

# Desenvolvimento de Nanocompósitos de Poliamida6/ Polietileno/Argila Organofílica: O Efeito do Compatibilizante PE-g-MA no Comportamento Reológico da Mistura

Vanessa da N. Medeiros, Edcleide M. Araújo, Larissa F. Maia, Osanildo D. Pereira, Rafaela R. Arimateia  
Departamento de Engenharia de Materiais, UFCG

René A. Paz  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFCG

**Resumo:** O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito do compatibilizante PE-g-MA (5 e 10%) no comportamento reológico de nanocompósitos de poliamida6/polietileno/argila organofílica, onde a argila foi tratada com um sal quaternário de amônio (Cetremide). Em geral, observou-se que a presença do compatibilizante aumentou o torque da mistura de PA6/PE e que a presença da argila organofílica (2%) sem o compatibilizante não pareceu alterar o comportamento do torque da mistura. Por outro lado, para o nanocompósito com 10% em peso de compatibilizante e com a argila organofílica, verificou-se um aumento significativo do torque em relação às outras misturas, evidenciando maior interação da argila organofílica com as matrizes poliméricas, isto é, maior viscosidade do sistema, promovida provavelmente pela presença do compatibilizante. Os resultados de difração de raio X mostraram que os sistemas apresentaram estrutura intercalada e/ou esfoliada.

**Palavras-chave:** Poliamida6, polietileno, argila organofílica, nanocompósito, comportamento reológico.

## Development of Polyamide6/Polyethylene/Organoclay Nanocomposites: The Effect of the PE-g-MA Compatibilizer on the Rheological Behavior of Mixture

**Abstract:** The aim of this work was to evaluate the effect of PE-g-MA (5 and 10 wt.%) compatibilizer on the rheological behavior of polyamide6/polyethylene/organoclay nanocomposites. The organoclay was treated with a quaternary ammonium salt (Cetremide). In general, it was observed that the presence of compatibilizer increased the torque of PA6/PE blend and that the presence of organoclay (2 wt.%) did not appear to affect the torque behavior of the blend without compatibilizer. On the other hand, for the nanocomposite with 10 wt.% of compatibilizer and with the organoclay, a significant increase in torque was observed in comparison with other mixtures, thus pointing to strong interaction between the clay and the polymer matrices, i.e. a larger viscosity of the system, probably due to the presence of compatibilizer. The results from X ray diffraction showed that the systems presented intercalated and/or exfoliated structure.

**Keywords:** Polyamide6, polyethylene, organoclay, nanocomposites, rheological behavior.

## Introdução

O desenvolvimento da nanotecnologia nas últimas décadas tem conduzido a um grande interesse pela área de nanocompósitos devido às propriedades especiais apresentadas por estes materiais: não apenas por eles possibilitarem a obtenção das propriedades equivalentes à dos compósitos tradicionais, mas também por exibirem propriedades óticas, elétricas e magnéticas únicas. Nanocompósitos poliméricos são materiais híbridos em que substâncias inorgânicas de dimensões nanométricas são dispersas em uma matriz polimérica<sup>[1,2]</sup>. Um dos sistemas mais promissores é o híbrido baseado em polímeros orgânicos e argilomine-

rais inorgânicos constituídos de silicatos em camadas<sup>[2]</sup>. Os nanocompósitos polímero/silicatos em camadas são similares aos compósitos poliméricos convencionais, pois estes usam cargas para melhorar as propriedades não disponíveis nos polímeros não carregados. Entretanto, os nanocompósitos têm propriedades muito interessantes quando comparadas aos polímeros, pois apresentam elevadas propriedades mecânicas, térmicas, de barreira, retardância à chama e estabilidade dimensional com baixos níveis de carregamento, tipicamente 1-5% em massa<sup>[3-5]</sup>. Para que isto ocorra, é necessário que a argila (silicato em camada) esteja uniformemente dispersa no polímero e que haja interação interfacial entre a matriz polimérica e o silicato.

Portanto, tratamentos superficiais das argilas com sais orgânicos são indispensáveis para que esta se torne organofílica, isto é, compatível com polímeros orgânicos e, dessa forma, o híbrido obtido apresenta melhor desempenho e um baixo custo. Além disso, a alta razão de aspecto (relação comprimento/diâmetro da camada) das argilas favorece a esta forte interação com o polímero. Desde o desenvolvimento de nanocompósitos obtidos com nylons (poliamidas) e argila, pelo grupo Toyota, os nanocompósitos poliméricos com silicatos laminados têm recebido uma atenção considerável em diversos setores e por inúmeros grupos de pesquisa em todo o mundo<sup>[1-17]</sup>.

As poliamidas pertencem a uma classe de polímeros atraentes para aplicações em engenharia devido à combinação de propriedades como: estabilidade dimensional, boa resistência ao impacto sem entalhe e excelente resistência química. Por outro lado, elas são altamente higroscópicas e sensíveis ao entalhe, isto é, são dúcteis quando não entalhadas, mas fraturam de maneira frágil quando entalhadas, devido à sua baixa resistência à propagação de trinca<sup>[18]</sup>. O polietileno, por sua vez, é um polímero altamente utilizado em diversas aplicações e, além disso, apresenta um baixo custo e, por esta razão também tem sido incorporado à poliamida6 para a produção de blendas poliméricas compatibilizadas com polietileno enxertado com anidrido maléico (PE-g-MA), ampliando assim a faixa de utilização desses polímeros. Com base nas propriedades apresentadas pelos nanocompósitos, assim como, o ótimo desempenho da poliamida6 e do polietileno, este trabalho tem por finalidade, desenvolver nanocompósitos de PA6/PE/PE-g-MA/Argila organofílica, com 5 e 10% de PE-g-MA e 2% de argila organofílica e, analisar o efeito do compatibilizante PE-g-MA no comportamento reológico e na estrutura dos nanocompósitos obtidos.

## Experimental

### Material

Foram utilizados os seguintes materiais para o desenvolvimento dessa pesquisa: a argila bentonita (montmorilonita), Braskem PA (sódica ativada), passada em peneira ABNT N° 200 (d = 0,074 mm), de cor creme, fornecida pela Indústria Bentonit União Nordeste (BUN), localizada na cidade de Campina Grande - PB. A capacidade de troca de cátions (CTC) dessa argila é de 90 meq/100 g (método de adsorção de azul de metileno); a poliamida6 (Technyl C 216), fornecida pela Rhodia/SP, com  $M_n = 10.500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; o sal quaternário de amônio, cloreto de hexadeciltrimetilamônio (Cetremide) fabricado pela Vetec/SP; o polietileno (JV 060U), IF = 6,1-8,0 g/10 minutos, fornecido pela Braskem/BA. Como compatibilizante foi utilizado o copolímero de polietileno enxertado com 1% de anidrido maléico (PB3009), IF = 5,0 g/10 minutos, fornecido pela Crompton/SP.

### Preparação da argila organofílica

A argila organofílica (OMMT) foi sintetizada utilizando o seguinte procedimento: foram preparadas dispersões contendo argila em água destilada e o sal Cetremide. A dispersão foi aquecida a uma temperatura de  $(80 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C})$  e agitada mecanicamente por 20 minutos. Após o tempo de agitação, os recipientes contendo as dispersões foram fechados e mantidos, à temperatura ambiente  $(25 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C})$  por 24 horas. Passado esse tempo, as dispersões foram filtradas e lavadas com água destilada. Os aglomerados obtidos foram mantidos em estufa, a  $60 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ , por um período de 48 horas, e em seguida triturados com o auxílio de almofariz manual e, posteriormente, passados em peneira ABNT N° 200 (D = 0,074 mm). Este procedimento já está bem descrito na literatura<sup>[10-17]</sup>. A argila foi tratada com o sal Cetremide na proporção de 1:2 (argila:sal, de acordo com a CTC da argila).

### Preparação dos nanocompósitos

Os nanocompósitos foram obtidos em um misturador interno acoplado a um Reômetro de Torque System 90 da Haake-Blücher, operando a  $240 \text{ }^\circ\text{C}$  e 60 rpm por 10 minutos. O torque foi monitorado em tempo real. Antes de qualquer etapa de processamento, todos os materiais contendo a PA6 e PE-g-MA foram secados em estufa a vácuo a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas. As composições utilizadas foram: 70% de PA6 e 30% de PE, para a blenda; para avaliar a influência do compatibilizante, foram estudadas duas composições: 5 e 10% em peso de PE-g-MA e, para avaliar o efeito da argila organofílica na mistura foram realizados estudos com 2% em peso de argila.

As análises de Difração de raio X (DRX) foram conduzidas em aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando-se radiação  $K\alpha$  do cobre, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, varredura entre  $2\theta$  de 2 a  $30^\circ$  e velocidade de varredura de  $2^\circ/\text{min}$ .

## Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta o torque em função do tempo para as blendas de poliamida6/polietileno com o acréscimo de duas concentrações do compatibilizante PE-g-MA (5 e 10%). Como esperado, observa-se o aumento do torque, e conseqüentemente, aumento de viscosidade para as composições que contém o compatibilizante, devido provavelmente às interações químicas entre o anidrido maléico (MA) e os grupos finais amina da poliamida6. É de se esperar que o compatibilizante se concentre na interface da blenda promovendo a compatibilidade do sistema, já que ele é composto de grupos anidridos, que são capazes de reagir com a matriz PA6 e tem os segmentos de PE, que são miscíveis com a fase PE da blenda. Portanto, um copolímero enxertado é formado e permanece na interface entre os dois polímeros, reduzindo a tensão interfacial do sistema. Observa-se também que aparentemente a concentração do compatibilizante, não influencia no comportamento do torque da blenda, como verificado na Figura 1. Possivelmente, 5% de compatibilizante são suficientes para compatibilizar a mistura, visto que

o número de grupos funcionais amina presentes na PA6 que podem reagir com o copolímero é limitado. Por isso, não é necessário adicionar grandes quantidades de copolímero para garantir a reação<sup>[19,20]</sup>.

A Figura 2 mostra o torque em função do tempo para os sistemas PA6/PE, PA6/PE/OMMT e PA6/PE/PE-g-MA/OMMT. Observa-se que o torque da blenda PA6/PE e do nanocompósito PA6/PE/OMMT praticamente não tem diferença. Porém, percebe-se que a presença do compatibilizante influencia significativamente no comportamento do torque dos nanocompósitos de PA6/PE/PE-g-MA/OMMT. Neste caso, parece que o teor de compatibilizante tem influência, pois quanto maior a concentração dele maior o torque, ou seja, a incorporação e a quantidade de compatibilizante são importantes para promover interações favoráveis no sistema PA6/PE/PE-g-MA/OMMT.

As Figuras 3 e 4 apresentam o torque em função do tempo dos sistemas PA6/PE, PA6/PE/PE-g-MA e PA6/PE/PE-g-MA/OMMT, com 5 e 10% em peso de compatibilizante, respectivamente. O teor de argila foi mantido em 2% em peso.

É interessante visualizar que a presença do compatibilizante aumenta o torque, como já mencionado. Entretanto, para o teor de 10% em peso de compatibilizante (Figura 4), o torque aumenta consideravelmente com a adição da argila, tanto em relação à blenda sem compatibilizante quanto

à blenda compatibilizada, o que difere do comportamento verificado na Figura 1, onde o torque não foi alterado com o aumento do compatibilizante. Isto pode ser um indicativo de que com 10% de compatibilizante e 2% de argila organofílica (OMMT) tem-se a ocorrência de intercalação do polímero/blenda entre as camadas da argila, ou seja, maior interação entre os componentes e, conseqüentemente, melhor dispersão e maior viscosidade. Esse indicativo de intercalação pode ser confirmado por meio dos resultados obtidos por DRX.

As Figuras 5 e 6 apresentam os difratogramas obtidos por DRX a partir dos filmes das amostras estudadas. Na Figura 5 observamos os difratogramas obtidos para as blendas de PA6/PE e PA6/PE/PE-g-MA, onde não há presença de picos característicos na região estudada, o que era de se esperar. Já na Figura 6 aparecem os picos característicos da argila organofílica em torno de  $2\theta = 4,64^\circ$  e  $2\theta = 2,38^\circ$ , o que indica a intercalação das moléculas do sal quaternário de amônio e aumento da distância lamelar basal da argila, conforme também observado por Barbosa et al.<sup>[11-13]</sup>. Por esta razão, a argila é chamada de organofílica. Quando 2% dessa argila é incorporada à blenda PA6/PE, o pico desaparece, na faixa estudada, o que pode ser atribuído à intercalação e/ou esfoliação das camadas da argila nas matrizes poliméricas de PA6 e PE, o que corrobora com os resultados de torque apresentados.

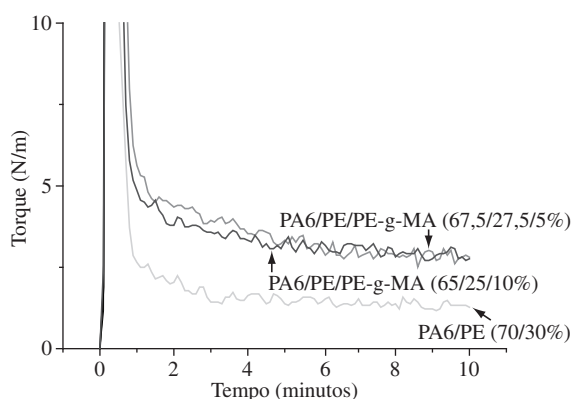


Figura 1. Curvas de torque das blendas de PA6/PE e PA6/PE/PE-g-MA.

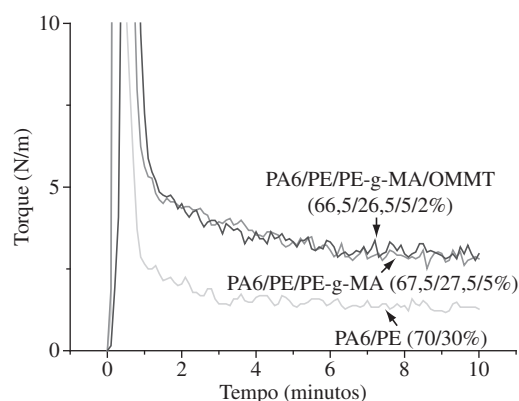


Figura 3. Curvas de torque das blendas de PA6/PE e PA6/PE/PE-g-MA (5%) e do nanocompósito PA6/PE/PE-g-MA/OMMT.

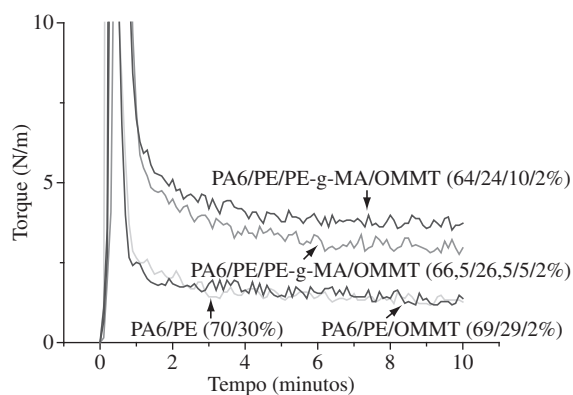


Figura 2. Curvas de torque da blenda de PA6/PE e dos nanocompósitos PA6/PE/OMMT e PA6/PE/PE-g-MA/OMMT.

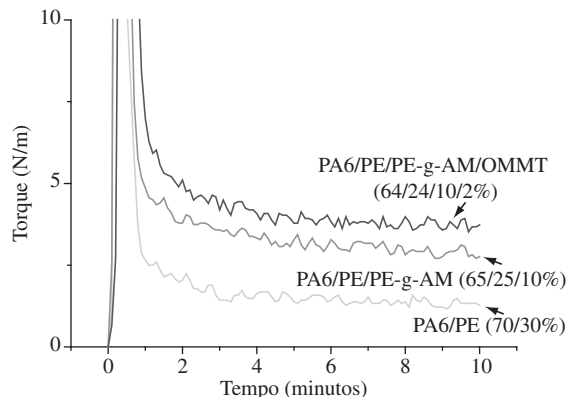
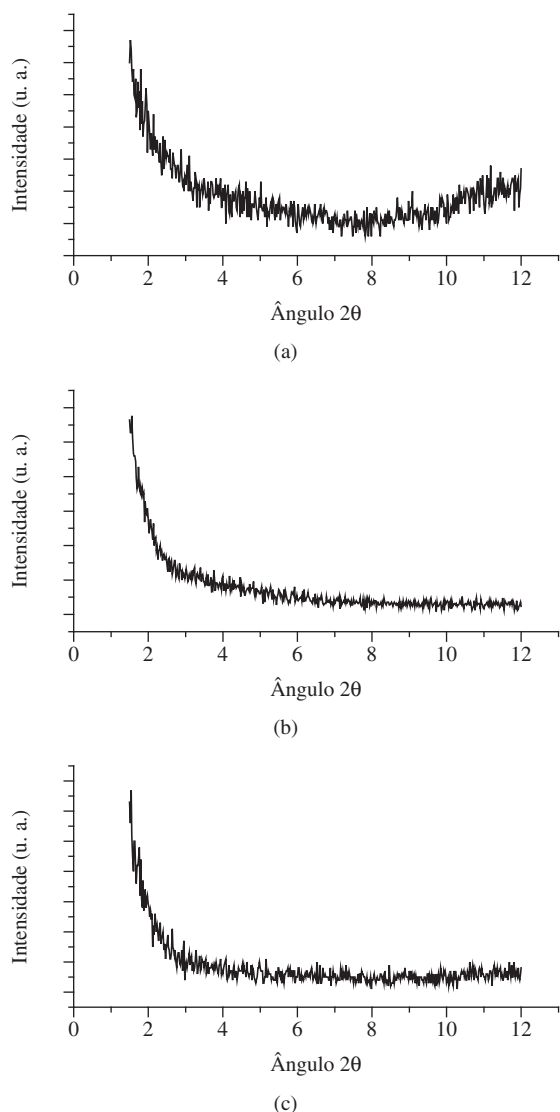


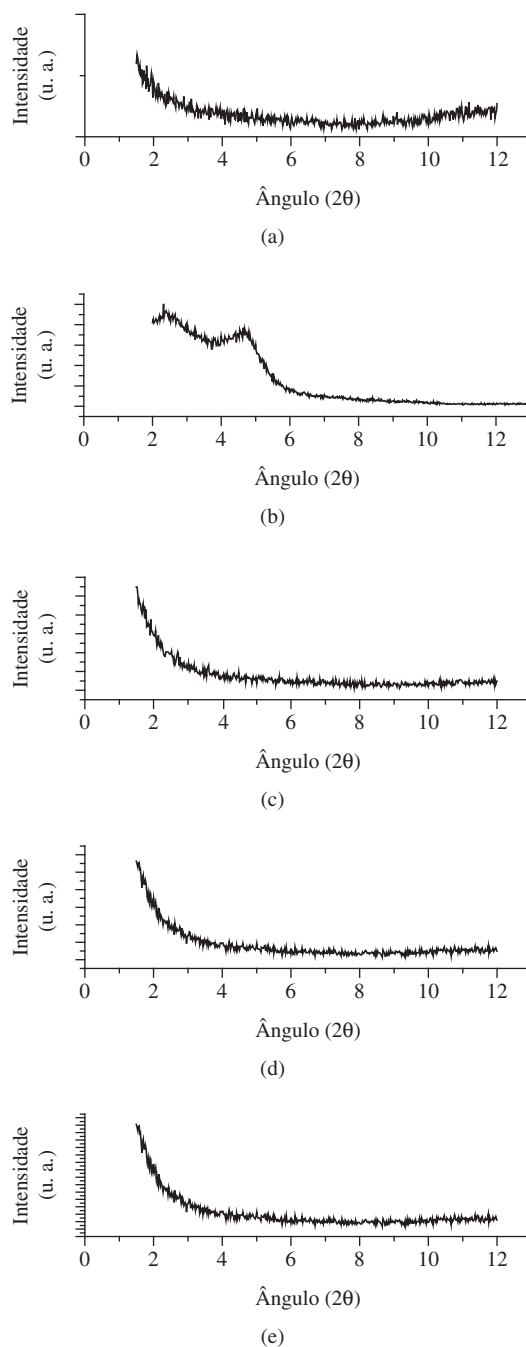
Figura 4. Curvas de torque das blendas de PA6/PE e PA6/PE/PE-g-MA (10%) e do nanocompósito PA6/PE/PE-g-MA/OMMT.



**Figura 5.** Difratogramas obtidos por DRX para as blends de a) PA6/PE (70/30%); b) PA6/PE/PE-g-MA (67,5/27,5/5%); e c) PA6/PE/PE-g-MA (65/25/10%).

## Conclusões

Este trabalho teve o objetivo de avaliar o efeito do compatibilizante PE-g-MA no comportamento reológico de nanocompósitos de poliamida6/polietileno/argila organofílica. Foi verificado que a presença do compatibilizante aumentou o torque da blenda PA6/PE, mas que o aumento do teor de PE-g-MA (de 5 para 10%) não alterou o valor dele. A presença da argila não pareceu influenciar no comportamento do torque da blenda sem compatibilizante. Por outro lado, para o teor de 10% em peso de compatibilizante, ocorreu um aumento mais pronunciado do torque com a adição da argila, evidenciando assim maior interação da argila com as matrizes poliméricas e, como consequência, maior viscosidade. Os difratogramas de DRX confirmaram a intercalação e/ou esfoliação das lamelas da argila nas matrizes poliméricas estudadas.



**Figura 6.** Difratogramas obtidos por DRX para a blenda de a) PA6/PE (70/30%); b) argila organofílica (OMMT); e para os nanocompósitos c) PA6/PE/OMMT (69/29/2%); d) PA6/PE/PE-g-MA/OMMT (66,5/26,5/5/2%); e e) PA6/PE/PE-g-MA/OMMT (64/24/10/2%).

## Agradecimentos

Os autores agradecem à Rhodia/SP pela doação a poliamida6, à Braskem/BA pela doação do polietileno, à Bentonit União Nordeste pela doação da argila, ao LABMat – Laboratório de Eng. de Materiais/CCT/UFCG, ao CTPETRO/MCT/CNPq, ao MCT/CNPq/Universal e à Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces (RENAMI) pelo auxílio financeiro.

## Referências Bibliográficas

1. Yang, F. & Yu, Z. J. Y. - J. Appl. Polymer Sci., **69**, p.355, (1998).
2. Wang, K. H.; Choi, M. H.; Koo, C. M.; Choi, Y. S. & Chung, I. J. - Polymer, **42**, p.9819, (2001).
3. Tidjani, A.; Wilkie, C. A. - Polym. Degrad. and Stab., **74**, p.33, (2001).
4. Awad, W. H.; Gilman, J. W.; Nyden, M.; Harris, R. H.; Sutto, T. E.; Callahan, J.; Trulove, P. C.; Delong, H. C. & Fox, D. M. - Thermochimica Acta, **409**, p.3, (2004).
5. Chang, J.; Kim, S. J.; Joo, Y. L. & Im, S. - Polymer, **45**, p.919, (2004).
6. Xiao, J.; Hu, Y.; Wang, Z.; Tang, Y.; Chen, Z. & Fan, W. - Eur. Polym. J., **41**, p.1030, (2005).
7. Chow, W. S.; Mohd Ishak, Z. A.; Karger-Kocsis, J.; Apostolov, A. A. & Ishiaku, U. S. - Polymer, **44**, p.7427, (2003).
8. Ray, S. S. & Okamoto, M. - Prog. in Polym. Sci., **28**, p.1539, (2003).
9. Pinnavaia, T. J. & Beall, G. W. - "Polymer-Clay Nanocomposites", John Wiley & Sons, Toronto, (2000).
10. Araújo, E. M.; Melo, T. J. A. de; Oliveira, A. D. de; Araújo, H. L. D.; Araújo, K. D. & Barbosa, R. - Polímeros - Cienc Tecnol, **16**, (1), p.38, (2006).
11. Barbosa, R.; Maia, L. F.; Pereira, O. D.; Araújo, E. M.; Melo, T. J. A. de & Ito, E. N. - Polímeros: Cienc Tecnol, **16**, (3), p.246, (2006).
12. Barbosa, R.; Araújo, E. M.; Melo, T. J. A. & Ito, E. N. - Mat. Sci. And Eng. A, **445-446**, p.141, (2007).
13. Barbosa, R.; Araújo, E. M.; Melo, T. J. A. & Ito, E. N. - Mat. Letters, **61**, p.2575, (2007).
14. Neto, J. R. A.; Carvalho, L. H. & Araújo, E. M. - Polímeros - Cienc Tecnol, **17**, (1), p.10, (2007).
15. Barbosa, R.; Araújo, E. M.; Melo, T. J. A. & Ito, E. N. - Polímeros - Cienc Tecnol, **17**, (2), p.104, (2007).
16. Rodrigues, A. W.; Brasileiro, M. I.; Araújo, W. D.; Araújo, E. M.; Neves, G. A. & Melo, T. J. A. - Polímeros: Cienc Tecnol, **17**, (3), p.219, (2007).
17. Paz, R. A. - "Efeito do Peso Molecular da Poliamida 6 no Desenvolvimento de Nanocompósitos", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, (2008).
18. Kohan, M. I. - "Nylon Plastics", John Wiley & Sons, New York (1973).
19. Araújo, E. M.; Hage Jr., E. & Carvalho, A. J. F. - Polímeros - Cienc Tecnol, **13**, (3), p.205, (2003).
20. Araújo, E. M.; Hage Jr., E. & Carvalho, A. J. F. - Polímeros - Cienc Tecnol, **14**, (1), p.22, (2004).

Enviado: 02/01/08

Reenviado: 17/04/08

Aceito: 29/05/08