

## Estudo reológico da incorporação de nanoargila na blenda constituída por Poliamida 6.12 e Polietileno de Baixa Densidade

Fernando A. Oliveira<sup>1</sup>, Anderson Maia<sup>2</sup>; Rondes Torin<sup>3</sup>

**Resumo** – O presente estudo visa verificar a influência da nanoargila montmorillonita (OMMT) no comportamento reológico da blenda composta por poliamida 6.12 (PA6.12) e polietileno de baixa densidade (PEBD) e sua possível ação compatibilizante. A incorporação da nanoargila nas blendas foi realizada em um misturador Brabender GmbH & Co.KG em frações de 1 a 6% de acordo com a massa de PA6.12 na blenda. Resultados obtidos por reômetro de placas paralelas e torque indicaram não só a melhor fração de nanoargila para o sistema, mas também que a adição da mesma na blenda influencia diretamente o módulo de armazenamento e viscosidade complexa do material devido a sua ação na região interfacial dos polímeros.

**Palavras-chave:** Poliamida 6.12, PEBD, Nanoargila, Blendas.

**Abstract** - The present study aims to verify the influence of nanoclay montmorillonite (OMMT) on the rheological behavior of the blend composed by polyamide 6.12 (PA6.12) and low density polyethylene (LDPE) and its possible compatibilizing action. The incorporation of the nanoargila in the blends was performed in a Brabender GmbH & Co.KG mixer in fractions from 1 up to 6% according to the mass of PA6.12 in the blends. Results obtained by parallel plate rheometer and torque indicated not only the best fraction of nanoargila for the system, but also that the addition of it into blends influence directly the storage modulus and complex viscosity of the material due to its action in the interfacial region of the polymers.

### Keywords:

Polyamide 6.12, LDPE, Nanoclay, Blend.

---

<sup>1</sup> Faculdade de Tecnologia de Mauá / fernando.oliveira66@fatec.sp.gov.br

<sup>2</sup> Faculdade de Tecnologia de Mauá / anderson.maia@fatec.sp.gov.br

<sup>3</sup> Faculdade de Tecnologia de Mauá / rondes.silva@fatec.sp.gov.br

**Saberes e práticas contemporâneas em gestão e inovação na Educação Profissional e em Sistemas Produtivos****1. Introdução**

Nas últimas três décadas estudos relacionados a incorporação de nanocargas em polímeros tem se difundido no mercado. Normalmente são utilizadas nanocargas com dimensões na nanoescala de  $10^{-9}$  que proporcionam a melhoria nas propriedades dos materiais devido a sinergia formada entre polímero-nanocarga. Tal incorporação pode ser realizada por diferentes métodos sendo eles a polimerização in situ, o método de intercalação em solução e através da mistura de polímeros puros. (PAOLI, 2008)

Além da utilização de polímeros puros, as blendas também podem ser utilizadas na confecção de nanocompósitos. Desse ponto de vista, blendas constituídas por poliamida e poliolefinas como o polietileno se tornam extremamente atrativas não só devido a suas propriedades físico-químicas e relação custo benefício, mas também devido a ampla gama de poliamidas (PA6, PA6.6, PA6.12, PA11, PA12) e polietilenos (PEBD, PEAD, LPEBD) disponíveis no mercado. (PAOLI, 2008; HARADA, 2005; COUTINHO, 2003)

Já existem trabalhos que relacionam a incorporação de nanocargas na blenda de PA/PE; assim este estudo foca no comportamento da nanoargila organicamente modificada montmorillonita Closite 20A em relação aos polímeros que constituem a blenda, uma vez que a maior interação desse sistema é facilitada devido a utilização de derivados do anidrido maleico, material que apresenta alta toxicidade. Dessa forma torna-se viável observar o grau de compatibilização adquirida pelos polímeros através de sua interação com a nanoargila, bem como avaliação de propriedades físico-químicas da blenda formada por PA6.12/PEBD (LABAUME, 2013; SCAFFARO, 2013; VILLE, 2012)

Segundo autores que já realizaram estudos nessa área a relação PA6.12/PEBD/nanoargila ainda é algo a ser melhor estudado, pois até o presente momento há lacunas que necessitam ser preenchidas, tais como, a distribuição da nanoargila em meio à blenda, a dispersão ou formação de interfases entre a nanoargila e os polímeros, assim como a morfologia adquirida pela blenda quando incorporada a nanoargila. (VILLE, 2012). Outro ponto importante a ser considerado é a configuração estrutural que a nanoargila pode adquirir após sua incorporação na blenda, sendo que a mesma pode se apresentar em configuração esfoliada, intercalada ou até mesmo ambas situações, fator diretamente relacionado a parâmetros e condições de processamento. (LABAUME, 2013; SCAFFARO, 2013; VILLE, 2012; SCAFFARO, 2010)

**2. Referencial Teórico**

A aplicação da nanoargila em polímeros vem crescendo através da confecção de nanocompósitos, agregando melhorias nas propriedades e

**Saberes e práticas contemporâneas em gestão e inovação na Educação Profissional e em Sistemas Produtivos**

benefícios aos polímeros. (UTRACKI, 2004). De acordo com a literatura, existem poucas informações que relacionam a nanoargila montmorillonita como um agente compatibilizante para a blenda formada por PA6.12 e PEBD. (LABAUME, 2013; SCAFFARO, 2013; VILLE, 2012; SCAFFARO, 2010). Grande parte desses trabalhos focam na verificação da nanoargila como agente compatibilizante em conjunto com outros compatibilizantes que visam aumentar a interação interfacial dos polímeros ou mesmo sua ação com um simples agente de reforço formando assim nanocompósitos.

Os nanocompósitos de forma geral seguem alguns critérios a fim de serem considerados um material nanocompósito. Suas propriedades finais devem ser diferentes daquelas dos materiais que o constituem, os componentes em sua estrutura devem estar apresentados em uma quantidade relevante e apresentar uma interface, ou seja, um ponto de encontro dos materiais. Além disso, a disposição das nanopartículas em meio a matriz polimérica é outro fator extremamente importante, pois grande parte das propriedades finais dependem dessa relação; contudo o efeito em questão de estabilidade dessas cargas ainda é pouco conhecido. (PAOLI, 2008). Nanocompósitos também podem ser obtidos a partir blendas poliméricas, em outras palavras, um material gerado pela mistura de dois ou mais polímeros onde um desses polímeros é um nanocompósito; a referida relação tem chamado a atenção por diversos pesquisadores do ramo polimérico ao longo dos anos (VILLE, 1740; UTRACKI, 2004).

A interação entre polímero e argila pode ser representada por três tipos de configurações que passamos a descrever. Os nanocompósitos em bloco formados pelo enchimento da argila convencional. Os nanocompósitos intercalados que consistem de uma inclusão de polímero entre as lamelas de argila sendo bem ordenada a intercalação entre elas. E por último os nanocompósitos esfoliados, onde a lamelas da argila estão bem dispersas na matriz do polímero formando uma estrutura mais homogênea entre o polímero e a argila (CORA, 2008; PAIVA, 2006)

Segundo a literatura a argila montmorillonita é um nanomaterial de características hidrofílicas; por esse motivo a nanoargila passa pelo processo de organofilização no qual ocorre uma modificação superficial, originando troca de cátions de sódio por sais quaternários de amônia podendo conter mais de 12 a 14 carbonos em sua cadeia promovendo um aumento na distância entre a galeria encontrada na estrutura. Dessa forma fica mais fácil a inserção de cadeias poliméricas devido a característica apolar gerada pela integração das cadeias carbônicas. (MORELLI, 2009; PAVLIDOU, 2008)

Tendo conhecimento das características físico químicas da nanoargila é viável a avaliação do seu comportamento como um possível compatibilizante de forma individual; assim sua aplicação na blenda de PA6.12/PEBD sem o auxílio de nenhum outro componente, verificar sua disposição na blenda bem como a

**Saberes e práticas contemporâneas em gestão e inovação na Educação Profissional e em Sistemas Produtivos**

forma através da qual isso pode afetar as propriedades finais do material. Dentre essas características físico-químicas, a nanoargila destaca-se pela sua polaridade, a qual influencia diretamente na interação com a PA6.12, que por sua vez também detém um grau de polaridade devido à presença do grupo amida presente em sua estrutura. A poliamida 6 possui conformação molecular “zigue-zague” planar, onde as macromoléculas são ligadas por forças intermoleculares de pontes de hidrogênio sendo classificadas como interações de dipolares fortes, por decorrência dos átomos de oxigênio com interação com o grupo N-H da molécula oposta (SIMIELLI, 2010).

Portanto, o comportamento da nanoargila e sua disposição no polímero ocorre basicamente devido a essa interação OMMT-PA6.12, assim espera-se obter resultados que demonstrem sua interação e localização na blenda PA6.12/PEBD com seu potencial como compatibilizante. (SCAFFARO, 2013; VILLE, 2012)

### **3. Método**

#### **3.1. Materiais e pré-tratamentos, processamento**

Para a confecção da blenda foi utilizada a poliamida 6.12 e o polietileno de baixa densidade fornecidos pelas Indústrias BRASKEM e ARKEMA, respectivamente. Enquanto que a nanoargila montmorillonita (Closite 20A) foi fornecida pela Southern Clay Products Inc.

Em um primeiro momento todos os materiais foram condicionados em estufa a 110°C por 24h com a finalidade de reduzir o teor de umidade prevenindo problemas posteriores no momento do processamento além de impedir uma possível cisão hidrolítica da poliamida. Seguidamente, os materiais foram misturados a seco seguindo a proporção de 70% de poliamida 6.12 e 30% de PEBD (70/30; PA6.12/PEBD), as frações de nanoargila de 1 a 6% foram incorporadas a blenda utilizando como base a massa de PA6.12 na formulação. Segundo informações encontradas na literatura a relação das frações de nanoargila com a massa da poliamida é baseada em relações termodinamicamente favoráveis entre ambos os materiais (VILLE, 2012).

As blendas PA 6.12/PEBD/MMT (w/w) foram desenvolvidas com auxílio de um misturador 50EHT 3Z Brabender GmbH & Co.KG onde as formulações foram adicionadas após a mistura e processadas na temperatura de 220°C, com 60 rpm e tempo de residência de 10 minutos.

#### **3.2. Medidas reológicas**

**Saberes e práticas contemporâneas em gestão e inovação na Educação Profissional e em Sistemas Produtivos**

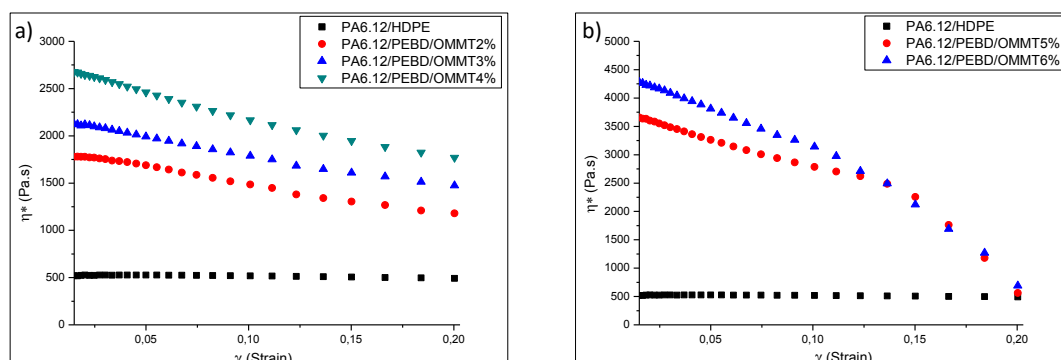
Para a realização das medidas reológicas, após o processamento as amostras foram direcionadas ao processo de estufagem, ou seja, retirada da humidade adquirida durante o processamento, uma vez que a poliamida apresenta caráter de material higroscópico. Dessa forma as blendas foram mantidas em estufa a 110°C por 24h. As análises foram realizadas um reômetro rotacional de placas paralelas TA Ar 2000 ex no modo “*Strain Sweep*” medida que possibilita a verificação do módulo de armazenamento e perda, bem como a viscosidade complexa em função do regime viscoelástico do material. A temperatura de varredura estabelecida foi de 220°C e frequência de 1e 10Hz, sob atmosfera de nitrogênio. Dados obtidos no reômetro de torque 50EHT 3Z Brabender GmbH & Co.KG no momento do processamento também foram avaliados.

#### 4. Resultados e Discussão

##### 4. 1. Reômetro de Placas Paralelas

Como mencionado anteriormente, as medidas reológicas foram utilizadas a fim de verificar os módulos de armazenamento e perda, além da viscosidade complexa de acordo com o regime viscoelástico linear. (SCAFFARO, 2013). A fig. 1(b) e (a) mostram que houve uma deformação crítica para as amostras PA6.12/PEBD/OMMT5% e PA6.12/PEBD/OMMT6% enquanto que as amostras PA6.12/PEBD/OMMT2%, PA6.12/PEBD/OMMT3% e PA6.12/PEBD/OMMT4% permaneceram em regime linear respectivamente. Tal comportamento das blendas pode ser referente à disposição da nanoargila em meio à blenda, mais precisamente na interação entre poliamida nanoargila. (SCAFFARO, 2013; VILLE, 2012; SCAFFARO, 2010)

**Figura1** – Viscosidade complexa em função da deformação



**Fonte:** Autor, 2017

No momento em que a análise é realizada os nanocompósitos são submetidos a um cisalhamento constante, nota-se que sobre tal cisalhamento as

**Saberes e práticas contemporâneas em gestão e inovação na Educação Profissional e em Sistemas Produtivos**

amostras PA6.12/PEBD/OMMT2%, PA6.12/PEBD/OMMT3% e PA6.12/PEBD/OMMT4% permaneceram dentro do regime viscoelástico linear diferentemente das amostras contendo 5 e 6% de nanoargila. Esse comportamento pode estar conectado com as menores frações de nanoargila adicionadas a blenda. Melhor dizendo, as quantidades de nanoargila utilizadas não foram suficientes para ocasionar grandes modificações estruturais em relação aos domínios das fases poliméricas na blenda (MÉDÉRIC, 2011; SCAFFARO, 2013; SCAFFARO, 2010).

De acordo com a literatura os dados apresentados no estudo estão de acordo com o comportamento e suspensões poliméricas incorporadas com nano partículas, desse modo, as mesmas podem estar desempenhando um papel fundamental para o comportamento sólido-sólido entre nano partícula-polímero. E, portanto, serem responsáveis pela variação verificada nas amostras contendo 5 e 6% de nanoargila possivelmente alterando tamanho de domínios entre as fases poliméricas. (UTRACKI, 2002; HEMMATI, 2011; BRETAS, 2005)

A viscosidade complexa tende a apresentar maiores grandezas conforme ocorre a incorporação de diferentes frações nanoargila, o que é de extrema importância levando em consideração que poliamidas possuem características de fluidos newtonianos em seu estado fundido. (VILLE, 2012). O aumento da viscosidade complexa é dado devido a uma maior contribuição da viscosidade gerada na região interfacial dos polímeros o que sugere a possível formação da interfase gerada pela nanoargila. Acredita-se que as amostras PA6.12/PEBD/OMMT2%, PA6.12/PEBD/OMMT3% e PA6.12/PEBD/OMMT4% obtiveram maior dispersão da nanoargila na blenda durante o processamento, assim a nanoargila não estaria concentrada na região interfacial dos polímeros permitindo que os domínios das fases entre os polímeros permaneçam similares indicando consequentemente menores valores em relação a viscosidade. (SCAFFARO, 2013)

Tais domínios entre fases são caracterizados pela formação de nódulos entre fase fixa e fase dispersa, de acordo com outros autores é provável a formação de nódulos de PEBD (menor quantidade) em meio a fase fixa de PA6.12 (maior quantidade). (VILLE, 2012). A relação entre as fases poliméricas influencia diretamente o fator de dispersão da nanoargila, assim como a nanoargila também afeta a interação dos domínios formados após o processamento. (UTRACKI, 2002; MÉDÉRIC, 2011). Portanto, a nanoargila provavelmente tende a migrar para a região de encontro dos nódulos de PEBD com a fase fixa de PA6.12 formando uma interfase entre PEBD e PA6.12, devido a essa morfologia a nanoargila pode possivelmente ter adquirido uma configuração intercalada nessa região interfacial (VILLE, 2012).

Nas fig. 2 (a) e (b) observa-se o aumento do módulo de armazenamento ( $G'$ ) conforme maiores frações de nanoargila são adicionadas na blenda, essa

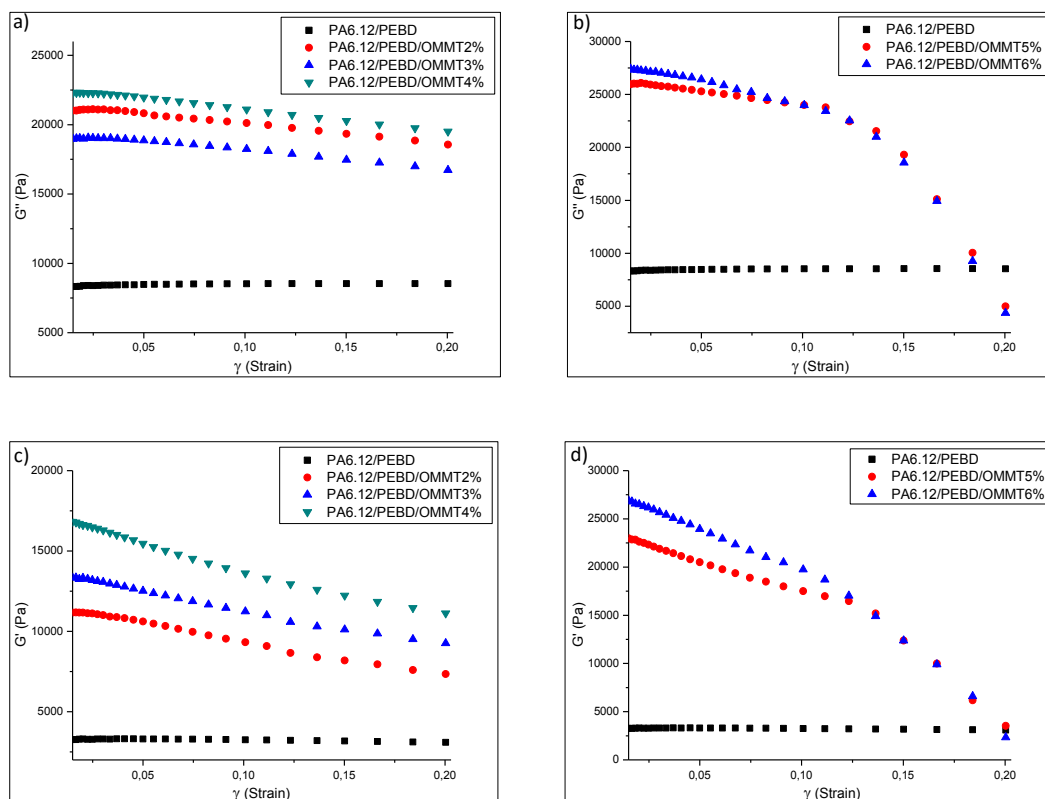


### Saberes e práticas contemporâneas em gestão e inovação na Educação Profissional e em Sistemas Produtivos

informação comprova o que já foi mencionado referente a relação aos domínios dos polímeros. Além disso, admite-se que a nanoargila desempenhou papel não somente como carga de reforço, mas também como um possível compatibilizante aumentando a coalescência dos polímeros através da diminuição das tensões interfaciais. De acordo os dados obtidos nas análises, provavelmente ocorreu uma modificação de fases cristalinas na poliamida, essa modificação se reflete na deformação crítica das amostras PA6.12/PEBD/OMMT5% e PA6.12/PEBD/OMMT6%, pois a modificação de fases cristalinas pode afetar diretamente a relação de domínios entre PEBD e PA6.12, desse modo nódulos menores de PEBD podem ter se formado em meio a fase fixa da PA6.12 contribuindo para a deformação indicada no gráfico.

Fazendo uma analogia dos dados obtidos com trabalhos desenvolvidos na área, pressupõe-se que a incorporação da nanoargila influencia no tamanho dos nódulos de PEBD formados em meio à fase de PA6.12 o que pode facilitar a interação entre os polímeros refletindo diretamente no aumento de valores para  $G'$  e  $G''$ . Esse comportamento pode ocorrer devido a utilização de nanoargila em frações acima de 2 % podendo formar uma “network” na matriz de PA6.12. (UTRACKI, 2004)

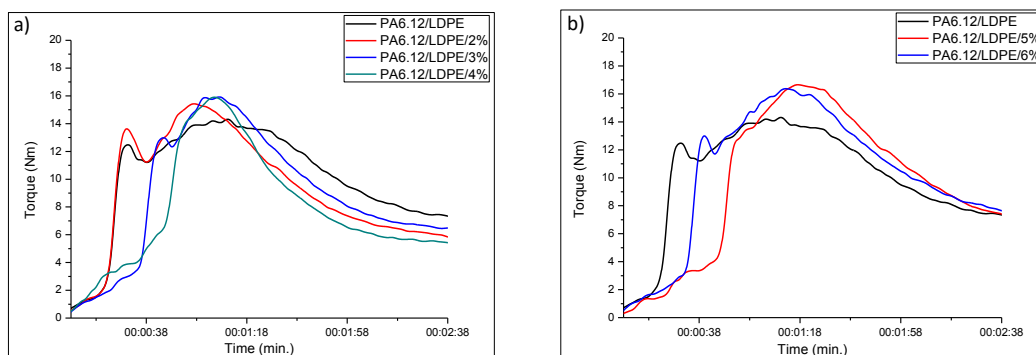
**Figura 2 – Módulo armazenamento e perda em função da deformação**



Fonte: Autor, 2017

**Saberes e práticas contemporâneas em gestão e inovação na Educação Profissional e em Sistemas Produtivos****4. 2. Reômetro de Torque**

As curvas referentes análise realizada no reômetro de torque durante o processamento também foram avaliadas. As amostras foram submetidas ao torque em função do tempo, de acordo com os dados indicados na figura 3 é visível que mesmo a poliamida apresentando uma viscosidade menor do que o PEBD o torque tende a aumentar quando tem-se a incorporação da nanoargila. Esse resultado está possivelmente relacionado com as ligações intermoleculares formadas entre nanoargila – PA6.12 o que facilita a dispersão da nanoargila na mesma modificando sua natureza newtoniana. Ademais, a interação das macromoléculas de PA6.12 com a nanoargila mostra que provavelmente ocorreu a intercalação da mesma, dessa forma acredita-se que a força e o cisalhamento gerado são responsáveis pela dispersão da nanoargila, uma vez que menores valores para o torque indicariam má dispersão da nanoargila de acordo com outros autores. (HEMMATI, 2011). De acordo com Bretas na análise obtida através do reômetro de torque é possível observar dois picos sendo um referente a compactação do material e outro que indica o toque necessário para que o material venha se fundir. Quando blendas são analisadas via reômetria de torque a fusão é indicada pelo aparecimento de dois eventos, que seriam os respectivos picos de fusão dos polímeros na blenda, logo após a adição de um compatibilizante na blenda espera-se que apenas um pico seja gerado na análise. Nas fig. 3 (a) e (b) observa-se que as amostras PA6.12/PEBD/MMT2%, PA6.12/PEBD/MM3%, apresentaram dois picos distintos, a amostra a amostra PA6.12/PEBD/MMT4% apenas um o que está coerente com o que foi mencionado anteriormente, já as blendas PA6.12/PEBD/MMT5% e PA6.12/PEBD/MMT6% por sua vez indicam novamente a formação de dois picos. Esse comportamento das amostras pode estar conectado com a dispersão da nanoargila nas blendas, o que sugere que a melhor fração de nanoargila para a compatibilização da blenda pode estar em torno de 4 a 5% uma vez que valores inferiores não afetaram drasticamente o sistema, e valores acima desses podem desempenhar o papel de uma barreira muito espessa entre os polímeros.

**Figura 3 – Torque (Nm) em função do tempo (min.)****Fonte:** Autor, 2017



**Saberes e práticas contemporâneas em gestão e inovação na Educação Profissional e em Sistemas Produtivos****5. Considerações finais**

No presente estudo foi abordado o comportamento reológico das blendas PA6.12/PEBD com a adição de nanoargila montmorillonita, e a possível compatibilização da mesma através da ação da nanoargila. Portanto, de acordo com o cenário apresentado acredita-se que a nanoargila influencia diretamente em grandezas como viscosidade complexa, módulo de armazenamento e perda. O aumento da viscosidade está provavelmente relacionado com a interação da nanoargila na interface dos materiais, onde possivelmente ocorreu a formação da interfase de nanoargila com polímero devido a configuração intercalada adquirida pela mesma. Além disso, conforme os resultados apresentados há indícios de que as melhores frações para a incorporação da nanoargila estaria em torno de 4 a 5%. Dessa forma a blenda pode adquirir maior grau de coalescência entre os polímeros que constituem a mesma, mantendo mudanças em relação a viscosidade e módulos de armazenamento e perda.

**7. Referências**

Bretas R. E. S; M. A. D'Ávila, Reologia de Polimeros Fundidos. Ed.; Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005, v.2, Pg.151-200.

CORA O. R. et al. Comparative analysis of nanocomposites based on polypropylene and different montmorillonites. European Polymer Journal, v.44, 2008, Pg. 2749-2760.

COUTINHO, Fernanda M. B et al. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v.13, 2003, Pg. 1-13.

HARADA, Júlio; WIEBECK, Hélio. Tecnologia e Aplicações, Ed.; Artlibler, São Paulo, v.1, 2005, Pg.81-97.

Hemmati M; et al, Study of a Polymer Blend/Nanoclay Nanocomposite of Polyethylene and Polyamide 6 Prepared by Mechanical Blending, v.51, 2011, Pg. 80-85.

Labaume I; et al, Structural and rheological properties of different polyamide/ polyethylene blends filled with clay nanoparticles: A comparative study, v.54, 2013, Pg. 3671-3679.

Médéric P; et al, Effect of Processing Procedures and Conditions on Structural, Morphological, and Rheological Properties of Polyethylene/Polyamide/Nanoclay Blends, v.54, 2011, Pg. 969-978.

**Saberes e práticas contemporâneas em gestão e inovação na Educação Profissional e em Sistemas Produtivos**

MORELLI, F. C. Nanocompósito de PP/PP-g-AM/Argila organofílica: Processamento, Propriedades mecânicas, termomecânicas e de permeação de gás. 2009. 120 f. Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestrado - Departamento de Química, Universidade de São Carlos, São Carlos, 2009, Pg. 8-11.

PAIVA, L. B. et al. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica*, v. 54, 2008, Pg. 213-226.

PAOLI, M. A. Degradação e estabilização de polímeros. 4. ed. São Paulo: Artliber Editora, versão online, 2008, Pg. 1-25.

PAVLIDOU, S. C.D. Papaspyrides. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, v.33, 2008, Pg. 1119-1198.

SCAFFARO, R. et al, Preparation and characterization of polyamide 6/polyethylene blend- clay nanocomposites in the presence of compatibilisers and stabilizing system, v.95, 2010, Pg. 2547-2554.

SCAFFARO, R. et al, Processing – morphology – property relationships of polyamide 6/polyethylene blend–clay nanocomposites, v.10, 2010, Pg. 873-884.

SIMIELLI, Edson Roberto; SANTOS, Paulo Aparecido. Plásticos de engenharia: Principais tipos e suas moldagens, Ed.; São Paulo: Artliber editora LTD, v.1, 2010, Pg. 29-51.

Utracki L. A; et al., *Polymers* Ed.; Kluwer AC Publishers, South Holland, v.1, 2002, Pg. 200-1000.

Utracki L. A, *Clay- Containing Polymeric Nanocomposites*, Ed.; Rapra Technology Limited, Shawbury, v. 1, 2004, Pg. 97-255.

VILLE, J. et al, Structural and rheological investigation of interphase in polyethylene/polyamide/ nanoclay ternary blends, v.53, 2012, Pg.1733-1740.