



COMPORTAMENTO TERMOMECAÂNICO DE NANOCOMPÓSITOS A BASE DE POLIAMIDA 6 E ÓXIDO DE GRAFENO

CAIO CESAR NOGUEIRA DE MELO¹; FERNANDO MACHADO MACHADO¹;
AMANDA DANTAS DE OLIVEIRA¹; DANIEL LUCAS C. RODRIGUES¹; CESAR
AUGUSTO G. BEATRICE²; EDUARDA MEDRAN RANGEL¹

¹Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM/UFPeI –
caio12cnm@hotmail.com

²Universidade Federal de São Carlos - UFSCAR

1. INTRODUÇÃO

Ao contrário dos materiais compósitos tradicionais, que utilizam percentuais bastante elevados de reforço para que o desempenho do material final seja apreciável, os nanocompósitos são materiais que apresentam um percentual de reforço bastante reduzido (MARINUCCI, 2011). Essa característica é alcançada pela elevada área de contato dos materiais nanométricos (MITTAL et al., 2015). Reforços nanométricos são motivo extensivo de pesquisas em nanocompósitos para que se busque um aumento superior das propriedades sem que se sacrifique a sua processabilidade ou com massa excessiva de reforço (VERDEJO et al., 2011).

Dentre as diferentes classes de materiais poliméricos utilizados atualmente como matriz, destaca-se a poliamida 6 (também conhecida como nylon 6, PA6). Esse termoplástico, caracterizado pela boa processabilidade, resistência química e qualidade elevada de acabamento superficial, tem sido bastante utilizado como polímero de engenharia (FU et al., 2015). Porém, para muitas aplicações, esse material não apresenta propriedades mecânicas e estruturais satisfatórias. Por esse motivo, muito se tem estudado a fim de ampliar a aplicabilidade desse polímero, sobretudo na forma de nanocompósitos poliméricos (NCPs).

Atualmente, nanoestruturas a base de carbono como o óxido de grafeno (GO) têm sido propostas como reforços de matrizes poliméricas (FU et al., 2015). Neste trabalho, foi estudado o comportamento termomecânico de NCP com matriz de PA6 reforçada com GO em diferentes percentuais para se avaliar o desempenho térmico desse NCP e o efeito do reforço nessas características.

2. METODOLOGIA

Foi preparado via mistura em solução um *masterbatch* de PA6 e GO na proporção de 5% em massa de reforço. Neste trabalho esta mistura será identificada como PA6/GO5. O *masterbatch* foi misturado com PA6 pura para a diluição do material nas concentrações de 0,1, 0,5, 1,0 e 2,0% em massa de GO e classificados, respectivamente, como PA6/GO01, PA6/GO05, PA6/GO1 e PA6/GO2. O processamento das misturas no estado fundido (MF) foi realizado em uma extrusora de rosca dupla corrotacional, modelo MP19 (B&P Process Equipment Systems). Os NCPs extrudados foram então granulados e reservados por 72h para que a massa polimérica se estabilizasse. Posteriormente, os materiais foram mantidos em estufa a vácuo, por 24h, e em seguida submetidos ao processo de moldagem por injeção em uma injetora Romi (Prática 130), segundo a norma ASTM D648.

A análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) das amostras foi realizada em um equipamento DMA Q800, da TA Instruments. O modo de solicitação dinâmico-

mecânica utilizado foi o de flexão em dois pontos, com uma taxa de aquecimento de 3 °C/min e frequência de 01 Hz. A faixa de temperatura utilizada foi de -100 a 140 °C, de modo a possibilitar a análise das transições encontradas para a PA6 e os NCPs. Através desse ensaio se obteve o módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e o fator de perda ($\tan \delta$) em função da temperatura.

A determinação da temperatura de deflexão térmica (HDT) para a PA6 e os NCPs foi obtida através de corpos de prova de HDT, em um equipamento Ceast, modelo HDT 6 VICAT P/N 6921.000, com uma tensão de 1860 kPa, taxa de aquecimento de 120 °C/h, e meio de imersão de óleo de silicone. A temperatura foi determinada após a amostra ter defletido 0,25 mm. Os ensaios aqui apresentados foram realizados no Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar (DEMa/UFSCar).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Análise Térmica Dinâmico-Mecânica

Na figura 1 são apresentadas as curvas de E' e E'' em função da temperatura para a PA6 e os NCPs. O módulo E' está diretamente relacionado ao comportamento elástico do material sob solicitação, e desenvolve um paralelo direto com as propriedades mecânicas (sobretudo rigidez) finais. Dois comportamentos diferentes foram observados em relação ao E' (figura 1a) para os materiais analisados: acima e abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) da PA6. Abaixo da T_g , nota-se que a adição de GO provocou a redução do módulo de E' quase proporcionalmente ao percentual de GO adicionado em cada composição, e acima da T_g o módulo de E' , embora muito semelhante em todas as amostras, manteve-se acima do módulo para a PA6 pura, destacando-se o PA6/GO2 com o maior módulo em quase toda a faixa de temperaturas. Uma hipótese para este comportamento dependente da temperatura pode ser encontrada na figura 1b. Nesta figura é apresentado o módulo E'' em função da temperatura para os materiais estudados.

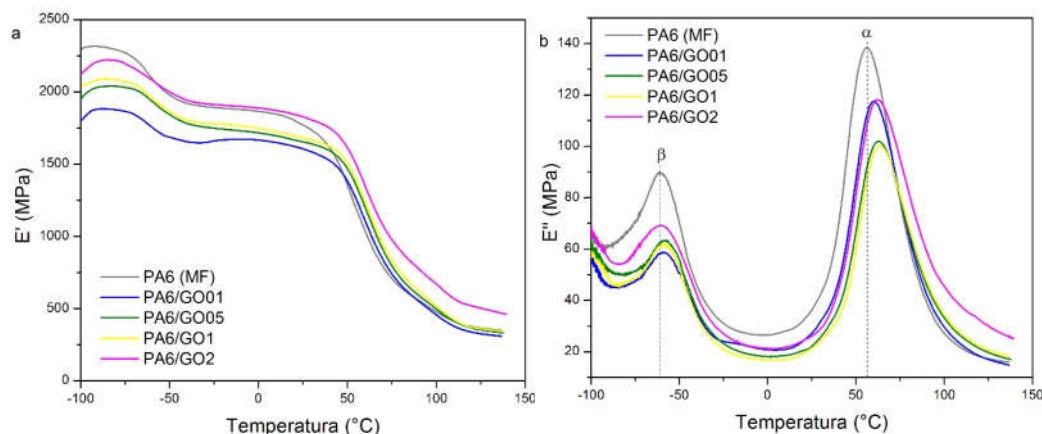


Figura 1 – Curvas de E' (a) e E'' (b) em função da temperatura, obtidas através de DMTA, para a PA6 e os NCPs.

Observa-se, na figura 1b, que a PA6 apresenta duas fases de relaxação em temperaturas distintas: uma em torno de 56 °C e outra em -61 °C, correspondentes às relaxações α e β , respectivamente. A relaxação β é atribuída ao ganho de mobilidade das ligações (pontes de hidrogênio) entre o hidrogênio do grupo amina de uma cadeia polimérica e grupos C=O de outra cadeia (OLIVEIRA, 2014). A relaxação α é associada à transição vítrea da PA6, e como através da



técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) não se consegue observar com detalhes esta informação, as curvas de DMTA são bastante confiáveis e úteis para se conhecer a T_g dos materiais poliméricos. Na tabela 1 são apresentadas as informações obtidas por DMTA, dentre elas, a T_g (obtida através da relaxação α nas curvas de E'' em função da temperatura – segundo estabelecido pela norma ASTM D4065/2001) e intensidade de relaxação da PA6 e dos NCPs (medida pela altura dos picos nas curvas de $\tan \delta$).

Pode ser observado que o módulo da relaxação β para os NCPs é inferior ao da PA6 pura, e aumenta e se desloca discretamente para temperaturas mais altas conforme o percentual de GO aumenta. Uma hipótese é que o GO possa estar influenciando o fenômeno de relaxação da estrutura polimérica, afetando as interações entre as cadeias menores e por consequência diminuindo o módulo de E' nessa faixa de temperatura. Do mesmo modo, observa-se um aumento significativo da T_g (relaxação α) conforme o percentual de GO aumenta. O GO provoca um maior ancoramento das cadeias poliméricas, através da formação de ligações covalentes e de hidrogênio, pois as lamelas do GO conseguem permear a estrutura da PA6, restringindo os movimentos e o deslizamento delas quando em solicitação mecânica – fenômeno semelhante é observado para a PA6 reforçada com argilominerais (BEATRICE et al., 2010). Acima da T_g , portanto, o módulo E' é maior para os NCPs que para a PA6. Dos NCPs estudados o PA6/GO2 apresentou o maior módulo nesta região, consequência do maior percentual de GO adicionado ao polímero.

Tabela 1 – Parâmetros obtidos via DMTA para os materiais analisados.

	Tg (°C)		tan δ	
	β	α	β	α
PA6 (MF)	-61,35	56,17	0,0428	0,1321
PA6/GO01	-59,12	60,08	0,0337	0,1168
PA6/GO05	-58,23	62,67	0,0332	0,1025
PA6/GO1	-58,96	63,80	0,0319	0,0982
PA6/GO2	-61,27	62,26	0,0332	0,0999

3.2. Temperatura de Deflexão Térmica

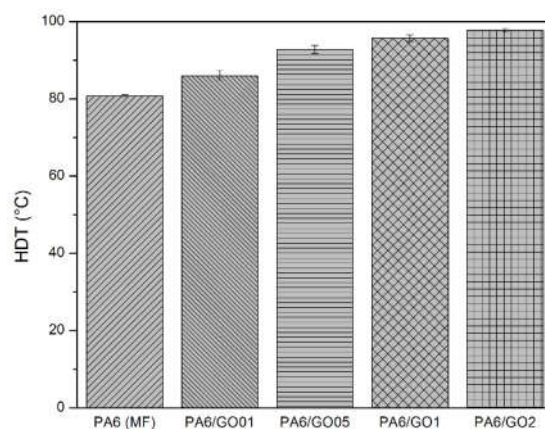


Figura 2 – HDT para a PA6 pura e os NCPs com diferentes percentuais de GO.

A figura 2 apresenta os resultados obtidos para a HDT da PA6 pura e dos NCPs. É possível observar que o GO desempenha um papel importante na HDT da PA6, no qual foi alcançando uma temperatura de 97,7 °C para o



nanocompósito PA6/GO2. Isso corresponde a um aumento de 21% de ganho em resistência termomecânica, comparado ao polímero puro. Porém o aumento da HDT não é proporcional ao percentual de reforço, observa-se uma tendência a se chegar em um limite de temperatura. Isso pode ser visto quando se compara o percentual de reforço de cada NCP com o NCP imediatamente anterior. Pode-se concluir, portanto, que percentuais muito superiores aos estudados de adição de GO não terão influência significativa na HDT do polímero.

4. CONCLUSÕES

Foi possível produzir o NCP através do método descrito em duas etapas: isso garante uma melhor dispersão do reforço pela matriz polimérica. De forma geral, pode-se observar que a adição de GO à matriz de PA6 resultou em uma alteração no comportamento termomecânico do polímero puro. O módulo E' , relacionado ao módulo elástico do material, aumentou (em temperaturas acima da T_g) conforme o percentual de GO também aumenta. É possível ainda observar o efeito na T_g da PA6, aumentando em até 07 °C, fenômeno ocorrido pelo ancoramento das cadeias poliméricas nas folhas de GO. Um efeito bastante interessante alcançado é o aumento da temperatura de trabalho do material com a adição de GO, onde verificou-se 21% de aumento na HDT do polímero.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BEATRICE, C. A. G.; BRANCIFORTI, M. C.; ALVES, R. M. V.; BRETAS, R. E. S. Rheological, Mechanical, Optical, and Transport Properties of Blown Films of Polyamide 6/Residual Monomer/ Montmorillonite Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, p. 3581–3592, 2010.
- FU, X.; YAO, C.; YANG, G. Recent advances in graphene/polyamide 6 composites: a review. **RSC Adv.**, v. 5, n. 76, p. 61688–61702, 2015.
- HWANG, S.; KIM, B.; BAEK, J.; SUK, H. Effects of process parameters and surface treatments of graphene nanoplatelets on the crystallinity and thermomechanical properties of polyamide 6 composite fibers. **Composites Part B**, v. 100, p. 220–227, 2016.
- MAIO, A.; FUCARINO, R.; KHATIBI, R.; et al. A novel approach to prevent graphene oxide re-aggregation during the melt compounding with polymers. **Composites Science and Technology**, v. 119, p. 131–137, 2015.
- MARINUCCI, G. Materiais Compósitos. **Materiais Compósitos Poliméricos: Fundamentos e Tecnologia**. 1ª ed., p.21–32, 2011.
- MITTAL, G.; DHAND, V.; RHEE, K. Y.; PARK, S.-J.; LEE, W. R. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 11–25, 2015.
- OLIVEIRA, A. D. **Desenvolvimento e caracterização de nanocompósitos de blendas de PA6/AES compatibilizadas com copolímero acrílico**. 2014. 231 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2014.
- VERDEJO, R.; BERNAL, M. M.; ROMASANTA, L. J.; LOPEZ-MANCHADO, M. A. Graphene filled polymer nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 10, p. 3301–3310, 2011.