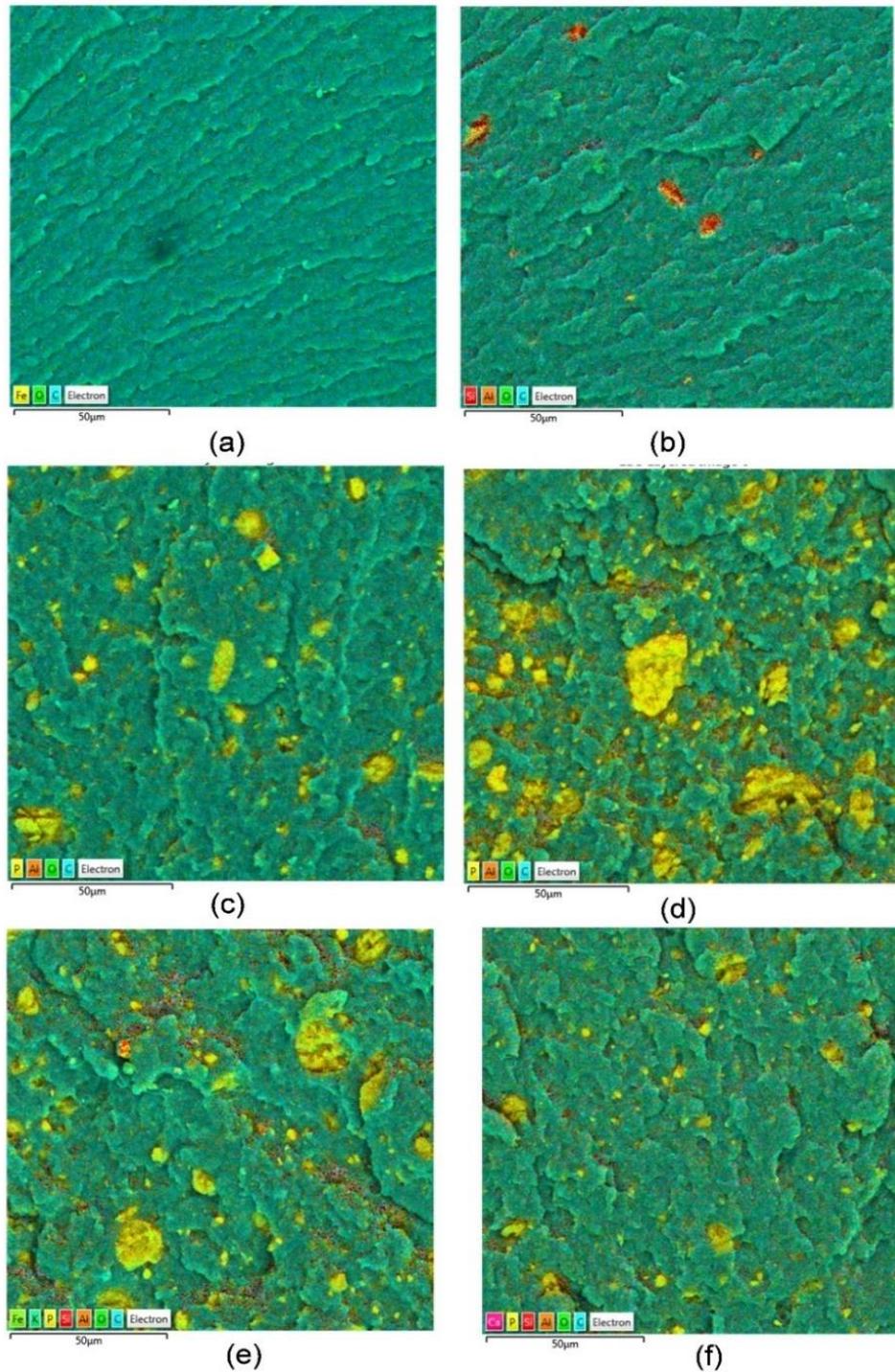
A morfologia das amostras de PA6 foi observada por MEV (Fig.1) juntamente com a aplicação da análise de EDS para avaliar a distribuição das partículas de argila e do aditivo anti-chama. A PA6 pura (Fig.1a) apresentou uma superfície de fratura relativamente lisa. Para amostra contendo 2% de C-20A (Fig.1b) é possível visualizar um aumento na rugosidade da superfície com a presença de alguns aglomerados, evidentes pela coloração vermelha e laranja, correspondentes aos átomos de Si e Al, presentes na estrutura química da OMMT.

Na morfologia das amostras contendo 10 e 20% de AC (Fig. 1c e d) visualiza-se a presença de aglomerados amarelados por toda a área analisada, em razão da presença de fósforo no anti-chama. Como já era esperado, estes aglomerados mostraram-se maiores quanto maior for a concentração do anti-chama aplicado.

No entanto, para os nanocompósitos obtidos pela incorporação simultânea da argila com o anti-chama, a morfologia mostrou-se diferente do esperado, uma vez que, maiores aglomerados foram observados para amostra contendo 10% do anti-chama quando comparada a amostra com 20% (Fig. 1e e f).

He e colaboradores (7) ao avaliar o efeito da adição do anti-chama sal de alumínio do ácido diisobutilfosfínico (APBA) na matriz de PA6, observaram que independente de sua concentração, o uso concomitante de OMMT promoveu uma melhoria na dispersão do anti-chama evidenciando que a formação de uma rede de argila e uma boa dispersão das partículas de APBA desempenharam um papel fundamental na melhoria das propriedades mecânicas e no efeito retardante de chamas.

Figura 1: Micrografias de MEV/EDS: (a) PA6 (b) PA6/2%C-20A (c) PA6/10% AC (d) PA6/20% AC (e) PA6/2%C-20A/10%AC (f) PA6/2%C-20A/20% AC



Propriedades Mecânicas

A Tabela 2 apresenta as propriedades mecânicas sob tração e impacto das amostras de PA6. Como pode ser observado, a adição de 2% de OMMT promoveu um aumento de 2132 para 2518 MPA, correspondendo a um aumento

de 18% no módulo elástico, evidenciando que mesmo com uma baixa distribuição da argila, conforme observado nas imagens de MEV, ocorreu o efeito de reforço. A adição do retardante de chama, independente da concentração também promoveu um aumento na rigidez da matriz de PA6, uma vez que houve aumento no módulo elástico de até 23%.

Tabela 2: Resultados obtidos nos testes de tração e impacto

| Amostras | Módulo elástico (Mpa) | Impacto Izod (J/m) |
|-------------------|-----------------------|--------------------|
| PA6 | 2132±98 | 80±4 |
| PA6/2%C-20A | 2518±92 | 68±6 |
| PA6/10%AC | 2544±92 | 61±5 |
| PA6/20%AC | 2952±74 | 55±3 |
| PA6/2%C-20A/10%AC | 2626±111 | 61±8 |
| PA6/2%C-20A/20%AC | 2832±55 | 51±4 |

Estes resultados estão de acordo com a literatura em que aumentos no módulo elástico foram observados em PA6, modificadas ou não com fibras de vidro, a partir da incorporação de retardantes de chama (6). Song e coautores (8) ao preparar nanocompósitos de PA6 com 2% de OMMT, em combinação com hidróxido de magnésio e fósforo vermelho como retardante de chamas, também observaram aumento na rigidez da matriz, este resultado foi atribuído ao efeito sinérgico alcançado entre os componentes da mistura.

Aumentos na rigidez de materiais poliméricos normalmente são acompanhados de reduções na resistência ao impacto, uma vez que a perda da mobilidade molecular diminui a habilidade de dissipação de energia e conseqüentemente, diminui a resistência do material à ruptura. Os resultados obtidos de resistência ao impacto mostraram maiores perdas a partir da adição do anti-chama.

Contudo, a combinação com a OMMT não mostrou diferença significativa de redução na tenacidade, independente da concentração do aditivo aplicada, pois os valores encontrados mostraram-se dentro do erro experimental. De

acordo com Wu e colaboradores (9) uma alternativa para aumentar a resistência ao impacto e a ductibilidade da PA6, aditivada com retardantes de chama, seria a aplicação do copolímero em bloco de estireno – etileno/butileno – estireno (SEBS) modificado com anidrido maleico.

Flamabilidade

Os resultados referentes aos ensaios de flamabilidade podem ser visualizados na Tabela 3. Como já era esperado a PA6 pura obteve classificação V2, uma vez que houve rápida propagação da chama, com gotejamento e queima do algodão. Apenas a adição de 2% da OMMT não promoveu alteração na resistência a chama, recebendo também classificação V2. De acordo com Hao e colaboradores (10) apenas a adição de nanopartículas não é capaz de eliminar a flamabilidade dos polímeros, sendo necessária a combinação com aditivos retardantes de chama. Somado a isso, a função das nanopartículas encontra-se em aumentar a efetividade destes aditivos.

Os resultados observados para as amostras contendo apenas os aditivos retardantes de chama apresentaram classificação V0. O efeito retardador de chama ocorre por meio da intumescência, ou seja, na presença do aditivo o polímero expande e se reticula quando exposto à chama, formando uma camada estável na superfície que atua como uma barreira. Essa camada protetora proporciona um efeito de isolamento térmico, reduzindo o acesso ao oxigênio e evitando o gotejamento do polímero fundido.

A partir da adição simultânea da OMMT e dos aditivos retardantes de chama todas as amostras, com exceção daquela contendo 10% de AC1, apresentaram classificação V0, uma vez que ocorreu supressão da chama após a retirada do fogo, sem gotejamento e queima do algodão. De acordo com as micrografias de MEV, na amostra PA6/2%C-20A/10%AC1 observou-se a presença de grandes aglomerados, os quais limitaram a capacidade de atuação deste retardante de chama.

Lao e coautores (4) também obtiveram classificação V0 para amostras de PA11, ao adicionar 20% de anti-chama a base fósforo e uma concentração maior (7,5%) de OMMT. Este resultado foi atribuído a boa dispersão da argila na matriz, observada por microscopia eletrônica de transmissão.

Tabela 3: Resultados obtidos nos testes de Flamabilidade

| Amostra | Queima (s) t1 + t2 | Comportamento à Chama | Classificação UL94-V |
|--------------------|-----------------------|---|----------------------|
| PA6 | >50 | Incendiou completamente, gotejamento gerando fios, queima do algodão | Desclassificado |
| PA6/2%C-20A | >250 | Incendiou, gerou gotejamento, queima do algodão | Desclassificado |
| PA6/2%C-20A/10%AC1 | >250 | Auto extingüível após um tempo, carbonizou, mas não gotejou | V1 |
| PA6/2%C-20A/20%AC1 | <10 | Auto extingüível, pouca fumaça, baixa chama, sem gotejamento | V0 |
| PA6/10%AC1 | <10 | Auto extingüível, pouca fumaça, baixa chama, sem gotejamento, incandescência durante a chama. | V0 |
| PA6/20%AC1 | <10 | Auto extingüível, pouca fumaça, baixa chama, sem gotejamento, incandescência durante a chama. | V0 |

CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados neste trabalho observou-se a viabilidade de modificação na flamabilidade e propriedades finais da PA6 pelo uso de OMMT e aditivo anti-chama a base fósforo.

Apenas a adição de 2% de OMMT não foi capaz de promover a classificação V0 para a PA6. Contudo, promoveu aumento no módulo elástico sem ocasionar perdas significativas na resistência ao impacto. A adição do anti-chama reduziu a flamabilidade da PA6 e promoveu aumento na rigidez, em ambas as concentrações empregadas, sem necessidade do uso da OMMT. A atuação da nanopartícula mostrou-se evidente na manutenção da tenacidade, compensando as reduções ocasionadas pelo anti-chama. Tais resultados

potencializam o uso da PA6 em aplicações que exijam contato com fogo como na obtenção de utensílios domésticos.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS).

REFERÊNCIAS

1. Saldívar-Guerra, E.; Vivaldo-Lima E. Introduction to polymers and polymer types. HANDBOOK OF POLYMER SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND PROCESSING, 1-14, 2013.
2. Zhou, S. Q.; Niu Y. Q.; Liu J. H.; Chen X. X.; Li C. S.; Gates W. P.; Zhou C. H. Functional montmorillonite/polymer coatings. CLAYS AND CLAY MINERALS, 70, 209-32, 2022.
3. Zhang, L.; Xu J.; Shen H.; Xu J.; Cao J. Montmorillonite-catalyzed furfurylated wood for flame retardancy. FIRE SAFETY JOURNAL, 121, 103297, 2021.
4. Lao, S.; Wu C.; Moon T.; Koo J.; Morgan A.; Pilato L.; Wissler G. Flame-retardant polyamide 11 and 12 nanocomposites: thermal and flammability properties. JOURNAL OF COMPOSITE MATERIALS, 43, 1803-18, 2009.
5. Pieroni, M. C.; Leonel J.; Fillmann G. Retardantes de chama bromados: uma revisão. QUÍMICA NOVA, 40, 317-26, 2017.
6. Chen, Y.; Wang Q. Preparation, properties and characterizations of halogen-free nitrogen-phosphorous flame-retarded glass fiber reinforced polyamide 6 composite. POLYMER DEGRADATION AND STABILITY, 91, 2003-13, 2006.
7. He, W.; Zhu H.; Xiang Y.; Long L.; Qin S.; Yu J. Enhancement of flame retardancy and mechanical properties of polyamide 6 by incorporating an aluminum salt of diisobutylphosphinic combined with organoclay. POLYMER DEGRADATION AND STABILITY, 144, 442-53, 2017.
8. Song, L.; Hu Y.; Lin Z.; Xuan S.; Wang S.; Chen Z.; Fan W. Preparation and properties of halogen-free flame-retarded polyamide 6/organoclay nanocomposite. POLYMER DEGRADATION AND STABILITY, 86, 535-40, 2004.

9. Wu, H.; Ortiz R.; Correa R.; Krifa M.; Koo J. Self-extinguishing and non-drip flame retardant polyamide 6 nanocomposite: mechanical, thermal, and combustion behavior. *Flame Retardancy Ther Stabil Mater* 1: 1–13. *APPL SURF Sci*, 331, 262-70, 2018.
10. Hao, A.; Wong I.; Wu H.; Lisco B.; Ong B.; Salleen A.; Butler S.; Londa M.; Koo J. H. Mechanical, thermal, and flame-retardant performance of polyamide 11–halloysite nanotube nanocomposites. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, 50, 157-67, 2015.

DEVELOPMENT OF POLYAMIDE 6 NANOCOMPOSITES WITH NON-HALOGENATED FLAME RETARDANTS

ABSTRACT

The high flammability of polyamides (PA6) limits their range of applications. In this regard, one of the strategies used to overcome this limitation is the development of nanocomposites with flame retardant additives. In this study, PA6 nanocomposites containing clay (OMMT) and flame retardant (AC) were prepared and characterized in terms of their mechanical properties, morphology, and flammability. According to the results, the use of OMMT alone did not reduce flammability. However, AC, despite the presence of agglomerates at both concentrations (10% and 20%), achieved a V0 classification, with a good balance in mechanical properties. The combined use of OMMT with AC not only resulted in a V0 classification but also increased the elastic modulus without significant losses in impact resistance. These results demonstrate that the nanocomposites prepared with OMMT and AC, even at lower concentrations, meet the mechanical requirements with reduced flammability, allowing for an expanded range of applications.

Keywords: polyamide 6, nanocomposites, montmorillonite, non-halogenated flame retardant