

# PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS DE NYLON6/ARGILA ORGANOFÍLICA POR INTERCALAÇÃO POR FUSÃO

**Código do Trabalho: 12033**

*Os nanocompósitos apresentam um grande número de vantagens sobre os compósitos poliméricos tradicionais. Esses últimos normalmente requerem um conteúdo alto (>10% em peso) de carga inorgânica para se obter as propriedades mecânicas desejadas. Por isso, os compósitos têm alta densidade e processabilidade difícil. Por outro lado, os nanocompósitos podem apresentar propriedades térmicas e mecânicas melhoradas, resistência química e baixa permeabilidade a gases, com pequenas quantidades de argila. Compósitos de Nylon6/argila organofílica foram preparados pela técnica de intercalação por fusão a partir de uma argila bentonita sódica que foi tratada com um sal quaternário de amônio do tipo brometo de cetil trimetil amônio. Os compósitos foram preparados em um extrusora de rosca dupla contra-rotacional acoplada a um Haake Blucher 90, com 3 e 6 % em peso de argila. Antes da mistura na extrusora, um “master” de nylon6/argila foi produzido. O produto obtido foi incorporado em nylon6 durante a extrusão para promover uma dispersão melhor da argila na matriz. Os resultados mostraram mudanças significativas no processamento do nylon6 e um aumento na viscosidade quando comparados à argila não modificada e o nylon6 puro.*

*Palavras-chave: nanocompósitos, nylon6, bentonita, argila organofílica*

## INTRODUÇÃO

Nanocompósitos com matrizes poliméricas diferentes vêm sendo produzidos por diversos grupos de pesquisa. Polímeros como: poliestireno, poli(metacrilato de metila), nylons, poliolefinas, etc, estão sendo utilizados como matrizes para nanocompósitos com argila (LeBaron, 1999; Cho, 2001; Davis, 2003 e Dennis, 2001). Os nanocompósitos apresentam várias características que os diferenciam dos demais compósitos, entre elas, capacidade de reforço de matrizes poliméricas superior a de agentes de reforço tradicionais como partículas, fibras, para concentrações baixas de material inorgânico e apresentam interface difusa entre a fase orgânica e inorgânica devido à grande interação entre os componentes. Por isso, eles podem ser usados para fabricação de recobrimentos, fibras, partes de automóveis, etc (Zilg, 2000). Considerando as dimensões das cadeias do polímero e seus arranjos cristalinos, pode ser dito que todos os polímeros têm estrutura em escala nanométrica

e que suas propriedades mecânicas são governadas pelas interações das nanoestruturas umas com as outras. Portanto, a boa interação entre um componente e outro é extremamente necessária. A argila mais comumente usada para a obtenção de nanocompósitos é a argila do grupo mineral das esmectitas, a montmorilonita (MMT) que é altamente hidrofílica e pode se tornar organofílica quando sintetizada com sais quaternários de amônio que contenham 12 (doze) ou mais carbonos em sua cadeia (Sharmasarkar, 2000). As camadas desse silicato são acopladas através de forças de Van de Waals e de dipolo fracas e os cátions  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Na}^+$  presentes nas camadas podem ser trocados por cátions tais como íons alquilamônio via reação por troca de íon, tornando assim a argila inorgânica em organofílica (Liu, 2001). As organofílicas apresentam a propriedade de inchar em solventes orgânicos específicos e também de fornecer dispersões tixotrópicas, em baixas concentrações de argila e podem ser utilizadas como componentes tixotrópicos em fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de óleo e nas indústrias de tintas, adesivos, cosméticos, etc. (Valenzuela Diaz, 1999; Jones, 1983 e Laba, 1993). Os nanocompósitos podem ser obtidos por intercalação por fusão direta do polímero, onde as cadeias desse se difundem entre os espaços das camadas da argila, por meio de técnicas normais de processamento tais como extrusão (Cho, 2001). O nylon6 (Ny6) é um polímero semicristalino e, devido às suas características, está inserido na classe dos plásticos de engenharia. Ele apresenta elevada tenacidade acima de sua Tg, elevada rigidez, boa resistência à abrasão, boa resistência a solventes hidrocarbonetos, entre outras. Sua baixa viscosidade no estado fundido torna-o um material adequado para moldagem por injeção de produtos complexos. Além disso, ele apresenta funcionalidade inerente, através dos grupos terminais aminas ou carboxílicos e as amidas, o que o torna um polímero excelente para processos reativos (Araújo, 2001). Este trabalho tem como objetivo obter argilas organofílicas e introduzi-las na matriz de nylon6 para melhoramento de suas propriedades.

## **EXPERIMENTAL**

Os materiais usados neste estudo foram: nylon6, Technyl C216 da Rhodia, argila bentonita sódica Brasgel PA, na forma de um pó fino, fornecida pela Bentonit União Nordeste e o sal quaternário de amônio BCTA (Brometo de Cetil Trimetil Amônio). As argilas organofílicas foram obtidas segundo o método de Valenzuela Diaz (1999) e Liu (2001), na proporção de 80 meq/100g. As amostras de argila foram caracterizadas por análise química a partir de Fluorescência de raios-X (Aparelho EDX-900), difração de raios-X (Aparelho Philips, modelo X'Pert, com radiação de  $\text{Cu K}\alpha$ , 40Kv/40mA, da UFRJ) e espectroscopia no infravermelho (marca Avatar TM 360 FT-IR, na faixa de 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , da UFCG). As argilas, com e sem tratamento, foram misturadas com o Ny6 na proporção de 3 e 6 % em peso de argila, em uma extrusora de rosca dupla contra-rotacional, acoplada a um reômetro de torque da Haake Blucher. Para favorecer uma melhor dispersão na extrusora, um "master" foi produzido na proporção de 50/50 % (Ny6/argila) em um misturador interno do reômetro de torque da Haake Blucher. As condições de processamento foram: temperatura de 240 °C e velocidade de 60 rpm. O material extrusado foi granulado em um moinho de facas, secado e processado em prensa hidráulica a 230 °C, na forma de corpos de prova de tração segundo norma ASTM D638, sob pressão de 12 toneladas. Para o ensaio de tração, foi utilizada uma Máquina Universal de ensaios Lloyd Instruments, com célula de carga de 10 KN, a uma velocidade de 50 mm/min. As propriedades obtidas foram módulo de elasticidade, resistência máxima à tração e alongamento na ruptura. Os resultados foram reportados a partir de uma média de cinco corpos de prova de tração. A análise térmica foi realizada em um equipamento de DSC, marca Shimadzu, modelo DSC-50, da temperatura ambiente até a temperatura de 360 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de ar. Antes de cada etapa de processamento, os materiais contendo nylon foram secados em estufa a 80 °C por 48 horas.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela (1) apresenta a composição química elementar da argila Brasgel, natural (AST) e tratada (ACT) com o sal quaternário de amônio BCTA. A amostra natural (AST) apresentou um teor de  $\text{SiO}_2$  superior a 60% e teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  superiores a 10 e 8%, respectivamente. A amostra tratada (ACT) apresenta valores inferiores.

Tabela 1. Composição química elementar da argila bentonita

Composição	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{SO}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Br	Perda ao fogo
Amostra									
Brasgel nat. (AST)	63,63	10,18	8,14	1,72	2,00	1,09	0,06	-	12,64
Brasgel trat. (ACT)	46,90	8,22	-	0,68	1,41	0,92	0,05	4,31	37,06

A Figura (1) mostra os difratogramas de raios-X das argilas com e sem tratamento com o sal brometo. Pode ser observado que a argila bentonita sem tratamento (AST) apresentou uma distância interplanar  $d_{001}$  de 14,3 Å, enquanto que a argila com tratamento (ACT) apresentou um valor de distância interlamelar de 21 Å, evidenciando assim a efetiva intercalação do cátion quaternário de amônio nas argilas preparadas.

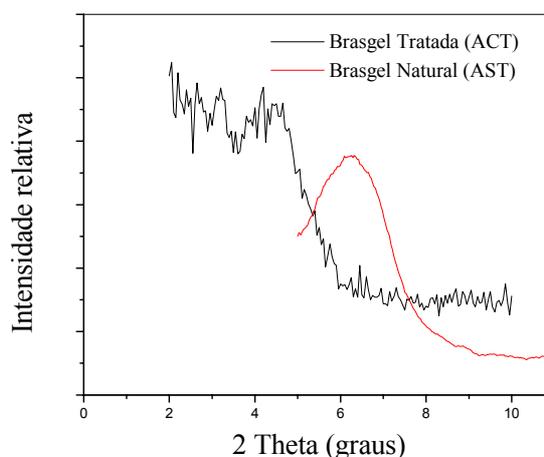


Figura 1. Difratogramas de raios-X da argila bentonita sem tratamento e tratada com o sal Brometo.

A Figura (2) mostra os espectros de infravermelho (IV) das argilas natural e tratada. Em  $3632\text{ cm}^{-1}$ , observa-se a frequência de vibração dos grupos OH da bentonita e em  $3435\text{ cm}^{-1}$ , as vibrações correspondentes ao grupo  $\text{H}_2\text{O}$ . Um pico complexo a  $1048\text{ cm}^{-1}$  está relacionado com as vibrações dos grupos SiO. Os picos característicos das camadas octaédricas são freqüentes nas faixas de 920, 800 e  $525\text{ cm}^{-1}$  e estão presentes na amostra natural e tratada com o sal. Para a argila tratada com o sal brometo, novas bandas são observadas na faixa de  $3629\text{ cm}^{-1}$  que indicam a presença de vibrações do grupo NH. O par de bandas na faixa de 2846 e  $2918\text{ cm}^{-1}$  são as vibrações de estiramento simétricas e assimétricas do grupo  $\text{CH}_2$  e a banda na faixa de  $1459\text{ cm}^{-1}$  indica a vibração de flexão do grupo  $\text{CH}_2$  (Valenzuela Diaz, 2001).

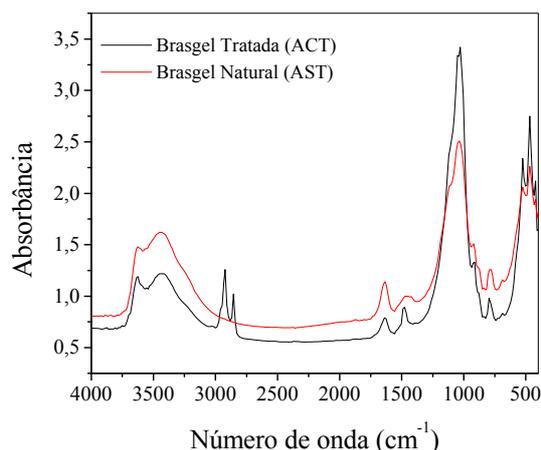


Figura 2. Espectros de IV da argila bentonita sem tratamento e tratada com o sal Brometo.

A Tabela (2) apresenta os resultados das propriedades mecânicas obtidas para os compósitos. A Figura (3) mostra o comportamento do módulo de elasticidade em (a), da resistência à tração em (b) e do alongamento na ruptura em (c) para os compósitos e para o Ny6 puro. Pode-se observar que a rigidez do material aumenta com o teor de argila. Para os compósitos de nylon6/argila sem tratamento, observa-se um aumento no módulo de elasticidade e uma redução na resistência à tração. Um aumento significativo (>100%) é observado para o teor de 3% em peso de argila tratada com o sal brometo e, conseqüentemente, uma diminuição significativa para o alongamento na ruptura. Tanto para o módulo quanto para o alongamento, o aumento do teor de argila tratada (3 para 6%) não parece afetar essas propriedades. Provavelmente, houve uma boa dispersão e interação da argila organofílica na matriz de nylon 6, favorecendo ao aumento da rigidez da matriz. A dispersão e boa interação são necessárias para que haja transferência de tensões da matriz para o reforço. O processo de prensagem utilizado para moldar os compósitos não favoreceu à dispersão necessária. Isso poderia ser obtido por meio de moldagem por injeção, onde os resultados estarão sendo apresentados em um próximo trabalho. O termo nanocompósito poderia ser empregado nesse trabalho, entretanto a confirmação da nanoestrutura só pode ser visualizada por meio de microscopia eletrônica de transmissão. Esses resultados também serão apresentados em breve.

Tabela 2. Propriedades mecânicas dos compósitos Nylon6/argila (com e sem tratamento) e do Nylon6 puro

Material	Módulo de elasticidade (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
Nylon6	672,35 ± 37,9	48,34 ± 2,9	237,72 ± 24,13
Ny6/AST (3%)	1033,4 ± 99,2	41,9 ± 2,4	38,06 ± 7,62
Ny6/AST (6%)	1825,4 ± 191	36,07 ± 1,60	23,83 ± 4,14
Ny6/ACT (3%)	1424,7 ± 80,2	44,00 ± 1,18	16,14 ± 1,25
Ny6/ACT (6%)	1469,6 ± 65,24	40,44 ± 1,92	8,87 ± 1,70

AST – Argila sem tratamento;

ACT – Argila com tratamento (argila organofílica)

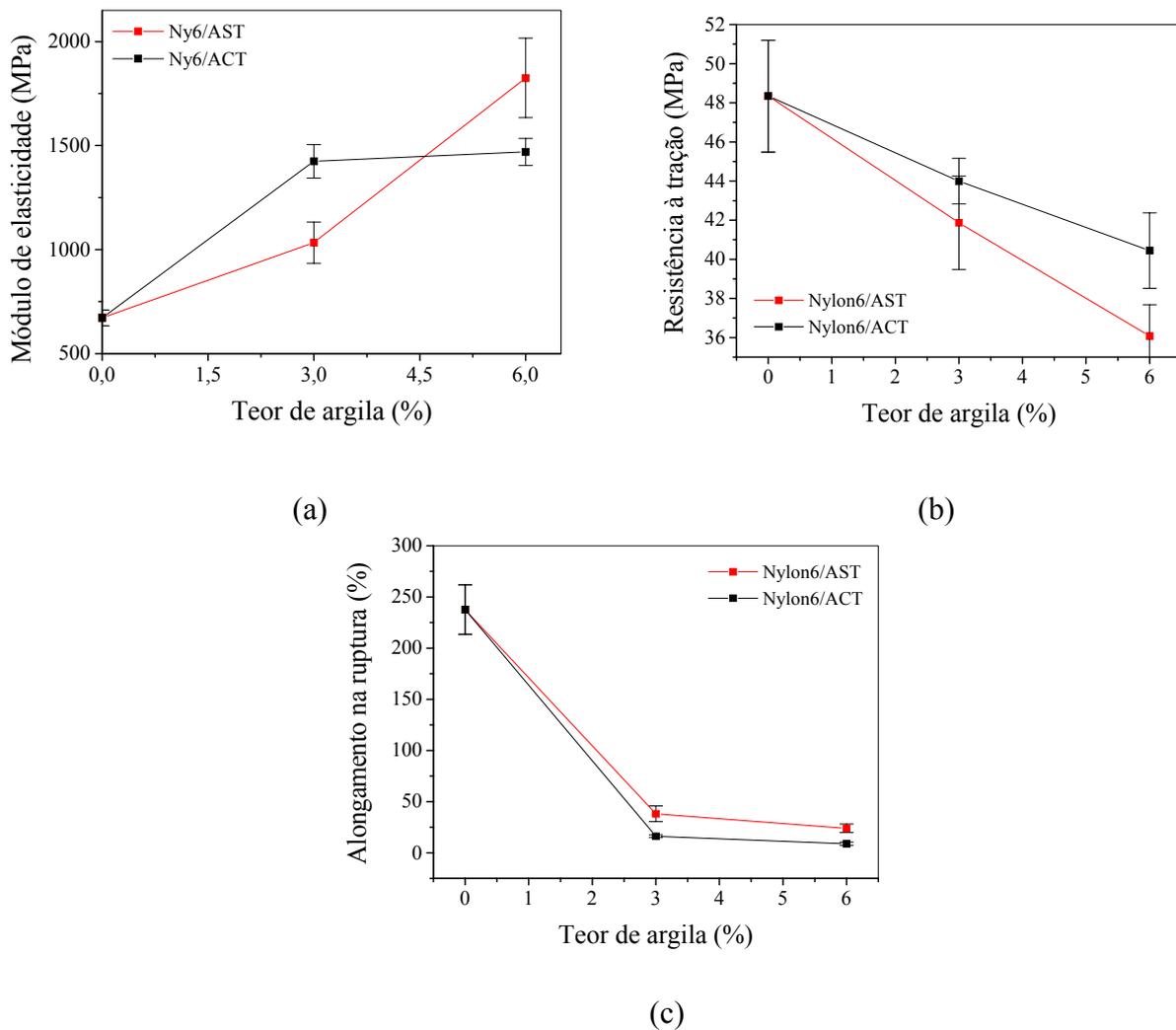


Figura 3. Propriedades mecânicas dos compósitos Nylon6/argila (com e sem tratamento) em função do teor de argila: (a) módulo de elasticidade, (b) resistência à tração e (c) alongamento na ruptura.

As propriedades térmicas do nylon 6 e dos compósitos foram estudadas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e as curvas são apresentadas na Fig. (4).

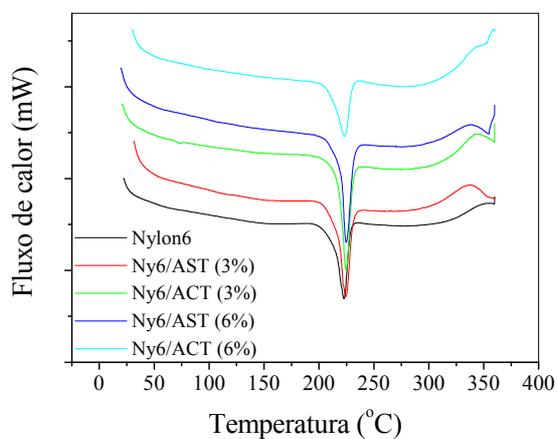


Figura 4. Comportamento térmico obtido por DSC para o nylon 6 puro e seus compósitos.

Os resultados indicam que a presença da argila não afeta o comportamento térmico do nylon6. Aparentemente, o pico de fusão dos compósitos ocorre a uma temperatura levemente maior que a do nylon puro, isto pode ser devido a um efeito de nucleação das argilas no nylon, causando um aumento na cristalização.

## CONCLUSÕES

Compósitos de nylon6/argila organofílica foram preparados nas composições de 3 e 6% em peso de argila, usando uma extrusora de rosca dupla contra-rotacional. Os resultados de difração de raios-X e espectroscopia no infravermelho indicam a efetiva intercalação do sal quaternário de amônio na amostra de bentonita estudada, obtendo-se assim a argila organofílica. A adição de argila organofílica em nylon6 aumenta significativamente o módulo de elasticidade e não afeta as propriedades térmicas da matriz.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à RENAMI (Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces) pelo apoio financeiro, à Rhodia pela doação do Ny6 e à Bentonit União Nordeste pela doação da argila.

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

- Araújo, E.M., 2001, “Tenacificação da poliamida 6 com ABS por meio da Técnica de Compatibilização *in situ* com o uso de Copolímeros Acrílicos Reativos”, Tese de Doutorado, São Carlos, 207p.
- Cho, J.W., Paul, D.R., 2001, *Polymer*, p. 42.
- Davis, R.D., Gilman, J.W., VanderHart, D.L., 2003, *Polymer*, v. 79, p. 111.
- Dennis, H.R., Hunter, D.L., Cheng, D., Kim, S., White, J.L., Cho, J.W., Paul, D.R., 2001, *Polymer*, v. 42, P.9513.
- Jones, T.R., 1983, “The properties and uses of clays which swell in organic solvents”, *Clay minerals*, v.18.
- Laba, D., 1993, “Rheological properties of cosmetics and toiletries”, New York.
- LeBaron, P.C., Wang, Z., Pinnavaia, T.J., 1999, *Applied Clay Science*, v. 15, p. 11.
- Liu, X., Wu, Q., 2001, *Polymer*, v. 42, p.10013.
- Sharmasarkar, S., Jaynes, W.F., Vance, G.F., 2000, *Water Air Soil Pollution*, v. 119, p. 257.
- Valenzuela Diaz, F.R., 1999, “Obtenção de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica e do sal quaternário de amônio ARQUAD 2HT-75”, *Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, Florianópolis-SC.
- Valenzuela Diaz, F.R., 2001, “Preparation of organophilic clays from a Brazilian Smectitic clay”. In: *Key Materials*, v.189-191, p. 203.
- Zilg, C., Reichert, P., Dietsche, F., Engelhardt, T., Mülhaupt, R., 2000, *Plástico Industrial*, p. 64.

## DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído nesse trabalho.

## PREPARATION OF NYLON6/ORGANOCLAY COMPOSITES BY MELT INTERCALATION METHOD

**Edcleide Maria Araújo<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Universidade Federal de Campina Grande/Departamento de Engenharia de Materiais, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, CEP. 58109-970, [edcleide@dema.ufcg.edu.br](mailto:edcleide@dema.ufcg.edu.br)

**Pollyana Monteiro da Silva<sup>2</sup>**

<sup>2</sup> Alunos de IC do Curso de Engenharia de Materiais/UFCG, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, CEP. 58109-970

**Tomás Jeferson Alves de Melo<sup>1</sup>**  
**Lisiane Navarro de Lima Santana<sup>1</sup>**  
**Gelmires de Araújo Neves<sup>1</sup>**  
**Mauri Machado de A'vila Júnior<sup>2</sup>**  
**Elvia Leal<sup>2</sup>**

**Abstract.** Nanocomposites have a number of advantages over traditional polymer composites. Conventional composites usually require a high content (>10 wt.%) of the inorganic filler to impart the desired mechanical properties. For this reason, they have high density and processability worse. In contrast, nanocomposites can present enhanced thermal and mechanical properties, chemical resistance and low gas permeability with even a small amount clay. Nylon6 (Ny6)/organoclay composites have been prepared by melt intercalation technique from Na<sup>+</sup> bentonite that was treated with cethyl trimethyl ammonium bromide quaternary ammonium salt. Composites were prepared using a Haake Blucher counter-rotating twin screw extruder, with 3 and 6 wt.% of clay. Before mixing in extruder, a “master” with 50/50 wt.% Ny6/clay was produced. The obtained product was incorporated in nylon6 during the extrusion to promote a better dispersion of the clay in Ny6 matrix. The results showed significant changes on the processing of the nylon6 and a increase in the viscosity as compared with unmodified clay and the neat nylon6.

**Keywords:** nanocomposites, nylon6, bentonite