



PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE PA 66/NANOARGILA

Cláudio Wietky Júnior^{1*}, Adriano M. Corrêa², Erasmo A. Anjos², Anderson Maia², Leonardo G. A. Silva³ e Edvaldo L. Rossini¹

1 - Centro Universitário Fundação Santo André (CUFSA), Santo André, Brasil.

claudio_wietky@hotmail.com

2 - Faculdade de Tecnologia de Mauá (FATEC), Mauá, Brasil.

3 - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), São Paulo, Brasil.

Resumo: Visando à eliminação da etapa de extrusão no processo de produção de nanocompósitos de poliamida 66/nanoargila montmorilonita preparou-se dois nanocompósitos, com diferentes porcentagens de compatibilizante (4 % e 0,24 %), por meio da técnica de intercalação por fusão. Os corpos de prova foram preparados por dois métodos diferentes: mistura mecânica em extrusora dupla rosca e injeção e, mistura manual e injeção. A avaliação da dispersão foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a viscosidade pela medida do Índice de Fluidez (MFI) e as propriedades mecânicas por ensaios de tração e impacto Izod. A análise por MEV indicou que a nanoargila foi incorporada ao polímero de forma eficiente. O valor do MFI se manteve constante para o nanocompósito com mais compatibilizante e diminuiu cerca de 20% para o outro. Observou-se uma diminuição dos valores da tensão na ruptura da ordem de 10%, mas estes valores se mantiveram constante para os nanocompósitos preparados por ambos os métodos. Portanto, conclui-se que a incorporação da nanoargila, de forma geral, indicou perda das propriedades mecânicas, quando comparado à poliamida 66. No entanto, os valores similares, para ambos os métodos de preparação, sugerem a possibilidade de eliminação da etapa de extrusão.

Palavras-chave: Nanocompósito, Poliamida 66, Nanoargila montmorilonita, Intercalação por fusão.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF PA 66/NANOCLAY NANOCOMPOSITES

Abstract: Aiming to eliminate the extrusion step in the production process of polyamide 66/nanoclay nanocomposites obtained by using the melting intercalation technique, two nanocomposites were prepared at different percentages of compatibilizing agent: 4 % and 0.24 %. Two methods were used to prepare the samples: mechanical mixture in double extruder followed by injection, and manual mixture followed by injection. Clay dispersion in the polymer was assessed by using the Scanning Electron Microscopy (SEM). Viscosity was measured by using the Melt Flow Index (MFI) and the mechanical properties were tested by using the tensile strength and Izod impact tests. The SEM analysis indicated that nanoclay was efficiently incorporated in the polymer. The value of the MFI remained constant for the nanocomposite with more compatibilizing agent and decreased about 20 % for the other in relation to PA 66. The tensile strength test demonstrated a decrease in tension at rupture in order of 10 % in relation to PA 66 in both cases studied. The results indicate that the nanoclay incorporation had the mechanical properties decreased in comparison to PA 66. However, similar values for both methods of preparation suggest the possibility of eliminating an extrusion step.

Key Words: Nanocomposite, Polyamide 66, Montmorillonite nanoclay, Melting Intercalation.

Introdução

A utilização de plásticos ou materiais compósitos (plásticos com cargas ou fibras) sempre despertou o interesse de engenheiros da indústria das mais diversas áreas, principalmente em razão do seu peso específico baixo combinado com rigidez e resistência elevadas. A utilização de componentes plásticos ou compósitos nas indústrias vem substituindo a utilização de metal em muitas aplicações, pois estes materiais possuem propriedades mecânicas e térmicas que justificam sua utilização.

As poliamidas (PA), em razão da diversidade de materiais pertencentes a esta classe de plásticos e as possibilidades de modificações por cargas, aditivos e elastômeros, representam o maior mercado

entre os plásticos de engenharia tradicionais, sendo superadas em volume consumido apenas pelo copolímero de acrilonitrila butadieno estireno (ABS) e compostos de polipropileno (PP) [1,2].

Em 1976, Fujiwara e Sakamoto descreveram a preparação de um compósito de argila e polímero, concluindo que a argila é uma carga reforçante eficiente de baixo custo, despertando o interesse do centro de pesquisa tecnológico da Toyota, o qual se tem relatos dos primeiros compósitos de nanoargila e poliamida de produção em massa, isto é, um nanocompósito [3].

Os nanocompósitos poliméricos contendo argila, sendo a nanoargila montmorilonita a mais usada atualmente, têm se mostrado uma melhor alternativa aos convencionais compósitos devido ao alto ganho de propriedades mecânicas, térmicas com baixo nível de carga [4].

Os nanocompósitos são preparados por três diferentes métodos: polimerização *in situ*, intercalação por solução e intercalação por fusão, sendo a intercalação por fusão a mais utilizada em produções de grande escala. A vantagem de produzir nanocompósitos por fusão é a utilização constante de extrusoras no processamento de termoplásticos. Além disso, os produtos finais podem ser moldados por injeção usando os mesmos moldes que eram utilizados para o mesmo termoplástico reforçado com fibra de vidro [5].

Objetivos

Preparar dois nanocompósitos, com diferentes porcentagens de compatibilizante (4 % e 0,24 %), por meio da técnica de intercalação por fusão, por dois métodos diferentes: mistura mecânica em extrusora dupla rosca e injeção e, mistura manual e injeção. Avaliar as propriedades dos nanocompósitos obtidos visando eliminar a etapa de extrusão no processo de produção.

Experimental

Os materiais utilizados foram a PA 66 da TECHNYL[®] A 216 fornecida pela Rhodia, a nanoargila Cloisite[®] 20 A fornecida pela Cromex e o compatibilizante (PP modificado com anidrido maleico) Bondyram[®] 1001 fabricado pela Polyram[®] e fornecido pela Produmaster.

A argila foi incorporada, segundo as composições apresentadas na Tabela 1, em uma extrusora dupla rosca de 30 mm do Laboratório de Materiais da Empresa Geocollor. As temperaturas nas zonas de aquecimento foram: 250 °C - zona 01; 240 °C - zona 2 e 230 °C - zona 3. O material extrudado foi granulado obtendo-se dois tipos de *masterbatches* (MB1 e MB2).

Tabela 1 - Composição dos *masterbatches*

<i>Masterbatches</i>	PA 66	Nanoargila	Compatibilizante
MB1	-	40	60
MB2	47	50	3

Em seguida, moldaram-se os corpos de prova, em injetora da marca Haitian, modelo MA900, 90 ton, nas seguintes condições de parâmetros de processo: Ø da rosca - 36 mm; temperatura do molde - 70 °C; temperatura de processo - 260-280 °C; pressão de injeção - 39 bar; pressão de recalque - 20 bar; tempo de recalque - 1,0 s e velocidade de injeção - 30 mm/s. Os procedimentos seguidos foram:

- os *masterbatches* (MB1 e MB2) foram incorporados, na proporção de 8 % em massa, a PA 66, seguindo as mesmas condições de processamento dos *masterbatches*. O material extrudado foi granulado e injetado, produzindo dois tipos de nanocompósitos misturados mecanicamente, definidos por CP1MMec e CP2MMec;
- os *masterbatches* (MB1 e MB2) e a PA 66, foram misturados manualmente no funil da injetora, na proporção de 8 % em massa e injetado, produzindo dois tipos de nanocompósitos, definidos por CP1MMan e CP2MMan.

As composições dos nanocompósitos estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição dos nanocompósitos

Nanocompósitos	PA 66 (%)	Nanoargila (%)	Compatibilizante (%)
CP1MMec	92,00	3,20	4,80
CP1MMan			
CP2MMec	95,76	4,00	0,24
CP2MMan			

Após a injeção, os corpos de prova foram condicionados em uma bancada plana até o completo resfriamento. Devido à natureza higroscópica da poliamida, todas as etapas de processamento foram precedidas pelo acondicionamento do material em estufa a vácuo, a 80 °C durante 4 h.

Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises foram realizadas em equipamento da marca Hitachi modelo TM3030 Plus, no Laboratório da FATEC-Mauá. As micrografias foram obtidas a partir da região cisalhada pelo granulador.

Índice de Fluides

Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ABNT NBR 9023:1985, no Laboratório da FATEC-Mauá, em equipamento da marca Philpolymer NZ Polymer modelo XRL-400 A/B/C/D, massa de 0,385 kg e temperatura de 275 °C.

Ensaio Mecânicos

Os ensaios de tração foram realizados de acordo com a norma ISO 527-2:1993, à temperatura de 23 ± 3 °C, umidade relativa de 50 ± 10 % e velocidade de 5 mm/min, em máquina universal de ensaios Instron modelo 3365, no Laboratório da empresa ITW Global Automotive Group®.

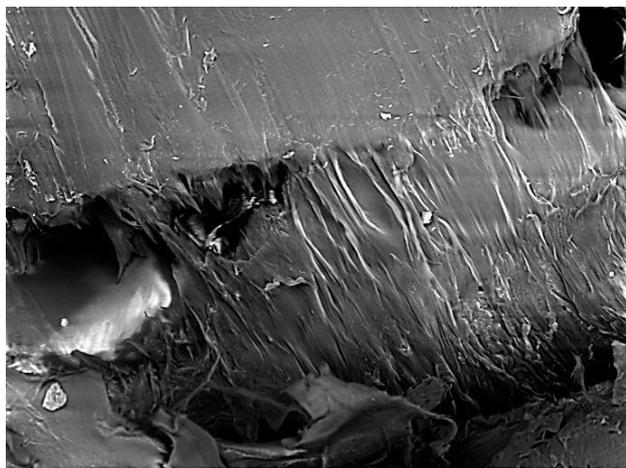
Resistência ao Impacto Izod

Os ensaios foram realizados conforme a norma ISO 180:2000, utilizando o método de ensaio A, no Laboratório da FATEC-Mauá.

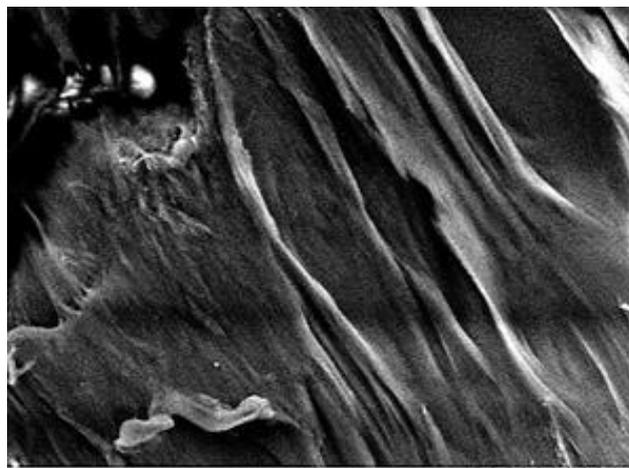
Resultados e Discussão

Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias obtidas para o CP1MMec são mostradas nas Fig. 1 e 2.



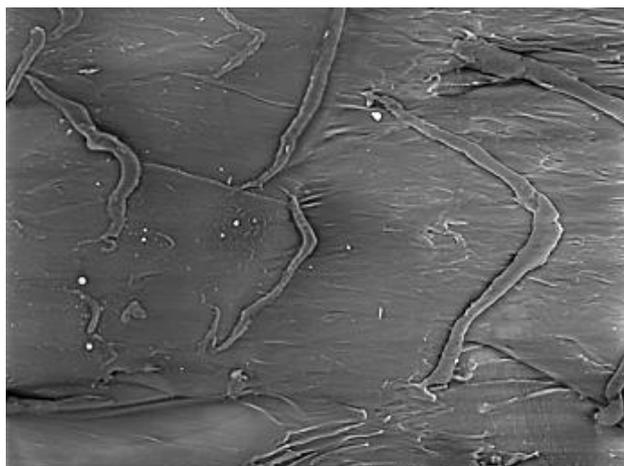
FATEC MAUA 2014/10/29 19:39 HL D5.9 x500 200 um
Figura 1 - Micrografia do CP1MMec da região cisalhada pelo granulador



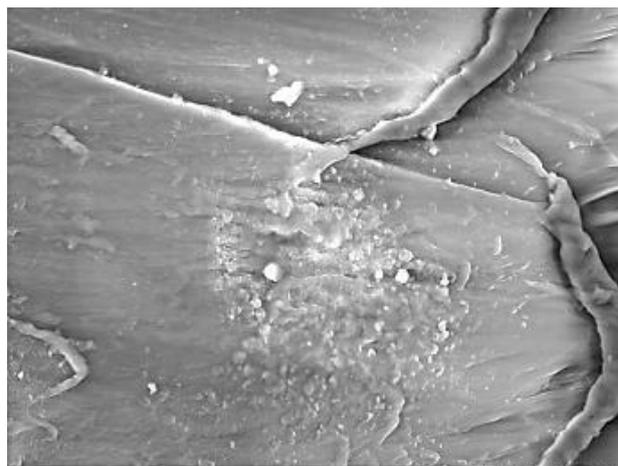
FATEC MAUA 2014/10/29 19:36 HL D6.0 x2.0k 30 um
Figura 2 - Micrografia do CP1MMec – ampliação da região cisalhada

A imagem referente ao nanocompósito CP1MMec indicou que houve homogeneização e incorporação, tanto do aditivo compatibilizante quanto da nanoargila, pois mesmo na região de cisalhamento, onde ocorreu a ação do granulador, observou-se que não houve separação de fases, indicando aderência entre a fase dispersa e a matriz polimérica, resultante da sinergia da mistura.

As micrografias obtidas para o CP2MMec são mostradas nas Fig. 3 e 4.



FATEC MAUA 2014/10/29 19:51 HL D4.9 x500 200 um
Figura 3 - Micrografia do CP2MMec da região cisalhada pelo granulador



FATEC MAUA 2014/10/29 19:56 HL D5.0 x2.0k 30 um
Figura 4 - Micrografia do CP2MMec - ampliação da região cisalhada

A imagem referente ao nanocompósito CP2MMec indicou que ocorreu homogeneização e incorporação entre a nanoargila e o polímero. Porém, na área cisalhada pelo granulador é possível observar linhas de fluxo e pontos de aglomeração de cargas, sugerindo que a quantidade de compatibilizante não foi suficiente para uma interação sinérgica entre a fase dispersa e matriz polimérica.

Índice de Fluidiez

Os resultados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultados dos ensaios de índice de fluidez

Amostra	Temperatura (°C)	Carga (kg)	Resultado (g/10min)
PA 66	275	0,316	1,5
CP1MMec	275	0,316	1,5
CP2MMec	275	0,316	1,2

Analisando os valores do MFI observa-se que o valor do nanocompósito CP1MMec foi o mesmo da PA 66. Porém, o nanocompósito CP2MMec apresentou uma redução da ordem de 20 % em relação ao índice de fluidez da PA 66.

Ensaio de tração

Os resultados referentes aos ensaios de tração estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Resultados obtidos no ensaio de tração

Amostra	Tensão de Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)
PA 66	70,8	24,3
CP1MMec	62,8	24,3
CP1MMan	63,9	22,7
CP2MMec	64,5	6,1
CP2MMan	63,7	6,5

Ocorreu diminuição da ordem de 10 % dos valores de tensão na ruptura para todos os nanocompósitos em relação a PA 66. Porém, os valores se mantiveram praticamente os mesmos para todos os nanocompósitos, preparados por ambos os métodos. A incorporação da nanoargila, de forma geral, indicou perda das propriedades mecânicas, quando comparado à PA 66, mas os valores

similares para todos os nanocompósitos, preparados por ambos os métodos, indicam a possibilidade de eliminação da etapa de extrusão.

Em relação ao alongamento na ruptura os valores obtidos foram muito próximos para os nanocompósitos com mais compatibilizante (CP1MMec e CP1MMan) e da mesma ordem de grandeza da PA 66. No entanto, os nanocompósitos com menos compatibilizante (CP2MMec e CP2MMan) apresentaram uma diminuição significativa, da ordem de 74 %, quando comparados a PA 66. Esta perda de propriedade pode estar relacionada com a menor quantidade de compatibilizante, sugerindo que a homogeneização e incorporação não foram eficientes.

Resistencia ao impacto Izod

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados obtidos no ensaio de impacto Izod

Amostras	Resistência ao impacto Izod (kJ/m ²)
PA 66	4,7 ± 0,4
CP1MMec	4,4 ± 0,4
CP1MMan	4,2 ± 0,3
CP2MMec	4,0 ± 0,6
CP2MMan	*

*O nanocompósito CP2MMan não pode ser avaliado, pois possui energia menor que a capacidade do equipamento, sugerindo a estrutura mais rígida e frágil dos nanocompósitos.

Os valores obtidos para os nanocompósitos no ensaio de impacto Izod foram da ordem de 6-15% menores quando comparados a PA 66, indicando que a interação entre a poliamida e a nanoargila produziu materiais mais rígidos e frágeis, diminuindo a capacidade de absorver energia.

Conclusões

Foram obtidos os nanocompósitos de PA 66/nanoargila montmorilonita pela técnica de intercalação por fusão, por ambos os métodos: mistura mecânica em extrusora dupla rosca e injeção e, mistura manual e injeção.

Avaliando as propriedades dos nanocompósitos obtidos, tanto os resultados do MEV, que mostraram incorporação eficiente da nanoargila, quanto os valores das propriedades mecânicas, para os nanocompósitos com maior quantidade de compatibilizante (4 %), sugerem a possibilidade de eliminação da etapa de extrusão no processo produtivo.

Apesar da diminuição dos valores das propriedades mecânicas, os nanocompósitos poderão ser usados para fins menos nobres, onde possam ser usados compostos mais rígidos e frágeis.

Agradecimentos

CUFSA, FATEC-Mauá, Rhodia, Cromex, Produmaster, PPLAS, Geocollar, ITW Global Automotive Group e Rondes Ferreira da Silva Torin.

Referências bibliográficas

1. J. V. BOMTEMPO. *A competição em plásticos de engenharia*. RJ. 2001. Disponível em: <http://www.desenvolvimento.gov.br/arquivos/dwnl_1197031710.pdf>. Acesso: em 21 ago. 2015.
2. H. WIEBECK; J. HARADA, *Plásticos de Engenharia: Tecnologia e Aplicações*, Artliber Editora, São Paulo, 2005.
3. L. A. UTRACKI, Clay-Containing Polymeric Nanocomposites. Rapra Technology, UK, 2004.
4. S. R. LIAMAZARES; B. L. RIVAS; PÈREZ, M; F. P. SARAZIN; A. MALDONADO; C. VENEGAS. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, Vol. 122, 2013-2025.
5. M. RABELLO; M. A. DE PAOLI. *Aditivação de Termoplásticos*, Artliber Editora, São Paulo, 2013.