

CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE NYLON 6,12 E PSEUDOBOEMITA

Marcela Nakashima¹, Alexandre Pastro Alves¹, Leila Figueiredo de Miranda¹,
Antonio H. Munhoz Jr.¹ - R.Gal. Miguel Costa, 193 – 09050-410 -
ahmunhoz@yahoo.com

¹Departamento de Engenharia de Materiais – U.P.Mackenzie

RESUMO

Nanocompósitos poliméricos compreendem uma classe de materiais híbridos onde substâncias inorgânicas de dimensões nanométricas estão dispersas em uma matriz polimérica, formando um material com propriedades superiores e menor custo quando comparados aos compósitos convencionais, pois apresentam um elevado nível de desempenho com uma menor quantidade de carga. As cargas apresentam área superficial elevada, promovendo melhor dispersão na matriz polimérica e por isso uma melhoria das propriedades físicas do compósito que depende da homogeneidade do material. Neste trabalho foram obtidos nanocompósitos com pseudoboemita, obtida pelo processo sol-gel, e nylon 6,12 com diferentes concentrações de pseudoboemita. Os nanocompósitos foram preparados por intercalação por fusão e caracterizados por meio de ensaios térmicos e mecânicos. Os resultados mostraram um aumento nos valores de dureza, de resistência à compressão, na resistência térmica e uma redução do índice de fluidez e da resistência ao impacto, evidenciando a interação da nanocarga com a matriz polimérica, modificando sua cristalinidade.

Palavras-chave: nylon 6,12, pseudoboemita, nanocompósito

INTRODUÇÃO

A **nanotecnologia** e a **Química Supramolecular**, a química além da molécula, vieram para revolucionar a química, a biologia, e sem dúvida alguma a indústria como um todo. A utilização de materiais nanoestruturados de alto desempenho é uma realidade prestes a acontecer. Nesse contexto os nanocompósitos terão um papel muito importante aliando as propriedades de diferentes materiais como, por exemplo, os cerâmicos (com elevada área específica) com materiais poliméricos (com baixa densidade) visando a obtenção de novos materiais com propriedades cada vez melhores em relação aos materiais utilizados na obtenção destes nanocompósitos (NAKASHIMA, 2008).

Os nanocompósitos começaram a ser estudados na década de 80 pelo Laboratório de Pesquisa da Toyota com o desenvolvimento de nanocompósitos de poliamida e argila (BOURBIGOT, 2002; BEYER, 2002). Devido às necessidades crescentes de materiais cada vez melhores aliando as propriedades de diferentes classes de materiais (polímeros, cerâmicos e metais), e devido ao fato dos materiais poliméricos não apresentarem as propriedades adequadas em determinadas aplicações, a pesquisa de nanocompósitos poliméricos tem avançado muito nos últimos anos (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000).

Entre os nanocompósitos estudados estão por exemplo os nanocompósitos desenvolvidos com silicatos em camada (PINNAVAIA, 2000). A adição de níveis mínimos (<5%) de argilas organofílicas melhora as propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e estabilidade dimensional dos nanocompósitos (GILMAN, 1999; BEYER, 2002; WANG 2002)

A melhoria das propriedades mecânicas e de barreira está relacionada a morfologia das partículas, sendo as partículas nanométricas anisométricas responsáveis pelo efeito de reforço devido a sua interação com a matriz.

Na literatura encontra-se dados em que a adição de 2 a 3% de partículas nanométricas resultou no incremento das propriedades mecânicas equivalente a adição de 30-50% de carga constituída de partículas não nanométricas (ULTRACKI, 2004).

Recentemente, nanocompósitos de silicatos em camadas e nylon6, apresentam melhoria na resistência à tração e na resistência ao impacto dos compostos. Muito interesse vem sendo focado nos nanocompósitos de silicatos em camadas para aplicação em larga escala (BARBOSA et al., 2006)

A pseudoboemita é um oxi-hidróxido de alumínio de fórmula $(\text{AlOOH})_n$ que pode fornecer pela sua calcinação o óxido de alumínio (ALMEIDA, 1999). Ela é um material cerâmico sintético semelhante a boemita. A boemita possui a mesma estrutura da lepidocrocita ($\gamma\text{-FeO-OH}$). A estrutura da pseudoboemita é constituída de duas camadas de octaedros de oxigênio preenchidas parcialmente com cátions de alumínio, sendo ortorrômbica ($a=0,36936$ nm, $b=1,2214$ nm, $c=0,28679$ nm). A diferença entre boemita e pseudoboemita é que a célula unitária da pseudoboemita é levemente maior que a da boemita devido a incorporação de água na estrutura cristalina (KLOPROGGE, 2006). Por pseudoboemita pode-se entender Al^{+3} “mal cristalizado” na composição de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($2,0 > x > 1,0$) com espaçamentos

interplanares aumentadas na direção [020] até o valor de 0,67nm (6.7Å) em comparação com (0,612nm) 6.12Å para boemita (KRIVORUCHKO et al., 1978 apud VIEIRA COELHO, et al 2008). Na Figura 1 é apresentada a estrutura da pseudoboemita.

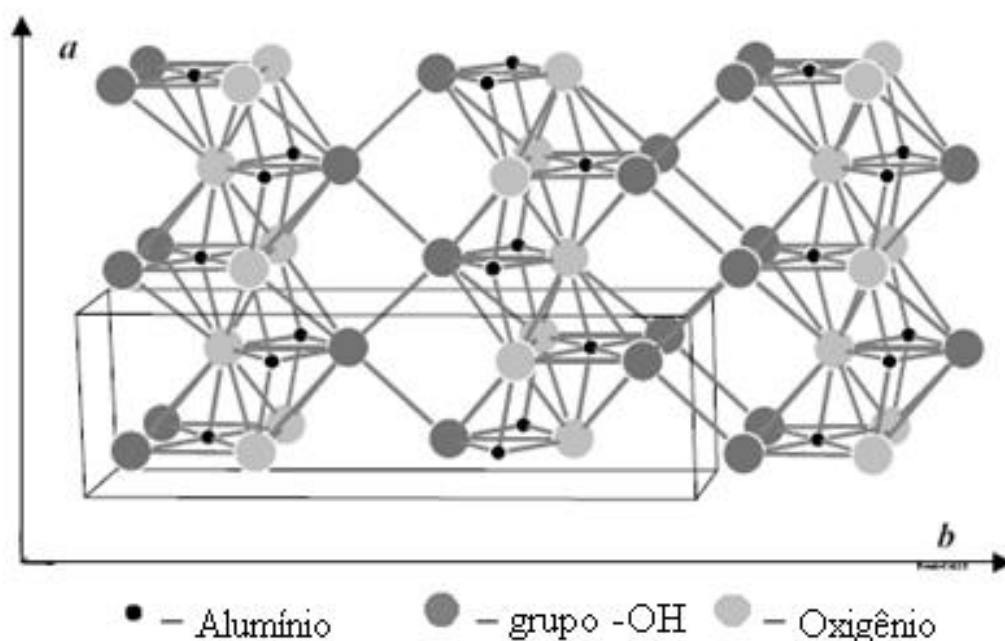


Figura 1- Representação da estrutura da pseudoboemita. Fonte: Moroz (1992).

MATERIAS E MÉTODOS

Os materiais utilizados foram: pseudoboemita em dimensões nanométricas, obtida pelo processo sol-gel (MUNHOZ JR., 2006), e nylon 6,12 fabricante Evonik Degussa (Vestamid DX9300). Os nanocompósitos de nylon 6,12 com pseudoboemita foram preparados nas proporções (W%) apresentadas na Tabela 1. Os nanocompósitos foram obtidos por extrusão.

Tabela 1 – Composições dos nanocompósitos obtidos.

Compostos Obtidos	Pseudoboemita (wt%)	Nylon 6,12 (Wt%)
C1	0	100
C2	1	99
C3	3	97
C4	5	95

Caracterização dos nanocompósitos

Os nanocompósitos obtidos foram caracterizados por meio dos seguintes ensaios:

- Índice de fluidez (ASTM D 1238) (Índice de fluidez à 190° C e 2,16kg, condição E). Para este ensaio utilizou-se um plastômetro marca Tinius Olsen, modelo MP993a.
- Resistência a flexão em 3 pontos (ASTM D 790);
- Resistência à tração (ASTM D 638);
- Resistência à compressão (ASTM D 695).

Para estes 3 ensaios foi utilizada a máquina de ensaios universal Marca Q-Test, modelo DXL.

- Resistência ao impacto Izod (ASTM D 256). Neste ensaio foi utilizado um equipamento de impacto marca Tinius Olsen, modelo 892.
- Dureza Shore (ASTM D 2240) utilizando um durômetro da marca Mitutoyo, modelo Hardmatic.
- Temperatura de deflexão térmica HDT (ASTM D 648) e Temperatura de amolecimento VICAT (ASTM D 1525) utilizando um equipamento Dinasteste da marca Tinius Olsen, modelo HD/94/398.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Índice de Fluidez

A Figura 2 apresenta os resultados obtidos para o índice de fluidez.

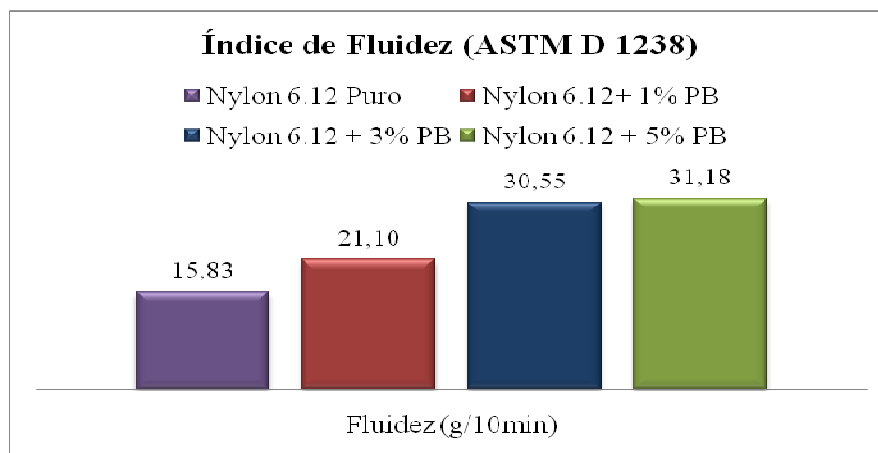


Figura 2 - Resultados obtidos para o índice de fluidez

Por meio dos resultados obtidos observou-se que:

- A adição de diminui o índice de fluidez dos compósitos obtidos, melhorando a fluência do nylon 6,12;
- Provavelmente a adição de pseudoboemita interfere na cristalinidade do nylon 6,12. Esse dado também foi observado durante a extrusão, pois quanto maior foi a concentração de pseudoboemita no compósito, menor foi a temperatura necessária para a extrusão.

Resistência à flexão em 3 pontos

A Figura 3 apresenta os resultados obtidos para os ensaios de flexão em 3 pontos.

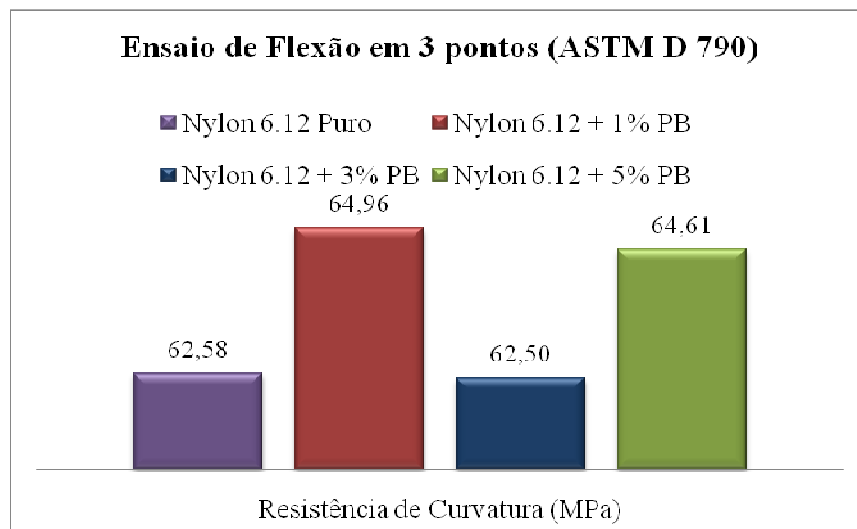


Figura 3 - Resultados obtidos para o ensaio de flexão em 3 pontos.

Por meio dos resultados obtidos observou-se que:

- A adição de 1% de pseudoboemita no nylon 6,12 provoca um aumento de 3,8% na resistência à flexão em relação a apresentada pelo nylon 6,12 puro.
- A adição de pseudoboemita nas proporções de 3% e 5% de pseudoboemita ao nylon 6,12 fragilizaram o material, provocando um decréscimo na propriedade de resiliência do nylon, diminuindo a capacidade de absorver carga.

Resistência à tração

As Figuras 4 e 5 apresentam os resultados obtidos para os ensaios de tração.

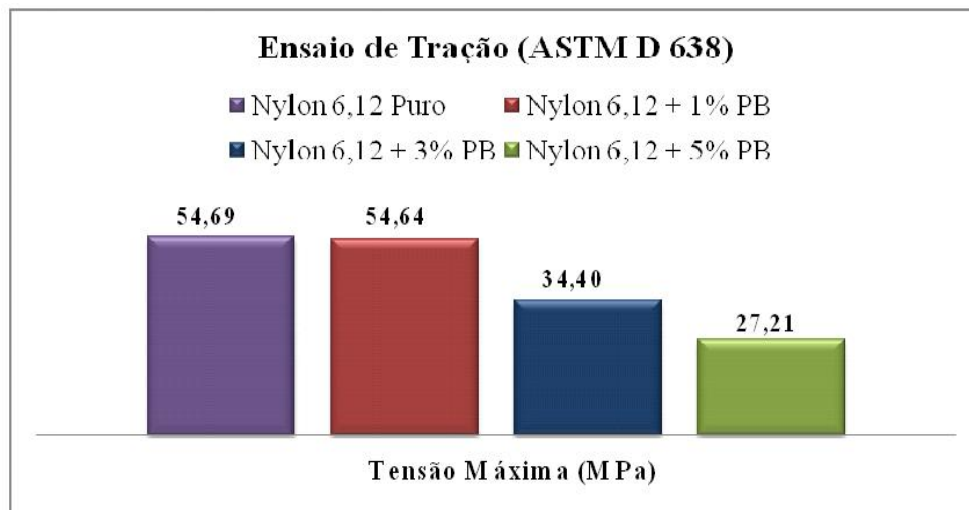


Figura 4 - Resultados obtidos para a resistência à tração.

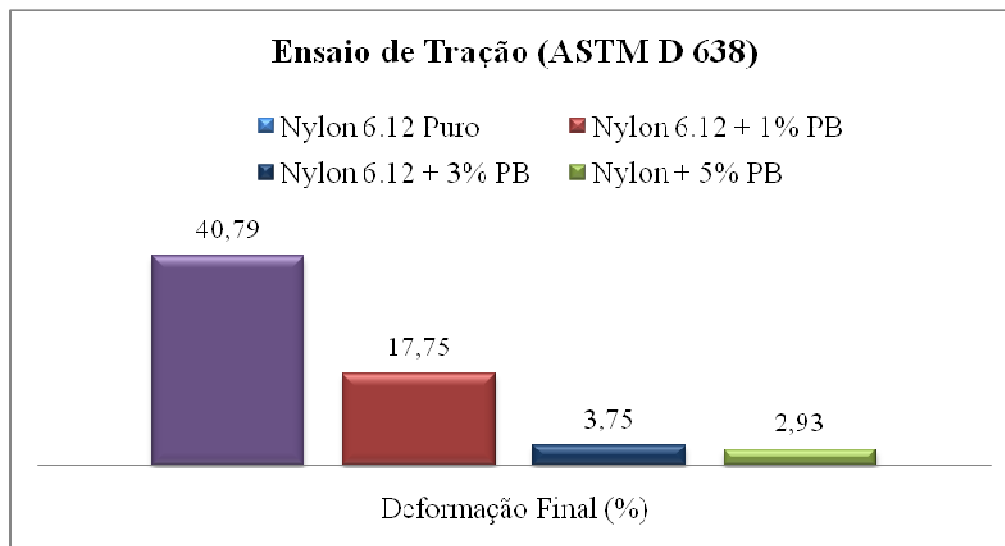


Figura 5 - Resultados obtidos para a deformação máxima sob tração.

Por meio dos resultados obtidos observou-se que:

- A resistência à tração decresce com o aumento da concentração de pseudoboemita no nanocompósito;
- A deformação máxima sob tração decresce com o aumento da concentração de pseudoboemita no nanocompósito, diminuindo a ductibilidade do material;
- Provavelmente, a adição de pseudoboemita ao nanocompósito interfere na cristalização do nylon.

Resistência à Compressão

A Figura 6 apresenta os resultados obtidos para os ensaios de compressão.

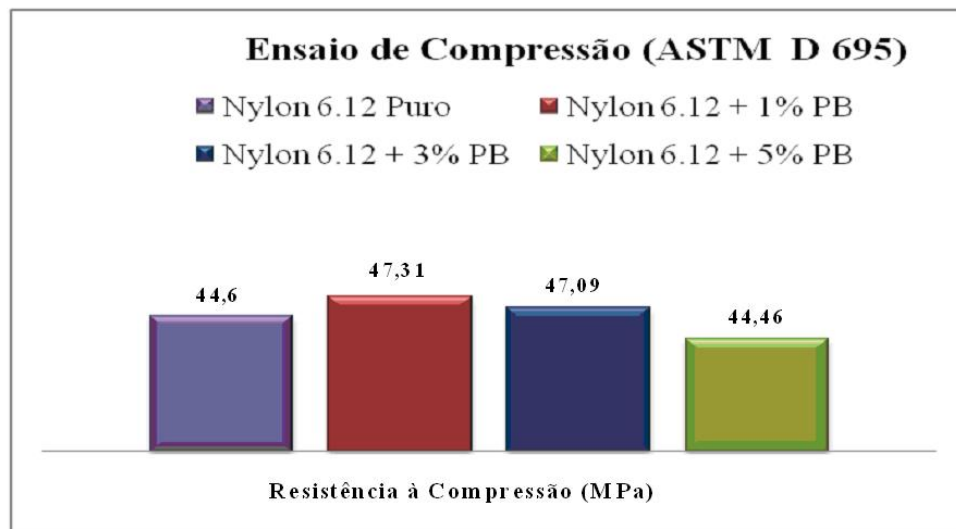


Figura 6 - Resultados obtidos para os ensaios de compressão.

Por meio dos resultados obtidos observou-se que:

- A adição de 1 e 3 % de pseudoboemita no nanocomposto provoca um aumento na resistência à compressão. Este aumento é maior na concentração de 1% de pseudoboemita, cerca de 6%, sendo menor para a concentração de 3% de pseudoboemita, cerca de 5,6%.
- A adição de 5% de pseudoboemita no nanocomposto praticamente não altera a resistência à compressão quando se compara com a resistência do nylon 6,12 puro.

Resistência ao Impacto

A Figura 7 apresenta os resultados obtidos para os ensaios de resistência ao impacto Izod.

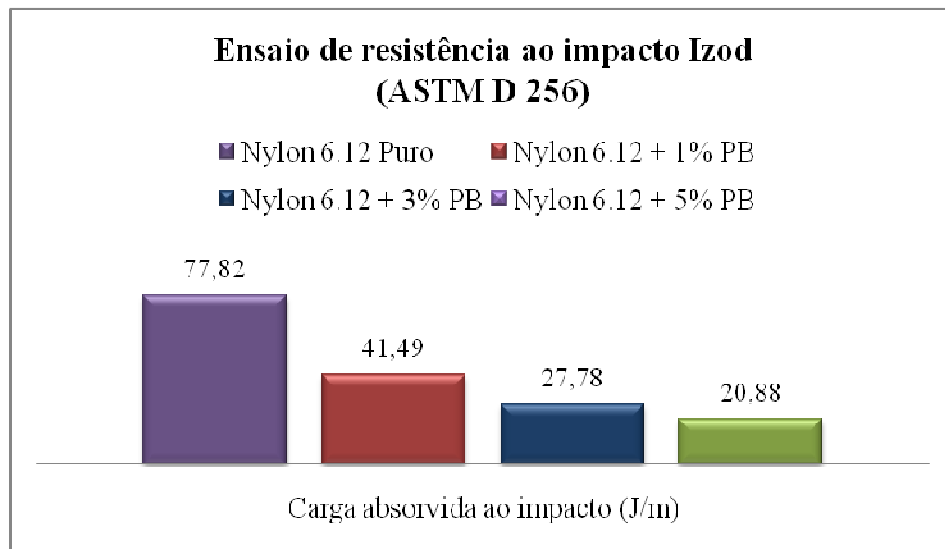


Figura 7 - Resultados obtidos para os ensaios de resistência ao impacto.

Por meio dos resultados obtidos observou-se que:

- A adição de pseudoboemita no nanocomposto provoca um decréscimo na resistência ao impacto;
- Este decréscimo é cerca de 46,7% para a concentração de 1% de pseudoboemita, 64,3% para a concentração de 3% de pseudoboemita e 73,2% de para a concentração de 5% de pseudoboemita;
- A adição de pseudoboemita no compósito provoca uma fratura frágil do nanocomposto e um decréscimo na resiliência do nylon 6,12.

Dureza

A Figura 8 apresenta os resultados obtidos para os ensaios de dureza Shore D.

Por meio dos resultados obtidos observou-se que:

- O aumento da concentração de pseudoboemita no compósito provoca um aumento na dureza dos nanocompósitos;
- Este aumento é cerca de 3,0% para a concentração de 1% de pseudoboemita, de 3,9% para a concentração de 3% de pseudoboemita e de 4,2% de para a concentração de 5% de pseudoboemita;

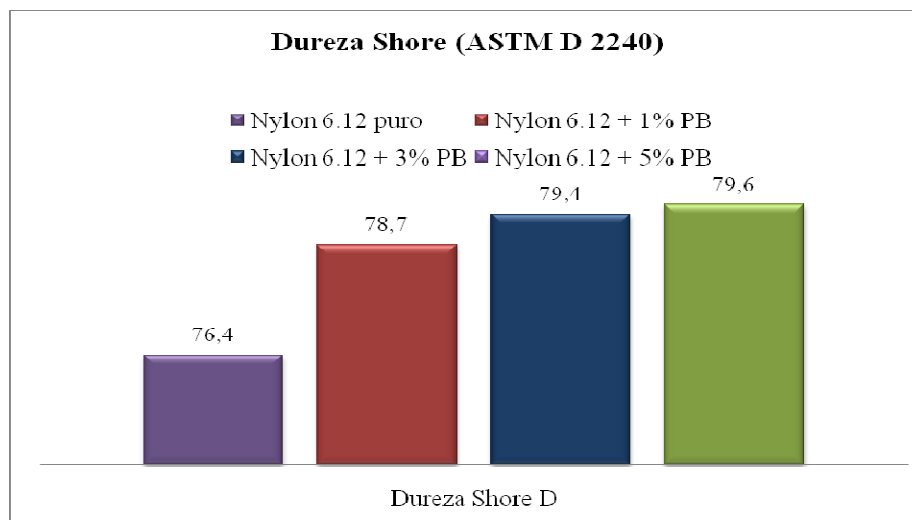


Figura 8 - Resultados obtidos para os ensaios de dureza Shore D.

Deflexão Térmica (HDT) e temperatura de amolecimento VICAT

As Figuras 9 e 10 apresentam os resultados obtidos para os ensaios de deflexão térmica (HDT) e de temperatura de amolecimento VICAT.

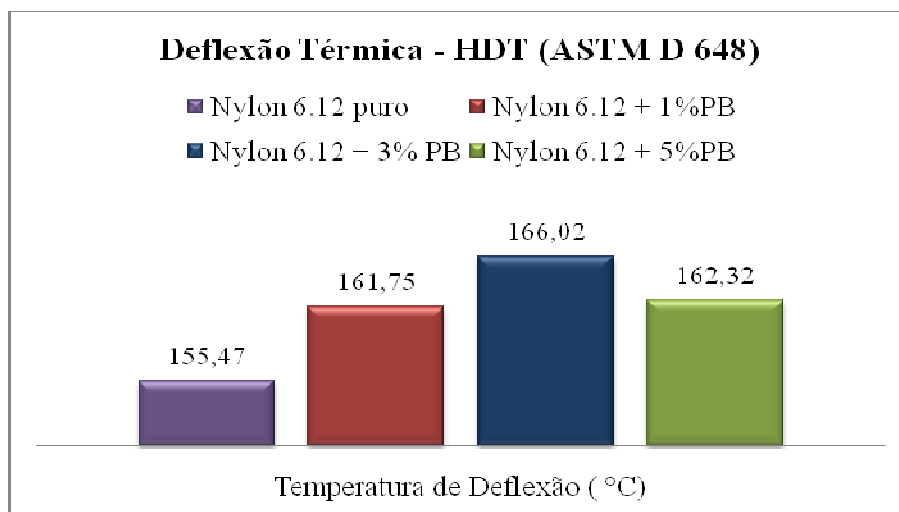


Figura 9 - Resultados obtidos para os ensaios de deflexão térmica (HDT).

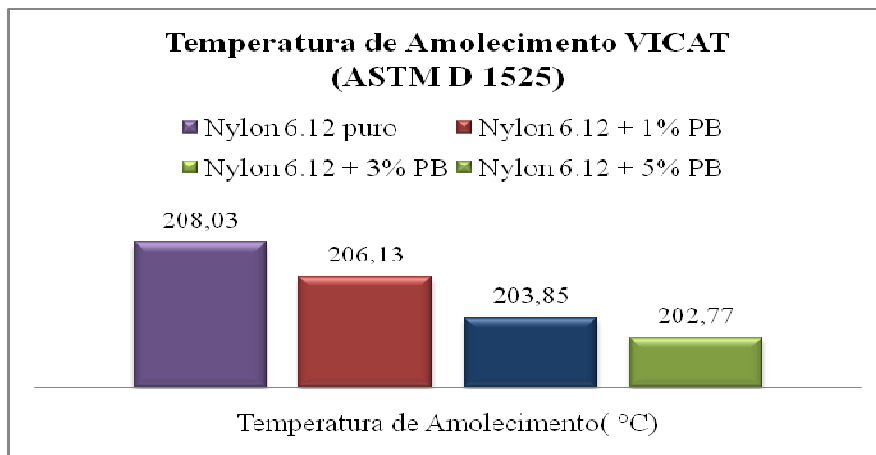


Figura 10 - Resultados obtidos para os ensaios de temperatura de amolecimento VICAT.

Por meio dos resultados obtidos observou-se que:

- A adição pseudoboemita no nanocomposto provoca um aumento na temperatura de deflexão térmica. Este aumento é maior na concentração de 3% de pseudoboemita (cerca de 6,8%), sendo menores para as concentrações de 1% de pseudoboemita (cerca de 4%) e 5% de pseudoboemita (cerca de 4,4%);
- A adição pseudoboemita no nanocomposto provoca um decréscimo no ponto de amolecimento Vicat dos compósitos, este decréscimo é proporcional a concentração de pseudoboemita nos compósitos;
- Os resultados indicam que, provavelmente, a pseudoboemita interfere na cristalinidade do nylon 6,12.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos para os materiais e as condições estudadas, conclui-se que:

A adição de pequena porcentagem de pseudoboemita ao nylon 6,12 conferiu ao mesmo um tipo de fratura no ensaio de tração característico de materiais cerâmicos, ou seja, ocorreu fratura frágil, sem a formação do pescoço. Também observou-se um aumento da resistência à compressão para as composições com 1 e 3% de pseudoboemita e da dureza para todas as composições contendo pseudoboemita. Os ensaios de temperatura de amolecimento Vicat e índice de fluidez indicam que a presença de pseudoboemita diminui a cristalinidade do nylon

6,12. O ensaio de HDT indica que a presença de pseudoboemita aumenta a resistência térmica do nanocomposto.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Universidade Presbiteriana Mackenzie e ao Mack Pesquisa pelo auxílio concedido para a realização deste trabalho e à FAPESP pelo auxílio concedido para a apresentação do mesmo.

REFERÊNCIAS

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. - *Materials Science and Engineering*, v.28, p. 1-63 (2000).

ALMEIDA FILHO, C. Síntese de Alumina Ativada via Sol-Gel” In : 43º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2 a 6/6/1999. **Anais**. Florianópolis-SC, p.24-901-13-10, ABC, São Paulo, SP, 1999.

BARBOSA, B.; MAIA, L. F.; PEREIRA, O. D.; ARAUJO, E. M.; MELO, T. J. A.; ITO, E. N. Morfologia de Nanocompósitos de Polietileno e Poliamida-6 Contendo Argila Nacional. **Polímeros**, v.16, n. 3, p. 246-251, 2006.

BEYER, G. - **Plastics Additives & Compounding**, p. 22-28, 2002.

BOURBIGOT, S.; DEVAUX, E.; FLAMBARD, X. - **Polym. Degrad. And Stab.**, v. 75, p.397-402 (2002).

GILMAN, J.W. - **Appl. Clay Sci.**, 15, p.31 (1999).

MOROZ, E.M.: **Usp. Khim.**, **61**, 356 (1992).

MUNHOZ JR, A.H.; MIRANDA, L.F.; UEHARA, G.N.; Study of *pseudoboehmite by sol-gel synthesis*, *AST-Advances in Science and Technology*, v.45, p.260-265, 2006.

NAKASHIMA, M. Obtenção em escala de bancada de um nanocompósito de pseudoboemita com nylon 6,12, 2008. 73p. Dissertação (Mestrado Profissional em Engenharia de Materiais) – Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo.

PINNAVAIA T. J.; BEALL G. W., *Polymer-Clay Nanocomposites*, John Wiley & Sons, Toronto, 2000.

KLOPROGGE T.; DUONG, L.V.; WOOD, J.B.; FROST,R.L. XPS study of the major minerals in bauxite: Gibbsite, bayerite and (pseudo-)boehmite *Journal of Colloid and Interface Science*. v. 296, Issue 2, p. 572-576. 15 April 2006.

PINNAVAIA; T.J. e BEALL, G. W. *Polymer-Clay Nanocomposites*, Toronto, John Wiley & Sons, Inc., 2000.

UTRACKI, L. A. **Clay-Containing Polymeric Nanocomposites**, Rapra Technology Limited, United Kingdom, 2004.

VIEIRA COELHO, A.C., ROCHA, G.A. ; SOUZA SANTOS, P. ; SOUZA SANTOS, H. ; KIYOHARA, P.K.; Specific surface area and structures of aluminas from fibrillar pseudoboehmite. **Revista Matéria**, v. 13, n. 2, pp. 329 – 341, 2008 ; Disponível em <http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10925> Acessado em 22/01/2009.

WANG, S.F.; HU, Y.; SONG, L.; WANG, Z.Z.; CHEN, Z.Y. & FAN, W.C. -**Polym. Degrad. Stab.**, 77, p.423 (2002).

CHARACTERIZATION OF NANOCOMPOSITES OF NYLON 6,12 AND PSEUDOBOEHMITE

ABSTRACT

Polymeric nanocomposites comprehend a class of hybrid materials where inorganic substances of nanometric dimensions are disperse in a polymeric matrix, resulting in a composite material with superior properties and minor cost when compared with the conventional composites. The nanocomposites have high level of performance with a small amount of inorganic material. The inorganic materials have high specific surface area that promotes the dispersion of the polymeric matrix and the properties depends on the homogeneity of the dispersion. In this work nanocomposites of nylon 6,12 with different concentrations of pseudoboehmite obtained by sol-gel process were prepared. The nanocomposites were characterized by thermal and mechanical tests. It was observed that the addition of pseudoboehmite resulted in the reduction of the melting flow evidencing the nanofiller interaction with the polymeric matrix, modifying its crystallinity .

Key-words: pseudoboehmite, nylon 6,12, nanocomposite.