

Propriedades Mecânicas e Reológicas de Nanocompósitos de Poliamida 6 com Argila Organofílica Nacional

Renê Anísio da Paz, Amanda Melissa Damião Leite, Edcleide Maria Araújo, Tomás Jeferson Alves de Melo
Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UFCG

Luiz Antonio Pessan, Fábio Roberto Passador
Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar

Resumo: Nanocompósitos de poliamida 6 com argila organofílica foram preparados pelo método de intercalação no estado fundido. Foram estudadas as propriedades reológicas e mecânicas de nanocompósitos com argila nacional. A argila utilizada foi tratada com o sal quaternário de amônio (Cetremide) e foi caracterizada por Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) e difração de raios X (DRX). Os resultados evidenciaram a incorporação do sal na argila e sua organofilização. Para a obtenção dos nanocompósitos, foram preparados concentrados de PA6/argila (1:1) em (m/m) e estes foram adicionados na poliamida 6, em quantidade de 3% de argila no composto final, utilizando uma extrusora de rosca dupla corrotacional. Posteriormente, as amostras foram moldadas por injeção e caracterizadas por: reometria capilar, DRX, MET e ensaios mecânicos (tração e impacto). Os resultados de reometria capilar mostraram que a presença da argila organofílica na PA6 aumentou a viscosidade dos sistemas. Por DRX e MET, foi verificado que todos os sistemas apresentaram predominância de estrutura esfoliada. As propriedades mecânicas sob tração foram melhores do que as da poliamida 6.

Palavras-chave: *Nanocompósitos, poliamida 6, argila organofílica.*

Mechanical and Rheological Properties of Nanocomposites of Polyamide 6 with National Organoclay

Abstract: Nanocomposites of polyamide 6 with organoclay were prepared by melt intercalation and their rheological and mechanical properties were studied. The clay was treated with the quaternary ammonium salt (Cetremide) and characterized by Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD). The results showed the incorporation of salt in the clay and its organophilization. A master was prepared with PA6/clay (1:1) by weight and this was added to the pure polyamide 6 to reach the nominal proportion of 3% of clay, using a corrotacional twin screw extruder. The samples were molded by injection and characterized by: capillary rheometry, XRD, TEM and mechanical testing (tensile and impact). The results of capillary rheometry showed that the presence of organoclay in the PA6 increased the viscosity of the systems. With XRD and TEM, it was verified that all systems presented predominantly exfoliated structure. The tensile properties of the nanocomposites were better than those of pure polyamide 6.

Keywords: *Nanocomposites, polyamide 6, organoclay.*

Introdução

No início da década de 60, a literatura começou a reportar o desenvolvimento dos primeiros nanocompósitos de polímero/argila. Desde então, até os dias atuais, vem-se dando muita atenção aos nanocompósitos poliméricos, especialmente os desenvolvidos com silicatos em camada, devido à grande necessidade de materiais modernos de engenharia e ao fato dos polímeros puros não apresentarem o comportamento ou as propriedades necessárias para determinadas aplicações^[1-6]. De acordo com Sinha Ray & Okamoto^[7], duas grandes pesquisas estimularam o interesse de pesquisadores acadêmicos e da indústria nesses materiais: Na primeira, o grupo Toyota reportou o desenvolvimento de nanocompósitos de poliamida 6/montmorilonita com pequenas quantidades de silicato e melhoramento significativo das propriedades mecânicas e térmicas; e a segunda, realizada por Vaia et al.^[8], citada pelos mesmos autores, relata a possibilidade de utilizar

diversos polímeros no estado fundido com silicatos em camadas sem o uso de solventes orgânicos.

Nanocompósitos poliméricos compreendem uma classe de materiais onde substâncias inorgânicas de dimensões nanométricas, tais como argilas e outros minerais, são finamente dispersos dentro de uma matriz polimérica^[9,10]. Os híbridos orgânico/inorgânico exibem melhores propriedades quando comparados com os polímeros puros ou aos compósitos convencionais, tais como maior módulo de elasticidade e resistência à tração, maior resistência a solventes e ao fogo e boas propriedades óticas, magnéticas e elétricas^[11]. A melhora nas propriedades desses materiais é alcançada com uma fração volumétrica de carga pequena (1-10%), e devido à elevadíssima razão de aspecto da carga, ou seja, relação comprimento/diâmetro que é alto e que aumenta a interação com o polímero. Além do mais, os nanocompósitos poliméricos possuem a vantagem

adicional de poderem ser processados com as técnicas e equipamentos convencionais utilizados para polímeros^[12].

Para que a argila esteja uniformemente dispersa no polímero e haja boa interação interfacial entre a matriz polimérica e o silicato, tratamentos superficiais das argilas com sais orgânicos são indispensáveis para que esta se torne organofílica, isto é, tenha uma maior interação com polímeros orgânicos e, dessa forma, o material obtido apresente melhor desempenho^[13].

Esses materiais podem ser produzidos por polimerização *in situ*, intercalação por solução e intercalação por fusão. Esta última técnica tem sido bastante utilizada devido ao material ser processado sem a necessidade do uso de solventes, o que é interessante do ponto de vista ambiental, econômico e comercial. Pode-se obter microcompósitos (compósito convencional), nanocompósitos intercalado e esfoliado ou delaminado^[14].

Vários tipos de matrizes poliméricas têm sido empregadas na preparação de nanocompósitos polímero/argila, dentre elas: poliamida 6 (PA6), polipropileno (PP), polietileno (PE), poliestireno (PS), poliuretano (PU), polímeros vinílicos como o poli(metacrilato de metila) (PMMA), policarbonato (PC), etc.^[15,16].

Hejazi et al. prepararam nanocompósitos de PP/EPDM/PP-g-MA (Polipropileno; copolímero de etileno, propileno e dieno e polipropileno enxertado com Anidrido Maleico) reforçados com 1, 3, 5 e 7% de montmorilonita organo-modificada (OMMT). As análises reológicas, a difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão revelaram um ótimo grau de dispersão da OMMT nos nanocompósitos contendo 3% de carga. Verificou-se que aumentando-se o conteúdo de OMMT, o módulo de elasticidade e resistência à tração aumentaram, mas a resistência ao impacto diminuiu. As melhores propriedades foram observadas com 3% de OMMT, o que está em conformidade com os resultados das análises reológicas. As variáveis de processamento, tais como o efeito do tempo de mistura e velocidade da rosca, foram analisadas e correlacionadas às propriedades mecânicas e reológicas dos nanocompósitos^[17].

O objetivo deste estudo foi preparar nanocompósitos de poliamida 6 com argila organofílica nacional e avaliar suas propriedades mecânicas e reológicas, a partir de nanocompósitos preparados com duas velocidades de roscas e duas roscas. Um grupo de pesquisadores da UFCG vem incorporando uma argila da região da Paraíba e estudando os efeitos dessa nanocarga em diversos polímeros com o objetivo de agregar valores a esse bem natural da região. O que diferencia este do estudo dos demais pesquisadores é que o processo de organofiliação da argila é realizado nos laboratórios da UFCG, enquanto que a grande maioria utiliza argilas industriais importadas.

Experimental

Materiais

Foi utilizada a argila Bentonítica Brasgel PA (sódica), com capacidade de troca catiônica = 90 meq/100 g, passada em peneira ABNT n.º 200 (D = 74 µm), fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN), localizada na cidade de Campina Grande, PB. Devido ao

argilomineral predominante ser a montmorilonita, a argila foi denominada de MMT (argila sem tratamento). Objetivando torná-la compatível com a matriz polimérica, os íons de sódio presentes entre as lamelas da argila foram trocados por íons de amônio, produzindo a OMMT (denominada de argila organofílica). A troca foi realizada utilizando-se o sal quaternário de amônio Cetremide (Brometo de hexadeciltrimetil amônio), fornecido pela Vetec/SP, que passou por um tratamento, baseando-se na CTC da argila, conforme procedimento reportado por Araújo et al. e Paz et al.^[18,19]. A matriz polimérica utilizada foi a poliamida 6 (Technyl C216) fornecida pela Rhodia/SP, sob a forma de grânulos de coloração branca. Todos os materiais contendo poliamida foram secados em estufa a vácuo, a 80 °C, por 24 horas.

Métodos

A argila organofílica foi produzida a partir de reação de troca de cátions, onde os íons de sódio presentes na argila foram trocados por íons de amônio do sal quaternário.

A argila organofílica (OMMT) foi obtida por meio de dispersões aquosas contendo 32 g de argila Brasgel PA, ou seja, argila sem tratamento (MMT). Uma solução foi preparada contendo 10,50 g de sal quaternário de amônio Cetremide (brometo de hexadeciltrimetil amônio) e 31,50 mL de água destilada. Em seguida, a solução foi adicionada em um recipiente contendo 1600 mL de água destilada, aquecida a 80 °C, sob agitação mecânica por 20 minutos. Após isso, os recipientes foram fechados e mantidos à temperatura ambiente por 24 horas. Após esse tempo, o material obtido foi filtrado e lavado com 2.000 mL de água destilada, para ser retirado o excesso de sal não incorporado, empregando-se funil de Büchner com kitassato, acoplado a uma bomba de vácuo com pressão média de 635 mmHg. Os aglomerados obtidos após a filtração foram secados em estufa a 60 ± 5 °C por um período de 48 horas. Em seguida, foram desagregados manualmente com o auxílio de almofariz até a obtenção de materiais pulverulentos, os quais foram passados em peneira ABNT N.º 200 (D=74 µm) para serem caracterizados^[18-20].

Para a produção dos nanocompósitos de poliamida foi preparado um concentrado (1:1), ou seja, 50% de PA6 e 50% de argila em misturador interno acoplado ao Reômetro de Torque System 90 da Haake-Büchler, Roller rotors – Rheomix, operando-se a 240 °C, 60 rpm por 10 minutos, o qual foi triturado em moinho de facas e adicionado à matriz polimérica, em teores nominais de 3% em massa de argila.

A mistura foi processada em extrusora de rosca dupla corrotacional Werner-Pfleiderer ZSK 30, utilizando-se temperatura de 220 °C na 1ª zona e 240 °C nas demais zonas de aquecimento. As velocidades de rotação das roscas foram de 100 e 200 rpm e taxa de alimentação de 5 kg/h e dois perfis de rosca R1 e R2. As roscas foram compostas de vários elementos de transporte, porém a diferença entre elas está na zona de mistura, ou seja, a rosca R1 apresenta apenas um bloco e a rosca R2 dois blocos com elementos de malaxagem, seguido por um elemento de passo esquerdo. Para efeito de comparação, a

poliamida 6 pura foi extrudada sob as mesmas condições de mistura. As amostras foram nomeadas: 5100R1, que significa: taxa de alimentação de 5 kg/h, velocidade de 100 rpm e rosca R1. As demais amostras seguem o mesmo padrão de nomenclatura. As variações de velocidades e perfis de rosca foram realizadas com o objetivo de se avaliar o efeito destas variáveis de processamento na morfologia, propriedades mecânicas e reológicas dos nanocompósitos obtidos. Após a extrusão, os corpos de prova foram confeccionados, segundo as normas ASTM D638, D256 e D648.

Caracterizações

A argila organofílica obtida conforme procedimento reportado em trabalhos anteriores^[9,14-16] foi caracterizada por DRX e FTIR, e os nanocompósitos caracterizados por DRX e MET, para determinação do espaçamento basal entre as camadas de argila e sua composição química, bem como verificar a formação do nanocompósito. As análises de DRX foram realizadas em aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando-se radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, varredura entre 2θ de 2 a 30° e velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$. A análise por Fluorescência de raio X da argila foi realizada pelo método semiquantitativo, em forma de pastilha, sob atmosfera de nitrogênio, em equipamento modelo EDX 700 da Shimadzu.

O comportamento reológico foi avaliado usando um reômetro capilar Instron, modelo 404, equipado com capilar de razão de $L/D = 80$ a 240°C e taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) na faixa entre 90 s^{-1} e 10000 s^{-1} . Os valores de tensão de cisalhamento (τ_w), taxa de cisalhamento aparente ($\dot{\gamma}_a$), taxa de cisalhamento corrigida ($\dot{\gamma}_w$) e viscosidade aparente (η_a) foram determinados por meio de procedimentos padrões. No tratamento dos dados, a correção de Rabinowitsch foi aplicada e a correção de Bagley não foi necessária, devido à alta razão L/D do capilar utilizado. A tensão de cisalhamento real (τ_w), taxa de cisalhamento corrigida ($\dot{\gamma}_w$) e a viscosidade aparente (η_a) foram calculadas a partir das Equações (1, 2, 3) respectivamente, onde ΔP é a queda de pressão ao longo do capilar, Rc e Lc são, respectivamente, o raio e o comprimento do capilar e Q é a vazão no capilar.

$$\tau_w = \frac{\Delta P R c}{2 L c} \quad (1)$$

$$\dot{\gamma}_w = \frac{4 Q}{\pi R^3} \left[\frac{3n+1}{4n} \right] \quad (2)$$

$$\eta_a = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_w} \quad (3)$$

O modelo matemático utilizado para ajuste dos dados foi o modelo da potência expresso na Equação 4,

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \quad (4)$$

onde K é o índice de consistência e n é o índice de comportamento (grau de pseudoplasticidade).

A morfologia foi avaliada utilizando-se o microscópio eletrônico de transmissão da marca PHILIPS CM120, operando a uma voltagem de aceleração de 120 kV.

Nos ensaios de resistência sob impacto, os corpos de prova foram entalhados em entalhador Ceast, com profundidade de $2,54 \pm 0,1 \text{ mm}$, norma ASTM D256) e submetidos a ensaios de impacto Izod em um equipamento Ceast, modelo Resil 25. Já os ensaios de tração foram realizados numa máquina universal de ensaios mecânicos Instron, modelo 5569, na velocidade de $50,0 \text{ mm/min}$. Os ensaios foram conduzidos na temperatura ambiente de $23 \pm 2^\circ\text{C}$, e umidade relativa do ar de $55 \pm 10\%$, com célula de carga de 50 kN, com deformação dos corpos de prova até a ruptura. Um extensômetro, com abertura de 25 mm, foi usado para a obtenção dos valores do módulo e da deformação no escoamento. As propriedades determinadas foram: tensão e deformação no escoamento, e módulo de elasticidade. Esses valores foram obtidos a partir da média de dez corpos de prova. Para cada propriedade, o respectivo desvio-padrão foi calculado.

Resultados e Discussão

Caracterização da argila

Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)

A Figura 1 apresenta os espectros no infravermelho por transformada de Fourier, obtidos para a argila sem tratamento (MMT) e para a argila organofílica (OMMT). Observa-se, no espectro de ambas as argilas, uma banda em 3.600 cm^{-1} , que corresponde às hidroxilas estruturais da bentonita, bandas nas regiões de 1.650 cm^{-1} e $1.000-800 \text{ cm}^{-1}$, referentes à água adsorvida e às vibrações do grupo Si-O-Si, respectivamente. A faixa de frequência $910-750 \text{ cm}^{-1}$ é característica de camadas octaédricas do aluminossilicato^[21-23]. Nenhuma variação significativa foi observada entre os espectros da MMT e da OMMT, com relação às bandas características da montmorilonita, conforme também reportado por Paiva et al.^[23], já que a organofilização não altera a estrutura da mesma. Nos espectros da OMMT, foi observado o aparecimento de bandas de absorção nas regiões de 2920 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} , devido ao estiramento do grupo CH_2 , pertencente à

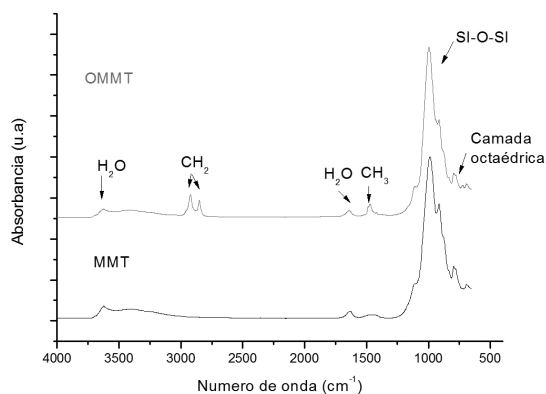


Figura 1. Espectros de FTIR obtidos para a argila sem tratamento (MMT) e para a argila organofílica (OMMT).

cadeia carbônica do surfactante^[21,22]. Ainda no espectro da OMMT, foi possível observar o surgimento de bandas na região de 1490 cm^{-1} , 1470 cm^{-1} e 720 cm^{-1} , referentes às deformações angulares da ligação C-H dos grupos CH_2 e CH_3 . Evidenciando assim, que as cadeias carbônicas do sal quaternário de amônio foram inseridas nas camadas interlamelares da bentonita, como também observado por Kozak & Domka^[24].

Difração de Raios X

A Figura 2 apresenta as análises de DRX da argila sem tratamento (MMT) e da argila organofílica (OMMT). Comparando-se os difratogramas, pode-se visualizar a eficiência do processo de organofilização por meio do aumento da distância interplanar basal (d_{001}) da argila tratada em relação à argila não tratada.

O difratograma da argila sem tratamento (MMT) apresenta picos característicos de bentonitas contendo materiais acessórios, como o quartzo (Q), no intervalo de $22\text{-}30^\circ$, que ocorre para todas as amostras, e também uma banda em aproximadamente $7,0^\circ$ indicando a distância interplanar basal, d_{001} , de $12,63\text{ \AA}$, que é característica de montmorilonitas contendo íons Na^+ na estrutura com uma pequena hidratação^[25].

Analisando os difratogramas da argila tratada com o sal Cetremide (OMMT), percebe-se o deslocamento do pico para ângulos menores e consequente expansão das camadas para $20,83\text{ \AA}$, devido à penetração das cadeias carbônicas associadas ao sal quaternário de amônio, o que favorece a interação eletrostática com a matriz, bem como facilita a incorporação do polímero^[10]. Este comportamento também foi observado no trabalho de Barbosa et al.^[26] que utilizou este sal quaternário de amônio na organofilização de argilas bentoníticas de mesma procedência.

Caracterização dos Sistemas Polímero/Argila

Determinação das Propriedades Reológicas

As Figuras 3a-d e a Tabela 1 ilustram os resultados obtidos por reometria capilar para a PA6 e seus nanocompósitos. Os valores de tensão de cisalhamento

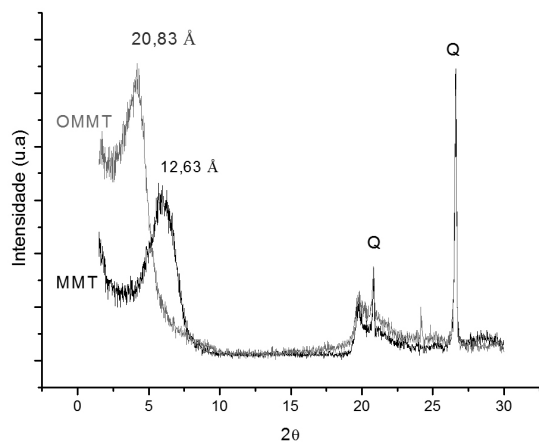


Figura 2. Difratograma da argila sem tratamento (MMT) e da argila organofílica (OMMT).

real (τ_w), taxa de cisalhamento aparente ($\dot{\gamma}_a$), taxa de cisalhamento corrigida ($\dot{\gamma}_w$) e viscosidade aparente (η_a) foram determinadas por meio de procedimentos padrões (ver metodologia).

Observa-se que as configurações de diferentes roscas influenciaram nas propriedades reológicas dos materiais, conforme pode ser visto nas curvas de fluxo das Figuras 3a, b. Nas Figuras 3c, d, estão ilustradas as curvas de viscosidade, nota-se que a viscosidade dos nanocompósitos é ligeiramente menor do que a da PA6. A menor viscosidade dos nanocompósitos implica numa melhor processabilidade do material, como reportado por López et al.^[27], que obtiveram resultados semelhantes com os sistemas poliamida 6 e sepiolita. A redução na viscosidade dos nanocompósitos pode estar relacionada ao efeito de orientação das nanopartículas dispersas de argila, que podem ter atuado como “lubrificantes” ou espaçadores entre as moléculas do polímero, diminuindo a fricção.

As curvas de fluxo e viscosidade da Figura 3 indicam um comportamento pseudoplástico para todas as composições, sendo que para os nanocompósitos o grau de pseudoplasticidade foi menor, ou seja, os índices de comportamento foram maiores (Tabela 1). Nota-se que os coeficientes de correlação são bastante próximos da unidade, o que apresenta coerência na aplicação do modelo de potência de Ostwald-de-Waele^[28].

Difração de raios X (DRX)

A Figura 4a, b apresenta os difratogramas de raios X da poliamida 6 (PA6) e dos sistemas PA6/argila organofílica (OMMT). Para efeito de comparação, é também mostrada a curva de DRX das argilas MMT e OMMT. Percebe-se que o pico da argila organofílica com $d_{001} = 20,83\text{ \AA}$ desapareceu, e apareceu um ombro para todos os nanocompósitos em torno de $6,2$ graus. Esses resultados podem indicar que todos os sistemas apresentam estrutura esfoliada e/ou parcialmente esfoliada, o que está de acordo com outros resultados encontrados na literatura^[4,12]. É interessante destacar que as curvas dos nanocompósitos apresentam o mesmo comportamento, independentemente da velocidade de rotação, dos perfis de rosca e da taxa de alimentação utilizados. Esta observação reforça a argumentação de que nanocompósitos obtidos a partir de polímeros funcionalizados ou polares, do tipo poliamidas, com silicatos em camadas, tendem a apresentar estrutura esfoliada e/ou parcialmente esfoliada, independentemente das condições de processamento a que foram submetidos. O que não ocorre para os polímeros apolares, onde se faz necessário o uso de compatibilizantes e equipamentos de processamento adequados, a fim de se obter nanocompósitos intercalados e/ou parcialmente esfoliados. Estes resultados foram confirmados por meio de outros trabalhos desenvolvidos^[19,26,28,29].

Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As Figuras 5a-c, ilustram as fotomicrografias da poliamida 6 seus nanocompósitos. As fotomicrografias mostram morfologias esfoliadas compostas de lamelas de argila bem distribuídas na matriz polimérica.

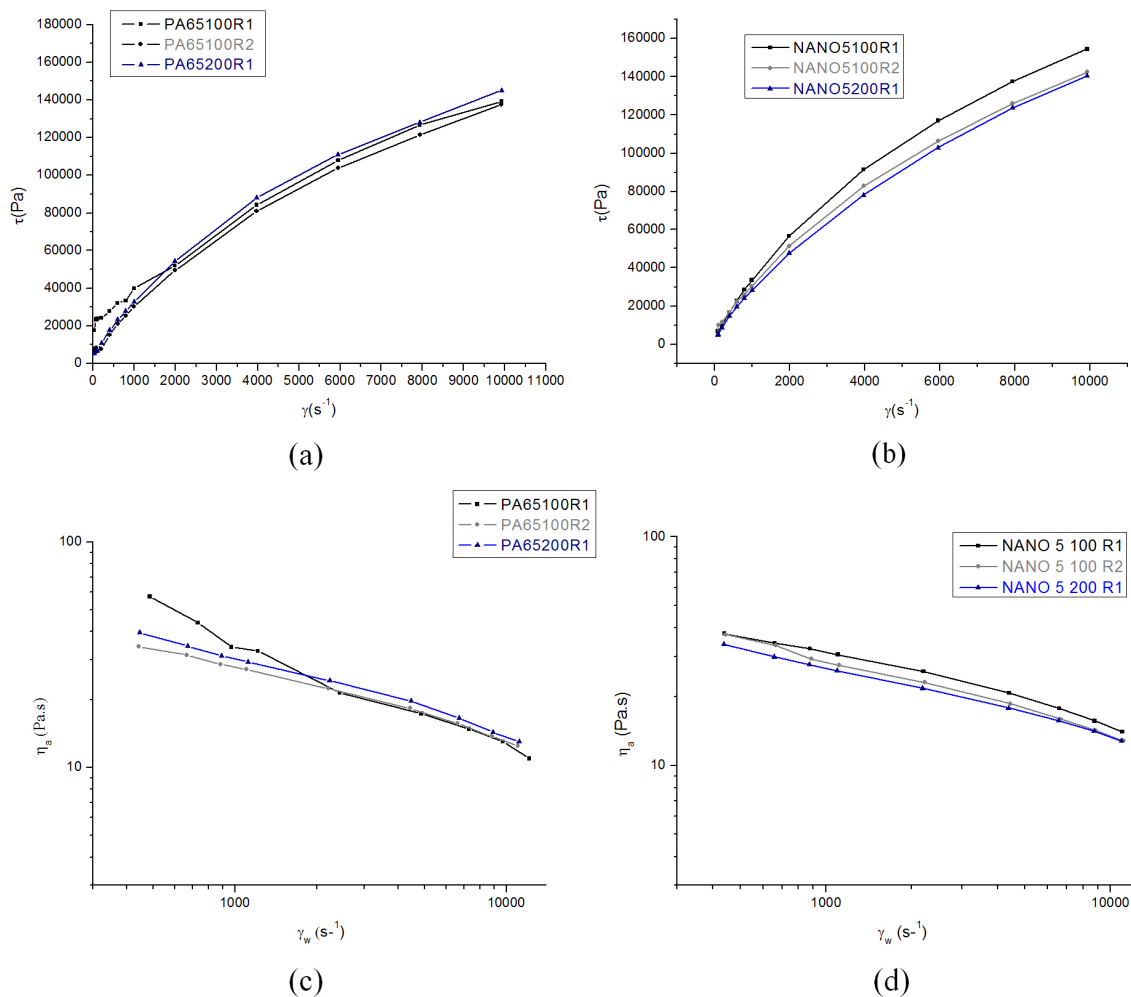


Figura 3. Resultados obtidos para (a, c) PA6 e (b, d) seus nanocompósitos nos ensaios de reometria capilar.

Tabela 1. Dados de regressão linear entre $\log \tau_w$ e $\log \dot{\gamma}$ para a poliamida 6 e seus nanocompósitos com 3% de argila.

Amostra	n	K(Pa.sn)	R ² *
PA65100R1	0,527	3,028	0,994
PA65100R2	0,688	2,411	0,999
PA65200R1	0,665	2,523	0,999
NANO5100R1	0,698	2,427	0,998
NANO5100R2	0,678	2,461	0,999
NANO5200R1	0,709	2,330	0,999

*R é o ajuste da curva (coeficiente de correlação).

Estes resultados corroboram com os resultados de difração de raios X, isto é, confirma que o uso das duas técnicas é importante na interpretação do tipo de nanocompósito formado.

Ensaio mecânicos sob tração e sob impacto

A Tabela 2 mostra as propriedades mecânicas sob tração obtidas com velocidade de 50 mm/min e sob Impacto Izod, da poliamida 6 e seus nanocompósitos. Observa-se que os nanocompósitos apresentaram melhores

propriedades mecânicas sob tração, quando comparadas às propriedades da poliamida 6, ou seja, provavelmente a argila atuou como uma carga reforçante aumentando a rigidez do sistema, como pode ser verificado por meio do módulo de elasticidade. Chiu et al.^[30] também obtiveram resultado semelhante.

É interessante destacar que as variáveis de processamento influenciaram nos valores das propriedades obtidas. Em geral, as amostras submetidas à rosca 2 apresentaram as melhores propriedades mecânicas.

Além disso, alguns nanocompósitos apresentaram desvios muito pequenos, mesmo com velocidades de deformação bem diferentes, o que confere maior confiabilidade aos resultados.

Para a resistência ao impacto, pode-se verificar que os nanocompósitos apresentaram redução de aproximadamente 15% em média nessa propriedade, isto é, perda de tenacidade, quando comparada com as poliamidas puras, o que pode ser atribuído à maior rigidez desses sistemas confirmada pelo aumento do módulo e da tensão no escoamento. É importante mencionar que esta redução na resistência ao impacto não é tão significativa, visto o aumento obtido na rigidez do nanocompósito.

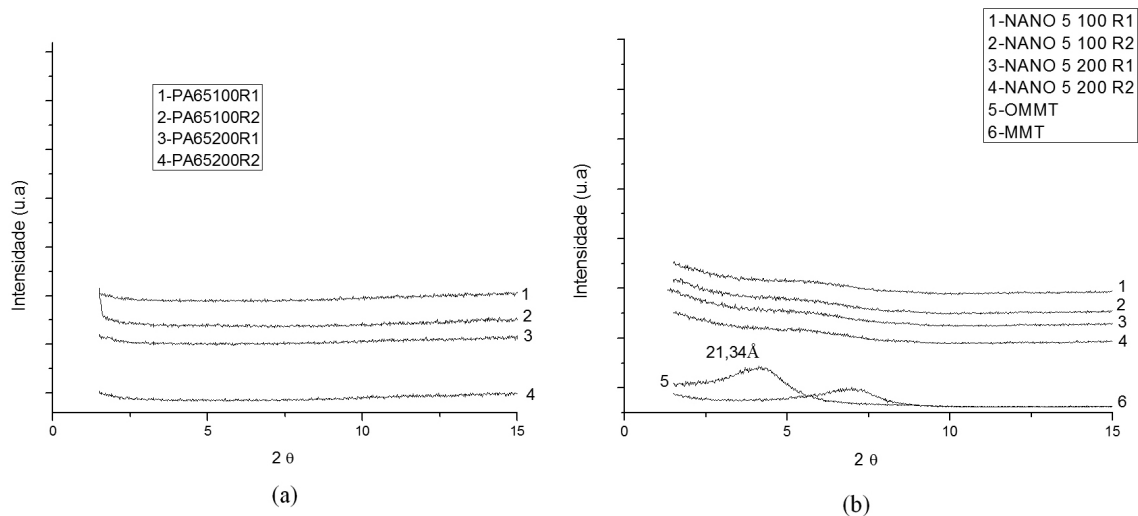


Figura 4. Difratogramas de DRX da poliamida 6 (a) e seus nanocompósitos (b).

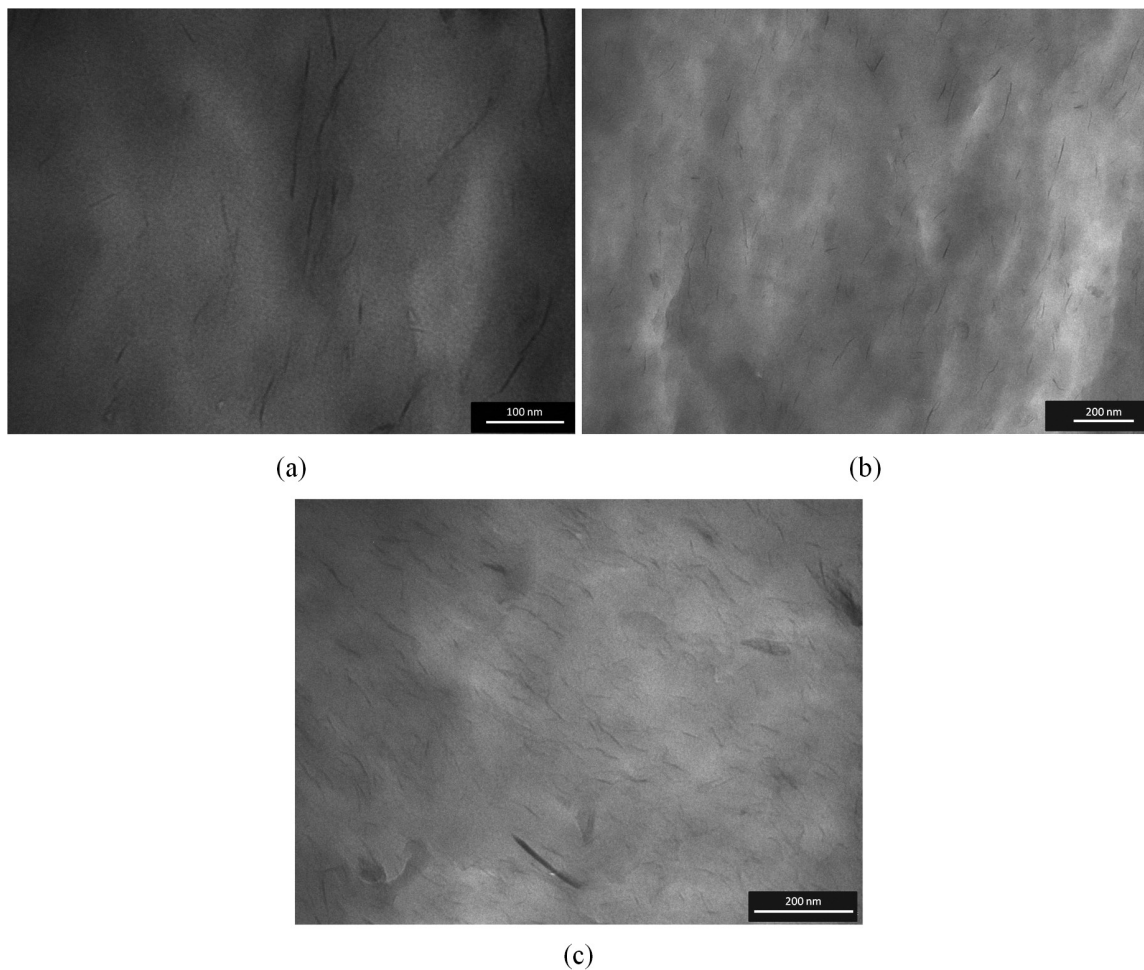


Figura 5. Fotomicrografias de MET dos nanocompósitos de PA6: Nano5100R1 (a), Nano5100R2 (b) e Nano5200R1 (c).

Tabela 2. Propriedades mecânicas sob tração e Impacto Izod da poliamida 6 e de seus nanocompósitos.

Amostra	Módulo de elasticidade (GPa)	Tensão no escoamento (MPa)	Deformação no escoamento (%)	Resistência ao Impacto Izod (J/m)
PA6 5 100 R1	2,9 ± 0,1	67,1 ± 2,7	4,2 ± 0,2	41,0 ± 4,5
PA6 5 100 R2	2,9 ± 0,2	68,5 ± 1,3	4,0 ± 0,1	47,0 ± 2,7
PA6 5 200 R1	3,3 ± 3,2	67,7 ± 1,1	4,1 ± 0,4	40,8 ± 3,2
PA6 5 200 R2	3,4 ± 0,3	73,1 ± 1,2	4,0 ± 0,2	44,3 ± 5,8
NANO 5 100 R1	3,5 ± 0,1	69,1 ± 1,1	3,9 ± 0,1	34,7 ± 4,1
NANO 5 100 R2	3,6 ± 0,1	68,5 ± 1,0	3,9 ± 0,1	39,4 ± 2,5
NANO 5 200 R1	3,5 ± 0,1	66,4 ± 1,5	3,8 ± 0,4	33,9 ± 2,7
NANO 5 200 R2	3,7 ± 0,0	71,7 ± 1,6	3,9 ± 0,0	35,5 ± 1,7

De acordo com Sinha Ray & Okamoto^[7] e Alexandre & Dubois^[31], os sistemas formados por polímero/argila, contendo baixo teor de argila (<10%), exibem melhores propriedades mecânicas quando comparadas às propriedades da poliamida pura. Tal aumento ocorre devido à interação interfacial mais forte entre a matriz e as camadas da argila, principalmente quando esta está mais dispersa.

Conclusões

Nanocompósitos de poliamida6/argila organofílica foram produzidos e suas propriedades mecânicas e reológicas avaliadas. Os ensaios de DRX e FTIR indicaram a organofiliação da argila bentonítica. As diferentes condições de processo (configurações de roscas e velocidades) influenciaram nas propriedades reológicas dos materiais. A viscosidade dos nanocompósitos foi menor do que a da PA6 e, uma menor viscosidade implica numa boa processabilidade do material. Por DRX foi observado que o pico da argila organofílica desapareceu quando incorporada na poliamida 6, indicando que todos os sistemas apresentaram predominância de estrutura esfoliada, o que também foi confirmado por MET. Os nanocompósitos apresentaram melhores propriedades mecânicas sob tração quando comparadas às propriedades da poliamida 6, ou seja, a argila atuou como uma carga reforçante, aumentando a rigidez do sistema e diminuindo sua resistência ao impacto.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Rhodia/SP pela doação da poliamida, à Bentonit União Nordeste (BUN) pela doação da argila, ao DEMa/UFCEG e ao DEMa/UFSCar pelo uso de seus laboratórios, a CAPES/PROCAD/NF, ao MCT/CNPq e à RENAMI, pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- Shi, H.; Lan, T. & Pinnavaia, T. J. - Chem. Mater., **8**, p.1584 (1996). <http://dx.doi.org/10.1021/cm960227m>
- Pinnavaia, T. J. & Beall, G. W. - "Polymer-Clay Nanocomposites", John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, N.Y., Weinheim, Brisbane Singapore, Toronto, p.3 (2000).
- Fornes, T. D. & Paul, D. R. - Polymer, **44**, p.3945 (2003). [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00344-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00344-6)
- Leal, A. S. C.; Silva, S. M. L. & Araújo, C. J. - Polímeros, **22**, p.134 (2012). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282012005000020>
- Goes, A. M.; Carvalho, S.; Oréfice, R. L.; Luc Avérous; Custódio, T. A.; Pimenta, J. G.; Souza, M. B.; Branciforti, M. C. & Bretas, R. E. S. - Polímeros, **22**, p.34 (2012). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282012005000012>
- Morales, A. R.; Paiva, L. B.; Zattarelli, D. & Guimarães, T. R. Polímeros, **22**, p.34 (2012). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282012005000004>
- Sinha Ray, S. & Okamoto, M. - Prog. Polym. Sci., **28**, p.1539 (2003). <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002>
- Vaia R. A.; Price, G.; Ruth P. N.; Nguyen, H. T. & Lichtenhan, J. - Appl. Clay Sci., **15**, p.67 (1999). [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317\(99\)00013-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317(99)00013-7)
- Saujanya, C. & Radhakrishnan, S. - Polymer, **42**, p.6723 (2001). [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00140-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00140-9)
- Anadão, P.; Wiebeck, H. & Valenzuela-Díaz, F. R. - Polímeros, **21**, p.443 (2011). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282011005000069>
- Esteves, A. C. C.; Timmons, A. B. & Trindade, T. - Quim. Nova, **27**, p.798 (2004). <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422004000500020>
- Pavlidou, S. & Papispyrides, C. D. A. - Prog. Polym. Sci., **33**, p.1119 (2008). <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.07.008>
- Díaz, V. F. R. - "Preparação a Nível de Laboratório de Algumas Argilas Esmeclíticas Organofílicas", Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Brasil (1994).
- Kornmann, X. - "Synthesis and Characterization of Thermoset - clay Nanocomposites", Division of Polymer Engineering, Lulea Tekniska Universite (1999).
- Cho, J. W. & Paul, D. R. - Polymer, **42**, p.1083 (2001). [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00380-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00380-3)
- Fornes, T. D.; Yoon, P.J.; Keskkula H. & Paul, D. R. - Polymer, **42**, p.9929 (2001). [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00552-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00552-3)
- Hejazi, I.; Seyfi, J.; SadeghI, G. M. M. & Davachi, S. M. - Mater. Des., **32**, p.649 (2011). <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2010.08.009>
- Araújo, E. M.; Barbosa, R.; Oliveira, A. D.; Morais, C. R. S.; Melo, T. J. A. & Souza, A. G. - Anal. Calorim., **87**, p.811 (2007). <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-006-7758-0>

19. Paz, R. A.; Leite, A. M. D.; Araújo, E. M.; Melo, T. J. A.; Barbosa, R. & Ito, E. N. - *Polímeros*, **18**, p.341 (2008). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282008000400014>
20. Paz, R. A.; Leite, A. M. D.; Araújo, E. M.; Melo, T. J. A. & Pessan, L. A. - *Polímeros*, **20**, p.258 (2010). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282010005000043>
21. Madejová, J. - *Vibrat. Spec.*, **31**, p.1 (2003). [http://dx.doi.org/10.1016/S0924-2031\(02\)00065-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0924-2031(02)00065-6)
22. Xi, Y.; Ding, Z.; He, H. & Frost, R. L. - *Spectrochim. Acta Part A*, **61**, p.515 (2005). PMID:15582821. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2004.05.001>
23. Paiva, L. B.; Morales, A. R. & Díaz, F. R. V. - *Cerâmica*, **54**, p.213 (2008). <http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132008000200012>
24. Kozak, M. & Domka, L. - *J. Phys. Chem. Solids*, **65**, p.441 (2004). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2003.09.015>
25. Souza Santos, P. S. "Ciência e Tecnologia de Argilas", 2. ed. rev. amp., Edgar Blucher, v.1, 408p, São Paulo (1989).
26. Barbosa, R.; Araújo, Edcleide M. Araújo; Melo, T. J. A. & Ito, E. N. - *Polímeros*, **17**, p.104 (2007).
27. López, D. G.; Fernandez, J. F.; Merino, J. C.; Santaré, N. J. & Pastor, J. M. - *Comp. Sci. Technology*, **70**, p.1429 (2010).
28. Chhabra, R. P. & Richardson, J. F. - "Non-Newtonian Flow and Applied Rheology", 2nd ed., Engineering Applications (Butterworth-Heinemann/ICChemE) (1999).
29. Paz, R. A.; Araújo, E. M.; Melo, T. J. A.; Pereira, O. D. & Barbosa, R. - *Rev. Eletr. Mater. Proc.*, **05**, p.8 (2007).
30. Chiu, F. C.; Lai, S. M.; Chen, Y. L. & Lee T. H. - *Polymer*, **46**, p.11600 (2005). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2005.09.077>
31. Alexandre, M. & Dubois, P. - *Mat. Sci. Eng.*, **28**, p.1 (2000). [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-796X\(00\)00012-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-796X(00)00012-7)

Enviado: 26/06/12
Reenviado: 08/12/12
Aceito: 16/01/13