

Nanocompósitos de poliamida 6/argila organofílica: Efeito do peso molecular da matriz no comportamento reológico e na estrutura

R. A. Paz^{1*}; E. M. Araújo², R. Barbosa³, O. D. Pereira⁴, T. J. A. Melo²

¹Aluno de Mestrado do Programa em Ciência e Engenharia de Materiais da UFCG – ²Depto. de Engenharia de Materiais da UFCG, Av. Aprígio Veloso, 882, CEP 58109-970, Campina Grande - ³Aluna do Curso de Doutorado em Engenharia de Processos da UFCG - ⁴Aluno do Curso de Engenharia de Materiais da UFCG –

(Recebido em 21/11/2007; revisado em 18/12/2007; aceito em 20/12/2007)

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

Resumo:

Nanocompósitos de poliamida 6 com três pesos moleculares e argila organofílica foram produzidos por intercalação por fusão em extrusora de rosca dupla contra-rotativa acoplada a um Reômetro de Torque Haake. O comportamento reológico foi avaliado por reometria de torque e índice de fluidez e a estrutura por difração de raios-X. Em geral, foi observada uma diminuição do índice de fluidez, isto é, aumento de viscosidade, com a presença da argila organofílica nas matrizes poliméricas. Os ensaios de reometria de torque indicaram que a presença da argila organofílica em todas as matrizes poliméricas aumentou o torque quando comparada à argila sem tratamento. Os difratogramas de raios-X dos nanocompósitos poliamida 6/argila organofílica mostraram que aparentemente todos os sistemas apresentaram estrutura esfoliada.

Palavras-chave: nanocompósitos; argila organofílica; poliamida 6

Abstract:

Polyamide 6 with three different molecular weight and organoclay nanocomposites were obtained by melt intercalation using a counter-rotating twin-screw extruder (Torque Rheometer Haake). The rheological behavior was evaluated by torque rheometry and melt flow index and the structure by X-ray diffraction. In general, it was observed that the presence of organoclay in the polymer matrix increased the torque and decreased the melt flow index in relation to untreated clay. The X-ray patterns of polyamide 6/organoclay nanocomposites showed that probably all systems presented exfoliated structure.

Keywords: nanocomposites; organoclay; polyamide 6

* E-mail: : rene@cct.ufcg.edu.br (R. A. Paz)

1. Introdução

No início da década de 60, a literatura começou a reportar o desenvolvimento dos primeiros nanocompósitos de polímero/argila quando Blumstein demonstrou, por meio da técnica de polimerização de monômeros vinílicos, a intercalação de moléculas poliméricas entre as lamelas da montmorilonita. A partir daí, outros métodos têm sido desenvolvidos para preparação de nanocompósitos polímero/argila [1]. Atualmente, vem sendo dada muita atenção aos nanocompósitos poliméricos, especialmente aos nanocompósitos desenvolvidos com silicatos em camada, devido à grande necessidade de materiais modernos de engenharia e ao fato dos polímeros puros não apresentarem o comportamento ou as propriedades necessárias para certas aplicações [2]. Nanocompósitos poliméricos são materiais híbridos onde substâncias inorgânicas de dimensões nanométricas estão dispersas em uma matriz polimérica [1-4]. Os nanocompósitos polímero/silicato em camadas são comparados aos compósitos poliméricos convencionais, pois eles usam cargas para melhorar as propriedades não disponíveis nos polímeros não carregados [3]. Entretanto, os nanocompósitos têm propriedades únicas quando comparadas aos polímeros e compósitos convencionais, pois apresentam melhoria nas propriedades mecânicas, térmicas, de inflamabilidade e estabilidade dimensional em baixos teores de silicato, 1-5 % em peso [1-4]. De acordo com Sinha Ray & Okamoto [5], duas grandes pesquisas têm estimulado o interesse nesses materiais: a do grupo Toyota que reporta o desenvolvimento de nanocompósitos de poliamida 6/montmorilonita com pequenas quantidades de silicato e com melhoramento significativo das propriedades mecânicas e térmicas; e, a possibilidade de misturar polímeros no estado fundido com silicatos em camadas, sem a necessidade do uso de solventes orgânicos. Hoje, esses materiais têm sido produzidos usando quase todos os tipos de matrizes poliméricas.

As cargas tendo dimensões nanométricas (1-500 nm) apresentam uma área de superfície elevada, promovendo melhor dispersão na matriz polimérica e, por isso uma melhoria das propriedades físicas do compósito que depende da homogeneidade do material [5-6]. Adicionalmente, a preparação de nanocompósitos de matriz polimérica permite em

muitos casos encontrar uma relação entre um baixo custo, devido à utilização de menor quantidade de carga, e um elevado nível de desempenho, que pode resultar da sinergia entre os componentes. O número elevado de publicações nos últimos anos que reportam sobre os nanocompósitos reflete o desenvolvimento que se tem verificado na preparação e caracterização deste tipo de material [1-7, 9-22]. Além disso, tem-se observado que o peso molecular da matriz polimérica, entre outros fatores, altera completamente o desempenho do nanocompósito obtido [11]. Este trabalho tem como objetivo estudar o efeito do peso molecular da matriz de poliamida 6 no desenvolvimento de nanocompósitos com argila bentonita organofílica por meio do comportamento reológico, índice de fluidez e difração de raios-X.

2. Materiais e métodos

2.1. Organofilização da Argila

A argila organofílica foi obtida baseando-se na capacidade de troca de cátions (CTC) da argila bentonita e de acordo com o método já reportado [6-8, 14-20]. Para efeito de comparação, algumas caracterizações foram realizadas na argila bentonita sem tratamento e na argila com tratamento, ou seja, a organofílica.

2.2. Preparação dos Nanocompósitos Poliamida 6/argila

Inicialmente, foram preparados concentrados de poliamida 6/argila (1:1) em misturador interno acoplado ao Reômetro de Torque System 90 da Haake-Büchler, operando-se a 240 °C, 60 rpm por 10 minutos. Os concentrados obtidos foram triturados e adicionados à matriz polimérica, em quantidades necessárias para a obtenção de teores nominais de 3% em peso de argila. As misturas foram processadas em extrusora de rosca dupla contra-rotativa acoplada ao Reômetro de Torque System 90 da Haake-Büchler, utilizando-se temperatura de 230 °C na 1ª zona e 240 °C nas demais zonas de aquecimento e velocidade das roscas de 60 rpm.

2.3. Técnicas de Caracterização

2.3.1. Difração de Raios-X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas em aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando-se radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 40Kv, corrente de 30mA, varredura entre 2θ de 2 a 30° e velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$.

2.3.2. Reometria de Torque

A caracterização reológica foi realizada em misturador interno acoplado ao Reômetro de Torque System 90 da Haake-Büchler, a uma velocidade de 60 rpm, 240°C por 10 minutos, na proporção de 3% em peso de argila. Inicialmente, o polímero foi colocado na câmara de mistura e só após a sua fusão e a estabilização do torque, a argila foi adicionada.

2.3.3. Índice de Fluididez

As medidas de índice de fluididez foram realizadas em um Plastômetro, DSM MI-3, conforme norma ASTM D1238-79, usando-se 240°C e dois tipos de carga 2,16 e 5,0 kg, a partir das amostras extrusadas.

3. Resultados e discussões

3.1. Caracterização da Argila

3.1.1. Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 1 mostra os resultados de DRX da argila sem tratamento e da argila organofílica.

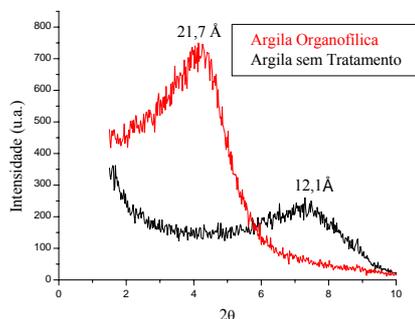


Figura 1 - Difratogramas da argila sem tratamento e da argila organofílica.

Pode ser observado que houve um deslocamento do ângulo 2θ de $7,3^\circ$ ($d_{001} = 12,1\text{Å}$) para $4,06^\circ$ ($d_{001} = 21,7\text{Å}$) o que evidencia aumento na distância basal,

ou seja, a provável intercalação das moléculas do sal quaternário de amônio entre as camadas da argila.

3.2. Caracterização dos Nanocompósitos

3.2.1. Reometria de Torque

A Figura 2 apresenta as curvas de torque em função do tempo para a matriz de poliamida 6 pura com seus três pesos moleculares. Pode ser observado que as matrizes de poliamida 6 de baixo (BPM) e médio (MPM) pesos moleculares apresentam valores de torque semelhantes, indicando semelhança na viscosidade. Entretanto, como esperado, para a PA6 com alto peso molecular (APM) ocorreu um aumento no torque, i.e., um aumento significativo na viscosidade em relação às outras matrizes.

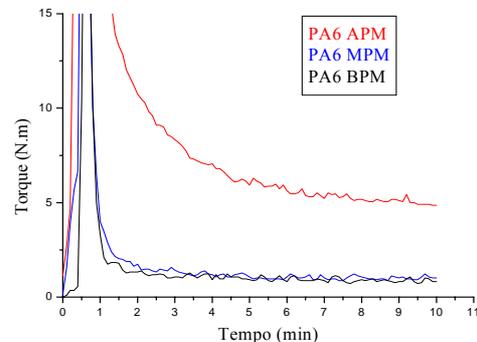
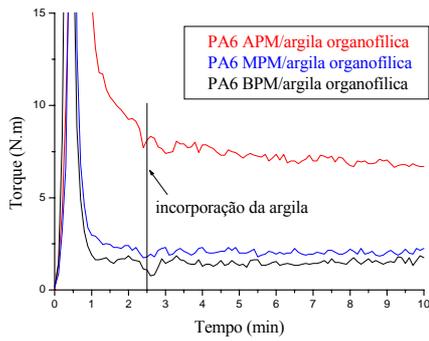
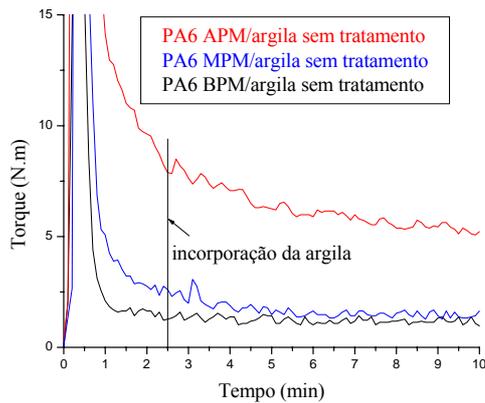


Figura 2 - Curvas de torque para as matrizes de poliamida 6 pura com pesos moleculares diferentes.

As Figuras 3a e 3b apresentam o torque em função do tempo para os nanocompósitos de PA6 com seus três pesos moleculares e as argilas sem tratamento e organofílica. Pode ser visto que a presença da argila organofílica em todas as matrizes poliméricas aumenta o torque quando comparado à argila sem tratamento. É interessante visualizar também que a presença da argila organofílica na poliamida aumenta e estabiliza o torque em relação aos mesmos sistemas com argila sem tratamento, sendo este efeito mais evidente para a poliamida de médio e alto pesos moleculares. Provavelmente, a argila organofílica tem mais interação com o polímero em relação à argila sem tratamento, devido à presença das cadeias carbônicas do sal, aumentando assim a viscosidade do sistema. Isto pode ser um indicativo da ocorrência de intercalação do polímero entre as lamelas da argila e conseqüentemente melhor dispersão.



(a)



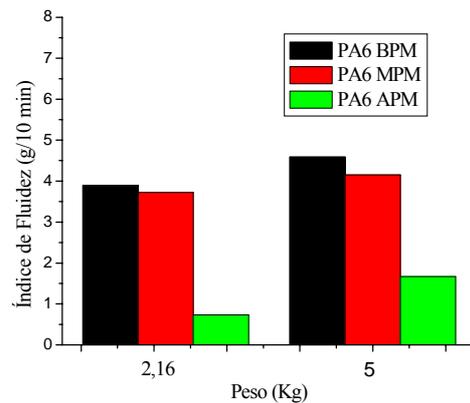
(b)

Figura 3 - Curvas de torque para os nanocompósitos: (a) poliamida 6/argila organofílica e (b) poliamida 6/argila sem tratamento.

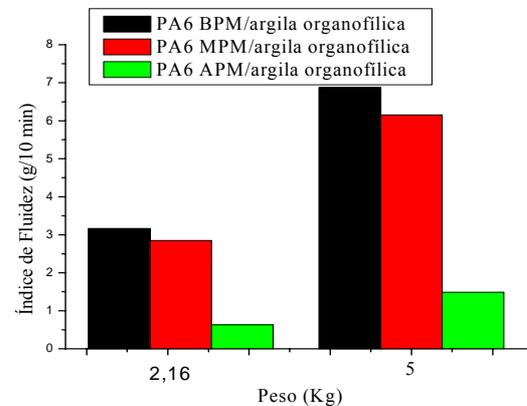
3.2.2. Índice de Fluidez

As Figuras 4a e 4b mostram os resultados do índice de fluidez para a PA6 pura com os três pesos moleculares e seus nanocompósitos de poliamida6/argila organofílica, respectivamente. Comparando-se os dados de índice de fluidez das poliamidas puras apresentados na Figura 4a, pode ser verificado que estão coerentes com os valores de torque apresentados na Figura 3, ou seja, maior peso molecular resulta em menor índice de fluidez. Isso foi verificado para os dois pesos estudados (2,16 e 5 kg). Na Figura 4b pode ser visualizado uma diminuição do índice de fluidez para o peso de 2,16 kg. (comparando-se com a Figura 4a), isto é, aumento da viscosidade, com a presença da argila organofílica nas matrizes poliméricas, sendo esse aumento de viscosidade mais pronunciado para as matrizes de baixo e médio pesos moleculares da mesma forma que a poliamida pura. Os resultados para os nanocompósitos com argila organofílica estão de acordo com os dados de reometria de torque, ou seja, a presença da argila organofílica

aumenta a interação polímero/argila e, conseqüentemente, a viscosidade. Com o aumento do peso (de 2,16 para 5,0 kg), pode ser visto um aumento significativo do índice de fluidez, principalmente para as matrizes de baixo e médio pesos moleculares, ou seja, quanto maior o peso (nesse caso, 5 kg), maior a taxa de cisalhamento e menor a viscosidade do material, caracterizando o comportamento pseudoplástico para estas condições. É interessante notar que a viscosidade aumenta com o aumento do peso molecular da matriz e com a presença da argila organofílica.



(a)



(b)

Figura 4 – Comportamento do índice de fluidez para: (a) poliamida 6 pura com três pesos moleculares e (b) nanocompósitos de poliamida 6/argila organofílica.

3.3. Difração de Raios-X (DRX)

As Figuras 5a, 5b e 5c apresentam os difratogramas de raios-X para as poliamidas puras com três pesos moleculares, para a argila organofílica e para os nanocompósitos PA6/argila

organofílica. Aparentemente, todos os sistemas de poliamida 6/argila organofílica apresentam estrutura esfoliada, de acordo com a literatura [5, 11], visto que o pico apresentado para a argila organofílica ($d_{001} = 21,7\text{\AA}$) desapareceu quando esta foi incorporada à matriz polimérica.

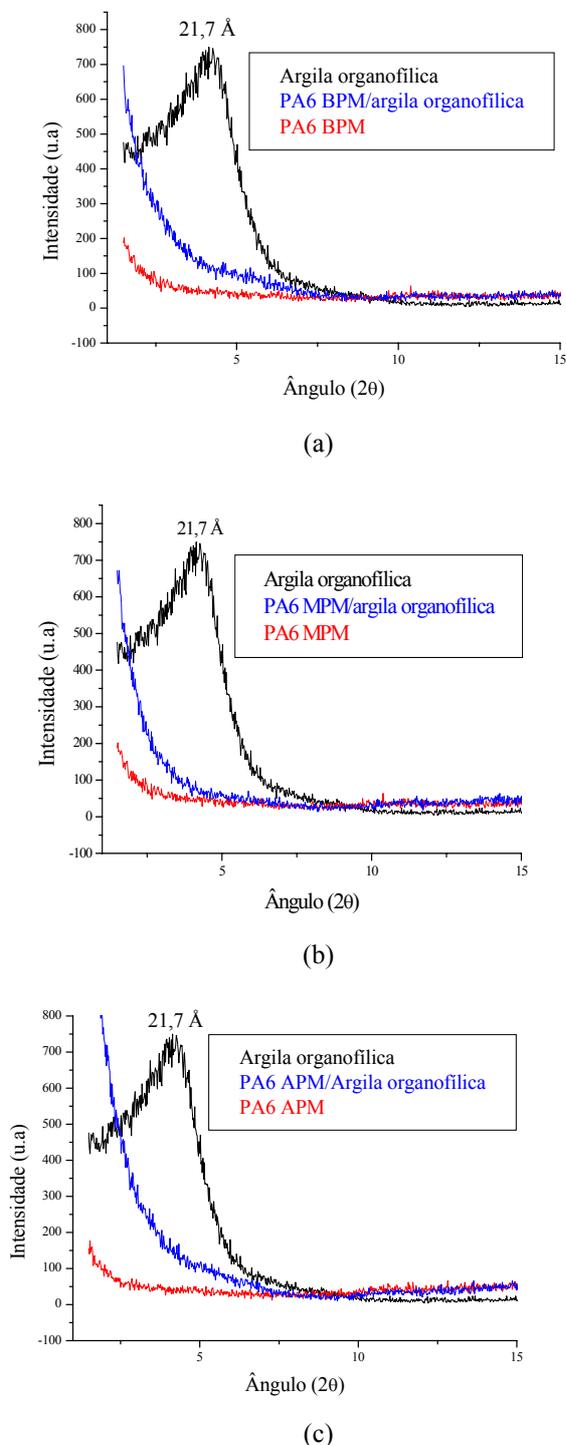


Figura 5 - Difratoformas das poliamidas puras com três pesos moleculares, da argila organofílica e dos nanocompósitos poliamida 6/argila organofílica.

4. Conclusões

Nanocompósitos de poliamida 6 com três pesos moleculares e argila organofílica foram obtidos por intercalação por fusão. Foi observada uma diminuição do índice de fluidez para o peso de 2,16 kg., isto é, aumento da viscosidade, com a presença da argila organofílica nas matrizes poliméricas. Com o aumento do peso (de 2,16 para 5,0 kg), houve um aumento significativo do índice de fluidez, principalmente para as matrizes de baixo e médio pesos moleculares. Os ensaios de reometria de torque indicaram que a presença da argila organofílica em todas as matrizes poliméricas aumentou o torque quando comparado à argila sem tratamento. Os difratogramas de raios-X dos nanocompósitos poliamida 6/argila organofílica mostraram que aparentemente todos os sistemas apresentaram estrutura esfoliada.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Rhodia/SP pela doação da poliamida 6, à Bentonit União Nordeste pela doação da argila, à Clariant pela doação do Genamin, ao MCT/CNPq e à Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces (RENAMI) pelo auxílio financeiro.

Referências

- [1] Leite, I. F. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, 2005.
- [2] Barbosa, R.; Araújo, E. M.; Maia, L. F.; Pereira, O. D.; Melo, T. J. A. Polímeros: Ciência e Tecnologia, **16**, nº 3, p.246 (2006).
- [3] Wang, K. H.; Choi, M.H.; Koo, C.M.; Choi, Y. S.; Chung, I. J. Polymer, **42**, p. 9819 (2001).
- [4] Araújo, S. S.; Paiva, G. P.; Carvalho, L. H.; Silva, S. M. L. Revista Matéria, **9**, 4, p. 426 (2004).
- [5] Ray, S. S. & Okamoto, M. Progress in Polym. Sci., **28**, p. 1539 (2003).
- [6] Barbosa, R. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, 2005.
- [7] Araújo, E. M., Melo, T. J. A., Oliveira, A. D., Araújo, H. L. Araújo, D. K. D. Barbosa. R. Polímeros: Ciência e Tecnologia, **16**, p. 38 (2006).
- [8] Santos, P. S. Ciência e Tecnologia de Argilas, São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., **1**, 1989.

- [9] Esteves, A. C. C.; Timmons A. B.; Trindade T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. Departamento de Química, CICECO, Universidade de Aveiro, **193**, p. 3810, Aveiro - Portugal, 1993.
- [10] Filho, F. G. R. Junior, M. M. A'vila. Santana, L. L. Melo, T. J. A. Silva, S. Revista Matéria, **10**, 1, p. 24 (2005).
- [11] Fornes, T.D. Yoon, P.J. Keskkula, H. Paul, D.R. Polymer, **42**, p. 9929 (2001).
- [12] Giannelis, E.P.; Mehrotra, V.; Tse, O.; Vaia, R.A. and Sung, T. C. Mater Res Soc Symp Proc., **249**, p. 547 (1992).
- [13] Vaia, R. A.; Ishii, H. & Giannelis, E. P. - Chemistry of Materials, **5**, p. 1964 (1993).
- [14] Araújo, E. M.; Mélo, T. J. A.; Santana, L. N. L.; Neves, G. A.; Ferreira, H. C.; Lira, H. L.; Carvalho, L. H.; Á'vila Jr., M. M.; Pontes, M. K. G. & Araújo, I. S. Mat. Sci. and Eng. B, **112**, p. 175 (2004).
- [15] Rodrigues, A.W.B. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, 2006.
- [16] Araújo, E. M.; Barbosa, R.; Oliveira, A.D.; Morais, C. R. S.; Mélo, T. J. A. & Souza, A. G. J. Thermal Analysis and Calorimetry, **87**, 3, p. 811 (2007).
- [17] Araújo, E. M.; Barbosa, R.; Morais, C. R. S.; Soledade, L. E. B.; Souza, A. G. & Vieira, M. Q. J. Thermal Analysis and Calorimetry (disponível on line em julho/2007).
- [18] Barbosa, R.; Araújo, E. M.; Melo, T. J. A. & Ito, E. N. Mat. Letters, **61**, p. 2575 (2007).
- [19] Araújo, E. M.; Barbosa, R.; Rodrigues, A.W.B.; Melo, T.J.A. & Ito, E. N. Mat. Sci. and Eng. A, **445-446**, p. 141 (2007).
- [20] Barbosa, R.; Araújo, E. M.; Oliveira, A. D. & Melo, T. J. A. Revista Cerâmica, **52**, p. 264 (2006).
- [21] Barbosa, R.; Araújo, E. M. & Melo, T. J. A. Rev. Eletrônica de Materiais e Processos, **1**, 1, p. 50 (2006).
- [22] Kohan I. M. Nylon Plastics Handbook. Hanser Publishers, Munich Vienna New York, 1995.