

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE FILMES TUBULARES DE NANOCOMPÓSITOS DE PA6/MMT POR SAXS

J. Marini, C. A. G. Beatrice, A. A. Lucas, R. E. S. Bretas

Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)

Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), Rod. Washington Luís, Km 235,
13565-905, São Carlos / SP – juliano.marini@ufscar.br

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a influência das condições de processamento (razões de puxamento e sopro, TUR e BUR, respectivamente) na nanoperiodicidade e na orientação das lamelas cristalinas poliméricas de filmes tubulares de nanocompósitos de poliamida 6 (PA6) com montmorilonita natural (MMT) e organicamente modificada (oMMT), utilizando a técnica de SAXS. Inesperadamente, uma orientação preferencial das lamelas cristalinas na direção DN (direção normal, relativa à espessura dos filmes) foi observada para todos os filmes analisados. Tal comportamento pode ser explicado pela manutenção da orientação inicial das lamelas obtida na saída da matriz anelar (fluxo em espiral), devido à baixa recuperação elástica e rápida cinética de cristalização da PA6 nas condições de processamento aplicadas. A orientação das nanopartículas (avaliada por MET) por sua vez se mostrou diretamente dependente do TUR e BUR. A presença de cargas de reforço e as diferentes condições de processamento não apresentaram influência significativa na nanoperiodicidade.

Palavras-chave: orientação lamelar, SAXS, filmes tubulares, nanocompósitos.

INTRODUÇÃO

A estrutura e a morfologia de materiais poliméricos e, conseqüentemente, suas propriedades, são dependentes das condições de processamento. Polímeros são convencionalmente conformados sob altas taxas de deformação em fluxos cisalhantes e/ou elongacionais. Esses tipos de fluxos levam a uma orientação das

cadeias poliméricas e, dependendo do tempo de relaxação do polímero e da taxa de resfriamento aplicada, essa orientação pode ser mantida no produto final, levando a comportamentos altamente anisotrópicos. A obtenção de filmes tubulares é um dos métodos de conformação onde essa orientação é mais pronunciada ^(1, 2). A variação da razão de estiramento (TUR) e de sopro (BUR), aliada com uma alta taxa de resfriamento do polímero leva a obtenção de filmes biaxialmente orientados. Em nanocompósitos poliméricos, essa orientação será ainda afetada pela presença da nanopartícula (NP) e suas interações com a matriz polimérica (que dependem das características químicas do polímero, da composição química da NP e da presença de tratamentos superficiais nessa fase inorgânica). A fase inorgânica pode alterar o comportamento reológico do material, a cinética de cristalização e principalmente, pode também ser orientada durante o processamento ^(3, 4). Assim, mais uma variável de orientação está presente e influenciará na estruturação tridimensional nos nanocompósitos e, conseqüentemente, nas propriedades do produto final.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

- Matriz: poliamida 6 (PA6, Mazmid B400, fornecida pela Mazzaferro Indústria e Comércio de Polímeros e Fibras Ltda), com densidade de 1,14 g/cm³, índice de fluidez de 1,90 g/10min (235°C/2,16 Kg) e teor de monômero residual de 0,3%.

- Nanopartículas: foram utilizadas duas montmorilonitas comerciais, Cloisite® Na⁺ (MMT) e Cloisite® 30B (oMMT), produzidas pela Southern Clay Products Inc. A MMT é uma montmorilonita sódica natural, apresenta densidade de 2,86 g/cm³, densidade aparente de 0,33 g/cm³ e espaçamento basal inicial de 1,17 nm. A oMMT é uma montmorilonita natural modificada organicamente, com um sal de amônio quaternário polar. A concentração do modificador utilizada é de 90 meq/100g de argila, o material possui densidade de 1,98 g/cm³, densidade aparente de 0,36 g/cm³ e espaçamento basal inicial de 1,85 nm.

Obtenção dos nanocompósitos

Os nanocompósitos de PA6/MMT e PA6/oMMT foram obtidos através de mistura no estado fundido em um processamento de 2 etapas. Concentrados de

PA6/NP na proporção 70/30 em massa foram processados em uma extrusora de rosca dupla MP19, da B&P Process Equipment Systems (120 rpm, 0,8 Kg/h, entre 245 e 260°C), com posteriores diluições para uma concentração final de NP de 5% em massa, utilizando-se uma extrusora de rosca dupla co-rotacional segmentada (Werner & Pfleiderer, modelo ZSK30, perfil de rosca altamente cisalhante ⁽⁵⁾, 120 rpm, 4 Kg/h, entre 245 e 255°C). A PA6 pura foi processada nas mesmas condições, para comparação.

Obtenção dos filmes tubulares

Os filmes tubulares de PA6 e dos nanocompósitos de PA6/NP foram produzidos em uma extrusora de rosca única acoplada a uma matriz de sopro anelar (modelo 25x30D, da Indústria de Máquinas Miotto Ltda.), em 4 condições de processamento distintas, apresentadas na Tabela 01.

Tabela 01: Condições de processamento dos filmes tubulares. N = rotação da rosca, TUR = razão de puxamento, BUR = razão de sopro, H = espessura do filme.

Condição	N (rpm)	TUR	BUR	H (μm)
C1	60	10	1	90 – 100
C2	60	10	2	45 – 55
C3	60	20	1	45 – 55
C4	60	20	2	25 – 35

Caracterização dos filmes tubulares

- Calorimetria exploratória diferencial (DSC): o grau de cristalinidade (X_c) dos filmes foi calculado a partir de termogramas de DSC, no primeiro aquecimento, utilizando um equipamento da TA Instruments, modelo QS100, com nitrogênio como gás de arraste, em fluxo constante de 50 ml/min, taxa de aquecimento de 10°C/min, entre 25 e 250°C. X_c foi calculado a partir da equação A:

$$X_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{(1 - \phi) \cdot \Delta H_f^0} \times 100\% \quad (A)$$

onde ϕ é a fração mássica de NP, ΔH_f é entalpia de fusão da amostra, ΔH_c é entalpia de cristalização a frio ocorrida durante aquecimento e ΔH_f^0 é a entalpia de fusão de equilíbrio (240 J/g).

- Difração de raios-X de alto ângulo (WAXD): a extensão dos processos de intercalação e/ou esfoliação dos filmes de PA6/NP foi avaliada através de WAXD utilizando-se um difratômetro Rigaku, modelo Ultima IV, com radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), operado a 40 KV e 40 mA, varredura de 2θ entre $1,5^\circ$ e 40° , a $1^\circ/\text{min}$.

- Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS): a nanoperiodicidade (período longo e espessura de lamela) e a orientação preferencial das lamelas cristalinas da PA6 foram avaliadas através da técnica de SAXS, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), usando um detector bidimensional localizado a 1509,305 mm da amostra, com comprimento de onda do feixe incidente de 0,15498 nm. Para a realização das análises, empilhou-se uma quantidade suficiente de filme de modo que a espessura da amostra a ser analisada ficasse próxima a 1 mm. As medidas foram realizadas em relação aos 3 planos principais presentes nos filmes, definidos pelas direções de fluxo típicas do processamento utilizado: DMDT, DNDT e DNDM, onde DM indica a direção de puxamento longitudinal (direção da máquina), DT a direção de sopro (direção transversal) e DN a direção normal ao plano DMDT (relacionada à espessura dos filmes). A partir dos padrões bidimensionais, curvas de intensidade em função do vetor de espalhamento (q) e do ângulo azimutal foram obtidas utilizando-se o software FIT2D. O cálculo da orientação média das lamelas cristalinas foi realizado seguindo-se o procedimento proposto por Bafna et al. ⁽¹⁾.

- Microscopia eletrônica de transmissão (MET): o estado de dispersão e distribuição da HNT e sua orientação preferencial foram avaliados através de MET, utilizando-se um microscópio Philips, modelo CM 120, operado a 120 kV. As amostras foram preparadas por ultracriomicrotomia, utilizando-se um micrótomo Reichert-Jung, modelo Ultracut E, obtendo-se seções de 40 nm de espessura relativas aos planos DNDT e DNDM dos filmes tubulares.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para analisar a nanoperiodicidade dos filmes, curvas de intensidade (I) em função do vetor de espalhamento (q) foram obtidas a partir dos padrões de difração

bidimensionais de SAXS (normalizados pela intensidade do feixe primário, atenuação da amostra e subtração do espalhamento parasita). Os valores de I foram corrigidos pelo método de Bonart e a correção de Lorentz foi aplicada, permitindo o cálculo do período longo (L). O valor de espessura de lamela cristalina (l_c) foi determinado a partir dos valores de L e do grau de cristalinidade (X_c) determinado através de DSC (curvas não apresentadas). Na Tabela 02 são apresentados os dados de q^* (valor de q associado ao máximo da curva de $I(q) \cdot q^2$ em função de q), L , X_c e l_c .

Tabela 02: Valores de q^* , período longo (L), grau de cristalinidade (X_c), espessura de lamela cristalina (l_c) e das distâncias basais das NPs (d_{001}).

Filme	q^* (nm ⁻¹)	L (Å)	X_c (%)	l_c (Å)	d_{001} (nm)
PA6 C1	1,19	52,8	23,0	12,1	---
PA6 C2	1,20	52,4	23,5	12,3	---
PA6 C3	1,18	53,2	24,5	13,0	---
PA6 C4	1,17	53,7	25,4	13,6	---
PA6/MMT C1	1,12	56,1	25,2	14,1	1,92
PA6/MMT C2	1,14	55,1	25,6	14,1	2,05
PA6/MMT C3	1,13	55,6	25,0	13,9	2,02
PA6/MMT C4	1,21	51,9	26,1	13,5	2,04
PA6/oMMT C1	1,16	54,2	24,0	13,0	> 5,89
PA6/oMMT C2	1,14	55,1	23,4	12,9	> 5,89
PA6/oMMT C3	1,17	53,7	23,6	12,7	> 5,89
PA6/oMMT C4	1,19	52,8	22,8	12,0	> 5,89

Para os filmes de PA6 pura, não foram verificadas variações significativas nos valores de L para as diferentes condições de processamento empregadas. Há uma tendência de aumento da espessura de lamela para as condições mais severas (maiores BUR e TUR), refletindo o pequeno aumento de cristalinidade verificado por DSC. Com relação aos filmes de nanocompósito de PA6/MMT, verifica-se uma ligeira diminuição nos valores de L com o aumento de BUR e TUR (sendo o menor valor observado para o filme obtido na condição de processamento C4). Nesse caso,

o processamento realizado em condições de fluxo mais severas e a presença da NP podem estar favorecendo a nucleação e dificultando o crescimento dos cristais de PA6, obtendo-se então filmes com mesma X_c , porém com menores valores de período longo. Apesar da menor cristalinidade dos filmes de PA6/oMMT, não foram verificadas alterações significativas nos valores de L e l_c para os filmes desse nanocompósito, apresentando as mesmas tendências de comportamento observadas para os filmes de PA6/MMT. O sistema PA6/oMMT apresenta a melhor dispersão e a melhor interação entre a NP e a matriz polimérica. Pelos dados de WAXD (Tabela 02) e SAXS pode-se concluir que a oMMT apresenta um alto grau de esfoliação por toda a matriz de PA6, não sendo verificada nenhuma regularidade de empacotamento dessa carga inorgânica. Além disso, como não foram verificadas alterações de período longo, as lamelas de oMMT devem estar dispostas na região intercristalina.

A orientação tridimensional das lamelas cristalinas foi avaliada utilizando-se curvas de intensidade de espalhamento em função do ângulo azimutal, também obtidas a partir dos padrões bidimensionais de SAXS. Na Figura 01 são apresentados os triângulos de Wilchinsky, representando graficamente as tendências de orientação das lamelas cristalinas dos filmes estudados.

Com relação aos filmes de PA6 pura, para todas as condições de processamento, a orientação preferencial das lamelas está alinhada, em maior ou menor grau, à direção DN, ou seja, a direção da espessura dos filmes. Para um mesmo valor de TUR (ou seja, comparando-se os resultados dos filmes PA6 C1/PA6 C2 e PA6 C3/PA6 C4), o aumento no valor de BUR levou a um alinhamento ainda maior das lamelas em relação à direção DN; já para um mesmo BUR (PA6 C1/PA6 C3 e PA6 C2/PA6 C4), o aumento de TUR pouco alterou a orientação das lamelas cristalinas. Em relação aos filmes de nanocompósitos de PA6/MMT e PA6/oMMT verifica-se que a orientação preferencial das lamelas também é ao longo da direção DN, porém essa orientação se mostra independente das condições de processamento aplicadas. Além disso, a modificação superficial aparentemente não apresenta influencia na orientação lamelar, indicando que nesses casos, a geometria e a orientação dessas NPs são variáveis primordiais na estruturação das regiões cristalinas. Tal fato pode ser uma consequência da geometria bidimensional da montmorilonita, que apresenta alta razão de aspecto e área superficial, que pode estar interferindo no processo de cristalização da matriz polimérica. Além disso, a

própria orientação e estado de dispersão das NPs podem estar influenciando o processo de formação das lamelas cristalinas de PA6, uma vez que se as elas apresentarem uma orientação preferencial e um estado de dispersão que gere uma limitação espacial, podem induzir o crescimento das cadeias poliméricas em uma determinada direção.

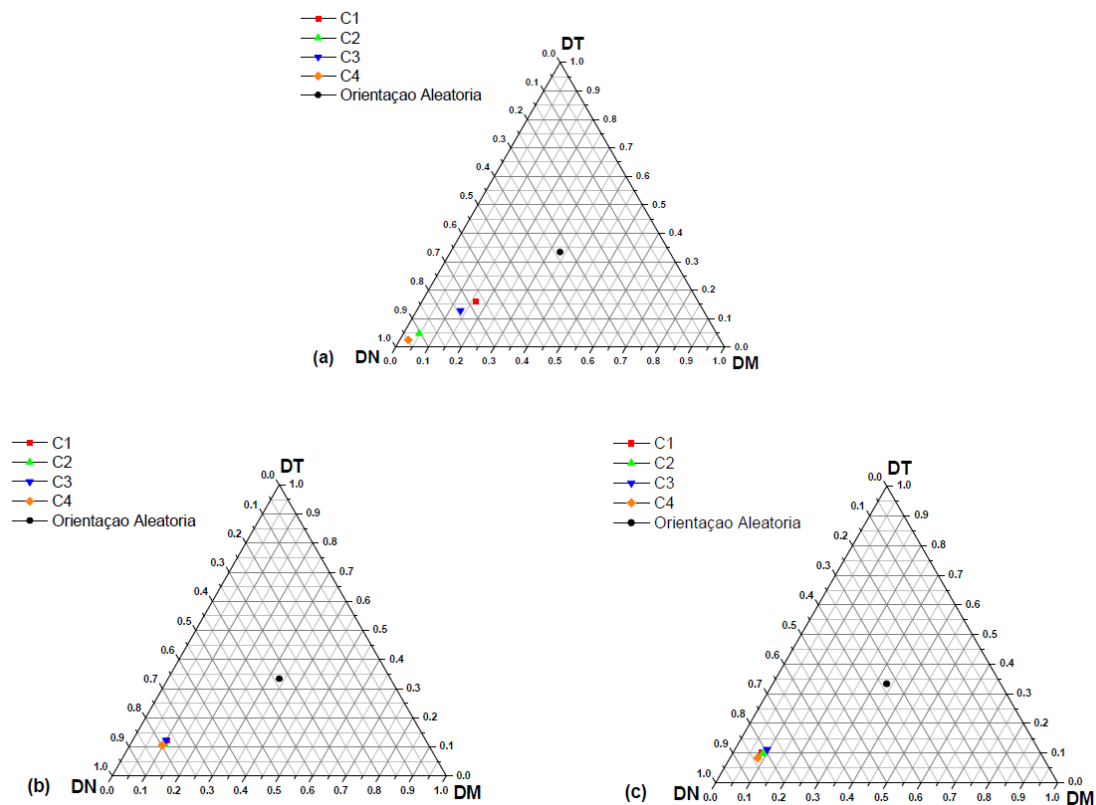


Figura 01: Triângulos de Wilchinsky para a orientação lamelar dos filmes tubulares: (a) PA6; (b) PA6/MMT; (c) PA6/oMMT.

A orientação preferencial das lamelas cristalinas da PA6 na direção normal (DN) não é um resultado óbvio, podendo ser explicado por um conjunto de fatores: orientação preferencial das cadeias poliméricas na direção DN devido ao fluxo em espiral na saída da matriz anelar e baixa deformação recuperável ⁽⁶⁾; cinética de cristalização rápida da PA6, com cristalização quase que instantânea devido à grande taxa de resfriamento, típica do processamento utilizado, com formação de muitos núcleos de cristalização, porém com baixo crescimento; diminuição da espessura dos filmes e, conseqüentemente, resfriamento ainda mais rápido com o aumento de TUR e BUR. O alinhamento das lamelas cristalinas com as direções

principais de fluxo não é, portanto, observado para nenhuma condição de processamento, uma vez que na região de fluxo puramente elongacional as cadeias poliméricas já estão totalmente ou parcialmente cristalizadas.

Na Figura 02 são apresentadas as micrografias de MET relativas aos filmes de PA6/oMMT.

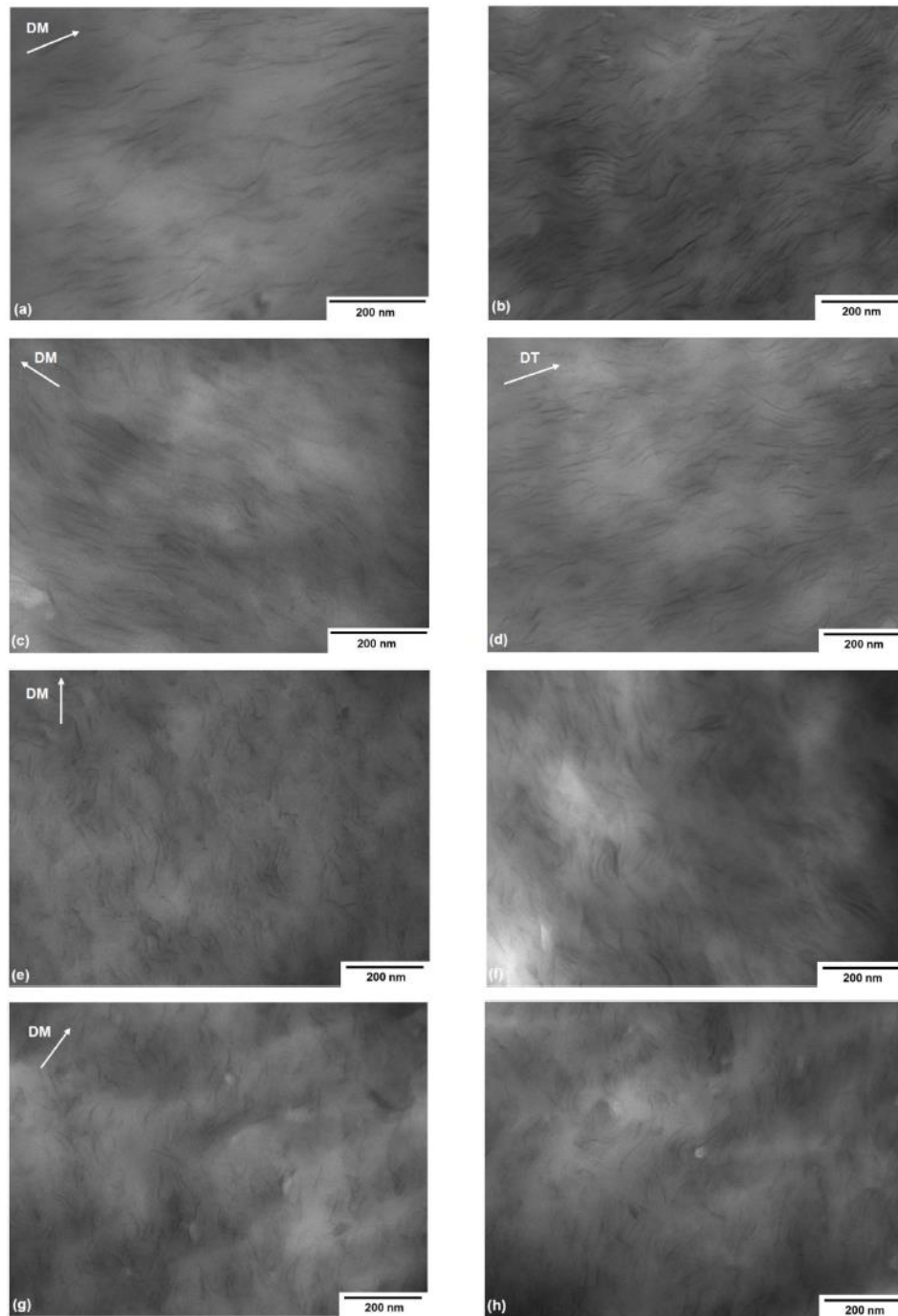


Figura 02: Micrografias de MET dos filmes de PA6/oMMT: (a) C1, DNDM; (b) C1, DNNT; (c) C2, DNDM; (d) C2, DNNT; (e) C3, DNDM; (f) C3, DNNT; (g) C4, DNDM; (h) C4, DNNT.

Através dessas imagens é possível observar que as partículas de oMMT se encontram bem dispersas e distribuídas na matriz de PA6, alcançando-se alto grau de esfoliação (confirmando os dados obtidos por WAXD). Com relação à suas orientações, nota-se que para os filmes obtidos nas condições C1 e C3, há um alinhamento preferencial das lamelas de oMMT com a direção DM, enquanto que para os filmes produzidos nas condições C2 e C4, o aumento de BUR leva também a uma orientação na direção DT. Além da orientação das lamelas de oMMT, pode-se notar que em alguns casos, há uma grande deflexão dessas lamelas; essa possibilidade de se fletir na direção da espessura impede que ocorra uma quebra extensiva das lamelas durante o processamento e, portanto, há uma maior manutenção da razão de aspecto da NP, obtendo-se o estado percolado para valores mais próximos do limite de percolação teórico.

A orientação das NPs com a direção principal de fluxo também pode estar contribuindo para o alinhamento preferencial das lamelas cristalinas da PA6 com a direção normal. A restrição espacial proporcionada pela pequena distância entre partículas de oMMT adjacentes explicaria a independência da orientação das lamelas de PA6 com as condições de processamento, uma vez que por restrições espaciais, a cristalização seria induzida a ocorrer em uma direção preferencial, independentemente da direção e magnitude da deformação aplicada.

CONCLUSÕES

Filmes tubulares de PA6 e de nanocompósitos de PA6/MMT e PA6/oMMT com orientação preferencial das lamelas cristalinas da PA6 na direção DN (normal, ao longo da espessura do filme) foram obtidos sob diferentes condições de processamento; essa orientação lamelar foi definida principalmente pelo comportamento reológico do material (baixa recuperação elástica no estado fundido) e da rápida cinética de cristalização nas condições de sopro. A presença das nanopartículas e as diferentes condições de processamento não apresentaram influência significativa na nanoperiodicidade da PA6. Já a orientação da oMMT se mostrou diretamente dependente das condições de fluxo aplicadas durante a etapa de sopro, com orientação preferencial alinhada à direção de fluxo principal. Essa estruturação singular deverá influenciar nos comportamentos mecânico, ótico e de permeação desses filmes tubulares.

AGRADECIMENTOS

Esse trabalho foi apoiado pelo Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS, proposta D11A – SAXS1 – 11876). Os autores agradecem a equipe da linha SAXS1 (especialmente ao Jean Marie Polli e Gabriel Moreno, pelo auxílio e desenvolvimento do porta-amostra utilizado e a Dra. Leide P. Cavalcanti pela ajuda com o uso do software FIT2D), à Dra. Suzan A. Casarin pelo auxílio durante as medidas, além do CNPq, CAPES e FAPESP pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. BAFNA, A.; BEAUCAGE, G.; MIRABELLA, F.; MEHTA, S. 3D hierarchical orientation in polymer–clay nanocomposite films. *Polymer*, v.44, p.1103-1115, 2003.
2. MARINI, J.; BRANCIFORTI, M. C.; ALVES, R. M. V.; BRETAS, R. E. S. Effect of EVA as compatibilizer on the mechanical properties, permeability characteristics, lamellae orientation, and long period of blown films of HDPE/Clay nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.118, p.3340-3350, 2010.
3. GALGALI, G.; AGARWAL, S.; LELE, A. Effect of clay orientation on the tensile modulus of polypropylene-nanoclay composites. *Polymer*, v.45, p.6059-6069, 2004.
4. GUO, B.; ZOU, Q.; LEI, Y.; DU, M.; LIU, M.; JIA, D. Crystallization behavior of polyamide 6/halloysite nanotubes nanocomposites. *Thermoch. Acta*, v.484, p.48-56, 2009.
5. BEATRICE, C. A. G.; ALVES, R. M. V.; BRANCIFORTI, M. C.; BRETAS, R. E. S. Rheological, mechanical, optical and transport properties of blown films of polyamide 6/residual monomer/montmorillonite nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.116, p.3581-3592, 2010.
6. MARINI, J.; BRETAS, R. E. S. Influence of shape and surface modification of nanoparticle on the rheological and dynamic-mechanical properties of polyamide 6 nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.*, v.53, p.1512-1528, 2013.

BLOWN FILMS OF PA6/MMT NANOCOMPOSITES: STRUCTURAL CHARACTERIZATION BY SAXS

ABSTRACT

In this work the influence of the processing conditions (take up and blow up ratios, TUR and BUR, respectively) in the nano-periodicity and lamellae orientation of PA6 nanocomposites blown films with natural (MMT) and organically modified montmorillonite (oMMT) was studied by SAXS. Unexpectedly, a preferred orientation of the crystalline lamellae along the normal direction (ND) was observed for all analyzed films. Such behavior can be explained by the preservation of the initial lamellae orientation of the PA6 chains imposed by the spiral flow in the die, almost null elastic recovery and fast crystallization kinetics of PA6 at the processing conditions applied. The orientation of the nanoparticles (measured by TEM) showed to be directly dependent on the TUR and BUR. The presence of the reinforcing fillers and the different processing conditions showed no significant influence on the nano-periodicity.

Key-words: lamellae orientation, SAXS, blown films, nanocomposites