

EFEITO DA ADIÇÃO DE ARGILA ESMECTÍTICA SÓDICA BRASILEIRA EM POLIAMIDA-6 TENACIFICADA

D. Moraes; N. Massaro; T. S. Valera

*Universidade de São Paulo – Escola Politécnica- Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Av. Prof. Mello Moraes, 2463, Cidade Universitária, CEP 05508-900, São Paulo
email:douglasmoraes@usp.br*

RESUMO

Neste trabalho foi avaliado o efeito da incorporação da argila esmectítica sódica (Brasgel) na Poliamida-6 tenacificada com filme de Poli(vinil butiral) (PVB). Os compósitos obtidos contêm 60% em massa de PA-6, 40% em massa de PVB e 5% de argila, em relação à massa total de mistura. A argila foi previamente purificada, por sedimentação, e seca em Spray-dryer à 150°C. Os compósitos foram obtidos via extrusão, em duas etapas: etapa 1 - mistura de PA-6 + argila (denominada máster de PA-6) e etapa 2 - mistura do máster de PA-6 + filme de PVB. A argila foi caracterizada por análise térmica, difração de raios-X e por fluorescência de raios-X. Os compósitos obtidos foram caracterizados por: ensaios mecânicos de resistência à tração e resistência ao impacto Izod com entalhe, microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados mostraram que os nanocompósitos apresentam valores de resistência ao impacto superiores ao da PA-6 tenacificada.

Palavras Chave: Argila, Nanocompósitos, Blendas Tenacificadas.

INTRODUÇÃO

Polímeros tenacificados têm recebido, ao longo do tempo, muita atenção por apresentarem propriedades de resistência ao impacto superiores às dos polímeros puros. Por esse motivo, despertam grande interesse, tanto acadêmico quanto industrial. Na literatura, tem sido reportada uma grande gama de trabalhos que tratam sobre as diversas técnicas para se aumentar a tenacidade de polímeros seja pela incorporação de fase borrachosa (blendas tenacificadas com borracha) ou pela incorporação de partículas inorgânicas^[1,2,3,4,5].

As blendas tenacificadas com borracha apresentam elevada resistência ao impacto, quando comparado a resistência da fase matriz pura. Esta classe de material apresenta como efeito colateral a queda nos valores de módulo de elasticidade. Uma solução para a perda em rigidez observada em blendas tenacificadas com borracha é a adição de cargas inorgânicas, que ao contrário da fase borrachosa, conferem ganho em rigidez, muitas vezes acompanhado por perdas na propriedade de resistência ao impacto^[7, 8, 9, 10, 11, 12]. A adição simultânea de dois tipos de carga, borracha e carga inorgânica, à mesma matriz representa um balanço entre as propriedades de rigidez, resistência mecânica e tenacidade, muito desejado em peças de engenharia, sendo amplamente utilizadas na confecção de partes internas e externas de veículos.

Uma nova classe de materiais vem sendo extensivamente estudada, que são os nanocompósitos poliméricos. Esses materiais são compostos por um polímero (fase matriz) ao qual é adicionada uma pequena quantidade de carga em tamanho nanométrico. Geralmente, se adiciona à matriz de 3 a 10% em massa de carga em tamanho nanométrico, sendo que esta carga deve apresentar ao menos uma das três dimensões em escala nanométrica (inferior a 100nm). Os nanocompósitos poliméricos apresentam quanto comparados a fase matriz pura, ganhos expressivos em propriedades como: mecânicas, resistência a flama, barreira a gás, entre outros.

A literatura científica descreve que quando argila é adicionada em blendas poliméricas, a carga pode atuar como compatibilizante, reduzindo coalescência, tamanho da fase dispersa e a tensão interfacial entre os componentes da blenda^[12, 13]. Trabalhos que relatam^[14, 15] a adição de argila ou sílica coloidal (com diâmetro de partícula médio em escala nanométrica) em blendas tenacificadas com borracha mostraram que estas cargas podem atuar como agente tenacificante. Alguns compósitos com argila ou sílica apresentaram propriedades mecânicas superiores às obtidas com adição de cargas inorgânicas convencionais. Este trabalho tem por objetivo estudar o efeito da incorporação de efeito da adição de argila esmectítica sódica brasileira em poliamida-6 tenacificada.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

A Poliamida-6 (PA-6) utilizada neste trabalho é um polímero comercial denominado MAZMID B260 Natural e foi fornecida pela Mazzaferro Tecnopolímeros Ltda. O Filme de Poli(vinil butiral) foi doado pela Solutia sob designação comercial (Saflex RB41). A argila utilizada foi uma esmectítica sódica natural e possui nome comercial Brasgel, doada pela Bentonit União Nordeste (BUN).

Métodos:

O processo de purificação da argila é apresentado no fluxograma apresentado na Figura 1.

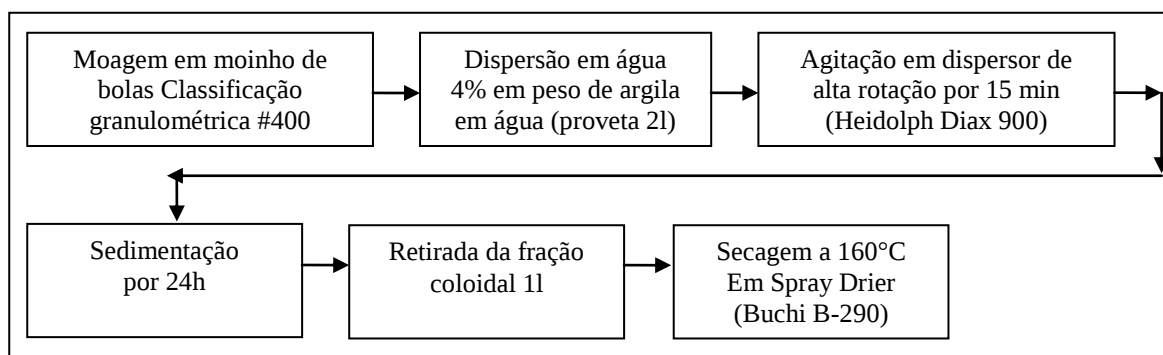


Fig.1 Processo de Purificação da Argila

Obtenção dos compósitos:

Os compósitos foram obtidos via extrusão e em extrusora de dupla rosca Haake, modelo Rheomex PTW16, acoplada ao Reômetro de Torque – Polylab 900. Os compósitos composta por 60% em massa de PA-6 e 40% em massa de filme de PVB. Os compósitos foram obtidos via extrusão, em duas etapas: etapa 1 - mistura de PA-6 + argila (denominada máster de PA-6) e etapa 2 - mistura do máster de PA-6 + filme de PVB. O perfil de aquecimento utilizado no processo de extrusão foi T1=T2=T3=240°C e T5=250°C. Amostras para teste de resistência ao impacto Izod foram moldadas por injeção, utilizando-se a máquina injetora Demag Ergotech (diâmetro de rosca de 25 mm e L/D 20).

Caracterização:

A composição química e a perda ao fogo das amostras das argilas Cloisite Na+, Brasgel e Laponita RD foram determinada por análise quantitativa em amostras fundida com tetraborato de Lítio anidro, por comparação com materiais certificados de referência na calibração de Rochas TBL, em espectrômetro por fluorescência de raios X, no equipamento marca PANalytical modelo Axios Advanced. Para determinação o espaçamento basal d001, foi utilizado um Difrátômetro Modelo XPERT-MPD, com radiação K α de Cu (comprimento de onda 1,5405 Å).

Os ensaios mecânicos de resistência ao impacto IZOD com entalhe foram realizados segundo a norma ASTM D256. Para realização do entalhe foi utilizado o entalhador manual de corpos-de-prova marca CEAST, modelo 6828, como ângulo de entalhe de 45° $\pm$ 1°. A resistência a tração foi obtida de acordo com a norma ASTM D638, em máquina universal de tração marca Instron Modelo 3369.

A morfologia das amostras foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) equipamento Phillips, modelo XL-30. As superfícies fraturadas foram recobertas com ouro utilizando um sputter coater, marca Balzers, modelo SCD-50. A análise quantitativa foi realizada utilizando-se as imagens obtidas no MEV e com o apoio de um sistema de análise de imagens, software Carl Zeiss Vision KS-300.

RESULTADOS DE DISCUSSÕES

A Tabela 1 apresenta os resultados da caracterização química quantitativa da argila esmectítica Brasgel por fluorescência de Raio-x.

Tabela 1. Análise de fluorescência de Raio-x da argila.

Oxidos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	PF*
(% em massa)	50,1	20,7	11	<0,10	3,02	1,08	2,75	1,1	1,07	<0,10	8,88

* Perda ao fogo

Os resultados da análise de fluorescência de Raio-x mostram que a argila apresenta altos teores de ferro e que trata-se de uma argila predominantemente montmorilonita. A Figura 1 apresenta uma micrografia de MEV da argila após o processo de secagem por Spray Drier.

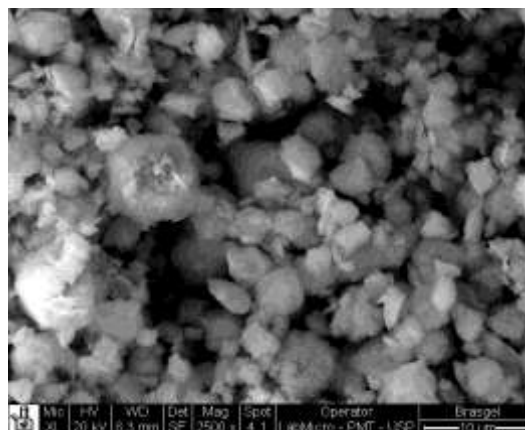


Fig 1. Micrografia de MEV da argila Brasgel.

É possível observar na Figura 1 a presença de pequenos aglomerados de argila. A Tabela 2 apresenta os resultados de resistência à tração e resistência ao impacto para a poliamida pura, PA-6/Argila, blenda PA-6/PVB (60/40) e para o compósito PA-6/PVB/Argila (60/40/5).

Tabela 2. Resultados dos ensaios de resistência a tração e ao Impacto Izold com entalhe.

Amostras	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	Alongamento na Tensão Máxima (%)	Tensão na Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Resistência ao Impacto Izold com entalhe (J/m)
Pa-6	1300 ± 30	42 ± 1	50 ± 8	---	---	95±19
PA-6/PVB	800 ± 60	20 ± 1	10 ± 1	38 ± 1	208 ± 12	1166 ± 65 (No break)
MASTER BRASGEL	3300 ± 70	50 ± 1	2 ± 1	46 ± 6	8 ± 2	94 ± 11
PA-6/PVB/BRASGEL	650 ± 20	20 ± 1	9 ± 1	37 ± 2	191 ± 5	1076 ± 44

A Figura 2 mostra um gráfico de resistência a tração e resistência ao impacto para as amostras de Pa-6 pura, PA-6/Argila (máster), Poliamida tenacificada (PA-6/PVB (60/40)) e para o compósito PA-6/PVB/Argila (60/40/5).

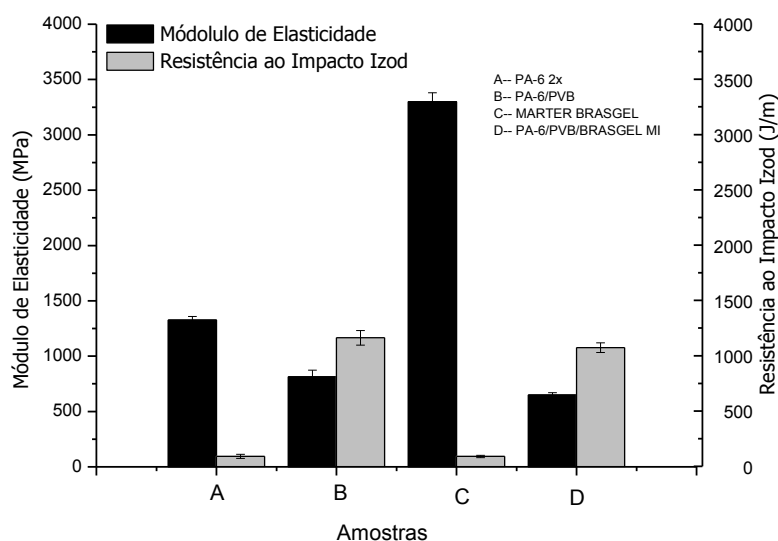


Figura 2. Resultados dos ensaios mecânicos.

Os resultados apresentado na Tabela 2 e Figura 1 que a ao incorporar 5% de argila à poliamida a um aumento acentuado no valor do módulo de elasticidade. A poliamida tenacificada PA-6/PVB (60/40) apresentou uma redução de aproximadamente 40% nos valores de módulo de elasticidade em contrapartida a resistência ao impacto passou de 95 J/m da PA-6 para 1166 J/m quando 40% de borracha foi adicionada.

A tabela 3 apresenta os resultados espaçamento basal obtidos por difração de Raios-X para a argila e compósitos estudados.

Tabela 3. Resultados de Difração de Raios-X.

Amostras	2 θ (°)	d ₀₀₁ (nm)
CLOISITE	7,79	11,39
BRASGEL	7,22	12,24
MASTER PA-6 BRASGEL	6,54	13,14
PA-6/PVB/BRASGEL	5,55	15,88

Os resultados apresentados na Tabela 3 mostram que a um aumento no espaçamento basal quando a argila é incorporada a poliamida-6. Os valores de d₀₀₁ obtidos com a incorporação de argila na blenda foi a que apresentou maior valor de espaçamento basal, este fato pode ser atribuído a um maior tempo de residência dentro da extrusora uma vez que a argila inicialmente é incorporada a poliamida-6 e sofre novo processamento para a obtenção do compósito Pa-6/PVB/argila. A Figura

3 apresenta micrografias de MEV para as amostras PA-6/PVB e PA-6/PVB/argila. A Tabela 4 apresenta os resultados da quantificação da morfologia das amostras apresentadas na figura 3.

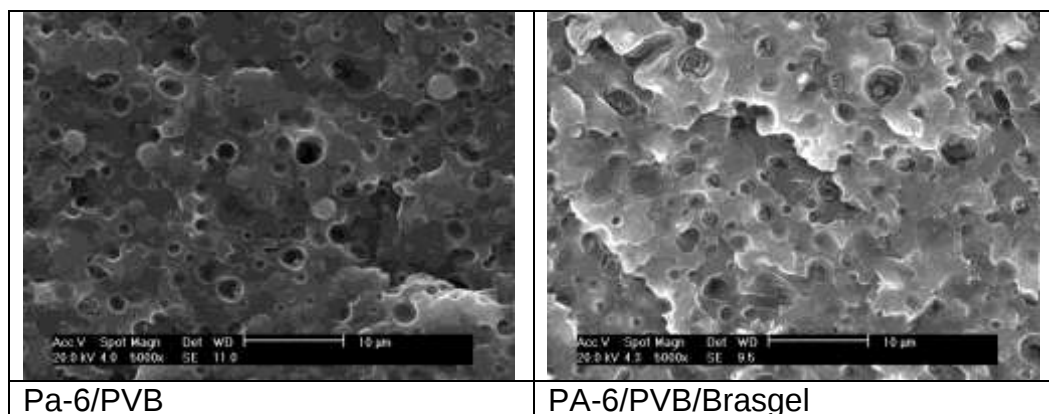


Figura.3 Imagem de MEV da Blenda pura e do compósito PA-6/PVB/Brasgel

Tabela 4. Quantificação da morfologia da blenda pura e com adição de argila.

Amostras	d_n (μm)	d_v (μm)	Polidispersividade (d_v/d_n)
PA-6/PVB (60/40)	1,53	2,48	1,62
PA-6/PVB/BRASGEL	0,79	2,22	2,81

Os resultados apresentados na Figura 3 e Tabela 3 mostram que há uma redução nos valores do diâmetro médio numérico da fase borrachosa quando a argila Brasgel foi adicionada a blenda o que indica que a argila pode estar atuando como agente compatibilizante. Entretanto foi observado um aumento nos valores de polidispersividade para o compósito, ou seja, a incorporação de argila a blenda esta reduzindo a uniformidade das gotas da fase dispersa (PVB). A Tabela 5 apresenta os resultados de DSC para as amostras de PA-6, PVB, PA-6/PVB e compósito Pa-6/PVB/Brasgel.

Tabela 5. Resultados de calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Amostras	Pico de Cristalização (°C)	Área do Pico de Cristalização (J/g)	Pico de Fusão (°C)	Área do Pico de Fusão (J/g)	X_c (%)
PA-6 2x	189	72	221	40	21
PVB	---	--	--	--	-
PA-6/PVB (60/40)	187	43	220	40	20
PA-6/PVB/BRASGEL	187	38	221	37	18

Os resultados apresentados na Tabela 5 mostram que não a variações significativas nas propriedades térmicas quando a argila é adicionada a poliamida tenacificada com borracha.

CONCLUSÕES

Misturas de PA-6/filme de PVB com e sem a adição de 5% em massa de argila Brasgel foram estudadas. Foi observado que a adição de argila diminui o diâmetro das gotas da fase dispersa (filme de PVB), entretanto a uniformidade do diâmetro das gotas é reduzido. A argila pode atuar como agente compatibilizante da mistura PA-6/filme de PVB. Resultados do ensaio de resistência ao impacto Izod com entalhe mostraram que os compósitos de Pa-6 tenaficada com borracha, com e sem argila, são materiais supertenazes uma vez que os valores de resistência ao impacto são maiores que 500J/m.

BIBLIOGRAFIA

- 1 CHA, J-Y.; LEE, C-H.; CHOE, S. Morphology and mechanical properties of nylon 6 toughened with waste poly(vinyl butyral) film. **Journal of Applied Polymer Science**, v.67, p.1531-40, 1998.
- 2 LEE, C-H.; CHA, J-Y.; CHOE, S. Effects of recycled poly(vinyl butyral) film on the morphology and mechanical properties of the blends containing polypropylene and nylon 6. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.4, n.2, p.161-9,1998.
- 3 CHA, J-Y.; LEE, C-H.; CHOE, S. The influence of scrap poly(vinyl butyral) film on the morphology and mechanical properties of nylon 6 toughened with SEBSg-MA. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.3, n.4, p.257-62,1997.
- 4 TJONG, S.C.; XU, S.A.; MAI, Y.W. Impact fracture toughness of short glass fiber-reinforced Polyamide 6,6 hybrid composites containing elastomer particles using essential work of fracture concept. **Materials Science & Engineering A**, v.347, p.338-45, 2003
- 5 KANG, T.J.; HWANG, S.D. Effect of matrix toughening on the mechanical properties of glass fibre reinforced composite. **Polymers & Polymers Composite**, v.4, n.4, p.217-24, 1996.
- 6 WU, S. Chain structure, phase morphology, and toughness relationships in polymers and blends. **Polymer Engineering and Science**, v.30, n.13, p.753-761, 1990.
- 7 UTRACKI, L.A.; **Polymer alloys and blends: thermodynamics and rheology**. Munich, Hanser, 1989. 356p.
- 8 DEMARQUETTE, N. R.; - Revisão e tendências. **Ciência e tecnologia**, ABM, 848-57, 1994.
- 9 BUCKNALL, C.B. **Toughened plastics**, Applied Science, Londres, 1977.
- 10 LAURA, D.M.; KESKKULA, H.; BARLOW, J.W.; PAUL, D.R., - Effect of glass fiber and maleated ethylene-propylene rubber content on tensile and impact properties of Nylon 6 **Polymer**, 41, 7165-74, 2000.

- 11 PERKINS, W.G.: Polymer Toughness and Impact Resistance. **Polymer Engineering and Science**, v. 39, n. 12, p. 2445-60, 1999
- 12 KHOSHKAVA, V.; DINI, M.; NAZOCKDAST, H. Study on Morphology and Microstructure Development of PA6 / LDPE / Organoclay Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, p. 197-203, 2012.
- 13 YOO, Y.; PARK, C.; LEE, S. G.; CHOI, K. Y.; KIM, D. S.; LEE, J. H.; - Influence of Addition of Organoclays on Morphologies in Nylon 6/LLDPE Blends, **Macromol. Chem. Phys**, 206, 878–884, 2005
- 14 TJONG S.C.; XU, S.A.; MAI, Y.W. Tensile deformation mechanism of Polyamide 6,6/SEBS-g-MA blend and its hybrid composites reinforced with short glass fibers. **Journal of Materials Science**, v.38, p.207-15, 2003.
- 15 SZÁZDI, L.; POOSGAY, A.; PUKÁNSZKY, B. Factors and processes influencing the reinforcing effect of layered silicates in polymer nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 345-359, 2007.

ABSTRACT

In this work, the effect of the incorporation of sodium smectite clay (Brasgel) in polyamide-6 toughened with Poly(vinyl butyral) film (PVB film) was evaluated. The composites contained 60 wt.% of PA-6, 40 wt.% of PVB film and 5 wt.% of clay, relative to the total weight of the mixture. The clay was pre-purified by sedimentation, and dried in spray-dryer at 150°C. The composites were obtained by extrusion, in two steps: Step 1 - mixture of PA-6 with clay (called master of PA-6) and Step 2 - mixture of master PA-6 with PVB film. The clay was characterized by thermal analysis, X-ray diffraction and X-ray fluorescence. The composites were characterized by mechanical testing (tensile and notched Izod impact strength) and scanning electron microscopy (SEM). The composites showed significant increase in the values of the notched Izod impact strength when compared to the ones for pure PA-6.

Key Words: Clay, Nanocomposites, Toughened Blends.