

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

TESE DE DOUTORADO

**DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIAMIDA 6 COM
ARGILA ORGANOFÍLICA**

Aluno: RENÊ ANISIO DA PAZ

Orientadora: Profa. Dra. EDCLEIDE MARIA ARAÚJO

Co-Orientadores: Prof. Dr. LUIZ ANTONIO PESSAN

Prof. Dr. TOMÁS JEFERSON ALVES DE MÉLO

CAMPINA GRANDE

Outubro/2011



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIAMIDA 6 COM
ARGILA ORGANOFÍLICA

Renê Anísio da Paz

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientadora: Dra. Edcleide Maria Araújo

Co-orientadores: Dr. Luiz Antonio Pessan

Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo

Campina Grande
Outubro/2011





FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

P348d Paz, Renê Anísio da.
Desenvolvimento de nanocompósitos de poliamida 6 com argila organofílica / Renê Anísio da Paz. - Campina Grande, 2011.
163f. : il. col.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Orientadores: Prof^a. Dr^a. Edcleide Maria Araújo, Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan e Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo.

Referências.


1. Nanocompósitos. 2. Argila Organofílica. I. Título.


CDU 66.095.26-977 (043)

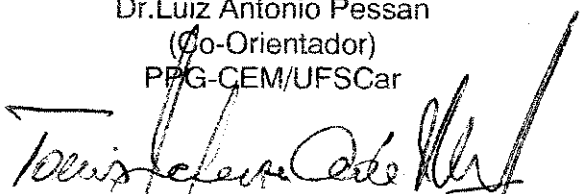
DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIAMIDA 6 COM
ARGILA ORGANOFILICA.

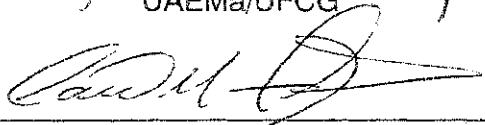
Renê Anísio da Paz

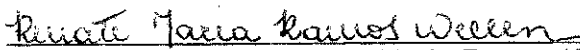
Tese Aprovada em 13/10/2011 pela banca examinadora constituída dos seguintes
membros:

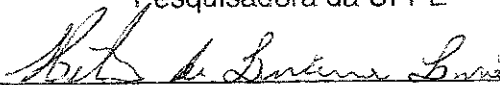

Dr. Edcleide Maria Araújo
(Orientadora)
UAEMa/UFCG

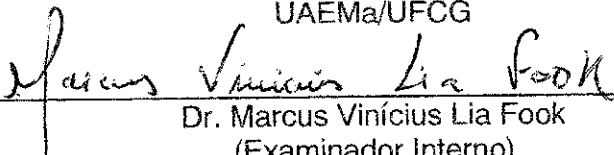

Dr. Luiz Antonio Pessan
(Co-Orientador)
PPG-CEM/UFSCar


Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo
(Co-Orientador)
UAEMa/UFCG


Dr. Caio Márcio Paranhos da Silva
(Examinador Externo)
DQ/UFSCar


Dr. Renate Maria Ramos Wellen
(Examinadora Externa)
Pesquisadora da UFPE


Dr. Hélio de Lucena Lira
(Examinador interno)
UAEMa/UFCG


Dr. Marcus Vinícius Lia Fook
(Examinador Interno)
UAEMa/UFCG

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha esposa Adail Ferreira da Silva Paz, minhas filhas Rafaella Silva Paz e Rennatta Silva Paz e meus netos Ananda Paz Cardoso de Araújo e Gabriel Silva Paz Vilar.

VITAE DO CANDIDATO

- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande (2008)
- Especialista em Ensino de Química pela Universidade Estadual da Paraíba (2006)
- Especialista em Desenvolvimento Sustentável para o Semi-árido Brasileiro pela UFCG (2006)
- Licenciado em Química pela Universidade Estadual da Paraíba (2002)

AGRADECIMENTOS

A Deus por me conceder o dom da vida e a sabedoria.

Aos professores Edcleide Maria Araújo e Tomás Jéferson Alves de Mélo, pelas orientações, conhecimentos transmitidos, apoio, incentivo e paciência.

Ao professor Luiz Antonio Pessan, pela orientação, apoio e colaboração.

Aos meus pais João Anísio da Paz e Maria do Nascimento da Paz (*in memoriam*) pelo incentivo durante a minha formação.

Aos professores do PPG-CEMat pelos conhecimentos transmitidos ao longo do curso.

À minha esposa Adail Ferreira da Silva Paz e minhas filhas Rafaella Silva Paz e Rennatta Silva Paz pelo incentivo e paciência durante toda minha vida profissional.

As amigas, Amanda Melissa, Vanessa Medeiros, Larissa Maia, Daniela Cibele, pelas colaborações constantes durante todo o curso.

Aos colegas Fábio Passador, Caio Paranhos, Daniel Eiras e Amanda Oliveira da Universidade Federal de São Carlos pelas parcerias quando das realizações dos diversos ensaios na UFSCar.

Aos colegas do grupo de pesquisa coordenado pela professora Edcleide pelas colaborações e sugestões constantes.

Aos profs. Dra. Renate Maria Ramos Wellen, Dr. Caio Marcio Paranhos da Silva, Dr. Hélio de Lucena Lira e o Dr. Marcus Vinícius Lia Fook por terem aceitado os convites para participação na banca examinadora.

Ao Prof. Dr. Carlos José de Araújo (UAEM/CCT) e o doutorando Zoroastro Tôrres Villar pela atenção e colaboração na realização dos ensaios de Calorimetria Exploratória Diferencial.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos pela disponibilização dos equipamentos para a realização da pesquisa.

À coordenação do PPG-CEMat. e à secretária Lúcia Márcia, pelas condições oferecidas para que esta tese fosse concluída.

À Rhodia, Polyform e Bentonit União Nordeste (BUN), pelo fornecimento das poliamidas 6 e da argila, respectivamente.

À CAPES/PROCAD – NF e ao MCT/CNPq, pelo apoio financeiro.

A todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIAMIDA 6 COM ARGILA ORGANOFÍLICA

RESUMO

Nanocompósitos de poliamida 6 com argila bentonítica organofílica foram preparados pelo método de intercalação no estado fundido. Foram estudados: os efeitos de variáveis de processamento (velocidade, configuração de rosca e taxa de alimentação); de três massas molares diferentes da matriz de poliamida 6 e, dois teores de argila (3 e 5%) na obtenção de nanocompósitos com argila bentonítica e suas propriedades. A argila utilizada neste estudo foi tratada com o sal quaternário de amônio (Cetremide) e foi caracterizada por fluorescência de Raios X (FRX), espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), termogravimetria (TG) e difração de raios X (DRX). Os resultados evidenciaram a incorporação do sal na argila e sua organofilização. Para a obtenção dos nanocompósitos, foram preparados concentrados de PA6/argila (1:1) em massa e estes foram adicionados na poliamida 6, em quantidades necessárias para a obtenção de teores nominais de 3 e 5% em massa de argila no composto final, utilizando uma extrusora de rosca dupla corrotacional. Posteriormente, as amostras foram moldadas por injeção e caracterizadas por: reometria capilar, TG, DRX, calorimetria exploratória diferencial (DSC), ensaios mecânicos (tração e impacto), temperatura de deflexão térmica (HDT), análise térmica dinâmicomecânica (DMTA) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os resultados de reometria capilar mostraram que a presença da argila organofílica na PA6 aumentou a viscosidade dos sistemas. Por DRX e MET, foi verificado que todos os sistemas apresentaram predominância de estrutura esfoliada e/ou parcialmente esfoliada. Os resultados de DSC evidenciaram a formação das fases α e γ e aumento do grau de cristalinidade dos nanocompósitos em relação ao polímero puro. As propriedades mecânicas sob tração e termomecânica (HDT), foram melhoradas significativamente quando comparadas às propriedades da poliamida 6. A análise por DMTA revelou que

a incorporação da argila organofílica, nas matrizes poliméricas de poliamida 6, aumentou a rigidez do sistema (E') e diminuiu o $\tan \delta$, para todas as temperaturas, confirmando o efeito reforçante da argila no polímero.

DEVELOPMENT OF POLYAMIDE 6 WITH ORGANOCLAY NANOCOMPOSITES

ABSTRACT

Nanocomposites of polyamide 6 with organoclay have been prepared by melt intercalation method. The properties that were studied: processing variables (speed and configuration of screw and feeding rate); three molecular weight of the polyamide 6 matrix and two clay quantities (3 and 5%) in obtaining nanocomposites with organoclay and their properties. The clay used in this research was treated with quaternary ammonium salt (Cetremide) and was characterized by x-ray fluorescence (FRX), spectroscopy in the infrared region by Fourier transform (FTIR), thermogravimetry (TG) and x-ray diffraction (XRD). The results showed the incorporation of salt in clay and its organophilization. For obtaining nanocomposites, they were prepared concentrates of PA6/clay (1: 1) and these were added in polyamide 6 in quantities necessary to achieve nominal contents 3 and 5% by weight clay, using a twin screw extruder corrotational. Subsequently, the samples were molded by injection and characterized by: capillary rheometry, TG, XRD, differential scanning calorimetry (DSC), mechanical tests (impact and tension), heat deflection temperature (HDT), dynamic-mechanical thermal analysis (DMTA) and transmission electron microscopy (TEM). The results of capillary rheometry showed that the presence of organoclay on PA6 increased viscosity of the systems. By XRD and TEM, it was seen that all systems have predominance of exfoliated and/or partially exfoliated structure. The DSC results showed the formation of the phases (α and γ) and increasing the crystallinity degree of the nanocomposites in relation to the pure polymer. The mechanical properties under traction and thermo-mechanical (HDT), have been improved significantly when compared to the properties of polyamide 6. The analysis by DMTA revealed that the incorporation of organoclay, in polymeric matrices of polyamide 6, increased the rigidity of the system (E') and decreased the $\tan \delta$, for all temperatures, confirming the reinforcing effect of the clay in the polymer.

PUBLICAÇÕES

- Paz, R. A.; Leite, Amanda M. D. ; Araújo E. M.; Melo, T. J. A.; Pessan, L. A. Avaliação do Comportamento Térmico por DSC na Região da Pele e do Núcleo de Amostras Injetadas de Nanocompósitos de Poliamida 6/Argila Organofílica. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, vol.20, n. 4, p. 258-263, 2010.
- Paz, R. A.; Araújo E. M.; Pessan, L. A.; Melo, T. J. A.; Leite, A. M. D.; Medeiros, V. N. Influence of Feed Rate in the Preparation of Hybrid Polyamide 6/Bentonite Clay. In: 27th World Congress on the Polymer Processing Society, 2011, Marrakech.
- Paz, R. A.; Araújo, E. M.; Melo, T. J. A.; Pessan, L. A.; Leite, A. M. D. Propriedades Térmicas de Nanocompósitos de Poliamida 6/Argila Organofílica. VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, 2010, São Pedro – SP.
- Paz, R. A.; Araújo E. M.; Melo, T. J. A.; Medeiros, V. N.; Leite, A. M. D.; Pessan, L. A. Avaliação da Resistência Mecânica Sob Impacto de Nanocompósitos de Poliamida 6/Argila Bentonítica. 19 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2010, Campos do Jordão-SP.
- Paz, R. A.; Araújo E. M.; Pessan, L. A.; Melo, T. J. A.; Leite, A. M. D.; Medeiros, V. N.; Passador, F. R. Estudo da Morfologia de Nanocompósitos de Poliamida 6/Argila Bentonítica. 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2011, Campos do Jordão – SP.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	vi
PUBLICAÇÕES.....	vi
SUMÁRIO.....	vii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xiii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xvi
CAPÍTULO I.....	1
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. OBJETIVOS.....	4
1.1.1 Objetivo Geral.....	4
1.1.2 Objetivos Específicos.....	4
CAPÍTULO II.....	5
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	5
2.1 Introdução.....	5
2.1.1 Argila.....	5
2.1.2 Classificação dos Argilominerais.....	6
2.1.3 Montmorilonita ou Esmectita.....	6
2.1.4 Argilas Bentoníticas.....	8
2.1.5 Argilas Organofílicas.....	8
2.1.6 Sais Quaternários de Amônio.....	9
2.1.7 Poliamida 6 (PA6).....	11
2.1.8 Nanocompósitos Poliméricos.....	13
2.1.9. Tipos de Nanocompósitos.....	15
2.1.9.1 Microcompósitos (compósitos convencionais).....	15
2.1.9.2 Nanocompósito Intercalado.....	15
2.1.9.3 Nanocompósito Esfoliado ou Delaminado.....	16

2.1.10 Processamento de Nanocompósitos	17
CAPÍTULO III.....	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA.....	19
CAPÍTULO IV	33
4. METODOLOGIA.....	33
4.1 Materiais	33
4.1.1 Argila	33
4.1.2 Poliamida 6.....	33
4.1.3 Sal Quaternário de Amônio.....	34
4.2. Métodos.....	34
4.2.1 Preparação da Argila Organofílica.....	34
4.2.2 Caracterização das Argilas	35
4.2.3 Fluorescência de Raios X.....	35
4.2.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	36
4.2.5 Termogravimetria (TG)	36
4.2.6 Difração de Raios X (DRX).....	36
4.3. Preparação dos Sistemas Poliamida 6/Argila Organofílica.....	37
4.3.1 Obtenção dos Nanocompósitos.....	37
4.3.2 Condições de Mistura na Extrusora.....	38
4.3.3 Preparação dos Corpos de Prova.....	42
4.3.4 Caracterização dos Sistemas Poliamida 6/Argila Organofílica	43
4.3.4.1 Reometria Capilar.....	43
4.3.4.2 Difração de Raios X.....	44
4.3.4.2.1 Parâmetros de Cristalinidade.....	45
4.3.4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	45
4.3.4.4 Termogravimetria (TG)	45
4.3.4.5 Ensaio de Resistência sob Impacto	46
4.3.4.6 Ensaio de Resistência Mecânica sob Tração	46
4.3.4.7 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT).....	46
4.3.4.8 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	47

4.3.4.9 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)	47
CAPÍTULO V	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1 Primeira Etapa – Escolha dos Parâmetros de Processamento	49
5.1.1 Caracterização da Argila.....	49
5.1.1.1 Fluorescência de Raios X.....	49
5.1.1.2 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	50
5.1.1.3 Difração de Raios X.....	52
5.1.1.4 Termogravimetria (TG)	53
5.1.2 Caracterização dos Sistemas Poliamida 6/Argila Organofílica	56
5.1.2.1 Determinação das Propriedades Reológicas.....	56
5.1.2.2 Difração de Raios X (DRX)	59
5.1.2.3 Termogravimetria (TG)	62
5.1.2.4 Ensaios Mecânicos sob Tração e sob Impacto.....	66
5.1.2.5 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT).....	69
5.1.2.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	70
5.1.3 Conclusões	75
5.2 Segunda Etapa – Influência da Massa Molar da Matriz e do Teor de Argila na Obtenção de Nanocompósitos.....	77
5.2.1 Determinação das Propriedades Reológicas.....	77
5.2.2 Difração de Raios X (DRX).....	81
5.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	84
5.2.4 Termogravimetria (TG)	91
5.2.5 Ensaios Mecânicos sob Tração e sob Impacto.....	94
5.2.6 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT).....	97
5.2.7 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	98
5.2.8 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)	103
5.2.7 Conclusões	107
SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	109
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110

ANEXO 1	123
ANEXO 2	126
APÊNDICE A	127
APÊNDICE B	128
APÊNDICE C	130
APÊNDICE D	131
APÊNDICE E	132
APÊNDICE F	134
APÊNDICE G	138

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2. 1: Fórmula química dos filossilicatos comumente utilizados.	7
Tabela 4. 1: Condições de processamento da extrusora para a matriz Poliamida 6 C216 e seus respectivos nanocompósitos (1ª ETAPA)	41
Tabela 4. 2: Condições de processamento com taxa de alimentação de 5Kg/h, velocidade de roscas de 200 RPM e Pressão de 23,9 MPa (2ª ETAPA)	42
Tabela 4. 3: Condições de moldagem dos corpos de prova	43
Tabela 5. 1: Composição química da argila sem tratamento (MMT) e da argila organofílica (OMMT) obtida por meio da técnica de fluorescência de raios X... ..	50
Tabela 5. 2: Bandas de absorção das argilas sem tratamento (MMT) e organofílica (OMMT).....	52
Tabela 5. 3 : Dados de regressão linear entre $\text{Log } \tau_w$ e $\text{Log } \dot{\gamma}$ para a poliamida 6 e seus nanocompósitos com 3% de argila.	59
Tabela 5. 4: Faixa de temperatura de degradação dos nanocompósitos.	63
Tabela 5. 5: Resultados obtidos a partir da análise termogravimétrica da poliamida 6 e seus nanocompósitos com 3% de argila organofílica.....	66
Tabela 5. 6: Propriedades mecânicas sob tração obtidas com velocidades de deformação de 5 e 50 mm/min, e Impacto Izod da poliamida 6 e seus nanocompósitos com 3% de argila	68
Tabela 5. 7: Temperatura de deflexão térmica da poliamida 6 e seus nanocompósitos com 3% de argila, com dois tipos de roscas, duas velocidades e duas taxas de alimentação	70
Tabela 5. 8: Propriedades térmicas obtidas a partir das curvas DSC durante os aquecimentos e o resfriamento para as amostras de PA6 e seus nanocompósitos com 3% de argila	73
Tabela 5. 9: Dados de regressão linear entre $\text{Log } \tau_w$ e $\text{Log } \dot{\gamma}$ para poliamida 6 com três massas molares e seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila.....	80
Tabela 5. 10: Parâmetros cristalinos obtidos por DRX da poliamida 6 com três massas molares e seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila	83

Tabela 5. 11: Resultados obtidos a partir da análise termogravimétrica da poliamida 6 com três massas molares e seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila.....	94
Tabela 5. 12: Propriedades mecânicas sob tração obtidas com velocidades de 5 e 50 mm/min, e Impacto Izod da poliamida 6 com três massas molares e seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila.....	96
Tabela 5. 13: Temperatura de deflexão térmica da poliamida 6 com três massas molares e seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila.....	98
Tabela 5. 14: Propriedades térmicas obtidas a partir das curvas DSC durante os aquecimentos.....	102
Tabela 5. 15: Temperaturas de transição vítrea e transição secundária obtidas por DMTA da poliamida com três massas molares e seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila.....	107

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2. 1: Estrutura dos Filossilicatos.....	7
Figura 2. 2: Reação de substituição nucleofílica levando à decomposição dos sais de amônio.....	10
Figura 2. 3: Estrutura molecular da poliamida 6.....	12
Figura 2. 4: Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por polimerização in situ.....	14
Figura 2. 5: Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por solução.....	14
Figura 2. 6: Esquema da obtenção de nanocompósitos pela intercalação por fusão.....	15
Figura 2. 7: Representação dos tipos de estruturas obtidas a partir da mistura das lamelas de uma argila com um polímero.....	16
Figura 2. 8: Representação dos tipos de estruturas obtidas a partir da mistura das lamelas de uma argila com um polímero.....	18
Figura 4. 1: Estrutura molecular do sal quaternário de amônio Cetremide®.....	34
Figura 4. 2: Preparação e obtenção da argila organofílica.....	35
Figura 4. 3: Fluxograma da preparação dos nanocompósitos de poliamida 6/argila.....	38
Figura 4. 4: Configuração da rosca R1 sem o elemento KB45/5/28, entre as posições de alimentação 2 e 3.....	40
Figura 4. 5: Configuração da rosca R2 com o elemento KB45/5/28, entre as posições de alimentação 2 e 3.....	40
Figura 5. 1: Espectros de FTIR obtidos para a argila sem tratamento (MMT) e para a argila organofílica (OMMT).....	51
Figura 5. 2: Difratoograma da argila sem tratamento (MMT) e da argila organofílica (OMMT).....	53
Figura 5. 3: Curvas TG e DTG da argila MMT sob atmosfera de N ₂	55
Figura 5. 4: : Curvas TG e DTG da argila OMMT sob atmosfera de N ₂	55

Figura 5. 5: Resultados obtidos para (a e c) PA6 e (b e d) seus nanocompósitos com 3% de argila nos ensaios de reometria capilar.	57
Figura 5. 6: Difratoogramas de DRX da (a) poliamida 6 e (b) seus nanocompósitos com 3% de argila.	61
Figura 5. 7: Curvas TG (a) para a poliamida 6 e (b) seus nanocompósitos com 3% de argila organofílica.	64
Figura 5. 8: Curvas DTG (a) para a poliamida 6 e (b) seus nanocompósitos com 3% de argila organofílica.	65
Figura 5. 9: Curvas DSC da poliamida 6 e seus nanocompósitos com 3% de argila: (a) 1º aquecimento, (b) resfriamento e (c) 2º aquecimento.....	71
Figura 5. 10: Resultados obtidos para (a e c) poliamida 6 com três massas molares e (b e d) seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila nos ensaios de reometria capilar.	78
Figura 5. 11: Difratoogramas de DRX da (a) poliamida 6 com três massas molares e (b) seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila.	82
Figura 5. 12: Fotomicrografias de MET dos nanocompósitos de PA6 C216 com 3% de argila organofílica, com os aumentos de (a) 140kx e (b) 53kx.	85
Figura 5. 13: Fotomicrografias de MET dos nanocompósitos de PA6 C216 com 5% de argila organofílica, com os aumentos de (a)140kx e (b) 88kx.	86
Figura 5. 14: Fotomicrografias de MET dos nanocompósitos de PA6 B300 com 3% de argila organofílica, com os aumentos de (a) 140kx e (b) 88kx.	87
Figura 5. 15: Fotomicrografias de MET dos nanocompósitos de PA6 B300 com 5% de argila organofílica, com os aumentos de (a) 175kx e (b) 140kx.	88
Figura 5. 16: Fotomicrografias de MET dos nanocompósitos de PA6 B400 com 3% de argila organofílica, com os aumentos de (a) 140kx e (b) 88kx.	89
Figura 5. 17: Fotomicrografias de MET dos nanocompósitos de PA6 B400 com 5% de argila organofílica, com os aumentos de (a) 230kx e (b) 88kx.	90
Figura 5. 18: Curvas TG (a) da poliamida 6 com três massas molares e (b) seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila.	92
Figura 5. 19: Curvas DTG (a) da poliamida 6 com três massas molares e (b) seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila.	93

Figura 5. 20: Curvas DSC (a) primeiro aquecimento, (b) resfriamento e (c) segundo aquecimento da poliamida 6 com três massas molares e seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila.	100
Figura 5. 21: Curvas de DMTA: E' (módulo de armazenamento) (a) da poliamida 6 com três massas molares e (b) seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila.	104
Figura 5. 22: Curvas de DMTA: E'' (módulo de perda) (a) da poliamida 6 com três massas molares e (b) seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila.	105
Figura 5. 23: Curvas de DMTA: $\tan \delta$ em função da temperatura (a) da poliamida 6 com três massas molares e (b) seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila.	106

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

ΔH_f – Entalpia de Fusão

ΔH_{f100} – Entalpia de Fusão da Poliamida 6, 100% Cristalina

B300 – Média Viscosidade

B400 – Alta Viscosidade

C216 – Baixa Viscosidade

CCDM – Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais

CCT – Centro de Ciências e Tecnologia

CONH – Grupos Amida

CTC – Capacidade de Troca de Cátions

DMTA – Análise Térmica Dinâmico-Mecânica

DRX – Difração de Raios X

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

FRX – Fluorescência de Raios X

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

HDT – Temperatura de Deflexão Térmica

IV – Índice de Viscosidade

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MMT – Argila Sem Tratamento

OMMT – Argila Organofílica

PA6 – Poliamida 6

PC – Policarbonato

PE – Polietileno

PET – Poli(tereftalato de etileno)

PP – Polipropileno

PS – Poliestireno

PU – Poliuretano

SAN – Copolímero de Estireno-Acrilonitrila

SCF – Líquido Supercrítico

TG – Termogravimetria

UAEMa – Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais

UAEM – Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica

UFCG – Universidade Federal de Campina Grande

UFSCar – Universidade Federal de São Carlos

UNESP – Universidade Estadual Paulista

X_c – Grau de cristalinidade

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

No Início da década de 60, a literatura começou a reportar o desenvolvimento dos primeiros nanocompósitos de polímero/argila. Em 1960 foi estudada a polimerização de butadieno e vinil piridina na presença da montmorilonita. E. A. Hauser publicou uma patente para argilas complexadas com compostos alifáticos insaturados conjugados de 4 a 5 átomos de carbono. Em 1976, Fujiwara e Sakamoto descreveram o primeiro nanocompósito de poliamida e argila organofílica. Cho e Paul (2000) citaram que a incorporação de argila organofílica, em matriz termoplástica poliolefínica, foi divulgada por Nahin e Backlund da Union Oil Co, no ano de 1963. Eles obtiveram compósitos com argilas organofílicas com forte resistência a solvente e alta resistência à tração por irradiação induzida. Desde então até os dias atuais vem-se dando muita atenção aos nanocompósitos poliméricos, especialmente aos nanocompósitos desenvolvidos com silicatos em camadas, devido à grande necessidade de materiais avançados de engenharia e ao fato dos polímeros puros não apresentarem o comportamento ou as propriedades necessárias para determinadas aplicações (SHI et al., 1996; PINNAVAIA e BEALL, 2000; FORNES & PAUL, 2003; BARBOSA et al., 2006; WANG et al., 2007). De acordo com Ray e Okamoto (2003), dois trabalhos estimularam o interesse de pesquisadores acadêmicos e da indústria nesses materiais: o primeiro, o grupo Toyota reportou o desenvolvimento de nanocompósitos de poliamida 6/montmorilonita com pequenas quantidades de silicato e melhoramento significativo das propriedades mecânicas e térmicas; e o segundo realizado por Vaia et al., 1993, citado pelos mesmos autores, relata a possibilidade de utilizar diversos polímeros no estado fundido com silicatos em camadas sem o uso de solventes orgânicos.

Na literatura encontram-se vários estudos realizados a fim de se obter nanocompósitos cujas propriedades advêm da sinergia entre os componentes,

polímero e partículas nanométricas (VAIA et al., 1993; CHO & PAUL, 2001; FORNES et al., 2001; RAY & OKAMOTO, 2003; CHIU et al., 2005 ; ARAÚJO et al., 2007; BARBOSA et al., 2007; MENG et al., 2007, PAZ, 2008). Diversos fatores têm sido estudados visando contribuir para o melhoramento das propriedades dos nanocompósitos, dentre estes podem-se destacar: a massa molar da matriz polimérica, o tipo de sal orgânico modificador da argila, o teor de argila, as condições operacionais dos equipamentos de processamento, etc.

Nanocompósitos poliméricos compreendem uma classe de materiais onde substâncias inorgânicas de dimensões nanométricas, tais como argilas e outros minerais, são finamente dispersos dentro de uma matriz polimérica (SAUJANYA & RADHAKRISHNAN, 2001). Os nanocompósitos exibem melhores propriedades quando comparados com os polímeros puros ou aos compósitos convencionais, tais como: maior módulo elástico e resistência à tração, maior resistência a solventes e ao fogo e superiores propriedades óticas, magnéticas e elétricas (Esteves et al., 2004). A melhora nas propriedades dos nanocompósitos é alcançada com uma mínima fração volumétrica de carga (1-10%), e devido à elevadíssima razão de aspecto da carga. Além do mais, os nanocompósitos poliméricos possuem a vantagem adicional de poderem ser processados com as técnicas e equipamentos convencionais (extrusoras, injetoras, etc.) utilizados para polímeros (PAVLIDOU & PAPASPYRIDES, 2008).

Para que a argila esteja uniformemente dispersa no polímero e que haja boa interação interfacial entre a matriz polimérica e o silicato, tratamentos superficiais das argilas com sais orgânicos são indispensáveis para que esta se torne organofílica, isto é, tenha uma maior interação com polímeros orgânicos e, dessa forma, o material obtido apresente maior desempenho (DÍAZ, 1994).

Os nanocompósitos podem ser produzidos por polimerização *in situ*, intercalação por solução e intercalação no estado fundido. Esta última técnica tem sido bastante utilizada devido ao material ser processado sem a necessidade do uso de solventes, o que é interessante do ponto de vista ambiental, econômico e comercial. As estruturas (morfologia) que podem ser obtidas do híbrido polímero/argila são: microcompósitos (compósito

convencional), nanocompósitos intercalado, intercalado/floculado e esfoliado ou delaminado.

Para a preparação de nanocompósitos polímero/argila, vários tipos de matrizes poliméricas têm sido empregadas, dentre elas: poliamida 6 (PA6), polipropileno (PP), polietileno (PE), poliestireno (PS), poliuretano (PU), polímeros vinílicos como o poli(metacrilato de metila) (PMMA), policarbonato (PC), etc. (CHO & PAUL, 2001; FORNES et al., 2001; FILHO et al., 2005; ARAÚJO et al., 2006). Neste trabalho, foram desenvolvidos nanocompósitos de poliamida 6 com argila organofílica regional. A argila organofílica foi preparada a partir da dispersão da argila em água e, sob agitação, na presença de um sal quaternário de amônio para que ocorresse a troca catiônica e sua organofilização. Os nanocompósitos de poliamida 6/argila foram produzidos por intercalação por fusão, em extrusora de rosca dupla corrotacional e foram, em seguida, moldados por injeção. A influência das variáveis de processamento na obtenção dos nanocompósitos foi avaliada por meio do comportamento reológico, térmico, mecânico, termomecânico, bem como, sua estrutura por meio das técnicas de DRX e MET. Na sequência do trabalho foram avaliadas, a influência de três diferentes massas molares da matriz polimérica e dois teores de argila na melhor condição de processo obtida nesta primeira etapa.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo desta pesquisa foi desenvolver nanocompósitos de poliamida 6 com argila organofílica regional. O estudo foi dividido em duas etapas: na primeira, estudou-se a influência das variáveis de processamento (configuração e velocidades de rosca e, taxas de alimentação na extrusão) na preparação de nanocompósitos e, na segunda, após a escolha de uma condição de processo, avaliou-se a influência de três diferentes massas molares da matriz e dois teores de argila na obtenção de nanocompósitos.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Obter argila organofílica e caracterizá-la por: FRX, FTIR, DRX e TG;
- Utilizar dois perfis de rosca de extrusão e analisar seus efeitos na poliamida 6 e na formação de nanocompósitos.
- Avaliar o comportamento reológico da poliamida 6 e de seus nanocompósitos processados em diferentes condições de processamento (configuração e velocidades de rosca e taxas de alimentação);
- Estudar a estabilidade térmica por TG da poliamida 6 e de seus nanocompósitos;
- Analisar por DRX, o grau de intercalação/esfoliação da argila organofílica nos nanocompósitos de poliamida 6;
- Analisar a morfologia por MET, dos nanocompósitos obtidos;
- Investigar por DSC a influência da argila e das condições de processamento na cristalização dos nanocompósitos de poliamida 6/argila bentonítica organofílica;
- Estudar o comportamento mecânico e termomecânico: tração, impacto e HDT da poliamida 6 e dos nanocompósitos obtidos;

CAPITULO II

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Introdução

Este capítulo apresenta uma fundamentação teórica para o entendimento das abordagens desenvolvidas neste trabalho. Inicialmente explana sobre as propriedades e aplicações gerais de argilas. Em seguida delinea sobre os sais quaternários e poliamida 6 e por fim discorre sobre nanocompósitos poliméricos.

2.1.1 Argila

Argila é um material natural, terroso, de granulação fina e que quando umedecida com água apresenta plasticidade. Os minerais constituintes das argilas são os argilominerais. Estes compostos são silicatos hidratados que possuem estrutura em camadas constituídas por folhas contínuas formadas por tetraedros de silício e/ou alumínio e oxigênio e, octaedros de alumínio ou magnésio ou mesmo ferro, oxigênio e hidroxilas (SOUZA SANTOS, 1989).

A argila é uma rocha finamente dividida, constituída essencialmente por argilominerais, podendo conter minerais que não são considerados argilominerais (calcita, dolomita, gipsita, quartzo, aluminita, pirita e outros), matéria orgânica e outras impurezas, caracterizando-se por: 1) ser constituídos essencialmente por argilominerais, geralmente cristalinos; 2) possuir elevado teor de partículas de diâmetro equivalente abaixo de 2 μm ; 3) quando pulverizada e umedecida, torna-se plástica. Após secagem, é dura e rígida e, após queima em temperatura superior a 1000 °C adquire dureza de aço (SOUZA SANTOS, 1989).

Segundo Souza Santos (1989), os principais fatores que controlam as propriedades das argilas são as composições mineralógicas dos argilominerais e dos não argilominerais e as distribuições granulométricas das suas

partículas, teor em eletrólitos dos cátions trocáveis e sais solúveis, natureza e teor de componentes orgânicos e características texturais da argila.

Ainda segundo Souza Santos (1989), os argilominerais são minerais cristalinos constituintes das argilas e quimicamente são silicatos hidratados de alumínio e ferro, contendo outros elementos, como magnésio, cálcio, sódio, potássio, lítio etc. Apresentam uma estrutura cristalina em camadas (filossilicatos), constituídos por folhas contínuas de tetraedros SiO_4 , ordenadas de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais di e trivalentes. São essencialmente constituídos por partículas (cristais) de pequenas dimensões, geralmente abaixo de $2\mu\text{m}$, faixa ampla de área específica e elevada razão de aspecto (500 a 2000).

2.1.2 Classificação dos Argilominerais

Os argilominerais são divididos em duas classes: a) silicatos cristalinos com estrutura em camadas – 1:1 (difórmicos); 2:1 (trifórmicos) e, b) silicatos com estrutura fibrosa que são constituídos por apenas dois argilominerais: sepiolita e paligorsquita. A nomenclatura 1:1 e 2:1 refere-se ao número de camadas de tetraedros SiO_4 e de octaedros de hidróxidos, respectivamente, que entram na constituição da cela unitária da estrutura cristalina do argilomineral (SOUZA SANTOS, 1989).

2.1.3 Montmorilonita ou Esmectita

Os argilominerais do grupo da montmorilonita propriamente dita são: beidelita, nontronita, volconscoita, saponita, sauconita e hectorita. Eles são constituídos por duas folhas de silicato de tetraedros, com uma folha central de octaedros, unidas por oxigênios. As folhas são contínuas e estão umas sobre as outras, podendo ocorrer substituições isomórficas em porcentagem moderada do silício por alumínio nas posições tetraédricas e nas posições octaédricas do ferro, por alumínio, magnésio e outros.

A região interlamelar é ocupada por cátions trocáveis, Na^+ e/ou Ca^{2+} , balanceando a deficiência de carga da substituição isomórfica de Al^{3+} por íons metálicos de menor valência, como no caso de Fe^{2+} (SOUZA SANTOS, 1989). A Figura 2.1 ilustra a estrutura dos filossilicatos 2:1 e a Tabela 2.1 apresenta a fórmula química dos filossilicatos comumente utilizados.

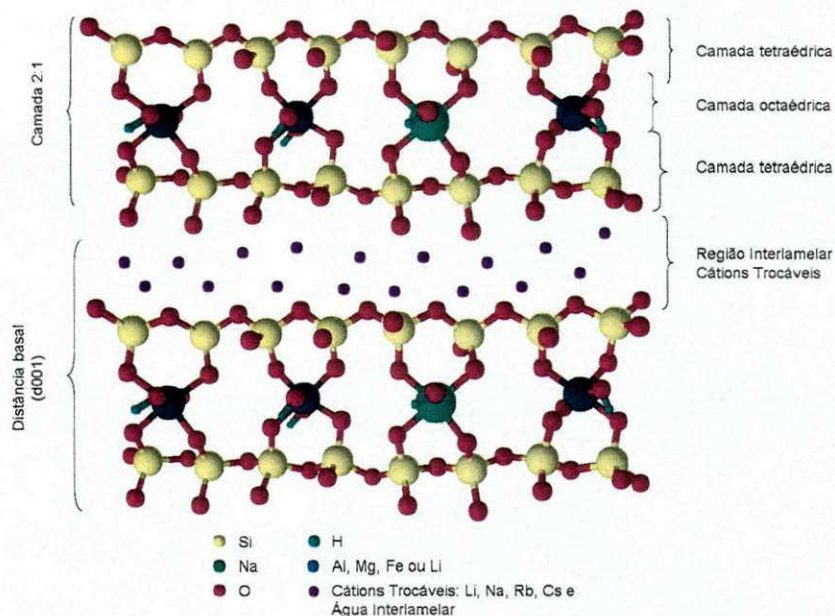


Figura 2. 1: Estrutura dos Filossilicatos.

Fonte: Adaptado de Paiva et al., 2008.

Tabela 2. 1: Fórmula química dos filossilicatos^a comumente utilizados. (Alexandre & Dubois, 2000).

Filossilicato 2:1	Fórmula Geral
Montmorilonita	$\text{M}_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
Hectorita	$\text{M}_x(\text{Al}_{6-x}\text{Li}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
Saponita	$\text{M}_x\text{Mg}_6(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$

^a M: cátion monovalente; x: grau de substituição isomórfica (entre 0.5 e 1.3).

2.1.4 Argilas Bentoníticas

A demoninação “bentonita” foi aplicada pela primeira vez em 1898 a uma argila plástica coloidal encontrada no Forte Benton em Wyoming (EUA). Ela apresenta a propriedade de aumentar várias vezes o seu volume inicial se umedecida com água e formar géis tixotrópicos em meios aquosos em concentrações baixas (aproximadamente 2%), atingindo espaços interplanares de até 100 Å, elevada área superficial e capacidade de troca catiônica na faixa de 60 a 150 meq/100 gramas (PAIVA et al., 2008).

Bentonita é uma argila constituída essencialmente por um ou mais argilominerais do grupo das esmectitas, não importando qual seja a origem geológica. As bentonitas possuem granulação fina (partículas com diâmetro geralmente inferior a 2µm) e são dotadas de alto teor de matéria coloidal. Abrangem um grupo de argilas de propriedades semelhantes, de grande capacidade de adsorção (ABREU, 1973; SOUZA SANTOS, 1989).

2.1.5 Argilas Organofílicas

Em geral, argilas organofílicas são aquelas preparadas a partir de bentonitas sódicas, que são altamente hidrofílicas, pela adição de sais quaternários de amônio em dispersões aquosas de argilas. Nestas dispersões aquosas, as partículas da argila devem encontrar-se em elevado grau de delaminação, ou seja, as lamelas devem encontrar-se separadas umas das outras (e não empilhadas), facilitando a introdução dos compostos orgânicos, que as irão tornar organofílicas (DÍAZ, 2001).

Segundo Barbosa (2009), as bentonitas organofílicas apresentam grandes valores de inchamento em soluções álcool + hidrocarboneto, bem como uma delaminação completa. O valor do inchamento aumenta com o aumento da cadeia do alquilamônio, ou seja, de etilamina à dodecilamina, e também com a diminuição do comprimento da cadeia do álcool. O valor máximo do inchamento ocorre para cerca de 10% de metanol e etanol no sistema bentonítica de alquilamônio/álcool/hidrocarboneto. A composição

química e as dimensões dos cátions determinam, portanto, a distância interplanar basal da bentonita organofílica, bem como controlam um conjunto amplo de propriedades, especialmente adsorptivas e coloidais, que levam ao seu amplo uso industrial.

Segundo Paiva et al. (2008), a inserção de moléculas orgânicas em argilas, torna-as organofílicas e, proporciona diversas possibilidades de aplicações das mesmas. A estrutura e o tamanho das moléculas orgânicas usadas na modificação e a densidade e orientação dessas moléculas sobre a superfície das argilas são fatores importantes que definem as características das argilas organofílicas. O estudo de argilas organofílicas é um campo bastante amplo e mostra que tem grande potencial a ser explorado. Muitas pesquisas podem ser realizadas no sentido de buscar e classificar melhor os tipos de argilas que podem ser modificadas, definir parâmetros de processamento com mais precisão e criar rotas alternativas de preparação. Além disso, deve-se ainda estudar melhorias nas propriedades dos materiais obtidos através da comparação de diferentes compostos de modificação e metodologias de preparação em função da aplicação requerida.

2.1.6 Sais Quaternários de Amônio

Atualmente, há uma quantidade enorme de informação sobre a estrutura dos sais quaternários de amônio para diversos usos industriais. A estrutura proposta pela primeira vez por Jordan (1949) decorrente do estudo de cátions quaternários de amônio de cadeia alquílica foi com C1 a C18 átomos de carbono por radical alquílico. Observou-se que até 10 átomos de carbono há contração da reflexão basal para o valor constante de 13,6 Å e, a partir de 12 átomos, a reflexão basal aumenta para o valor constante de 17,6 Å. Aparentemente, as cadeias alquílicas do cátion quaternário de amônio estão estendidas ao longo das faces lamelares das camadas 2:1 e os planos das cadeias zig-zag de carbonos estão paralelos aos planos das faces de oxigênio da camada 2:1.

Comportamento Térmico do Sal Quaternário de Amônio

A intercalação e/ou esfoliação de argilas por polímeros fundidos é possível, mas este método ainda apresenta algumas dificuldades práticas que impede sua utilização em escala industrial. É necessária a escolha adequada do trio, polímero/argila/surfactante, objetivando-se a compatibilidade necessária para uma boa dispersão, além da observância da estabilidade térmica do surfactante nas temperaturas de processamento dos nanocompósitos. Xie et al. (2001) verificaram que a decomposição de vários sais pode começar a ser significativa em temperatura da ordem de 180 °C. Sabe-se que a maioria dos termoplásticos é processada, no mínimo, por volta dessa temperatura, por isso a estabilidade térmica do sal presente na argila deve sempre ser considerada.

Os processos de degradação dos sais quaternários de amônio à base de cloreto de amônio são geralmente através de reações de substituição ou eliminação (DAVIS et al., 2004; CERVANTES et al., 2007). Na reação de substituição, o ataque nucleofílico de uma pequena porção R^4N^+ por um íon cloreto poderá levar à formação do RCl e R^3N (Figura 2.2) que é essencialmente uma reação inversa da síntese dos sais quaternários de amônio. Nestes casos, o menor grupo metil e o grupo benzil são geralmente mais susceptíveis ao ataque nucleofílico.

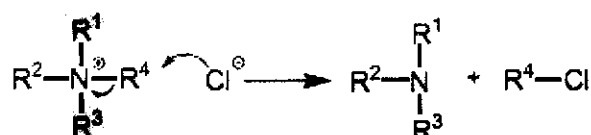
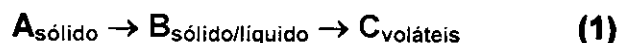


Figura 2. 2: Reação de substituição nucleofílica levando à decomposição dos sais de amônio.

Fonte: XIE et al., 2001; DAVIS et al., 2004; CERVANTES et al., 2007.

A degradação dos sais de amônio isolados ou na presença da argila organofílica pode ser monitorada também por termogravimetria. É importante reconhecer algumas suposições na interpretação dos resultados de perda de

massa como sendo uma medida do grau de reação. A reação de degradação dos sais de amônio pode ser escrita da seguinte forma (BARBOSA, 2009):



Segundo Xie et al. 2001; Davis et al. 2004; Cervantes et al. 2007, quando se assume que os produtos voláteis podem escapar das amostras é possível medir o grau de reação. Para os sais de amônio alguns desses produtos podem possuir moléculas com elevado comprimento ou partes dessas moléculas com aproximadamente 18 átomos de carbono ou superiores. A volatilidade desses produtos é um ponto importante para ser determinada. Pode-se assumir que a perda de massa é um indicador no grau de reação. É importante saber que a situação pode ser mais complexa quando se assume que o efeito da temperatura na reação e o seu grau de reação são funções separáveis, sendo:

$$\text{Taxa de perda de massa} = g(t) \times f(\text{grau de reação}) \quad (2)$$

Onde: $g(t)$ é determinado pela equação de Arrhenius;

$$g(t) \approx e^{-E/RT}, \text{ onde } E \text{ é igual à energia de ativação.}$$

2.1.7 Poliamida 6 (PA6)

As poliamidas alifáticas são polímeros termoplásticos, composto de cadeias lineares, contendo grupos funcionais característicos polares do tipo CONH, espaçados ao longo de suas moléculas. As poliamidas são tenazes em temperaturas acima da T_g , e possuem elevadas temperaturas de fusão, aproximadamente 220 °C, devido à forte atração intermolecular de suas cadeias. Existem vários tipos de poliamidas comerciais: PA6, PA9, PA11, PA12, PA66, PA69, PA610, PA612, etc.

A poliamida 6 (PA6) é obtida a partir da polimerização por abertura de anel do ϵ - caprolactama. É um polímero semicristalino e, devido às suas características, está inserida na classe dos plásticos de engenharia (ARAÚJO,

2001). É um tipo de polímero que contém conexões do tipo amida, cuja estrutura molecular é ilustrada na Figura 2.3 (KOHAN, 1973).

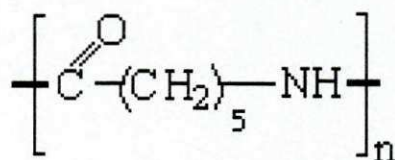


Figura 2. 3: Estrutura molecular da poliamida 6.

Geralmente, a poliamida 6 apresenta elevada rigidez, boa resistência à abrasão, boa resistência a solventes hidrocarbonetos, boas propriedades de isolamento elétrica na temperatura ambiente e em condições secas, e resistência relativamente alta ao calor. Tem temperatura de fusão cristalina, $T_m \cong 220^\circ\text{C}$ e decréscimo gradual do módulo acima da temperatura de transição vítrea, $T_g \cong 45^\circ\text{C}$.

De acordo com Khanna, citado por Araújo (2001), a poliamida 6 quando aquecida, apresenta várias relaxações e transições, na faixa de temperatura de -150 a 250°C . A relaxação γ é observada em ensaios dinâmico-mecânicos, a aproximadamente -115°C e não é afetada por umidade, cristalinidade, massa molar, etc. Ela é assegurada pelo movimento de três ou mais sequências de grupos CH_2 . A relaxação β é observada também em ensaios dinâmico-mecânicos, a aproximadamente -55°C . Ela é atribuída à mobilidade resultante da atração entre o H de uma cadeia molecular e os grupos $\text{C}=\text{O}$ da outra cadeia, e sua posição depende do teor de umidade. A relaxação α , com um pico a aproximadamente 45°C , observado em análise dinâmico-mecânica, seria a própria T_g . A temperatura do pico α é diminuída pela umidade, enquanto que cristalinidade e orientação reduzem sua intensidade e alarga a faixa de temperatura de transição. Além dessas transições, uma transição exotérmica a aproximadamente 195°C , chamada sub- T_m , tem sido observada através de DSC.

2.1.8 Nanocompósitos Poliméricos

Uma das características importantes dos materiais poliméricos é a possibilidade de controlar as suas propriedades físicas macroscópicas através da manipulação de suas estruturas em nível nanoscópico. Enquanto que as nanopartículas apresentam como uma das características atrativas a área superficial muito alta, que propicia a criação de uma grande quantidade de interface no nanocompósito, mudando a interação intermolecular da matriz e apresentando propriedades físicas e químicas muito diferentes daquelas dos compósitos (TROMBINI, 2004). Por exemplo, o aumento na estabilidade térmica e a habilidade de promover a retardância à chama a partir de níveis muito baixos de cargas (3 a 5%) são outras propriedades interessantes exibidas pelos nanocompósitos de polímero/silicato. A formação de uma camada de baixa permeabilidade e isolante térmica é responsável por tais melhorias nas propriedades (PINNAVAIA, 2000).

Nanocompósitos poliméricos são materiais híbridos onde partículas de dimensões nanométricas estão dispersas em uma matriz polimérica (WANG et al., 2001; ARAÚJO et al., 2004; BARBOSA et al., 2006). Os nanocompósitos polímero/silicato em camadas são comparados aos compósitos poliméricos convencionais, pois eles também usam cargas para melhorar as propriedades dos polímeros (WANG et al., 2001). Entretanto, os nanocompósitos têm propriedades únicas quando comparadas aos polímeros e compósitos convencionais, pois apresentam melhoria nas propriedades mecânicas, térmicas, de inflamabilidade e estabilidade dimensional em baixos teores de silicato, 1-5% em peso (ARAÚJO et al., 2004; BARBOSA et al., 2006; WANG et al., 2007).

Os métodos empregados na obtenção de nanocompósitos são: polimerização *in situ*, intercalação por solução e intercalação por fusão.

A polimerização *in situ* (primeiro método utilizado para sintetizar nanocompósitos de polímero/argila) é o processo convencional de síntese de nanocompósitos com matrizes termofixa e termoplástica, onde o silicato em camada é disperso e expandido no monômero líquido (ou uma solução de

monômeros). A formação do polímero pode ocorrer entre as folhas intercaladas da argila, (Figura 2.4). A polimerização pode ser iniciada por calor ou radiação, pela difusão de um iniciador (por exemplo, peróxido orgânico) ou catalisador, através da troca de cátions dentro das camadas antes da etapa de inchamento (KORNMANN, 1999).

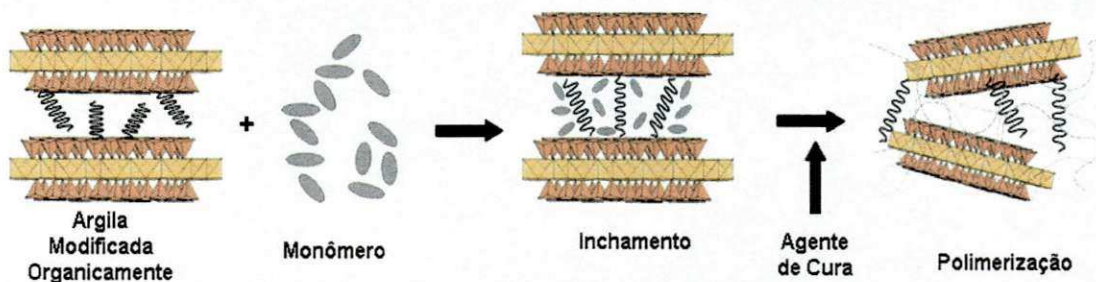


Figura 2. 4: Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por polimerização in situ.

Fonte: adaptado de Kornmann (1999).

Na intercalação por solução, são misturadas soluções individuais de polímero e argila. Inicialmente, as camadas do silicato são inchadas em um solvente (água, clorofórmio, tolueno, etc.). Em seguida, as soluções do polímero e do silicato são misturadas, as cadeias do polímero se intercalam entre as camadas do silicato e deslocam o solvente. Por último, o solvente é removido e a estrutura permanece intercalada, conforme a Figura 2.5 (KORNMANN, 1999).

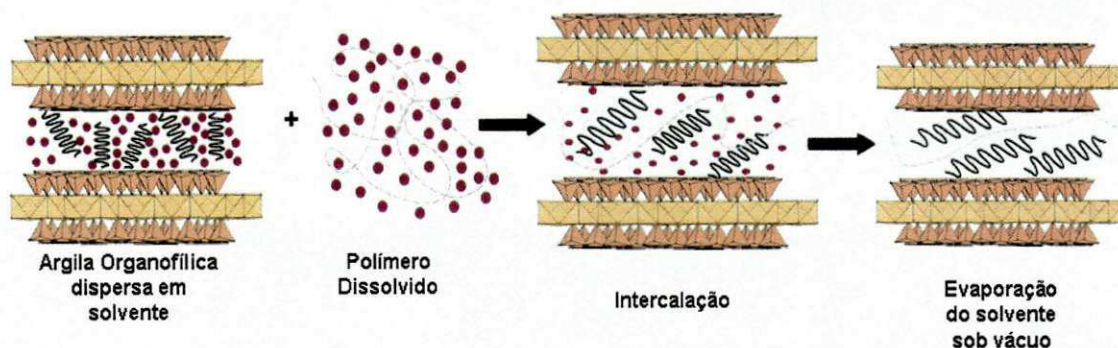


Figura 2. 5: Esquema da síntese de nanocompósitos pela intercalação por solução.

Fonte: adaptado de Kornmann (1999).

Na intercalação por fusão é feita uma mistura do polímero no estado fundido com a argila organofílica. A mistura é processada em equipamentos de misturas convencionais para fundir o polímero e permitir a intercalação das moléculas do polímero entre as lamelas da argila (Figura 2.6). Este método é vantajoso em relação aos outros, pois do ponto de vista ambiental é favorável por não usar solventes, além de ser compatível com técnicas industriais de processamento (KORNMAN, 1999).

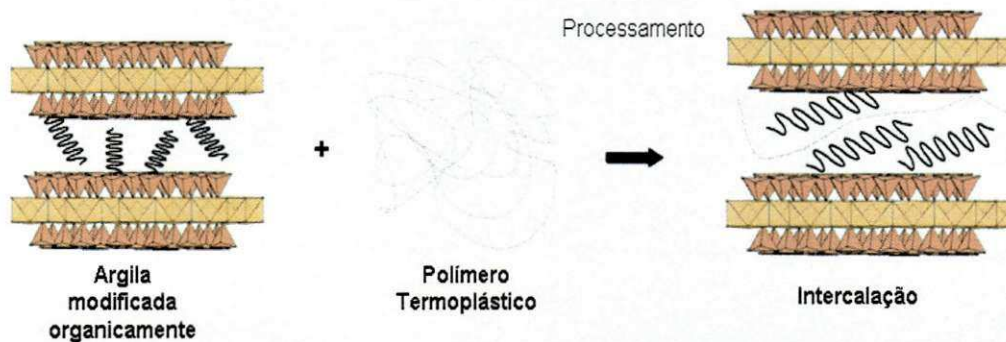


Figura 2. 6: Esquema da obtenção de nanocompósitos pela intercalação por fusão.

Fonte: adaptado de Kornmann (1999).

2.1.9. Tipos de Nanocompósitos

A dispersão das partículas de argila na matriz polimérica pode resultar na formação de três tipos de estruturas (Figura 2.7).

2.1.9.1 Microcompósitos (compósitos convencionais): quando as moléculas do polímero não são capazes de intercalar entre as camadas da argila, forma-se uma estrutura semelhante à de um microcompósito (Figura 2.7 a) e a argila terá o comportamento de uma carga convencional, proporcionando pouca ou nenhuma melhora nas propriedades. Portanto não há formação de um nanocompósito.

2.1.9.2 Nanocompósito Intercalado: a inserção de poucas moléculas da matriz polimérica dentro das camadas do argilomineral ocorre de forma que

há um aumento da distância basal das camadas, mas sem destruir o empilhamento natural da argila, que é mantido por forças de Van der Waals (Figura 2.7 b).

2.1.9.3 Nanocompósito Esfoliado ou Delaminado: a quantidade de cadeias intercaladas no espaço interlamelar é suficiente para aumentar a distância basal entre planos a ponto de anular o efeito das forças atrativas entre as lamelas. Nesta situação, as camadas passam a se comportar como entidades isoladas umas das outras e são homogeneamente dispersas na matriz polimérica, orientando-se aleatoriamente. Não há mais ordenamento (Figura 2.7 c).

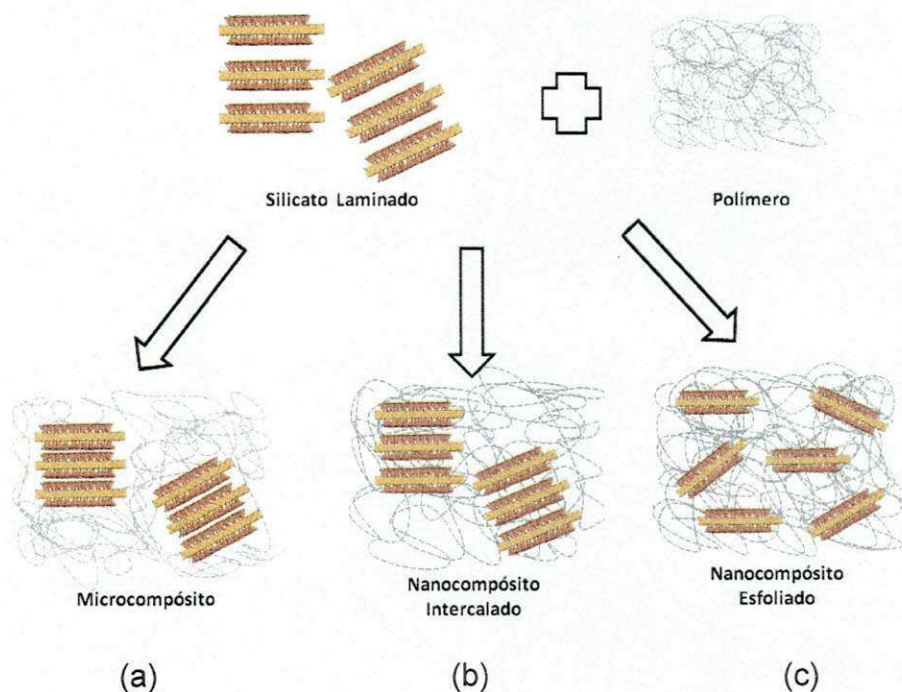


Figura 2. 7: Representação dos tipos de estruturas obtidas a partir da mistura das lamelas de uma argila com um polímero.

Fonte: Alexandre & Dubois, 2000.

2.1.10 Processamento de Nanocompósitos

Muitos fatores interferem nas propriedades dos nanocompósitos: o modificador orgânico para a argila, as propriedades da matriz polimérica, o tipo e a concentração do compatibilizante no sistema, etc. (WANG et al., 2004; FORNES et al., 2004). De acordo com Dennis et al. (2001), as condições de processamento e de mistura também afetam a esfoliação do material. Estes fatores podem determinar se o polímero apenas se intercala ou ajuda na esfoliação das camadas da argila organofílica. A mistura de argila organofílica na matriz polimérica é feita normalmente em extrusoras. No entanto, o tipo de extrusora se de rosca simples ou rosca dupla (co ou contra rotacional) e as variações dos parâmetros de processo (temperatura, tempo de residência, taxa de cisalhamento, taxa de alimentação e configuração de rosca) são muito importantes para um bom processamento.

De acordo com Tadmor e Gogos (2006), extrusão é um método de processar material polimérico no qual o material é transportado, geralmente na forma de pó ou grânulos (*pellets*), por uma rosca ao longo de um barril aquecido até uma matriz que se encontra no final deste barril, cuja função é a conformação final do material. As funções básicas da extrusora são transportar, fundir, misturar e dar forma ao polímero. Os elementos principais são: rosca, cilindro ou canhão, motor para o movimento da rosca, sistema de redução, sistema de alimentação, sistema de aquecimento e resfriamento, matrizes de conformação, sistema de fixação de rosca, sistema de refrigeração na alimentação e sistema de degasagem. O principal elemento de uma extrusora é a rosca, que gira no interior do cilindro aquecido e estacionário, cujo perfil de temperatura é monitorado por meio de termopares.

As extrusoras de rosca dupla modular são bastante utilizadas no desenvolvimento de sistemas heterofásicos como blendas, compósitos e nanocompósitos. Tais extrusoras apresentam vantagens em relação às extrusoras convencionais, pois permitem variar as condições de processos (mudanças nos perfis de roscas, taxas de alimentação e velocidade de rosca),

que influenciam diretamente na distribuição de tempos de residência e na intensidade de cisalhamento.

Estas extrusoras são classificadas em interpenetrantes (*intermeshing*), tangenciais e não interpenetrantes (*non intermeshing*). As extrusoras interpenetrantes são aquelas cuja distância entre os centros dos eixos das roscas é menor do que a soma de seus raios; as tangenciais são aquelas cuja distância entre os centros dos eixos das roscas é igual à soma de seus raios; e as não interpenetrantes são aquelas que apresentam a soma de seus raios menor que a distância entre os centros de seus eixos, conforme visualizado na Figura 2.8 (WHITE, 1991).

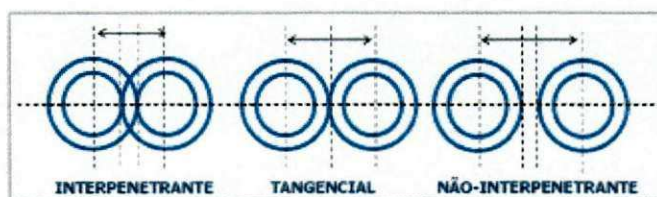


Figura 2. 8: Representação dos tipos de estruturas obtidas a partir da mistura das lamelas de uma argila com um polímero.

Fonte: White, 1991.

Outra classificação para extrusoras de rosca dupla é com relação ao sentido de rotação das roscas. São chamadas corrotativas quando ambas as roscas giram no mesmo sentido e contrarrotativas quando giram em sentidos opostos. Nas extrusoras interpenetrantes corrotativas as roscas estão dispostas de forma que o filete de uma se encaixe no canal da outra, resultando numa ação de auto-limpeza. Este tipo de mecanismo permite eficiência na condução, mistura e aumento gradual de pressão. O transporte de material em uma extrusora de rosca dupla interpenetrante corrotativa é geralmente dependente do fluxo de arraste. As roscas carregam o material à medida que giram e no ponto de interpenetração se realiza a transferência completa de material de uma rosca para outra (DREIBLAT e EISE, 1991).

CAPITULO III

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA

Nanocompósitos podem ser obtidos a partir de diversos tipos de materiais, tais como: polímeros, cerâmicas, metais, semicondutores, compósitos e biomateriais que formam nanoestruturas, ou seja, materiais nanoestruturados do tipo nanopartículas, nanotubos e nanofibras (DURAN et al., 2006). Entretanto, neste ítem será dada ênfase aos nanocompósitos obtidos por intercalação por fusão com matrizes poliméricas, especialmente poliamida 6 com cargas inorgânicas.

Fornes et al. (2001) prepararam nanocompósitos de poliamida 6 (PA6) com três massas molares e argila organofílica por intercalação por fusão. Eles utilizaram uma argila organofílica da Southern Clay Products e poliamidas com as seguintes massas molares: 16.400; 22.000 e 29.300 g/mol, designadas como Capron. Os nanocompósitos foram preparados em uma extrusora de rosca dupla modular corrotacional acoplada a um Haake, com diferentes percentuais de argila. Os resultados obtidos por DRX e MET revelaram uma estrutura mista, com regiões intercaladas e esfoliadas para os nanocompósitos de baixa massa molar; já para os compostos de média e alta massas molares as estruturas ficaram bem esfoliadas. As propriedades de tração revelaram que os nanocompósitos de alta massa molar apresentaram módulo, tensão de escoamento e alongamento na ruptura maiores do que o polímero puro.

Cho e Paul (2001) prepararam nanocompósitos de poliamida 6/argila organofílica pelo método de intercalação por fusão utilizando uma extrusora de rosca dupla corrotativa. Eles concluíram que os nanocompósitos exibiram comportamento pseudoplástico similar em relação a poliamida 6 pura; que o valor absoluto da viscosidade do nanocompósito foi significativamente menor do que a da poliamida 6 pura; que a baixa viscosidade dos nanocompósitos implica numa boa processabilidade do material sob as condições reais de processamento como extrusão e moldagem por injeção. Porém, não foi conclusivo qual o mecanismo causa uma redução na viscosidade dos

nanocompósitos: Uma possibilidade é o deslizamento entre a matriz de poliamida 6 e as plaquetas de argila organofílica esfoliadas durante elevado cisalhamento. Outra possibilidade, é a redução da massa molar da poliamida 6 devido à degradação (hidrólise) na presença da argila.

Fornes & Paul (2003) estudaram o comportamento da cristalização de nanocompósitos de poliamida 6 formados por intercalação por fusão. Estudos de cristalização isotérmica e não isotérmica realizados por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram conduzidos nas amostras para entender como a concentração de argila organofílica, o peso molecular do polímero e o grau de esfoliação da argila influenciam na cinética de cristalização da poliamida 6. Níveis muito baixos de argilas resultaram em aumentos significativos na taxa de cristalização em relação à poliamida pura extrusada. Porém, aumentando-se a concentração de argila a velocidade de cristalização foi retardada. Para a poliamida 6 pura, a velocidade de cristalização diminuiu com o aumento da massa molar. Entretanto, foi observado um aumento na taxa de cristalização para nanocompósitos de poliamidas de maiores massas molares. Acredita-se que isto acontece quando ocorrem níveis muito altos de esfoliação das argilas nestes nanocompósitos. Os difratogramas de DRX e os termogramas de DSC foram usados para caracterizar o comportamento cristalino de nanocompósitos moldados por injeção. A camada exterior ou da pele das amostras moldadas apresentou apenas a fase cristalina γ . Entretanto, o centro ou a região do núcleo apresentou ambas as fases α e γ . A presença da argila aumentou a fase γ na pele. Porém, a argila tem pouco efeito na estrutura cristalina do núcleo. Foram observados níveis mais altos de cristalinidade na pele do que no núcleo dos nanocompósitos, enquanto o oposto foi verificado para as poliamidas puras.

Souza (2006) preparou nanocompósitos de poliamida 6 com argila modificada com três tipos de sais quaternários: Dodigen[®], Genamin[®] e Praepagen[®], através da intercalação por fusão usando uma extrusora de rosca dupla corrotacional. Os resultados mostraram que o sal do tipo Dodigen influenciou significativamente nas propriedades mecânicas, temperatura de deflexão térmica (HDT) e na morfologia formada dos nanocompósitos,

conduzindo a níveis mais altos de esfoliação em relação aos outros sais. A otimização das propriedades foi influenciada pelo nível de esfoliação/intercalação obtido entre o balanço da técnica de processamento, tratamento de superfícies da argila montmorilonita com sais orgânicos e boa interação polar entre a argila e a matriz polimérica.

Dong et al. (2006) prepararam nanocompósitos de poliamida 6, baseados em retardantes de chamas elastoméricas (S-PEV) com T_g de $-120\text{ }^\circ\text{C}$. Os nanocompósitos apresentaram elevada tenacidade, alta resistência ao calor, alta rigidez e bom escoamento. Foi constatado que o S-PEV não só pode aumentar a resistência mecânica e melhorar a retardância a chama, mas também ajuda a argila não modificada a exfoliar na matriz de poliamida 6. Após essa constatação, eles prepararam outro nanocompósito retardante de chamas elastomérica (S-ENP)/argila, e, concluíram que a S-PEV e as plaquetas da argila no S-ENP agiram sinergicamente como barreira na superfície favorecendo o fim da combustão da poliamida, como também apresentaram alta temperatura de distorção térmica e baixa viscosidade.

Monticelli et al. (2007) preparam nanocompósitos de poliamida 6 (PA6) com silicatos em camadas por polimerização "in situ" e intercalação no estado fundido. O objetivo principal foi avaliar a degradação do compatibilizante, causada pelas condições de preparação dos nanocompósitos. Foram utilizadas duas montmorilonitas modificadas organicamente, a Cloisite 30B® e a Nanofil 784®. As propriedades térmicas dos silicatos em camadas foram avaliadas por TG, FTIR, DRX, entre outras. Para melhor avaliar a influência do processo de degradação do compatibilizante no silicato em camadas em alta temperatura, foi realizado um tratamento que segue as condições usadas durante a polimerização "in situ" (4h a $250\text{ }^\circ\text{C}$). Esse tratamento conduziu a eliminação de água adsorvida e alterações significativas na compatibilização para as duas argilas organofílicas. No que diz respeito às características dos nanocompósitos, estas dependem do método de preparação e do tipo de silicato em camadas. Nas amostras contendo a Cloisite e tratadas termicamente por polimerização "in situ", houve a decomposição do compatibilizante na formação dos nanocompósitos e diminuição das

propriedades de um modo geral, mas as amostras apresentaram estruturas esfoliadas. Já para as amostras contendo a Nanofil, todas as propriedades foram reduzidas. Além disso, os nanocompósitos contendo silicatos em camadas e que foram tratados termicamente revelaram que a massa molar e a estrutura cristalina da matriz polimérica foram alteradas, ou seja, a fase γ da PA6 presente em todos os nanocompósitos, parece ser promovida por causa da remoção de água em alta temperatura, o que torna os grupos OH dos silicatos em camadas mais livres para interagir com as cadeias da poliamida, causando assim uma restrição de sua mobilidade.

Leszczyńska et al. (2007) avaliaram mudanças no comportamento térmico de diferentes matrizes poliméricas (por exemplo, poliolefinas, poliamidas, poli(cloreto de vinila) e polímeros contendo estireno) com adição de montmorilonita. Após uma série de investigações foi verificado que a montmorilonita afetou a estabilidade térmica dos polímeros como também alterou a estrutura e a concentração de decomposição de produtos voláteis. A influência da argila sobre a estabilidade térmica de polímeros depende do grau de intercalação/esfoliação das camadas de argila e da melhor dispersão alcançada das nanocargas. Os resultados mostraram que a atividade da argila para estabilização térmica de polímeros depende das propriedades intrínsecas da matriz polimérica, e, mais especificamente, sobre as rotas de degradação do polímero. No caso dos nanocompósitos poliméricos que exibiram melhoria na estabilidade térmica e significativa retardância à chama, reações intermoleculares ocorreram, tais como: aminólises/acidólises, recombinação e abstração de radicais de hidrogênio.

Goitisoló et al. (2008) prepararam nanocompósitos de PA6/argila montmorilonita modificada (OMMT) e estes foram reprocessados por injeção para verificar a possibilidade de reprocessamento destes materiais, e observar possíveis mudanças na estrutura e propriedades mecânicas. As variáveis estudadas foram: (a) número de ciclos (1-5), (b) origem do nanocompósito, obtido em laboratório ou comercial, (c) temperatura de processamento (230 °C e 270 °C). A PA6 pura foi também reprocessada nas mesmas condições como um material de referência. Eles concluíram que apesar da mudança de cor, o

modulo de Young, e o nível de dispersão foram preservadas com o reprocessamento. A falta de mudança de natureza química observada por FTIR e as reduções na viscosidade, mostram que o principal efeito do reprocessamento foi uma diminuição do peso molecular. Em 230 °C a diminuição da viscosidade foi menor. Após o reprocessamento, quase nenhuma mudança foi observada nos parâmetros estruturais e nas propriedades. A diminuição da massa molar em 270 °C contribuiu para a diminuição da ductilidade. No entanto, nenhuma alteração das condições de interface ou aglomeração da OMMT foi observada e os nanocompósitos mantiveram-se dúcteis.

Chen et al. (2008) investigaram os efeitos de diferentes condições de processo na injeção: temperatura da câmara (230, 240, 250°C), temperatura do molde (50, 70, 90°C), velocidade de injeção (30, 45, 60 mm/s), sobre as propriedades mecânicas de nanocompósitos de poliamida 6/fluoromica (Unitika) moldados por injeção. Testes de DSC e MEV foram utilizados para analisar a microestrutura do material. Os resultados mostraram que a adição de 5% de nanopartículas de fluoromica na poliamida 6 pura aumenta a resistência à tração em mais de 20% e resistência à flexão, mais de 38%, mas diminui a resistência ao impacto em menos de 2%. Os resultados também indicam que a resistência à tração e flexão do nanocompósito de poliamida-6/fluoromica aumenta com o aumento da temperatura da câmara, temperatura do molde e velocidade de injeção. No entanto, a resistência ao impacto desses nanocompósitos aumentou com o aumento da temperatura da câmara, mas diminuiu com o aumento da temperatura do molde e da velocidade de injeção. O ensaio de DSC revelou que a cristalinidade dos nanocompósitos aumentou com todos parâmetros de moldagem e os resultados de MEV também indicam que eles são mais frágeis do que a poliamida 6 pura.

Paz (2008) estudou o efeito da massa molar de poliamidas 6 fornecidas pela Rhodia/SP, no desenvolvimento de nanocompósitos. Os resultados de reometria de torque e índice de fluidez mostraram que a presença da argila organofílica na PA6 aumentou o torque quando comparado à argila sem tratamento e, que quanto maior a taxa de cisalhamento, menor a viscosidade

do material, caracterizando o comportamento pseudoplástico. Os difratogramas de raios X dos filmes de poliamida 6/argila organofílica revelaram que todos os sistemas apresentaram predominância de estrutura esfoliada, o que foi confirmado por MET. Já os resultados de DRX e MET das amostras obtidas por injeção mostraram estrutura parcialmente esfoliada. O grau de cristalinidade do nanocompósito, obtido por DSC, as propriedades mecânicas sob tração e a HDT foram melhoradas quando comparadas às propriedades da poliamida 6. Em geral, os nanocompósitos com poliamida 6 de massa molar mais alta exibiram resultados mais significativos destas propriedades e todos os nanocompósitos apresentaram redução na resistência ao impacto. A análise por DMTA mostrou que a incorporação da argila organofílica, nas matrizes poliméricas de poliamida 6, aumentou a rigidez do sistema (E') e diminuiu o $\tan \delta$, para todas as temperaturas, confirmando o efeito reforçante da argila no polímero. Portanto, pôde-se mencionar que os sistemas com poliamida 6 de massa molar mais alta apresentaram propriedades melhores em relação àqueles com massas molares menores.

Rodriguez et al. (2009a) fizeram um estudo das propriedades cristalinas de amostras injetadas de poliamida 6 (PA6) e nanocompósitos de poliamida6/montmorilonita (PA6/MMT). As amostras foram analisadas por Difração de Raios X de alto ângulo (WAXS), calorimetria exploratória diferencial (DSC), difração de raios X de baixo ângulo (SAXS) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). As condições de processamento e temperatura durante a moldagem por injeção afetaram a estrutura cristalina e a cristalinidade das amostras. A PA6 apresentou as fases α e γ . A fase γ predominou nos nanocompósitos, embora as análises de DRX sugerissem a ocorrência da estrutura α na amostra mais espessa. O pico de fusão da análise de DSC mostrou também uma influência significativa da espessura da amostra nos materiais obtidos. Os resultados de DSC confirmaram que a montmorilonita oferece condições favoráveis para a cristalização da fase γ . O grau de cristalinidade foi maior para as amostras mais espessas (PA6 e PA6/ MMT). As componentes cristalinas da PA6/MMT foram significativamente mais orientadas que a PA6, enquanto que as análises de baixo ângulo mostraram que as

lamelas (uma supraestrutura resultante da organização das partes cristalinas e amorfas da poliamida 6) na PA6/MMT foram melhores orientadas em comparação com as amostras de polímero puro.

Zhang & Loo (2009) prepararam nanocompósitos de poliamida amorfa/montmorilonita baseada no (hexametileno isoftalamida) por intercalação por fusão. A difração de raios X (DRX) e a microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostraram que a presença de um surfactante na montmorilonita contribui para uma morfologia bem esfoliada da nanoargila e maior estabilidade térmica oxidativa em conteúdo de carga de até 5%. O comportamento inverso da estabilidade térmica é observado quando é utilizado um maior teor de nanoargila. Argila sem surfactante tende a se aglomerar na matriz polimérica, e o sistema resultante não tem grau de estabilidade à oxidação similar aos nanocompósitos com argila organofílica. FTIR e análise elementar de decomposição térmica do resíduo provaram ser muito útil, para fornecer informações sobre os mecanismos do processo de degradação. Através da análise elementar, algumas diferenças quantitativas são observadas entre os polímeros puros e seus nanocompósitos, indicando que a presença da nanoargila leva à formação de cinzas (resíduos) com maior estabilidade térmica. Isso mostra que a nanoargila dificulta o processo de oxidação do polímero. As camadas bem dispersas da nanoargila protegem o polímero da ação do oxigênio.

Seltzer et al. (2009) estudaram o efeito da imersão em água sobre a morfologia e o módulo de elasticidade em poliamida 6 moldada por injeção e seus nanocompósitos com argila organofílica. A difração de raios X mostrou que em 70 °C a água promoveu uma cristalização na matriz de poliamida 6 e auxiliou a transição da fase cristalina γ para α na região da pele. No entanto, a presença da argila organofílica retarda essa transformação. As ações combinadas de água e calor (70 °C) não degradaram a poliamida e seus nanocompósitos em relação ao envelhecimento em água na temperatura ambiente. De fato, houve um aumento do módulo de elasticidade devido às mudanças morfológicas na poliamida. As principais melhorias encontradas foram na região da pele dos corpos de prova moldados por injeção.

Cárdenas et al. (2009) prepararam nanocompósitos de poliamida 6 com nanopartículas de sílica, hidróxido de alumínio e micropartículas de sepiolita. A interação das partículas de sílica com a montmorilonita na presença de um agente de acoplamento silano promoveu a agregação de sílica. Eles concluíram que os melhores resultados de estabilidade térmica foram obtidos quando a bentonita organofílica e o material inorgânico não interagiram. As partículas de sílica e de sepiolita foram os melhores materiais inorgânicos que produziram a maior estabilidade térmica e maiores quantidades de resíduos inorgânicos. A sinergia entre a bentonita e o outro material inorgânico melhorou as propriedades termomecânicas e retardância de chama dos nanocompósitos poliméricos, pois favoreceu a uma maior estabilidade térmica e uma maior barreira a queima.

Kiliaris et al. (2009) prepararam nanocompósitos de poliamida 6 com argila modificada organicamente com o sal cloreto de estearil benzil dimetil amônio, pelo método de intercalação por fusão. Eles estudaram a estabilidade termo-oxidativa e vida útil do nanocompósito PA6/argila em relação ao polímero puro, através de testes de envelhecimento acelerado, (120 e 150 °C) por até 35 dias. Mudanças no peso molecular e nas propriedades térmicas e mecânicas foram monitoradas durante o envelhecimento. As conclusões mostraram que o crescimento gradual de cristais foi detectado em menor tempo de residência e este foi atribuído à pós-cristalização de moléculas menores. O contrário foi observado quando longos períodos de armazenamento foram utilizados. Os resultados de DSC e ensaios mecânicos mostraram que os nanocompósitos apresentaram menor perda de ductilidade, o que implica que a argila contribuiu para a durabilidade prolongada do material.

Rodríguez et al. (2009b) estudaram as propriedades físicas de nanocompósitos de poliamida/montmorilonita. O trabalho mostra uma abordagem inovadora baseada na combinação de novas técnicas de termodifração de raios X (TXRD) em mapeamento 2D e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os resultados mostraram que: (i) montmorilonita organicamente modificada na matriz polimérica, aumenta a estabilidade térmica

do nanocompósito e, (ii) o crescimento epitaxial explica os mecanismos da nucleação termodinamicamente menos estável da fase γ .

Mishra et al. (2009) estudaram o efeito de uma argila modificada organicamente (OMMT) em nanocompósitos de poliamida. Os nanocompósitos foram preparados por fusão em uma extrusora de rosca dupla. Foi verificado que o aumento da carga de OMMT resultou em aumentos na resistência à tração (módulo de elasticidade e alongamento na ruptura). Com 1% e 4% em massa de carga, os nanocompósitos apresentaram aumentos de 11% e 13%, respectivamente, no alongamento na ruptura, em relação ao polímero virgem. Dados reológicos como torque, tempo de fusão, viscosidade e taxa de cisalhamento também foram avaliados e verificou-se que o torque diminuiu com um aumento da carga, isso devido à natureza da OMMT que atua como um lubrificante. A melhora nas propriedades mecânicas com um aumento da carga OMMT também foi verificada pela redução da viscosidade, cisalhamento e torque. Foi visto também que o aumento da carga (de 1 para 4%) além das melhoras nas propriedades mecânicas, melhorou também o parâmetro de inflamabilidade, isso provavelmente em virtude da uniformidade da dispersão da argila na matriz polimérica.

Lim et al. (2010) prepararam nanocompósitos de poliamida 6/argila organofílica pelo método de intercalação por fusão incorporando elastômero de poli(octeno-etileno) enxertado com anidrido maleico (POE-g-MA) como agente de tenacificação. Os resultados dos ensaios mecânicos indicaram que os nanocompósitos ternários apresentaram maior rigidez nas misturas de poliamida 6/POE-g-MA com qualquer conteúdo de POE-g-MA, em relação ao composto binário. Mostraram ainda, que a transição dúctil-frágil das misturas de poliamida 6/POE-g-MA não foi prejudicada pela presença da argila organofílica. A análise de MET revelou que as camadas da argila e as partículas do elastômero ficaram dispersas na matriz de poliamida 6. As camadas da argila parcialmente esfoliadas aumentaram a rigidez dos nanocompósitos.

López et al. (2010) prepararam nanocompósitos de poliamida 6 e sepiolita pelo método de intercalação por fusão. A sepiolita foi

organomodificada com o sal quaternário de amônio trimetil hidrogenado (3MTH) usando diferentes quantidades de modificadores. O efeito do modificador nas propriedades finais dos nanocompósitos e o efeito catalítico da sepiolita na matriz polimérica foram avaliados. A presença de sepiolita organomodificada na matriz polimérica favoreceu a cristalinidade da PA6. A presença do modificador na sepiolita reduziu as atividades catalíticas sobre a matriz polimérica e aumentou a temperatura de cristalização (T_c) da PA6 e também atuou como um agente de nucleação para a cristalização, principalmente da fase γ da PA6. Os nanocompósitos com maiores quantidades de modificadores alcançaram as melhores propriedades mecânicas (módulo elástico) e HDT, bem como maiores graus de dispersão.

Motamedi e Bagheri (2010) investigaram a relação estrutura-propriedade de nanocompósitos ternários constituídos de polipropileno como matriz, nanoargila como reforço e poliamida 6 como a fase intermediária. Neste contexto, compósitos de polipropileno/argila organofílica, poliamida 6/argila organofílica/misturas de polipropileno/poliamida, e nanocompósitos de polipropileno ternários de poliamida/silicato em camadas com e sem compatibilizante foram produzidos através do método de fusão. A nanoestrutura foi investigada por difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão. A microscopia eletrônica de varredura foi empregada para o estudo da microestrutura. O módulo de elasticidade e a deformação no escoamento foram avaliados por ensaio de tração uniaxial. Os resultados mostraram que as camadas do silicato foram observadas no interior das partículas da poliamida. Além disso, o polipropileno foi incapaz de se intercalar nas camadas da argila. Os sistemas poliamida/argila organofílica exibiram estruturas esfoliadas. Os nanocompósitos ternários apresentaram nanoestruturas intercaladas, devido à alta concentração das partículas de poliamida no interior do silicato em camadas. A incorporação da argila organofílica no sistema polipropileno/poliamida foi visto como tendo um notável efeito sobre a forma e o tamanho das partículas da poliamida. Além disso, o módulo de elasticidade e a resistência ao escoamento foram diretamente afetados pela incorporação da nanoargila e o compatibilizante na matriz de

polipropileno, respectivamente. A presença simultânea dos dois componentes nos sistemas resultou em amostras com propriedades mecânicas superiores no regime elástico, bem como na deformação plástica.

Paci et al. (2010) estudaram os efeitos das condições de preparação e as caracterizações estruturais e morfológicas de compósitos de PA6/Cloisite 30B preparados por diferentes vias, ou seja, intercalação por fusão e mistura por solução, com o objetivo de esclarecer o mecanismo pelo qual a intercalação e/ou esfoliação da argila organofílica acontece. As análises foram caracterizadas por difração de raios X e análises microscópicas (TEM, SEM), a fim de elucidar o mecanismo do desenvolvimento de nanoestruturas. Os resultados mostraram que a intercalação das cadeias da PA6 dentro das galerias da Cloisite 30B ocorre rapidamente, mesmo quando o tamanho das partículas de argila é relativamente grande (dezenas de microns) e o carregamento de argila é muito elevado (mesmo com peso de 50%). Também foi mostrado que os compósitos com maiores teores de carga mostraram uma morfologia mista (esfoliada/intercalada), com as pilhas intercaladas do silicato caracterizada por uma distância interlamelar de cerca de 3,7 nm.

Rodriguez et al. (2011) estudaram a influência das condições de processamento sobre as propriedades óticas e cristalográficas de poliamida 6 e dos nanocompósitos poliamida6/montmorilonita moldados por injeção. Os resultados mostraram que a presença da montmorilonita nos nanocompósitos desencadeou a cristalização da fase γ metaestável - em vez da fase α . Este resultado corrobora com a conversão da fase cristalina α para γ na estrutura no polímero puro em temperaturas abaixo da fusão, passando em uma classe de maior simetria. Nos nanocompósitos, as nanopartículas de montmorilonita favoreceram uma maior orientação dos cristais de poliamida 6, por estar diretamente relacionada ao aumento das propriedades mecânicas.

Naveau et al. (2011) estudaram o efeito da modificação da argila sobre a estrutura e propriedades mecânicas de nanocompósitos de poliamida 6. Os compósitos foram homogeneizados por extrusão. Em seguida, as amostras foram preparadas por moldagem por injeção. O teor de argila dos compósitos variou entre 0 e 7 %. Difração de raios X, microscopia eletrônica de

transmissão e reologia foram utilizadas para a caracterização da estrutura dos compostos. As argilas foram caracterizadas em detalhes: elas diferiram na cobertura da superfície e na estrutura da galeria, enquanto que o tamanho de partículas foi semelhante e a energia de superfície pouco diferiu. As diferentes estruturas da galeria conduziram a diferentes graus de esfoliação. A argila organofílica tratada com fosfônio apresentou melhor esfoliação na matriz de PA do que a argila organofilizada com sal de amônio, apesar da sua menor cobertura de superfície. Os nanocompósitos mostraram uma complexa estrutura: além de plaquetas individuais e empilhadas, também estiveram presentes grandes partículas e uma rede de silicato também foi vista com maiores teores de argila. O efeito do reforço das argilas foi determinado quantitativamente e os resultados mostraram que dois fatores determinaram a extensão do reforço: contato com a superfície e a força de interação. O primeiro, aumenta com a esfoliação, mas diminui no último como um efeito da organofiliação. O grau de esfoliação também foi estimado quantitativamente e confirmou o cálculo dos resultados de avaliação qualitativa mostrando maior grau de esfoliação da argila organofilizada com fosfônio.

Hejazi et al. (2011) prepararam nanocompósitos de PP/EPDM/PP-g-MA (Polipropileno; Etileno-Propileno monômero de Dieno e Polipropileno enxertado com Anidrido Maleico) reforçados com 1, 3, 5 e 7% de montmorilonita organomodificada (OMMT). Os nanocompósitos foram produzidos pelo método de intercalação no estado fundido e caracterizados em termos de parâmetros de processamento e conteúdo de OMMT. O objetivo principal do trabalho foi determinar o teor ideal de OMMT e os parâmetros de processamento. As análises reológicas, a difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão revelaram um ótimo grau de dispersão da OMMT nos nanocompósitos contendo 3% de carga. Verificou-se que à medida que aumenta o conteúdo de OMMT, o módulo de elasticidade e resistência à tração aumentam, mas a resistência ao impacto é reduzida. As melhores propriedades foram observadas com 3% de OMMT, o que está em conformidade com os resultados das análises reológicas. As principais variáveis de processamento, tais como: o efeito do tempo de mistura (5, 10 e 20 minutos) e velocidade da

rosca (20, 60 e 100 rpm) foram analisadas e correlacionadas (entre as propriedades mecânicas e reológicas) dos nanocompósitos. Concluiu-se que o uso de um tempo intermediário de mistura e velocidade da rosca adequada pode favorecer a melhores propriedades mecânicas.

Liu et al. (2011) avaliaram a resistência ao desgaste e dureza de nanocompósitos de poliamida 6/montmorilonita preparados em extrusora dupla rosca. Foram utilizadas as técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), teste de resistência ao desgaste e teste de dureza Shore. Os resultados de resistência ao desgaste e dureza mostraram que a integração das MMT's apresentaram um aumento distinto na dureza Shore (até 5%) das MMT's nos compósitos, e também aumento da resistência ao desgaste em relação a PA6 pura. Os nanocompósitos contendo 3% de argila MMT's exibiram melhores desempenhos na resistência à tração e resistência à flexão. Isso significa que a MMT apresenta boa compatibilidade com a matriz polimérica. Verificou-se também que se maiores cargas de MMT (por exemplo, 5%), forem agregadas na matriz polimérica, como observado por MET, leva a uma diminuição evidente nos testes de resistência à tração e flexão.

Baseado na revisão bibliográfica específica sobre nanocompósitos de poliamida com argila, pode-se concluir que:

- A adição da argila organofílica na poliamida aumenta o módulo e reduz a resistência ao impacto dos nanocompósitos;
- O percentual de argila influencia nas propriedades dos nanocompósitos (resistência à tração e à flexão);
- A argila montmorilonita favorece à cristalização da fase γ ao invés da fase α nos nanocompósitos;
- A argila retarda a inflamabilidade da poliamida;
- A argila modificada com sais quarternários de amônio aumenta a estabilidade térmica da poliamida.

- A massa molar influencia no tipo de estrutura e propriedades mecânicas nos nanocompósitos.

CAPITULO IV

Este capítulo apresenta a metodologia e os materiais utilizados na pesquisa.

4. METODOLOGIA

4.1 Materiais

4.1.1 Argila

A argila utilizada foi a Bentonita Brasgel PA sódica, tratada com 100meq/100g de NaCO_3 e fornecida pela Indústria Bentonit União Nordeste (BUN), situada em Campina Grande/PB/Brasil. A capacidade de troca de cátions (CTC) desta argila é de 90 meq/100g (método de adsorção de azul de metileno) (DÍAZ, 2001). Esta argila por ter como argilomineral predominante a montmorilonita, foi denominada de MMT.

Para tornar a argila organofílica e, portanto, compatível com o polímero, foi utilizado o sal quaternário de amônio Cetremide[®] (item 4.1.3). A argila foi denominada de argila organofílica (OMMT).

4.1.2 Poliamida 6

Foram utilizadas três poliamidas 6 (PA6), sendo a Technyl C216 da Rhodia/SP, de baixa viscosidade com IV=134 mL/g; e as poliamidas 6 da Polyform B300, de média viscosidade com IV = 140-160 mL/g e a B400 de alta viscosidade com IV = 235-265 mL/g, conforme catálogos fornecidos e que estão no Anexo 1.

4.1.3 Sal Quaternário de Amônio

O sal quaternário de amônio usado foi o Cetremide® (brometo de hexadeciltrimetil amônio), fornecido na forma de pó e produzido pela Vetec/SP. A estrutura molecular está representada na Figura 4.1.

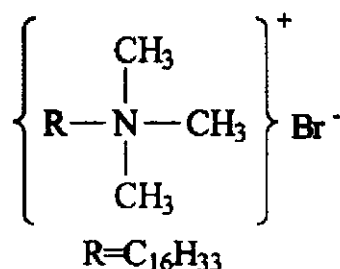


Figura 4. 1: Estrutura molecular do sal quaternário de amônio Cetremide®.

4.2. Métodos

4.2.1 Preparação da Argila Organofílica

A argila organofílica foi produzida a partir de reação de troca de cátions, onde os íons de sódio presentes na argila são trocados por íons de amônio do sal quaternário.

Segundo o método utilizado inicialmente por Díaz (1994, 2001) e seguido por Barbosa (2006), Leite (2008) e Paz (2008), a argila organofílica (OMMT) foi obtida por meio de dispersões aquosas contendo 32 g de argila Bragel PA, ou seja, argila sem tratamento (MMT). Uma solução foi preparada contendo 10,50 g de sal quaternário de amônio Cetremide (brometo de hexadeciltrimetil amônio) e 31,50 mL de água destilada. Em seguida esta solução foi adicionada em um recipiente contendo 1600 mL de água destilada, aquecida a 80 °C, onde a argila e o sal foram adicionados aos poucos e sob agitação mecânica por 20 minutos. Após isso, os recipientes foram fechados e mantidos à temperatura ambiente por 24 horas. Após esse tempo, o material obtido foi filtrado e lavado com 2.000 mL de água destilada, para ser retirado o excesso de sal não incorporado, empregando-se funil de Büchner com

kitassato, acoplado a uma bomba de vácuo com pressão média de 635 mmHg. Os aglomerados manualmente obtidos após a filtração foram secados em estufa a 60 ± 5 °C por um período de 48 horas, em seguida foram desagregados manualmente com o auxílio de almofariz até a obtenção de materiais pulverulentos, os quais foram passados em peneira ABNT N° 200 ($D=74 \mu\text{m}$) para serem caracterizados.

O teor de sal utilizado foi de 1:1 baseado na CTC da argila (DÍAZ, 2001). A Figura 4.2 ilustra o fluxograma da metodologia empregada para a preparação da argila organofílica.



Figura 4. 2: Preparação e obtenção da argila organofílica.

4.2.2 Caracterização das Argilas

As argilas Brasgel PA (MMT) e organofílica (OMMT) foram caracterizadas por Fluorescência de Raios X, Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Termogravimetria (TG) e Difração de Raios X (DRX).

4.2.3 Fluorescência de Raios X

A análise química das argilas foi realizada por Fluorescência de Raios X pelo método semiquantitativo, em forma de pó, sob atmosfera de nitrogênio. O

equipamento utilizado foi Rayny - modelo EDX-720 da Shimadzu, pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – CCT/UFMG.

4.2.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho foi realizada em um Espectrômetro Spectrum 400 da Perkin Elmer FT-IR/FT-NIR Spectrometer, com varredura de 4000 a 650 cm^{-1} , pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – CCT/UFMG. O equipamento não requer preparo específico das amostras (a leitura é direta para as argilas) e a quantidade não é padronizada.

4.2.5 Termogravimetria (TG)

A análise foi conduzida em um analisador térmico TGA Q500 (TA Instruments), pertencente ao CCDM/UFSCar/UNESP, empregando-se cerca de 5 mg de amostra e utilizando taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e suporte de amostra de alumina. As amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente (23°C) até 900°C sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (N_2), com vazão de gás da ordem de 50 mL min^{-1} . Essa análise também foi realizada nas amostras retiradas de corpos de prova obtidos por injeção dos materiais com e sem argilas.

4.2.6 Difração de Raios X (DRX)

A análise de DRX foi conduzida em aparelho XRD-6000 Shimadzu, utilizando-se radiação $\text{K}\alpha$ do cobre, tensão de 40KV, corrente de 30mA, varredura entre 2 a 30° e velocidade de varredura de $2^{\circ}/\text{min}$. A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – CCT/UFMG, no pó da argila MMT e

OMMT e, nos corpos de prova de tração, com 163 mm de comprimento, 18 mm de largura e 3 mm de espessura, obtidos por injeção dos materiais com e sem argilas.

4.3. Preparação dos Sistemas Poliamida 6/Argila Organofílica

4.3.1 Obtenção dos Nanocompósitos

Para a obtenção dos nanocompósitos de poliamida 6 com a argila organofílica (OMMT), foram preparados inicialmente concentrados na proporção de (1:1) em misturador interno acoplado ao Reômetro de Torque System 90 da Haake-Büchler, operando a 240 °C, 60 rpm por 10 minutos. Os concentrados obtidos foram triturados em moinho de facas e, posteriormente, adicionados à matriz polimérica, em quantidades necessárias para a obtenção de teores nominais de 3 e 5% em peso de argila. A Figura 4.3 ilustra o fluxograma de preparação dos nanocompósitos de poliamida 6/argila organofílica. Antes de qualquer etapa de processamento, todos os materiais contendo poliamida foram secos com vácuo a 80 °C por 24 horas.

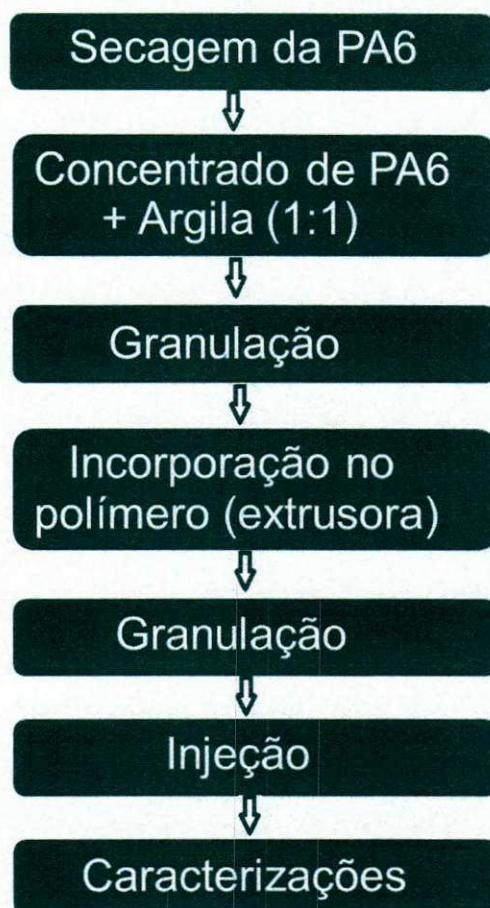


Figura 4. 3: Fluxograma da preparação dos nanocompósitos de poliamida 6/argila.

O concentrado de poliamida 6/argila organofílica (1:1) foi incorporado em teores de 3 e 5% em peso, à matriz de poliamida 6, em uma extrusora de rosca dupla corrotacional Werner-Pfleiderer ZSK 30 do Laboratório de Engenharia de Materiais da UFSCar. Foram avaliados os seguintes parâmetros de mistura: configuração de rosca, taxa de alimentação e velocidade de rosca.

4.3.2 Condições de Mistura na Extrusora

Nesse estudo, foram utilizados dois perfis de roscas, denominados de Rosca 1 e Rosca 2, Figuras 4.4 e 4.5, respectivamente. Estes perfis foram definidos com base no estudo desenvolvido por Mélo (2002).

Para as duas roscas, o primeiro bloco de elementos na zona de alimentação foi composto por elementos de rosca com passo largo (42 mm),

devido o material nesta zona estar sólido e apresentar maior volume, seguidos por elementos com passo mais estreitos (28 e 20 mm) para auxiliar na compressão e fusão dos grânulos sólidos. Na sequência, foram adicionados dois elementos de mistura KB45/5/42, seguidos por um elemento de rosca com passo esquerdo para contribuir com a fusão do polímero e mistura. Isto ocorre devido ao cisalhamento maior e a barreira mecânica formada pelo elemento esquerdo, que evita a passagem do material sólido para frente (MÉLO, 2002). O elemento esquerdo contribui para o aumento na pressão e preenchimento dos canais nos elementos anteriores devido à resistência ao fluxo. Este mecanismo auxilia na mistura. Na Rosca 2 foi montado um segundo bloco de mistura entre as posições de alimentação 2 e 3, composto por dois elementos de mistura KB45/5/28. Segundo Melo (2002) a introdução deste bloco na rosca 2, altera significativamente o tempo de residência médio e a curva de distribuição de tempo de residência quando comparado com a rosca R1. Na zona de bombeamento, após alimentação 3, foram colocados elementos com passos curtos (20 mm) para aumentar a pressão na saída.

Todo o material foi processado em uma extrusora de rosca dupla corrotacional, onde a taxa de alimentação foi controlada por um alimentador gravimétrico K-TRON. As condições de processamento foram:

- Perfil de temperatura no barril da extrusora: 220\240\240\240\240\240°C
- Velocidades de rosca: 100 e 200 rpm
- Taxas de alimentação: 5 e 10 Kg/h.

As condições de processamento utilizando ambas as roscas estão apresentadas nas Tabelas 4.1 e 4.2, com as respectivas nomenclaturas.

As amostras foram processadas sob diferentes condições de misturas e foram assim nomeadas: exemplo - 5100R1, que significa: taxa de alimentação de 5 kg/h, velocidade de 100 rpm e rosca R1. As demais amostras seguem o mesmo padrão de nomeação. As alterações de velocidade de rotação, dois perfis de rosca e taxas de alimentação foram realizadas a fim de se avaliar o efeito destas variáveis de processamento na estrutura e no comportamento térmico e mecânico dos nanocompósitos de poliamida 6 obtidos.

Rosca (R1)

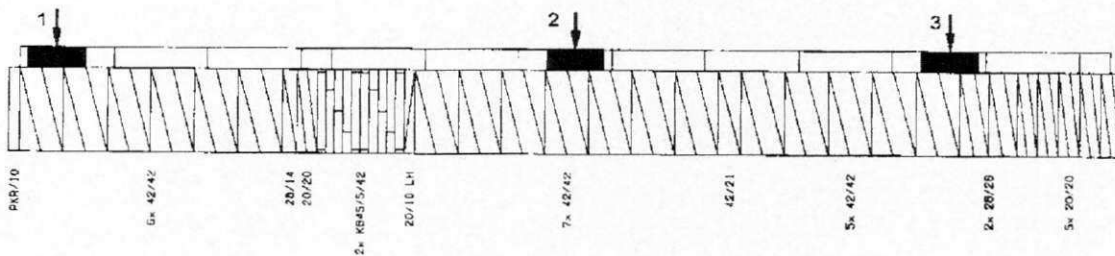


Figura 4. 4: Configuração da rosca R1 sem o elemento KB45/5/28, entre as posições de alimentação 2 e 3.

Fonte: Mélo (2002).

Rosca (R2)

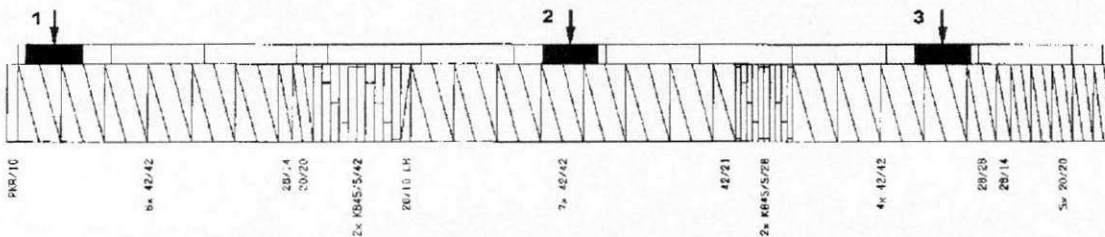


Figura 4. 5: Configuração da rosca R2 com o elemento KB45/5/28, entre as posições de alimentação 2 e 3.

Fonte: Mélo (2002).

Tabela 4. 1: Condições de processamento da extrusora para a matriz Poliamida 6 C216 e seus respectivos nanocompósitos (1ª ETAPA).

Material	Rosca	Taxa de Alimentação (Kg/h)	Velocidade da Rosca (rpm)	Velocidade do Granulador (rpm)	Torque (%)	Pressão Média no Cabeçote (MPa)
POLAIMIDA	1	5	100	60	50± 5	23,7
	2	5	100	60	45± 5	23,7
	1	5	200	60	60 ± 5	23,9
	2	5	200	60	65 ± 5	23,9
NANOCOMPÓSITO	1	5	100	60	45 ± 5	23,9
	2	5	100	45	45 ± 5	23,9
	1	5	200	90	45 ± 5	23,9
	2	5	200	60	50 ± 5	23,9
	1	10	100	60	75 ± 5	23,6
	2	10	100	80	75 ± 5	23,6
	1	10	200	90	65 ± 5	23,9
	2	10	200	90	65 ± 5	23,8

Tabela 4. 2: Condições de processamento com taxa de alimentação de 5Kg/h, velocidade de roscas de 200 rpm e Pressão de 23,9 Mpa (2ª ETAPA).

Material		Velocidade do Granulador (rpm)	Torque (%)
POLAIMIDA	B300	60	60 ± 5
	B400	60	60 ± 5
NANOCOMPÓSITO	B300 3%	90	45 ± 5
	B400 3%	90	45 ± 5
	C216 5%	90	55 ± 5
	B300 5%	90	45 ± 5
	B400 5%	90	55 ± 5

4.3.3 Preparação dos Corpos de Prova

Após todo o material ter sido extrusado, granulado em moinho de facas e secado a 80°C em estufa a vácuo por 24 horas, ele foi submetido ao processo de moldagem por injeção em injetora Arbug Allrounder 270/30 ton., pertencente ao laboratório de Engenharia de Materiais da UFSCar. Os corpos de prova foram confeccionados para os ensaios de resistência à tração, impacto e HDT, segundo as normas ASTM D638, D256 e D648, respectivamente. As condições de moldagem por injeção estão apresentadas na Tabela 4.3. Os corpos de prova de tração foram do tipo I, com 163 mm de comprimento, 18 mm de largura e 3 mm de espessura. Os corpos de prova de impacto com dimensões de 62,5 mm de comprimento, 13 mm de largura e 3 mm de espessura, e os corpos de prova de HDT com dimensões de 126 mm de comprimento, 13 mm de largura e 3 mm de espessura. Os corpos de prova

foram secos em estufa a vácuo a 80 °C por 24 horas e armazenados em dessecador por pelo menos 48 horas antes da realização dos ensaios.

Tabela 4. 3: Condições de moldagem dos corpos de prova.

Condições	Tração\HDT\Impacto
Pressão de Injeção (MPa)	36-38
Perfil de Temperatura (°C)	230-235-250-255-260
Temperatura do Molde (°C)	65
Tempo de Resfriamento no Molde (s)	20
Pressão de Recalque (MPa)	32
Velocidade de Injeção (cm ³ /s)	27

4.3.4 Caracterização dos Sistemas Poliamida 6/Argila Organofílica

Os sistemas foram caracterizados por Reometria Capilar, Difração de Raios X (DRX), Termogravimetria (TG), Resistência Mecânica (tração e impacto), Temperatura de Deflexão Térmica (HDT), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA) e por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

4.3.4.1 Reometria Capilar

A determinação das propriedades reológicas dos polímeros puros e dos seus nanocompósitos, foi feita em reômetro capilar Instron, modelo 404, equipado com capilar de razão de $L/D = 80$ a 240 °C e taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) na faixa entre 90 s^{-1} e 10000 s^{-1} , do Laboratório de Engenharia de Materiais da UFSCar. Os valores de tensão de cisalhamento (τ_w), taxa de cisalhamento aparente ($\dot{\gamma}_a$), taxa de cisalhamento corrigida ($\dot{\gamma}_w$) e viscosidade aparente (η_a) foram determinados por meio de procedimentos padrões. No tratamento dos dados, a correção de Rabinowitsch foi aplicada e a correção de Bagley não foi necessária, devido a alta razão L/D do capilar utilizado.

No ensaio de reometria capilar, o pistão se move a uma velocidade fixa pré-determinada, correspondendo à aplicação de uma taxa de cisalhamento constante (aparente). A força necessária para fazer com que o polímero flua através do capilar é monitorada. Após o fluxo polimérico atingir o estado estacionário (correspondendo ao momento no qual a força se estabiliza) a tensão de cisalhamento (aparente) é calculada. Neste momento o ensaio é interrompido e a força é retirada para permitir a recuperação do material. Após alguns segundos, o ensaio é reiniciado com uma nova velocidade de descida do pistão, o que corresponde à aplicação de uma nova taxa de cisalhamento. A tensão de cisalhamento real (τ_w), taxa de cisalhamento corrigida ($\dot{\gamma}_w$) e a viscosidade aparente (η_a) podem ser calculadas a partir das equações (1), (2) e (3) respectivamente, onde ΔP é a queda de pressão ao longo do capilar, Rc e Lc são, respectivamente, o raio e o comprimento do capilar e Q é a vazão do capilar.

$$\tau_w = \frac{\Delta P R c}{2.Lc} \quad (1)$$

$$\dot{\gamma}_w = \frac{4.Q}{\pi.R^3} \left[\frac{3n+1}{4n} \right] \quad (2)$$

$$\eta_a = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_w} \quad (3)$$

O modelo matemático utilizado para ajuste dos dados foi o modelo da potência expresso na equação 4.

$$\tau = k \dot{\gamma}^n \quad (4)$$

Onde K é o índice de consistência e n é o índice da potência (grau de pseudoplasticidade).

4.3.4.2 Difração de Raios X

As análises foram realizadas conforme descrito no item 4.2.6.

4.3.4.2.1 Parâmetros de Cristalinidade

Visando avaliar as alterações na superestrutura das amostras, as curvas de difração foram deconvoluídas com o auxílio da ferramenta PFM (*Peak Fitting Module*) do programa *Origin*, utilizando-se ajuste Gaussiano. A partir da posição e das larguras à meia altura (fwhm) dos picos relacionados a forma α da PA6, a equação de Scherrer (equação 5) foi aplicada para a determinação do tamanho médio dos cristalitos (t) de PA6.

$$t = \frac{0,89 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5)$$

onde 0,89 é a constante de Scherrer, $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$, β é a fwhm (expresso em radianos) e θ é a posição da reflexão (em radianos).

4.3.4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises foram realizadas utilizando-se o microscópio eletrônico de transmissão da marca PHILIPS CM120, operando a uma voltagem de aceleração de 120 kV, pertencente ao DEMA/UFSCar. As amostras foram retiradas do centro do corpo de prova de tração e foram preparadas através da redução de área pelo procedimento de "trimming", em forma trapezoidal com uma área de aproximadamente $0,5 \text{ mm}^2$. Os cortes das amostras foram realizados em um ultramicrótomo da marca RMC modelo MT-7000 usando-se uma faca de diamante da marca Diatome tipo Cryohisto 45° , a uma temperatura de aproximadamente $-55 \text{ }^\circ\text{C}$, com velocidade de corte de $0,1 \text{ mm/s}$ e espessura entre 25 a 50 nm.

4.3.4.4 Termogravimetria (TG)

Os ensaios foram realizados conforme mencionado no item 4.2.5.

4.3.4.5 Ensaio de Resistência sob Impacto

Os corpos de prova foram entalhados em entalhador Ceast, com profundidade de $2,54 \pm 0,1$ mm, (norma ASTM D256) e foram submetidos a ensaios de impacto Izod em um equipamento Ceast, modelo Resil 25, pertencente ao Laboratório de Engenharia de Materiais da UFSCar.

4.3.4.6 Ensaio de Resistência Mecânica sob Tração

Os ensaios de tração foram realizados numa máquina universal de ensaios mecânicos Instron, modelo 5569, nas velocidades de 5,0 e 50,0 mm/min, pertencente ao Laboratório de Engenharia de Materiais da UFSCar. Os ensaios foram conduzidos na temperatura ambiente de 23 ± 2 °C, e umidade relativa do ar, de 55 ± 10 %, com célula de carga de 50 kN, com deformação dos corpos de prova até a ruptura. Um extensômetro, com abertura de 25 mm, foi usado para a obtenção dos valores do módulo e da deformação no escoamento.

As propriedades determinadas foram: tensão e deformação no escoamento, e módulo de elasticidade. Esses valores foram obtidos a partir da média de dez corpos de prova ensaiados na velocidade de 50 mm/min e 05 corpos de prova ensaiados na velocidade de 5 mm/min. Para cada propriedade o respectivo desvio-padrão foi calculado.

4.3.4.7 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

A Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) foi obtida, conforme a norma ASTM D 648, em um equipamento Ceast, modelo HDT 6 VICAT P/N 6921.000, pertencente ao Laboratório de Engenharia de Materiais da UFSCar, com uma tensão de 1,82 MPa, taxa de aquecimento de 120 °C/h (método A), onde o meio de imersão foi um óleo de silicone. A temperatura foi determinada após a

amostra ter defletido 0,25 mm. Uma série de seis amostras foi ensaiada e a temperatura de deflexão térmica, com seu respectivo desvio-padrão, reportada.

4.3.4.8 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Essa técnica foi utilizada para analisar as alterações na cinética e morfologia cristalina da poliamida. As análises foram realizadas nos equipamentos, DSC 7 da Perkin-Elmer, pertencente ao Laboratório de Engenharia de Materiais da UFSCar e DSQ 20 da TA Instruments, pertencente ao Laboratório de Engenharia de Mecânica da UAEM/CCT, com taxa de aquecimento de 10 °C/min., rampa inicial 20 a 260 °C com uma isoterma de 1 min., nessa temperatura e massa de amostra de 8 mg, aproximadamente. Em seguida, utilizou-se uma nova rampa até 260 °C para observar a segunda etapa de fusão. Determinaram-se, então, temperatura de fusão cristalina (T_m), temperatura de cristalização (T_c), entalpia de fusão (ΔH_m), entalpia de cristalização (ΔH_c), bem como os índices de cristalinidade com os resultados do primeiro (X_{c1}) e segundo (X_{c2}) aquecimentos.

4.3.4.9 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

Os ensaios de DMTA foram realizados no modo de flexão em três pontos, com frequência de 1Hz e amplitude de deformação de 0,1%, em um equipamento da Polymer Laboratories, modelo Mk II TA Instruments, pertencente ao DEMa/UFSCar. O equipamento foi operado no modo flexão em três pontos, taxa de aquecimento de 3 °C/min, intervalo de temperatura de -100 a 150 °C e deformação de 64 μm .

A análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) mede a resposta de um determinado material a uma deformação oscilatória (neste caso, modo de tensão-torção) como função da temperatura. Os resultados de DMTA são compostos de três parâmetros: (a) módulo de armazenamento (E'), devido à componente elástica; (b) módulo de perda (E''), devido à componente plástica e, (c) $\tan \delta$, a razão adimensional entre os módulos (E''/E'), também chamado

de amortecimento ou tangente de perda. Os resultados são úteis para determinar a ocorrência de transições moleculares tais como ocorre quando ultrapassa T_g . Os materiais poliméricos quando solicitados por uma tensão senoidal respondem também senoidalmente. Como eles são viscoelásticos, esta deformação é atrasada em relação à tensão aplicada, devido aos rearranjos moleculares, relaxação de cadeia, etc, que podem ocorrer por causa da movimentação molecular.

CAPITULO V

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Primeira Etapa – Escolha dos Parâmetros de Processamento

Este capítulo apresenta os resultados da caracterização das argilas e avalia as diferentes condições de processamento utilizadas na obtenção dos nanocompósitos. Com base na melhor condição de processo foi estudada a influência da massa molar da poliamida e a concentração de argila organofílica nas propriedades dos nanocompósitos.

5.1.1 Caracterização da Argila

5.1.1.1 Fluorescência de Raios X

A técnica de fluorescência de raios X foi utilizada para elucidar a composição química da argila. A Tabela 5.1 mostra a composição química em % em peso em óxidos normalizados a 100%. Pode-se comprovar a presença de elementos específicos de argila esmectítica, como sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), e que com a incorporação do sal quaternário de amônio na superfície da argila apresentou teores diferenciados. Isto se deve possivelmente ao fato dos valores terem sido normalizados proporcionalmente às presenças de cadeia carbônica, amônia e de elementos específicos da argila e seus minerais acessórios. A presença de alguns óxidos na bentonita sódica sem tratamento (MMT) possivelmente é ocasionada por impurezas presentes na argila retirada da jazida. Foi possível perceber também a presença de minerais acessórios e elementos característicos de argila do grupo da esmectita, representados, por óxidos de ferro (Fe_2O_3), cálcio (CaO), titânio (TiO_2), potássio (K_2O) e outros que apresentaram o mesmo comportamento, quanto a variação de teores, da sílica e da alumina. A redução nos teores de sódio (Na_2O) e de cálcio (CaO), na bentonita após organofilização, indica uma possível troca catiônica dos

elementos mencionados pela cadeia carbônica do sal Cetremide. O teor de contra-íon bromo na argila organofílica, pode indicar que a lavagem com água destilada não foi tão efetiva para a retirada do excesso de NaBr obtido durante a troca catiônica.

Tabela 5. 1: Composição química da argila sem tratamento (MMT) e da argila organofílica (OMMT) obtida por meio da técnica de fluorescência de raios X.

Determinações (%)	MMT	OMMT
SiO₂	62,693	61,718
Al₂O₃	19,593	21,191
Fe₂O₃	9,314	9,882
MgO	3,180	2,914
Na₂O	1,801	-
CaO	1,617	1,004
TiO₂	0,912	1,000
K₂O	0,523	0,579
Br	-	1,067
RuO₂	0,220	0,334
SO₃	-	0,124
MnO	0,052	0,063
Rb₂O	-	0,053
V₂O₅	0,041	0,036
Cr₂O₃	0,026	0,024
SrO	0,014	0,011
ZnO	0,010	-
Y₂O₃	0,005	-

5.1.1.2 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

A Figura 5.1 e a Tabela 5.2 apresentam os espectros no infravermelho por transformada de Fourier e as bandas de absorção, respectivamente,

obtidos para a argila sem tratamento (MMT) e para a argila organofílica (OMMT). Comparando-se os espectros das argilas MMT e OMMT, observa-se bandas características do sal quaternário utilizado para a argila organofílica, OMMT. Na frequência de 2.920 cm^{-1} visualizam-se bandas referentes as vibrações de estiramento assimétrico e simétrico do grupo CH_2 e em aproximadamente 1.490 cm^{-1} , bandas de vibrações de flexão dos grupos CH_3 . Estes resultados evidenciam a presença das moléculas oriundas do sal na argila, conforme também verificado por Fluorescência de Raios X. Para as duas argilas, também se observa a presença de hidroxilas em 3.600 a 3.500 cm^{-1} . Em 1.650 cm^{-1} , banda característica de água adsorvida; entre 1.000 e 800 cm^{-1} , banda característica de ligações Si-O-Si e na faixa de 780 a 670 cm^{-1} , banda característica da camada octaédrica. De acordo com Kozak & Domka (2004), por meio dessa análise fica evidenciada a presença das moléculas oriundas do sal na bentonita modificada.

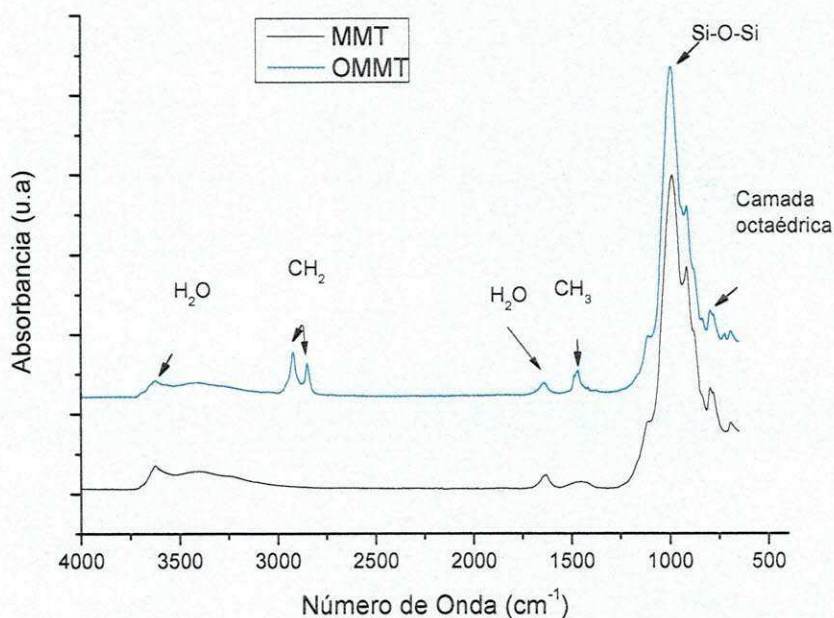


Figura 5. 1: Espectros de FTIR obtidos para a argila sem tratamento (MMT) e para a argila organofílica (OMMT).

Tabela 5. 2: Bandas de absorção das argilas sem tratamento (MMT) e organofílica (OMMT).

Amostra	Banda (cm ⁻¹)	Modo Vibracional
MMT	3.630	v(OH)
OMMT	3.630	v(OH)
OMMT	2.920	v(CH ₂)
OMMT	1.490	v(CH ₃)
MMT	1.650	H ₂ O
OMMT	1.650	H ₂ O
MMT	1.000-800	Si-O-Si
OMMT	1.000-800	Si-O-Si
MMT	780-670	Camada octaédrica
OMMT	780-670	Camada octaédrica

5.1.1.3 Difração de Raios X

A Figura 5.2 apresenta as análises de DRX da argila sem tratamento (MMT) e da argila organofílica (OMMT). Comparando-se os difratogramas, pode-se visualizar a eficiência do processo de organofilização por meio do aumento da distância interplanar basal (d_{001}) da argila tratada em relação à argila não tratada.

O difratograma da argila sem tratamento (MMT) apresenta picos característicos de bentonitas contendo materiais acessórios, como o quartzo (Q), no intervalo de 22-30°, que ocorre para todas as amostras, e também uma banda em aproximadamente 7,0° indicando a distância interplanar basal, d_{001} , de 12,63 Å, que é característica de montmorilonitas contendo íons Na⁺ na estrutura com uma pequena hidratação (SOUZA SANTOS, 1989).

Analisando os difratogramas da argila tratada com o sal Cetremide (OMMT), percebe-se o deslocamento do pico para ângulos menores e, conseqüente expansão das camadas para 20,83 Å, devido à penetração das cadeias carbônicas associadas ao sal quaternário de amônio, o que favorece à interação eletrostática com a matriz, bem como facilita a incorporação do

polímero (Esteves, et. al, 2004). Este comportamento também foi observado no trabalho de Barbosa (2009) que utilizou este sal quaternário de amônio na organofilização de argilas bentoníticas de mesma procedência.

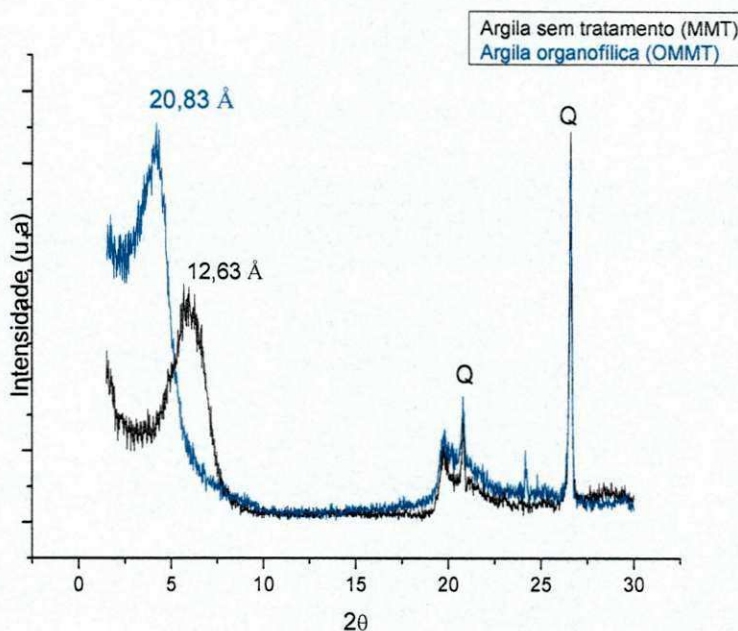


Figura 5. 2: Difratoograma da argila sem tratamento (MMT) e da argila organofílica (OMMT).

5.1.1.4 Termogravimetria (TG)

Geralmente os materiais poliméricos são processados no estado fundido em temperaturas superiores a 150°C, próximas do limite térmico dos sais orgânicos. A estrutura dos íons quaternários de amônio é comumente utilizada objetivando uma melhoria na compatibilidade com determinado polímero. Entretanto, esta estrutura molecular também determina sua estabilidade térmica. Segundo Souza (2006), a degradação térmica do sal além de alterar a superfície compatibilizante, irá também gerar produtos resultantes que sejam determinantes na formação de estruturas esfoliadas ou nas características físicas do nanocompósito obtido.

As Figuras 5.3 e 5.4 ilustram as curvas TG e DTG para as argilas sem tratamento (MMT) e organofílica (OMMT). Observa-se na Figura 5.3 que a

argila MMT apresenta uma etapa de perda de massa que ocorre na faixa de 30 °C a 160 °C, correspondente à perda de água adsorvida, e outra na faixa de 400 °C a 600 °C correspondente à deshidroxilação do argilomineral, totalizando aproximadamente 12% de perda de massa. Para a argila modificada (Figura 5.4) a perda de massa foi de ~26%, ocorrendo uma pequena perda de massa abaixo de 100 °C correspondente a um resíduo de água adsorvida, indicando que uma pequena quantidade de argila pode não ter sido modificada pelo sal; uma perda de massa na faixa de 180 °C a 460 °C com um máximo em 260 °C, correspondente à decomposição do radical oriundo do sal quaternário de amônio e outra perda de massa na faixa de 600 °C a 750 °C, correspondente a deshidroxilação do argilomineral.

A decomposição térmica de argilas modificadas organicamente, em geral, pode ser dividida em quatro regiões distintas: 1) evaporação de água adsorvida e produtos gasosos abaixo de 180 °C; 2) evaporação de substâncias orgânicas entre 200 e 500 °C; 3) deshidroxilação do alumino-silicato entre 500 e 700 °C e 4) evaporação de produtos associados com resíduos orgânicos residuais entre 700 e 1000 °C (ANDRADE, 2003; LEWIN et al., 2006).

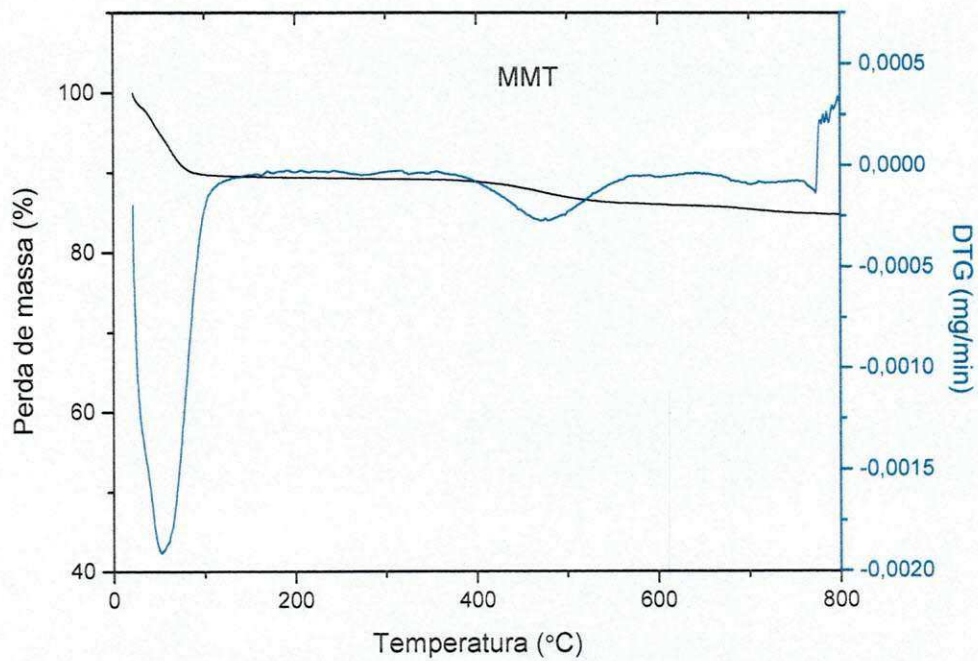


Figura 5. 3: Curvas TG e DTG da argila MMT sob atmosfera de N2.

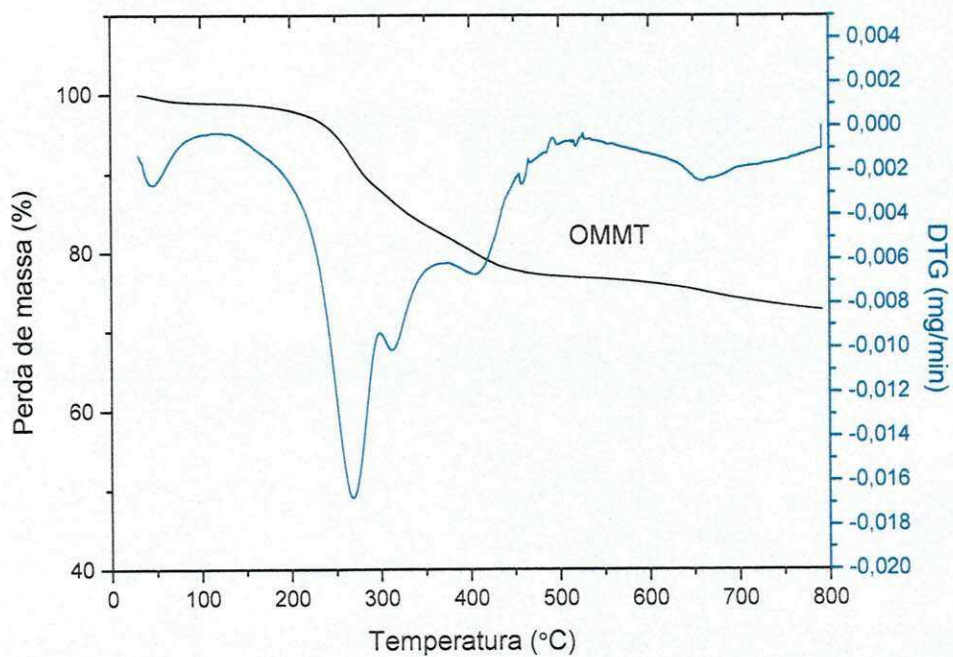


Figura 5. 4: : Curvas TG e DTG da argila OMMT sob atmosfera de N2.

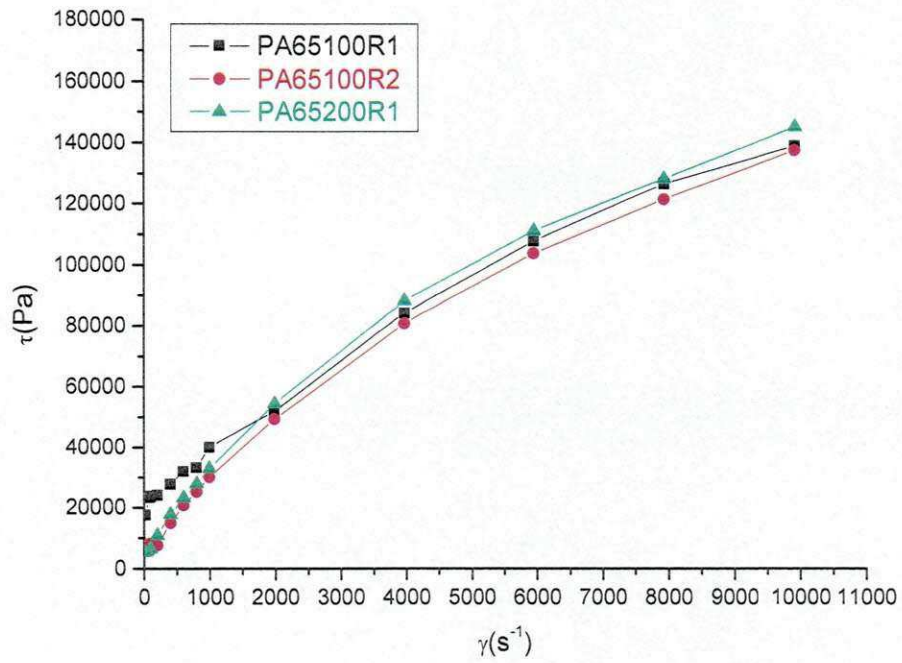
5.1.2 Caracterização dos Sistemas Poliamida 6/Argila Organofílica

5.1.2.1 Determinação das Propriedades Reológicas

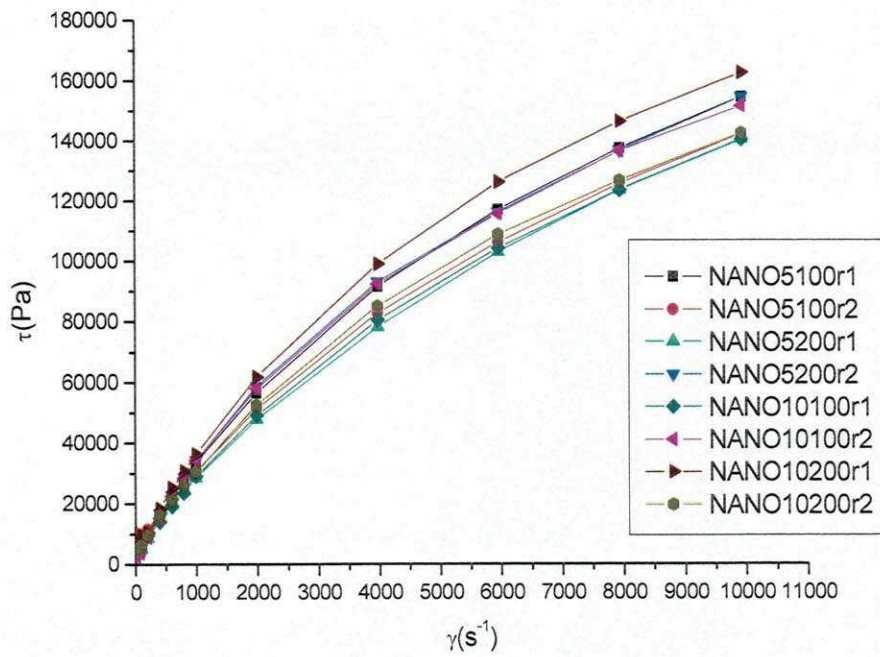
A poliamida utilizada nesta etapa foi a de baixa viscosidade (Techyl 216 – Rhodia). As Figuras 5.5 (a), (b), (c) e (d) ilustram os resultados obtidos por reometria capilar para a PA6 e seus nanocompósitos. Os valores de tensão de cisalhamento real (τ_w), taxa de cisalhamento aparente ($\dot{\gamma}_a$), taxa de cisalhamento corrigida ($\dot{\gamma}_w$) e viscosidade aparente (η_a) foram determinadas por meio de procedimentos padrões (ver metodologia).

Observa-se que as configurações de diferentes roscas (velocidade e taxa de alimentação) influenciaram nas propriedades reológicas dos materiais, conforme pode ser visto nas curvas de fluxo das Figuras 5.5a e 5.5b. Nas Figuras 5.5c e 5.5d, estão ilustradas as curvas de viscosidade, nota-se que a viscosidade dos nanocompósitos é ligeiramente menor do que a da PA6. A menor viscosidade dos nanocompósitos implica numa melhor processabilidade do material como reportado por López et al., (2010) que obtiveram resultados semelhantes com os sistemas poliamida 6 e sepiolita. A redução na viscosidade dos nanocompósitos pode está relacionada ao efeito de orientação das nanopartículas de argila dispersa que poderão ter atuado como “lubrificantes” ou espaçadores entre as moléculas do polímero, diminuindo a fricção.

Os valores de K e n dos sistemas estudados e os valores dos coeficientes de correlação (R^2) entre as variáveis do modelo da potência, estão apresentados na Tabela 5.3. Nota-se que os coeficientes de correlação são bastante próximos da unidade, o que apresenta coerência na aplicação do modelo da potência de Ostwald-de-Waele. Os valores de n menores que um, indicam um comportamento pseudoplástico para todas as composições, sendo que para os nanocompósitos o grau de pseudoplasticidade foi inferior.

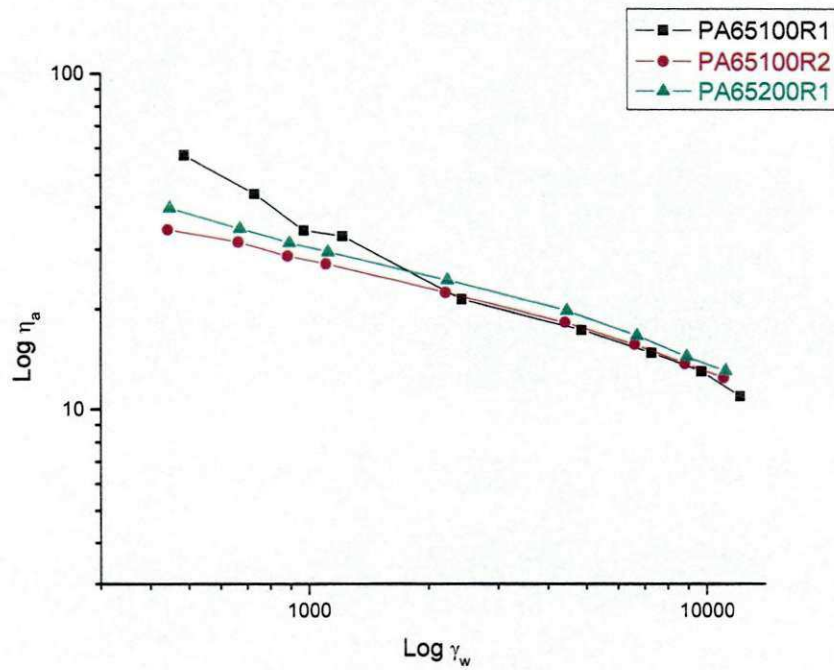


(a)

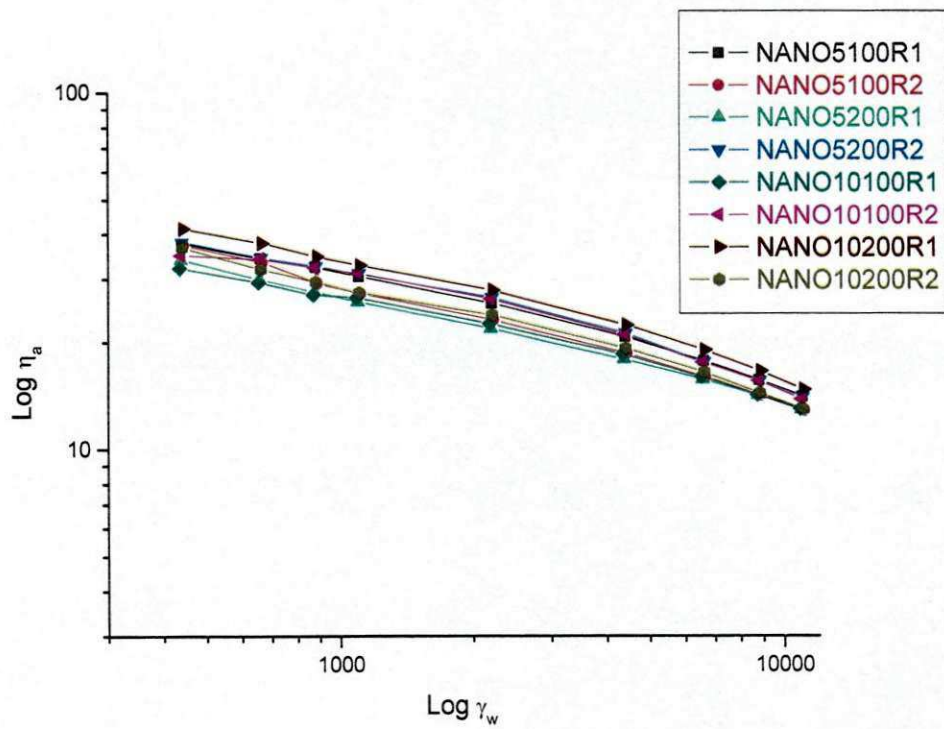


(b)

Figura 5. 5: Resultados obtidos para (a e c) PA6 e (b e d) seus nanocompósitos com 3% de argila nos ensaios de reometria capilar.



(c)



(d)

Figura 5.5: Resultados obtidos para (a e c) PA6 e (b e d) seus nanocompósitos com 3% de argila nos ensaios de reometria capilar (continuação).

Tabela 5. 3 : Dados de regressão linear entre $\text{Log } \tau_w$ e $\text{Log } \dot{\gamma}$ para a poliamida 6 e seus nanocompósitos com 3% de argila.

Amostra	n*	K*	R ² **
PA65100R1	0,527	3,028	0,994
PA65100R2	0,688	2,411	0,999
PA65200R1	0,665	2,523	0,999
NANO5100R1	0,698	2,427	0,998
NANO5100R2	0,678	2,461	0,999
NANO5200R1	0,709	2,330	0,999
NANO5200R2	0,694	2,443	0,998
NANO10100R1	0,723	2,282	0,999
NANO10100R2	0,705	2,398	0,996
NANO10200R1	0,687	2,496	0,998
NANO10200R2	0,692	2,413	0,998

* n e K obtidos do modelo da potência ($\tau = k \dot{\gamma}^n$), equação 4, página 44.

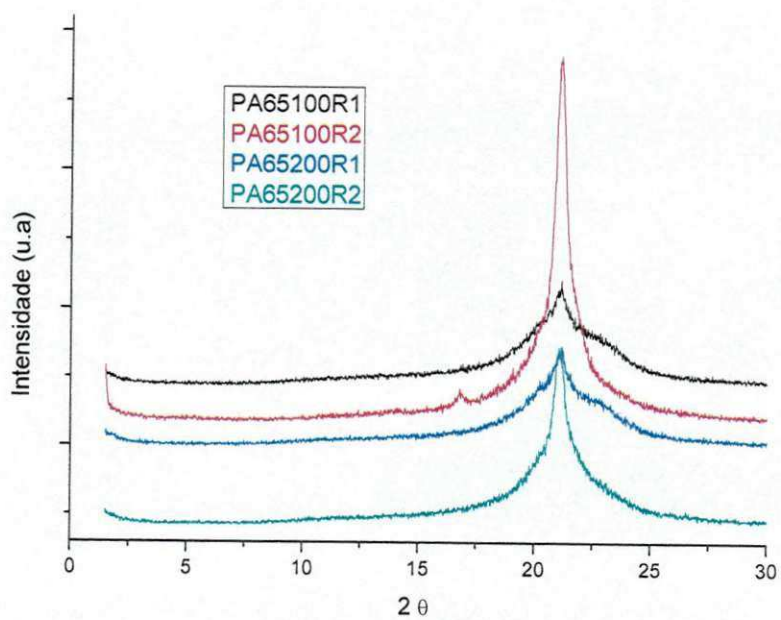
** R² = ajuste da curva (coeficiente de correlação).

5.1.2.2 Difração de Raios X (DRX)

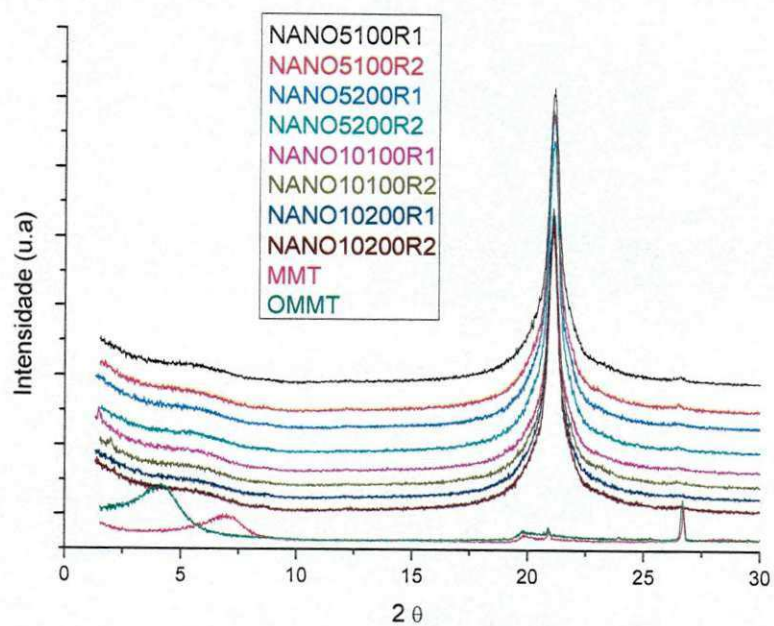
A Figura 5.6 (a) e (b) apresenta os difratogramas de raios X da poliamida 6 (PA6) e dos sistemas PA6/argila organofílica (OMMT). Para efeito de comparação, é também mostrada a curva de DRX das argilas MMT e OMMT. Percebe-se que o pico da argila organofílica com $d_{001} = 21,34 \text{ \AA}$ desapareceu quando esta foi incorporada em concentração de 3% em peso na matriz de poliamida 6 e, aparentemente, apareceu um ombro para todos os nanocompósitos em torno de 6,2 graus. Esses resultados de DRX podem indicar que todos os sistemas apresentam estrutura esfoliada e/ou parcialmente esfoliada, o que está de acordo com outros resultados encontrados na literatura (FORNES et al., 2001, RAY & OKAMOTO, 2003; PAZ, 2008). É interessante destacar que as curvas dos nanocompósitos apresentam o mesmo comportamento, independentemente, da velocidade de

rotação, dos perfis de rosca e das taxas de alimentação utilizados. Esta observação reforça a argumentação de que nanocompósitos obtidos a partir de polímeros funcionalizados ou polares, do tipo poliamidas, com silicatos em camadas tendem a apresentar estrutura esfoliada e/ou parcialmente esfoliada, independentemente das condições de processamento a que foram submetidos. O que não ocorre para os polímeros apolares, onde se faz necessário o uso de compatibilizantes e equipamentos de processamento adequados, a fim de se obter nanocompósitos intercalados e/ou parcialmente esfoliados. Estes resultados foram confirmados por meio de vários trabalhos desenvolvidos (PAZ et al., 2007; PAZ, 2008; LEITE, 2008; BARBOSA, 2009).

O Apêndice A – apresenta um difratograma da composição NANO5200R1 para efeito de visualização e melhor entendimento.



(a)



(b)

Figura 5. 6: Difractogramas de DRX da (a) poliamida 6 e (b) seus nanocompósitos com 3% de argila.

5.1.2.3 Termogravimetria (TG)

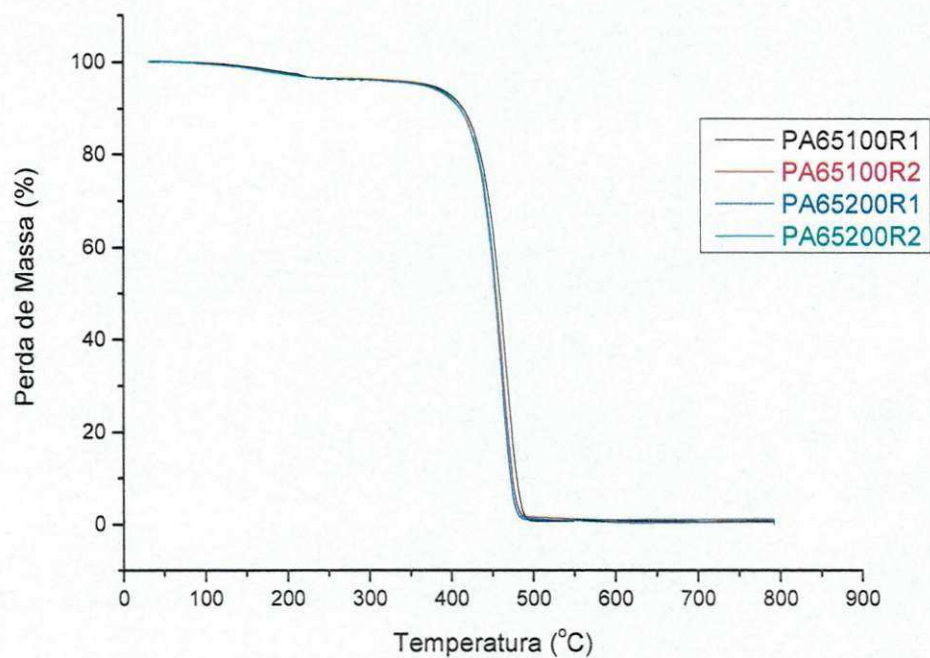
As Figuras 5.7, 5.8 e a Tabela 5.5 apresentam os resultados de TG e DTG para a PA6 pura e seus nanocompósitos. Observa-se para os sistemas com argila que estes apresentaram temperatura de degradação superior à do polímero puro (verificar valores na Tabela 5.5). Em torno de 200 °C aparece um evento que pode estar associado com o início da decomposição do sal orgânico e alguma umidade. Acima de 400 °C começam a aparecer outros eventos de decomposição ou perda de massa que podem estar relacionados: à decomposição do sal quaternário e da matriz polimérica. Pode-se visualizar ainda na Figura 5.7 (a) que os nanocompósitos apresentam maior estabilidade em relação à PA6 pura. Em temperaturas mais altas, vai ocorrer a desidroxilação do argilomineral. Na Tabela 5.5, os teores de umidade e de material orgânico estão determinados em porcentagens. Como era de se esperar, o teor de resíduos dos nanocompósitos é maior em relação à matriz polimérica, devido à presença da argila organofílica nestes sistemas. Portanto, por meio dessa análise, pode-se dizer que os nanocompósitos apresentaram estabilidade térmica próxima e, em alguns casos, superior à do polímero puro. Este comportamento está de acordo ao observado por Souza, 2006.

As nanopartículas em um nanocompósito podem inibir ou retardar a degradação da matriz polimérica (BARBOSA, 2009), pois quanto maior a intensidade da intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas de argila, maior a estabilidade térmica do material. De acordo com Lewin et al. (2006), os nanocompósitos de argilas organofílicas apresentam uma faixa de temperatura de degradação conforme a Tabela 5.4.

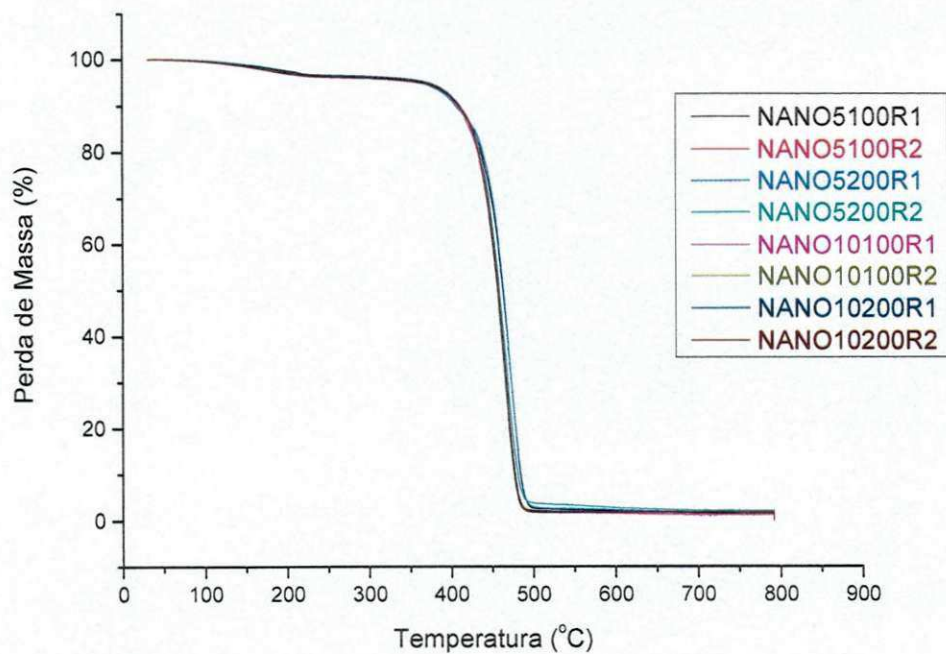
Tabela 5. 4: Faixa de temperatura de degradação dos nanocompósitos.

Faixa de Temperatura (°C)	Material Decomposto
Ate 200°C	Água, solventes orgânicos presentes e desagregação das moléculas do sal quaternário de amônio.
250-300 °C	Decomposição do agente compatibilizante
210-410 °C	Decomposição do sal quaternário de amônio (primeiro as frações em excesso, depois a fração que está entre as camadas de argila)
500-700 °C	Deshidroxilação das camadas de argila
700-1000 °C	Decomposição de material carbonáceo formado

Fonte: (LEWIN et al. 2006).

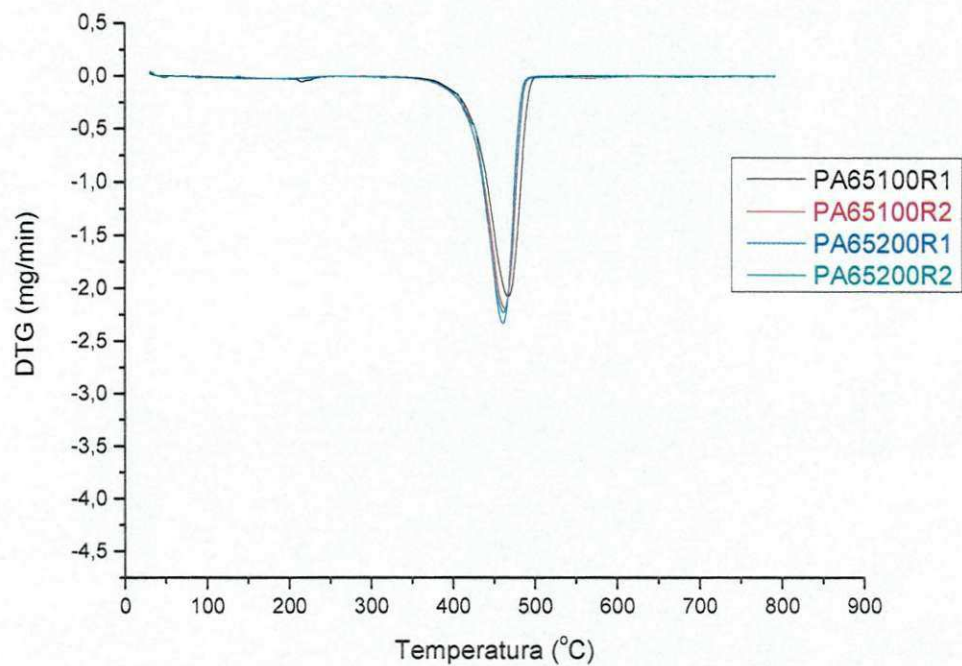


(a)

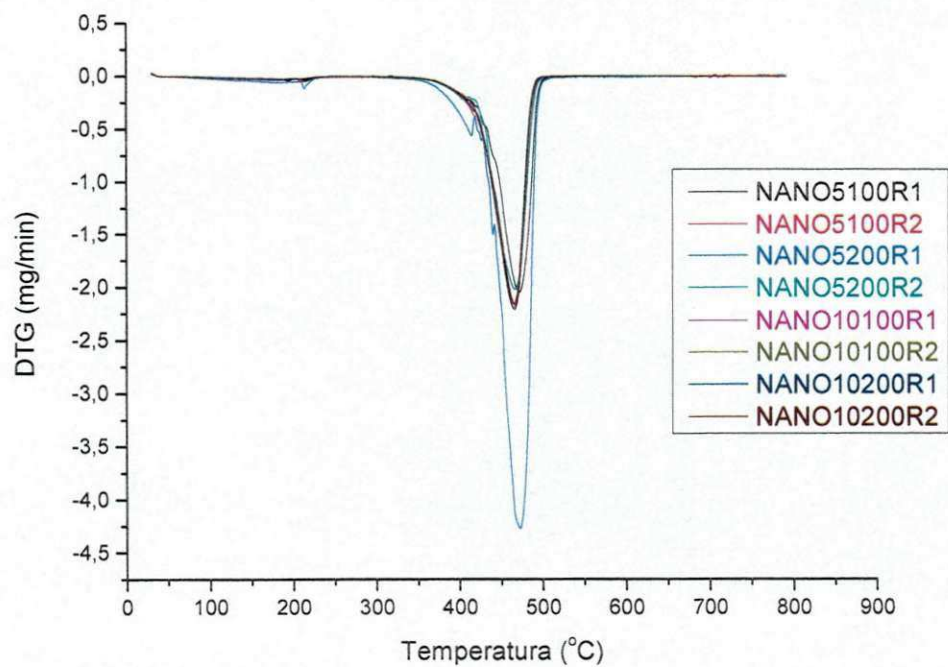


(b)

Figura 5. 7: Curvas TG (a) para a poliamida 6 e (b) seus nanocompósitos com 3% de argila organofílica.



(a)



(b)

Figura 5. 8: Curvas DTG (a) para a poliamida 6 e (b) seus nanocompósitos com 3% de argila organofílica.

Tabela 5. 5: Resultados obtidos a partir da análise termogravimétrica da poliamida 6 e seus nanocompósitos com 3% de argila organofílica.

Amostra	Teor de umidade (%)	Material orgânico (%)	Temperatura (pico) de decomposição (°C)	Resíduos (%)
PA65100R1	3,7	95,7	467	0,6
PA65100R2	3,6	95,7	463	0,7
PA65200R1	3,7	95,3	461	0,9
PA65200R2	3,7	95,8	462	0,4
NANO5100R1	3,9	94,6	472	1,5
NANO5100R2	3,7	94,9	465	1,3
NANO5200R1	3,7	94,6	471	1,7
NANO5200R2	3,7	94,3	467	1,9
NANO10100R1	3,9	94,3	466	1,8
NANO10100R2	3,9	94,6	465	1,4
NANO10200R1	3,6	94,7	466	1,7
NANO10200R2	3,8	94,4	467	1,6

5.1.2.4 Ensaio Mecânicos sob Tração e sob Impacto

As propriedades mecânicas dos materiais são caracterizadas pela maneira como os materiais respondem às solicitações externas, tais como: esforços de tração, compressão ou flexão, etc. Com esse objetivo foram realizados ensaios mecânicos sob tração tanto na PA6 quanto nos seus nanocompósitos com duas velocidades 5 e 50 mm/min, a fim de avaliar o comportamento sob duas taxas de deformação.

A Tabela 5.6 apresenta as propriedades mecânicas sob tração obtidas com velocidade de 5 e 50 mm/min e sob Impacto Izod, da poliamida 6 e seus nanocompósitos, submetidos as seguintes condições de processo: dois tipos de configuração de roscas, duas velocidades e duas taxas de alimentação.

Observa-se que os nanocompósitos apresentaram melhores propriedades mecânicas sob tração nas duas velocidades estudadas, quando comparadas às propriedades da poliamida 6, ou seja, provavelmente a argila atuou como uma carga reforçante aumentando a rigidez do sistema, como pode ser verificado por meio do módulo de elasticidade e da tensão no escoamento. Chiu et al. (2005), Souza (2006) e Paz (2008) também obtiveram resultados semelhantes.

É interessante destacar que as variáveis de processamento influenciaram nos valores das propriedades obtidas. Em geral, as amostras submetidas à taxa de alimentação de 10 kg/h e à velocidade da rosca de 100 rpm apresentaram as melhores propriedades mecânicas nas duas velocidades de deformação estudadas.

Além disso, alguns nanocompósitos apresentaram desvios muito pequenos, mesmo com velocidades de deformação bem diferentes, o que confere maior confiabilidade aos resultados.

Para a resistência ao impacto, pode-se verificar que os nanocompósitos apresentaram redução de aproximadamente 15% em média nessa propriedade, isto é, perda de tenacidade, quando comparada com as poliamidas puras, o que pode ser atribuído à maior rigidez desses sistemas confirmada pelo aumento do módulo e da tensão no escoamento. É importante mencionar que esta redução na resistência ao impacto não é tão significativa visto o aumento obtido na rigidez do nanocompósito.

De acordo com Ray & Okamoto (2003) e Alexandre & Dubois (2000), os sistemas formados por polímero/argila, contendo baixo teor de argila (<10%) exibem melhores propriedades mecânicas quando comparadas às propriedades da poliamida pura. Tal aumento ocorre devido à interação interfacial mais forte entre a matriz e as camadas da argila, principalmente quando esta está mais dispersa.

Nos Apêndices B e C estão apresentados gráficos e curvas das propriedades mecânicas da poliamida 6 e seus nanocompósitos sob as diferentes condições de processo: dois tipos de roscas, duas velocidades e duas taxas de alimentação.

Tabela 5. 6: Propriedades mecânicas sob tração obtidas com velocidades de deformação de 5 e 50 mm/min, e Impacto Izod da poliamida 6 e seus nanocompósitos com 3% de argila.

Amostra Propriedades	Velocidade de deformação						Resistência ao Impacto Izod (J/m)
	5 mm/min			50 mm/min			
	Módulo (GPa)	Tensão no escoamento (MPa)	Deformação no Escoamento (%)	Módulo (GPa)	Tensão no Escoamento (MPa)	Deformação no Escoamento (%)	
PA6 5 100 R1	2,8 ± 0,3	50,0 ± 1,9	3,9 ± 0,9	2,9 ± 0,1	67,1 ± 2,7	4,2 ± 0,2	41,0 ± 4,5
PA6 5 100 R2	2,6 ± 0,1	50,8 ± 0,7	5,0 ± 0,6	2,9 ± 0,2	68,5 ± 1,3	4,0 ± 0,1	47,0 ± 2,7
PA6 5 200 R1	2,9 ± 0,0	61,1 ± 1,8	3,4 ± 0,1	3,3 ± 3,2	67,7 ± 1,1	4,1 ± 0,4	40,8 ± 3,2
PA6 5 200 R2	2,8 ± 0,1	52,0 ± 0,5	3,5 ± 0,1	3,4 ± 0,3	73,1 ± 1,2	4,0 ± 0,2	44,3 ± 5,8
NANO 5 100 R1	3,3 ± 0,0	65,5 ± 0,9	4,0 ± 0,3	3,5 ± 0,1	69,1 ± 1,1	3,9 ± 0,1	34,7 ± 4,1
NANO 5 100 R2	3,0 ± 0,0	57,4 ± 1,4	3,8 ± 0,2	3,6 ± 0,1	68,5 ± 1,0	3,9 ± 0,1	39,4 ± 2,5
NANO 5 200 R1	3,5 ± 0,0	69,7 ± 0,9	4,0 ± 0,1	3,5 ± 0,1	66,4 ± 1,5	3,8 ± 0,4	33,9 ± 2,7
NANO 5 200 R2	3,5 ± 0,0	66,8 ± 0,6	3,9 ± 0,1	3,7 ± 0,0	71,7 ± 1,6	3,9 ± 0,0	35,5 ± 1,7
NANO 10 100 R1	3,5 ± 0,8	71,3 ± 1,9	3,9 ± 0,1	3,5 ± 0,1	73,3 ± 1,6	3,8 ± 0,1	36,2 ± 3,1
NANO 10 100 R2	3,5 ± 0,0	71,1 ± 0,6	3,7 ± 0,1	3,6 ± 0,0	71,9 ± 0,8	3,9 ± 0,0	35,7 ± 2,6
NANO 10 200 R1	3,5 ± 0,1	70,6 ± 3,3	3,6 ± 0,1	3,6 ± 0,1	69,7 ± 0,9	4,3 ± 0,4	30,6 ± 2,7
NANO 10 200 R2	3,3 ± 0,0	64,1 ± 0,7	3,6 ± 0,1	3,5 ± 0,1	70,6 ± 0,9	4,3 ± 0,1	35,4 ± 3,7

5.1.2.5 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

A Tabela 5.7 apresenta os dados obtidos para a temperatura de deflexão térmica (HDT) da poliamida 6 e seus nanocompósitos. Em geral, a HDT da poliamida 6 ficou na faixa de 100 °C e a dos seus nanocompósitos 20% acima desse valor. Esse aumento implica numa melhoria dessa propriedade, o que é importante do ponto de vista de aplicação. É interessante destacar o aumento que houve para o NANO5200R1, de 49,5% em relação a PA6 nas mesmas condições de processamento (PA65200R1) e para um baixo teor de argila (3%). Não é comum se obter um aumento deste tipo para HDT, sem alterar outras propriedades. Em geral, aumentos significativos assim são obtidos para altos teores de carga do tipo fibra de vidro que enrijece o polímero, mas também reduz drasticamente sua resistência ao impacto, como visto no item 5.1.2.4. Neste caso, houve um aumento significativo da HDT sem prejuízo das propriedades mecânicas sob tração e impacto. Este aumento pode ser atribuído à ocorrência da dispersão das camadas do silicato na matriz polimérica e às fortes interações dos grupos funcionais da PA6 com a superfície da argila, conforme reportado na literatura (Ray & Okamoto, 2003; Souza, 2006, Paz, 2008), o que eleva as propriedades mecânicas (módulo e tensão no escoamento) e termomecânicas (HDT).

As condições de processamento utilizadas interferiram nos resultados de HDT. Destaca-se o aumento de aproximadamente 50% nesta propriedade para algumas composições em relação à PA6, numa mesma condição de processamento. Como já mencionado anteriormente, esse aumento na HDT é muito interessante do ponto de vista de aplicação desse material nas indústrias automobilística, aeronáutica, etc.

O Apêndice D ilustra o gráfico da HDT da poliamida 6 e seus nanocompósitos sob as diferentes condições de processo: dois tipos de roscas, duas velocidades e duas taxas de alimentação.

Tabela 5. 7: Temperatura de deflexão térmica da poliamida 6 e seus nanocompósitos com 3% de argila, com dois tipos de roscas, duas velocidades e duas taxas de alimentação.

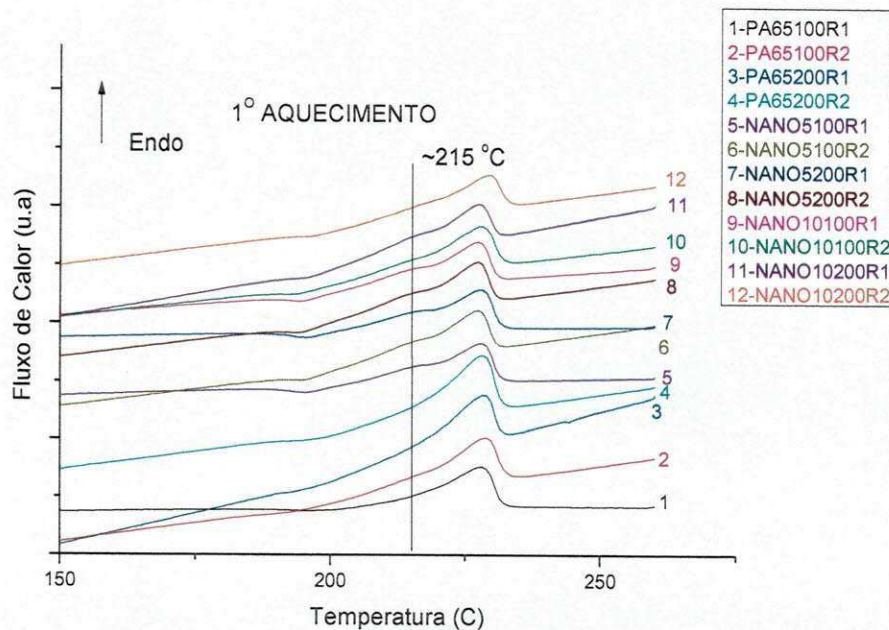
Amostras	HDT (°C)
PA65100R1	113,9 ± 13,1
PA65100R2	104,0 ± 10,9
PA65200R1	102,1 ± 8,4
PA65200R2	107,2 ± 4,9
NANO5100R1	134,4 ± 2,7
NANO5100R2	128,8 ± 1,3
NANO5200R1	152,6 ± 3,0
NANO5200R2	115,7 ± 0,9
NANO10100R1	146,9 ± 4,3
NANO10100R2	123,6 ± 1,4
NANO10200R1	127,7 ± 3,0
NANO10200R2	126,5 ± 1,7

5.1.2.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

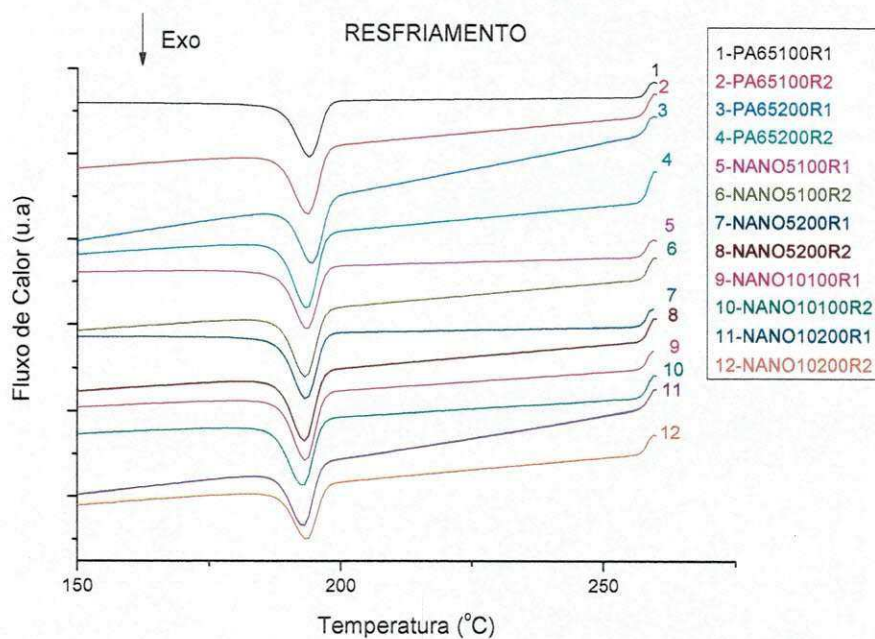
Para o estudo do comportamento de cristalização da poliamida 6 e o entendimento da atuação da argila no processo, foram realizadas análises térmicas por DSC. É importante entender como a adição de argila organofílica e o nível de esfoliação desta afetam o grau de cristalinidade da poliamida 6, pois a estrutura cristalina resultante influenciará nas propriedades físicas e mecânicas do nanocompósito.

As Figuras 5.9 (a), (b) e (c) ilustram as curvas do primeiro aquecimento, resfriamento e segundo aquecimento das amostras de poliamida 6 e seus nanocompósitos, respectivamente. Na Tabela 5.8 estão apresentados os

parâmetros térmicos (T_m , T_c , ΔH_c , ΔH_m e X_c) desses sistemas obtidos a partir das curvas DSC das Figuras 5.9 (a), (b) e (c).

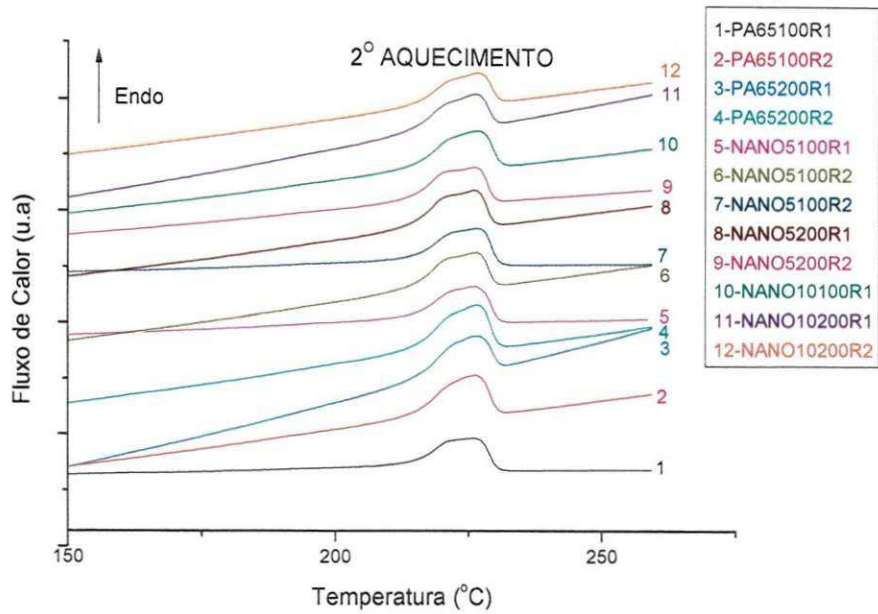


(a)



(b)

Figura 5. 9: Curvas DSC da poliamida 6 e seus nanocompósitos com 3% de argila: (a) 1º aquecimento, (b) resfriamento e (c) 2º aquecimento.



(c)

Figura 5.9: Curvas DSC da poliamida 6 e seus nanocompósitos com 3% de argila: (a) 1º aquecimento, (b) resfriamento e (c) 2º aquecimento (continuação).

Tabela 5. 8: Propriedades térmicas obtidas a partir das curvas DSC durante os aquecimentos e o resfriamento para as amostras de PA6 e seus nanocompósitos com 3% de argila.

AMOSTRAS	1º Aquecimento			Resfriamento		2º Aquecimento		
	T _{m1} (°C)	X _{c1} (%)	ΔH _{m1} (J/g)	T _c (°C)	ΔH _{c1} (J/g)	T _{m2} (°C)	X _{c2} (%)	ΔH _{m2} (J/g)
PA6 5100R 1	227,6	40,7	76,6	193,7	65,5	222,0 - 225,6	28,3	53,2
PA6 5100R 2	228,6	37,3	70,2	193,6	56,6	221,0 - 226,2	24,7	46,5
PA6 5200R 1	228,2	30,6	57,5	194,4	55,5	222,3 - 226,5	24,7	46,5
PA6 5200R2	227,9	39,9	75,1	193,3	61,2	221,0 - 226,5	25,7	48,3
NANO 5100R1	227,9	39,9	75,0	193,4	60,2	222,0 - 226,2	25,5	48,0
NANO5100R2	226,9	37,3	70,1	193,1	56,3	221,3 - 226,5	23,2	43,7
NANO 5200R1	227,6	41,0	77,1	193,2	65,4	222,7 - 226,9	29,2	55,0
NANO 5200R2	227,2	37,9	71,3	193,0	61,5	221,0 - 225,9	25,5	48,0
NANO10100R1	226,9	36,9	69,5	193,1	59,0	221,3 - 225,9	24,9	46,9
NANO10100R2	227,9	34,9	65,6	192,6	56,4	226,2	24,8	46,6
NANO10200R1	227,6	37,2	70,0	192,7	56,7	221,7 - 226,5	24,8	46,7
NANO10200R2	229,9	37,6	70,7	193,4	57,7	221,7 - 225,6	26,0	48,9

T_m = Temperatura do pico de fusão; ΔH_c = Entalpia de cristalização; ΔH_m = Entalpia de fusão; X_c = Grau de cristalinidade, ΔH_F/ΔH_{F100%}; ΔH_{F100} = Entalpia de fusão da PA6, 100% cristalina, 188 J/g (Kohan, 1995).

Observa-se na Tabela 5.8 que houve uma pequena alteração nos calores de fusão (ΔH_m) e de cristalização (ΔH_c) dos nanocompósitos em relação à PA6 pura, com destaque para o NANO5200R1 que apresentou um aumento no grau de cristalinidade de ~30% comparado à PA65200R1 e que foi o sistema com maior valor de HDT. É interessante observar que para o 1º aquecimento, aparecem ombros (~215°C) em todos os nanocompósitos em relação ao polímero puro. Estes podem ser atribuídos à formação da fase γ . De acordo com a literatura (LIU et al., 1999; VARLOT et al., 2001; LI et al., 2007), a presença da argila favorece à formação da fase γ em detrimento da fase α . No 2º aquecimento, aparentemente a fase γ se torna mais pronunciada e, além disso, a taxa de aquecimento (10 °C/min) a que foram submetidas às amostras promove tamanhos e formas de cristais diferentes, fazendo com que estes apresentem temperaturas de fusão também diferentes. Em geral, não houve alterações significativas das propriedades térmicas, comparando-se os nanocompósitos e a PA6 pura.

Vários estudos vêm sendo realizados focados no comportamento de cristalização destes materiais (FORNES et al., 2003; LESZCZYŃSKA et al., 2007; SUN et al., 2007; RODRÍGUEZ et al., 2009a; VARLOT et al., 2001; LIU et al., 1999; LI et al., 2007).

Rodriguez et al. (2009a) estudaram as propriedades cristalinas de amostras injetadas de poliamida 6 e seus nanocompósitos de poliamida 6/montmorilonita. Eles confirmaram que a montmorilonita fornece condições favoráveis para a cristalização da estrutura γ ; que o grau de cristalinidade determinado a partir das análises de DSC foi maior para as amostras de PA6/MMT e, que as fases cristalinas dos nanocompósitos foram significativamente mais orientadas que o polímero puro.

Sun et al. (2007) realizaram um estudo sobre o comportamento de fusão e cristalização da poliamida 6 (PA6) ao interagir com diferentes nanocargas do tipo: montmorilonita, sílica (SiO_2) e nanotubo de carbono. Os resultados mostraram que a adição das diferentes nanocargas provocou o aumento da temperatura de cristalização (T_c) durante o resfriamento. Isto pode ser explicado pelo efeito de nucleação da nanocarga. Para a PA6 e seus

nanocompósitos, a fase α cristalina é dominante. No entanto, a fase γ apareceu na PA6 contendo montmorilonita (MMT) e SiO_2 , mas não apareceu nos compósitos com nanotubos de carbono (CNT).

Varlot et al. (2001) prepararam nanocompósitos de poliamida 6/montmorilonita por extrusão e injeção e concluíram que a cristalinidade da matriz de PA6 permaneceu inalterada com a adição da argila mesmo com o aparecimento da fase γ . Além disso, eles concluíram também que a argila impede a cristalização da fase α e promove a formação da fase γ . Esta fase foi provavelmente nucleada pela presença da argila. Estes resultados foram também verificados por Liu et al. (1999).

A nanoestrutura, morfologia e propriedades térmicas de nanocompósitos de poliamida 6/argila foram estudadas por Li et al. (2007). Eles concluíram que durante o aquecimento, a PA6 pura apresenta um pico endotérmico referente à fase α . Após a incorporação da argila, outro pico endotérmico, que corresponde à fusão dos cristais de forma menos estável da PA6, foi observado em torno de 215°C e, este provavelmente corresponde à fase γ . Com o aumento do teor de argila, o pico referente à fase γ foi intensificado enquanto que o da fase α diminuiu gradualmente. No entanto, as posições permaneceram quase inalteradas. Provavelmente, a adição de argila promoveu a transformação da fase cristalina α em γ .

Todos os trabalhos reportados revelam a semelhança de comportamento térmico obtido com os sistemas estudados nessa pesquisa.

5.1.3 Conclusões:

- Os ensaios de FTIR e DRX confirmaram a presença das moléculas do sal na bentonita modificada e sua organofilização.
- A argila MMT apresentou uma etapa de decomposição, correspondente à perda de água adsorvida, e outra correspondente à deshidroxilação do argilomineral. Já a argila organofílica mostrou uma pequena perda correspondente à evaporação de água

adsorvida e outras duas perdas de massa, correspondentes à decomposição do sal e deshidroxilação do argilomineral.

- As diferentes condições de processo: configurações de roscas, velocidade e taxa de alimentação, influenciaram nas propriedades reológicas dos materiais. A viscosidade dos nanocompósitos é menor do que a PA6. A menor viscosidade dos nanocompósitos implica numa boa processabilidade do material.
- Nos ensaios de DRX, para os nanocompósitos o pico da argila organofílica desapareceu quando incorporada na poliamida 6, indicando que aparentemente todos os sistemas apresentaram estrutura esfoliada e/ou parcialmente esfoliada.
- Os nanocompósitos apresentaram melhores propriedades mecânicas sob tração quando comparadas às propriedades da poliamida 6, ou seja, a argila atuou como uma carga reforçante aumentando a rigidez do sistema e diminuindo sua resistência ao impacto.
- A HDT da poliamida 6 ficou em torno de 100 °C e a dos nanocompósitos acima de 130 °C. Esse aumento implica numa melhoria significativa dessa propriedade.
- A presença da argila alterou o processo de cristalização da matriz polimérica aumentando o seu grau de cristalinidade para alguns sistemas.

A partir dos resultados obtidos por difração de raios X, propriedades mecânicas, térmicas e termomecânicas da PA6 pura e seus nanocompósitos, com 3% de argila, pode-se verificar que as variáveis de processamento utilizadas pouco influenciaram nas propriedades dos materiais. Entretanto os ensaios reológicos, o aumento expressivo da HDT, as boas propriedades mecânicas sob tração e o aumento do valor do grau de cristalinidade para o sistema NANO5200R1 fizeram com que estas condições de processamento fossem selecionadas e adotadas para a continuidade deste trabalho, isto é, a partir destas condições foram investigadas a influência da massa molar da matriz e do teor de argila na obtenção de nanocompósitos de poliamida 6.

5.2 Segunda Etapa – Influência da Massa Molar da Matriz e do Teor de Argila na Obtenção de Nanocompósitos

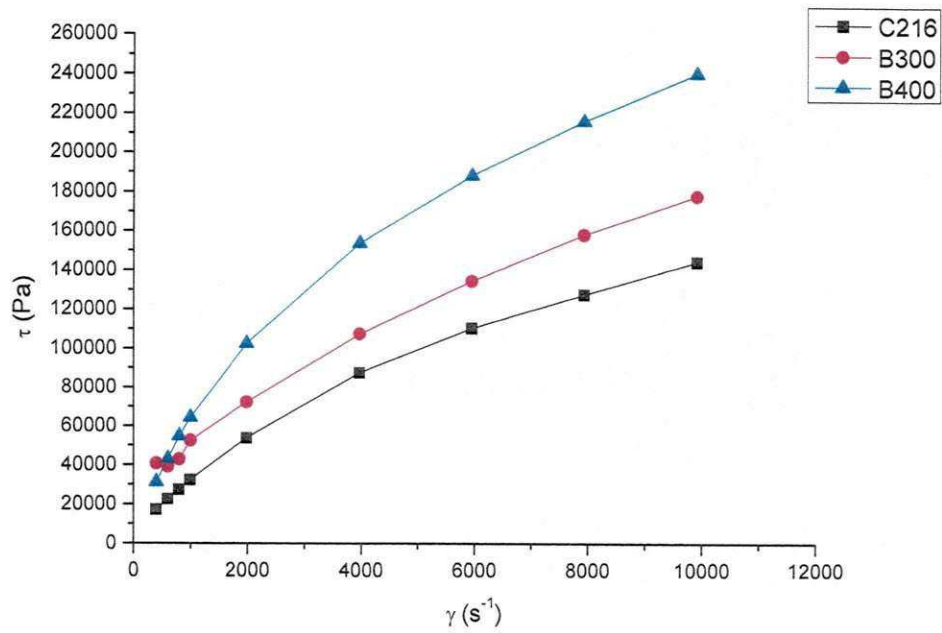
Este capítulo apresenta e discute os resultados obtidos na segunda etapa deste trabalho. Como mencionado anteriormente (item 5.1.3), a condição de processamento que apresentasse melhores propriedades seria escolhida para estudo de propriedades mecânicas, termomecânicas e morfológicas em função dos teores de argila e das massas molares da poliamida 6 (C216, B300 e B400). A condição de processamento selecionada foi: taxa de alimentação de 5Kg/h, velocidade da rosca de 200 rpm e a rosca 1 (R1).

5.2.1 Determinação das Propriedades Reológicas

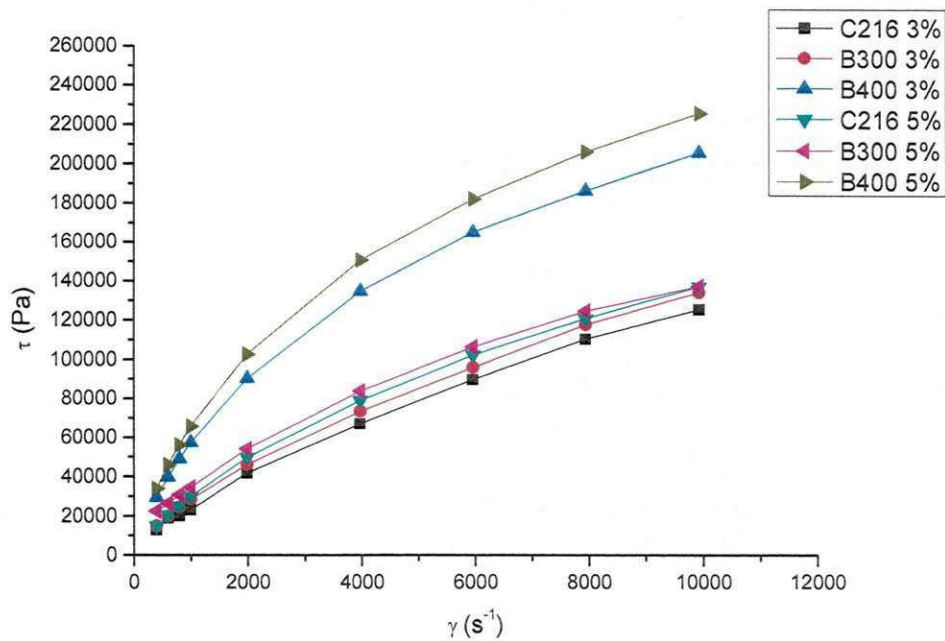
A Figura 5.10 (a, b, c e d) ilustra os resultados obtidos por reometria capilar para a poliamida 6 com três diferentes massas molares e seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila. Observa-se que as matrizes de massas molares maiores e também com maior teor de argila apresentaram tensões de cisalhamento (τ), Fig. 5.10 a e b, mais elevadas e por conseguinte viscosidades mais altas (Fig. 5.10 c e d) em relação as demais.

Observa-se ainda que as viscosidades dos nanocompósitos são menores do que as das poliamidas puras, o que implica numa melhor processabilidade do material. Uma possibilidade para essa menor viscosidade, é o deslizamento entre moléculas da matriz de poliamida 6 e as plaquetas de argila organofílica esfoliadas durante o cisalhamento elevado (CHO & PAUL, 2001).

Ainda de acordo com Cho & Paul (2001), tamanho, forma e concentração da carga pode ter efeitos significantes nas propriedades reológicas de sistemas compósitos poliméricos. Em seu estudo: nanocompósitos de poliamida 6 obtidos por intercalação por fusão, os autores concluíram que os nanocompósitos exibiram comportamento pseudoplástico em relação ao polímero puro.

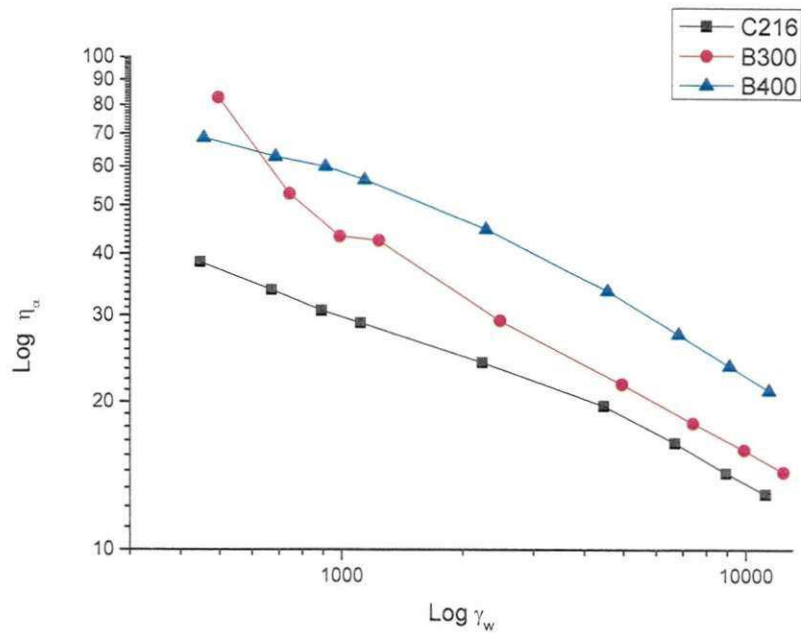


(a)

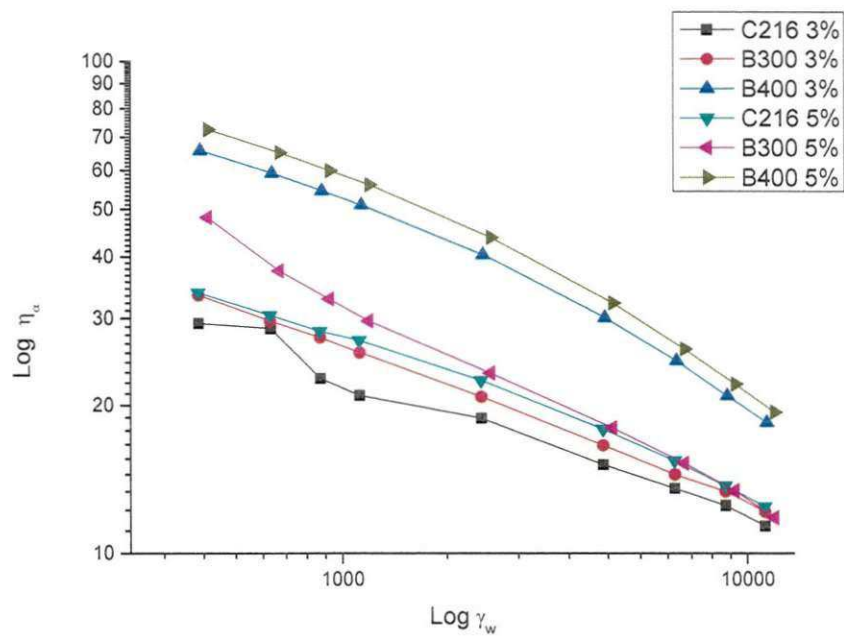


(b)

Figura 5. 10: Resultados obtidos para (a e c) poliamida 6 com três massas molares e (b e d) seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila nos ensaios de reometria capilar.



(c)



(d)

Figura 5.10: Resultados obtidos (a e c) para poliamida 6 com três massas molares e (b e d) seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila nos ensaios de reometria capilar (continuação).

Mishra et al (2009) estudaram a influência da montmorilonita organomodificada (OMMT) nas propriedades reológicas de nanocompósitos de poliamida, e concluíram que a adição de uma pequena quantidade de montmorilonita organomodificada (1%) em massa, apresentou melhor comportamento reológico, devido a dispersão uniforme de OMMT na matriz de poliamida. No entanto, a OMMT também atuou como agente de lubrificação, o que reduziu o torque e a viscosidade, juntamente com o aumento da deformação na ruptura. Devido à OMMT, o processamento da poliamida foi facilitado.

A Tabela 5.9 apresenta os valores obtidos para o índice de potência (n), índice de consistência (K) e coeficiente de correlação da curva (R^2). Pode ser visto que os valores de n dos híbridos com 3% de argila em geral são maiores que as demais composições com 5%, indicando que o percentual de argila influencia na pseudoplasticidade do material estudado, ou seja, a viscosidade é mais dependente da taxa de cisalhamento.

Tabela 5. 9: Dados de regressão linear entre $\text{Log } \tau_w$ e $\text{Log } \dot{\gamma}$ para poliamida 6 com três massas molares e seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila.

Amostra	n*	K*	R^{2**}
PA6C216	0,665	2,523	0,999
PA6B300	0,503	3,223	0,990
PA6B400	0,625	2,910	0,996
NANOC216 3%	0,683	2,396	0,999
NANOB300 3%	0,687	2,389	0,999
NANOB400 3%	0,603	2,933	0,997
NANOC216 5%	0,692	2,389	0,999
NANOB300 5%	0,591	2,785	0,998
NANOB400 5%	0,587	3,038	0,996

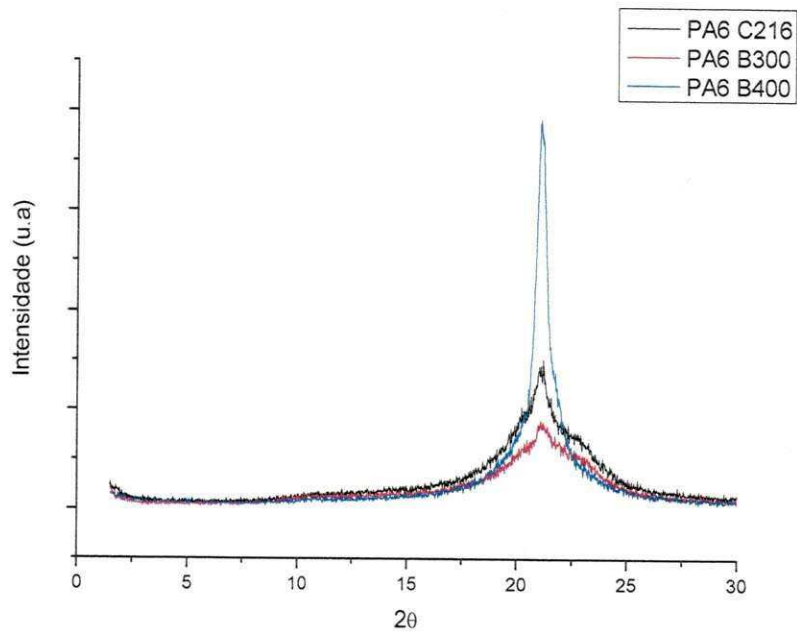
* n e K obtidos do modelo da potência ($\tau = k \dot{\gamma}^n$), equação 4, página 44.

** R^2 = ajuste da curva (coeficiente de correlação).

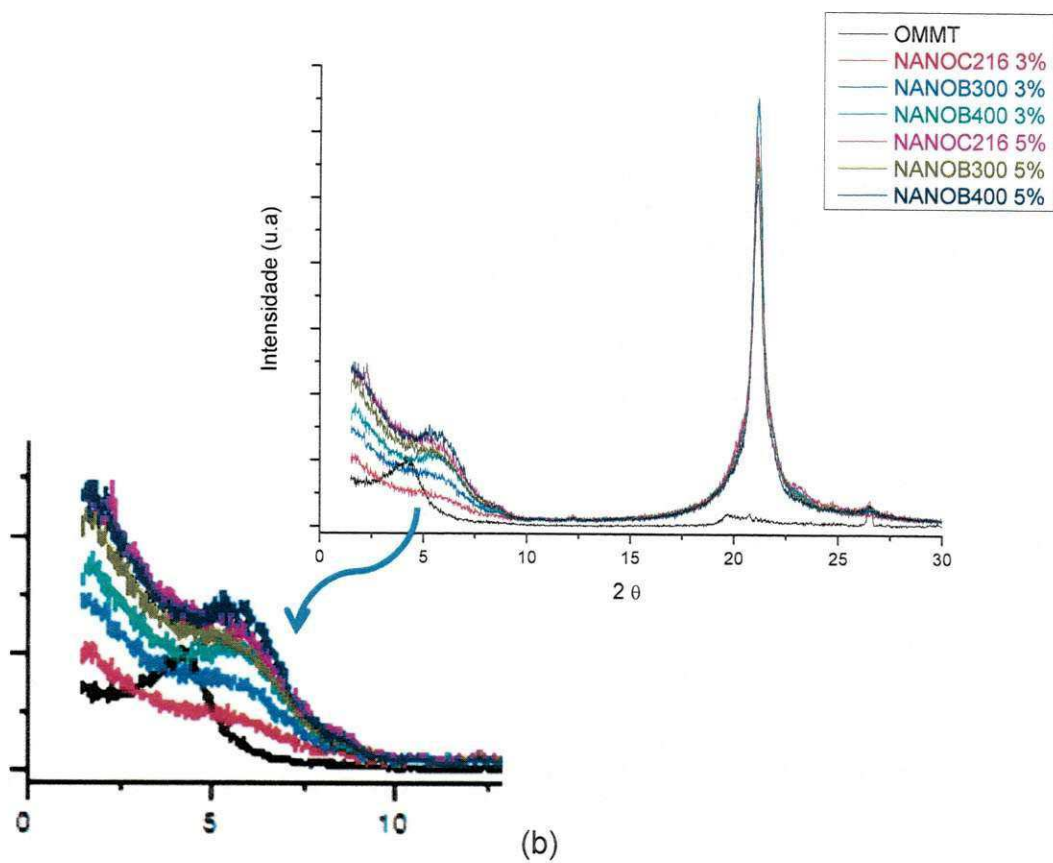
5.2.2 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 5.11 apresenta os difratogramas de raios X da poliamida 6 com três diferentes massas molares e seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila (OMMT). Para efeito de comparação, é também mostrado o DRX da argila OMMT. Percebe-se que o pico da argila organofílica com $d_{001} = 20,83 \text{ \AA}$, desaparece quando esta é incorporada às matrizes da poliamida 6, e surge um ombro em torno de $\sim 6,2^\circ$ que pode estar relacionado com uma parcial intercalação das cadeias da poliamida entre as camadas da argila, evidenciando que aparentemente todos os sistemas contendo argila apresentam estrutura parcialmente esfoliada e/ou esfoliada. Aparentemente, os difratogramas dos sistemas com 5% de argila apresentaram comportamentos diferentes das demais amostras, o que pode evidenciar que os diferentes teores de argila influenciaram nos resultados de DRX.

A PA6 exibe duas formas cristalinas monoclinicas dominantes de cristal denominadas α e γ . A formação destas duas fases depende principalmente das condições de cristalização ou adição de cargas específicas. A forma da estrutura α é reconhecida como a mais estável termodinamicamente (TUNG et al., 2005; FORNES et al., 2003).



(a)



(b)

Figura 5. 11: Difratoqramas de DRX da (a) poliamida 6 com três massas molares e (b) seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila.

Os resultados do tamanho médio dos cristalitos da PA6 são apresentados na Tabela 5.10. Pode-se observar que para todos os nanocompósitos ocorre o aumento do tamanho médio dos cristalitos. Este aumento pode estar relacionado com esfoliação das camadas da argila no polímero, alterando assim o seu comportamento cristalino (GOMES et al., 2009).

A Tabela 5.10 apresenta também os resultados de grau de cristalinidade obtidos por DRX das amostras de PA6 e seus nanocompósitos. A presença da argila causa a alteração na estrutura dos nanocompósitos, como pode ser observado pelo aumento no grau de cristalinidade, com exceção das amostras PA6B400 3 e 5%, que apresentaram cristalinidades inferiores a da poliamida pura (B400). Todas as amostras apresentam reflexão em $2\theta \cong 21,12^\circ$, que corresponde à forma cristalina α da PA6. Correlacionando essa cristalinidade à variação nas propriedades mecânicas dos sistemas observa-se que os X_c estão coerentes com os módulos de elasticidade e tensão no escoamento das amostras, conforme a Tabela 5.12.

Tabela 5. 10: Parâmetros cristalinos obtidos por DRX da poliamida 6 com três massas molares e seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila.

Amostra	X_c(%)	t(Å)
PA6C216	18,1	68,1
PA6B300	23,9	50,9
PA6B400	37,5	124,5
NANOC216 3%	55,2	109,5
NANOB300 3%	49,4	115,8
NANOB400 3%	35,6	143,3
NANOC216 5%	59,6	95,0
NANOB300 5%	50,7	128,7
NANOB400 5%	30,9	184,9

X_c – grau de cristalinidade

t – tamanho de cristalito

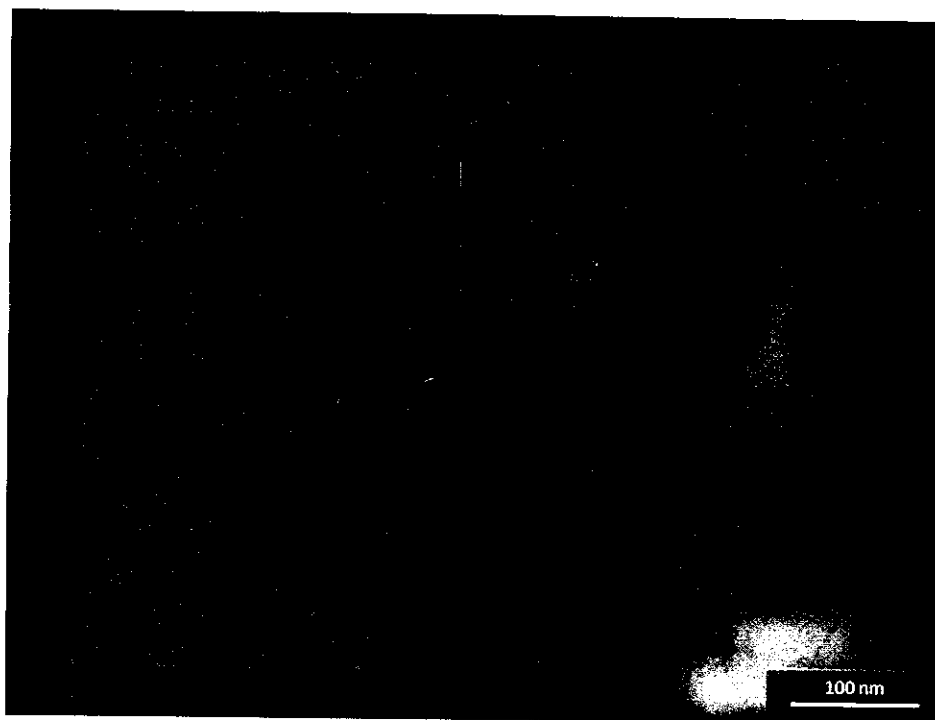
O Apêndice E apresenta os gráficos das curvas de difração deconvoluídas das amostras PA6C216 5% e PA6B400.

5.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

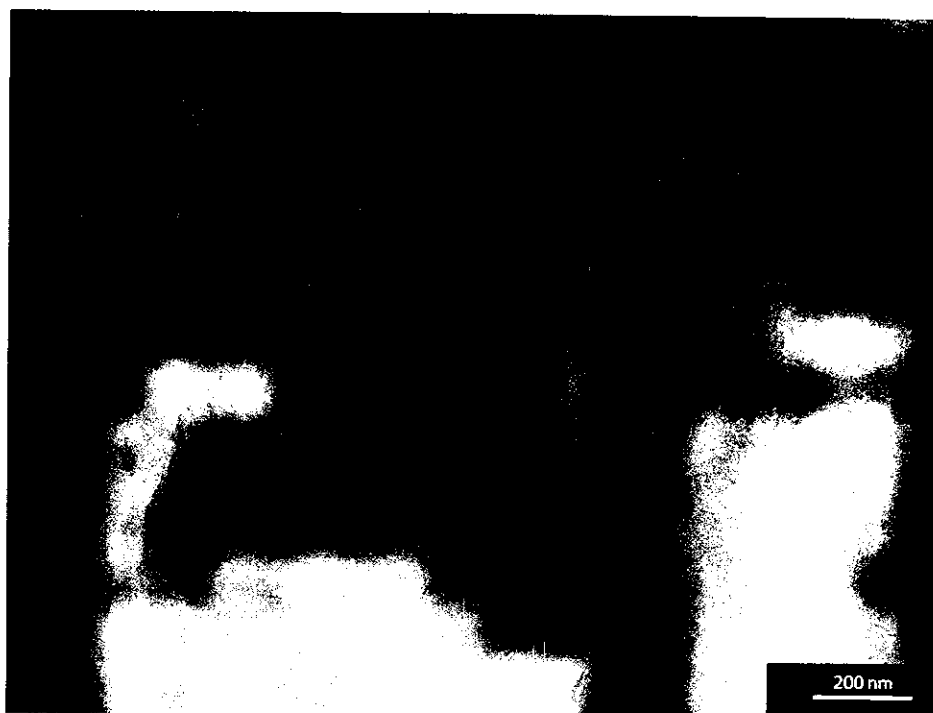
A microscopia eletrônica de transmissão permite analisar localmente a morfologia formada nos nanocompósitos e, portanto fornece uma representação de sua estrutura. As Figuras 5.12, 5.13, 5.14, 5.15, 5.16 e 5.17 ilustram as fotomicrografias da poliamida 6 com três massas molares e seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila.

As fotomicrografias dos nanocompósitos de PA6 C216 com 3% de OMMT (Figuras 5.12 a e b) e o sistema B300 com 5% de argila (Figura 5.15 a e b) mostram morfologias esfoliadas compostas de lamelas de argila bem distribuídas na matriz polimérica. O sistema PA6C216 com 5% de argila (Figuras 5.13 a e b) mostra uma morfologia parcialmente esfoliada com áreas contendo lamelas esfoliadas e pequenas áreas com estruturas intercaladas. Os nanocompósitos de PA6 B300 com 3% de OMMT (Figuras 5.14 a e b) apresenta também morfologia parcialmente esfoliada composta de lamelas e alguns aglomerados de argilas dispersos na matriz. Já os nanocompósitos PA6B400 com 3% e 5% de OMMT exibem morfologias esfoliadas compostas predominantemente de lamelas de argila bem distribuídas na matriz polimérica. De acordo com Fornes et al. (2001), a alta massa molar do polímero e, portanto, sua viscosidade mais alta contribui para uma maior tensão ou energia para separar as lamelas da argila. Já as matrizes de menores massas molares não permitem completa esfoliação.

Estes resultados corroboram com os resultados de difração de raios X, isto é, confirma que o uso das duas técnicas é importante na interpretação do tipo de nanocompósito formado.

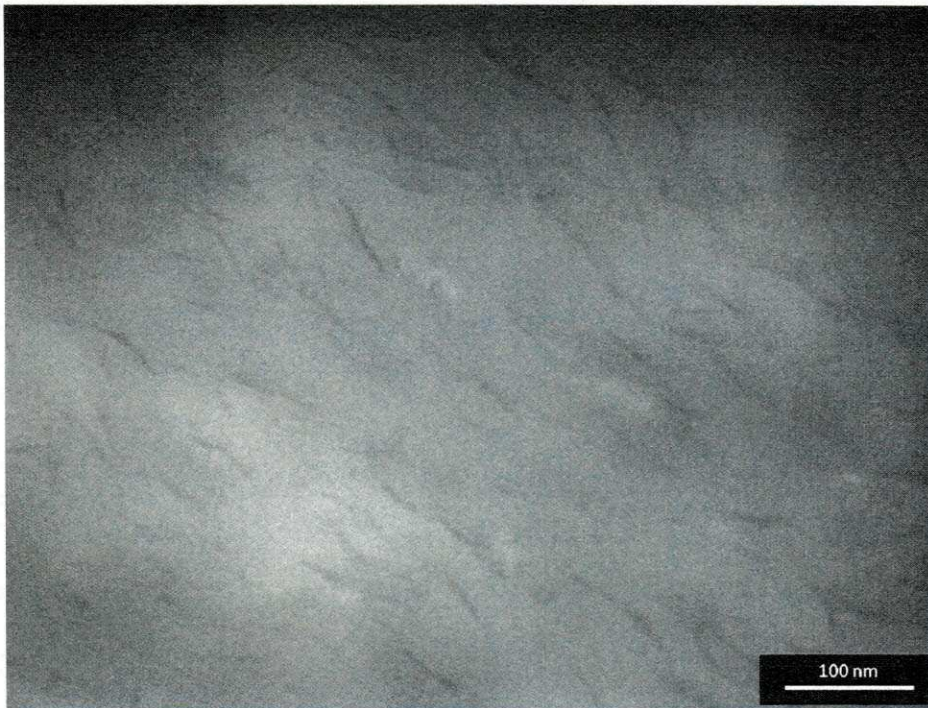


(a)

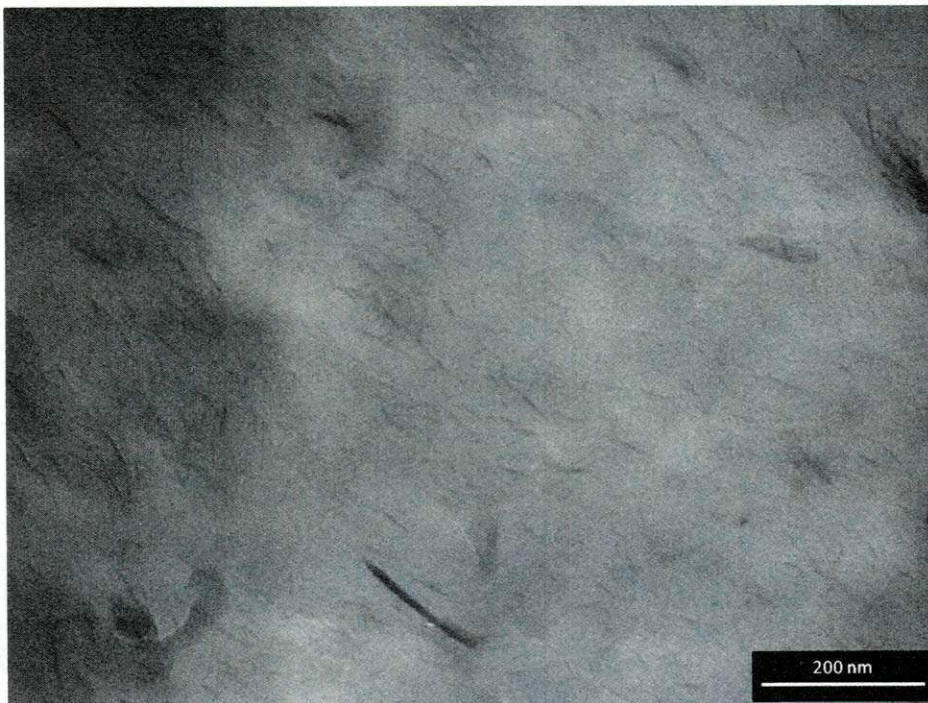


(b)

Figura 5. 12: Fotomicrografias de MET dos nanocompósitos de PA6 C216 com 3% de argila organofílica, com os aumentos de (a) 140kx e (b) 53kx.

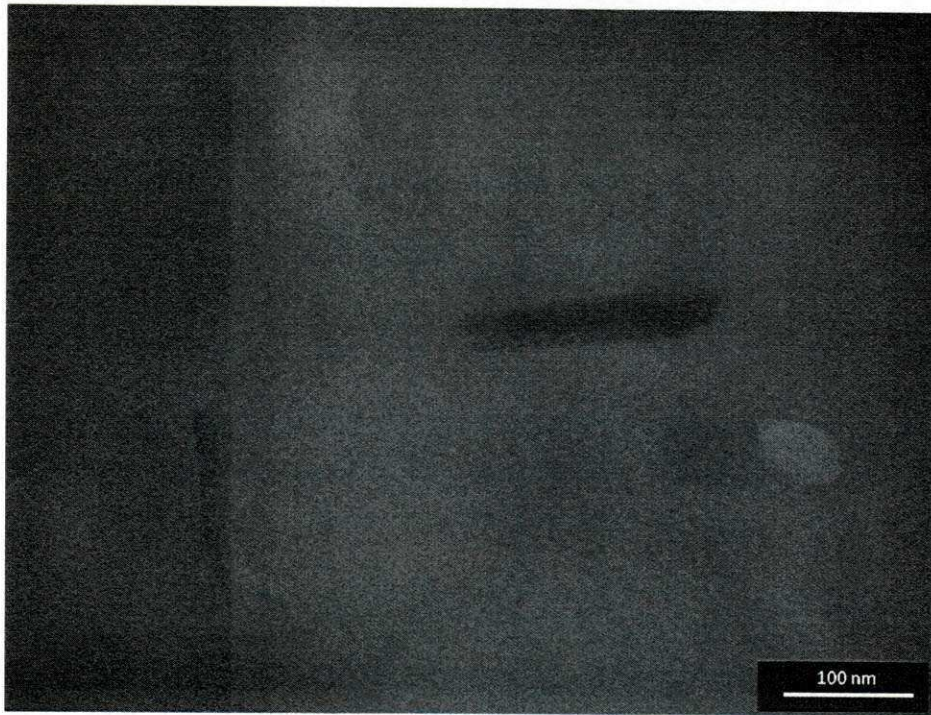


(a)

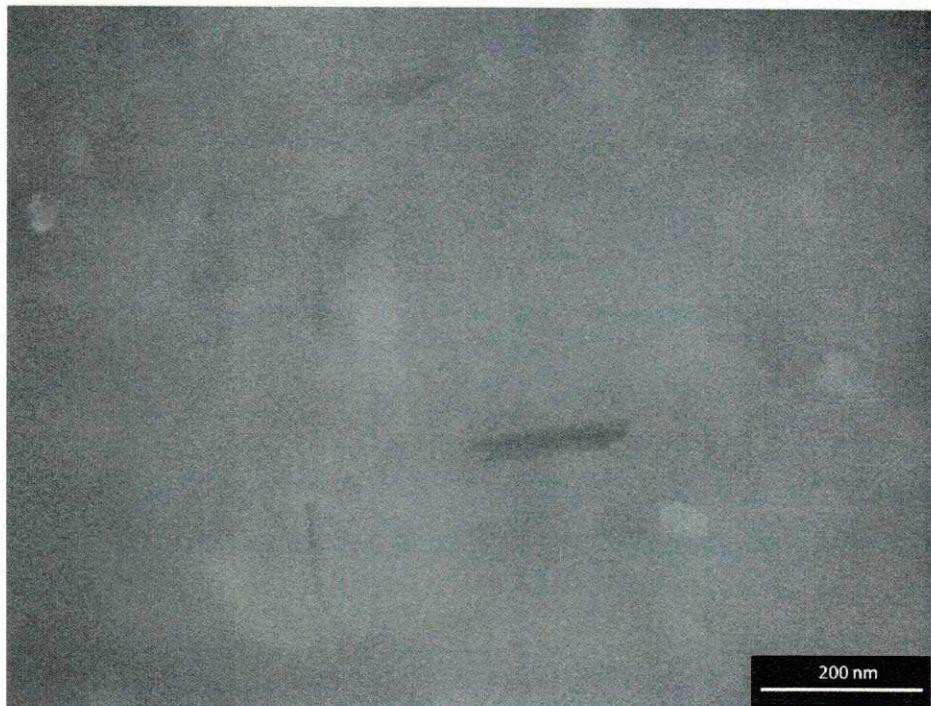


(b)

Figura 5. 13: Fotomicrografias de MET dos nanocompósitos de PA6 C216 com 5% de argila organofílica, com os aumentos de (a) 140kx e (b) 88kx.

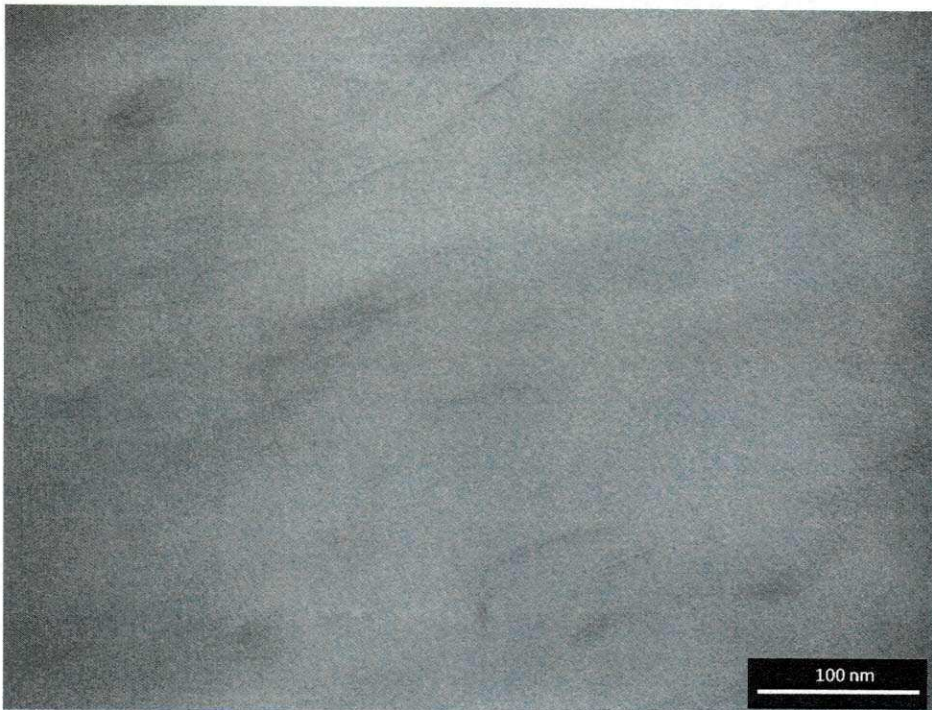


(a)



(b)

Figura 5. 14: Fotomicrografias de MET dos nanocompósitos de PA6 B300 com 3% de argila organofílica, com os aumentos de (a) 140kx e (b) 88kx.

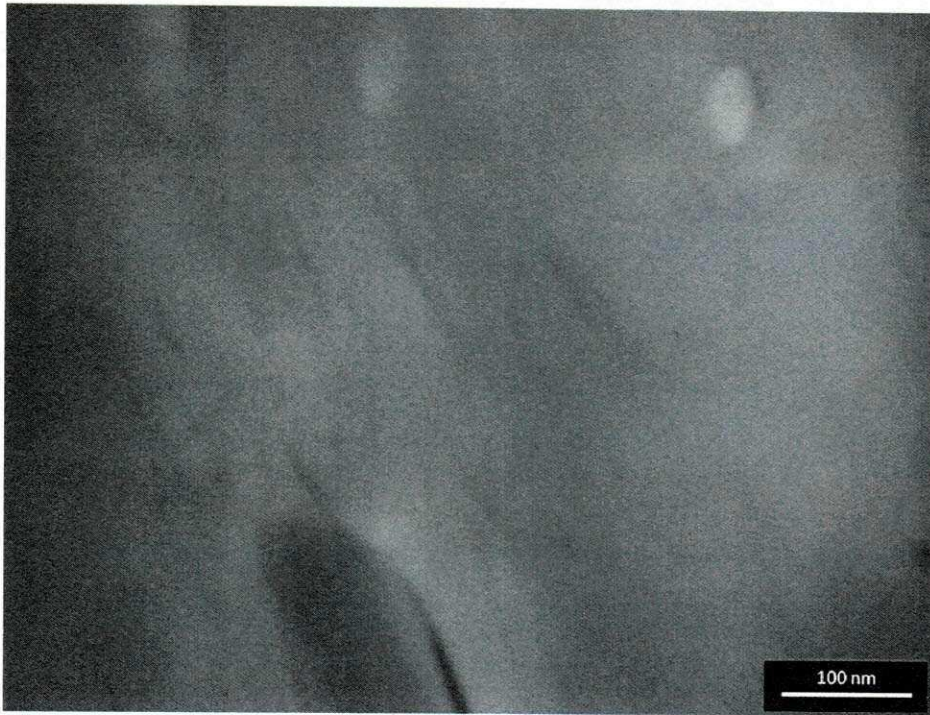


(a)

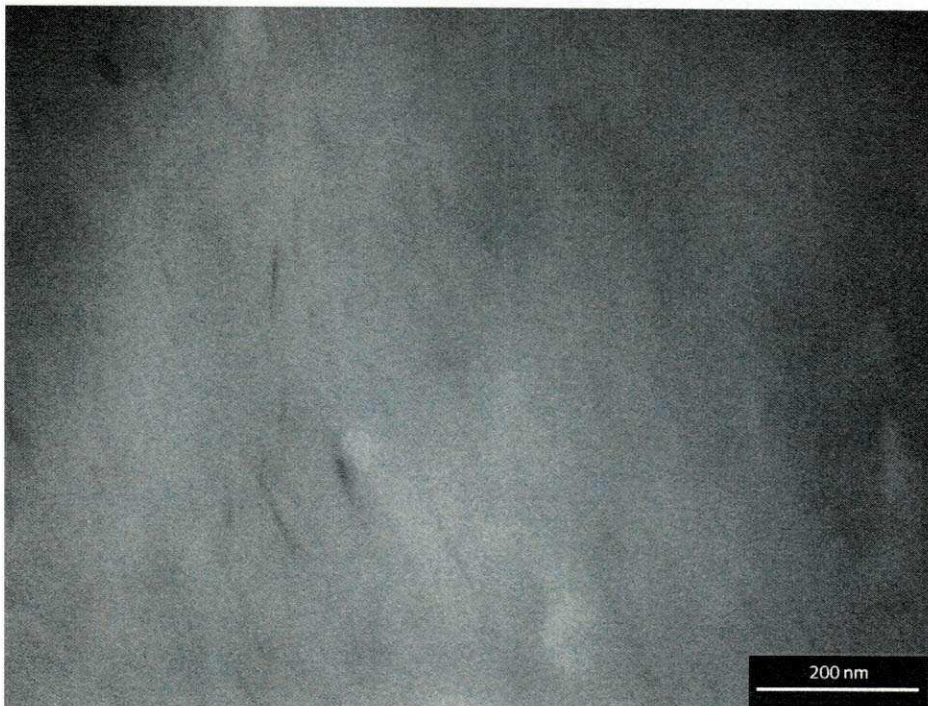


(b)

Figura 5. 15: Fotomicrografias de MET dos nanocompósitos de PA6 B300 com 5% de argila organofílica, com os aumentos de (a) 175kx e (b) 140kx.

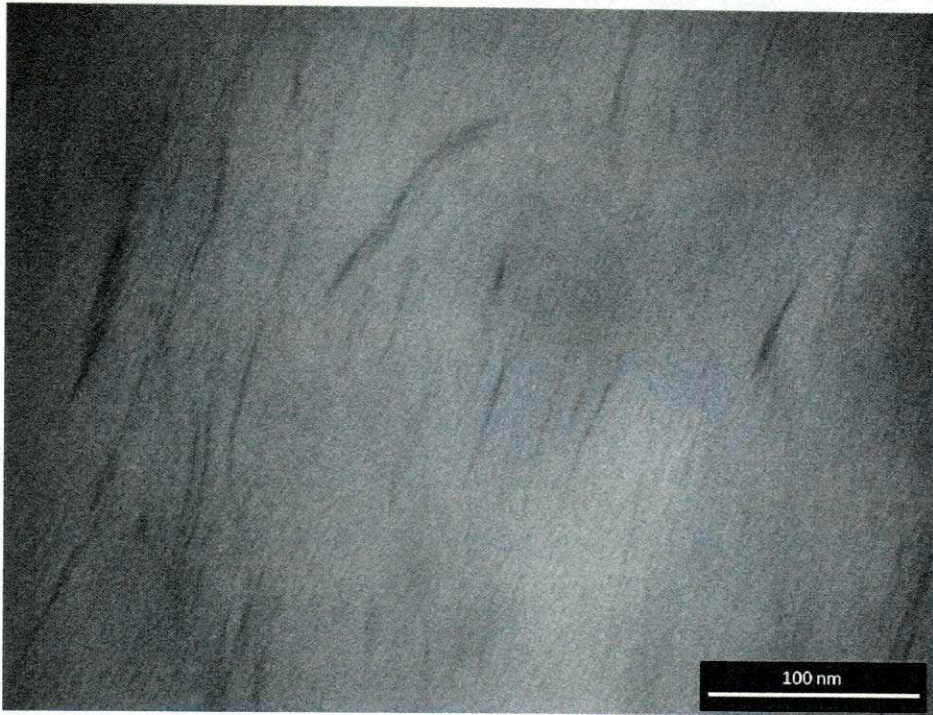


(a)

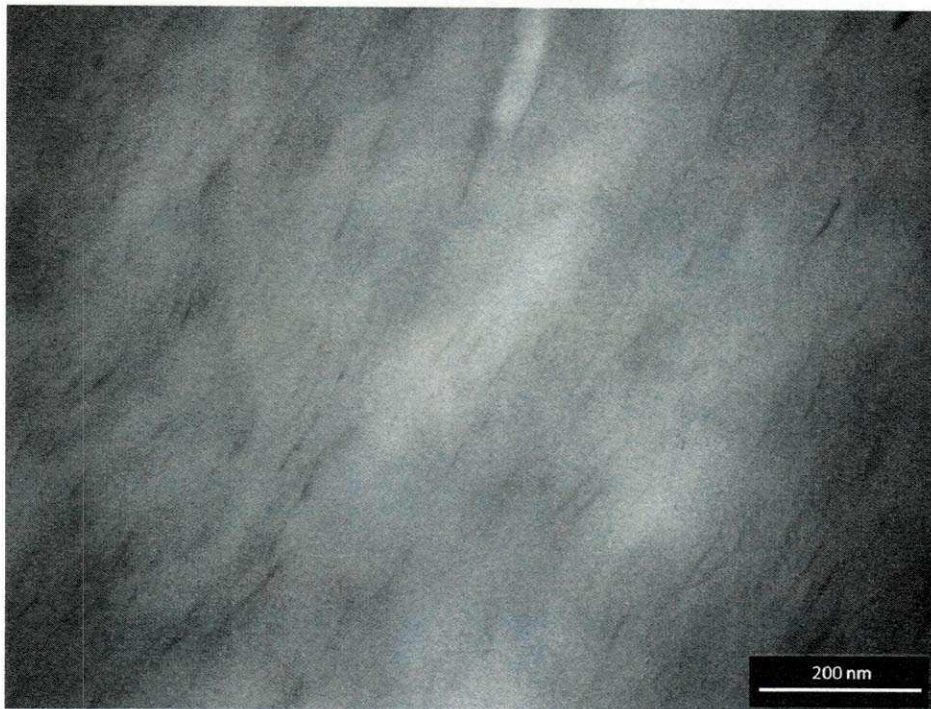


(b)

Figura 5. 16: Fotomicrografias de MET dos nanocompósitos de PA6 B400 com 3% de argila organofílica, com os aumentos de (a) 140kx e (b) 88kx.



(a)



(b)

Figura 5.17: Fotomicrografias de MET dos nanocompósitos de PA6 B400 com 5% de argila organofílica, com os aumentos de (a) 230kx e (b) 88kx.

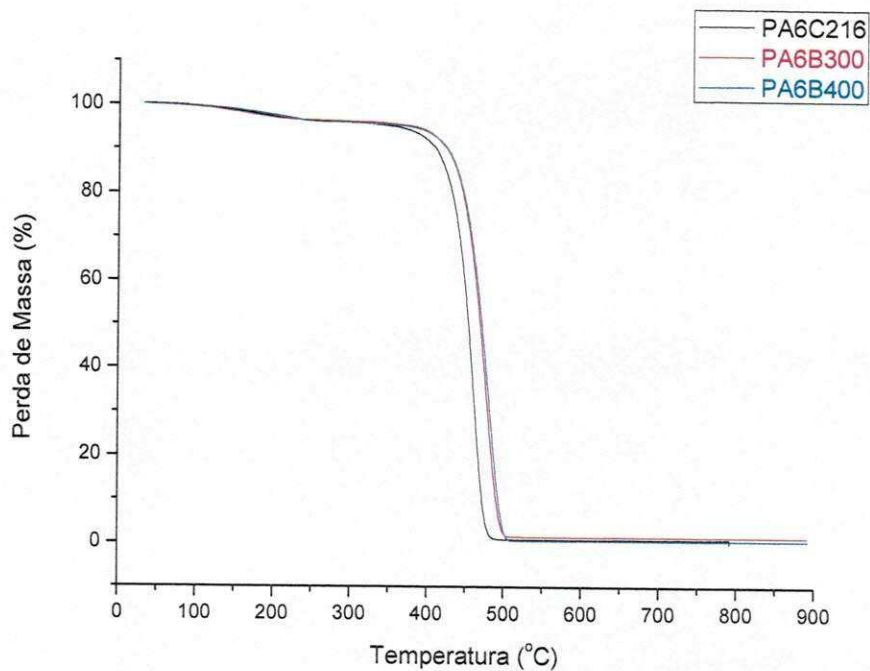
5.2.4 Termogravimetria (TG)

Os resultados de TG/DTG da PA6 com três massas molares e seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila são mostradas nas Figuras 5.18 (a), (b) e 5.19 (a) e (b) e na Tabela 5.11. Três características principais são importantes destacar: primeiro, todas as amostras apresentam o processo de decomposição, com o sistema B300 5% exibindo a maior estabilidade térmica; por exemplo, B300 5% começou a se degradar em cerca de 493 °C, enquanto que a temperatura de decomposição para as demais amostras foi abaixo de 480 °C; segundo, o processo de decomposição de todas as amostras, acontece na faixa de 375 - 475 °C, exceto para C216 3%, que começa a se decompor por volta de 350 °C. Este resultado implica que a decomposição da PA6 foi pouco afetada pela inclusão da argila nesta região e temperatura; terceiro, quando a temperatura estava acima de 350 °C, os nanocompósitos começaram a se decompor em temperatura mais alta do que a PA6 pura, indicando aumento da estabilidade térmica após a incorporação da argila organofílica.

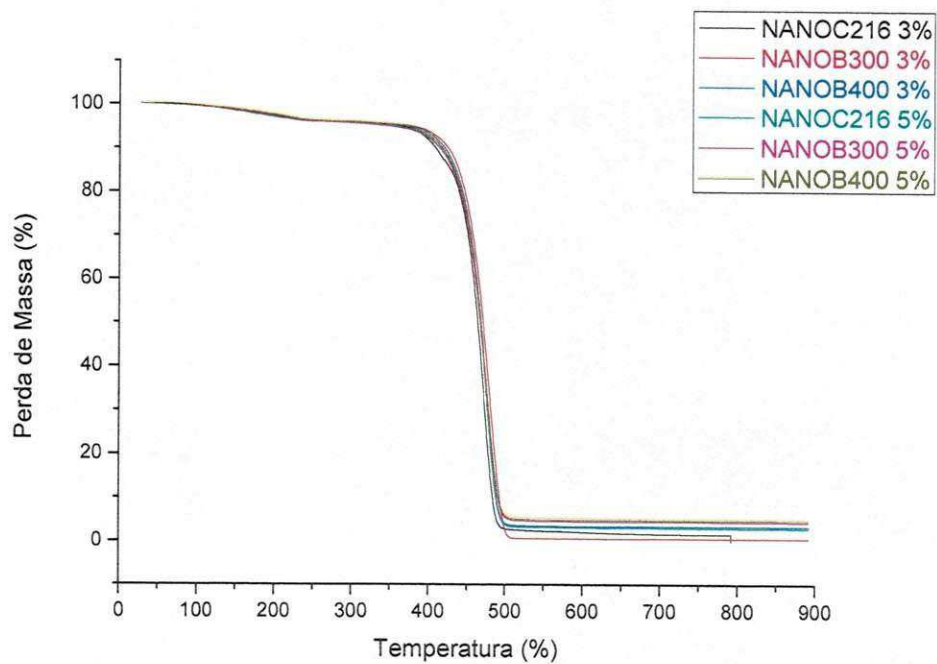
A observação do comportamento de decomposição semelhante exibido pelos nanocompósitos pode ser atribuído ao estado de dispersão das lamelas da argila dentro da matriz de PA6. O aumento da estabilidade térmica devido à perda de massa em temperaturas maiores da PA6 após a adição de 5% em peso de argila, possivelmente é uma consequência da dispersão desta em nanoescala, reduzindo a permeabilidade dos subprodutos na matriz da PA6 durante a etapa de aquecimento, ou seja, devido ao efeito de barreira promovido pelas lamelas da argila.

Os resultados das correspondentes derivadas TG (DTG) são mostrados na Fig. 5.12 (a, b). Observa-se que a TG apresenta um único pico com máximo de perda em massa, $T_{m\acute{a}x} = 430$ °C para as PA 6 puras. A presença da argila organofílica nas matrizes de PA6 mudou a $T_{m\acute{a}x}$ para ~480 °C em todos os nanocompósitos, ou seja, estabilidades superiores às do polímero puro, isto evidencia que os diferentes teores de argila influenciaram na estabilidade térmica dos materiais. Este comportamento está de acordo com Chiu et al.

(2005) que obtiveram resultados semelhantes com sistemas de poliamida 6/elastômero de poliolefinas/argila Cloisite 30B.

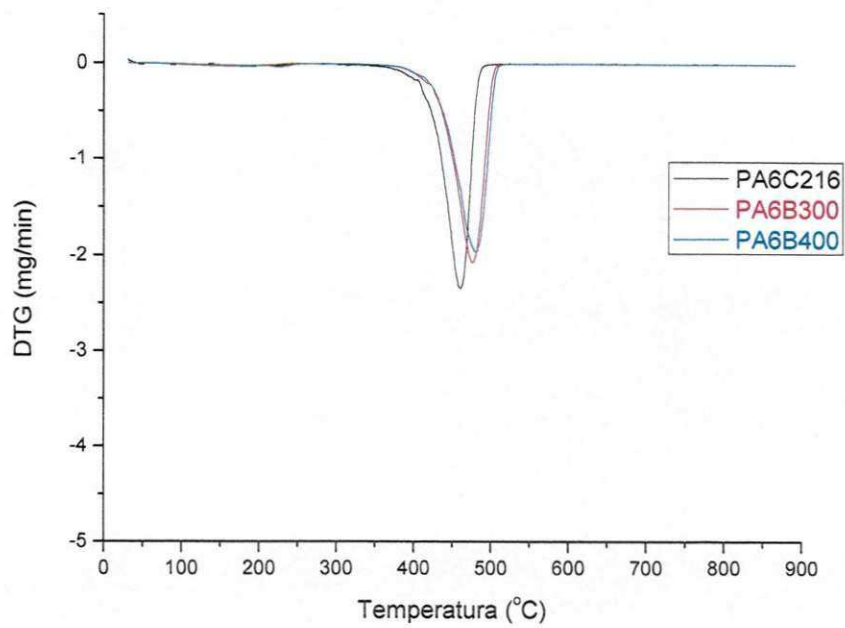


(a)

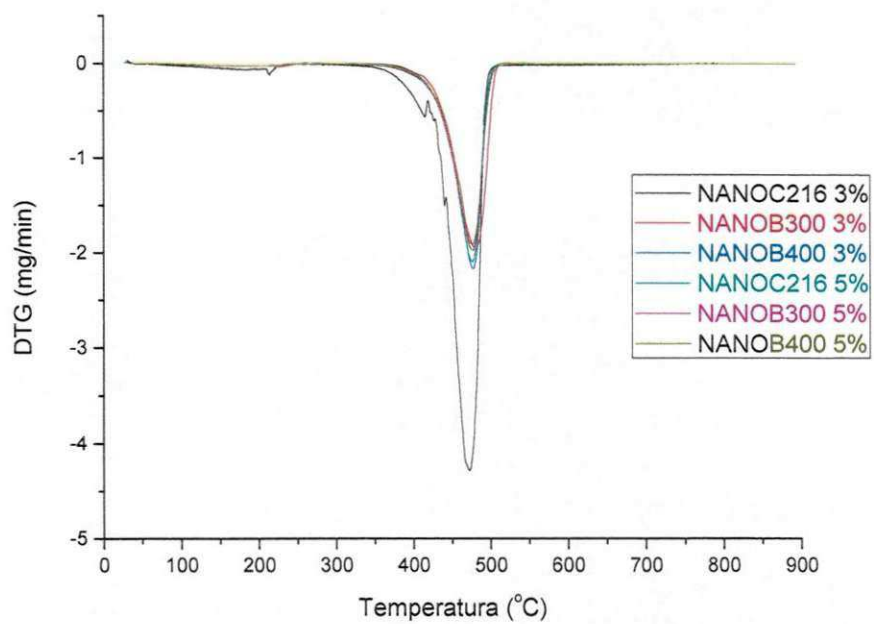


(b)

Figura 5.18: Curvas TG (a) da poliamida 6 com três massas molares e (b) seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila.



(a)



(b)

Figura 5. 19: Curvas DTG (a) da poliamida 6 com três massas molares e (b) seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila.

Tabela 5. 11: Resultados obtidos a partir da análise termogravimétrica da poliamida 6 com três massas molares e seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila.

Amostra	Teor de Argila %	Umidade %	Material orgânico %	Temperatura (pico) de Decomposição (°C)	Resíduos %
PA6216	0	3,7	95,3	461,9	0,9
	3	3,7	94,6	471,4	1,7
	5	3,9	93,3	475,9	2,8
PA6B300	0	3,7	94,9	477,2	1,4
	3	3,8	93,9	478,4	2,3
	5	3,8	91,8	475,9	4,4
PA6B400	0	4,0	95,5	478,4	0,5
	3	4,3	92,4	477,2	3,3
	5	3,9	91,3	475,9	4,8

5.2.5 Ensaio Mecânicos sob Tração e sob Impacto

A Tabela 5.12 mostra os resultados dos ensaios mecânicos sob tração e sob impacto Izod da poliamida 6 com três massas molares e seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila. Observa-se que os nanocompósitos apresentaram melhores propriedades mecânicas sob tração para as duas velocidades estudadas, quando comparadas às propriedades da poliamida 6, ou seja, provavelmente a argila atuou como uma carga reforçante aumentando a rigidez do sistema, como pode ser verificado por meio do módulo de elasticidade e da tensão no escoamento. Segundo Alexandre & Dubois (2000)

e Sinha Ray & Okamoto (2003), sistemas poliméricos contendo baixos teores de argila (<10%) exibem melhores propriedades mecânicas quando comparadas às propriedades da poliamida pura. A razão para essa ocorrência é a interação interfacial mais forte entre as camadas do silicato e a matriz. A melhoria da resistência à tração em nanocompósitos de poliamida/argila pode ser devido a distribuição uniforme das plaquetas de OMMT na matriz polimérica (MISHRA et al., 2009).

Os nanocompósitos analisados com velocidade de 50 mm/min, apresentaram módulos, tensões e deformações no escoamento, em geral, maiores em relação aos sistemas analisados com velocidade de 5 mm/min, corroborando com a literatura que evidencia que o material tracionado em velocidade menor, tem mais tempo para acomodação das moléculas (FORNES et al., 2001).

Com relação à resistência ao impacto, verifica-se que os nanocompósitos apresentaram redução nessa propriedade, isto é, perda de tenacidade, quando comparada com as poliamidas puras, o que pode ser atribuído à maior rigidez desses sistemas, e também verificado pelo aumento do módulo e da tensão no escoamento. Observa-se ainda, que à medida que se aumenta o percentual de argila na poliamida, a resistência ao impacto diminui. Estes resultados corroboram com outros da literatura conforme reportado por Chiu et al. (2005), Souza (2006). A incorporação de cargas minerais nos níveis necessários para produzir efeitos usuais, causa diminuição na tenacidade ou na resistência ao impacto dos compósitos (Trombini, 2004). Geralmente, melhores valores de tenacidade são alcançados com matrizes poliméricas de massas molares mais baixas ou com modificadores de impacto.

Tabela 5. 12: Propriedades mecânicas sob tração obtidas com velocidades de 5 e 50 mm/min, e Impacto Izod da poliamida 6 com três massas molares e seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila.

Amostra		Velocidade de deformação						Resistência ao Impacto Izod (J/m)
		5 mm/min			50 mm/min			
		Módulo (GPa)	Tensão no escoamento (MPa)	Deformação no Escoamento (%)	Módulo (GPa)	Tensão no Escoamento (MPa)	Deformação no Escoamento (%)	
Teor de Argila								
C216	0	2,9 ± 0,0	52,0 ± 0,5	3,5 ± 0,1	3,3 ± 0,0	67,7 ± 1,1	4,1 ± 0,4	40,8 ± 3,2
	3	3,5 ± 0,0	69,7 ± 0,9	4,0 ± 0,1	3,5 ± 0,1	66,4 ± 1,5	3,8 ± 0,4	33,9 ± 2,7
	5	4,3 ± 0,1	77,3 ± 1,0	3,4 ± 0,1	4,8 ± 0,1	81,2 ± 4,7	3,1 ± 0,3	16,9 ± 1,5
B300	0	3,0 ± 0,0	66,8 ± 0,8	4,1 ± 0,1	3,6 ± 0,0	75,1 ± 1,6	4,5 ± 0,1	32,4 ± 3,0
	3	4,0 ± 0,0	79,0 ± 1,0	3,9 ± 0,1	3,9 ± 0,1	86,0 ± 1,2	4,1 ± 0,1	24,0 ± 2,1
	5	4,3 ± 0,1	78,7 ± 1,5	3,9 ± 0,1	4,1 ± 0,2	85,1 ± 1,1	3,7 ± 0,2	14,3 ± 1,2
B400	0	3,1 ± 0,0	62,6 ± 1,1	3,7 ± 0,3	3,7 ± 0,1	72,4 ± 0,5	4,1 ± 0,2	25,5 ± 0,6
	3	3,7 ± 0,2	69,5 ± 1,9	3,9 ± 0,1	3,8 ± 0,2	75,9 ± 1,1	3,8 ± 0,1	22,4 ± 0,9
	5	4,2 ± 0,2	74,3 ± 1,3	3,4 ± 0,2	4,0 ± 0,2	82,3 ± 1,4	3,4 ± 0,1	21,0 ± 1,0

5.2.6 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

A incorporação de argila em polímeros geralmente aumenta a rigidez do material e, conseqüentemente, eleva os valores de HDT. A Tabela 5.13 mostra os dados obtidos para a temperatura de deflexão térmica da poliamida 6 e seus nanocompósitos. A argila aumentou consideravelmente os valores de HDT dos nanocompósitos, principalmente, os com 5% em peso de carga. Em geral, a HDT das poliamidas ficou na faixa de 96 °C em média e a dos nanocompósitos com 3% de argila, na faixa de 123 °C e com 5% de argila em torno de 174 °C. Do ponto de vista de aplicação, o aumento dessa propriedade, é muito importante. Os aumentos verificados nos sistemas C216 e B400 com 5% de carga evidenciam o efeito nucleante da argila no polímero.

A temperatura de deflexão térmica (HDT) é a temperatura na qual uma amostra de polímero deforma sob uma carga específica. Esta propriedade é aplicada em muitos aspectos dos projetos de engenharia e manufatura dos produtos. A incorporação de argila em nanoescala geralmente aumenta o HDT da PA6 (KOJIMA et al., 1993).

Shen et al., (2010) analisaram os efeitos da argila modificada organicamente nas propriedades mecânicas e térmicas de nanocompósitos de poliamida 6 reforçada com fibra de vidro, e concluíram que argila proporcionou um aumento de aproximadamente 65% no HDT do sistema PA6/argila e com a incorporação da fibra de vidro esse aumento foi bastante significativo.

Tabela 5. 13: Temperatura de deflexão térmica da poliamida 6 com três massas molares e seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila.

Amostras	Teor de Argila (%)	HDT (°C)
C216	0	102,1 ± 8,4
	3	152,6 ± 3,0
	5	193,7 ± 0,8
B300	0	89,4 ± 3,2
	3	106,7 ± 1,8
	5	129,4 ± 6,9
B400	0	97,6 ± 0,8
	3	110,0 ± 3,7
	5	199,3 ± 1,1

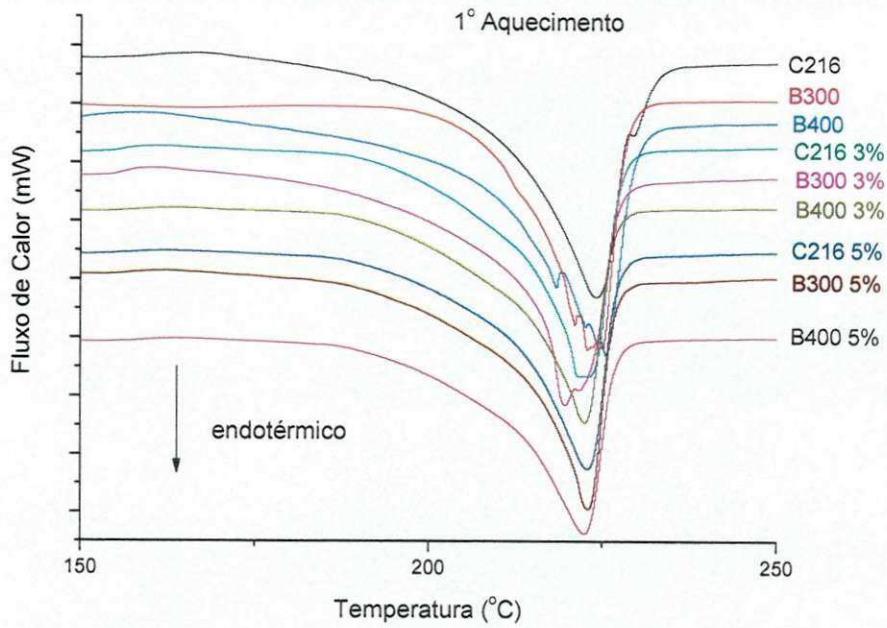
5.2.7 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 5.20 ilustra as curvas DSC da poliamida 6 e dos seus nanocompósitos. Na Figura (a) observa-se que as composições B300, B400, B300 3%, C216 3% e B300 5% apresentam comportamentos cristalinos diferentes das demais composições. Na Figura (b) as temperaturas de cristalização praticamente não são alteradas para todas as amostras. Já na Figura (c), observa-se que o pico de fusão apresenta um padrão bimodal do pico endotérmico em relação ao observado para a PA6 pura, sendo que esse padrão é visualizado com mais intensidade para as composições com teores crescentes de argila. O pico endotérmico denominado T_{m1} refere-se à forma cristalina α da PA6. A presença de um segundo pico endotérmico T_{m2} , a temperaturas ligeiramente inferiores à T_{m1} , está relacionado à forma cristalina γ da PA6.

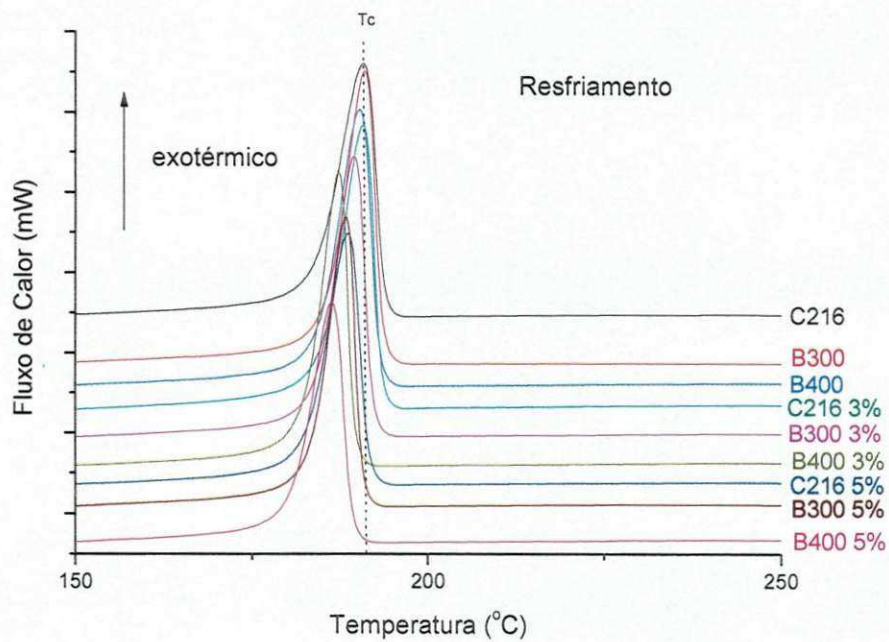
Essas temperaturas de fusão (T_{m1} e T_{m2}) sugerem que as formas cristalinas α e γ coexistem no nanocompósito. A forma cristalina γ pode estar associada ao menor grau de empacotamento dos domínios cristalinos. Portanto, os menores valores de T_m dos nanocompósitos podem refletir

alterações na dimensão lamelar e na distribuição dos cristalitos de PA6 (González et al., 2006; Li et al., 2007; Oliveira, 2011).

Quanto à temperatura de cristalização da PA6, fase semicristalina do nanocompósito, a Tabela 5.14 ilustra, de modo geral, que a argila praticamente não alterou os valores de T_c em relação à poliamida pura, pois os valores são muito próximos. Essa aproximação nos resultados pode ser atribuída à interação da argila com a fase da poliamida de forma a restringir a mobilidade das cadeias poliméricas (Yu et al., 2007).

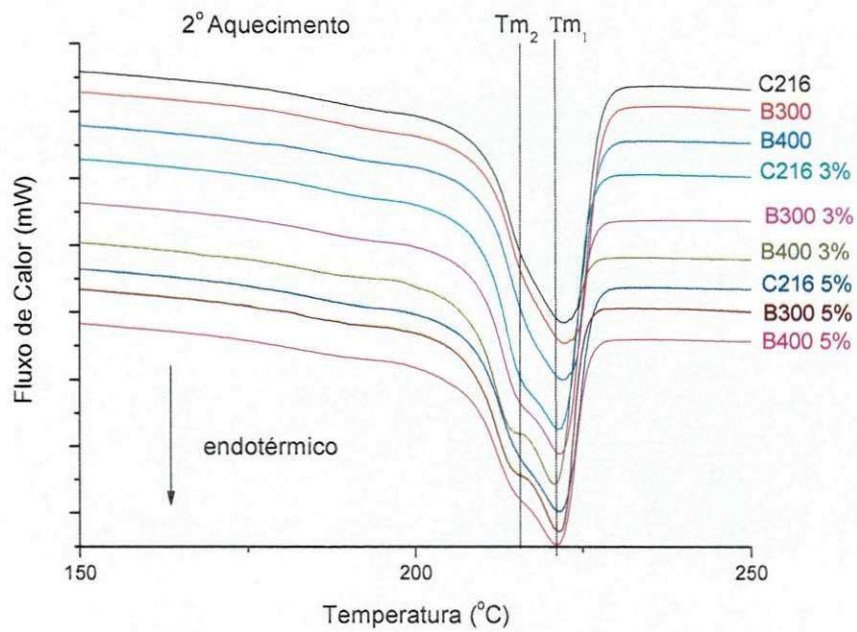


(a)



(b)

Figura 5.20: Curvas DSC (a) primeiro aquecimento, (b) resfriamento e (c) segundo aquecimento da poliamida 6 com três massas molares e seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila.



(c)

Figura 5. 20: Curvas DSC (a) primeiro aquecimento, (b) resfriamento e (c) segundo aquecimento da poliamida 6 com três massas molares e seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila. (continuação)

Tabela 5. 14: Propriedades térmicas obtidas a partir das curvas DSC durante os aquecimentos.

AMOSTRAS	Teor de Argila (%)	1º Aquecimento			Resfriamento		2º Aquecimento		
		T _{m1} (°C)	X _{c1} (%)	ΔH _{m1} (J/g)	T _c (°C)	ΔH _{c1} (J/g)	T _{m2} (°C)	X _{c2} (%)	ΔH _{m2} (J/g)
PA6C216	0	224,3	46,5	87,5	190,8	66,8	222,1	38,2	71,9
	3	221,4	37,2	69,9	190,7	65,2	223,0	36,1	67,8
	5	222,9	33,6	66,4	188,6	59,2	221,3	32,6	64,6
PA6B300	0	222,9	34,3	64,4	191,0	65,7	221,6	32,1	60,4
	3	219,8	42,1	61,6	189,5	59,8	221,6	36,2	70,1
	5	222,9	35,8	70,9	188,3	58,3	221,4	33,5	66,3
PA6B400	0	225,5	47,3	88,9	190,3	64,9	221,9	39,7	74,7
	3	222,5	32,6	63,2	187,3	58,3	220,8	32,7	63,4
	5	222,6	30,9	61,2	186,2	57,6	221,1	33,7	66,8

T_m = Temperatura do pico de fusão;

ΔH_c = Entalpia de cristalização;

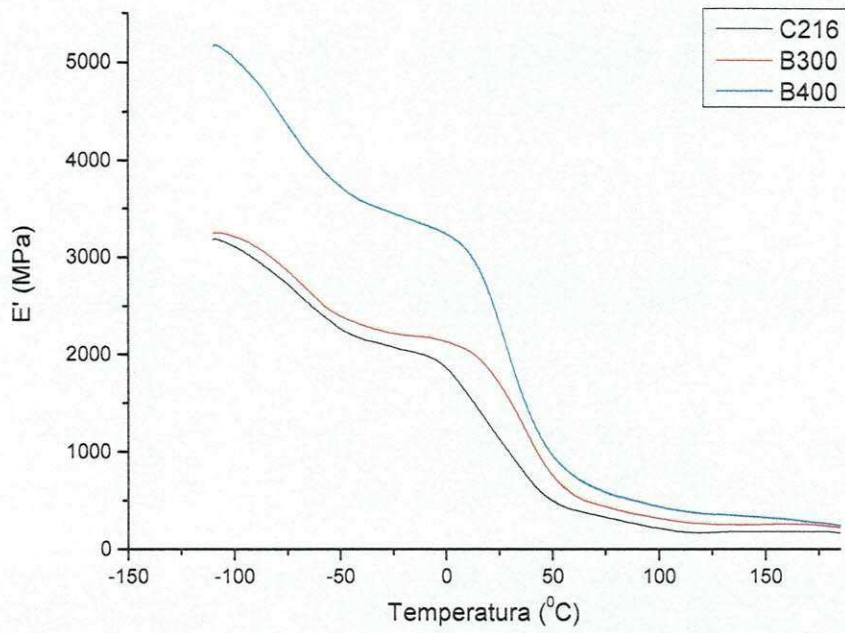
ΔH_m = Entalpia de fusão;

X_c = Grau de cristalinidade, ΔH_F/ΔH_{F100%}; ΔH_{F100} = Entalpia de fusão da PA6, 100% cristalina, 188 J/g (Kohan, 1995)

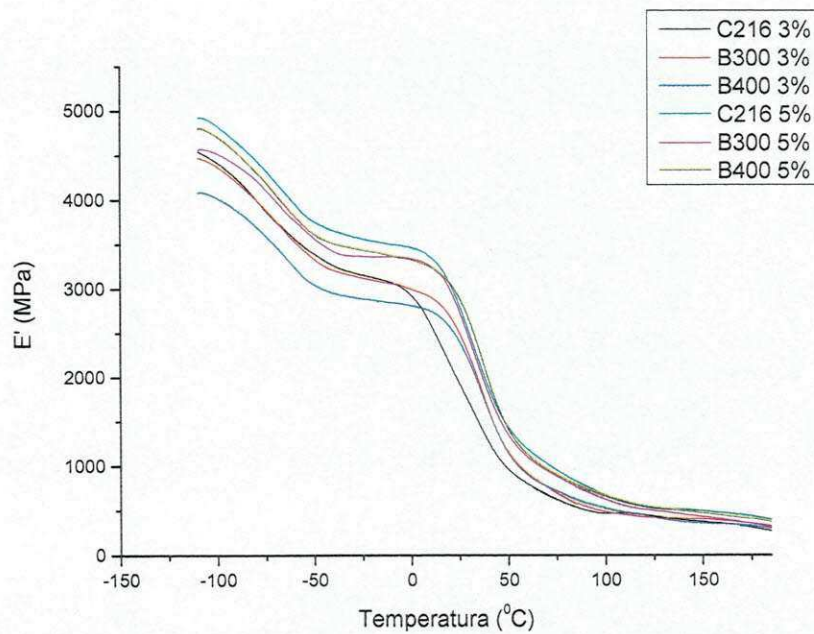
5.2.8 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

A técnica de análise térmica dinâmico-mecânica, DMTA, foi utilizada para a determinação de transições, que normalmente são mais difíceis de serem detectadas por técnicas convencionais estáticas como DSC (ARAÚJO, 2001).

As Figuras 5.21, 5.22 e 5.23 ilustram os resultados obtidos por DMTA para a poliamida 6 com três massas molares e seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila. Observa-se, em geral, que a incorporação da argila organofílica, nas matrizes poliméricas de poliamida 6, melhora a rigidez do sistema (E') e diminui o $\tan \delta$, (amortecimento) independentemente de suas massas molares, confirmando o efeito reforçante da argila no polímero, que pode estar relacionado com a forte interação entre a matriz e a argila organofílica. Observa-se também que a T_g da poliamida aumenta com a introdução da argila. Todos os nanocompósitos mostram um aumento significativo no módulo (E') em todas as temperaturas, ou seja, este comportamento indica melhoramento da estabilidade mecânico-térmica destes materiais em altas temperaturas. Como já mencionado, a principal razão para o melhoramento de todas estas propriedades nos nanocompósitos é a interação interfacial mais forte entre a matriz e o silicato em camada, comparada aos sistemas convencionais reforçados com carga. A Tabela 5.15 apresenta os resultados obtidos por DMTA para poliamida 6 com três massas molares e seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila. Os picos em $\tan \delta$ definem a temperatura de transição dos componentes. Para as poliamidas foram encontradas duas transições. As primeiras podem estar relacionadas às relaxações β e é atribuída à mobilidade resultante da atração entre o H de uma cadeia molecular e os grupos C=O da outra cadeia. As segundas transições seriam as próprias T_{gs} , atribuídas às relaxações α , conforme literatura (KHANNA, 1992).

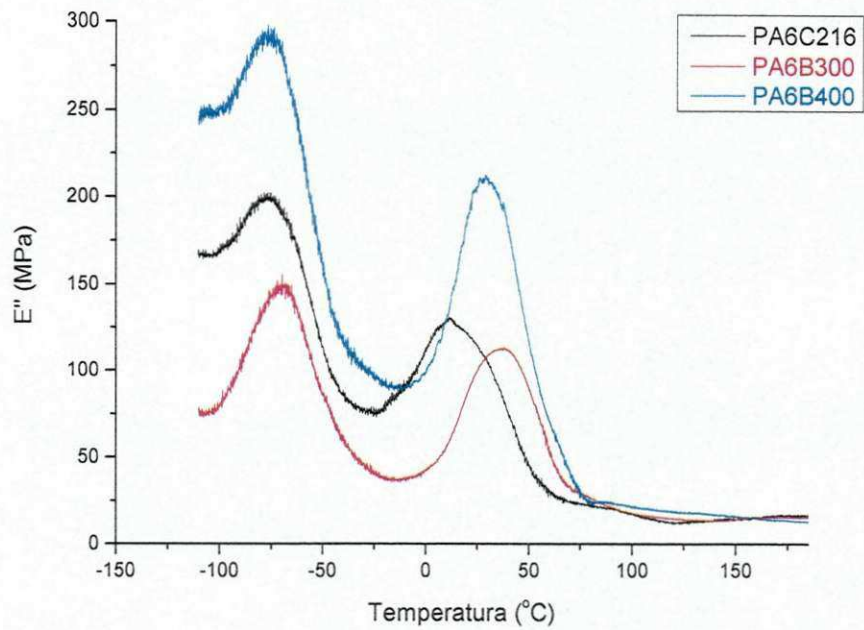


(a)

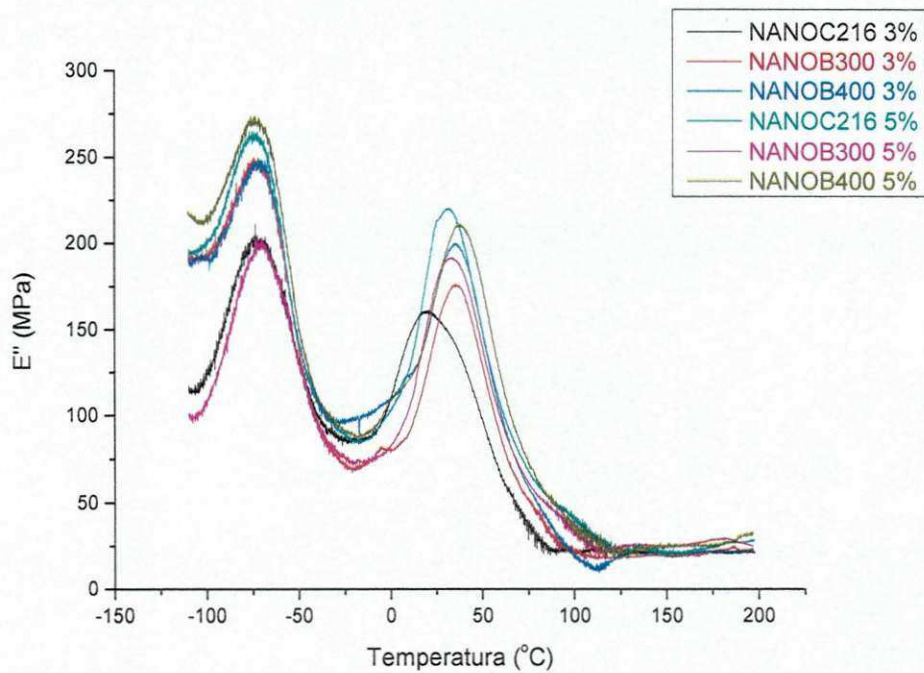


(b)

Figura 5.21: Curvas de DMTA: E' (módulo de armazenamento) (a) da poliamida 6 com três massas molares e (b) seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila.

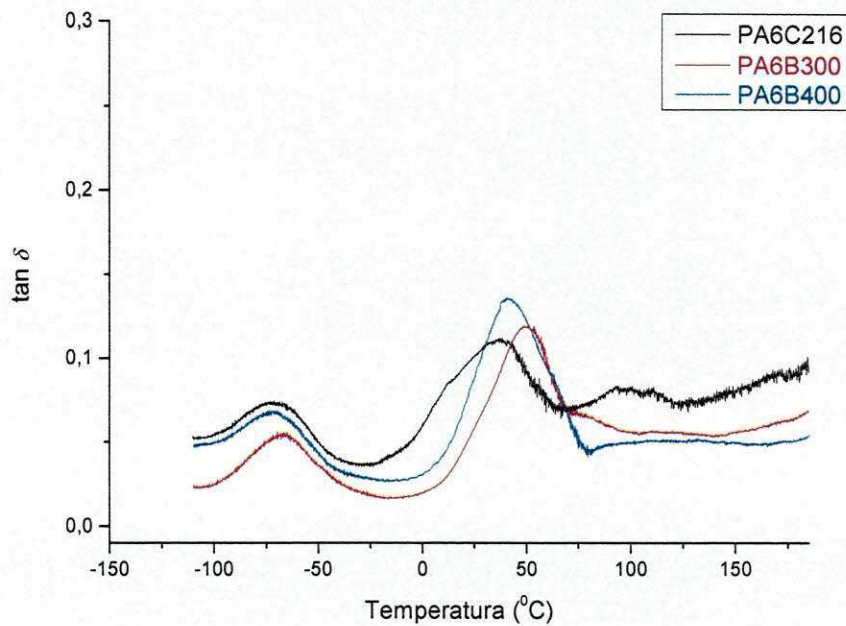


(a)

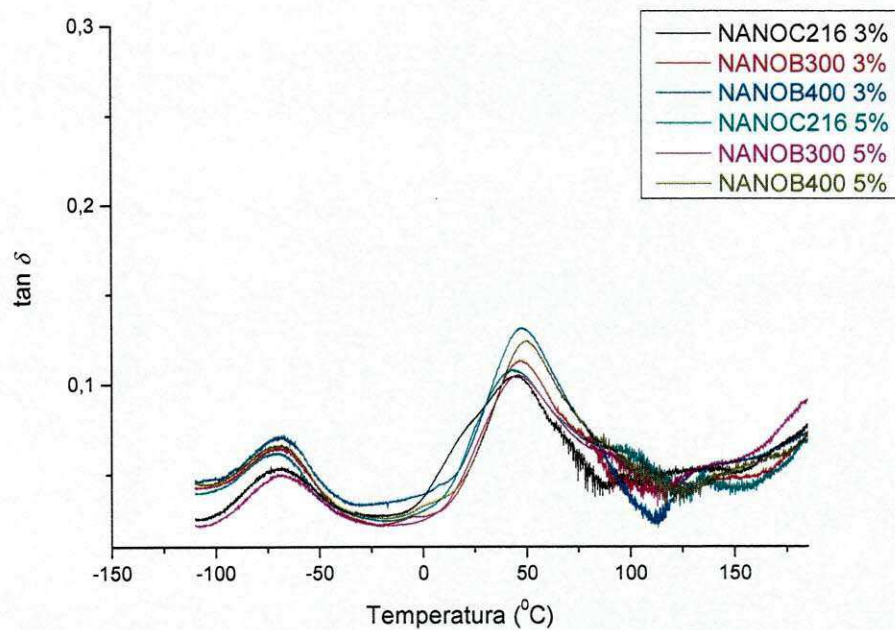


(b)

Figura 5.22: Curvas de DMTA: E'' (módulo de perda) (a) da poliamida 6 com três massas molares e (b) seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila.



(a)



(b)

Figura 5. 23: Curvas de DMTA: $\tan \delta$ em função da temperatura (a) da poliamida 6 com três massas molares e (b) seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila.

Tabela 5. 15: Temperaturas de transição vítrea e transição secundária obtidas por DMTA da poliamida com três massas molares e seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila.

Material	Teor de Argila %	Temperatura de transição secundária (°C)	Temperatura de transição vítrea (T_g)
C216	0	-70,6	37,4
	3	-69,3	44,4
	5	-70,1	43,1
B300	0	-68,4	49,7
	3	-70,1	47,1
	5	-69,3	45,8
B400	0	-71,5	41,4
	3	-69,3	47,1
	5	-69,7	49,7

5.2.7 Conclusões

- Nos testes reológicos ficou evidenciado que as matrizes de massas molares maiores e também o maior teor de argila apresentaram viscosidades mais altas em relação as demais (com 3%) e ainda que as viscosidades dos nanocompósitos são menores do que a da PA6.
- Nos ensaios de DRX, o pico da argila organofílica desapareceu quando incorporada na poliamida 6, indicando que aparentemente todos os sistemas apresentaram estrutura esfoliada e/ou parcialmente esfoliada. Na primeira etapa do estudo, também foram verificados resultados semelhantes.
- As fotomicrografias de MET confirmaram estruturas esfoliadas e/ou parcialmente esfoliadas.

- Por termogravimetria, os nanocompósitos apresentaram estabilidades superiores às do polímero puro.
- Os nanocompósitos com 5% de argila apresentaram melhores propriedades mecânicas sob tração quando comparados com os nanocompósitos com 3% e com as poliamidas puras.
- O aumento da massa molar da poliamida influenciou nas propriedades (módulo, tensão e a deformação no escoamento) para as duas velocidades de deformação estudadas.
- Os nanocompósitos apresentaram valores de HDT significativamente maiores do que os da poliamida 6 pura.
- Nas análises de DMTA, os nanocompósitos mostraram aumentos significativos no módulo em todas as temperaturas, indicando melhoramento da estabilidade mecânico-térmica dos materiais.

Portanto, conclui-se que o objetivo da pesquisa foi alcançado. Ficou evidenciada a obtenção de nanocompósitos com argila organofílica regional, competitivos com os nanocompósitos reportados na literatura e produzidos com argila importada. As variadas condições de processamento, as três massas molares diferentes da poliamida 6 e os dois teores de argila influenciaram na estrutura e propriedades dos sistemas. A argila regional utilizada foi de fundamental importância nas propriedades finais obtidas, contribuindo, por exemplo, para um aumento expressivo na HDT, ou seja, de até 100% em alguns sistemas.

SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- Estudar o efeito da argila organofílica na cristalinidade da poliamida 6 e dos nanocompósitos;
- Estudar a inflamabilidade da poliamida 6 e dos nanocompósitos com argila organofílica;
- Desenvolver nanocompósitos com outros tipos de sais quaternários de amônio;
- Estudar o efeito da higroscopicidade nas propriedades de nanocompósitos de poliamida 6 com argila organofílica;
- Estudar o efeito de modificador de impacto de modo a se obter balanço de propriedades: rigidez e impacto dos nanocompósitos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, S. F. **Recursos minerais do Brasil**, Ed. Edgard Blucher, 2ª edição, São Paulo: 1973. vol. 1, p. 256.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. **Polymer-layered silicate nanocomposites; preparation, properties and uses of a new class of montmorillonite, materials**. Materials Science and Engineering, vol. 28, p. 1–63, 2000.

ANDRADE, D. L. A. C. S. **Desenvolvimento de nanocompósitos polipropileno/bentonita através da técnica de intercalação por fusão**. 2003. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

ARAÚJO, E. M. **Tenacificação da poliamida 6 com ABS por meio da técnica de compatibilização in situ com o uso de copolímeros acrílicos reativos**. 2001. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.

ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C.; LIRA, H. L.; CARVALHO, L. H.; ÁVILA JR., M. M.; PONTES, M. K. G. & ARAÚJO, I. S. **The influence of organo-bentonite clay on the processing and mechanical properties of nylon 6 and polystyrene composites**. Materials Science and Engineering B, vol. 112, p. 175-178, 2004.

ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A.; OLIVEIRA, A. D.; ARAÚJO, H. L. D.; ARAÚJO, K. D.; BARBOSA, R. **Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos com matrizes poliméricas de polietileno e nylon6. Parte 1: comportamento mecânico**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol.16, n.1, p. 38-45, 2006.

ARAÚJO, E. M.; BARBOSA, R.; OLIVEIRA, A.D.; MORAIS, C. R. S.; MELO, T. J. A. & SOUZA, A. G. **Thermal and mechanical properties of PE/organoclay nanocomposites**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 87, n.3, p. 811-814, 2007.

ASTM D256-02: **“Standard Test Methods Determining the Pendulum Impact of Notched Specimens of Plastics”** - Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, 2002.

ASTM – D638-02: **“Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics”** Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, 2002.

ASTM D648-01: **“Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position”** Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, 2002.

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; MAIA L. F.; PEREIRA, O. D.; MELO, T. J. A. **Morfologia de nanocompósitos de polietileno e poliamida-6 contendo argila nacional**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 16, n.3, p. 246-251, 2006.

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. & ITO, E. N. **Comparison of flammability behavior of polyethylene/Brazilian clay nanocomposites and polyethylene/flame retardants**. Materials Letters, vol. 61, p. 2575-2578, 2007.

BARBOSA, R. **Estudo da modificação de argilas bentoníticas para aplicação em nanocompósitos de polietileno**. 2009. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

BENSON, S. W.; NANGIA, P. S. **Some unresolved problems in oxidation and combustion**. Accounts of Chemical Research, 12, 223 - 228, 1979.

CÁRDENAS, M. Á.; LÓPEZ, D. G.; GARCÍA-VILCHEZ, A.; FERNÁNDEZ, J. F. MERINO, J. C.; PASTO, J. M. **Synergy between organobentonite and nanofillers for polymer based fire retardant applications.** Applied Clay Science, vol. 45, p. 139–146, 2009.

CATÁLOGO TECHNYL POLIAMIDAS 6, 66 e 6/66. Rhodia Engineering Plastics, versão 2, 2002.

CATÁLOGO POLYFORM, 2002.

CATÁLOGO VETEC.

CERVANTES-Uc JM, CAUICH-RODRIGUEZ JV, VAZQUEZ-TORRES H, GARFIASMESIAS LF, PAUL DR. **Modification of montmorillonite with cationic surfactants. Thermal and chemical analysis including CEC determination.** Thermochimica Acta, vol. 457(1–2), p. 92–102, 2007.

CHIU, F. C.; LAI, S. M.; CHEN, Y. L.; LEE T. H. **Investigation on the polyamide 6/organoclay nanocomposites with or without a maleated polyolefin elastomer as a toughener.** Polymer, vol. 46, p. 11600–11609, 2005.

CHEN, S. C.; CHEN, H. L. and HSU, P. M. **Effect of Molding Condition on Mechanical Properties of Injection Molded Nylon6-Clay Nanocomposites.** Journal of Reinforced Plastics and Composites, vol. 27, p. 1381-1395, 2008.

CHO, J. W. & PAUL, D. R. **Nylon 6 nanocomposites by melt compounding.** Polymer, vol. 42, p. 1083-1094, 2001.

DAVIS R. D, GILMAN J. W, SUTTO T. E, CALLAHAN J. H, TRULOVE P. C, De LONG H. C. **Improved Thermal Stability of Organically Modified Layered Silicates.** Clays and Clay Minerals, vol. 52(2), p. 171-179, 2004.

DENNIS, H. R.; HUNTER, D. L.; CHANG, D.; KIM, S.; WHITE, J. L.; CHO, J. W and PAUL, D. R. **Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites.** Polymer, vol. 42, p. 9513-9522, 2001.

DÍAZ, V. F. R. **Preparação a nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas.** 1994. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

DÍAZ, V. F. R. **Preparation of organophilic clays from a Brazilian smectitic clay.** Key Engineering Materials, vol. 189-191, p. 203-207, 2001.

DONG, W.; ZHANG, X.; LIU, Y.; WANG, Q.; GUI, H.; GAO, J.; SONG, Z.; LAI, J.; HUANG, F.; QIAO, J. **Flame retardant nanocomposites of polyamide 6/clay/silicone rubber with high toughness and good flowability.** Polymer, vol. 47, p. 6874-6879, 2006.

DREIBLAT, A.; EISE, K. **Intermeshing corotating twin-screw extruders.** In: **RAUWENDALL, C.** (Ed). Mixing in Polymer Processing. New York: Marcel Dekker, 241-265, 1991.

DURAN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. **Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação.** São Paulo: Artliber Ed. Ltda., 2006, 208p.

ESTEVES, A. C. C.; TIMMONS, ANA BARROS; TRINDADE, T. **Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos.** Quimica Nova, vol. 27: 5, p. 798-806, 2004.

FILHO, F. G. R.; JUNIOR, M. M. A.; SANTANA, L. L.; MELO, T. J. A.; SILVA, S. M. L. **Nanocompósitos PP/bentonita verde lodo. I – Influência da**

modificação e teor de argila nas propriedades mecânicas. Revista Matéria, vol. 10, n. 1, p. 24–30, 2005.

FORNES, T. D.; YOON, P.J.; KESKKULA H.; PAUL, D. R. **Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight.** Polymer, vol. 42, p. 9929-9940, 2001.

FORNES, T. D. & PAUL, D. R. **Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites.** Polymer, vol. 44, p. 3945–3961, 2003.

FORNES, T.D.; HUNTER, D.L.; PAUL, D.R. **Nylon 6 nanocomposites from alkylammonium modified clay: The role of alkyl tails on exfoliation.** Macromolecules, vol. 37, p. 1793-1798, 2004.

FUJIWARA, S.; SAKAMOTO, T. **Method for Manufacturing a Clay-Polyamide Composite.** Kokai Patent Application, no. SHO 51, 1976 (109998).

GOITISOLO, I.; EGUIAZA´ BAL, J. I.; NAZA´ BAL, J. **Effects of reprocessing on the structure and properties of polyamide 6 nanocomposites.** Polymer Degradation and Stability, vol. 93, p. 747–1752, 2008.

GOMES, A. C. O.; SOARES, G. B.; PARANHOS, C. M.; OLIVEIRA, M. G.; OLIVEIRA, M. **Estudo da estrutura cristalina de misturas poliamida 6/borracha nitrílica.** Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu-PR, 2009.

GONZÁLEZ, T. V.; SALAZAR, C. G.; ROSA, J. R. & GONZÁLEZ, V. G. **Nylon 6/organoclay nanocomposites by extrusion.** Journal of Applied Polymer Science, vol. 108, vol. 5, p. 2923-2933, 2008

HAUSER, E. A. **Clay complexes with conjugated unsaturated aliphatic compounds of four to five carbon atoms**. United States Patent Office. 1960, (2,951,087).

HEJAZI, I.; SEYFI, J.; SADEGHI, G. M. M.; DAVACHI, S. M. **Assessment of rheological and mechanical properties of nanostructured materials based on thermoplastic olefin blend and organoclay**. *Materials and Design*, vol. 32, p. 649–655, 2011.

JORDAN, J. W. **Organophilic bentonites I: swelling in organic liquids**. *Journal of Physical Chemistry*, vol. 53, p. 294-306, 1949.

KASHIWAGI, T.; HARRIS Jr, R. H.; ZHANG, X.; BRIBER, R. M.; CIPRIANO, H. B.; RAGHAVAN, S. R.; AWAD, W. H.; SHIELDS, R. J. **Flame retardant mechanism of polyamide 6- clay nanocomposites**. *Polymer*, v. 45, p. 881, 2004.

KHANNA, Y. P. **Overview of transition phenomenon in nylon 6**. *Macromolecules*, vol. 25, p. 3298-3300, 1992.

KILIARIS, P.; PAPASPYRIDES, C. D.; PFAENDNER, R. **Influence of accelerated aging on clay-reinforced polyamide 6**. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 94, p. 389–396, 2009.

KOHAN, M. I. **Nylon Plastics**. New York: John Wiley & Sons, p. 683, 1973.

KOJIMA, Y.; USUKI A.; KAWASUMI, M.; OKADA, A.; YUKUSHIMA, Y.; KIRAUCHI, T. **Mechanical properties of polyamide 6-clay hybrid**. *Journal of Materials Research*, vol. 8, p. 5, 1993.

KORNMANN, X. **Synthesis and Characterization of Thermoset - clay Nanocomposites**. Division of Polymer Engineering, Lulea Tekniska Universite, 1999.

KOZAK, M & DOMKA, L. **Adsorption of quaternary ammonium salts on montmorillonite.** Journal of Physical and Chemistry of Solids, vol. 65, p. 441-445, 2004.

LEITE, A. M. D. **Obtenção de Membranas de Poliamida 6 e de Seus Nanocompósitos com Argila.** 2008, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

LESZCZYŃSKA, A.; NJUGUNA, J.; PIELICHOWSKI, K.; BANERJEE, J.R. **Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties Part II. Thermal stability of montmorillonite nanocomposites based on different polymeric matrixes.** Thermochemica Acta, vol. 454, p. 1–22, 2007.

LEWIN, M. **Unsolved problems and unanswered questions in flame retardance of polymers.** Polymer Degradation and Stability, v. 88, p.13-19, 2005.

LEWIN, M.; PEARCE, M. E.; LEVON, K.; MEY- MARON, A.; ZAMMARANO, M.; WILKIE, C. A.; JANG, B. N. **Nanocomposites at elevated temperatures: migration and structural changes.** Polymers for Advanced Technologies, vol. 17, p. 226 - 234, 2006.

LI, TING-CHENG; MA, J.; WANG, M.; TJIU, W. C.; LIU, T.; HUANG W. **Effect of Clay Addition on the Morphology and Thermal Behavior of Polyamide 6.** Journal of Applied Polymer Science, vol. 103, p. 1191–1199, 2007.

LIM, S-H.; DASARI, A.; WANG, G-T.; YU, Z-Z.; MAI, Y-W.; YUAN, Q.; LIU, S.; YONG, M. S. **Impact fracture behaviour of nylon 6-based ternary nanocomposites.** Composites: Part B, vol. 41 p. 67–75, 2010.

LIU, L.; QI, Z.; ZHU, X. **Studies on Nylon 6/Clay Nanocomposites by Melt-Intercalation Process.** Journal of Applied Polymer Science, vol. 71, p. 1133–1138, 1999.

LIU, S-P.; HWANG, S-S.; YEH, J-M. HUNG, C-C. **Mechanical properties of polyamide-6/montmorillonite nanocomposites — Prepared by the twin-screw extruder mixed technique.** International Communications in Heat and Mass Transfer, vol. 38, p. 37–43, 2011.

LÓPEZ, D. G.; FERNANDEZ, J. F.; MERINO, J. C.; SANTARÉN, J. PASTOR, J. M. **Effect of organic modification of Sepiolite for PA 6 polymer/organoclay nanocomposites.** Composites Science and Technology, vol. 70, p. 1429–1436, 2010.

MANIAS. E. **Origins of the materials properties enhancements in polymer/clay nanocomposites.**

<http://raman.plmsc.psu.edu/~manias/pdfs/nano2001b.pdf>; 2001. Acesso em 30/01/2010.

MELO, T. J. A. **Determinação por transmissão de luz da distribuição de tempos de resistência em tempo real na extrusão.** 2002. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.

MENG, X.; WANG, Z.; ZHAO, Z.; DU, X.; BI, W.; TANG, T. **Morphology evolutions of organically modified montmorillonite/polyamide 12 nanocomposites.** Polymer, vol. 48, p. 2508-2519, 2007.

MISHRA, S.; SONAWANE, S.S.; N.G. SHIMPI. **Influence of organo-montmorillonite on mechanical and rheological properties of polyamide nanocomposites.** Applied Clay Science, vol. 46, p. 222–225, 2009.

MOTAMEDI, P. BAGHERI, R. **Investigation of the nanostructure and mechanical properties of polypropylene/polyamide 6/layered silicate ternary nanocomposites.** *Materials and Design*, vol. 31, p. 1776–1784, 2010.

MONTICELLI, O.; MUSINA, Z.; FRACHE, A.; BELLUCCI, F.; CAMINO, G. RUSSO, S. **Influence of compatibilizer degradation on formation and properties of PA6/organoclay nanocomposites.** *Polymer Degradation and Stability*, vol. 92 p. 370-378, 2007.

NAHIN PG, BABKLUND PS. **United States Patent**, 1963, no. 3084117 (assigned to Union Oil Co.).

NAVEAU, E.; DOMINKOVICS, Z.; DETREMBLEUR, C.; JÉRÔME, C.; HÁRI, J.; RENNER, K.; ALEXANDRE, M.; PUKÁNSZKY, B. **Effect of clay modification on the structure and mechanical properties of polyamide-6 nanocomposites.** *European Polymer Journal*, vol. 47, p. 5-15, 2011.

OLIVEIRA, M. F. L.; OLIVEIRA, M. G.; LEITE, M. C. A. M. **Nanocompósitos de poliamida 6 e argila organofílica: estudo da cristalinidade e propriedades mecânicas.** *Polímeros*, vol. 2, nº 1, p. 78-82, 2011.

PACI, M.; FILIPPI, S.; . MAGAGNINI, P. **Nanostructure development in nylon 6-Cloisite_ 30B composites. Effects of the preparation conditions.** *European Polymer Journal*, vol. 46, p. 838–853, 2010.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. **Argilas organofílicas: Metodologias de preparação, composto de intercalação e técnicas de caracterização,** *Cerâmica*, vol. 54, p. 213-226, 2008.

PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES. C. D. **A review on polymer-layered silicate nanocomposites,** *Progress in Polymer Science*, vol. 33, p. 1119–1198, 2008.

PAZ, R. A. **Efeito do peso molecular da poliamida 6 no desenvolvimento de nanocompósitos**. 2008. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba.

PAZ, R. A.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A.; PEREIRA, O. D. & BARBOSA, R. **Nanocompósitos de poliamida 6/argila organofílica: Efeito do peso molecular da matriz** - REMAP- Revista Eletrônica de Materiais e Processos, 05, p. 08-13, 2007.

PINNAVAIA, T. J.; BEALL, G. W. **Polymer-Clay Nanocomposites**, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, N.Y., Weinheim, Brisbane Singapore, Toronto, p. 3-98, 2000.

RAY, S. S.; OKAMOTO M. **Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing**. Toyota Technological Institute, 2-12-1 Hisakata, Tempaku, Nagoya 468 8511, Japan, 2003.

RODRÍGUEZ, A. Y.; ALVAREZ-LLORET, P.; CARDELL, C.; RODRÍGUEZ-NAVARRO, A. B. **Crystalline properties of injection molded polyamide-6 and polyamide-6/montmorillonite nanocomposites**. Applied Clay Science, vol. 43, p. 91–97, 2009a.

RODRÍGUEZ, A. Y.; ALVAREZ-LLORET, P.; RODRÍGUEZ-NAVARRO, A. B.; MARTÍN-RAMOS, J. D.; CARDELL, C. **Thermo-XRD and differential scanning calorimetry to trace epitaxial crystallization in PA6/montmorillonite nanocomposites**. Materials Letters, vol. 63, p. 1159–1161, 2009b.

RODRIGUEZ, A. Y.; ALVAREZ-LLORET, P.; YEBRA, A.; CARDELL, C.; RODRIGUEZ-NAVARRO, A. B. **Influence of processing conditions on the optical and crystallographic properties of injection molded polyamide-6**

and polyamide-6/montmorillonite nanocomposites. Applied Clay Science, vol. 5, p. 414–418, 2011.

SAUJANYA, C.; RADHAKRISHNAN, S. **Structure development and crystallization behaviour of PP/nanoparticulate composite.** Polymer, vol. 42, p. 6723-6731, 2001.

SELTZER, R.; FRONTINI, P. M. MAI, YIU-WING. **Effect of hygrothermal ageing on morphology and indentation modulus of injection moulded nylon 6/organoclay nanocomposites.** Composites Science and Technology, vol. 69, p. 1093–1100, 2009.

SHEN, S. Z.; BATEMAN, S.; McMAHON, P.; DELL'OLIO, M.; GOTAMA, J.; NGUYEN, T.; YUAN, Q. **The effects of Clay on fire performance and thermal mechanical properties of woven glass fibre reinforced polyamide 6 nanocomposites.** Composites Science and Technology, vol. 70, p. 2063–2067, 2010.

SHI, H.; LAN, T.; PINNAVAIA, T. J., **Interfacial effects on the reinforcement properties of polymerorganoclay nanocomposite.** Chemistry of Material, vol. 8, p. 1584-1587, 1996.

SOUZA, M. A. **Obtenção de nanocompósitos de poliamida 6/argila nacional com diferentes agentes compatibilizantes.** 2006. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.

SOUZA SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas.** 2ª Edição Revisada e Ampliada. São Paulo: Edgar Blucher, 1989, vol. 1, 408p.

SUN, L.; YANG, JIN-TAO; LIN, GEN-YAO; ZHONG, MING-QIANG. **Crystallization and thermal properties of polyamide 6 composites filled with different nanofillers.** Materials Letters, vol. 61, p. 3963–3966, 2007.

TADMOR, Z.; GOGOS, C. G. **Principles of polymer processing**. New York: John Wiley and Sons, 2 nd, 2006.

TROMBINI, R. C. **Desenvolvimento e caracterização de composições polipropileno/cargas retardantes de chama**. 2004. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Paulo

TUNG, J.; GUPTA, R. K.; SIMON, G. P.; EDWARD, G. H. & BHATTACHARYA, S. N. **Rheological and mechanical comparative study of in situ polymerized and melt-blended nylon 6 nanocomposites**. *Polymer*, vol. 46, p.10405, 2005.

VAIA, R. A.; ISHII, H. & GIANNELIS, E. P. **Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates**, *Chemistry of Materials*, vol. 5, p. 1694-1696, 1993.

VARLOT, R.; REYNAUD, E.; KLOPPFER, M. H.; VIGIER, G.; VARLET, J. **Clay-Reinforced Polyamide: Preferential Orientation of the Montmorillonite Sheets and the Polyamide Crystalline Lamellae**. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, vol. 39, p. 1360–1370, 2001.

XIE, W.; GAO, Z.; PAN, W-P.; HUNTER, D. L.; SINGH, A.; VAIA, R. **Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite**. *Chemistry of Materials*, vol.13, p. 2979 –2990, 2001.

ZANETTI, M.; KASHIWAGI, T.; FALQUI, L.; CAMINO, G. **Cone calorimeter combustion and gasification studies of polymer layered silicate nanocomposites**. *Chemistry of Materials*, vol.V14, p.881-887, 2002.

ZHANG, X.; . LOO, L. S. **Synthesis and thermal oxidative degradation of a novel amorphous polyamide/nanoclay nanocomposite**. *Polymer*, vol. 50, p. 2643–2654, 2009.

ZHU, J.; UHL, F. M.; WILKIE, C. A. In **Fire & Polymers: Materials and solution for hazard evaluation**. Oxford: Oxford University, 2005.

WANG, K. H.; CHOI, M.H.; KOO, C.M.; CHOI, Y. S.; CHUNG, I. J. **Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites**. *Polymer*, vol. 42, p. 9819-9826, 2001.

WANG, S. F.; HU, Y.; LI, Z.; WANG, Z. ZHUANG, Y.; CHEN, Z.; FAN, W. **Flammability and phase-transition studies of nylon 6/montmorillonite nanocomposites**. *Colloids Polymer Science*, vol. 281, p. 951-956, 2003.

WANG, Y.; CHEN, F. B.; LI, Y. C and WU, K. C. **Melt processing of polypropylene/clay nanocomposites modified with maleated polypropylene compatibilizers**. *Composites: Part B*, vol. 35, p. 111-124, 2004.

WANG, K.; WANG, C.; LI, J. SU, J.; ZHANG, O.; DU, R.; FU, O. **Effects of clay on phase morphology and mechanical properties in polyamide 6/EPDM-g-MA/organoclay ternary nanocomposites**. *Polymer*, vol. 48, p. 2144-2154, 2007.

WHITE, J. L. **Twin screw extrusion: technology and principles**. New York: Hanser Publishers, 1991.

YU, S.; ZHAO, J.; CHEN, G.; JUAY, Y. K. & YONG, M. S. **The characteristics of polyamide layered-silicate nanocomposites**. - *Journal Materials of Processing. Technology*, vol. 192-193, p.410, 2007.

ANEXO 1

Fichas técnicas da poliamida 6 com três diferentes massas molares.

TECHNYL C 216

Principais características (valores medidos a 23°C)

Propriedades		Normas	Unidades	Eh 0	Eh 50	
Físicas/Térmicas	Peso específico	ASTM D 792	g/cm ³	1,14	-	
	Absorção de água - 24 horas a 23°C	ISO 62	%	1,3	-	
	Ponto de fusão	ASTM D 3417	°C	222	-	
	Temperatura de deformação sob carga:					
	- a 0,45 MPa	ISO 75-2	°C	185	-	
- a 1,80 MPa	ISO 75-2	°C	80	-		
Comportamento ao fogo	Inflamabilidade a 0,4 mm	UL 94	-	V2	-	
	Índice de oxigênio	ISO 4589	%	-	-	
Mecânicas	TRAÇÃO		ISO R 527			
	Módulo de elasticidade		MPa	3400	2300	
	Resistência na força máxima		MPa	85	45	
	Alongamento na ruptura		%	120	270	
	FLEXÃO		ISO 178			
	Módulo de elasticidade		MPa	2800	1000	
	Resistência na carga máxima		MPa	115	40	
	RESISTÊNCIA AO IMPACTO					
	Charpy com entalhe	ISO 179	kJ/m ²	5	14	
	Charpy sem entalhe	ISO 179	kJ/m ²	NQ	NQ	
	Izod com entalhe	ISO 180	kJ/m ²	4,5	75	
	Izod sem entalhe	ISO 180	kJ/m ²	-	-	
	Elétricas	Resistividade transversal	CEI 93	10 ⁻¹² Ωcm	10	0,001
Rigidez dielétrica		CEI 93	kV/mm	18	-	
Fator de dissipação dielétrica δ - 1MHz		CEI 250	-	0,021	0,12	
Permissividade relativa ε _r - 1MHz		CEI 250	-	3,6	4,1	
Resist a corrente de caminhamento KC		CEI 112	V	600	-	

C FT 003

Setembro/2003 Versão 02

As informações contidas neste documento são de boa fé. São baseadas na extensão do melhor conhecimento dos nossos produtos e em testes realizados em nossos laboratórios. Estas informações podem ser utilizadas somente como indicativos e não devem ser de nenhuma maneira interpretados como um compromisso formal ou como qualquer garantia da nossa parte. Portanto, as propriedades dos nossos produtos processados sob suas condições operacionais, devem ser determinadas com testes criteriosos realizados em seus laboratórios.



Engineering Plastics

Rhodia Poliamida e Especialidades Ltda
Estrada Galvão Bueno, 5.505 - Bairro Batistini - São Bernardo do Campo - SP - Brasil
CEP: 09842-080 - Tels.: 55 - 011 - 4358-7721 - Fax.: 55 - 011 - 4358-7742
e-mail: info@technyl.com.br - Home page: www.rhodiapoliamida.com.br

**POLIAMIDA 6
 B300**

POLYFORM™

POLIAMIDA 6 DE BAIXA VISCOSIDADE

AS INFORMAÇÕES ABAIXO SÃO DE CARACTER MERAMENTE INFORMATIVO, E NÃO DEVEM SER ADOTADAS COMO LIMITES DE ESPECIFICAÇÃO. OS DADOS FORNECIDOS FORAM OBTIDOS ATRAVÉS DE ENSAIOS REALIZADOS ANUALMENTE EM CONFORMIDADE COM AS NORMAS ISO A 23°C/ 50% U.R.

PROPRIEDADES FÍSICAS	UNID	MÉTODO ISO	VALORES TÍPICOS
DENSIDADE	g/ cm ³	1183	1.13
NUMERO DE VISCOSIDADE	ml/ g	307	140 - 160
ABSORÇÃO DE UMIDADE (EQUILIBRIO)	%	-	2 - 4
PONTO DE FUSÃO	°C	3146	215 - 220
CONTRAÇÃO APOÓS MOLDAGEM	%	-	0,5 - 0,65
PROPRIEDADES MECÂNICAS			
MÓDULO DE ELASTICIDADE NA TRACÃO	MPa	527-2	3000
RESISTÊNCIA A TRACÃO NO ESCOAMENTO	MPa	527-2	80
ALONGAMENTO NO ESCOAMENTO	%	899-1	3,5
MÓDULO DE FLEXÃO	MPa	178	2800
RESISTÊNCIA A FLEXÃO	MPa	178	-
RESISTÊNCIA AO IMPACTO CHARPY	kJ/ m ²	179	50
RESISTÊNCIA AO IMPACTO CHARPY ENTALHADO	kJ/ m ²	179	8
RESISTÊNCIA AO IMPACTO IZOD	kJ/ m ²	180	-
RESISTÊNCIA AO IMPACTO IZOD ENTALHADO	kJ/ m ²	180	5,5
DUREZA POR PENETRAÇÃO DE ESFERA H358/ 30	MPa	2039-1	150
PROPRIEDADES TÉRMICAS			
TEMPERATURA DE DEFLEXÃO TÉRMICA (HDT A)	°C	75-2	65
TEMPERATURA DE DEFLEXÃO TÉRMICA (HDT B)	°C	75-2	160
MAX. TEMPERATURA DE SERVIÇO (POR ALGUMAS HORAS)	°C	-	>180
COEFF. DE EXPANSÃO LINEAR, LONG. (TRANSV. (23 - 80) °C)	10 ⁻⁵	-	-
CALOR ESPECÍFICO	W/ (m . K)	-	1,7
COMPORTAMENTO AO FOGO			
UL 94	-	-	94 HB
FMVSS 302	-	-	-
PROCESSAMENTO			
TEMPERATURA/ TEMPO DE ESTUFAGEM	°C/ Hs	-	80 - 100/ 2 - 6
TEMPERATURA DE INJEÇÃO	°C	-	220 - 260
TEMPERATURA DE MOLDE	°C	-	60 - 80
HIDRATAÇÃO	°C/ Hs	-	60 - 100/ 4 - 6

POL FORMPOLYFORM[®]**POLIAMIDA 6
B400**POLYFORM[®]**POLIAMIDA 6 DE ELEVADA VISCOSIDADE**

AS INFORMAÇÕES ABAIXO SÃO DE CARACTER MERAMENTE INFORMATIVO, E NÃO DEVEM SER ADOTADAS COMO LIMITES DE ESPECIFICAÇÃO. OS DADOS FORNECIDOS FORAM OBTIDOS ATRAVÉS DE ENSAIOS REALIZADOS ANUALMENTE EM CONFORMIDADE COM AS NORMAS ISO A 23°C/ 50% U.R.

PROPRIEDADES FÍSICAS	UNID	METODO ISO	VALORES TÍPICOS
DENSIDADE	g/ cm ³	1183	1,13
NÚMERO DE VISCOSIDADE	ml/ g	307	235 - 265
ABSORÇÃO DE UMIDADE (POLYFORM [®])	%	-	2,5 - 4,5
PONTO DE FUSÃO	°C	3146	215 - 220
PROPRIEDADES MECÂNICAS			
MÓDULO DE ELASTICIDADE NA TRAÇÃO	MPa	527-2	3000
RESISTÊNCIA A TRAÇÃO NO ESCOAMENTO	MPa	527-2	80
ALONGAMENTO NO ESCOAMENTO	%	899-1	4
MÓDULO DE FLEXÃO	MPa	178	-
RESISTÊNCIA A FLEXÃO	MPa	178	-
RESISTÊNCIA AO IMPACTO CHARPY	kJ/ m ²	179	50
RESISTÊNCIA AO IMPACTO CHARPY ENTALHADO	kJ/ m ²	179	9
RESISTÊNCIA AO IMPACTO IZOD	kJ/ m ²	180	-
RESISTÊNCIA AO IMPACTO IZOD ENTALHADO	kJ/ m ²	180	8
DUREZA POR PENETRAÇÃO DE ESFERA H358/ 30	MPa	2039-1	150
PROPRIEDADES TÉRMICAS			
TEMPERATURA DE DEFLEXÃO TÉRMICA (HDT A)	°C	75-2	65
TEMPERATURA DE DEFLEXÃO TÉRMICA (HDT B)	°C	75-2	160
MAX. TEMPERATURA DE SERVIÇO (POR ALGUMAS HORAS)	°C	-	180
COEF. DE EXPANSÃO LINEAR, LONG. (TRANSV. 23 - 80) °C	10 ⁻⁵	-	7 - 10
CALOR ESPECÍFICO	W/ (m . K)	-	1,7
COMPORTAMENTO AO FOGO			
UL 94	-	-	94 HB
FMVSS 302	-	-	+
PROCESSAMENTO			
TEMPERATURA/ TEMPO DE ESTUFAGEM	°C/ Hs	-	80 - 100/ 2 - 6
TEMPERATURA DE EXTRUSÃO/ INJEÇÃO	°C	-	240 - 280
TEMPERATURA DE MOLDE	°C	-	60 - 80
HIDRATAÇÃO	°C/ Hs	-	60 - 100/ 4 - 6

OS VALORES TÍPICOS PARA RESINA DE SUMIDIFICADA

ANEXO 2

Ficha técnica do sal quaternário de amônio.



923 CETREMIDE

HEXADECYL TRIMETHYLAMMONIUM BROMIDE

HEXADECILTRIMETILAMONIO BROMURO

C₁₉H₄₂BrN

PM:364,45

BOLETIM DE GARANTIA

teor	Min. 99%
Cinzas Sulfatadas	Máx. 0,1%
Metais pesados (como Pb)	Máx. 0,001%
Ferro	Máx. 0,001%
Água (K.F.)	Máx. 1,0%

ONU:3077 CLASSE: 9 CAS: [57-09-0] PT.FUSÃO: 237 - 243°C PT.EBULIÇÃO: ND°C
PT.FULGOR:ND°C IND REFRAÇÃO: ND COD IMDG: 9/III IATA/CAO: 9/III NCM: 29239090



S: 26-39-61
R: 22-36/37/38-50/53

923.06
923.08
923.EG

FR 100 GR
FR 500 GR
BARRICA 25 KG

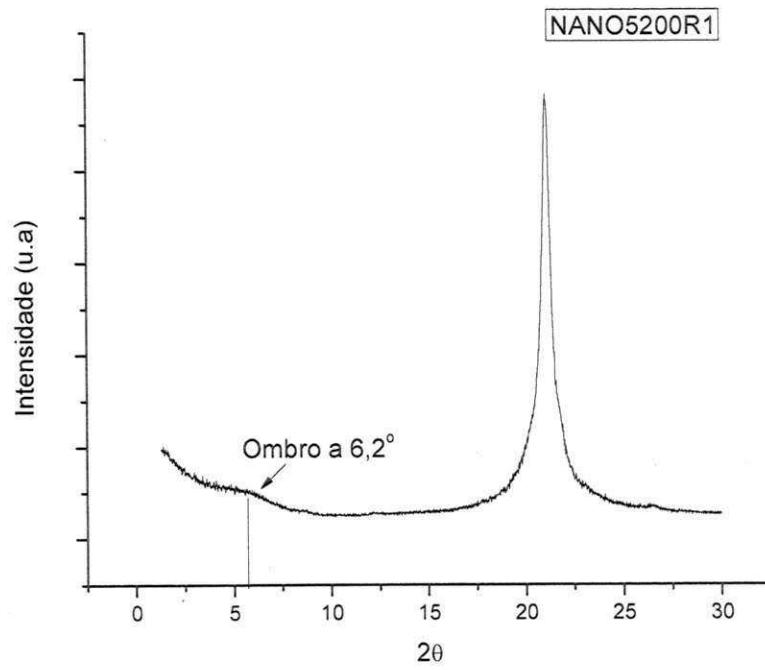
VETEC QUÍMICA FINA LTDA

Rua Pastor Manoel Avelino de Souza nº 1021, Xerém, CEP 25250-000 - Duque de Caxias - Rio de Janeiro - Brasil

Tel (0xx21) 3125-1920 - Fax (0xx21) 2679-1305 e-Mail: vetec@vetecquimica.com.br

APÊNDICE A

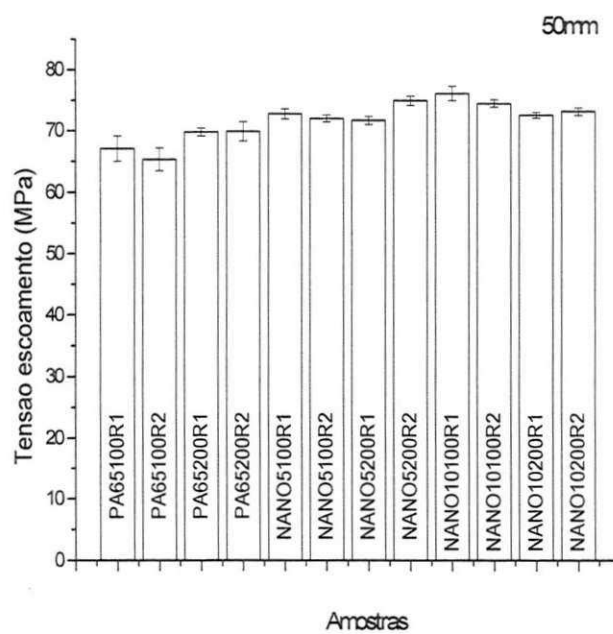
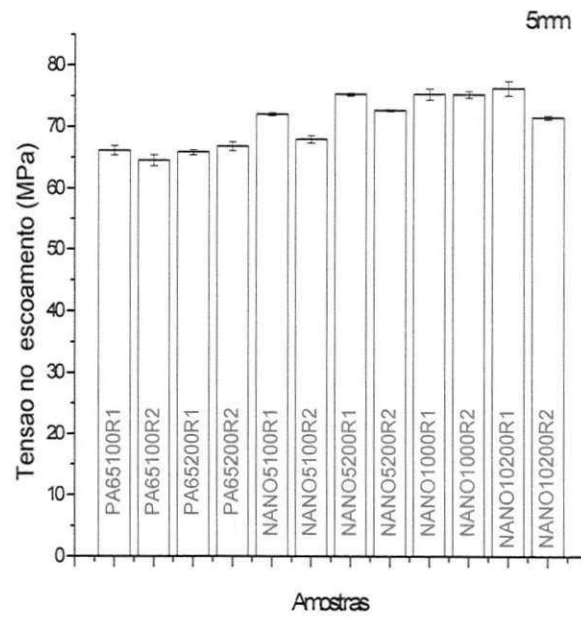
Difratograma do Nano5200R1.



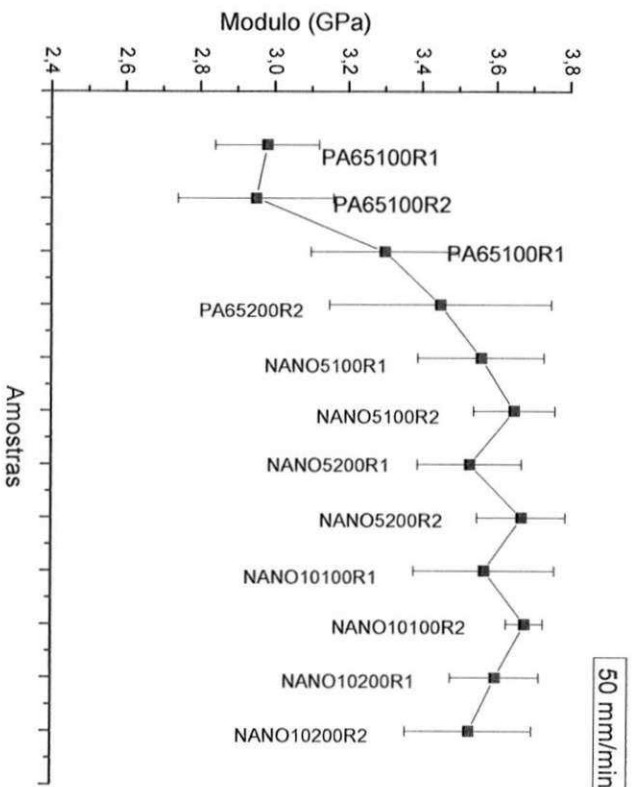
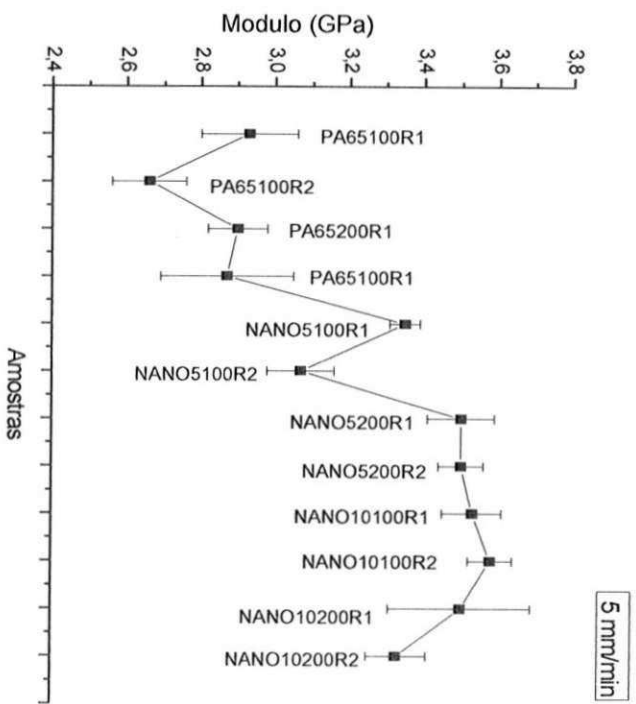
APÊNDICE B

Propriedades Mecânicas da poliamida 6 e seus nanocompósitos com dois tipos de roscas, duas velocidades e duas taxas de alimentação.

Tensão no Escoamento com velocidade de 5 e 50 mm/min, respectivamente.

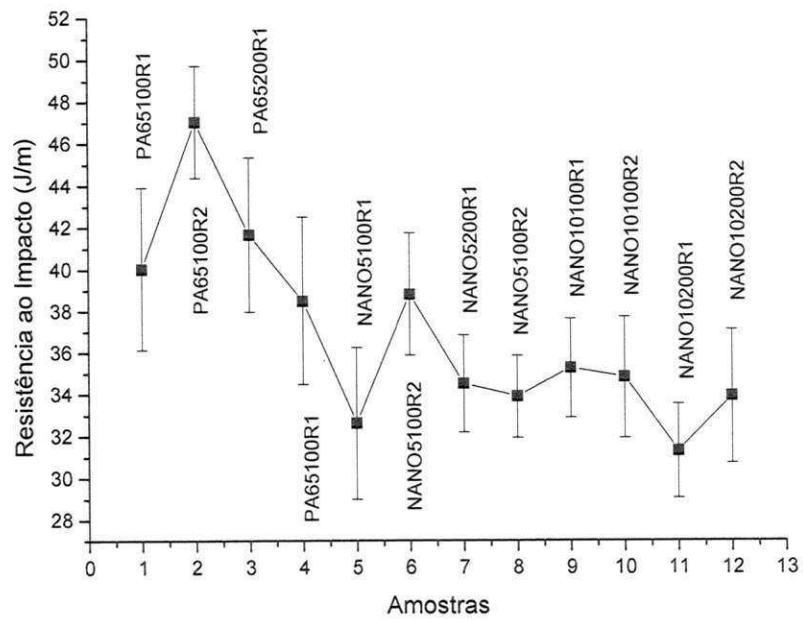


Módulo de Elasticidade com velocidade de 5 e 50 mm/min, respectivamente.



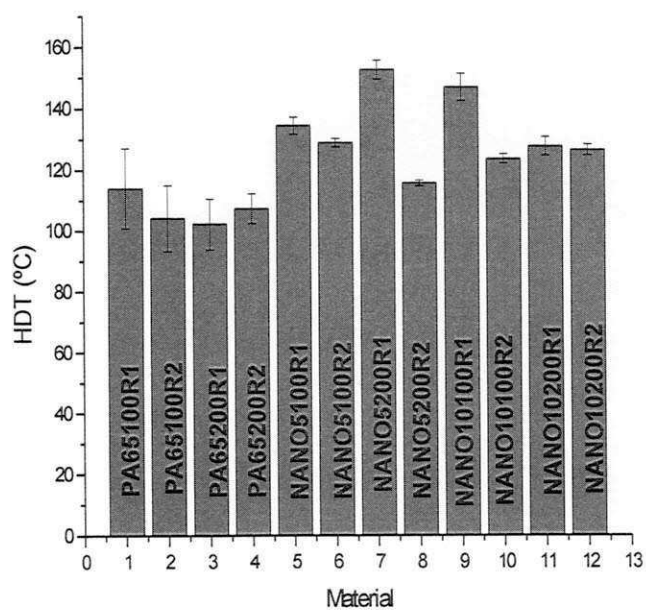
APÊNDICE C

Resistência ao Impacto da poliamida 6 e seus nanocompósitos com dois tipos de roscas, duas velocidades e duas taxas de alimentação.



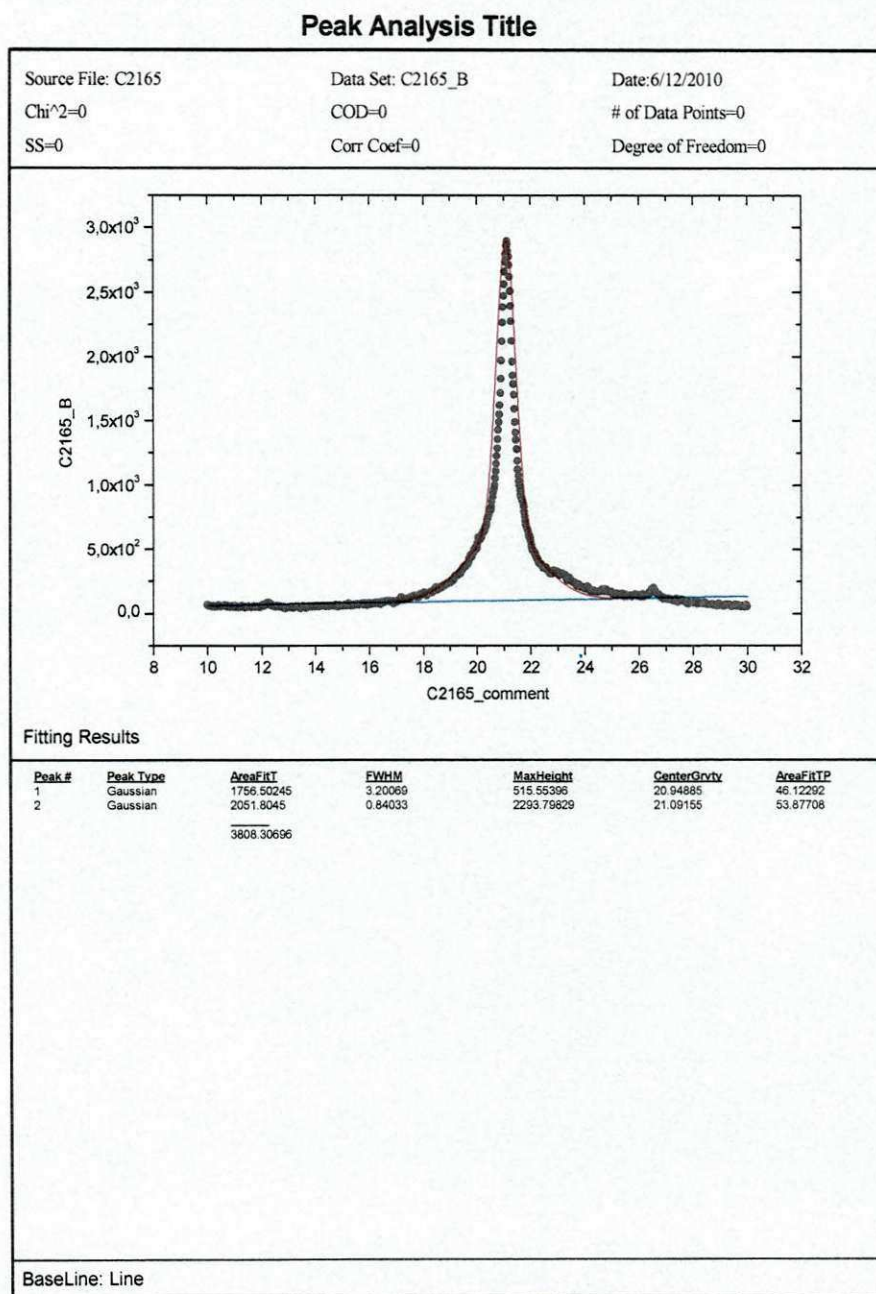
APÊNDICE D

Temperatura de Deflexão Térmica da poliamida 6 e seus nanocompósitos com dois tipos de roscas, duas velocidades e duas taxas de alimentação.



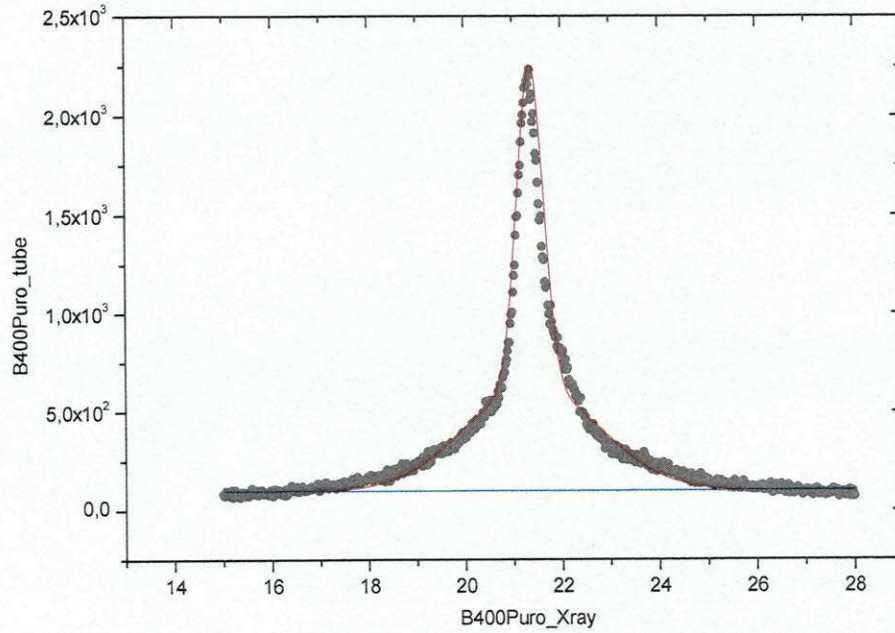
APÊNDICE E

Deconvolução das curvas de DRX da poliamida 6 com três massas molares e seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila.



Peak Analysis Title

Source File: B400Puro	Data Set: B400Puro_tube	Date: 29/10/2010
Chi ² =0	COD=0	# of Data Points=0
SS=0	Corr Coef=0	Degree of Freedom=0



Fitting Results

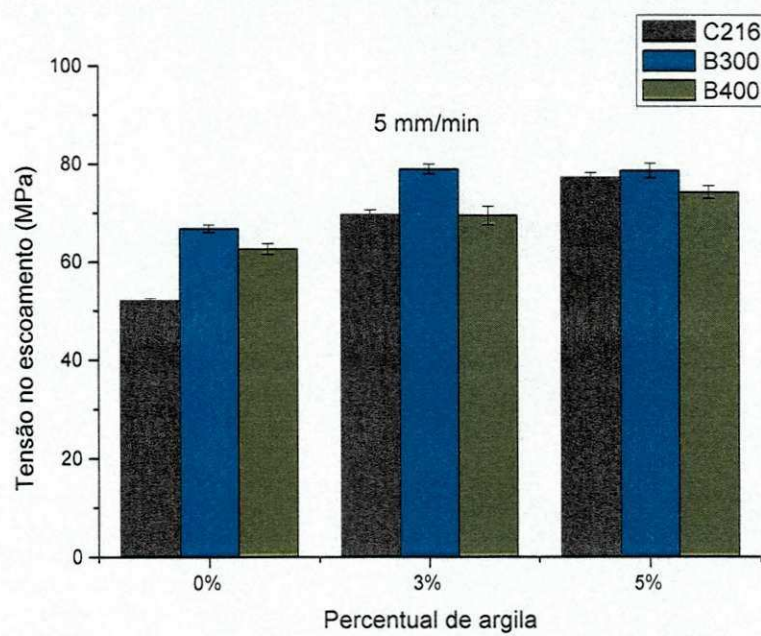
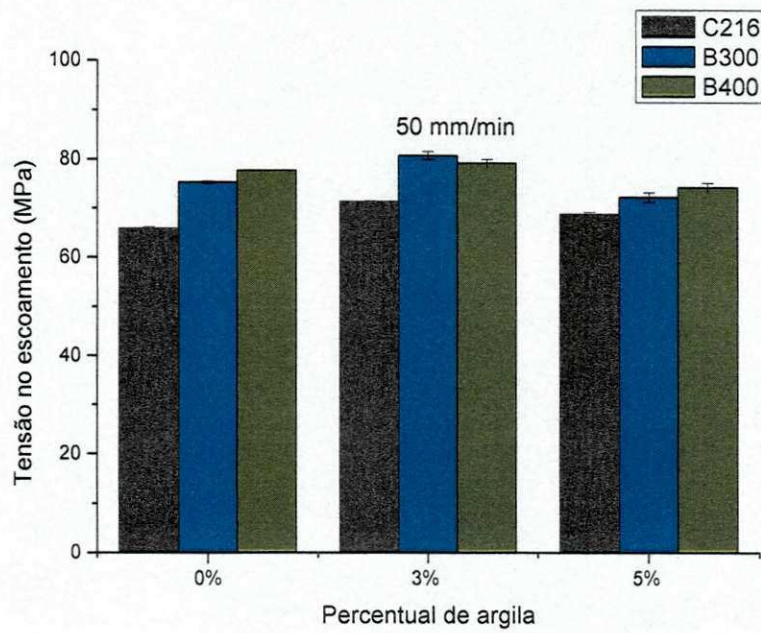
Peak #	Peak Type	AreaFitT	FWHM	MaxHeight	CenterGrvty	AreaFitTP
1	Gaussian	1109.95791	0.64178	1624.74866	21.36428	37.58949
2	Gaussian	1842.88319	3.25176	532.41347	21.37626	62.41051
		2952.8411				

BaseLine: Line

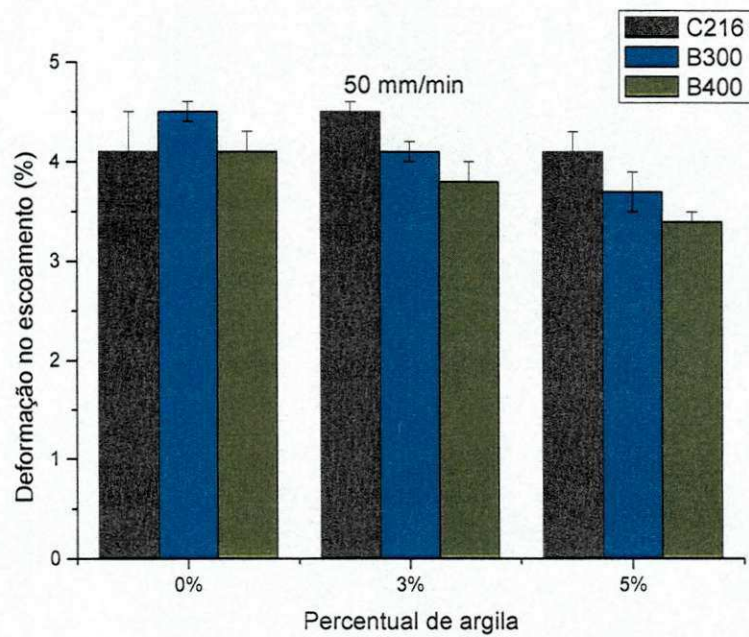
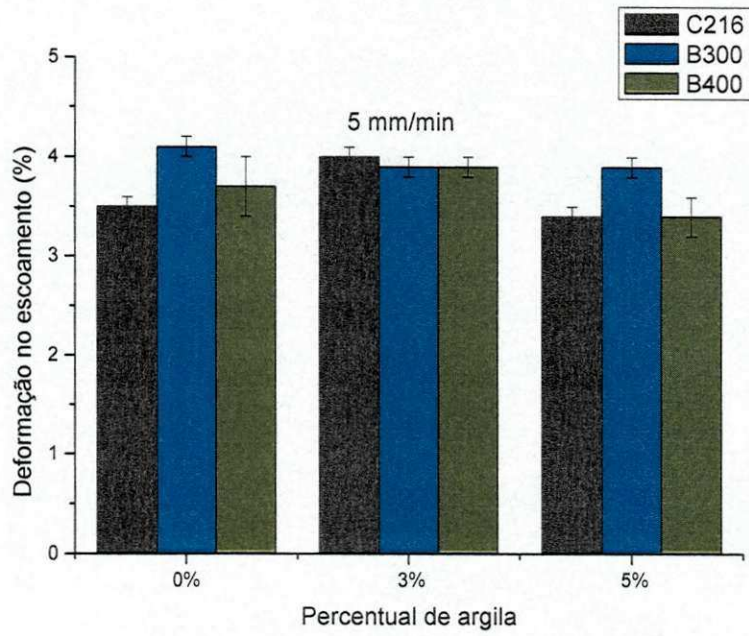
APÊNDICE F

Propriedades mecânicas da poliamida 6 com três massas molares e seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila.

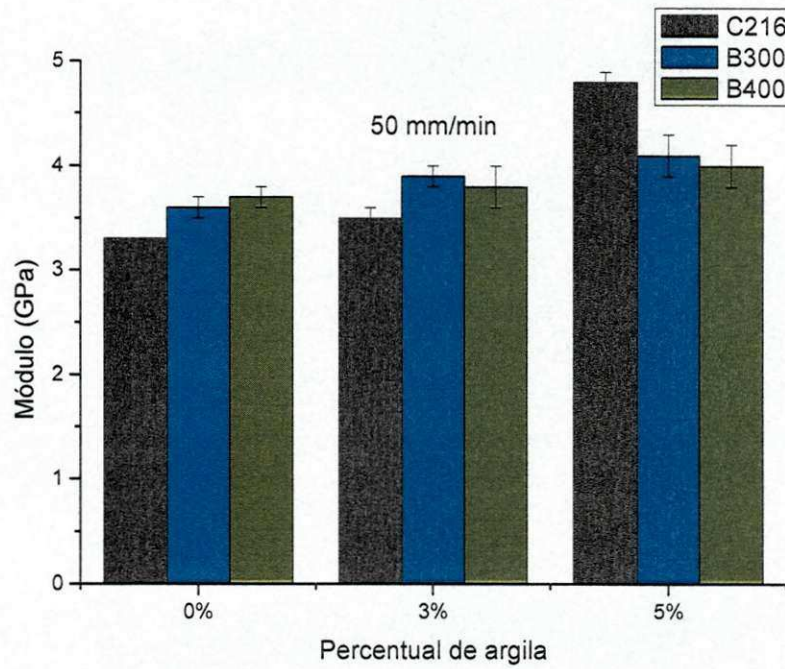
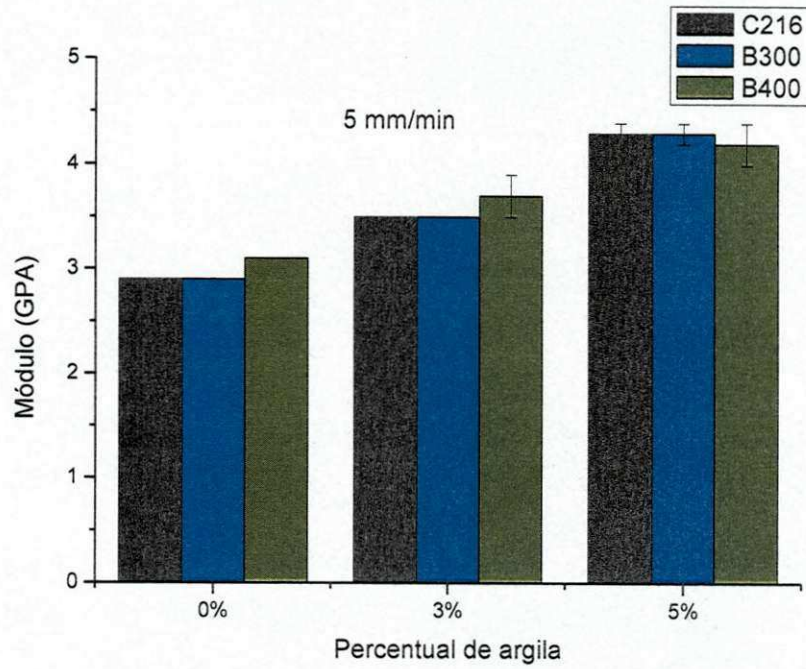
Tensão no escoamento com velocidade de 5 e 50 mm/min, respectivamente.



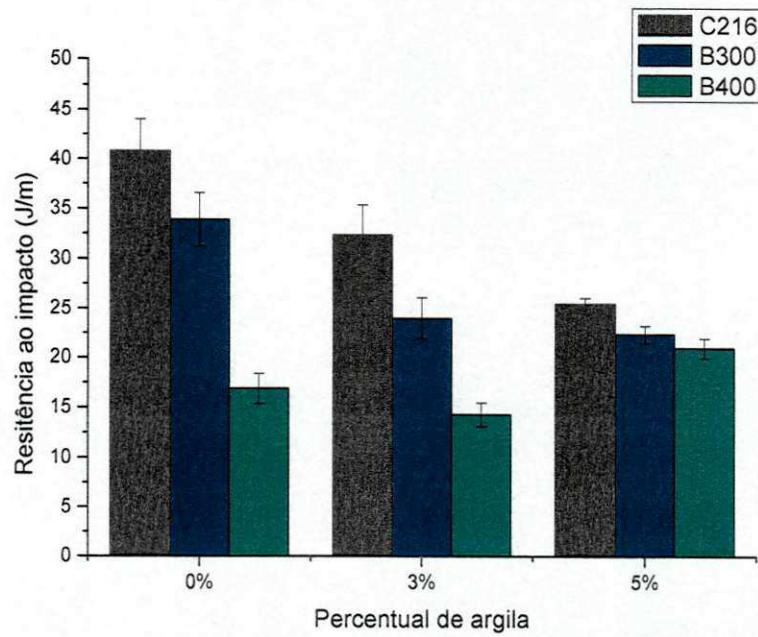
Deformação no Escoamento com velocidade de 5 e 50 mm/min, respectivamente.



Módulo de Elasticidade com velocidade de 5 e 50 mm/min, respectivamente.



Resistência ao impacto Izod da poliamida 6 com três massas molares e seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila.



APÊNDICE G

Temperatura de Deflexão Térmica da poliamida 6 com três massas molares e seus nanocompósitos com 3 e 5% de argila.

