

EFEITO DA ADIÇÃO DE ARGILA ESMECTÍTICA SÓDICA CLOISITE NA⁺ NAS PROPRIEDADES MECANICAS DA BLENDAS PA-6/ FILME DE PVB

D. Moraes¹; N. R. Demarquette²; T. S. Valera³

*1,3 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*

2 Département de Génie Mécanique, Ecole de Technologie Supérieure Montreal, Canadá

email:douglasmorais@usp.br

RESUMO

Neste trabalho foi avaliado o efeito da incorporação da argila esmectítica sódica (Cloisite Na⁺) na blenda Poliamida-6/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. 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 a mistura PA-6/PVB/Cloisite apresentou um ganho de cerca de 20% no módulo de elasticidade quando comparada com a blenda sem adição de argila.

INTRODUÇÃO

Na literatura, tem sido reportada uma grande gama de trabalhos que tratam sobre técnicas para se aumentar a tenacidade de polímeros seja pela incorporação de fase borrachosa (Blendas) ou pela incorporação de partículas Inorgânicas^[1-5]. As blendas tenacificadas com borracha apresentam elevada resistência ao impacto, quando comparado a resistência da fase matriz pura e apresenta como efeito colateral a queda nos valores de módulo de elasticidade, uma solução para a perda em rigidez observada é a adição de cargas inorgânicas, que ao contrário da fase borrachosa, conferem ganho em rigidez, entretanto muitas vezes acompanhado por perdas na propriedade de resistência ao impacto^[6-12].

Novos materiais vêm sendo extensivamente estudada, como os nanocompósitos poliméricos, que são compostos por um polímero (fase matriz) ao qual é adicionada uma pequena

quantidade de carga (~3 a 10% em massa), em tamanho nanométrico (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.

Trabalhos relatam que quando argilas organofílicas são adicionadas a blendas poliméricas ocorre uma diminuição no tamanho da fase dispersa^[12, 13, 14]. Há três fatores majoritários que apresentam influência na morfologia final da mistura quando se adiciona cargas inorgânicas a uma mistura polimérica: Quantidade de Carga; Tipo de interação entre matriz / carga e o tipo de modificador da carga. Ao fixar a quantidade de argila presente na mistura, os autores propuseram dois mecanismos para o controle do tamanho de gota (fase dispersa): Aumento da viscosidade e Aumento da interação entre as duas fases atuando como compatibilizante^[15, 16]. A blenda formada por PA-6/Filme de PVB foi extensivamente estudada por VALERA [17] e apresenta melhorias significativas nas propriedades de impacto da Poliamida-6, com aumentos de cerca de 100% em relação a PA-6 pura. Entretanto, apresenta uma queda nos valores de módulo de elasticidade em função do aumento da concentração de fase borrachosa. Este trabalho tem por objetivo estudar o efeito da incorporação de efeito da adição de argila esmectítica Cloisite NA⁺ em poliamida-6 tenacificada com filme de PVB nas propriedades mecânicas e térmicas.

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 Cloisite Na, doada pela Bentonit União Nordeste (BUN).

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 $T1=T2=T3=240^{\circ}\text{C}$ e $T5=250^{\circ}\text{C}$. 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^+ , foi 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 Difratometro Modelo XPERT-MPD, com radiação $K\alpha$ 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 $45^{\circ}\pm 1^{\circ}$. 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 Cloisite Na^+ por fluorescência de Raio-x.

Tabela 1. Análise de fluorescência de Raio-x da argila Cloisite Na^+ .

Oxidos	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	MnO	MgO	CaO	Na₂O	K₂O	TiO₂	P₂O₅	PF*
(% em massa)	60,9	21,2	11	<0,10	2,18	0,51	3,46	<0,10	0,12	<0,10	6,67

* Perda ao fogo(1050°C por 1h)

Os resultados da análise de fluorescência de Raio-x mostram que a argila apresenta baixos teores de ferro e que trata-se de uma argila predominantemente montmorilonita. A Figura 1 apresenta uma micrografia de MEV da argila Cloisite Na⁺.

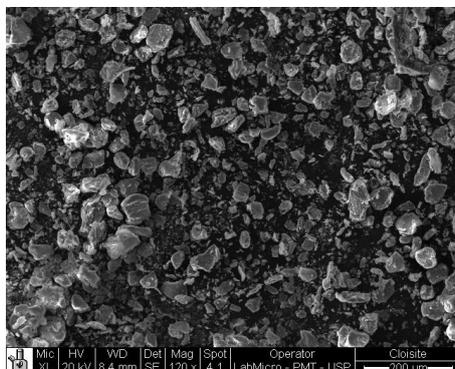


Fig 1. Micrografia de MEV da argila Cloisite Na⁺.

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 PA-6 pura, PA-6/ Cloisite Na⁺, blenda PA-6/PVB (60/40) e para o compósito PA-6/PVB/ Cloisite Na⁺ (60/40/5).

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

Amostras	Módulo de Elasticidade (MPa)	Tensão Maxima (MPa)	Alongamento na Tensão Maxima (%)	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 PA-6/Cloisite Na⁺	3500 ± 80	50 ± 1	2 ± 1	50± 2	7± 1	79 ± 6
PA-6/PVB/ Cloisite Na⁺	1000 ± 90	20 ± 1	9 ± 1	29 ± 1	120± 10	1151 ± 72 (No break)

*No Break- Fratura incompleta obtida com extensão inferior a 90 % (ASTM D256-10).

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

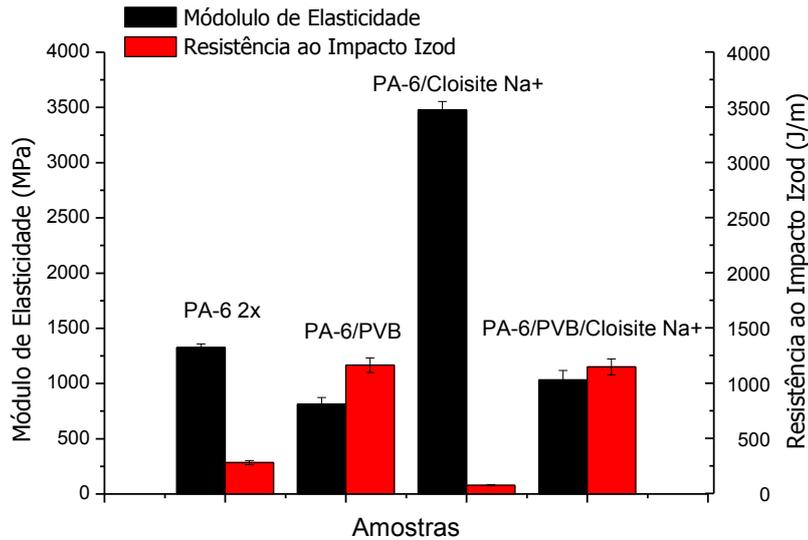


Fig. 2 Resultados de resistência a tração e resistência ao impacto Izod com entalhe.

Os resultados apresentados na Tabela 2 e Figura 1 que ao incorporar 5% de argila à PA-6 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, com incorporação da argila a blenda foi observado um aumento nos valores do módulo de elasticidade enquanto que a perda nos valores de resistência ao impacto podem ser desprezadas.

A Figura 3 apresenta os resultados de difração de raios-X (DRX) da Argila Cloisite Na⁺, Master PA-6/ Cloisite Na⁺ e Compósito PA-6/PVB/ Cloisite Na⁺. As setas na Figura 3 indicam que o pico principal, correspondendo ao plano (001) da argila e os valores de espaçamento basais (d) (001) da argila, antes e após a mistura com os polímeros. A Tabela 3 apresenta um resumo dos resultados de DRX.

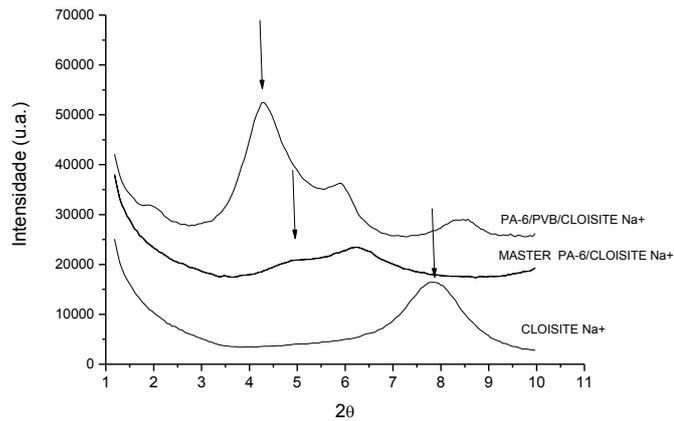


Fig 3. Análise de DRX.

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	2θ(°)	d ₀₀₁ (nm)
Cloisite Na ⁺	7,79	11,39
MASTER PA-6 Cloisite Na ⁺	4,88	18,12
PA-6/PVB/ Cloisite Na ⁺	4,25	20,76

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 aumento no 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 PA-6 e sofre novo processamento para a obtenção do compósito PA-6/PVB/ Cloisite Na⁺. A Figura 3 apresenta micrografias de MEV para as amostras PA-6/PVB e PA-6/PVB/ Cloisite Na⁺.

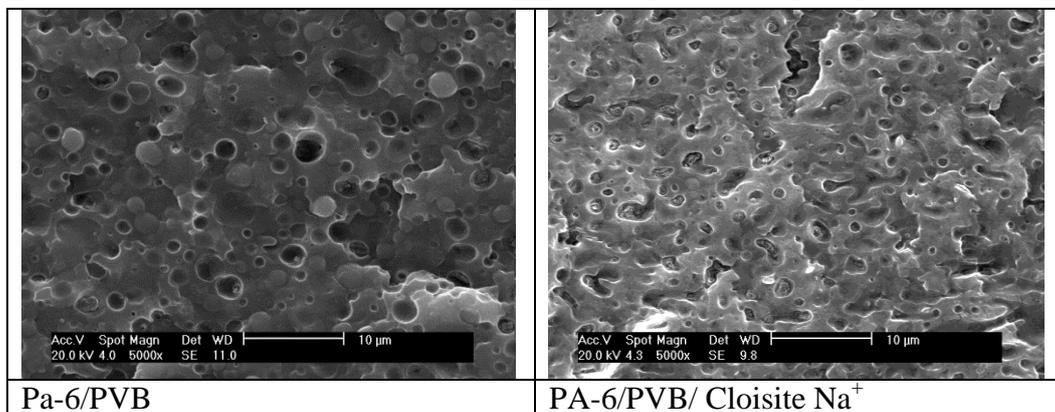


Fig.4 Imagem de MEV da Blenda PA-6/PVB e do compósito PA-6/PVB/ Cloisite Na⁺

A Tabela 4 apresenta os resultados da quantificação da morfologia das amostras apresentadas na figura 4.

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/ Cloisite Na⁺	0,91	2,20	2,42

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 Cloisite Na⁺ 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/ Cloisite Na⁺.

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/ Cloisite Na⁺	185	41	221	40	20

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 Cloisite Na⁺ 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. Foi observada uma recuperação nos valores de modulo de elasticidade quando a argila foi adicionada a blenda. 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 tenacificada com borracha, com e sem argila, são materiais supertenazes uma vez que os valores de resistência ao impacto são maiores que 500J/m. O nanocomposito PA-6/ Cloisite Na⁺ apresentou ganho de superior a 100% no valor do modulo de elasticidade quando comparada a fase PA-6 pura. Os resultados de análise térmica não mostraram variações significativas quando a argila foi adicionada a PA-6 e a Blenda PA-6/PVB para a obtenção do compósito PA-6/PVB/ Cloisite Na⁺

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 fiberreinforced 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.
- 6WU, S. Chain structure, phase morphology, and toughness relationships inpolymers 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.
- 16 Bousmina, M.; - Study of Intercalation and Exfoliation in Polymer Nanocomposites, **Macromolecules**, 39, 4259-4263, 2006.
- 17 Valera, T. S.; Demarquette, N. R.; - Polymer Toughening Using Residue of Recycled Windshields: PVB film as impact modifier, **European Polymer Journal**. 44, 755 - 768, 2007.

EFFECT OF THE ADDITION OF CLOISITE Na⁺ SODIUM SMECTITE CLAY IN MECHANICAL PROPERTIES OF BLEND PA-6/ PVB FILM

ABSTRACT

In this work, the effect of the incorporation of sodium smectite clay (Cloisite Na⁺) 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 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.