



13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS



NATAL - RN  
18 a 22 de outubro de 2015

## INFLUÊNCIA DO PROTOCOLO DE MISTURA NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DE NANOCOMPÓSITOS PA6/ABS COMPATIBILIZADOS COM SAN-MA

Lucas D. C. de Castro<sup>1\*</sup>(D), Amanda D. Oliveira<sup>1,2</sup>, Luiz Antonio Pessan<sup>1,2</sup>

1 - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – UFSCar - lucasdanielcastro@hotmail.com

2 - Universidade Federal de São Carlos- DEMa/UFSCar, São Carlos – SP - pessan@ufscar.br

**Resumo:** Nanocompósitos baseados em blendas de poliamida 6 (PA6) e acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) compatibilizados com estireno acrilonitrila-co-anidrido maleico (SAN-MA) foram preparados utilizando diversos protocolos de mistura em extrusora de dupla-rosca. Corpos de prova foram preparados através de moldagem por injeção. Os efeitos da incorporação de argila organofílica (OMMT) e das sequências de mistura nas propriedades estruturais foram analisados. Ensaios de difração de raios-x (DRX) indicam a formação de estrutura esfoliada para todas as amostras. Análises reológicas evidenciaram o aumento na viscosidade complexa e no módulo de armazenamento para os nanocompósitos quando comparados com a blenda ternária. No entanto, nenhuma alteração significativa no comportamento reológico foi observada devido aos diferentes protocolos de mistura. Análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) sugerem que tanto a incorporação de OMMT quanto as diferentes sequências de mistura influenciam diretamente no polimorfismo e no grau de cristalinidade da poliamida.

**Palavras-chave:** Nanocompósitos, poliamida, mistura, compatibilização, SAN-MA.

### *Blending protocol effect in structural properties of PA6/ABS nanocomposites compatibilized with SAN-MA*

**Abstract:** Nanocomposites based on polyamide 6 (PA6) and acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) compatibilized with styrene acrylonitrile-co-maleic anhydride were prepared using different blending protocols in a twin screw extruder. Specimen were prepared though injection molding. The organoclay (OMMT) incorporation and blending sequence effect on structural properties were investigated. X-ray diffraction analysis (XRD) indicates a complete exfoliated structure for all samples. Rheological measurements show an increasing in nanocomposites complex viscosities and storage modulus values when compared with the ternary blend. However, no significant effects in the rheological behavior were observed due the blending sequence. Differential scanning calorimetry (DSC) measurements suggests the incorporation of OMMT and different blending protocols may influence the polyamide polymorphism and degree of crystallinity.

**Keywords:** Nanocomposite, polyamide, mixing, compatibilization, SAN-MA.

### **Introdução**

O desenvolvimento de blendas poliméricas é uma das formas mais eficazes para a obtenção de materiais com propriedades específicas [1]. No entanto, compósitos poliméricos vêm ganhando cada vez mais espaço em diversas aplicações tecnológicas como eletrônicos, transportes e bens de consumo devido ao seu leque de propriedades e versatilidade que dificilmente seriam alcançados por simples misturas poliméricas. Nanocompósitos são materiais híbridos onde pelo menos um dos componentes possui dimensões nanométricas [2]. Os nanocompósitos, em especial os contendo polímero e argila, têm ganhado bastante destaque devido ao incremento em propriedades mecânicas, térmicas, químicas e de barreira quando comparadas às de polímeros puros e suas blendas. Tais incrementos podem ser obtidos através da incorporação e dispersão de baixos teores de silicatos lamelares (~5% em peso) em matrizes poliméricas [3]. Segundo a literatura [4], as propriedades finais de nanocompositos poliméricos estão diretamente relacionadas com a localização e o grau de dispersão da argila que são determinados principalmente pela afinidade do par matriz-carga. Porém

a localização da OMMT e, conseqüentemente, a estrutura final do sistema também pode ser influenciada pelo protocolo de mistura dos componentes [5]. Tendo isso em vista, o objetivo desse trabalho é avaliar a influência da seqüência de mistura nas propriedades estruturais de nanocompósitos baseados em blendas de poliamida (PA6) e acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) compatibilizados com copolímero estireno acrilonitrila-co-anidrido maleico (SAN-MA).

## **Experimental**

### *Materiais*

A poliamida 6 (PA6) comercializada como B300 foi fornecida pela Polyform e possui número de viscosidade de 140-160 ml/g, sendo empregada como matriz do sistema. O acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) fornecido pela SABIC é comercialmente conhecido como Cicolac Resin EX58 e contém 12,4% de acrilonitrila, 52,8% de polibutadieno e 34,6% de estireno. O copolímero estireno acrilonitrila-co-anidrido maleico (SAN-MA) possui 65,7 % de estireno, 33,0% de acrilonitrila e 1,3% de anidrido maleico sendo utilizado como agente compatibilizante. A argila organofílica (OMMT) utilizada como carga para obtenção dos nanocompósitos é comercializada como Cloisite®30B, fornecida pela Southern Clay Products Inc.

### *Preparo das amostras*

Três diferentes seqüências de mistura com composição constante (PA6/ABS/SAN-MA/OMMT) (55/35/5/5 % em peso) foram utilizadas no preparo dos nanocompósitos. Adicionalmente uma blenda ternária (PA6/ABS/SAN-MA) (57,5/37,5/5 % em peso) foi preparada como referência a efeito de comparação. Nesse estudo, os seguintes protocolos de mistura foram utilizados:

(PA6/ABS/SAN-MA): Blenda ternária utilizada como referência e preparada em uma única etapa de extrusão.

(PA6/ABS/SAN-MA/OMMT): Nanocompósito preparado através da mistura de todos os componentes em uma única etapa de extrusão.

(PA6/ABS/SAN-MA)+OMMT: Nanocompósito preparado através da pré-mistura de PA6/ABS/SAN-MA em uma etapa de extrusão à qual foi adicionada a OMMT em uma segunda etapa de extrusão.

(PA6/SAN-MA/OMMT)+ABS: Nanocompósito preparado através da pré-mistura de PA6/SAN-MA/OMMT em uma etapa de extrusão à qual foi adicionado o ABS em uma segunda etapa de extrusão.

Antes de cada etapa de extrusão todos os materiais foram moídos criogenicamente e submetidos à secagem em estufa com vácuo em temperatura de 80°C por pelo menos 16 horas. As amostras foram preparadas em uma extrusora de rosca dupla co-rotacional da marca B&P Process Equipment and System modelo MP19 (L/D=25, D =19 mm) operando a 230°C e 160RPM com perfil de rosca contendo vários elementos de malaxagem para garantir homogeneidade na mistura de todos os nanocompósitos. Os materiais extrudados foram granulados após a saída da matriz e secados para ensaios de DRX e DSC. As amostras para análises reológicas foram obtidas por compressão a quente em forma de discos de 20 mm de diâmetro e 1 mm de espessura a 245°C.

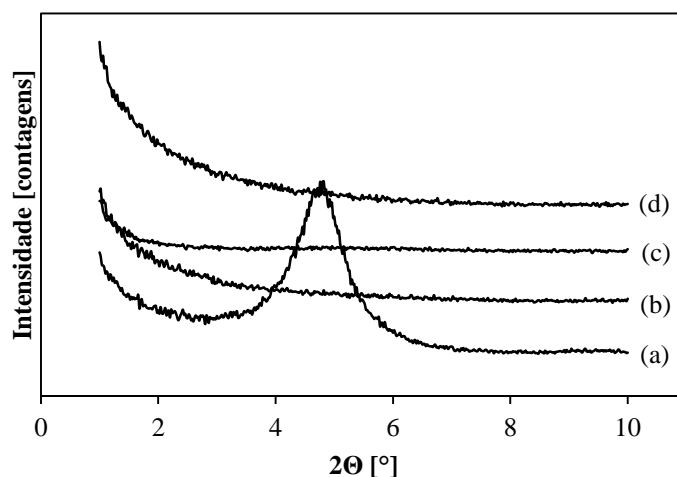
### *Caracterização dos materiais*

O espaçamento basal das amostras foi medido por difração de raios-X (DRX) em um difratômetro Rigaku com radiação  $\text{CuK}\alpha$  utilizando taxa de varredura de 1°/min. A caracterização reológica foi conduzida por reometria oscilatória em um equipamento Advanced Rheometric Expansion System (ARES) equipado com geometria de placas paralelas na faixa de 0,1 a 500 rad/s a 245°C em atmosfera inerte de nitrogênio. Ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizados em um equipamento DSC Q100 fabricado pela TA Instruments. O ciclo térmico aquecimento-resfriamento-aquecimento foi realizado de 30 a 250°C utilizando taxa constante de 10°C/min sob atmosfera inerte

de nitrogênio. Após o primeiro ciclo de aquecimento foi realizado um isoterma em 250°C durante 3 minutos.

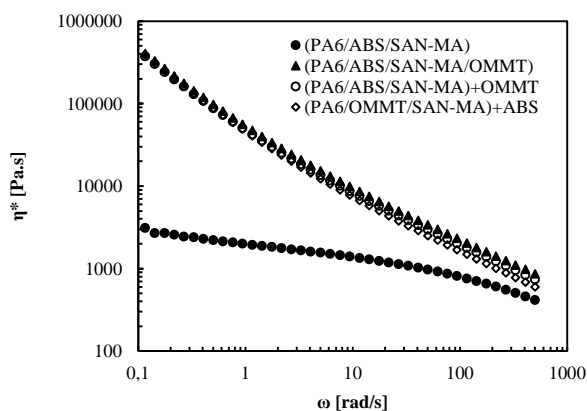
## Resultados e Discussão

A Fig.1 exibe as curvas de DRX para a OMMT e nanocompositos preparados por diferentes seqüências de mistura. A OMMT pura exibe um pico característico (001) em  $2\Theta = 4,7^\circ$ , que corresponde a um espaço interlamelar ( $d_{001}$ ) de 18,7 Å. Por outro lado, todas as curvas de DRX referentes aos nanocompositos preparados por diferentes seqüências de mistura não apresentam pico característico no intervalo analisado, dessa forma indicando a formação de estrutura esfoliada. A boa dispersão do silicato lamelar se deve principalmente à alta afinidade entre o par PA6/OMMT.

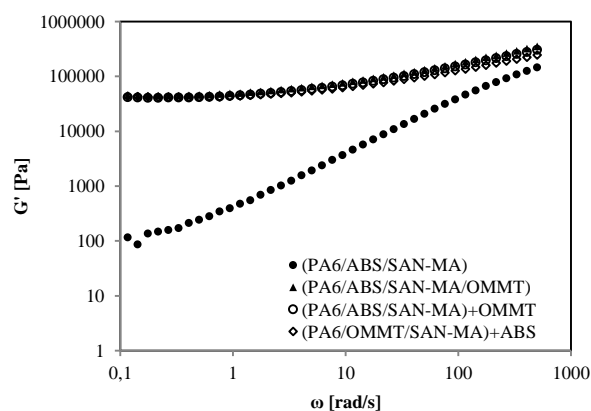


**Figura 1** Curvas de DRX para (a) OMMT; (b) (PA6/ABS/SAN-MA/OMMT); (c) (PA6/ABS/SAN-MA)+OMMT e (d) (PA6/SAN-MA/OMMT)+ABS

A Fig. 2 (a) e Fig. 2 (b) exibem respectivamente as curvas de viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) e módulo de armazenamento ( $G'$ ) em função da frequência angular ( $\omega$ ) para a blenda ternária e nanocompósitos preparados por diferentes seqüências de mistura.



**Figura 2 (a)** Viscosidade complexa em função da frequência angular para a blenda e nanocompósitos



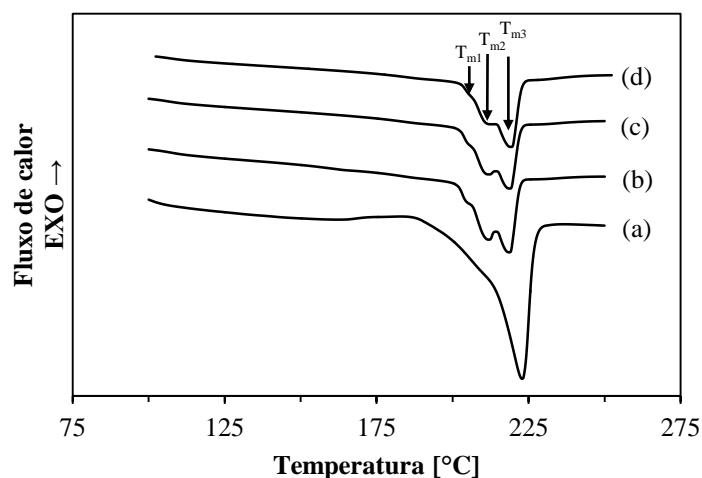
**Figura 2 (b)** Módulo de armazenamento em função da frequência angular para a blenda e nanocompósitos

Através da Fig. 2 (a), observa-se que a incorporação de argila é capaz de aumentar drasticamente a viscosidade do sistema e intensificar o comportamento pseudoplástico dos nanocompósitos quando comparados com a blenda ternária. De acordo com Chow e Ishak [6], o grau de dispersão de silicatos lamelares pode ser diretamente relacionado com a pseudoplasticidade do nanocompósito polimérico. Quanto maior o valor negativo do coeficiente da curva viscosidade-frequência, melhor será a esfoliação da argila. Vale ressaltar também que o aumento na viscosidade devido à incorporação da OMMT sugere a existência de fortes interações entre polímero-argila [1]. Pela Fig. 2 (b) é possível verificar que, de forma análoga a  $\eta^*$ , a incorporação de argila é responsável por um drástico aumento nos valores de  $G'$  dos nanocompósitos quando comparados com a blenda indicando alta interação entre a PA6 e a OMMT [1,6]. No entanto, aparentemente a sequência de mistura não alterou o comportamento reológico dos nanocompósitos uma vez que tanto as curvas de viscosidade quanto as de módulo de armazenamento são muito semelhantes entre si no intervalo analisado.

Um resumo dos dados obtidos por DSC pode ser observado na Tabela 1. As curvas obtidas durante o segundo ciclo de aquecimento estão expressas na Fig. 3.

**Tabela 1** Resumo dos dados obtidos por DSC

| Amostra               | $T_c$<br>[°C] | $T_{m1}$<br>[°C] | $T_{m2}$<br>[°C] | $T_{m3}$<br>[°C] | $X_c$<br>[%] |
|-----------------------|---------------|------------------|------------------|------------------|--------------|
| (PA6/ABS/SAN-MA)      | 186           | -                | 214              | 222              | 30,8         |
| (PA6/ABS/SAN-MA/OMMT) | 184           | 205              | 212              | 219              | 26,3         |
| (PA6/ABS/SAN-MA)+OMMT | 184           | 205              | 212              | 219              | 21,4         |
| (PA6/SAN-MA/OMMT)+ABS | 185           | -                | 212              | 219              | 27,0         |



**Figura 3** Curvas de DSC para (a) (PA6/ABS/SAN-MA); (b) (PA6/ABS/SAN-MA/OMMT); (c) (PA6/ABS/SAN-MA)+OMMT e (d) (PA6/SAN-MA/OMMT)+ABS

De acordo com a Tabela 1, é possível verificar que os valores de temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e grau de cristalinidade ( $X_c$ ) dos nanocompósitos são menores do que os valores obtidos para a blenda ternária indicando assim uma influência negativa da argila no processo de cristalização. Segundo Chiu et al. [7], a interação entre a argila organofílica e a PA6 reduz a mobilidade molecular e, por consequência, a cristalinidade final do material. As diferentes sequências de mistura dos componentes podem afetar significativamente o  $X_c$ . O exemplo mais claro para esse efeito se resume na amostra (PA6/ABS/SAN-MA)+OMMT que exhibe grau de cristalinidade muito inferior quando comparada com os outros nanocompósitos. Esse fato provavelmente está relacionado com a localização da argila que pode favorecer ou deteriorar a cinética de cristalização do material.

Através da Fig. 3, observa-se que a incorporação de OMMT é responsável pela intensificação do pico em  $T_{m2}$  dos nanocompósitos, o qual é quase imperceptível na blenda ternária. A presença de dois picos de fusão provavelmente está relacionada ao polimorfismo da PA6 que se manifesta na coexistência de duas formas cristalinas:  $\alpha$  e  $\gamma$ , as quais possuem temperaturas de fusão de 220°C e 212°C, respectivamente [8]. No sistema estudado, a incorporação da OMMT favorece a ocorrência da fase  $\gamma$  que se torna mais ou menos pronunciada de acordo com o protocolo de mistura utilizado. Por fim, as diferentes sequências de mistura podem favorecer ainda o surgimento de um novo ombro  $T_{m1}$  conforme observado para as amostras (PA6/ABS/SAN-MA/OMMT) e (PA6/ABS/SAN-MA)+OMMT. Segundo a literatura, tal ombro possivelmente está associado à formação de uma fase cristalina  $\alpha$  menos estável [7] e sua existência/intensidade aparenta estar intimamente ligado com a localização da argila organofílica que pode ser parcialmente controlada através das diferentes sequências de mistura.

### Conclusões

Nanocompósitos PA6/ABS compatibilizados com SAN-MA foram preparados através de diferentes protocolos de mistura. Os efeitos da incorporação de OMMT e das diferentes sequências de mistura nas propriedades estruturais dos materiais foram analisados. Análises de DRX sugerem a formação de estrutura esfoliada para todas as amostras. Análises reológicas demonstram um significativo aumento na viscosidade complexa e no módulo de armazenamento devido à incorporação da argila organofílica. Tais incrementos associados ao alto grau de pseudoplasticidade dos nanocompósitos sugerem a existência de fortes interações entre o par polímero/argila. Análises de DSC indicam que o polimorfismo da PA6 é intensificado pela incorporação de OMMT, favorecendo a formação de fase  $\gamma$ . Adicionalmente a sequência de mistura possui forte influência na proporção de fase  $\alpha$  e  $\gamma$  e principalmente no grau de cristalinidade dos materiais.

### Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer à FAPESP pelo apoio financeiro.

### Referências Bibliográficas

1. L. As'habi; S.H. Jafari; H.A. Khonakdar; B. Baghaei *J. Polym. Res.* 2011, 18, 197.
2. M. Alexandre; P. Dubois *Mater. Sci. Eng.* 2000, 28, 1.
3. R.A. Paz; A.M.D. Leite; E.M. Araujo; T.J.A. Melo; R. Barbosa; E.N. Ito *Polímeros* 2008, 18, 341.
4. I. Kelnar; V. Khunová; J. Kotek; L. Kaprálková *Polymer* 2007, 48, 5332.
5. A. Dasari; Z. Yu; Y. Mai *Polymer* 2005, 46, 5986.
6. W.S. Chow; Z.A. M. Ishak *Express Polym Lett* 2007, 1, 77.
7. F. Chiu; S. Lai; Y. Chen; T. Lee *Polymer* 2005, 46, 11600.
8. E. Devaux; S. Bourbigot; A.E. Achari *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, 86, 2416.