

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DE NANO COMPÓSITOS POLIMÉRICOS A BASE DE POLIAMIDA 6 E ÓXIDO DE GRAFENO

ELIZETE SOUZA DE ÁVILA¹; CAIO CÉSAR NOGUEIRA DE MELO²; AMANDA
DANTAS DE OLIVEIRA³; FERNANDO MACHADO MACHADO⁴

¹ Universidade Federal de Pelotas - UFPel – elizetesouzadeavila@hotmail.com

² Universidade Federal de Pelotas - UFPel – caio12cnm@hotmail.com

³ Universidade Federal de Pelotas – UFPel – fernando.machado@hotmail.com.br

⁴ Universidade Federal de Pelotas – UFPel – fernando.machado@hotmail.com.br

1. INTRODUÇÃO

Nanocompósitos são materiais híbridos obtidos pela dispersão de substâncias de dimensões nanométricas em uma matriz (MARKARIAN, 2005). Nanocompósitos poliméricos (NCP) são materiais de engenharia constituídos de um ou mais tipos de reforços, orientados ou não, com tamanhos menores do que 100 nm, em pelo menos uma das dimensões. Eles têm atraído bastante interesse científico e tecnológico nos últimos anos, pois mostram melhorias substanciais nas suas propriedades mecânicas, físicas e térmicas com a adição de pequenas quantidades de reforço, reduzindo o peso final, simplificando muitas vezes o processo e criando novas aplicações para os polímeros (POTTS et al., 2011).

Diferentes materiais poliméricos são utilizados como matriz, sendo a poliamida 6 (PA6), mais conhecida como náilon 6, vem se destacando atualmente. As poliamidas pertencem a uma classe de polímeros bastante atraente para aplicações em engenharia devido à combinação de propriedades como: estabilidade dimensional, boa resistência ao impacto sem entalhe e excelente resistência química (FU et al., 2015). Entretanto, para algumas aplicações, este material não apresenta propriedades mecânicas e estruturais adequadas. Uma alternativa encontrada para melhorar estas propriedades é a utilização de reforço na matriz polimérica. Nesse contexto surge o óxido de grafeno (GO), um nanomaterial alótropo do carbono, com alto valor de módulo de Young, tensão de ruptura, condutividade térmica, área específica, mobilidade de portadores de carga (NGUYÊN et al., 2014).

Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo a obtenção e caracterização do nanocompósito de PA6/GO utilizando a técnica conhecida como mistura por solução. Ainda, foi realizada a caracterização mecânica desse nanomaterial.

2. METODOLOGIA

O GO, sintetizado via método Hummers, foi incorporado em solução à PA6, produzindo-se assim um *masterbatch* do nanocompósito com uma concentração de 5% em massa do reforço. O material foi moído em moinho de facas para facilitar a homogeneização com a PA6 pura na preparação das demais composições dos NCP. Em uma extrusora de rosca dupla o material foi processado, nas concentrações de 0,1 a 5% em massa de reforço. Os fios extrudados foram picotados para a injeção dos corpos de prova para caracterização mecânica.

2.1. SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO

O GO foi sintetizado pelo método Hummers modificado (JAURIS et al., 2017).

Para esse procedimento 23,0 ml de H_2SO_4 e 0,5 g de NaNO_3 foram adicionados a 1,0 g de grafite. A mistura foi mantida em banho de água, sob forte agitação magnética em temperatura ambiente. Lentamente foram adicionados 3,0 g de KMnO_4 , e a mistura foi mantida sob forte agitação magnética por 60 min. Em seguida, 46,0 ml de água deionizada foram adicionados gota a gota para evitar que a temperatura ultrapasse 90 °C. A mistura foi mantida em agitação por 15 min, então 10,0 ml de H_2O_2 (30% v/v) e 140,0 ml de água deionizada foram adicionados. O material resultante sólido (GO) foi filtrado, lavado com 250,0 ml de uma solução de HCl (10% v/v) e finalmente lavado com água destilada inúmeras vezes até que se atinja pH neutro. O material então foi então seco em estufa a 60 °C por 24 horas.

2.2. MASTERBATCH VIA MISTURA EM SOLUÇÃO

O processamento dos *masterbatches* por mistura em solução (MS) foi definido com base na literatura (MAIO et al., 2015). O preparo do *masterbatch* com 5% em massa de GO, segue-se da seguinte maneira: 12,5 g de PA6 foi mantida em ácido fórmico sob agitação mecânica por 24 h. 0,25 g ($\pm 0,65\%$) de GO foram adicionados a 100,0 ml de ácido fórmico e dispersos em ultrassom de ponta por 30 min. As duas soluções foram então misturadas em um béquer e mantidas em agitação mecânica por 10 min. Devido a diferença de solubilidade entre a PA6, ácido fórmico e água destilada, adiciona-se água deionizada gota a gota para que ocorresse a precipitação do nanocompósito (o ácido fórmico rapidamente dilui-se na água, resultando na coagulação instantânea do nanocompósito). O material foi então lavado repetidamente até atingir o pH neutro. Em seguida, o *masterbatch* foi seco em estufa a vácuo a 70 °C. O material obtido nesta etapa será identificado neste trabalho como PA6/GO5.

2.3. PROCESSAMENTO VIA MISTURA NO ESTADO FUNDIDO

Após a secagem, o material foi moído em moinho de facas (Marconi, MA340) para garantir uma homogeneidade no tamanho de partículas do pó. A PA6 pura também foi moída em moinho de facas para melhorar o processo de mistura com o NCP sintetizado via mistura em solução.

O PA6/GO5 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). A rosca possui L/D = 25, sendo o D = 19 mm. Utilizou-se uma velocidade de rotação da rosca de 100 rpm e um perfil de temperaturas de 200/220/220/220/230 °C. O controle da dosagem de alimentação foi feito por vazão em alimentador automático e pelo torque registrado no equipamento, de 50%.

2.4. MOLDAGEM DOS CORPOS DE PROVA POR INJEÇÃO

Os NCP 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 as normas ASTM D638 e ASTM D256 para obtenção dos corpos de prova para a caracterização mecânica de tração uniaxial, impacto (Izod) e termomecânica (HDT). Os mesmos procedimentos foram realizados com a PA6 pura para se comparar o grau de eficiência do reforço nas propriedades finais dos materiais obtidos. Os parâmetros de injeção são apresentados na tabela 1. O tempo de injeção foi de 05 s e a temperatura no bico de

injeção entre 240 e 250 °C.

Tabela 1 – Parâmetros de injeção dos corpos de prova.

	Temperaturas (°C)		Velocidade Injeção (cm³/s)	Pressões (bar)		Tempo (s)
	Zonas de aquecimento	Molde		Injeção	Recalque	
PA6 (MF)	235/230/170	80	30	800	450	20
PA6/GO01	235/230/170	80	30	800	450	25
PA6/GO05	235/230/170	80	30	800	450	30
PA6/GO1	245/245/207	80	30	800	450	30
PA6/GO2	240/240/200	80	30	800	450	30

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todos os resultados foram estatisticamente analisados via análise de variância (ANOVA) e Teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Na tabela 2 são evidenciados os resultados das propriedades mecânicas dos NCP em diferentes concentrações de reforço. Os mesmos testes foram realizados com o polímero puro para fins de comparação. São apresentados o módulo elástico (E), a tensão de escoamento (σ_y), tensão de ruptura (σ_r), deformação na ruptura (ϵ_r), e o limite de resistência à tração (LRT) dos materiais analisados.

Tabela 2 - Propriedades mecânicas da PA6 pura e dos diferentes NCP.

	E (GPa)*	σ_y (MPa)	σ_r (MPa)	ϵ_r	LRT (MPa)
PA6 (MF)	2,97 ± 0,35	59,11b ± 4,08	49,82bc ± 1,50	39,47a ± 6,75	67,91bc ± 2,63
PA6/GO01	3,37 ± 0,43	72,01a ± 0,46	52,48bc ± 1,16	23,51b ± 2,71	74,58b ± 0,56
PA6/GO05	3,20 ± 0,32	71,74a ± 1,20	64,95b ± 5,63	17,14b ± 4,63	74,66b ± 1,02
PA6/GO1	3,35 ± 0,12	70,27a ± 5,98	69,60b ± 8,08	18,87b ± 2,19	77,53a ± 1,24
PA6/GO2	3,47 ± 0,10	69,39a ± 2,78	79,10a ± 0,95	9,10bc ± 1,11	79,10a ± 0,95

Conforme pode ser observado através da tabela 2 o E aumentou consideravelmente após a inserção do GO na estrutura polimérica, chegando a um aumento de 17% para o PA6/GO2. Esse aumento no módulo elástico está de acordo com os resultados para a resistência ao impacto (RI) dos NCP: o aumento no E corresponde diretamente ao aumento da rigidez do material, tornando-os, por consequência, menos tenazes.

Observa-se também um ganho das propriedades com a adição crescente de GO para os NCP na σ_y , σ_r e LRT de 17%, 59% e 16%, respectivamente. O fenômeno inverso ocorre para a ϵ_r : uma redução de 77% na elongação do polímero com a adição de 2% de GO. Na figura 1 são apresentados os diagramas de tensão-deformação, os gráficos de LRT e deformação de ruptura para os diferentes materiais estudados.

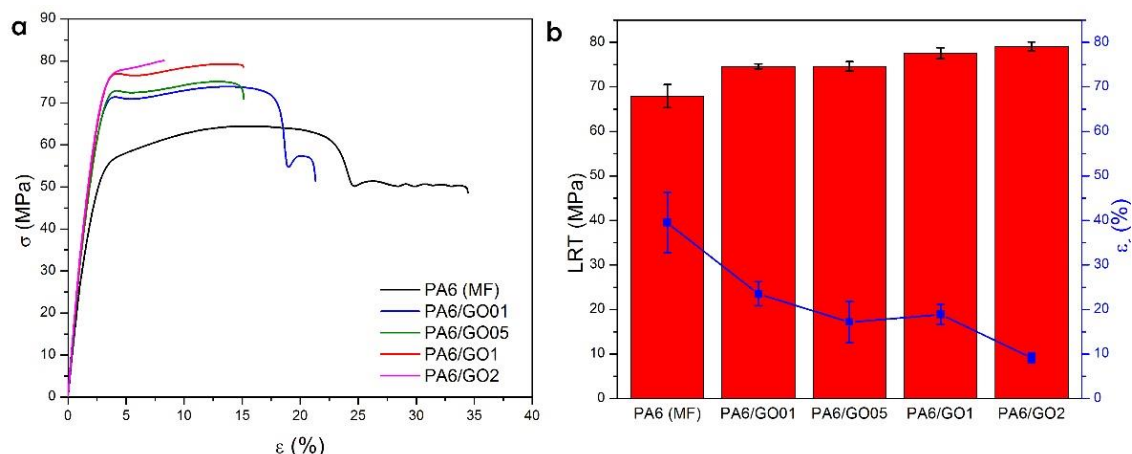


Figura 1 – (a) curvas de resistência à tração e (b) LRT e ϵ_r para os materiais estudados.

4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados aqui demonstrado pode-se concluir que através da rota *masterbatch* é possível produzir nanocompósito de matriz polimérica reforçado com óxido de grafeno. Ainda, observa-se o aumento da resistência à tração conforme o percentual de reforço aumenta de 1 para 5 % em massa. De forma antagônica, a deformação do material é comprometida. Observa-se que E aumentou após a inserção do GO, chegando a um aumento de 17% para o PA6/GO2, o que contribuiu para melhoria das propriedades mecânicas do material. Para a PA6 pura e o PA6/GO01 observa-se durante os ensaios, e no diagrama, o empescoçamento dos corpos de prova antes da ruptura.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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.
- JAUROS, I. M.; MATOS, C. F.; ZARBIN, A. J. G.; et al. Adsorption of anti-inflammatory nimesulide by graphene materials: A combined theoretical and experimental study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 33, p. 1, 2017.
- 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.
- MARKARIAN, J. Automotive and packaging offer growth opportunities for nanocomposites. **Plastics, Additives and Compounding**, v. 7, n. 6, p. 18–21, 2005.
- NGUYÊN, L.; CHOI, S. M.; KIM, D. H.; et al. Preparation and characterization of nylon 6 compounds using the nylon 6-grafted GO. **Macromolecular Research**, v. 22, n. 3, p. 257–263, 2014.
- POTTS, J. R.; DREYER, D. R.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S. Graphene-based polymer nanocomposites. **Polymer**, v. 52, n. 1, p. 5–25, 2011.