

## ESTUDIO DE LA INFLAMABILIDAD DEL NANOCOMPUESTO POLIMÉRICO POLIESTIRENO/CAOLINITA

José Costa de Macêdo Neto<sup>1\*</sup>, Cleidiney Corrêa Marinho<sup>1</sup>, Nayra Reis do Nascimento<sup>2</sup>,  
Emanuel Rezende Rodrigues<sup>1</sup>, João Evangelista Neto<sup>1</sup>, Liliane Maria Ferrareso Lona<sup>2</sup>

1) Universidad del Estado de Amazonas, Escuela de Tecnología (EST-UEA), Av. Darcy Vargas, 1200, Bairro Chapada, CEP: 69050-020, Manaus – AM, Brasil. Correo electrónico: jotacostaneto@gmail.com

2) la Universidad Estatal de Campinas, la Escuela de Ingeniería Química (FEQ-UNICAMP), Rua. Albert Einstein, 500, Ciudad Universitaria Zeferino Vaz, Barão Geraldo, CEP: 13083-852, Campinas, SP, Campinas – SP, Brasil.

Recibido: Diciembre de 2014; Aceptado: Mayo 2015

### RESUMEN

La producción de nanocompuestos de polímero utilizando arcillas naturales como material de relleno ha sido bastante investigada. Las propiedades mejoradas en comparación con el polímero no reforzados son el principal atractivo de estos tipos de materiales. Las arcillas naturales más utilizadas como relleno en nanocompuestos de polímero son la montmorillonita, caolinita y halloysita. La modificación orgánica de las arcillas es también ampliamente estudiada, para crear de una afinidad con la matriz polimérica. Nanocompuestos poliméricos se pueden obtener de diversas maneras como polímero en solución, mezcla en polímero fundido o *melt belding* y polimerización *in situ*. En este artículo se hace un estudio comparativo de la inflamabilidad de materiales de nanocompuesto de polímero sintetizado por polimerización en emulsión *in situ*. A través de la caracterización hecha por FTIR fue posible identificar la interacción de la matriz de poliestireno caolinita. El análisis de XRD identificó el cambio en la estructura de caolinita después de la síntesis del nanocompuesto. Se utilizó microscopía digital para caracterizarlos antes y después de la Prueba de Fuego.

**Palabras claves:** nanocompuestos, caolinita, polimerización *in situ*.

### ABSTRACT

The polymer nanocomposite production using natural clay as a filler has been quite investigated. The improved properties compared to unreinforced polymer properties are the main attraction of these types of materials. Natural clays most used as filler in polymer nanocomposites are montmorillonite, kaolinite and halloysite. The organic modification of the clay is also widely studied through the creation of an affinity with the polymer matrix. Polymer nanocomposites can be obtained in various ways as polymer solution or melt blending belding polymer melt and *in situ* polymerization. In this paper a comparative study of materials flammability of polymer nanocomposite synthesized by *in situ* emulsion polymerization is shown. Through FTIR's characterization was possible to identify the interaction of kaolinite polystyrene matrix. XRD analysis identified a change in the structure of kaolinite after synthesis of the nanocomposite. Digital microscopy was used to characterize after and before flammability testing.

**Keyword:** nanocomposites, kaolinite, *in situ* polymerization.

### INTRODUCCIÓN

Materiales nanocompuestos poliméricos reforzados por arcillas laminares químicamente modificados han atraído mucho interés tanto científico como industrial. Las mejores propiedades obtenidas en relación con otros materiales tales como polímero virgen, materiales compuestos poliméricos y microcompuestos tradicionales [1]. Algunas propiedades mejoradas de estos nanocompuestos son: barrera a los gases, retardante de llama, rigidez, ópticas y térmicas [2]. Estas mejoras han despertado el interés en la industria automotriz, aeroespacial, alimentos, cosméticos, entre otros [3].

Los principales grupos de arcillas laminares naturales utilizados como nano-relleno en

polímeros son la caolinita, illita, montmorillonita o esmectita o mica e hidratada, la vermiculita y halloysita, paligossita [4–6]. Entre las arcillas laminares naturales utilizadas en nanocompuestos, caolinita gana un punto de destaque por ser uno de los más abundantes en la tierra y tienen una alta cristalinidad [7].

La caolinita está formada por silicato laminar. Estos silicatos en capas están constituidos por láminas continuas compuestas de células unitarias en forma de tetraedros  $\text{SiO}_4$ , ordenados de forma hexagonal, condensados con láminas octaédricas hidróxidos de metales tri y divalentes [8]. En Brasil los yacimientos de caolín se encuentran en los estados de Amazonas, Pará, Río Grande do Norte, Paraíba, Bahía, São Paulo, Rio Grande do Sul [9]. Yacimientos de caolín aparecen alrededor del mundo, como China, Italia, Japón, Australia, México, USA, etc [10].

En la producción de nanocompuestos poliméricos utilizando la arcilla como nano-relleno, la compatibilidad polímero-arcilla es imprescindible para el lograr éxito en sus propiedades. La intercalación de compuestos orgánicos en las arcillas inorgánicas laminares necesita una estrategia para la armonización de material orgánico con inorgánico [11].

Por lo tanto, en la síntesis de nanocompuestos de polímero utilizando la caolinita nano-relleno, es necesario realizar un tratamiento de pre-intercalación en caolinita. Este tratamiento hace que la caolinita (inorgánica) sea compatible con el polímero (orgánico). Algunos estudios muestran sustancias que pueden lograr la compatibilidad entre el polímero con la caolinita como, por ejemplo el sulfóxido de dimetilo (DMSO) [12], 6-aminohexano (AHA) [13], N-metil formamida y dodecilamina (NMF-DDMNA) [14], la mezcla de ácido carboxílico y amoníaco [15] y urea [16].

Hay varios métodos de producción de nanocompuestos desarrollados y difundidos en la literatura, por ejemplo, la técnica de intercalación directa del polímero en el fundido, intercalación del polímero a partir de una disolución, la tecnología sol-gel y proceso de polimerización *in situ* [17,18].

El propósito de este artículo es mostrar la influencia de la caolinita en la tasa de quema del nanocompuesto polimérico de poliestireno/caolinita obtenido por polimerización en emulsión *in situ*. La caolinita utilizada en este estudio provenía del estado de Amazonas (Brasil).

## PARTE EXPERIMENTAL

**Reactivos.** La caolinita utilizada proviene del Estado de Amazonas (Brasil) y procesada por Armil União Nordeste, minería ubicada en el estado de Rio Grande do Norte (Brasil). Se utilizó dimetil sulfóxido (DMSO, sintetizador) para la intercalación de caolinita. El monómero utilizado para la producción del nanocompuesto fue el estireno (St, Sigma Aldrich) que se lavó cuatro veces

con una solución al 10% de hidróxido de sodio w/v (*Fmaia*). Se utilizó persulfato de potasio (KPS, *Sigma Aldrich*) como iniciador de la reacción de polimerización y lauril sulfato de sodio (SLS *Fmaia*) (*Sigma Aldrich*) como tensioactivo. Se empleó hidroquinona para detener o inhibir la reacción de polimerización. Se utilizó agua destilada y desionizada en todos los experimentos.

**Síntesis de nanocompuesto de poliestireno/caolinita.** El nanocompuesto se preparó *in situ* por polimerización en emulsión. Para la síntesis del polímero nanocompuesto se empleó un reactor discontinuo (capacidad de 1.000 mL) con camisa de calentamiento, y equipado con un agitador mecánico, además se usó un condensador de reflujo y tubo de purga. Se utilizaron 3% en peso (basado en el monómero) de caolinita con DMSO modificado por el método descrito por *Essawy* [19], 133,90 g de estireno, 537,94 g de agua, una solución acuosa de 3,48 g de SLS y uno con 0,57 g de KPS, que se añadieron al reactor por lotes. La reacción se realizó a 60°C, con agitación constante a 60 rpm, bajo flujo de nitrógeno durante 90 minutos.

**Caracterización.** Un difractor de rayos X DRX (*Shimadzo*, 7000 DRX) con  $\text{Cu K}\alpha$  1,54060 Å radiación con  $k = 2\theta$  desde 1,4–70° se utilizó para la caracterización y nanocompuestos de arcilla.

Para llevar a cabo la prueba de inflamabilidad fueron confeccionados diversas probetas del material por inyección. Las probetas tenían dimensiones rectangulares. Sus dimensiones se determinaron utilizando un calibrador digital (*Digimess*: Metrología dimensional, *China*, precisión: 0,01 mm) obteniendo las siguientes dimensiones promedio:  $63,60 \pm 0,15$ · $12,60 \pm 0,06$ · $3,10 \pm 0,02$  mm.

El ensayo realizado se llevo a cabo utilizando la norma ASTM D635-10 (Protocolo UL 94HB) que se emplea para la quema de muestras de ensayo horizontalmente. En este caso se produjo un cambio en la longitud de la muestra de 125 a 63 mm.

El cálculo de la velocidad de combustión lineal se consiguió utilizando la expresión basado en la norma ASTM D635–10:  $V = L/T$ , donde L es la longitud de la muestra utilizada ( $L = 50,40$  mm) y t es el tiempo de calentamiento, en segundos.

Después de la cocción, las probetas se seccionaron, utilizando un cortador metalográfico (*Buehler*, *Isomet* 4000), y la sección transversal se analizó mediante un microscopio digital de alta resolución (*Keyence*, VH–600).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra los patrones de difracción de rayos X de la caolinita (a), el poliestireno (b), y el nanocompuesto (c). Para la caolinita, se observó que el espaciado basal ( $d_{001} = 0,72$  nm,  $2\theta = 12,33^\circ$ ) [20].

Fue utilizada la Ley de Bragg ( $v\lambda = 2d \cdot \sin\theta$ ) para calcular el espacio basal  $d$ , donde  $v$  es la longitud de onda,  $\lambda$  ( $\text{\AA}$ ) la longitud de onda incidente y  $\theta$  el ángulo de difracción.

Cuando se forma un nanocompuesto de polímero y arcilla, los picos de DRX característicos de orden estructural de la arcilla desaparecen o están ausentes en el resultado. Esto confirma que la arcilla está dispersa en la matriz polimérica con la ausencia de orden estructural. La Figura 1c muestra que existe la formación de un nanocompuesto.

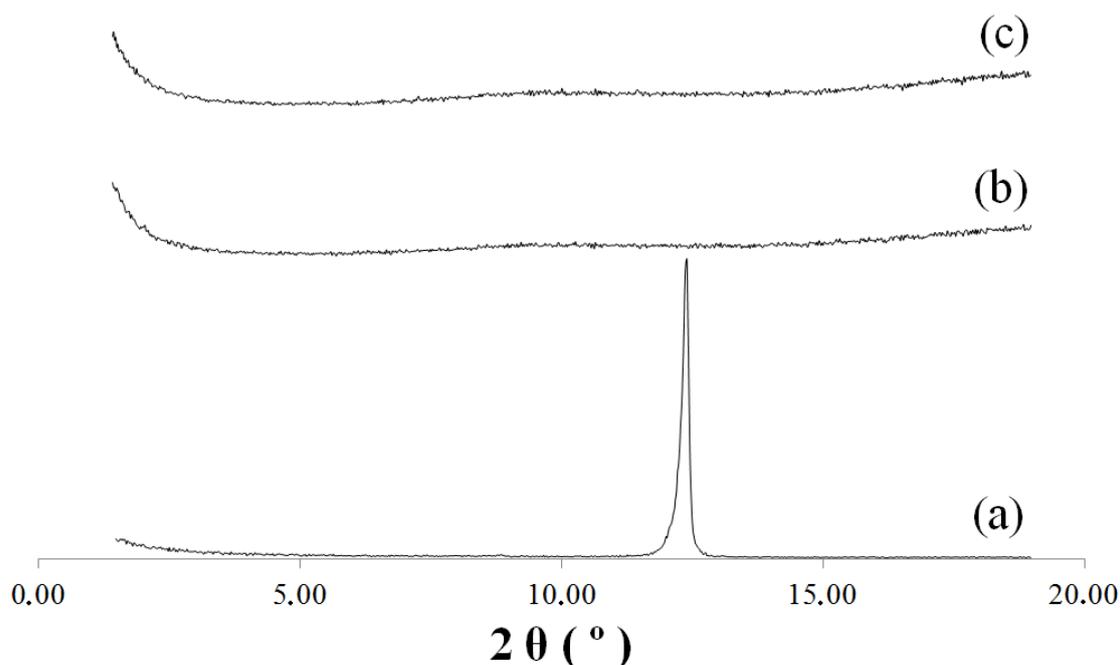


Figura 1. XRD (A) caolinita, (b) poliestireno, (c) nanocompuestos.

El DRX del nanocompuesto obtenido (Figura 1c) muestra la ausencia de cualquier reflexión pertenece a la presencia de orden estructural de la caolinita. Esto demuestra que las laminillas de caolinita están exfoliadas y/o intercaladas dentro de la matriz polimérica [21].

La Figura 2 muestra los espectros FTIR de (a) el poliestireno-PS, (b) para la modificada con DMSO y (c) para la caolinita nanocompuesto. Se observa que el espectro (c) muestra varios picos entre  $3.700$  y  $3.500 \text{ cm}^{-1}$ . La aparición de estos picos demuestra la presencia de caolinita dispersado en la matriz de poliestireno que forma el nanocompuesto.

Los resultados del índice de combustión se muestran en la Tabla 1. Se observa que para el poliestireno puro fue mayor que para el nanocompuesto. La tasa de combustión baja para el nanocompuesto era probablemente debido al efecto sinérgico de la arcilla con poliestireno [22]. La arcilla puede ser accionada con una barrera para proteger la matriz de polímero [23]. También puede haber sido la formación de un residuo carbonizado rica en sílice, causando un polímero de protección contra el oxígeno del medio ambiente y la reducción de la velocidad de combustión [15].

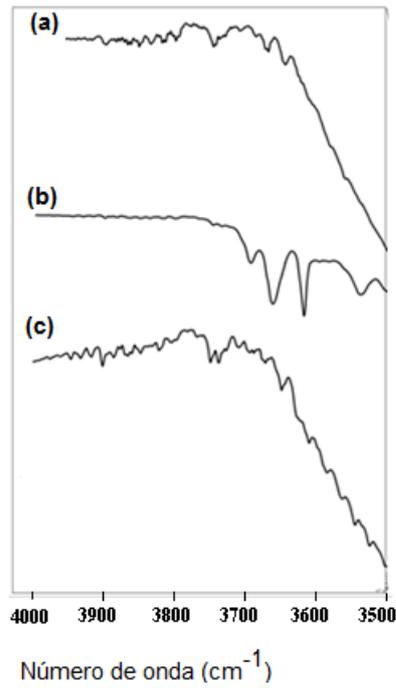


Figura 2. (a) PS, (b) caolinita-DMSO, y (c) PS-3% caolinita-DMSO.

Tabla 1. Tasa de quema para el PS y para el compuesto con 3% de arcilla.

	<i>PS</i>	<i>3%Caolinita-DMSO-PS</i>
TQ (mm/s)*	58,72 ± 27,38	34,27 ± 7,89

\* Medida por triplicada. TQ: Tasa de quema.

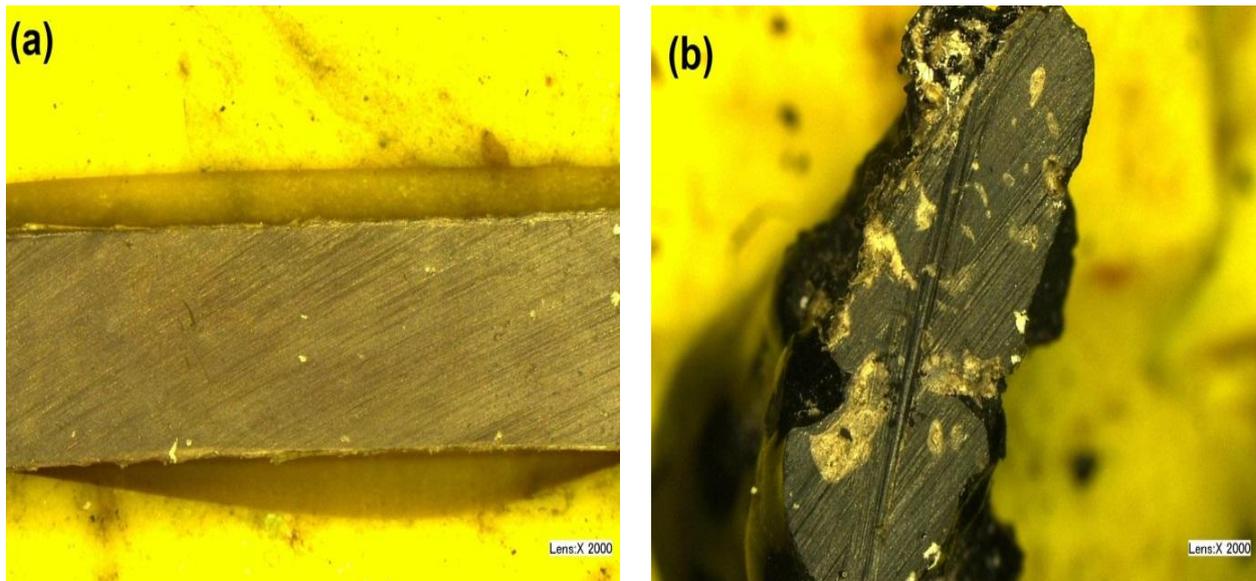


Figura 3. (a) PS antes del ensayo de inflamabilidad, 3 (b) PS después del ensayo de inflamabilidad.

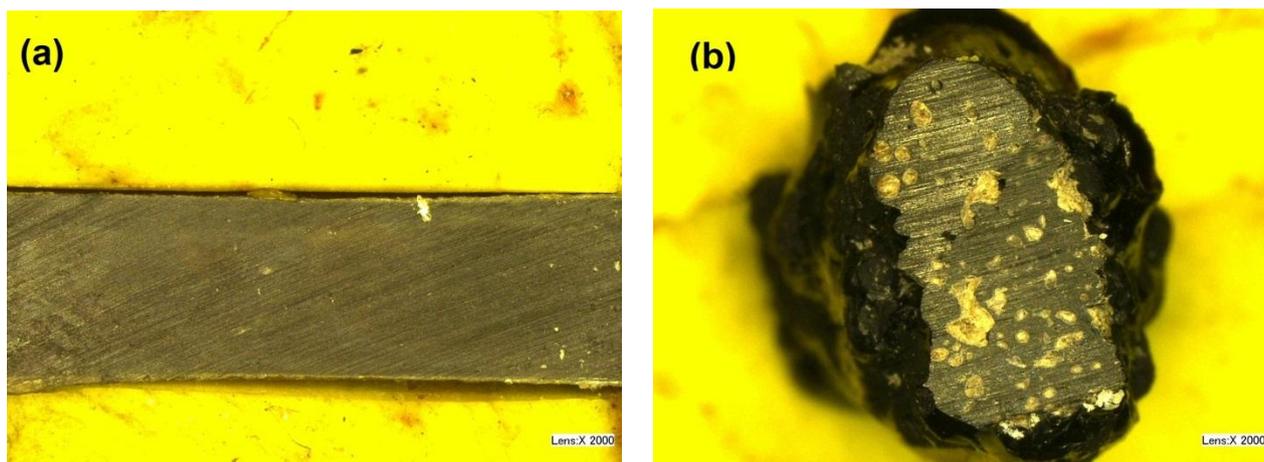


Figura 4. (a) PS-3% Caolinita-DMSO antes del ensayo de inflamabilidad, y (b) PS-3% Caolinita-DMSO, después del ensayo de inflamabilidad.

Las Figuras 3a y 3b muestran secciones transversales del poliestireno, especímenes sin la presencia de caolinita antes y después de la prueba de inflamabilidad. Se observa que después del ensayo el núcleo de la muestra presenta burbujas que se desarrollaron debido a la formación de moléculas volátiles derivadas de la combustión de poliestireno.

En las Figuras 4a y 4b son presentadas las secciones transversales de las muestras de poliestireno con un 3% de caolinita antes y después de la prueba de inflamabilidad.

Comparando las Figuras 3b y 4b, se observó que había una formación más grande de burbujas más pequeñas para el nanocompuesto. La combustión generó productos volátiles que, probablemente, fueron impedidos por una barrera de arcilla, a difundirse en la superficie de la muestra [16].

### CONCLUSIONES

Por el análisis de difracción de rayos X, se encontró que la arcilla se modifica con la estructura de la caolinita.

Por el análisis de FTIR fue posible confirmar la presencia de caolinita en la matriz de poliestireno.

La tasa de quema más baja se obtuvo para el nanocompuesto al compararla con la del poliestireno virgen, debido a la reducción causada por la presencia de caolinita.

El análisis de las secciones transversales reveló que la mayor cantidad de burbujas, se produjo en el nanocompuesto.

**Agradecimientos.** À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM). À Universidade Estadual do Amazonas (UEA). À Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Villanueva MP, Cabedo L, Gimenez E, Lagaron JM, Coates PD, Kelly AL “Study of the dispersion of nanoclays in a LDPE matrix using microscopy and in-process ultrasonic monitoring MP”, *Polym. Test.* **28**, 277 (2009)
- [2] Sun D, Li Y, Bo Zhang, Xiaobing Pan “Preparation and characterization of novel nanocomposites based on polyacrylonitrile/kaolinite Compos”, *Sci. Technol.*, **70**, 981 (2010)
- [3] Pomogailo AD, Synthesis and Intercalation Chemistry of Hybrid Organo-Inorganic Nanocomposites, *Polym. Lett.*, **48**, 85 (2006)
- [4] Marangoni R “*Materiais multifuncionais obtidos a partir da intercalação de corantes aniônicos em hidróxidos duplos e hidróxisais lamelares e dispersos em polímeros*”. Tesis Doctoral, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009
- [5] Uddin F “Metallurgical and materials transactions”, *Metall. Mater.* **39**, 2804 (2008)
- [6] Santos PS, Tecnologia das argilas, Edgard Blücher: São Paulo, 1989, p. 1–200.
- [7] Gardolinski JE, Carrera LCM, Cantão MP, Wypych F, *J. Mater. Sci. Eng.*, **35**, 3113 (2000)
- [8] Coelho ACV, Santos OS, Santos HS, *Quim. Nova*, **30**(1), 146 (2007)
- [9] Uddin F, *Metall. Mater. Trans. A*, **39A**, 2804 (2008)
- [10] Gardolinski JEFC “*Interlayer grafting and delamination of kaolinite*”, Tesis Doctoral, Christian-Albrechts-University, Alemania, 2005
- [11] Alexandre M, Dubois P, *Mater. Sci. Eng.*, **28**, 1 (2000)
- [12] Gardolinski JE, Carrera LCM, Cantão MP, Wypych F, *J. Mater. Sci. Eng.*, **35**, 3113 (2000)
- [13] Itagaki T, Matsumura A, Kato M, Usuki A, Kuroda K, *J. Mater. Sci. Lett.*, **20**, 1483 (2001)
- [14] Wang L, Xie X Su S, Feng J, Wilkie CA, *Polym. Degrad. Stab.*, **95**, 572 (2010)
- [15] Ammala A, Hill A J; Lawrence K A; Tran T, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 1377 (2007)
- [16] Essawy HA, Youssef AM, El-hakim AAA, Rabie AM, *Polymer Plas. Tec. Eng.*, **48**, 177 (2009)
- [17] Turhan Y, Dogan M, Alkan M, *Eng. Chem. Res.*, **49**, 1503 (2010)
- [18] Camargo PHC, Satyanarayana K. G, Wypych F, *Mater. Res.* **12**, 1 (2009)
- [19] Essawy HA, Youssef AM, El-Hakim A, Abd A, Rabie AM “Exfoliation of kaolinite nanolayers in poly(methylmethacrylate) using redox initiator system involving intercalating component”, *Polym-Plast. Technol. and Engin.*, **48**, 177 (2009)
- [20] Rehim MHA, Youssef AM, Essawy HA “Hybridization of kaolinite by consecutive intercalation: Preparation and characterization of hyperbranched poly (amidoamine)-kaolinite nanocomposites”, *Mater. Chem. Phys.*, **119**, 546 (2010)
- [21] Essawy HA, Youssef AM, Abd El-Hakim AA, Rabie AM “Exfoliation of kaolinite nanolayers in poly(methylmethacrylate) using redox initiator system involving intercalating component”, *Polym-Plast. Technol.*, **48**, 177 (2009)
- [22] Zhi-Hong C, Guo F, Chen J-F, Yu J-H, Wang G “Synergistic flame retardant effects of nano-kaolin and nano-HAO on LDPE/EPDM composites”, *Polym. Degrad. Stab.*, **92**, 1204 (2007)
- [23] Preston CML, Amarasinghe G, Hopewell JL, Shanksa RA, Mathys Z “Evaluation of polar ethylene copolymers as fire retardant nanocomposite matrices”, *Polym. Degrad. Stab.*, **84**, 533 (2004)
- [24] Unnikrishnan L, Mohanty S, Nayak SK, Ali A “Preparation and characterization of poly(methyl methacrylate)-Clay nanocomposites via melt intercalation: Effect of organoclay on thermal, mechanical and flammability properties”, *Mater. Sci. Eng.*, **528**, 3943 (2011)
- [25] González A, Dasari A, Herrero B, Plancher E, Santarén J, Esteban A, Lim S-H “Fire retardancy behavior of PLA based nanocomposites”, *Polym. Degrad. Stab.*, **97**, 248 (2012).