

NANOCOMPÓSITOS DE BLENDA DE PA6/ABS COMPATIBILIZADAS COM COPOLÍMERO ESTIRENO-ANIDRIDO MALEICO

Amanda D. de Oliveira^{1*}, Edcleide M. Araújo³, Luiz A. Pessan²

^{1*}Universidade Federal de São Carlos – PPG-CEM/UFSCar, São Carlos-SP - amandaengmat@yahoo.com.br

²Universidade Federal de São Carlos – DEMa/UFSCar, São Carlos-SP

³Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande-PB

Com o intuito de se obter um balanço entre as propriedades de rigidez e tenacidade, nanocompósitos ternários baseados em blendas de poliamida 6 (PA6) e acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) foram preparados pelo método de intercalação por fusão utilizando a argila organofílica Cloisite[®] 30B (OMMT) e o copolímero estireno-anidrido maleico (SMA) como compatibilizante. Os sistemas foram preparados utilizando quatro sequências de misturas e suas propriedades mecânicas foram estudadas através da determinação do módulo de elasticidade e resistência ao impacto Izod. Foi observado que o módulo de elasticidade para todas as sequências de mistura foi maior que o da PA6, entretanto, houve uma redução da tenacidade para os sistemas com a incorporação de argila. Os resultados de difração de raios-x (DRX) mostraram que alguns sistemas na presença do ABS apresentaram estrutura de nanocompósito intercalado. Resultados de temperatura de deflexão térmica (HDT) dos nanocompósitos apresentaram-se superiores à da matriz PA6, confirmando o efeito reforçante da argila no polímero.

Palavras-chave: nanocompósitos, blendas, rigidez, tenacidade.

Nanocomposites of PA6/ABS blends compatibilized with styrene-maleic anhydride copolymer

To achieve a balance between stiffness and toughness, ternary nanocomposites based on blends of polyamide 6 (PA6) and acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) were prepared by the melt intercalation using the organoclay Cloisite[®] 30B (OMMT) and the styrene-maleic anhydride copolymer (SMA) as compatibilizer. Four blending sequences were used to prepare studied systems and their mechanical properties studied through the Young's modulus and notched Izod impact. It was observed that the materials prepared by all blending sequences studied showed an increase in the Young's modulus compared to the neat PA6. However, a decrease in the toughness was observed for the systems with the addition of the organoclay. The DRX results showed an intercalated structure for the some systems that used ABS in their compositions. HDT measurements of the nanocomposites showed an increase in this property compared to the neat PA6. The use of nanoclay lead to a reinforcement of the polymeric matrix.

Keywords: nanocomposites, blends, stiffness, toughness

Introdução

Nanocompósitos polímero/argila tem recebido muita atenção no setor acadêmico e industrial devido a uma melhoria nas propriedades térmicas e mecânicas quando comparados às propriedades do polímero puro. Estes melhoramentos são alcançados com a adição de uma pequena quantidade em peso de carga inorgânica (<10%), a qual é dispersa em uma matriz polimérica em escala nanométrica ^[1]. Embora muitos polímeros estejam sendo utilizados para preparar nanocompósitos com silicatos em camadas, poucos trabalhos têm sido desenvolvidos com nanocompósitos baseados em sistemas de blendas poliméricas (nanocompósitos ternários). Acredita-se que esses nanocompósitos ternários podem conduzir a um novo tipo de material de alto desempenho, os quais combinam as vantagens das blendas poliméricas e as dos nanocompósitos poliméricos ^[2].

Blendas compatibilizadas baseadas em PA6 com ABS são materiais bem estabelecidos comercialmente devido a uma boa combinação de tenacidade e processabilidade. Considerando o papel da argila em melhorar o desempenho mecânico dos polímeros, é esperado que a adição de pequenas quantidades da mesma nas blendas PA6/ABS aumente suas propriedades mecânicas e térmicas bem como seu comportamento de retardância a chama, sem comprometer a sua processabilidade [2]. Neste contexto alguns trabalhos sobre nanocompósitos baseados em blendas PA6/ABS têm sido publicados recentemente [1-4]. No entanto, existem dificuldades no estudo de tais sistemas no que diz respeito a uma compreensão de um mecanismo eficaz para dispersão da argila e seu efeito nas propriedades resultantes, uma vez que nanocompósitos de blendas PA6/ABS é um sistema que apresenta vários componentes e cada componente pode desempenhar um maior papel em ditar o estado final de dispersão da argila [2].

Neste estudo, foi utilizado o copolímero estireno-anidrido maleico (SMA) como compatibilizante e a argila Cloisite® 30B, como agente de reforço, para obter um balanço na tenacidade e rigidez para a poliamida 6. O grupo anidrido maleico do SMA pode reagir com o grupo final amina da PA6 para formar o copolímero graftizado PA6-g-SMA, o qual deve preferencialmente se localizar na interface para atuar como um eficiente compatibilizante [5-7]. Este trabalho tem como objetivo estudar as propriedades mecânicas e termo-mecânicas (por meio de HDT) de nanocompósitos poliméricos pela variação da sequência de mistura.

Experimental

Materiais

A Poliamida 6 (PA6), de especificação B300 foi fornecida pela BASF. O ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno) foi fornecido pela SABIC e apresenta um alto teor de polibutadieno (Cycolac* Resin EX58). O copolímero estireno anidrido maleico (SMA-6%MA) fornecido pela Sigma-Aldrich foi utilizado como compatibilizante. Tanto a PA6 como o ABS e o SMA foram fornecidos na forma de pellets. A argila organofílica utilizada foi a Cloisite® 30B da Southern Clay Products Inc. Trata-se de uma montmorilonita natural quimicamente modificada com cloreto de amônio quartenário (OMMT). A estrutura do surfactante é formada por metil, cadeia carbônica, 2-hidroxi-etil, com uma capacidade de troca de cátions de 90 meq/100g de argila e perda de massa na queima de 30%.

Preparação dos nanocompósitos

Antes da preparação das misturas a PA6, o ABS e o SMA foram moídos na forma de um pó fino, em moinho criogênico e, em seguida, submetidos à secagem em estufa a vácuo, a 80°C, durante 24 horas juntamente com a argila. Os nanocompósitos ternários foram preparados em uma

extrusora de rosca dupla, B&P Process Equipment Systems, modelo MP19 ($L/D = 25$, $D = 19\text{mm}$), na faixa de temperatura de $200\text{-}230\text{ }^{\circ}\text{C}$ e com rotação da rosca de 160 rpm. Os extrudados foram granulados na saída da matriz, secados e moldados por injeção em uma injetora Arburg 270V, 30 ton., com diâmetro de 25 mm e volume máximo de injeção 54 cm^3 . Os corpos de prova foram confeccionados para os ensaios de resistência mecânica à tração e ao impacto Izod, de acordo com as normas ASTM D638 e ASTM D256a, respectivamente, e para o ensaio de HDT (Temperatura de Deflexão Térmica), segundo norma ASTM D648. A moldagem por injeção foi feita com uma pressão de injeção de 900 bar. O perfil de temperatura foi 230, 240, 240, 240, 245 e a temperatura do molde de 50°C .

Para estudar o efeito da mistura PA6, argila organofílica (OMMT) e ABS na esfoliação da argila e na dispersão das partículas de ABS e propriedades mecânicas dos nanocompósitos ternários, quatro sequências de mistura foram adotadas:

1. (PA6+ABS+SMA+OMMT) (Sequência 1) – significa que a PA6, ABS, SMA e a argila foram misturados simultaneamente.

2. (PA6+OMMT)+ABS+SMA (Sequência 2) – indica que a PA6 foi reforçada com argila; a este nanocompósito foi adicionado o ABS e o SMA.

3. (PA6+OMMT+SMA)+ABS (Sequência 3) – significa que foi feita uma pré-mistura da PA6, argila e SMA e em seguida foi adicionado o ABS a esta mistura.

4. (PA6+ABS+SMA)+OMMT (Sequência 4) – para este sistema foi preparada a blenda PA6/ABS/SMA e em seguida esta blenda foi reforçada com argila.

Estas sequências foram preparadas nas proporções 55/35/5/5% (PA6/ABS/SMA/OMMT). Após cada etapa de pré-mistura, o material foi moído em moinho criogênico, para novamente ser submetido à etapa de extrusão. Foram preparados também nanocompósitos de PA6/ABS/OMMT (57,5/37,5/5%), PA6/OMMT (95/5%), ABS/OMMT (95/5%) e blendas compatibilizadas PA6/ABS/SMA (57,5/37,5/5%). Os nanocompósitos binários, ternários e a blenda foram preparados sob as mesmas condições descritas anteriormente.

Ensaio mecânicos

Ensaio de tração foram realizados de acordo com a norma ASTM D638-02a, utilizando uma Instron 5568, com extensômetro. O módulo foi medido a uma velocidade de 50 mm/min. Os dados apresentados são uma média de dez amostras.

A resistência ao impacto com entalhe foi medida utilizando um equipamento de impacto tipo pêndulo CEAST, de acordo com a ASTM D256-06. Oito amostras foram testadas para cada composição e a média delas é apresentada neste trabalho.

Difração de raios-x (DRX)

Um difratômetro Rigaku (Multiflex) com radiação $\text{CuK}\alpha$ foi utilizado para estudar o comportamento de difração da argila e dos nanocompósitos binários e ternários de poliamida 6. Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente com 2θ variando entre $0,8^\circ$ e 10° . A velocidade de varredura foi $1^\circ/\text{min}$.

Temperatura de Deflexão Térmica

A temperatura de deflexão térmica (HDT) foi obtida por meio de corpos de prova de HDT, conforme a norma ASTM D648, em um equipamento Ceast, modelo HDT 6 VICAT P/N 6921.000, com uma tensão de 1800 kPa, taxa de aquecimento de $120^\circ\text{C}/\text{h}$ (método A), onde o meio de imersão foi um óleo de silicone. A temperatura foi determinada após a amostra ter defletido 0,25 mm. Uma série de cinco amostras foi ensaiada e a temperatura de deflexão térmica, com seu respectivo desvio-padrão, reportados.

Resultados e Discussão

Propriedades Mecânicas

As Figuras 1 e 2 mostram os resultados de módulo de elasticidade e resistência ao impacto Izod com entalhe da PA6 pura, do nanocompósito PA6/OMMT, da blenda PA6/ABS/SMA, do nanocompósito ternário PA6/ABS/OMMT e das quatro sequências de mistura. Como pode ser observado ocorre um significativo aumento no valor do módulo dos nanocompósitos com a incorporação da argila quando comparado ao da PA6 pura, como esperado. Sendo esse aumento mais pronunciado para o sistema PA6/OMMT, que foi de 74% em relação à matriz, o que pode ser atribuído à esfoliação da argila como pode ser observado nos resultados de DRX. Observa-se também uma redução desta propriedade para a blenda PA6/ABS/SMA; esta redução no módulo da PA6 já era esperada devido à incorporação de um material de mais baixo módulo à matriz rígida de PA6. Analisando as quatro sequências de mistura adotadas nota-se que o módulo aumentou em relação à blenda e à matriz; entretanto, o aumento foi muito próximo para todas as sequências, não sendo possível identificar qual delas maximiza esta propriedade. Observando-se ainda o sistema PA6/ABS/OMMT percebe-se que houve uma queda no valor do módulo pela incorporação do ABS quando comparado ao nanocompósito binário PA6/OMMT, esta redução provavelmente ocorre devido à localização da argila, uma vez que a mesma pode ter sido deslocada para os domínios de ABS e nesse caso ela se encontra intercalada e não de uma forma completamente esfoliada, o que também pode ser observado pelos resultados de DRX.

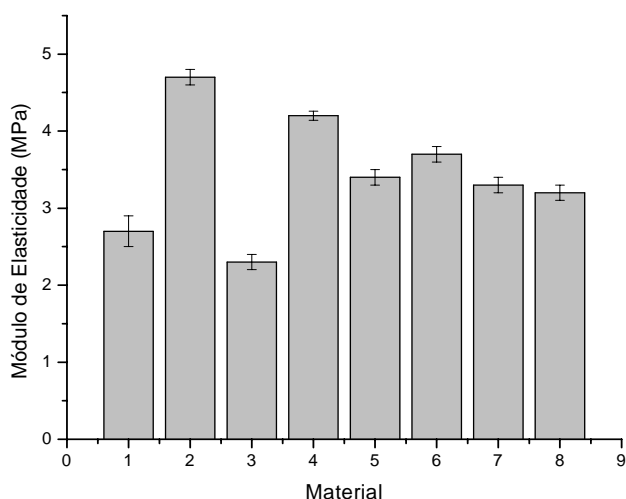


Figura 1 – Módulo de Elasticidade da PA6 pura, da blenda PA6/ABS/SMA e dos nanocompósitos ternários: (1) PA6 pura; (2) PA6/OMMT; (3) PA6/ABS/SMA; (4) PA6/ABS/OMMT; (5) Sequência 1; (6) Sequência 2; (7) Sequência 3; (8) Sequência 4.

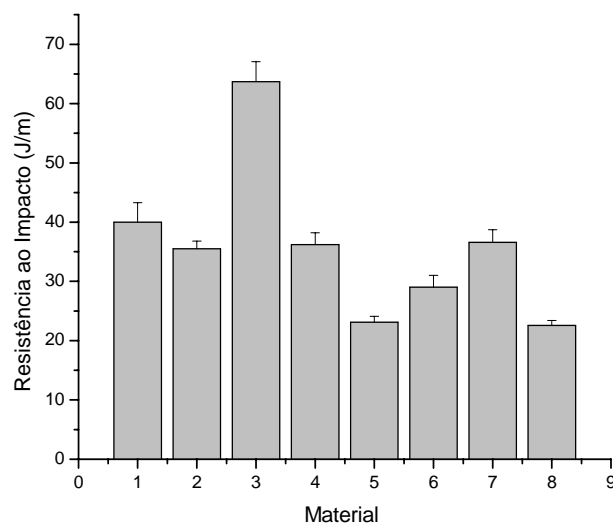


Figura 2 – Resistência ao impacto Izod com entalhe da PA6 pura, da blenda PA6/ABS/SMA e dos nanocompósitos ternários: (1) PA6 pura; (2) PA6/OMMT; (3) PA6/ABS/SMA; (4) PA6/ABS/OMMT; (5) Sequência 1; (6) Sequência 2; (7) Sequência 3; (8) Sequência 4.

A Figura 2 mostra os resultados obtidos através do ensaio de resistência ao impacto Izod com entalhe para todos os sistemas estudados. Como observado, a resistência ao impacto dos nanocompósitos tende a diminuir com a incorporação da argila como observado também por vários autores [3,4,8]. A tenacidade da blenda PA6/ABS/SMA aumentou drasticamente em relação à PA6 pura, evidenciando a eficiência do processo de tenacificação da PA6 através da compatibilização da blenda com o SMA. Observa-se que houve uma redução da tenacidade das quatro sequências de mistura em relação blenda compatibilizada, o que pode ser atribuído às diferenças do grau de sítios reativos disponíveis do grupo amina da PA6 da blenda quando comparada com a da PA6 dos nanocompósitos. Inevitavelmente, o grupo amina disponível para a reação com o grupo anidrido maleico do SMA torna-se insuficiente o que conta para esta redução na resistência ao impacto. Isto ocorre devido a uma perda do grupo amida e amina formando um complexo com o grupo hidroxila localizado dentro das galerias da argila durante a preparação do nanocompósito de PA6. Isto indica que a interação entre o grupo amina da PA6 e o grupo anidrido no compatibilizante é diminuída o que diminui também a interação interfacial entre a PA6 e o ABS [3,4].

Como observado nos resultados acima, a argila aumenta a rigidez de todos os nanocompósitos ternários em relação à blenda compatibilizada e à matriz. Por outro lado, a tenacidade desta blenda é drasticamente reduzida pela incorporação da argila. Estes resultados sugerem que a argila atua de maneira mais significativa como um nanoreforço do que como um compatibilizante para estas blendas.

Difração de Raios-X

Os resultados de DRX da Cloisite[®] 30B pura, dos nanocompósitos binários PA6/OMMT e ABS/OMMT, do nanocompósito ternário PA6/ABS/OMMT e das quatro sequências de mistura estão apresentados na Figura 3. Todos os nanocompósitos contendo 5% em peso de argila. Para a argila pura, verificou-se o espaçamento basal d_{001} de 17,8 Å, que corresponde ao espaçamento interlamelar. Como observado, o pico de difração é ausente no nanocompósito PA6/OMMT, provavelmente devido a um maior espaçamento entre as cadeias da argila e/ou devido ao nanocompósito não apresentar mais ordem alguma. Esse resultado pode evidenciar que houve esfoliação das camadas da argila na matriz polimérica. A natureza polar da PA6 é responsável por este bom nível de intercalação entre a PA6 e a OMMT. Por outro lado, o nanocompósito ABS/OMMT apresentou um pico de difração, com pequena intensidade, o qual foi deslocado para um ângulo menor com distância de $d_{001}=33$ Å, indicando a formação de uma estrutura intercalada. Para o sistema PA6/ABS/OMMT pode ser observado um ombro em aproximadamente $2\theta = 2,9^\circ$, correspondendo a um espaçamento d_{001} de 31 Å. Isto significa que na presença do ABS existem alguns empilhamentos de argila não intercalados. Acredita-se que as porções de argila as quais estão na fase PA6 permanecem esfoliadas, enquanto estes empilhamentos provavelmente se encontram na fase ABS, estes resultados serão ainda confirmados por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Resultados semelhantes também foram obtidos por Jafari e colaboradores [2].

Com base nas sequências de mistura adotadas, provavelmente a variação nas mesmas tenha causado algum efeito nos resultados de DRX. As Sequências 2 e 3 aparentemente apresentaram a formação de estruturas esfoliadas, por outro lado, as Sequências 1 e 4 estruturas intercaladas, com distâncias de $d_{001}=36,6$ e $37,5$ Å, respectivamente. Estes resultados podem ser atribuídos à maneira segundo a qual estas misturas foram realizadas. Durante a pré-mistura das Sequências 2 e 3 a argila foi inicialmente misturada à PA6 para depois, em outra etapa de extrusão, serem adicionados o ABS e o SMA, para a Sequência 2, e o ABS, para a Sequência 3. Este procedimento favorece a migração da argila para a fase matriz de PA6, na qual é mais fácil ocorrer esfoliação. Na Sequência 1 todos os componentes foram misturados simultaneamente, conseqüentemente, parte da argila pode ter sido direcionada para os domínios de ABS, conforme explicado anteriormente. O que pode ter ocorrido também para o caso da Sequência 4, uma vez que a argila foi adicionada a pré-mistura PA6/ABS/SMA.

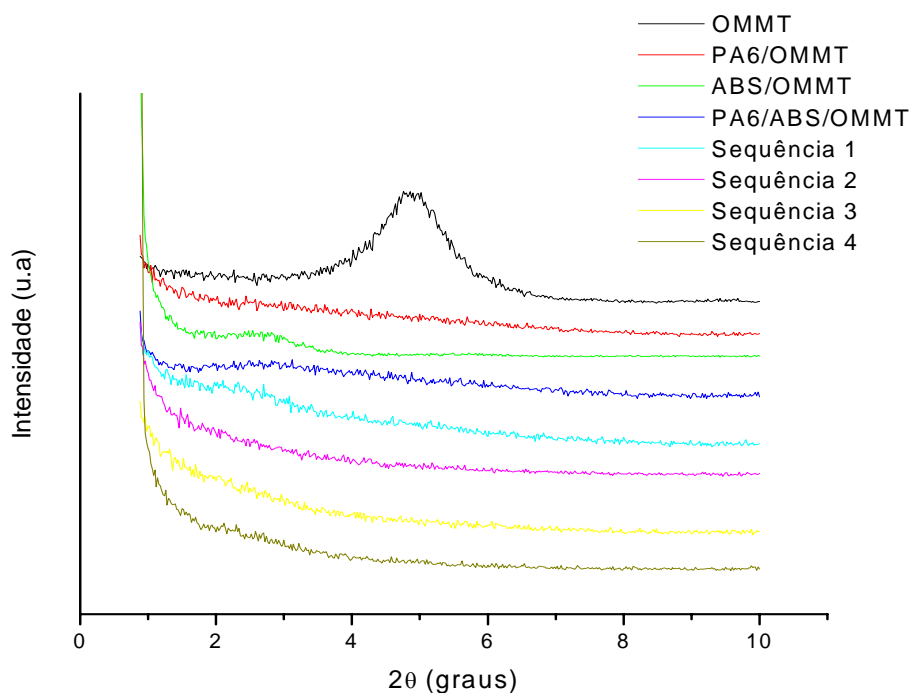


Figura 3 – Difratomogramas da OMMT pura e dos nanocompósitos binários e ternários.

Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

A Figura 4 e Tabela 1 mostram os resultados obtidos para a temperatura de deflexão térmica (HDT) dos sistemas estudados. Como observado houve um grande aumento da HDT dos nanocompósitos quando comparado à da PA6 pura, sendo este aumento mais pronunciado para o nanocompósito binário PA6/OMMT, que foi quase de 100%. Isto implica em melhoria desta propriedade, o que é importante do ponto de vista de aplicação. Este aumento pode ser atribuído à ocorrência da dispersão das camadas do silicato na matriz polimérica, conforme reportado na literatura ^[8,9], o que eleva as propriedades mecânicas e termomecânicas. Comparando os nanocompósitos binários e ternários com a blenda PA6/ABS/SMA, observa-se que os sistemas com argila apresentaram maiores valores de HDT, evidenciando o papel da argila em melhorar a resistência térmica. Com relação às sequências de mistura, aparentemente a variação na sequência não causou efeito considerável na HDT, uma vez que os valores obtidos para as quatro sequências foram bem próximos.

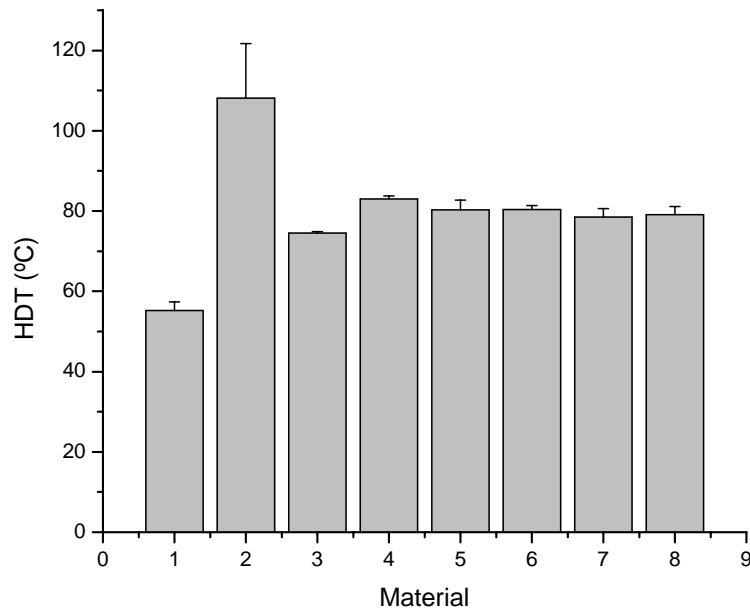


Figura 4 – Temperatura de deflexão térmica da PA6 pura, da blenda PA6/ABS/SMA e dos nanocompósitos ternários: (1) PA6 pura; (2) PA6/OMMT; (3) PA6/ABS/SMA; (4) PA6/ABS/OMMT; (5) Sequência 1; (6) Sequência 2; (7) Sequência 3; (8) Sequência 4.

Tabela I – Temperatura de deflexão térmica da PA6 pura, da blenda PA6/ABS/SMA e dos nanocompósitos ternários.

Material	HDT(°)
PA6 pura	55 ± 2
PA6/OMMT	108±14
PA6/ABS/SMA	75±0
PA6/ABS/OMMT	83±1
Sequência 1	80±2
Sequência 2	80±1
Sequência 3	79±2
Sequência 4	79±2

Conclusões

A rigidez e a tenacidade dos nanocompósitos binários e ternários, bem como da blenda compatibilizada com o SMA foram avaliadas por meio do módulo de elasticidade e da resistência ao impacto Izod com entalhe, respectivamente. Os resultados mostraram aumento do módulo dos

nanocompósitos e uma redução na resistência ao impacto para estes sistemas em relação ao polímero puro, evidenciando o aumento da rigidez com a incorporação da argila. Os resultados de difração de Raios X mostraram que os sistemas PA6/OMMT e as Sequências 2 e 3, exibiram estruturas de nanocompósitos esfoliados, já os sistemas ABS/OMMT, PA6/ABS/OMMT e às Sequências 1 e 4, estruturas de nanocompósitos intercalados. Os resultados obtidos por HDT confirmaram o efeito reforçante da argila no polímero por meio do aumento da temperatura de deflexão térmica.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro e as petroquímicas BASF e SABIC pela doação dos polímeros.

Referências Bibliográficas

1. S. M. Lai; H. C. Li; Y. C. Liao *European Polymer Journal*. 2007, 43, 1660.
2. L. As'habi; S. H. Jafari; B. Baghaei; H. A. Khonakdar. *Polymer*. 2008, 49, 2119.
3. S. M. Lai; Y. C. Liao; T. W. Chen. *Polymer Engineering and Science*. 2005, 1461.
4. S. M. Lai; Y. C. Liao; T. W. Chen. *Journal of Applied Polymer Science*. 2006, 100, 1364.
5. C. R. Chiang and F. C. Chang. *Polymer*. 1997, 38, 4807.
6. R. A. Kudva; H. Keskkula; D. R. Paul. *Polymer*, 2000, 41, 225
7. R. A. Kudva; H. Keskkula; D. R. Paul. *Polymer*, 2000, 41, 239..
8. M. A. Souza, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 2006.
9. R. A. da Paz; E. M. Araujo; T. J. A. de Melo; R. Barbosa; E. N. Ito. *Polímero: Ciência Tecnologia*, 2008, 18, nº 4, 341.