

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011
Campos do Jordão - SP



ESTUDO DA MORFOLOGIA DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIAMIDA 6/ARGILA BENTONÍTICA

Renê A. Paz^{1*}, Edcleide M. Araújo¹, Luiz A. Pessan², Tomas J. A. Melo¹, Amanda M. D. Leite¹, Vanessa Nóbrega Medeiros¹, Fábio R. Passador²

^{1*}Universidade Federal de Campina Grande- UFCG – Campina Grande-PB - rene@cct.ufcg.edu.br

²Universidade Federal de São Carlos – UFSCar – São Carlos - SP

Resumo: Nanocompósitos de polímero/argila têm tido muita atenção nos últimos anos, principalmente os desenvolvidos com silicatos em camadas, devido à necessidade de materiais de engenharia mais eficientes do que os polímeros puros para determinadas aplicações. O nível de esfoliação dos silicatos em camadas na estrutura cristalina de matrizes poliméricas tem sido estudado e tem-se observado que ele afeta o comportamento cristalino e, conseqüentemente, as propriedades físicas e mecânicas. Neste estudo, nanocompósitos de poliamida 6 foram obtidos pelo método de intercalação por fusão, utilizando uma argila bentonítica regional modificada com um sal quaternário de amônio em uma quantidade de 3% em peso. Os ensaios de DRX e MET evidenciaram a obtenção de nanocompósitos com estruturas esfoliadas.

Palavras-chave: Poliamida 6, nanocompósitos, argila organofílica

Morphology study of polyamide 6/bentonite clay nanocomposites

Abstract: Polymer/clay Nanocomposites have had much attention in recent years, especially those developed with layered silicates, due to the need for engineering materials more efficient than pure polymers for certain applications. The level of exfoliation of layered silicates in the crystalline structure of polymer matrices has been studied and it has been observed that it affects the behavior of crystalline and therefore the mechanical and physical properties. In this study, polyamide 6 nanocomposites were obtained by the melt intercalation technique, using regional bentonite clay modified with a quaternary ammonium salt in an amount of 3% by weight. XRD and TEM tests showed obtaining nanocomposites with exfoliated structures

Keywords: polyamide 6, nanocomposites, organoclay

Introdução

Nos últimos anos tem-se dado muita atenção aos materiais nanocompósitos de polímero/argila, principalmente àqueles desenvolvidos com silicatos em camadas, devido à necessidade de materiais de engenharia mais eficientes e ao fato dos polímeros puros não apresentarem propriedades necessárias para determinadas aplicações [1-3]. Vários métodos têm sido aplicados para a preparação de nanocompósitos polímero/argila, dentre eles, o mais utilizado é o de intercalação por fusão [4]. Nanocompósitos poliméricos são materiais híbridos onde substâncias inorgânicas de dimensões nanométricas estão dispersas em uma matriz polimérica [5]. Os nanocompósitos polímero/silicato em camadas são comparados aos compósitos poliméricos convencionais, pois estes usam cargas para melhorar as propriedades não disponíveis nos polímeros não carregados [6]. Os nanocompósitos têm

propriedades únicas quando comparadas aos polímeros e compósitos convencionais, pois apresentam melhoria nas propriedades mecânicas, térmicas, retardância de chama e estabilidade dimensional em baixos níveis de carregamento, 1-5 % em peso. Contêm partículas com dimensões nanométricas, que podem interagir na mesma escala. Seus componentes podem ser de natureza inorgânico-inorgânica, inorgânico-orgânica ou ainda orgânico-orgânica. A incorporação de cargas inorgânicas em polímeros origina material com maiores resistência mecânica e estabilidade térmica e melhores propriedades ópticas, magnéticas e/ou elétricas. As cargas tendo dimensões nanométricas (1-500 nm) apresentam uma área de superfície elevada, promovendo assim melhor dispersão na matriz polimérica e por isso uma melhoria das propriedades físicas do compósito que dependem da homogeneidade do material. Adicionalmente, a preparação de nanocompósito polimérico permite em muitos casos encontrar um compromisso 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 [7]. Uma larga variedade de polímeros vem sendo usada na preparação de nanocompósitos polímero-argila: polímeros vinílicos, como o poli(metacrilato de metila) (PMMA) e poliestireno; polímeros de condensação, como Nylon 6 (N6) e policarbonato (PC), e as poliolefinas, como o polipropileno (PP) e o polietileno (PE) [8]. De acordo com Giannelis et al. [9] a intercalação de cadeias do polímero nas galerias de uma argila orgânica ocorre espontaneamente aquecendo-se uma mistura do pó da argila e o polímero, acima da transição vítrea ou temperatura de fusão do polímero. Os métodos de preparação comumente empregados são: polimerização in situ, intercalação por solução e intercalação por fusão. A dispersão das partículas de argila na matriz polimérica pode resultar na formação de três tipos de compósitos: compósitos convencionais, nanocompósitos intercalados, esfoliados ou delaminados [10]. Segundo Vaia et al.[11] a intercalação pode ser melhorada através de técnicas convencionais, tais como o uso de extrusoras, misturadores, etc.

Este trabalho tem por objetivo obter nanocompósitos de poliamida 6 por meio de intercalação por fusão, utilizando uma argila bentonítica regional modificada com um sal quaternário de amônio e analisar a morfologia obtida por DRX e MET.

Experimental

Materials

Argila Bentonítica Brasgel PA, com CTC (capacidade de troca catiônica) = 90 meq/100g (método de adsorção de azul de metileno), passada em peneira ABNT n°. 200 (D = 74µm), de cor

creme, fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN), localizada na cidade de Campina Grande – PB. A argila foi denominada de argila sem tratamento (MMT), devido ao argilomineral predominante ser a montmorilonita. A matriz polimérica empregada foi a poliamida 6 (Technyl C216) fornecida pela Rhodia/SP, sob a forma de grânulos de coloração branca. O sal quaternário de amônio utilizado foi o Cetremide (Brometo de hexadeciltrimetil amônio), produzido pela Vetec/SP.

Métodos

Para tornar a argila organofílica e, portanto, compatível com o polímero, foi utilizado o sal quaternário de amônio Cetremide. A argila organofílica (OMMT) foi obtida por meio de dispersões contendo 32 g de argila Brasgel PA, ou seja, argila sem tratamento (MMT).[®] Uma solução foi preparada contendo 10,50 g de sal quaternário de amônio Cetremide (brometo de hexadeciltrimetil amônio) e 31,50 mL de água destilada. Em seguida esta solução foi adicionada em um recipiente contendo 1600 mL de água destilada, aquecida a 80 °C, onde a argila e o sal foram adicionados aos poucos e sob agitação mecânica por 20 minutos. Após isso, os recipientes foram fechados e mantidos à temperatura ambiente por 24 horas. Após esse tempo, o material obtido foi filtrado e lavado para ser retirado o excesso de sal, com 2.000 mL de água destilada, empregando-se Funil de Büchner com kitassato, acoplado a uma bomba de vácuo com pressão de 635 mmHg. Os aglomerados obtidos foram secados em estufa a 60 ± 5 °C por um período de 48 horas, em seguida foram desagregados com o auxílio de almofariz até a obtenção de materiais pulverulentos, os quais foram passados em peneira ABNT N° 200 (D=74 µm) para serem caracterizados [12].

Para a produção dos nanocompósitos, foi preparado um concentrado de poliamida e 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. O concentrado obtido foi triturado em moinho de facas e, posteriormente, adicionado à matriz polimérica, em quantidades necessárias para a obtenção de teores nominais de 3% em massa de argila.

A mistura poliamida 6/argila organofílica foi processada em extrusora de rosca dupla corrotacional Werner-Pfleiderer ZSK 30, utilizando-se temperatura de 220 °C na 1ª zona e 240 °C nas demais zonas de aquecimento. Após a extrusão, o material foi granulado em moinho de facas.

A poliamida e os nanocompósitos foram caracterizados por DRX em um aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando-se radiação K α do cobre ($\lambda = 1,542$ Å), tensão de 40KV, corrente de 30 mA, varredura entre 2 θ de 2 a 30° e velocidade de varredura de 2°/min., e por MET utilizando-se o microscópio eletrônico de transmissão da marca PHILIPS CM120, operando a uma voltagem de

aceleração de 120 Kv, pertencente ao DEMA/UFSCar. As amostras analisadas foram retiradas do centro do corpo de prova de HDT. Foram preparadas através da redução de área pelo procedimento de “trimmer”, em forma trapezoidal com uma área de aproximadamente 0,5 mm². Os cortes das amostras foram realizados em um ultramicrotomo da marca RMC modelo MT-7000 usando-se uma faca de diamante da marca Diatome tipo Cryohisto 45°, em condições criogênicas, com velocidade de corte de 0,1mm/s e espessura entre 25 a 50 nm.

Resultados e Discussão

Difração de Raios-X (DRX)

A Fig.1 apresenta os difratogramas de raios-X da poliamida 6 e seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila (OMMT). Para efeito de comparação, é também mostrado o DRX da argila OMMT. Percebe-se que o pico da argila organofílica com $d_{001} = 21,34 \text{ \AA}$, desaparece quando esta é incorporada às matrizes da poliamida 6, e surge um ombro em torno de $\sim 6,2^\circ$ que pode estar relacionado com uma parcial intercalação das cadeias da poliamida entre as camadas da argila, evidenciando que aparentemente os sistemas contendo argila apresentam estrutura parcialmente esfoliada e/ou esfoliada. Estes resultados estão de acordo com a literatura [13].

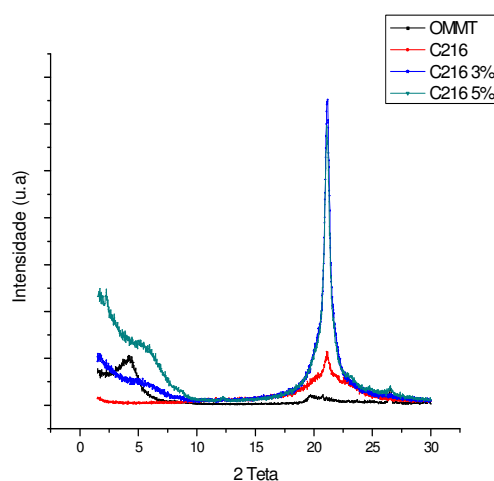


Figura 1 - Difratogramas de raios-X da poliamida 6 e seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila organofílica.

Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Fig. 2 ilustra as fotomicrografias dos nanocompósitos com 3 e 5% de argila. Observa-se que as figuras apresentam morfologias esfoliadas compostas de lamelas de argila bem distribuídas na matriz polimérica. Os resultados mostram que praticamente não há diferenças entre as morfologias do material com 3 e 5% de argila e corroboram com os de difração de raios-X. Isto confirma que o uso das duas técnicas é importante na interpretação do tipo de nanocompósito formado.

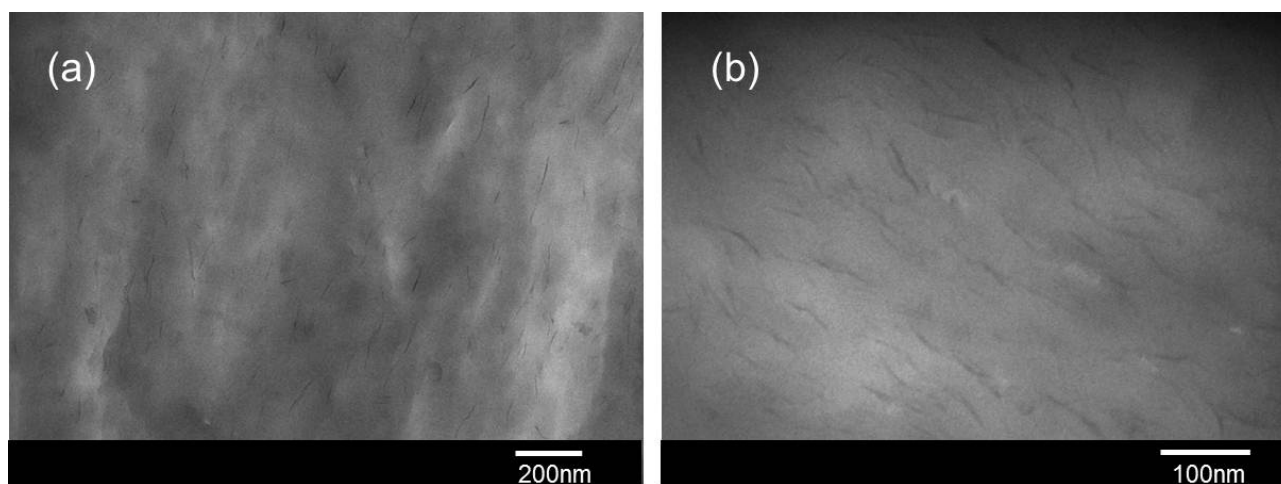


Figura 2 - Fotomicrografias de MET do nanocompósito com (a) 3% e (b) 5% de argila organofílica.

Conclusões

Nanocompósitos de poliamida 6 com argila organofílica foram obtidos por intercalação por fusão. Por meio das técnicas de difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão foi evidenciada a obtenção de nanocompósitos com estruturas esfoliadas para as duas composições estudadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Rhodia/SP, à Bentonit União Nordeste (BUN), ao DEMa/UFCG, ao DEMa/UFSCar, à CAPES/PROCAD/NF, ao MCT/CNPq e à RENAMI, pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. T. D. Fornes; D. R. Paul. *Polymer*, 2003, 44, 3945.
2. R. Barbosa; E. M. Araújo; L. F. Maia; O. D. Pereira; T. J. A Melo. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2006, 16, 246.
3. K. Wang; C. Wang; J. Li; J. Su; O. Zhang; R. Du; O. Fu, *Polymer*, 2007, 48, 2144.
4. S. Ganguli; D. Dean; K. Jordan; G. Price; R. Vaia. *Polymer*, 2003, 44, 1315.
5. K. H. Wang; M. H. Choi; C.M. Koo; Y. S. Choi; I. J. Chung *Polymer*, 2001, 42, 9819.
6. S. S. Araújo; G. P. Paiva; L. H. Carvalho; S. M. L. Silva *Revista Matéria*, 2004, 9, 426.
7. T. D. Fornes; P. J. Yoon; H. Keskkula; D. R. Paul *Polymer*, 42, 9929.
8. F. Leite. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, 2005
9. E. P. Giannelis; V. Mehrotra; O. Tse; R.A. Vaia; T.-C. Sung *Mater Res Soc Symp Proc.*1992, 249, 547.
10. Y. Okada; M. Fukushima; S. Kawasumi; I. Inagak; A. Usuki, S. Sugiyami; T. Kurauchi, O. Kamigait. U.S. Patent Number 4739007, 1988 (assigned to Toyoto Motor Co., Japan).
11. R. A. Vaia; H. Ishii; E.P. Giannelis *Chem Mater*, 1993, 5, 1694.
12. V. F. R. Díaz. *Key Engineering Materials*, vol. 189-191, p. 203-207, 2001.
13. S. S. Ray; M. Okamoto. Toyota Technological Institute, 2-12-1 Hisakata, Tempaku, Nagoya 468 8511, Japan, 2003.