



Polímeros: Ciência e Tecnologia

ISSN: 0104-1428

abpol@abpol.org.br

Associação Brasileira de Polímeros  
Brasil

Agrawal, Pankaj; Araújo, Edcleide M.; de Mélo, Tomás J. A.  
Desenvolvimento de Nanocompósitos a partir de Blendas com Matriz de PA6  
Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 21, núm. 5, 2011, pp. 383-389  
Associação Brasileira de Polímeros  
São Paulo, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=47021106004>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica  
Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal  
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

# Desenvolvimento de Nanocompósitos a partir de Blendas com Matriz de PA6

Pankaj Agrawal, Edcleide M. Araújo, Tomás J. A. de Melo  
Departamento de Engenharia de Materiais, UFCG

**Resumo:** Neste trabalho foram desenvolvidos nanocompósitos de polímero/argila a partir de blendas com matriz de PA6. Inicialmente foi avaliado por reometria de torque a reatividade dos copolímeros funcionais PEGAA, PEGMA e EG com a PA6 e a influência destes no sistema PA6/argila. Os ensaios de reometria de torque mostraram que o copolímero PEGAA foi o que apresentou maior reatividade com a PA6. Já nos sistemas de PA6/Argila, o copolímero EG foi o que apresentou a maior interação com o sistema PA6/argila corroborado pelo aumento do torque em função do tempo. Os nanocompósitos foram caracterizados por Difração de Raios-X (DRX), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), propriedades mecânicas e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados de DRX indicaram que o sistema PA6/CL20A apresentou estrutura intercalada enquanto que os sistemas PA6/EG/CL20A apresentaram estrutura parcialmente esfoliada. Os ensaios de DRX e DSC indicaram que no sistema PA6/EG/CL20A onde a argila foi pré-intercalada na PA6, a mesma ficou localizada na fase de PA6 enquanto que no sistema onde a argila foi pré-intercalada no copolímero EG a mesma ficou localizada na fase de EG. O sistema PA6/EG/CL20A onde a argila foi pré-intercalada na PA6 apresentou propriedades de módulo e resistência ao impacto balanceadas quando comparadas às da PA6. Os ensaios de MEV indicaram que a argila está bem dispersa nos sistemas PA6/CL20A e PA6/EG/CL20A.

**Palavras-chave:** Poliamida 6, blendas poliméricas, nanocompósitos.

## Development of Nanocomposites from Blends with PA6 Matrix

**Abstract:** In this work polymer/clay nanocomposites from blends with PA6 matrix were developed. Torque rheometry was used to evaluate the reactivity of different copolymers with PA6 and their influence on the PA6/clay system. The nanocomposites were characterized by X-ray Diffraction (XRD), Differential Scanning Calorimetry (DSC), mechanical properties and Scanning Electron Microscopy (SEM). Torque rheometry analysis showed that the PEGAA copolymer exhibited the highest reactivity with PA6 while the EG copolymer showed better interaction with the PA6/Clay system. XRD results indicated that PA6/CL20A system presented intercalated structure, while PA6/EG/CL20A systems presented a partially exfoliated structure. XRD and DSC analyses indicated that PA6/EG/CL20A system where the clay was pre-intercalated in PA6, the clay was located in the PA6 phase while in the system where the clay was pre-intercalated in the EG copolymer, the clay was located in the EG phase. The PA6/EG/CL20A system where the clay was pre-intercalated into PA6 presented balanced modulus and impact strength properties when compared to PA6. SEM tests showed that the clay is well dispersed in the PA6/CL20A and PA6/EG/CL20A systems.

**Keywords:** Polyamide 6, polymer blends, nanocomposites.

## Introdução

Com a crescente demanda por novos materiais, as blendas poliméricas, misturas de dois ou mais polímeros ou copolímeros, surgiram como alternativa a síntese de novos polímeros. Entretanto, como a maioria das blendas é imiscível, devido à falta de afinidade química entre os seus componentes, é necessária a compatibilização, que pode ser realizada pela adição de um terceiro componente, chamado compatibilizante. Dependendo da sua estrutura, o compatibilizante poderá interagir fisicamente ou quimicamente com os componentes da blenda. Caso ocorra a interação química, haverá a formação de um copolímero *in situ*, preferencialmente na interface<sup>[1-4]</sup>. Desde o início da década de 90, os nanocompósitos poliméricos, compósitos onde o reforço exibe uma dimensão em escala nanométrica ( $10^{-9}$  m), têm despertado também grande interesse tanto da indústria quanto do meio acadêmico. Na indústria, os pesquisadores da Toyota foram os pioneiros na produção e aplicação de nanocompósitos de polímero/argila. Eles sintetizaram nanocompósitos com matriz de Poliamida 6 (PA6) via polimerização *in situ* e os resultados apresentaram excelentes propriedades térmicas e mecânicas<sup>[5]</sup>. Em geral, os nanocompósitos apresentam propriedades

superiores às dos polímeros puros e compatíveis com as dos compósitos convencionais, porém, utilizando baixos teores de cargas. Algumas destas propriedades incluem elevados módulos de flexão e elástico, maiores resistência à tração, estabilidade térmica e dimensional, aumento nas propriedades de barreira, e retardância à chama<sup>[6-8]</sup>. Os nanocompósitos podem ser preparados por quatro métodos: polimerização *in situ*, intercalação a partir de uma solução polimérica, tecnologia sol-gel e intercalação por fusão. Este último é o mais utilizado devido ao seu baixo custo e elevada produtividade. Além disso, é compatível com as técnicas de processamento convencionais, tais como extrusão e injeção<sup>[9, 10]</sup>. A argila é um material abundante na natureza e de baixo custo, proporcionando uma melhora significativa nas propriedades dos polímeros, mesmo em concentrações pequenas. Dentre as argilas existentes, a mais utilizada é a bentonita, cujo argilomineral predominante é a montmorilonita. A bentonita pertence à classe dos filossilicatos 2:1, cujas placas são caracterizadas por estruturas constituídas por duas camadas tetraédricas de sílica com uma camada central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas<sup>[11,12]</sup>.

Duas características em particular, da argila desempenham um papel importante no desenvolvimento de nanocompósitos: a primeira é a habilidade das camadas de argila de se dispersarem em camadas individuais; a segunda é a possibilidade de modificar a química da sua superfície através da reação de troca de íons por cátions inorgânicos e orgânicos<sup>[12]</sup>. Geralmente o material inorgânico, como é o caso da argila, exibe pouca afinidade com os polímeros orgânicos, principalmente apolares, conduzindo à sua má dispersão na matriz polimérica. Para melhorar a afinidade da argila inorgânica com polímeros orgânicos, é necessária a sua modificação através da reação de troca de cátions, com surfactantes catiónicos como os cátions de alquil-amônio primários, secundários, terciários e quaternários, tornando-a organofílica<sup>[11]</sup>. A PA6, no entanto, por possuir grupos polares ao longo da cadeia polimérica, possui certa afinidade com a argila, o que favorece a sua dispersão. As propriedades dos nanocompósitos dependem do grau de dispersão da argila na matriz polimérica. Diversos trabalhos têm sido publicados na literatura, sobre nanocompósitos obtidos com diferentes matrizes poliméricas, e poucos com blendas poliméricas. O desenvolvimento de nanocompósitos a partir de blendas poliméricas é interessante por ser possível a obtenção de diferentes propriedades em função da composição e morfologia com a adição de argila. Chow et al.<sup>[13]</sup> estudando o sistema Poliamida 6 (PA6)/Polipropileno (PP)/argila sem e com o compatibilizante de polipropileno enxertado com anidrido maléico (PPgMA) observaram que há o aumento do módulo e da resistência à tração e consequentemente da rigidez do sistema com o aumento do teor de argila e com a adição do PPgMA. Para o sistema sem PPgMA foi observado que a argila ficou localizada na fase de PA6 enquanto que no sistema contendo o PPgMA, a argila ficou localizada no copolímero *in situ* PA6gPP formado na interface, o que também foi observado por Tang et al.<sup>[14]</sup> quando estudaram o sistema PP/PA6/PPgMA/argila. Dharaiya e Jana<sup>[15]</sup>, estudando o sistema PA6/PP/argila, observaram que as partículas de argila reduziram a tensão interfacial entre as fases de PA6 e PP e, como consequência, houve a redução no tamanho médio das partículas da fase dispersa de PP. Já Yoo et al.<sup>[16]</sup>, estudando o sistema PA6/polietileno linear de baixa densidade (PELBD)/argila verificaram uma redução nos domínios da fase de PELBD com a adição da argila, e que esta ficou localizada na fase de PA6. Gahleitner et al.<sup>[17]</sup>, estudando o sistema PP/PA6/argila, observaram o aumento do módulo e redução na resistência ao impacto em comparação com a blenda PA6/PP e os polímeros puros, e que a argila ficou localizada na fase de PA6. Filippone et al.<sup>[18]</sup>, estudando o sistema Polietileno de Alta Densidade (PEAD)/PA6/argila, verificaram que não há melhora na adesão entre as fases de PEAD e PA6 com a adição da argila e que esta ficou localizada na fase de PA6. Filippi et al.<sup>[19]</sup> estudando o sistema PA6/polietileno de baixa densidade (PEBD)/argila contendo o compatibilizante estireno-etileno-butadieno-estireno enxertado com anidrido maléico (SEBSgMA), observaram que com a adição da argila e do SEBSgMA à blenda PA6/PEBD ao mesmo tempo, e em proporções apropriadas, é possível a obtenção de um nanocompósito com balanço satisfatório entre a rigidez e a tenacidade. Geralmente os nanocompósitos obtidos de blendas poliméricas apresentam elevado módulo e boa resistência à tração. Entretanto propriedades como a resistência ao impacto são deterioradas. O objetivo deste trabalho é obtenção de nanocompósitos de polímero/argila a partir de blendas com matriz de PA6 com propriedades balanceadas, ou seja, elevada resistência ao impacto sem a redução significativa do módulo. Para tanto, será utilizado o método de intercalação por fusão.

## Experimental

### Materiais

A Poliamida 6 (PA6) C216 natural, peso molecular médio (M) de 10.500 g.mol<sup>-1</sup> e Índice de Viscosidade (IV) de 134 mL.g<sup>-1</sup>, foi fornecida pela Rhodia. Os copolímeros Polietileno enxertado com 6% de ácido acrílico (PEgAA) Polybond 1009, IF = 5 g/10 min e o Polietileno enxertado com 1% de anidrido maléico (PEgMA) Polybond 3009, IF = 5 g/10min foram fornecidos pela Crompton. O copolímero EG, etileno-acrilato de metila (EMA)-metacrilato de glicidila (GMA), LOTADER AX 8900 e IF = 6 g/10min, contendo 25% de EMA e 8% de GMA, foi fornecido pela ARKEMA. As argilas organofílica Cloisite™ 20A (CL20A) e Sódica (CLNa+) foram adquiridas da Southern Clay Products, U.S.A.

### Métodos

#### Reometria de torque

A reometria de torque foi utilizada para avaliar reatividade dos copolímeros PEgAA, PEgMA e EG com a PA6 e a influência destes copolímeros no sistema PA6/Argila (nanocompósitos). Com base nos resultados o copolímero EG foi escolhido para ser utilizado na preparação dos nanocompósitos a partir de blendas poliméricas com matriz de PA6 pelo método de intercalação por fusão.

#### Preparação dos nanocompósitos

Os nanocompósitos foram preparados em duas etapas: 1) concentrados de polímero/argila (1:1) onde a argila foi pré-intercalada no copolímero EG ou na PA6 foram preparados em um misturador interno Rheomix 600 da Haake Büchler acoplado a um reômetro de torque equipado com rotores do tipo roller, velocidade de 50 rpm e temperatura de 240 °C durante 10 minutos. 2) Os concentrados foram diluídos na PA6 pura ou nas blenda PA6/EG, de forma que a concentração de argila na composição fosse de 3 partes por cem de resina (pcr), em uma extrusora dupla rosca contrarotacional com filetes totalmente interpenetrantes. A velocidade das roscas foi de 50 rpm. O perfil de temperatura da zona de alimentação até a matriz foi: 160-240-240-240-240 °C. O material obtido foi granulado e secado sob vácuo a 80 °C por 24 horas. A PA6 pura e a blenda PA6/EG foram extrusadas sob as mesmas condições. A composição das amostras encontra-se na Tabela 1.

#### Moldagem das amostras

As amostras para as análises de DRX, ensaios de resistência à tração e ao impacto foram moldadas por injeção, utilizando-se uma injetora FLUIDMEC, Modelo H3040. A temperatura de moldagem foi de 240 °C e a do molde de 20 °C.

#### Difração de raios-X (DRX)

Para avaliar o grau de dispersão (intercalação e/ou esfoliação) da argila nos sistemas foi utilizado o difratômetro de raios-X da marca Shimadzu (radiação Cu K $\alpha$ ) operando na faixa de 2 $\theta$  de 1,5 a 30° a uma taxa de 2°/min.

**Tabela 1.** Composição das amostras.

	PA6	EG	CL20A*	PI**
PA6	100	00	00	
PA6/CL20A	100	00	03	PA6
PA6/EG	80	20	00	
PA6/EG/CL20A	80	20	03	EG
PA6/EG/CL20A	80	20	03	PA6

\*pcr = partes por cem das resinas (Blenda 80/20). \*\*PI = pré-intercalada (polímero onde a argila foi adicionada antes da mistura).

### Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os ensaios de DSC foram realizados em um equipamento DSC-60 da Shimadzu, com varredura de 20 até 300 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de Nitrogênio, com taxa de fluxo de 50 mL/min.

### Propriedades mecânicas

#### Ensaio mecânicos sob tração

Os ensaios de resistência à tração foram realizados em um equipamento AG-IS 100 KN da SHIMADZU, operando a uma velocidade de deformação de 50 mm/min, de acordo com a norma ASTM D 638, na temperatura ambiente. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de 6 corpos de prova.

#### Ensaio mecânicos sob impacto

Os ensaios de resistência ao impacto IZOD foram realizados em corpos de prova entalhados, utilizando-se um equipamento do tipo RESIL 5,5 da CEAST e pêndulo de 2,75 J, de acordo com a norma ASTM D 256, na temperatura ambiente. Os entalhes de 2,5 mm foram feitos em um entalhador NOTSCHVIS da CEAST. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de 6 corpos de prova.

### Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das amostras foi analisada por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio SuperScan SS X550 da SHIMADZU. Esta análise foi realizada na superfície de fratura dos corpos de prova submetidos aos ensaios de impacto que foram cobertas com ouro.

## Resultados e Discussão

### Reometria de torque

#### Avaliação da reatividade dos copolímeros com a poliamida 6

A Figura 1 ilustra as curvas de torque em função do tempo da PA6 pura e das blendas binárias com a PA6 como matriz. Os copolímeros reativos contendo diferentes grupos funcionais foram adicionados à PA6 após 5 minutos, quando a mesma já havia fundido (observado pelo torque constante).

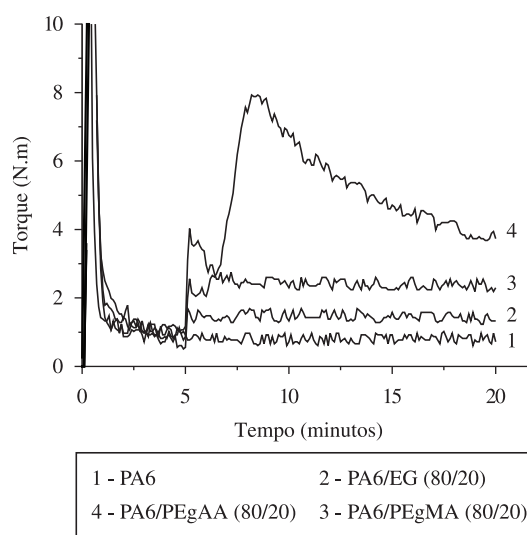
A blenda PA6/PEgAA foi a que apresentou o maior torque logo após a adição do PEGAA quando comparada com as outras blendas e a PA6 pura. Entretanto, após algum tempo (cerca de 5 minutos após a adição do PEGAA) houve um decréscimo progressivo no torque, indicando redução na viscosidade. Sabe-se da literatura que os grupos terminais amina da PA6 reagem com os grupos carboxila do PEGAA formando um grupo amida e um copolímero *in situ*<sup>[1, 20, 21]</sup>, o que leva ao aumento da viscosidade do sistema, e consequentemente, do torque. Este mesmo efeito foi observado em trabalho anterior<sup>[22]</sup> onde foi avaliado o efeito de dois tipos de polipropileno e de diferentes compatibilizantes na blenda PA6/PP. Já a redução do torque, após a formação do copolímero, pode ser resultante da degradação da PA6, já que a reação entre os grupos carboxila do PEGAA com os grupos finais amina da PA6 envolve a formação de água como subproduto. Esta água leva a degradação das cadeias de PA6 por hidrólise, reduzindo seu peso molecular<sup>[20, 21, 23]</sup>.

As blendas binárias contendo os copolímeros PEGMA e EG apresentaram também um aumento no torque quando estes copolímeros foram adicionados, porém com valores menores quando comparados com o da blenda contendo o PEGAA. Sabe-se que os grupos finais amina da PA6 reagem com os grupos anidrido do PEGMA formando o grupo imida e um copolímero *in situ*<sup>[24, 25]</sup>. Já os grupos epóxi do EG podem reagir tanto com os grupos carboxila

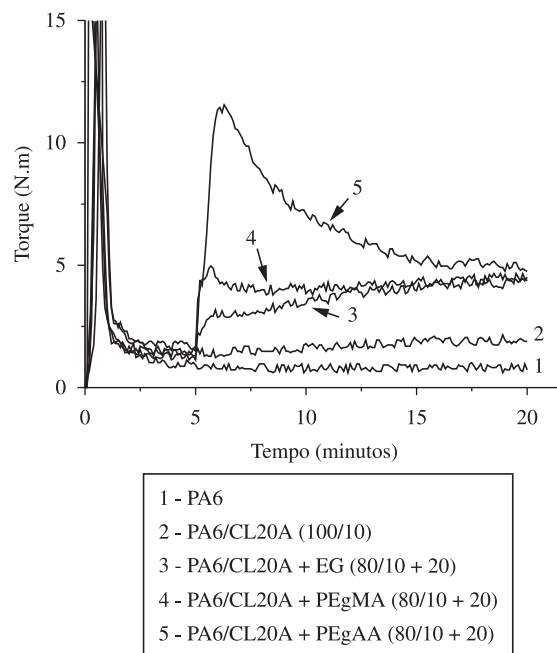
quanto com os grupos finais amina da PA6 formando um copolímero *in situ*<sup>[25, 26]</sup>. Para as blendas PA6/PEGMA e PA6/EG, após a reação destes copolímeros com os grupos terminais amina da PA6, o torque permaneceu praticamente constante indicando maior estabilidade após a reação.

#### Influência da adição dos copolímeros no sistema poliamida 6/argila

A Figura 2 ilustra as curvas de torque em função do tempo para as blendas de PA6/Copolímeros (80/20% em peso) contendo 10 pcr de argila organofílica CL20A. Os copolímeros foram adicionados à câmara de mistura após 5 minutos, quando o torque da mistura PA6/Argila já havia estabilizado. Observa-se que a adição dos copolímeros leva a um aumento do torque. Isto acontece porque os grupos funcionais presentes nos copolímeros reagem com os grupos



**Figura 1.** Curvas de torque em função do tempo das blendas binárias de PA6/Copolímeros.



**Figura 2.** Curvas de torque em função do tempo para as blendas de PA6/Copolímeros (80/20) contendo 10 pcr de argila CL20A.

terminais amina e/ou carboxílicos da PA6 levando a um aumento da viscosidade. Entretanto, ao contrário do que acontece na Figura 1, onde o torque das blendas PA6/PEgMA e PA6/EG estabiliza após um determinado tempo, o torque destas mesmas blendas contendo argila organofílica continua aumentando com o tempo. Este aumento é mais pronunciado para a mistura PA6/EG/Argila indicando maior interação da argila organofílica com o copolímero EG do que com os demais copolímeros.

Efeito da concentração da argila CL20A no copolímero EG

Com base no estudo realizado anteriormente (Figura 2), foi investigado o efeito da concentração de argila CL20A no copolímero EG, a fim de verificar a interação da argila com esse copolímero. A concentração do EG foi mantida constante em 100% e a de argila CL20A variou entre 1 e 10 pcr. Os resultados estão apresentados na Figura 3, que ilustra as curvas de torque em função do tempo da mistura EG/Argila contendo 1-10 pcr de argila CL20A. A argila foi adicionada à câmara de mistura após 5 minutos, conforme indicado pela seta. Observa-se que há um aumento do torque com o aumento da concentração de argila de 1 até 10 pcr. Estes resultados corroboram com os dados obtidos anteriormente (Figura 2), ou seja, há interação da argila organofílica CL20A com o copolímero EG.

Para melhor compreender este comportamento, o mesmo estudo foi realizado com a argila sódica, ou seja, sem a modificação com o sal quaternário de amônio. Os dados estão apresentados na Figura 4. Esta figura ilustra as curvas de torque em função do tempo para a mistura EG/argila sódica contendo 1-10 pcr de argila CLNa+. A argila foi adicionada à câmara de mistura após 5 minutos (conforme indicado pela seta), quando o torque do EG já havia estabilizado. Observa-se que independentemente da concentração de argila sódica, não há um aumento do torque com o tempo. Estes resultados indicam que a presença do sal na argila organofílica CL20A favoreceu a interação do copolímero EG com esta argila, conforme resultados apresentados na Figura 3.

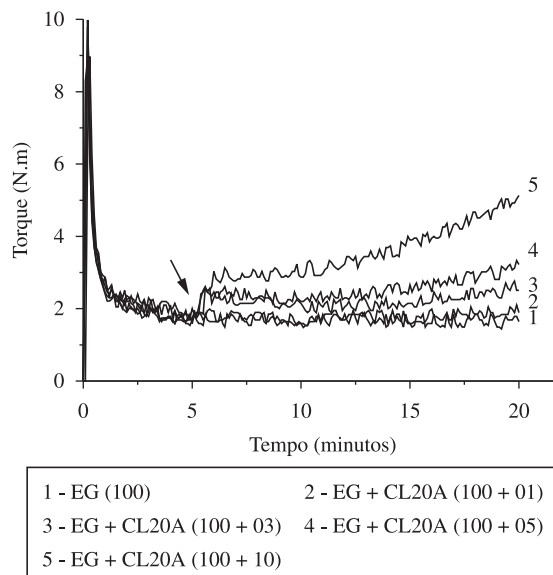
### Caracterização dos Nanocompósitos PA6/EG/argila CL20A

Os nanocompósitos PA6/EG/CL20A foram caracterizados por Difração de Raios-X (DRX), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Termogravimetria (TG), Propriedades Mecânicas e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

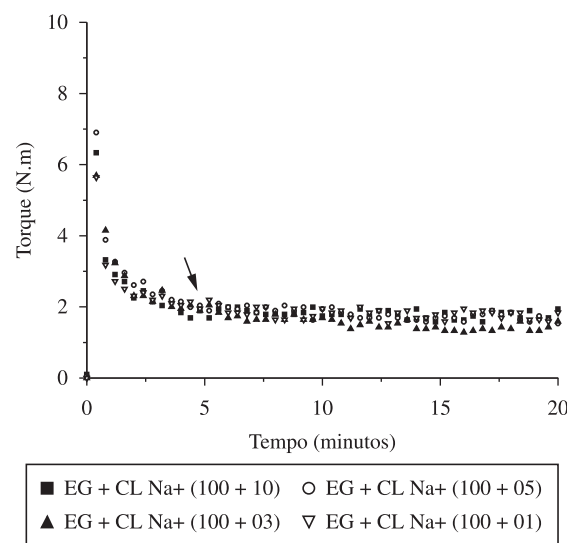
#### Difração de raios-X (DRX)

A Figura 5 ilustra a curva de DRX para a argila organofílica Cloisite 20A. Esta argila apresenta dois picos, sendo o primeiro um pico característico da montmorilonita (argilomineral predominante na argila) em  $2\theta \sim 7^\circ$  correspondente à distância interplanar basal ( $d_{001}$ ) de 12,4 Å, referente à parte das lamelas de argila que não foram intercaladas pelo sal, e um segundo pico em  $2\theta \sim 3,6^\circ$ , e distância interplanar ( $d_{001}$ ) de 24,5 Å, referente à parte das lamelas da argila que foram intercaladas pelo sal.

A Figura 6 ilustra os difratogramas de Raios-X da PA6 e dos sistemas. Observa-se que a PA6 apresenta um pico de difração em  $2\theta \sim 21,1^\circ$  referente à fase  $\gamma$ . Segundo Yebra-Rodríguez et al.<sup>[27]</sup>, amostras com espessuras acima de 2 mm, como é o caso das amostras utilizadas neste trabalho, favorecem a ocorrência da fase  $\gamma$  que se sobrepõe à fase  $\alpha$ . Comparando-se com a Figura 5, observa-se que quando a argila organofílica CL20A é misturada à PA6, há o deslocamento dos picos característicos da mesma para ângulos menores, sendo o segundo deslocado do ângulo  $2\theta$  de  $\sim 3,6^\circ$  para  $\sim 2,5^\circ$  o que corresponde a um aumento da distância interplanar basal  $d_{001}$  de 24,5 para 35,3 Å, o que indica que houve a intercalação das cadeias da PA6 na argila. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Filippi et al.<sup>[19]</sup>. Observa-se também um aumento



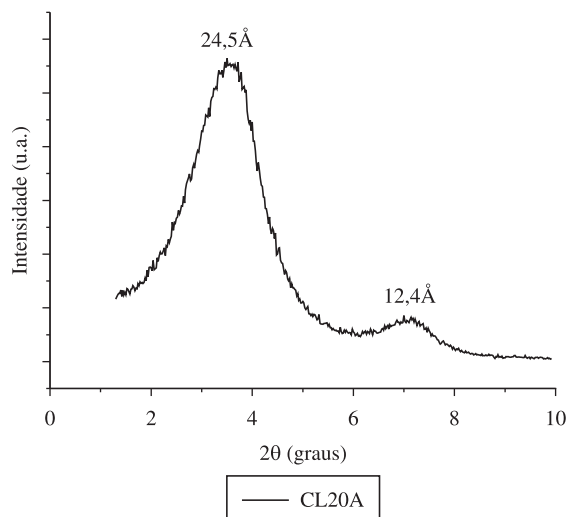
**Figura 3.** Curvas de torque em função do tempo da mistura EG/argila contendo 1-10 pcr de argila organofílica CL20A.



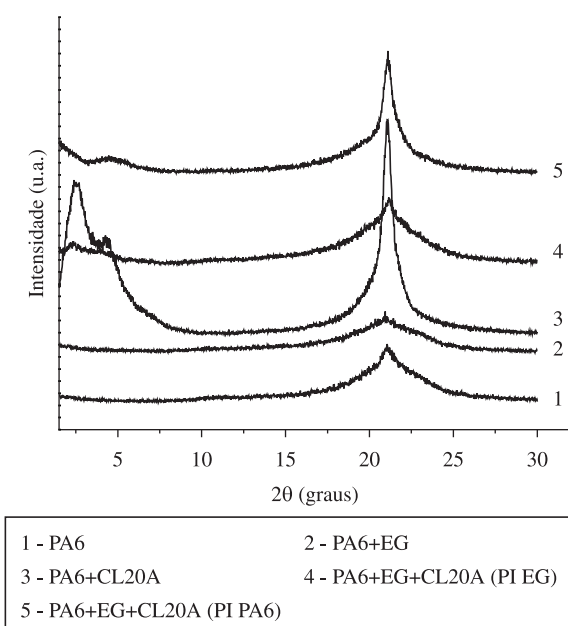
**Figura 4.** Curvas de torque em função do tempo da mistura EG/argila contendo 1-10 pcr de argila sódica CLNa+.

significativo na intensidade do pico de difração da PA6. Sabe-se que a presença da montmorilonita na PA6 favorece a ocorrência da fase  $\gamma$ <sup>[27]</sup>, resultando no aumento da intensidade do pico. Já a adição do copolímero EG à PA6 leva a uma redução da intensidade do pico da PA6, o que pode implicar numa redução da cristalinidade. Quando o copolímero EG é adicionado, aos sistemas PA6/CL20A, há uma atenuação considerável dos picos referentes à argila CL20A, o que indica ocorrência de esfoliação parcial da argila no polímero. Portanto, por meio DRX, pode-se dizer que os sistemas com argila CL20A na presença do copolímero EG, apresentaram estrutura parcialmente esfoliada. Um fenômeno observado, é que quando a argila pré-intercalada na PA6 foi adicionada ao sistema PA6/EG, houve um aumento da intensidade do pico da PA6. Já quando a argila pré-intercalada no copolímero EG foi adicionada à PA6, o aumento na intensidade do seu pico não foi observado. Isto sugere que no primeiro caso, a argila ficou localizada na fase de PA6





**Figura 5.** Difratograma de raios-X da argila organofílica CL20A.

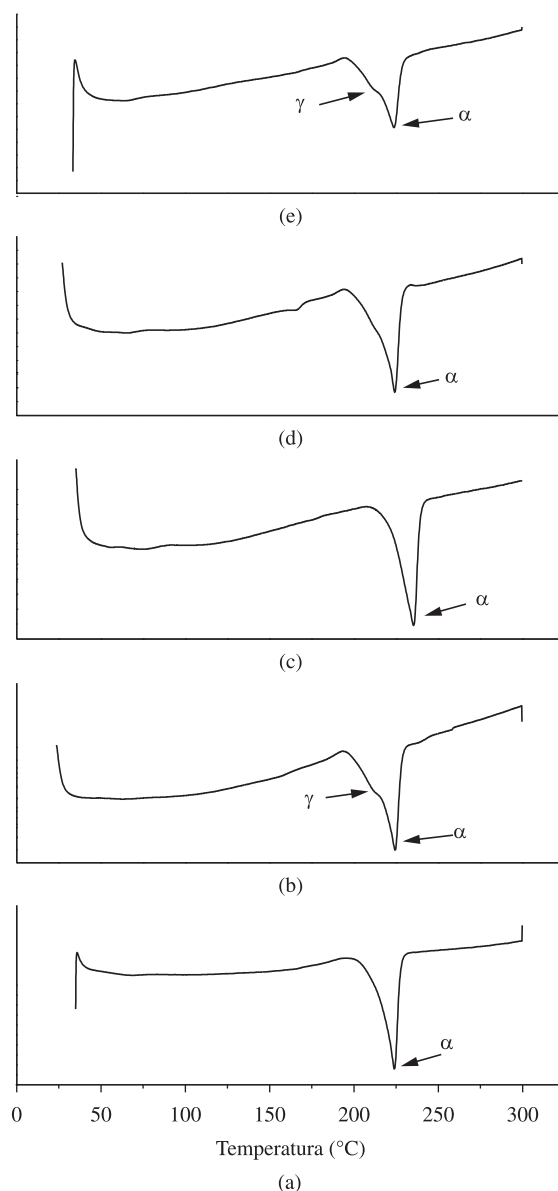


**Figura 6.** Difratogramas de raios-X da PA6 e dos sistemas.

enquanto que no segundo, a forte interação da argila CL20A com o copolímero EG durante a pré-intercalação, impediu o aumento do grau cristalinidade da PA6, e consequentemente, a argila ficou localizada na fase de EG.

#### Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Figura 7 ilustra as curvas de DSC da PA6 e dos sistemas PA6/CL20A, PA6/EG e PA6/EG/CL20A. Observa-se para a PA6, um pico endotérmico a 224,1 °C referente a temperatura de fusão da fase  $\alpha$ . Quando a argila CL20A é adicionada a PA6, observa-se que há o aparecimento de um segundo pico de fusão com formato bimodal a ~212 °C, além do pico de fusão da PA6 a ~224,5 °C (fase  $\alpha$ ). De acordo com Hedicke et al.<sup>[28]</sup>, este pico bimodal a baixas temperaturas, pode ser atribuído à fase  $\gamma$ , a qual é menos estável termicamente e que possui um pico de fusão a aproximadamente 212 °C. Quando o copolímero EG é adicionado à PA6, não há uma mudança significativa na temperatura de fusão da PA6. Observa-se



**Figura 7.** Curvas de DSC: a) PA6; b) PA6/CL20A; c) PA6/EG; d) PA6/EG/CL20A (PI EG); e) PA6/EG/CL20A (PI PA6).

que para os sistemas onde a argila foi pré-intercalada na PA6, há o aparecimento do pico endotérmico a ~212 °C. Este pico não aparece nos sistema onde a argila foi pré-intercalada no terpolímero EG. Como descrito anteriormente, este pico é referente à fase  $\gamma$  que é menos estável termicamente e apresenta pico de fusão a ~212 °C. Estes resultados corroboram os resultados obtidos por DRX, onde as amostras em que a argila foi pré-intercalada na PA6 apresentaram um aumento na intensidade do pico de difração quando comparadas com a PA6 pura. Além disso, as análises de DSC também confirmam que para o sistema PA6/EG/CL20A onde a argila foi pré-intercalada na PA6, a mesma estaria localizada na fase de PA6, enquanto que no mesmo sistema, onde a argila foi pré-intercalada no EG, a argila estaria localizada na fase de EG.

#### Propriedades mecânicas

A Tabela 2 apresenta os resultados de propriedades mecânicas da PA6 e dos sistemas estudados. Observa-se que a adição da argila

à PA6 aumenta o módulo e a resistência à tração. Sabe-se que a adição de argila com partículas de elevada área superficial e razão de aspecto aumenta a rigidez do material e, como consequência, provoca uma redução na resistência ao impacto<sup>[29]</sup>, o que também foi observado para o sistema PA6/CL20A. A adição do copolímero EG à PA6 levou ao aumento significativo da resistência ao impacto da PA6, embora tenha reduzido o módulo e a resistência à tração. Isto pode ser atribuído às características elastoméricas do copolímero EG. Para os sistemas PA6/EG/CL20A, observa-se que o sistema onde a argila foi pré-intercalada no copolímero EG (PI EG) houve uma redução significativa no módulo e um aumento considerável da resistência ao impacto quando comparado à PA6 e ao sistema PA6/CL20A. Isto pode ser atribuído à localização da argila na fase de

EG, conforme observado por DRX e DSC. Por outro lado, o sistema onde a argila foi pré-intercalada na PA6 (PI PA6), apresentou módulo inferior ao da PA6 e ao do sistema PA6/CL20A e resistência ao impacto superior. Observa-se que este sistema apresentou módulo superior e resistência ao impacto inferior ao do sistema onde a argila foi pré-intercalada no copolímero EG. Isto pode ser atribuído à localização da argila na fase de PA6, como observado por DRX e DSC.

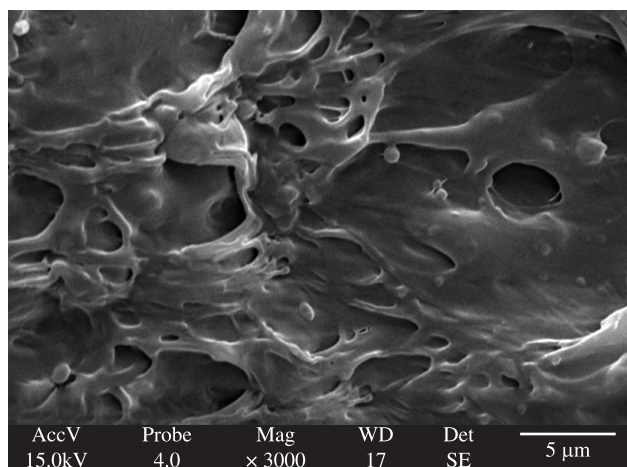
#### Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 8 ilustra as micrografias dos sistemas. Observa-se que para o sistema PA6/EG (Figura 8a) há uma boa adesão entre as fases de PA6 e EG. Conforme descrito anteriormente, o grupo epóxi do EG pode reagir tanto com os grupos carboxila quanto com os grupos terminais amina da PA6 formando um copolímero *in situ* na interface, o que melhora a adesão entre as fases de PA6 e EG. Isto contribuiu significativamente para o aumento da resistência ao impacto, conforme observado na Tabela 2. Os sistemas PA6/CL20A, PA6/EG/CL20A (PI EG) e PA6/EG/CL20A (PI PA6) (Figuras 8b,c,d respectivamente) apresentam uma morfologia aparentemente homogênea, onde não é possível (para este aumento) observar aglomerados de argila, o que indica que a argila encontra-se bem dispersa na matriz de PA6 ou no copolímero EG.

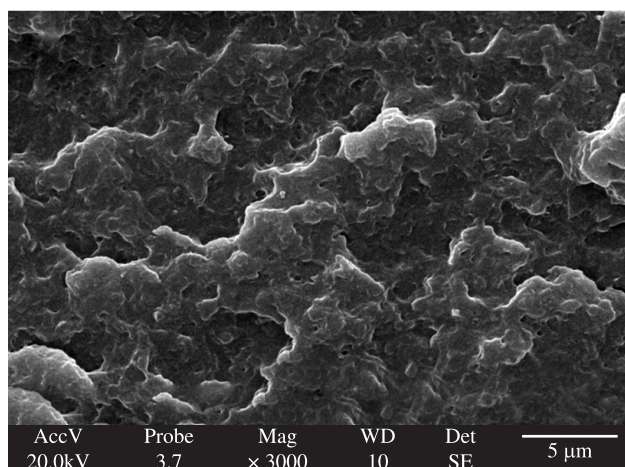
**Tabela 2.** Propriedades mecânicas da PA6 e dos sistemas.

Amostra	E (GPa)	RT (MPa)	RI (J.m <sup>-1</sup> )
PA6	1,98 ± 0,20	49,7 ± 0,8	72,4 ± 3,1
PA6 + CL20A	2,63 ± 0,12	60,2 ± 0,5	50,6 ± 7,4
PA6 + EG	1,22 ± 0,03	37,5 ± 3,5	630,2 ± 49,6
PA6 + EG + CL20A (PI EG)	0,58 ± 0,01	35,1 ± 0,8	141,3 ± 18,2
PA6 + EG + CL20A (PI PA6)	1,58 ± 0,05	34,0 ± 0,2	84,2 ± 6,6

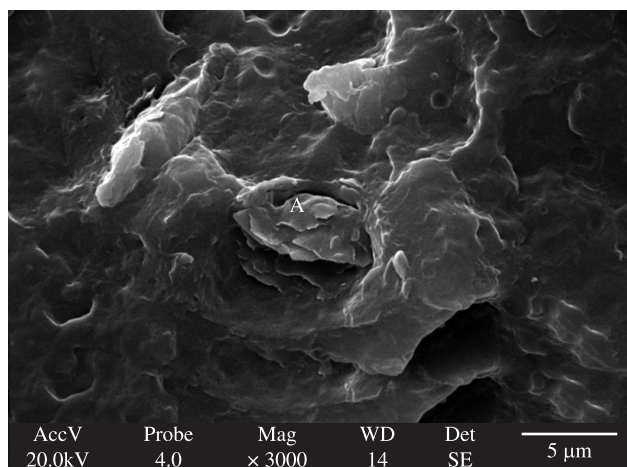
E = Módulo Elástico; RT = Resistência à Tração; RI = Resistência ao Impacto.



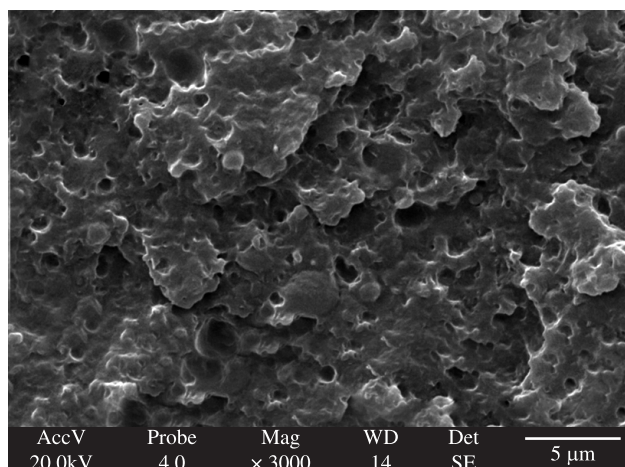
(a)



(b)



(c)



(d)

**Figura 8.** Micrografias dos sistemas: a) PA6/EG; b) PA6/CL20A; c) PA6/EG/CL20A (PI EG); e d) PA6/EG/CL20A (PI PA6).

## Conclusões

Os ensaios de reometria de torque mostraram que a adição da argila organofílica CL20A ao copolímero EG conduziu a um aumento da viscosidade do sistema, e consequentemente, do torque. Quanto maior a concentração de argila maior foi o aumento do torque, indicando maior interação entre o EG e a superfície da argila. Os ensaios de DRX mostraram que o sistema PA6/CL20A apresentou estrutura intercalada. Já os sistemas PA6/EG/CL20A (PI EG) e PA6/EG/CL20A (PI PA6) apresentaram uma estrutura com esfoliação parcial da argila. Para os sistemas onde a argila CL20A foi pré-intercalada na PA6, houve o aumento da intensidade do pico de difração da PA6, atribuído à fase  $\gamma$ , indicando que a argila ficou localizada na PA6. O mesmo não aconteceu para os sistemas onde a argila foi pré-intercalada no EG, indicando que a argila ficou localizada no copolímero EG. Os ensaios de DSC mostraram que os sistemas onde a argila foi pré-intercalada na PA6 apresentaram um pico de fusão à  $\sim 212^\circ\text{C}$ , atribuído à fase  $\gamma$ , menos estável, enquanto que o pico principal pode ser atribuído à fusão da fase  $\alpha$ . Os sistemas onde a argila foi pré-intercalada no terpolímero EG, não apresentaram o pico de fusão referente à fase  $\gamma$ , corroborando os resultados obtidos por DRX. Os resultados dos ensaios de tração e impacto mostraram que o sistema PA6/EG/CL20A onde a argila foi pré-intercalada na PA6, apresentaram propriedades de módulo e resistência ao impacto balanceadas quando comparadas às da PA6. Os resultados de MEV mostraram que houve uma boa adesão entre as fases de PA6 e EG, o que contribuiu para uma melhora significativa da resistência ao impacto. Já para os sistemas PA6/CL20A e PA6/EG/CL20A não foi possível observar aglomerados de argila o que indica que a argila está bem dispersa.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à Rhodia pela PA6, à Crompton pelos copolímeros PEGAA e PEGMA, à Arkema pelo copolímero EG, à CAPES, CNPq e FAPESQ-PB/CNPq pelo apoio financeiro.

## Referências Bibliográficas

- Dagli, S. S.; Xanthos, M. & Biesenberger, J. A. - Polym. Eng. Sci., **34**, p.1720 (1994). <http://dx.doi.org/10.1002/pen.760342303>
- Fellahi, S.; Favis, B. D. & Fisa, B. - Polymer, **37**, p.2615 (1996). [http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)87620-8](http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861(96)87620-8)
- Halldém, A.; Deriss, M. J. & Wesslén, B. - Polymer, **42**, p.8743 (2001).
- Filippone, G.; Netti, P. A. & Acierno, D. - Polymer, **48**, p.564 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2006.11.050>
- Kiliaris, P. & Papaspyrides, C. D. Prog. Polym. Sci., **35**, p.902 (2010). <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.03.001>
- Fischer, H. - Mater. Sci. Eng. C, **23**, p.763 (2003). <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2003.09.148>
- Kashiwagi, T.; Harris Junior, R. H.; Zhang, X.; Briber, R. M.; Cipriano, B. H.; Raghavan, S. R.; Awad, W. H. & Shields, J. R. - Polymer, **45**, p.881 (2004). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2003.11.036>
- Garcia-López, D.; Gobernado-Mitre, I.; Fernández, J. F.; Merino, J. C. & Pastor, J. M. - Polymer, **46**, p.2758, (2005).
- Pavlidou, S. & Papaspyrides, C. D. - Prog. Polym. Sci., **33**, p.1119 (2008). <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.07.008>
- Ray, S. S. & Okamoto, M. - Prog. Polym. Sci., **28**, p.1539 (2003).
- Paiva, L. B.; Morales, A. R. & Diaz, F. R. V. - Cerâmica, **54**, p.213 (2008).
- Choudalakis, G. & Gotsis, A. D. - Eur. Polym. J., **45**, p.967 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.01.027>
- Chow, W. S.; Mohd Ishak, Z. A.; Karger- Kocsis, J. & Ishiaku, U. S. - Polymer, **44**, p.7427 (2003). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2003.09.006>
- Tang, Y.; Hu, Y.; Zhang, R.; Guy, Z.; Wang, Z.; Chen, Z. & Fan, W. - Polymer, **45**, p.5317 (2004). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2004.03.090>
- Dharaiya, D. P. & Jana, S. C. - J. Polym. Sci. Pol. Phys., **43**, p.3638 (2005). <http://dx.doi.org/10.1002/polb.20657>
- Yoo, Y.; Park, C.; Lee, S.; Choi, K.; Kim, D. S. & Lee, J. H. - Macromol. Chem. Phys., **206**, p.878 (2005). <http://dx.doi.org/10.1002/macp.200400526>
- Gahleitner, M.; Kretschmar, B.; Pospiech, D.; Ingolic, E.; Reichelt, N. & Bernreiter, K. - J. App. Polym. Sci., **100**, p.283 (2006). <http://dx.doi.org/10.1002/app.23102>
- Filippone, G.; Dintcheva, N. Tz.; Acierno, D. & La Mantia, F. P. - Polymer, **49**, p.1312 (2008). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2008.01.045>
- Filippi, S.; Dintcheva, N. T.; Scaffaro, R. and La Mantia, F. P. - Polym. Eng. Sci., **49**, p.1187 (2009). <http://dx.doi.org/10.1002/pen.21361>
- Filippi, S.; Chiono, V.; Polacco, G.; Paci, M.; Minkova, L. I. & Magagnini, P. - Macromol. Chem. Phys., **203**, p.1512 (2002). [http://dx.doi.org/10.1002/1521-3935\(200207\)203:10/11%3C1512::AID-MACP1512%3E3.0.CO;2-G](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3935(200207)203:10/11%3C1512::AID-MACP1512%3E3.0.CO;2-G)
- Meier-Haack, J.; Valko, M.; Lunkwitz, K. & Bleha, M. - Desalination, **163**, p.163 (2004).
- Agrawal, P.; Oliveira, S. I.; Araújo, E. M. & Mélo, T. J. A. - J. Mater. Sci., **42**, p.507 (2007).
- Agrawal, P.; Araújo, E. M. & Mélo, T. J. A. - Remap, **4**, p.01 (2009).
- Roeder, J.; Oliveira, R. V. B.; Gonçalves, M. C.; Soldi, V. & Pires, A. T. N. - Polym. Test., **21**, p.815 (2002). [http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9418\(02\)00016-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9418(02)00016-8)
- Bassani, A.; Hage Junior.; Persan, E.; Machado, L. A. V. & Covas, J. A. - Polímeros, **15**, p.176 (2005).
- Chiono, V.; Filippi, S.; Yordanov, H.; Minkova, L. & Magagnini, P. - Polymer, **44**, p.2423 (2003). [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00134-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00134-4)
- Yebra-Rodríguez, A.; Alvarez-Lloret, P.; Cardell, C. & Rodríguez-Navarro, A. B. - Appl. Clay Sci., **43**, p.91 (2009).
- Hedicke, K.; Wittish, H.; Mehler, C.; Gruber, F. & Altstädt, V. - Compos. Sci. Technol., **66**, p.571 (2006). <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.05.023>
- 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)

Enviado: 26/11/10

Reenviado: 08/02/11

Aceito: 05/03/11

DOI: 10.1590/S0104-14282011005000062