

## Avaliação do efeito do envelhecimento acelerado nas propriedades mecânicas de nanocompósitos de PA6/argila organofílica

T. C. Carvalho, R. A. Paz\*, E. M. Araújo

Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande- UFCG  
Av. Aprígio Veloso, 882, CEP 58109-970, Campina Grande – PB

(Recebido em 26/05/2014; aceito em 26/05/2014)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

### Resumo:

O efeito do envelhecimento nas propriedades mecânicas de nanocompósitos de PA6/argila organofílica foi avaliado, visando principalmente minimizar os efeitos de resíduos plásticos sintéticos descartados no meio ambiente. O uso de argilas em nanocompósitos geralmente acelera a degradação desses materiais. Utilizou-se uma argila bentonítica regional; a poliamida 6, Polyform – B300 e o sal quaternário de amônio - Cetremide (Brometo de hexadeciltrimetil amônio). Os híbridos (polímero-argila) foram obtidos em extrusora de rosca dupla co-rotacional e os corpos de prova de tração e impacto através de injetora Fluidmec. Os ensaios de FTIR e DRX confirmaram a presença das moléculas do sal na bentonita modificada e sua organofilização. Os resultados de DRX dos híbridos obtidos indicaram que o pico da argila organofílica desapareceu quando incorporada na poliamida 6, mostrando assim que aparentemente todos os sistemas apresentaram estrutura esfoliada e/ou parcialmente esfoliada. Os nanocompósitos apresentaram melhores propriedades mecânicas sob tração quando comparadas às propriedades da poliamida pura, e as diversas condições de envelhecimento influenciaram degradação dos materiais estudados..

**Palavras-chave:** Nanocompósitos; degradação; poliamida.

### Abstract:

The effect of aging on mechanical properties of nanocomposites PA6/argila been reported, aiming mostly to minimize the effects of synthetic plastic waste discarded in the environment. The use of clays in nanocomposites generally accelerate the degradation of these materials. We used a regional bentonite clay, polyamide 6, Polyform - B300 and quaternary ammonium salt - Cetremide (hexadecyltrimethyl ammonium bromide). The hybrid (polymer-clay) were obtained in a co-rotates twin screw extruder and the specimens tensile and impact through injection FLUIDMEC. The FTIR and XRD tests confirmed the presence of molecules of salt in the modified bentonite and its organophilization. The XRD of the obtained hybrids indicated that the organoclay peak disappeared when incorporated into polyamide 6, showing that all systems apparently had exfoliated structure and / or partially exfoliated. The nanocomposites showed improved mechanical properties when compared to the tensile properties of pure polyamide, and the different aging conditions influenced degradation of the materials studied.

**Keywords:** Nanocomposites; degradation; polyamide.

### 1. Introdução

Nas últimas décadas, vem sendo dada muita atenção aos nanocompósitos poliméricos, especialmente aos desenvolvidos com silicatos em camadas, devido à grande necessidade de materiais modernos de engenharia e ao fato dos polímeros puros não apresentarem as propriedades necessárias para certas aplicações [1].

Os nanocompósitos com o teor de argila na ordem de 1 a 10% podem apresentar significantes melhorias em relação às propriedades dos polímeros virgens. Essas melhorias incluem: propriedades mecânicas, tais como, tração, módulo elástico, resistência à fratura; propriedades de barreira: como permeabilidade e resistência a solventes; propriedades óticas; de biodegradação e condutividade iônica [2]. A melhora nas

propriedades é alcançada com uma mínima fração volumétrica de argila, e devido à elevadíssima razão de aspecto da carga. Além do mais, esses materiais possuem a vantagem adicional de poderem ser processados com as técnicas e equipamentos convencionais (extrusoras, injetoras, etc.) utilizados para polímeros [3].

Os nanocompósitos podem ser produzidos por polimerização *in situ*, intercalação por solução e intercalação por fusão. Esta última tem sido bastante utilizada devido ao material ser processado em equipamentos de misturas convencionais, não necessitando assim do uso de solventes, o que é interessante do ponto de vista ambiental. As estruturas que podem ser obtidas do híbrido polímero/argila são: compósito convencional e nanocompósitos intercalado e esfoliado [4].

\*Email: [rene@cct.ufcg.edu.br](mailto:rene@cct.ufcg.edu.br) (R. A. Paz)

Vários tipos de matrizes poliméricas têm sido empregadas na preparação de nanocompósitos polímero/argila, dentre elas: poliamida 6 (PA6), polipropileno (PP), polietileno (PE), poliestireno (PS), poliuretano (PU), polímeros vinílicos como o poli(metacrilato de metila) (PMMA), policarbonato (PC), etc. [5-6].

As poliamidas são plásticos de engenharia amplamente utilizados comercialmente devido à sua flexibilidade, resistência térmica e química. No entanto, elas apresentam desvantagens como absorção de umidade e fluidez a frio, fazendo com que não possuam boa estabilidade dimensional. Em vista disso, nos últimos anos, a demanda crescente de novos materiais poliméricos tem estimulado a indústria e os pesquisadores em geral à viabilização de técnicas existentes de processamento que ofereçam uma rota de combinações de propriedades, geralmente não encontradas em um material polimérico puro. Por isso, a adição de cargas é uma alternativa para contornar essas limitações [7].

As poliamidas alifáticas são polímeros termoplásticos, composto de cadeias lineares, contendo grupos funcionais característicos polares do tipo CONH, espaçados ao longo de suas moléculas. Elas são tenazes em temperaturas acima da  $T_g$ , e possuem elevadas temperaturas de fusão, aproximadamente 220°C, devido à forte atração intermolecular de suas cadeias. Existem vários tipos de poliamidas comerciais: PA6, PA9, PA11, PA12, PA66, PA69, PA610, PA612, etc.

Argila é um material natural, terroso, de granulação fina e que quando umedecida com água apresenta plasticidade. Os minerais constituintes das argilas são os argilominerais. Estes compostos são silicatos hidratados que possuem estrutura em camadas constituídas por folhas contínuas formadas por tetraedros de silício e/ou alumínio e oxigênio e, octaedros de alumínio ou magnésio ou mesmo ferro, oxigênio e hidroxilas [8].

Segundo Souza Santos [8], os argilominerais apresentam uma estrutura cristalina em camadas (filossilicatos), constituídos por folhas contínuas de tetraedros  $SiO_4$ , ordenadas de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais di e trivalentes. São essencialmente constituídos por partículas (cristais) de pequenas dimensões, geralmente abaixo de 2 $\mu$ m, faixa ampla de área específica e elevada razão de aspecto (500 a 2000).

Nanocompósitos podem ser obtidos a partir de diversos tipos de materiais, tais como: polímeros, cerâmicas, metais, semicondutores, compósitos e biomateriais que formam nanoestruturas, ou seja, materiais nanoestruturados do tipo nanopartículas, nanotubos e nanofibras [9].

Nanocompósitos poliméricos são materiais híbridos onde partículas de dimensões nanométricas estão dispersas em uma matriz polimérica [10].

Degradação é qualquer reação química que altera a qualidade de interesse de um material polimérico ou de um composto polimérico. Como “qualidade de interesse” entende-se a característica inerente ao uso de um determinado artefato polimérico. Podem ser considerados, por exemplo, a flexibilidade, a resistência elétrica, o aspecto visual, a

resistência mecânica, a dureza, etc. Assim, a degradação ou alteração das propriedades de um polímero é resultante de reações químicas de diversos tipos, que podem ser intra ou intermoleculares. Pode ser um processo de despolimerização, de oxidação, de reticulação ou de cisão de ligações químicas. A degradação pode ser causada por eventos diferentes, dependendo do material, da forma de processamento e do seu uso [11].

A variação das propriedades mecânicas fornece evidências indiretas do processo de degradação, pois muitas vezes não há interesse nas mudanças químicas que estão ocorrendo, ou não há como detectá-las diretamente. As propriedades reportadas nos ensaios de tração são: deformação (porcentagem, %), carga máxima na ruptura (kgf), resistência à tração na carga máxima (MPa) e o módulo (Mpa), medido pela secante da curva na região elástica. A deformação é a medida relativa do quanto o corpo de prova se deformou antes de romper. A carga máxima na ruptura é a medida da força exercida pelo equipamento no corpo de prova no momento da ruptura. O módulo é a propriedade mecânica mais importante para se definir a utilização de um material, pois quantifica a resistência de corpos de prova à deformação mecânica e define os materiais nas suas classificações de desempenho mecânico como: rígidos, quebradiços ou tenazes [11].

O estudo a degradação é bastante importante nos dias atuais, pois mundialmente a procura por novos materiais que reduzam o seu tempo de degradação é crescente, devido ao grande número de resíduos plásticos descartados no meio ambiente.

Pramoda et al., [12] prepararam nanocompósitos de poliamida 6/argila por intercalação por fusão e estudaram a degradação térmica e análise de gás evoluído utilizando análise Termogravimetria (TG) acoplado a Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). A presença de argila não parece ter qualquer efeito sobre a degradação. A energia de ativação ( $E_a$ ) para a degradação, foi maior nos nanocompósitos com 2,5 % argila do que a PA6 pura sob  $N_2$ . A temperatura de início da degradação foi de 12 °C superior ao material com 2,5% de argila do que para a PA6 pura. Os nanocompósitos poliméricos apenas esfoliados exibiram uma melhor estabilidade térmica. Partículas aglomeradas de argila não afetaram significativamente a estabilidade térmica da matriz polimérica.

Backes et al., [13] produziram nanocompósitos de polietilenos com argila compatibilizada por LLDPE-g-MA com diferentes teores de nanocargas e foram submetidos a duas condições adversas de envelhecimento em estufa com circulação de ar forçada a 100 °C e imersão em água a 60 °C, durante 7 dias. A influência do intemperismo nos nanocompósitos foi avaliada por meio de ensaios térmicos (por DSC) e mecânicos. Os autores concluíram que o envelhecimento em água diminuiu o grau de cristalinidade e as propriedades mecânicas; o envelhecimento em estufa de circulação de ar aumentou o grau de cristalinidade e as propriedades mecânicas do HDPE/LLDPE foram afetadas pela ação do intemperismo.

Passador et al., [14] avaliaram os efeitos da ação do intemperismo nas propriedades mecânicas de nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE e OMMT, com diferentes teores de nanoargila que foram compatibilizados com HDPE-g-MA. Os nanocompósitos foram submetidos a três condições de envelhecimento para simulação das condições ambientais do clima tropical, em estufa com circulação de ar forçada a 100°C; envelhecimento por imersão em água a 60°C durante 7 dias e envelhecimento em câmara de radiação ultravioleta por um período de 360 horas. Estudos de DSC e tração uniaxial foram utilizados para avaliar a influência da ação do intemperismo no comportamento mecânico dos nanocompósitos. Eles concluíram que as diferentes condições de intemperismo influenciaram no comportamento mecânico dos nanocompósitos de blenda HDPE/LLDPE. O tratamento realizado em estufa com circulação de ar proporcionou o alívio das tensões residuais decorrentes do processamento e, como consequência, o aumento no grau de cristalinidade. O tratamento em água também ocasionou aumento do módulo elástico, principalmente por gerar condições propícias para alívio de tensões residuais. O tratamento em câmara de envelhecimento acelerado com exposição simultânea à luz ultravioleta e água também afetou muito as propriedades mecânicas, principalmente devido à formação de carbonilas, de pequena massa molar, que diminuem o grau de cristalinidade e o módulo elástico dos nanocompósitos.

O objetivo desse trabalho foi produzir nanocompósitos com a matriz polimérica de poliamida 6 e com a argila organofílica por meio de intercalação por fusão e avaliar o efeito do envelhecimento acelerado nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos. Os resultados evidenciaram que o processo de envelhecimento modificou as propriedades analisadas, ou seja, o método foi eficaz.

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1. Preparação da argila

Para tornar a argila organofílica compatível com o polímero, foi produzida uma reação de troca de cátions, onde os íons de sódio da argila foram trocados por íons de amônio do sal, tornando a argila organofílica (OMMT). Essa troca foi realizada com a influência do sal brometo de cetil trimetil amônio (Cetremide) produzido pela Vetec/SP. A preparação da argila organofílica foi realizada a partir de métodos já relatados em trabalhos anteriores [15].

### 2.2. Preparação dos nanocompósitos

O material foi seco em estufa a vácuo a 80°C por 24 horas. Na preparação dos nanocompósitos foi feito um concentrado de 1:1 em um homogeneizador modelo MH-50H, e incorporado à poliamida em uma extrusora de rosca dupla corotacional ZSK-18, Werner & Pfleiderer/Coperion, nas seguintes condições de processamento: 230 °C na 1ª zona e 240 °C nas demais zonas e velocidade de 250 rpm.

### 2.3. Moldagem por injeção

O material extrusado foi granulado e em seguida, moldado por injeção, a 240 °C em uma Injetora modelo Fluidmec. Foram obtidos corpos de prova para ensaios de resistência mecânica sob impacto e tração.

### 2.4. Técnicas de Caracterização

#### 2.4.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho foi realizada em um Espectrômetro Spectrum 400 da Perkin Elmer FT-IR/FT-NIR Spectrometer, com varredura de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – CCT/UFCG.

#### 2.4.2. Difração de Raios X (DRX)

A análise de DRX foi conduzida no pó da argila montmorilonita (MMT) e organofílica (OMMT) e também nos corpos de prova de tração, em aparelho XRD-6000 Shimadzu, do Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – CCT/UFCG utilizando-se radiação  $K\alpha$  do cobre, tensão de 40KV, corrente de 30mA, varredura entre 2 a 30° e velocidade de varredura de 2°/min.

#### 2.4.3. Ensaio de Resistência Mecânica sob Tração

Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina universal de ensaios do tipo Autograph - Shimadzu com velocidade de 50 mm/min no laboratório de Reciclagem da UFCG, em temperatura ambiente de  $25\pm 2$  °C e uma umidade relativa do ar de 33% com uma célula de carga de 2000 KN, com deformação dos corpos de prova até a ruptura. As propriedades determinadas foram: Módulo Elástico (GPa) e Alongamento na Ruptura (%) esses valores foram obtidos a partir da média de cinco corpos de prova ensaiados.

#### 2.4.4. Ensaios de Resistência sob Impacto

Os corpos de prova foram entalhados em entalhador Ceast, com profundidade de  $2,54 \pm 0,1$  mm, (norma ASTM D256) e submetidos a ensaios de impacto Izod em um equipamento Ceast, modelo Resil 25, pertencente ao Laboratório de Engenharia de Materiais da UFCG.

### 2.5. Tratamento térmico

A poliamida e híbridos com diferentes concentrações de argila foram submetidos a três condições de envelhecimento acelerado, durante 24 dias:

- corpos de prova sem tratamento (não submetidos a condições de envelhecimento);

- imersão em água destilada a 60 °C em estufa de esterilização;
- em estufa de circulação de ar a 100 °C;
- mergulho em água destilada em temperatura ambiente 25 °C.

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Caracterização da Argila

##### 3.1.1. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

A Figura 1 mostra os espectros no infravermelho por transformada de Fourier, obtidos para a argila sem tratamento (MMT) e para a argila organofílica (OMMT). Comparando-se os espectros das argilas, observa-se bandas características do sal quaternário utilizado para a argila organofílica, OMMT. Na frequência de 2.920  $\text{cm}^{-1}$  visualizam-se bandas referentes as vibrações de estiramento assimétrico e simétrico do grupo  $\text{CH}_2$  e em aproximadamente 1.490  $\text{cm}^{-1}$ , bandas de vibrações de flexão dos grupos  $\text{CH}_3$ . Estes resultados demonstram a presença das moléculas oriundas do sal na argila, conforme também verificado por Fluorescência de Raios X. Para as duas argilas, também se observa a presença de hidroxilas em 3.600 a 3.500  $\text{cm}^{-1}$ . Em 1.650  $\text{cm}^{-1}$ , banda característica de água adsorvida; entre 1.000 e 800  $\text{cm}^{-1}$ , banda característica de ligações Si-O-Si e na faixa de 780 a 670  $\text{cm}^{-1}$ , banda característica da camada octaédrica. De acordo com Kozak & Domka [16] por meio dessa análise evidencia-se a presença das moléculas do sal na argila modificada.

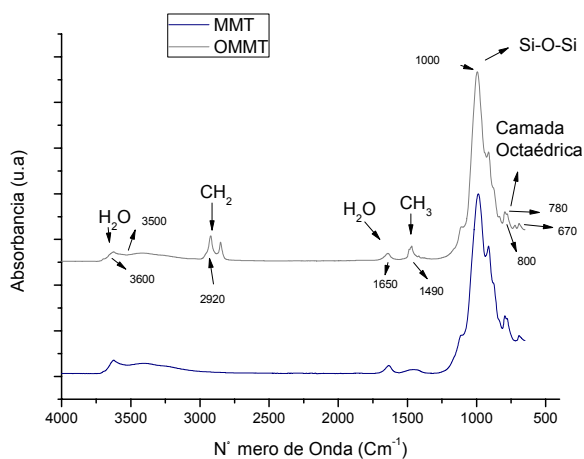


Figura 1. Espectros de FTIR obtidos para a argila sem tratamento (MMT) e para a argila organofílica (OMMT)

##### 3.1.2. Difração de Raios X

A Figura 2 apresenta os DRX da argila sem tratamento (MMT) e da argila organofílica (OMMT). Comparando-se estes difratogramas, pode-se visualizar a eficiência do processo de organofiliação por meio do aumento da distância interplanar basal ( $d_{001}$ ) da argila tratada em relação à argila não tratada.

O difratograma da argila sem tratamento (MMT) apresenta picos característicos de bentonitas contendo materiais acessórios: quartzo (Q), no intervalo de 22-30°, que ocorre nas duas amostras, e também uma banda em aproximadamente 7,0° indicando a distância interplanar basal,  $d_{001}$ , de 12,63 Å, que é característica de montmorilonitas contendo íons  $\text{Na}^+$  na estrutura com uma pequena hidratação [8].

Analisando o gráfico da argila tratada com o sal Cetremide, percebe-se o deslocamento do pico para ângulos menores e, conseqüente expansão das camadas para 20,83 Å, devido à penetração das cadeias carbônicas associadas ao sal quaternário de amônio, o que favorece à interação eletrostática com a matriz, bem como facilita a incorporação do polímero [17].

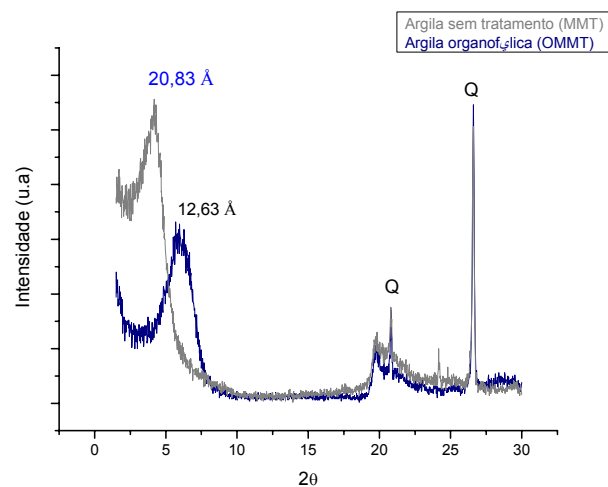


Figura 2. Difratograma da argila sem tratamento (MMT) e da argila organofílica (OMMT)

#### 3.2. Caracterização do Sistema Polímero/Argila

##### 3.2.1. Difração de Raios X

Os difratogramas dos híbridos poliamida 6/argila bentonita estão apresentados nas Figuras 3 a, b, c e d. Fica evidenciado que, nos híbridos, (Figuras b e c) a carga mineral tratada apresenta valores para o pico correspondente à distância interplanar basal,  $d_{001}$ , de 14,25 e de 15,25 Å, respectivamente, ou seja, semelhantes ao apresentado pela bentonita sódica Brasgel PA ( $d_{001}=13,00\text{Å}$ ), o que indica que houve a formação de estruturas parcialmente esfoliadas, ou aglomerados. Por outro lado, na Figura d, resultou na formação de nanocompósitos provavelmente com estruturas esfoliadas.

##### 3.2.2. Tratamento Térmico (Envelhecimento acelerado)

Os efeitos do envelhecimento acelerado na resistência à tração, módulo de elasticidade, alongamento na ruptura e resistência ao impacto dos híbridos poliamida 6/bentonita estão apresentados na Tabela 1.

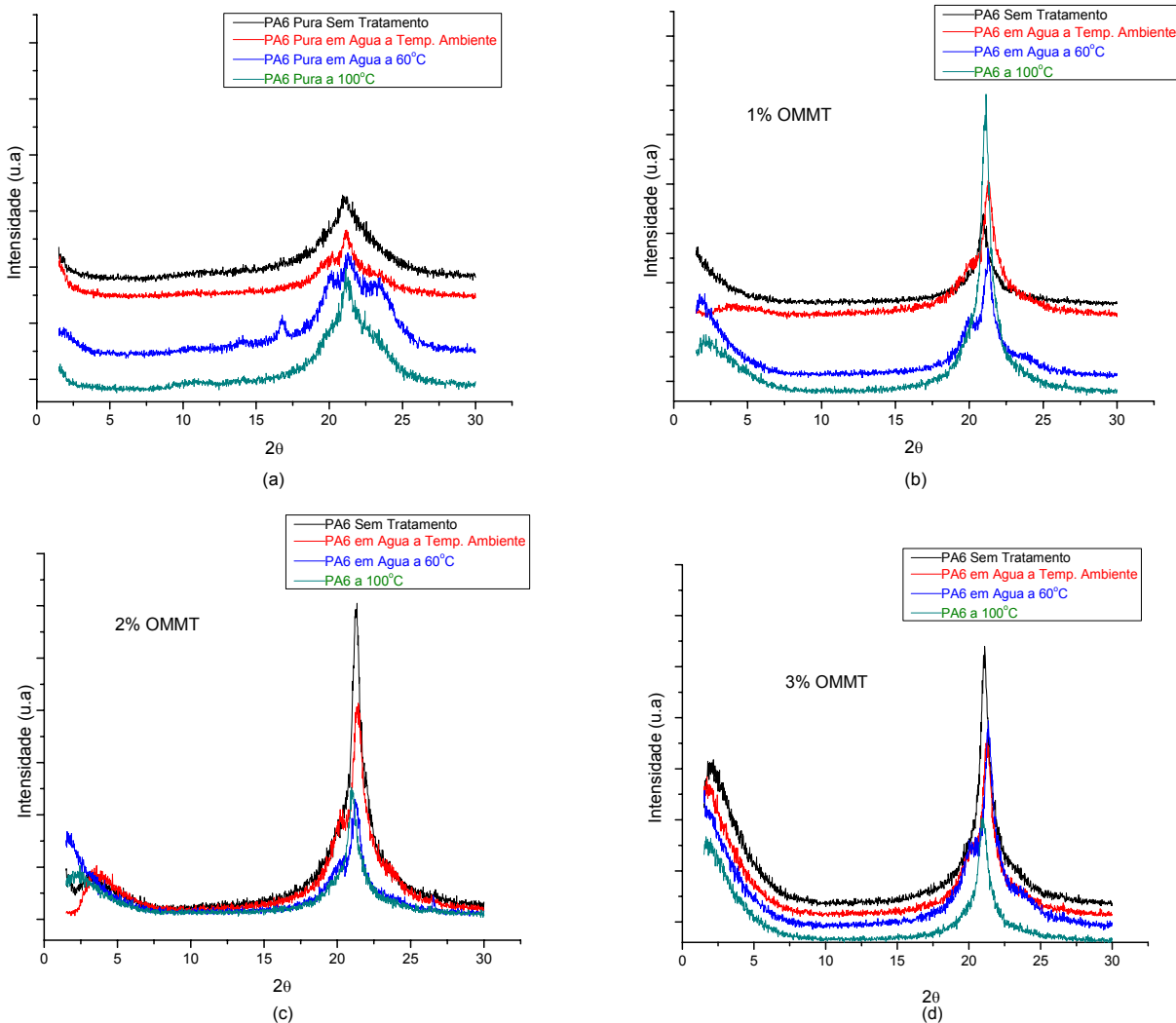


Figura 3. Difratogramas de raios X da poliamida pura (a), com: 1% (b), 2% (c) e 3% de OMMT (d)

### 3.2.3. Ensaio de Resistência Mecânica Sob Tração

As propriedades estudadas evidenciam diferenças, indicando uma aceleração na deterioração mecânica do polímero puro em comparação com os híbridos.

O tempo de indução para a observação da degradação de polímeros está relacionado com diversos fatores, incluindo consumo de aditivos estabilizantes, difusão de oxigênio para o produto, geração de hidroperóxidos e outras espécies reativas e condições de exposição como temperatura, intensidade de radiação ultravioleta, etc. [18].

Observa-se, em geral, uma redução nas propriedades mecânicas, fato atribuído às reações oxidativas que levam à cisão de cadeias, que juntamente com a formação de fissuras superficiais, provoca grande deteriorização na resistência. As reações de cisão de cadeia reduzem a massa molar do polímero.

#### 3.2.3.1. Módulo Elástico

Observa-se que quando o material sofreu envelhecimento em água a 60°C, e também em água a temperatura ambiente, o módulo diminuiu consideravelmente, significando que tanto a água, quanto a temperatura influenciaram nas propriedades do material.

Quando o material foi submetido a tratamento térmico a 100°C, praticamente o módulo apresentou valores idênticos ou próximos das amostras não submetidas às condições de envelhecimento. Os efeitos da fotodegradação e oxidação no comportamento mecânico do polímero têm sido relatados na literatura [19-20-21].

Observa-se que o aumento do teor de argila, praticamente não alterou os valores do módulo.

Geralmente os híbridos contendo baixo teor de argila (<10%) apresentam melhores propriedades mecânicas quando

comparado com as propriedades da poliamida. Portanto, o processo de envelhecimento degradou o material.

Segundo Alexandre & Dubois [22] e Ray & Okamoto [23] a justificativa para esse aumento de propriedades se dá pela interação interfacial mais forte entre a matriz e as camadas do silicato.

### 3.2.3.2. Alongamento na ruptura

De acordo com a Tabela 1, no alongamento na ruptura da PA6 e dos nanocompósitos, pode-se observar que no material submetido a envelhecimento em água a 60°C houve um aumento dessa propriedade em média de 200% para todas as composições. O inverso ocorreu quando as amostras foram submetidas a tratamento térmico a 100°C, ou seja, uma diminuição de aproximadamente 90%. O material induzido ao tratamento em água à temperatura ambiente ocasionou um aumento expressivo em cerca de 200% no alongamento. Quando a argila é incorporada ao polímero, o alongamento na ruptura diminui em comparação com a PA6 tendo uma

ductilidade menor, conforme relatado por Fornes et al., [24]. A deformação de nanocompósitos de poliamida tem sido estudada por diferentes autores, dentre eles KIM et al., [25] e PAUL et al., [26]. O mecanismo principal de deformação é a cavitação induzida na interface entre a matriz e a argila. A cavitação ocorre tanto em fissuras ou microfissuras, levando em ambos os casos, a dissipação de energia. Contudo, a dissipação de energia é mais eficiente no caso de fissuras do que no caso de microfissuras que levam a danos por causa de sua coalescência [25]. A formação de microfissuras é mais elevada no caso de nanocompósitos com teor argila superior a 2,5% em peso [26]. A ductilidade de nanocompósitos de polímero/argila é regida, principalmente, pelo teor de argila, quanto maior o teor de argila, menor a ductilidade do material, e a presença de agregados de argila. O alongamento na ruptura é muito sensível a presença de defeitos que atuam como concentradores de tensão e de iniciação de fissuras. A presença da água contribuiu para diminuir a degradação devido ao seu efeito lubrificante

Tabela 1 - Efeitos do envelhecimento acelerado nas propriedades mecânicas: módulo de elasticidade, alongamento na ruptura e resistência ao impacto dos híbridos poliamida 6/bentonita

Propriedades	Amostras	Percentuais			
		0%	1%	2%	3%
Módulo Elástico (Gpa)	Sem tratamento	2,60	2,7	2,7	2,7
	Água a temperatura ambiente	0,50	0,7	0,6	0,7
	Água a 60 °C	0,50	0,6	0,7	0,7
	100 °C	2,70	2,8	2,8	27,5
Alongamento na Ruptura (%)	Sem tratamento	70,0	45,0	40,0	42,0
	Água a temperatura ambiente	310,0	250,0	180,0	245,0
	Água a 60 °C	265,0	250,0	215,0	200,0
	100 °C	15,0	10,0	5,0	5,0
Resistência ao Impacto (J/M)	Sem tratamento	25,0	37,0	43,0	46,0
	Água a temperatura ambiente	24,0	12,5	10,0	14,0
	Água a 60 °C	39,0	42,0	42,0	47,0
	100 °C	28,0	24,0	47,0	26,0

### 3.2.3. Resistência ao Impacto

Verifica-se que as amostras que sofreram envelhecimento acelerado nas diversas condições apresentam maiores resistências em relação ao polímero puro sem tratamento. Nota-se que as temperaturas de 60 e 100°C provocaram aumentos mais acentuados no polímero. Também pode-se observar que a água aquecida provocou reações de oxidação no material. Observa-se ainda, que os sistemas apresentaram comportamento semelhantes aos da poliamida pura com exceção da composição tratada em água a temperatura ambiente, que apresentou diminuição da resistência. Esta diminuição pode estar relacionada a rigidez que a argila provocou no polímero.

Pode-se observar que o aumento do percentual de 1 para 2% de argila modificou o comportamento do material, ou seja, a medida que se introduz mais argila ela evita que o processo de envelhecimento seja acelerado. Observa-se ainda, que a carga provocou aumento da resistência nas composições sem

tratamento e tratada a 100°C. O aumento da resistência ao impacto em híbridos com teores de carga nanoparticulada pode estar associado ao aumento na resistência à tração sem redução significativa no alongamento na ruptura até 3% em massa de bentonita. É provável que a introdução da carga nanoparticulada ao polímero tenha sido capaz de inserir um mecanismo adicional de dissipação de energia, provocando um aumento na resistência ao impacto [27- 28].

Verifica-se que o sistema submetido a envelhecimento a 100°C sofreu uma redução significativa na resistência em relação aos sistemas sem tratamento e envelhecido em água a 60°C. Também é

observado que o aumento do percentual de argila evita maiores reduções do impacto. A justificativa para tal fato, já foi explicado anteriormente.

#### 4. Conclusões

Neste trabalho avaliou-se o feito do envelhecimento acelerado nas propriedades mecânicas de nanocompósitos de PA6/argila organofílica. Os ensaios de FTIR e DRX confirmaram a presença das moléculas do sal na bentonita modificada e sua organofilização. Nos ensaios de DRX, para os híbridos o pico da argila organofílica desapareceu quando incorporada na poliamida 6, indicando que aparentemente todos os sistemas apresentaram estrutura esfoliada e/ou parcialmente esfoliada. Os nanocompósitos apresentaram melhores propriedades mecânicas sob tração quando comparadas com a poliamida 6, ou seja, a argila atuou como uma carga reforçante aumentando a rigidez do sistema. As diversas condições de envelhecimento influenciaram (modificaram) nas propriedades mecânicas da poliamida 6 e dos nanocompósitos com 1, 2 e 3 % de argila. O módulo elástico de todas as composições tratadas em água a 60 °C e também expostas em água à temperatura ambiente diminuiu significativamente. Quanto aos sistemas com e sem argila, tratados a 100°C, verificou-se uma diminuição, mostrando que a temperatura tornou o material mais tenaz. A resistência ao impacto apresentou aumento e foi atribuído à elevação do teor de carga e a formação de alguns aglomerados capazes de concentrar tensões..

#### Agradecimentos

À Universidade Federal de Campina Grande/UFCG e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais/PPGCEMat; pela estrutura física e experimental.

À Bentonit União Nordeste/BUN, pelo fornecimento da argila.

Aos colegas do Grupo de Nanocompósitos da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, por todo o apoio e contribuição.

O presente trabalho foi realizado com apoio do CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Brasil.

#### Referências

- [1] Paz, R. A. Nanocompósitos de poliamida 6/Argila organofílica: Efeito do peso molecular da matriz na estrutura e propriedades mecânicas e termomecânicas. *Polímeros*, 18 (4) 341 - 347, 2008.
- [2] Souza, M. A., Pessan, L. A. Nanocompósitos de poli (cloreto de vinila)(PVC)/argilas organofílicas. *Polímeros*, 16 (4) 257-262, 2006.
- [3] Pavlidou, S., Papaspyrides. C. D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 33, 1119 - 1198, 2008.
- [4] Kornmann, X. Synthesis and characterization of thermoset-clay nanocomposites. Division of Polymer Engineering, Lulea Tekniska Universite, 1999.
- [5] Cho, J. W., Paul, D. R. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding. *Polymer*, 42, 1083-1094, 2001.
- [6] Fornes, T. D., Yoon, P. J., Keskkula H., Paul, D. R. Nylon 6 nanocomposites: The effect of matrix molecular weight. *Polymer*, 42, 9929-9940, 2001.
- [7] Araújo, E. M. Tenacificação da poliamida 6 com ABS por meio da técnica de compatibilização in situ com o uso de copolímeros acrílicos reativos. 2001. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2001.
- [8] Souza, S. P. Ciência e tecnologia de argilas. Vol. 1. 2ª Edição. São Paulo: Edgar Blucher; 1989.
- [9] Duran, N., Mattoso, L. H. C., Morais, P. C. Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. São Paulo: Artliber Ed. Ltda.; 2006.
- [10] Wang, K. H., Choi, M. H., Koo, C. M., Choi, Y. S., Chung, I. J. Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites. *Polymer*, 42, 9819 - 9826, 2001.
- [11] De Paoli, M. A. Degradação e estabilização de polímeros – 2ª versão on-line (revisada) 2008. Disponível em: < <http://www.chemkeys.com/blog/wp-content/uploads/2008/09/polimeros.pdf> >. Acesso em: 08 Jun. 2012.
- [12] Pramoda, K. P., Tianxi L., Zhehui L., Chaobin He; Hung-Jue S. Thermal degradation behavior of polyamide 6/clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 81 (1) 1, 47-56, 2003.
- [13] Backes, E. H., Passador, F. R., Travain, D. R., Filho, A. R., Pessan, L. A. Influência da ação do intemperismo nas propriedades mecânicas de nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE. Anais do 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, Campos do Jordão- SP, 2011.
- [14] Passador, F. R., Backes, E. H., Travain D. R.; Ruvolo-Filho, A. C., Pessan, L. A. Avaliação da ação do intemperismo em nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE e OMMT. Anais do 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Joinville, SC, 2012.
- [15] Barbosa, R. Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional para o desenvolvimento de nanocompósitos de PEAD. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, 2005.
- [16] Kozak, M., Domka, L. Adsorption of quaternary ammonium salts on montmorillonite. *Journal of Physical and Chemistry of Solids*, 65, 441 - 445, 2004.
- [17] Esteves, A. C. C., Timmons, A. B., Trindade, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. *Química Nova*, 27 (5), 798 - 806, 2004.
- [18] Feller, R. L. Accelerated Aging - Photochemical and thermal aspects. USA: Library of Congress Cataloging -in- Publication Data, 1994.
- [19] Carlsson, D. J., Wiles, D. M. Photooxidative degradation of polypropylene. 1. Photooxidation and

- photoinitiation processes *Journal Macromolecular Science C - Reviews in Macromolecular Chemistry and Physic*, 14, 65-106, 1976.
- [20] Rabello, M. S., White, J. R. The role of physical structure and morphology in the photodegradation behaviour of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 56, 55-73, 1997.
- [21] Shyichuk, A. V., Turton, T. J., White, J. R.; Syrotynska, I. D. Different degradability of two similar polypropylenes as revealed by macromolecule scission and crosslinking rates. *Polymer Degradation and Stability*, 86, 377-383, 2004.
- [22] Alexandre, M., Dubbois, P. Polymer Layered Silicate Nanocomposite: Preparation properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering*, 28, 1-63, 2000.
- [23] Ray, S. S., Okamoto, M. Polyemer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 23, 1539 – 1641, 2003.
- [24] Fornes T. D., Paul, D. R. Structure and properties of nanocomposites based on nylon-11 and -12 compared with those based on nylon-6. *Macromolecules*, 37 (20), 7698-7709, 2004.
- [25] Kim G. M., Goerlitz, S., Michler, G. H. Deformation mechanism of nylon 6/layered silicate nanocomposites: role of the layered silicate. *Journal of Applied Polymer Science*, 105 (1), 38-48, 2007.
- [26] Paul, D. R., Robeson, L. M. Polymer nanotechnology: nanocomposites. *Polymer*, 49, 15, 3187-204, 2008.
- [27] Correa, C. A., Fonseca, C. N. P., Neves, S., Razzino, C. A., Hage Jr., E. Wood-plastic composites. *Polímeros*, 13 (3), 154-165, 2003.
- [28] Pinto, M. R. O., Júnior, M. M. A., Silva, S. M. L., Carvalho, L. H. Influência da adição e da modificação química de uma carga mineral nanoparticulada nas propriedades mecânicas e no envelhecimento térmico de compósitos poliuretano/sisal. *Polímeros*, 15 (4), 313 - 319, 2005.